

T.C.
RECEP TAYYIP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**3,3'-DİAMİNOBENZİDİNİN KOPOLİMER VE
KOMPOZİTLERİNİN ELEKTROKİMYASAL OLARAK
HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU VE FENOLİK
BİLEŞİKLERİN TAYİNİNDE KULLANILMASI**

Emine ÜLKER

Tez Danışmanı

Yrd. Doç. Dr. Muammer KAVANOZ

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

RİZE 2014

T.C.
RECEP TAYYIP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**3,3'-DİAMİNOBENZİDİNİN KOPOLİMER ve
KOMPOZİTLERİNİN ELEKTROKİMYASAL OLARAK
HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU VE FENOLİK
BİLEŞİKLERİN TAYİNİNDE KULLANILMASI**

Bu çalışma, 16 / 09 / 2014 tarihinde yapılan sınav ile Kimya Anabilim Dalı'nda
DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

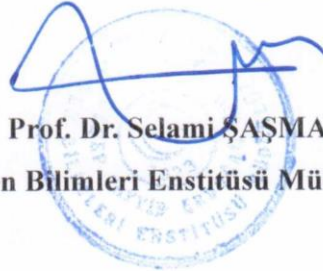
	Ünvanı, Adı, Soyadı	İmzası
Tez Danışmanı	: Yrd.Doç.Dr. Muammer KAVANOZ	
Jüri Üyesi	: Prof.Dr. Oktay TORUL	
Jüri Üyesi	: Prof.Dr.Fatih YILMAZ	
Jüri Üyesi	: Doç.Dr. Şükrü ÇELİK	
Jüri Üyesi	: Yrd.Doç.Dr. İbrahim Hüdai TAŞDEMİR	

ONAY

10 / 10 / 2014..



Prof. Dr. Selami ŞAŞMAZ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü



ÖNSÖZ

Bu çalışmanın yapılmasını öneren ve çalışmalarım da her türlü desteğini gördüğüm, bilgisini ve tecrübesini esirgemeyen danışman hocam Sayın Yrd.Doç.Dr. Muammer KAVANOZ'a,

Tez izleme jürimde yer alan ve bilgileri ile bana yol gösteren değerli hocalarım Prof.Dr. Oktay Torul ve Doç.Dr. Şükrü Çelik'e,

Tez çalışması boyunca birlikte çalıştığımız ve değerli yardımlarından dolayı Kimyager Ufuk Bük'e, ayrıca FT-IR ölçümlerini alan arkadaşım Arş. Gör. Kaan KARAOĞLU'na,

Elektrokimya ve Analitik Kimya Laboratuvarı çalışma arkadaşlarıma ve Kimya Bölüm hocalarıma,

Bu çalışmanın yapılabilmesi için 111T445 no'lu proje ile destekleyen TÜBİTAK ve 2013.102.02.3 no'lu proje ile destekleyen RTEÜ Bilimsel Araştırma Projeleri birimine,

Beni bugünlere getiren, maddi ve manevi desteğini esirgemeyen, yaşamım boyunca hep yanımda olduklarını hissettiğim canım AİLEME,

Son olarak tez çalışması boyunca verdiği destekten dolayı ve en zor anlarda bile sabırla beni motive eden sevgili eşim Yrd.Doç.Dr. Serdar Ülker'e teşekkür ederim.

Emine ÜLKER

Rize 2014

ÖZET

3,3'-Diaminobenzidin'in Kopolimer ve Kompozitlerinin Elektrokimyasal Olarak Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Fenolik Bileşiklerin Tayininde Kullanılması

Bu çalışmada, metilenklorür ve asetonitril ortamlarında Poli(3,3'diaminobenzidin) (PDAB), Poli(3-metiltiyofen) (P3MT) ve Polianilin (PANI) içeren 12 farklı kopolimer ile ferrosen, vinilferrosen, Polivinilferrosen (PVF) ve Polivinilferrosenyum perklorat ($PVF^+ClO_4^-$) içeren PDAB kompozit filmlerinin elektrokimyasal sentezleri, Pt disk elektrot üzerine potansiyodinamik veya potansiyostatik olarak ilk kez sentezlendi ve optimum koşullar belirlendi. Sentezlenen filmlerin karakterizasyonu dönüşümlü voltametri, FT-IR, Raman, UVvis, AAS, SEM, EDS gibi yöntemler kullanılarak yapıldı.

Çalışmanın ikinci kısmında, hazırlanan filmlerin $NaHSO_4 / Na_2SO_4$ içeren çözeltilerde pH 2.0 - 6.5 aralıklarında elektrokimyasal davranışları dönüşümlü voltametri yöntemi ile incelendi ve optimum çalışma pH'sı 2.0 olarak bulundu. PANI, P3MT ve PDAB içeren 12 farklı kopolimerlerinin ve ferrosen türü içeren PDAB kompozitlerin elektroaktiviteleri karşılaştırıldığında; en elektroaktif filmler PANI / P3MT - PDAB ve PDAB / $PVF^+ClO_4^-$ olarak belirlendi. Sentezlenen bu modifiye elektrotlar kullanılarak bazı fenolik bileşiklerin (katekol ve hidrokinon) ve katekolamin türü ilaç etken maddelerinin (dopamin ve epinefrin) amperometrik I-t yöntemi ile elektroanalizleri başarıyla gerçekleştirildi. Her bir modifiye elektrot ile yapılan analiz sonuçlarından gözlenebilme sınırı (LOD), tayin sınırı (LOQ), doğrusal çalışma aralıkları ve regresyon katsayıları (R^2) hesaplandı. Elde edilen sonuçlar homopolimerleri ile karşılaştırıldı.

Hazırlanan tüm modifiye yüzeylerden elektroaktivitesi daha iyi olan PANI / P3MT – PDAB filminin tekrarlanabilirliği, tayini gerçekleştirilen her bir bileşik için optimum koşullarda test edildi. Katekol ve hidrokinon için suni olarak kirletilmiş nehir suyu; dopamin ve epinefrin için bu bileşiklerin ilavesi ile hazırlanmış serum örnekleri kullanılarak tayinler yapıldı ve yüksek geri kazanım değerleri elde edildi. Elde edilen sonuçlar literatürdeki benzer modifiye elektrotlar ile elde edilen analitik sonuçlar ile karşılaştırıldı.

Anahtar Kelimeler: Poli(3,3'diaminobenzidin), Polivinilferrosen, ferrosen, vinilferrosen, kompozit, fenolik bileşikler, katekolaminler.

ABSTRACT

Electrochemical Preparation and Characterization of 3,3'-diaminobenzidine Copolymers and Composites and Using for Determination of Phenolic Compounds

In this study, electrochemical synthesis of Poly(3,3'-diaminobenzidine) (PDAB) homopolymer and its twelve different copolymers with the Poly(3-methyl thiophene) (P3MT) and Polyaniline (PANI) and also its composite films with ferrocene, vinylferrocene, Polyvinylferrocene (PVF) and Polyvinylferrocenium perchlorate ($PVF^+ClO_4^-$) in methylene chloride and acetonitrile were potentiodynamically and potentiostatically synthesized on Pt disc electrode and optimum conditions were determined as well. The characterization of the synthesized films was carried out via cyclic voltammetry, FT-IR, Raman, UV-vis, AAS, SEM and EDS.

In the second part of the study, electrochemical behaviors of the films were investigated using cyclic voltammetry in aqueous solution containing $NaHSO_4 / Na_2SO_4$ (pH 2.0-6.5) and optimum pH was determined as to be pH 2.0. When the electroactivities of PDAB copolymers including PANI, P3MT and composites containing ferrocene derivatives were compared, PANI / P3MT - PDAB and PDAB / $PVF^+ClO_4^-$ films were found to be the most electroactive films. Electroanalysis of some phenolic compounds (catechol and hydroquinone) and some kinds of catecholamine derivatives that can be used as drug (dopamine and epinephrine) was successfully carried out using amperometric I-t methods using those modified electrode. Limit of detection (LOD), Limit of quantification (LOQ), linear response range and regression coefficient (R^2) were calculated from analytical consequences for each modified electrodes and the analytical results were compared with their homopolymers.

The reusability of the best electroactive PANI / P3MT - PDAB films was tested at the optimum conditions for the each compound. Determination of spiked samples was carried out in river water samples which artificially contaminated with catechol, hydroquinone and serum samples prepared with dopamine and epinephrine. High recovery values were obtained. These analytical results were compared with similar modified electrodes in literature.

Keywords: Poly(3,3'-diaminobenzidine), Polyvinylferrocene, ferrocene, vinylferrocene, composite, phenolic compounds, catecholamine.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	I
ÖZET	II
ABSTRACT.....	III
İÇİNDEKİLER	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ	VII
TABLolar DİZİNİ.....	XIX
SEMBOLLER ve KISALTMALAR	XXI
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Elektroaktif Polimerlerin Sınıflandırılması	4
1.1.1. Redoks Polimerler.....	4
1.1.1.1. Redoks Polimerlerde İletkenlik	6
1.1.2. İletken Polimerler	9
1.1.2.1. İletken Polimerlerin Yapısı	12
1.1.2.2. İletken Polimerlerde İletkenlik	13
1.1.2.3. İletken Polimerlerin Polimerizasyonu	15
1.1.2.4. Bazı İletken Polimerler	18
1.1.3. İletken Kopolimerler.....	23
1.2. Fenolik Bileşik ve Katekolaminler	25
1.2.1. Fenolik Bileşikler.....	25
1.2.1.1. Katekol.....	27
1.2.1.2. Hidrokinon	27
1.2.2. Katekolaminler.....	28
1.2.2.1. Dopamin.....	30
1.2.2.2. Epinefrin	31
1.3. Literatür Özeti.....	31
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	43
2.1. Kullanılan Deneysel Yöntemler.....	43
2.1.1. Dönüşümlü Voltametri	43
2.1.2. Kronoamperometri.....	45
2.1.3. Gerilim Kontrollü Kulometri	46
2.1.4. Dörtlü Uç (Four Probe) Tekniği	49

2.2. Kullanılan Deneysel Gereçler	50
2.2.1. Kullanılan Elektrotların Hazırlanması	50
2.2.2. Kullanılan Elektroliz Hücresi	51
2.2.3. Kullanılan Cihazlar	52
2.2.4. Kullanılan Kimyasallar	52
2.2.5. Kullanılan Çözeltiler ve Hazırlanışı	52
2.2.6. UV-vis, FT-IR, AAS, SEM ve EDS Ölçümü İçin Polimer Örneklerinin Hazırlanması	54
2.2.7. Vinilferrosenin Kimyasal Polimerizasyonu	55
3. BULGULAR ve TARTIŞMA	56
3.1. Poli (3,3'-Diaminobenzidin) Filminin Elektrokimyasal Sentezi, Karakterizasyonu ve Bazı Fenolik Bileşik ve Katekolamin Türlerinin Tayinlerinde Kullanılması	56
3.1.1. Poli (3,3'-Diaminobenzidin) Filminin Elektrokimyasal Sentezi	56
3.1.1.1. Potansiyostatik PDAB Sentezi.....	56
3.1.1.2. Potansiyodinamik PDAB Sentezi	58
3.1.2. PDAB Filminin Karakterizasyonu	63
3.1.2.1. UV-vis Spektrumları.....	63
3.1.2.2. FT- IR ve Raman Spektrumları.....	64
3.1.2.3. SEM görüntüleri ve EDS Spektrumları	67
3.1.2.4. PDAB Filminin Sulu Ortamda Optimum pH Aralığının Belirlenmesi.....	69
3.1.2.5. Kaplanmamış Pt Elektrot Üzerinden Fenolik Bileşiklerin Davranışı.....	70
3.1.2.6. PDAB Filminin Katekolamin Türleri ile Etkileşimi.....	71
3.1.2.7. PDAB filmi ile Katekolamin Türlerinin Etkileşiminin SEM Gösterimi	72
3.1.3. PDAB Modifiye Elektrot ile Bazı Katekolamin Türlerinin Amperometrik Tayini	76
3.1.3.1. Dopamin ve Epinefrin Tayini	77
3.2. PANI ve P3MT Filmi İçeren PDAB Kopolimerlerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Bazı Fenolik Bileşik ve Katekolamin Türlerinin Tayininde Kullanılması.....	78
3.2.1. PANI ve P3MT Filmi İçeren Kopolimerlerinin Sentezi.....	78
3.2.2. PANI ve P3MT Filmi İçeren Kopolimer Filmlerinin Karakterizasyonu.....	91
3.2.2.1. UV-vis Absorpsiyon Spektrumları	91
3.2.2.2. FT-IR Spektrumları.....	93
3.2.2.3. SEM Görüntüleri ve EDS Spektrumları	94
3.2.2.4. PANI - P3MT – PDAB Filminin ve Homopolimerlerinin Kuru İletkenlik Ölçümü	104

3.2.2.5. P3MT / PDAB ve PANI / P3MT – PDAB Filmlerinin Sulu Ortamda Optimum pH Aralığının Belirlenmesi	105
3.2.2.6. P3MT / PDAB ve PANI / P3MT – PDAB Filmlerinin Fenolik Bileşik ve Katekolamin Türleri ile Etkileşimi	105
3.2.3. P3MT / PDAB ve PANI / P3MT - PDAB Kopolimerler Filmleri ile Bazı Fenolik Bileşik ve Katekolamin Türlerinin Tayininde Kullanılması	107
3.2.3.1. P3MT / PDAB Modifiye Elektrot ile Bazı Fenolik Bileşik ve Katekolamin Türlerinin Tayini.....	107
3.2.3.2. PANI / P3MT - PDAB Modifiye Elektrot ile Bazı Fenolik Bileşik ve Katekolamin Türlerinin Tayini	113
3.2.4. PANI / P3MT – PDAB Filmi Üzerinden Gerçek Örnek Analizi	122
3.2.4.1. Akarsuda Katekol ve Hidrokinonun Amperometrik Tayini	122
3.2.4.2. Serum Örneklerinde Epinefrin ve Dopaminin Amperometrik Tayini	125
3.3. Ferrosen Türevleri İçeren PDAB Kompozit Filmlerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Bazı Fenolik Bileşik ve Katekolamin Türlerinin Tayini	128
3.3.1. Ferrosen Türevleri İçeren PDAB Kompozit Filmlerinin Sentezi	128
3.3.1.1. PDAB / Ferrosen Kompozit Filminin Sentezi	128
3.3.1.2. PDAB - Vinilferrosen Kompozit Filmlerin Sentezi	130
3.3.1.3. PDAB - Polivinilferrosen Kompozit Filmlerin Sentezi	131
3.3.2. Ferrosen Türevleri İçeren PDAB Kompozit Filmlerinin Karakterizasyonu.....	132
3.3.2.1. UV-vis Yöntemi ile Kompozit Filmlerdeki Demirin Tayini	132
3.3.2.2. Atomik Absorpsiyon Spektroskopi Yöntemi ile Kompozit Filmlerdeki Demirin Tayini.....	133
3.3.2.3. FT-IR Spektrumları.....	134
3.3.2.4. SEM ve EDS Spektrumları	135
3.3.3. PDAB - $PVF^+ClO_4^-$ Modifiye Elektrot ile Bazı Fenolik Bileşik ve Katekolamin Türlerinin Tayini.....	142
3.3.3.1. Katekol Tayini	142
3.3.3.2. Hidrokinon Tayini.....	145
3.3.3.3. Dopamin Tayini	147
4. SONUÇ ve ÖNERİLER	149
5. KAYNAKLAR	155
ÖZGEÇMİŞ	168

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Bazı redoks polimerlerin yapısı.....	5
Şekil 1.2. Nötral PVF'nin kimyasal yapısı	6
Şekil 1.3. Elektrokimyasal olarak katılanmış PVF'nin yapısı.....	6
Şekil 1.4. Bir redoks polimer filmi boyunca yarı difüzyon kontrollü yük transferi aracılığı ile yük yayılması (D_{CT} =difüzyonla yük transferi).....	7
Şekil 1.5. Ru(II) komplekslerinde superexchange mekanizması. BL=köprü ligand	9
Şekil 1.6. Bazı iletken polimerlerin yapısı	11
Şekil 1.7. İletken polimerlerin kullanım alanları	11
Şekil 1.8. Enerji bantlarına göre iletkenlik sınıflandırılması.....	13
Şekil 1.9. Poliasetilen zinciri üzerinde soliton, polaron ve bipolaron yapıları	14
Şekil 1.10. (a) nötr (b) pozitif yüklü (c) negatif yüklü soliton içeren trans poliasetilen zinciri için bant yapısı.....	15
Şekil 1.11. Kimyasal polimerleşme mekanizması	16
Şekil 1.12. Pirolün elektrokimyasal polimerleşme adımı.....	17
Şekil 1.13. 3,3'-diaminobenzidin'in polimerizasyon mekanizması	19
Şekil 1.14. Polianilin'in farklı formları.....	20
Şekil 1.15. Tiyofenin polimerleşme mekanizmaları	21
Şekil 1.16. Pirolün polimerleşme mekanizması	22
Şekil 1.17. Polipirolün a) nötral, b) polaron ve c) bipolaron elektronik yapılarının gösterimi	23
Şekil 1.18. Fenol ve bazı fenolik bileşiklerin yapısı.....	25
Şekil 1.19. Katekolün kinona yükseltgenme reaksiyonunu.....	27
Şekil 1.20. Hidrokinonun kinona yükseltgenme reaksiyonunu	28
Şekil 1.21. Katekolaminlerin kimyasal yapısı	28
Şekil 1.22. Feniletilamin iskeleti ve ondan türeyen bazı katekolamin türevleri.....	29
Şekil 1.23. Katekolamin nörotransmitterlerin metabolizması	30
Şekil 1.24. Dopaminin yükseltgenme reaksiyonu	31
Şekil 1.25. Epinefrinin yükseltgenme reaksiyonu	31
Şekil 1.26. 3,3'-diaminobenzidin'in H_2O_2 ile reaksiyonu	33
Şekil 1.27. $PVF+XO^-$ ve $PVF+XO^-/Pt$ elektrotlarının oluşturulmasında yer alan adımların şematik gösterimi	34
Şekil 1.28. $XO/Au/PVF/Pt$ ve $XO/Pt/PVF/Pt$ elektrotların yapımının şematik gösterimi	35

Şekil 1.29. MnO ₂ / kitosan modifiye Au elektrot üzerinden dopamine tayin mekanizması	39
Şekil 2.1. a) Dönüşümlü voltametrde uygulanan gerilim programı b)tersinir bir elektroyükseltgenme tepkimesi için elde edilen dönüşümlü votamogram	43
Şekil 2.2. a) Kronoamperometrik uyarı b) Kronoamperometrik cevap	46
Şekil 2.3. Gerilim kontrollü kulometri yönteminde akım-zaman eğrisi	49
Şekil 2.4. İletkenlik ölçümünde dört ucun şematik gösterimi	50
Şekil 3.1. 0.10 M TBAP / A) 5.0 mM B) 10.0 mM C) 15.0 mM D) 20.0 mM ve E) 25.0 mM DAB içeren asetonitril çözeltisinde a) 0.30V b) 0.40 V c) 0.50 V d) 0.60 V e) 0.70 V ve f) 0.80 V sabit potansiyelde kuronoklometrik eğrileri (Ag/AgCl).	56
Şekil 3.2. 0.10 M TBAP / 5.0 – 25.0 mM DAB içeren asetonitril çözeltilerinde A) 0.30 V B) 0.40 V C) 0.50 V D) 0.60 V E) 0.70 V ve F) 0.80 V’ da biriktirilen PDAB filmlerinin boş çözelti dönüşümlü voltamogramları (Ag/AgCl).	57
Şekil 3.3. 0.10 M TBAP/ 5.0 mM DAB içeren asetonitril çözeltisinde 1.80 V ile a) -0.40 V b) -0.20 V c) 0.0 V d) 0.20 V potansiyel taramalarında PDAB filmlerinin büyümesine ait voltamogramlar ($v= 100 \text{ mV s}^{-1}$, Ag/AgCl)	58
Şekil 3.4. 0.10 M TBAP / 5.0 mM DAB içeren asetonitril çözeltisinde 1.80 V ile a) -0.40 V b) -0.20 V c) 0.0 V d) 0.20 V potansiyel taramalarında biriktirilen PDAB filmlerinin boş çözelti voltamogramları ($v= 100 \text{ mV s}^{-1}$, Ag/AgCl). ...	58
Şekil 3.5. 0.10 M TBAP/ 10.0 mM DAB içeren asetonitril çözeltisinde 1.80 V ile a) -0.40 V b) -0.20 V c) 0.0 V d) 0.20 V potansiyel taramalarında PDAB filmlerinin büyümesine ait voltamogramlar ($v= 100 \text{ mV s}^{-1}$, Ag/AgCl).	59
Şekil 3.6. 0.10 M TBAP / 10.0 mM DAB içeren asetonitril çözeltisinde 1.80 V ile a) -0.40 V b) -0.20 V c) 0.0 V d) 0.20 V potansiyel taramalarında biriktirilen PDAB filmlerinin boş çözelti voltamogramları ($v= 100 \text{ mV s}^{-1}$, Ag/AgCl). ...	59
Şekil 3.7. 0.10 M TBAP/ 15.0 mM DAB içeren asetonitril çözeltisinde 1.80 V ile a) -0.40 V b) -0.20 V c) 0.0 V d) 0.20 V potansiyel taramalarında PDAB filmlerinin büyümesine ait voltamogramlar ($v= 100 \text{ mV s}^{-1}$, Ag/AgCl).	60
Şekil 3.8. 0.10 M TBAP / 15.0 mM DAB içeren asetonitril çözeltisinde 1.80 V ile a) -0.40 V b) -0.20 V c) 0.0 V d) 0.20 V potansiyel taramalarında biriktirilen PDAB filmlerinin boş çözelti voltamogramları ($v= 100 \text{ mV s}^{-1}$, Ag/AgCl). ...	60
Şekil 3.9. 0.10 M TBAP/ 20.0 mM DAB içeren asetonitril çözeltisinde 1.80 V ile a) -0.40 V b) -0.20 V c) 0.0 V d) 0.20 V potansiyel taramalarında PDAB filmlerinin büyümesine ait voltamogramlar ($v= 100 \text{ mV s}^{-1}$, Ag/AgCl).	61
Şekil 3.10. 0.10 M TBAP / 20.0 mM DAB içeren asetonitril çözeltisinde 1.80 V ile a) -0.40 V b) -0.20 V c) 0.0 V d) 0.20 V potansiyel taramalarında biriktirilen PDAB filmlerinin boş çözelti voltamogramları ($v= 100 \text{ mV s}^{-1}$, Ag/AgCl). ...	61
Şekil 3.11. 0.10 M TBAP/ 25.0 mM DAB içeren asetonitril çözeltisinde 1.80 V ile a) -0.40 V b) -0.20 V c) 0.0 V d) 0.20 V potansiyel taramalarında PDAB filmlerinin büyümesine ait voltamogramlar ($v= 100 \text{ mV s}^{-1}$, Ag/AgCl).	62

- Şekil 3.12.** 0.10 M TBAP / 25.0 mM DAB içeren asetonitril çözeltisinde 1.80 V ile a) -0.40 V b) -0.20 V c) 0.0 V d) 0.20 V potansiyel taramalarında biriktirilen PDAB filmlerinin boş çözelti voltamogramları ($v= 100 \text{ mV s}^{-1}$, Ag/AgCl). ... 62
- Şekil 3.13.** 0.10 M TBAP / 20.0 mM DAB içeren asetonitril içeren çözeltilerde A) potansiyodinamik (0.30 V'dan 0.80 V'a) B) potansiyostatik (1.80 V ile -0.40 V, -0.20 V, 0.0 V, 0.20) olarak biriktirilen PDAB filmlerinin DMSO'daki çözeltilerinin UV-vis absorpsiyon spektrumları 63
- Şekil 3.14.** 0.10 M TBAP / 20.0 mM DAB içeren asetonitril çözeltisinde A) potansiyostatik a) 0.40 V; b) 0.50 V; c) 0.60 V; d) 0.70 V ve e) 0.80 V; B) potansiyodinamik olarak 1.80 V ile a) -0.40 V b) -0.20 V c) 0.0 V ve d) 0.20 V'da biriktirilen PDAB filminin FT-IR spektrumları. 65
- Şekil 3.15.** 0.10 TBAP / 20.0 mM DAB içeren asetonitril çözeltisinde biriktirilen potansiyostatik a) 0.50V; potansiyodinamik olarak 1.80 V ile b) -0.40 V c) 0.20 V potansiyel aralığında elde edilen PDAB filmlerinin Raman spektrumları. .. 66
- Şekil 3.16.** 0.10 M TBAP / 20.0 mM DAB içeren asetonitril çözeltisinde 0.50 V'da Pt levha elektrot yüzeyine kaplanan PDAB filmlerinin a) 500 b) 2000 c) 10000 d) 25000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri. 67
- Şekil 3.17.** 0.10 M TBAP / 20.0 mM DAB içeren asetonitril çözeltisinde -0.40 V ile 1.80 V potansiyel taraması ile Pt levha elektrot yüzeyine kaplanan PDAB filmlerinin a) 500 b) 2000 c) 10000 d) 25000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri. 68
- Şekil 3.18.** a) Şekil 3.16 daki b) Şekil 3.17'deki PDAB filmlerinin EDS spektrumları. 68
- Şekil 3.19.** 0.10 M TBAP / 20.0 mM DAB içeren asetonitril çözeltisinde potansiyostatik olarak a) 0.50 V b) 0.60 V ve potansiyodinamik olarak 1.80 V ile c) -0.40 V d) -0.20 V e) 0.0 V ve f) 0.2V potansiyellerde biriktirilen PDAB filmlerinin A) pH 2.0 B) pH 3.0 C) pH 4.0 D) pH 5.0 ve E) pH 6.5 çözeltilerdeki voltamogramları (DKE, $v= 100 \text{ mV s}^{-1}$)..... 69
- Şekil 3.20.** 0.10 M TBAP / 20.0 mM DAB içeren asetonitril çözeltisinde potansiyostatik olarak A) 0.50 V, potansiyodinamik olarak B) -0.40 V ile 1.80 biriktirilen PDAB filmlerinin a) pH 2.0 b) pH 3.0 c) pH 4.0 d) pH 5.0 ve e) pH 6.5 $\text{NaHSO}_4 / \text{Na}_2\text{SO}_4$ tampon çözeltilerinin dönüşümlü voltamogramları (DKE, $v= 100 \text{ mV s}^{-1}$)..... 70
- Şekil 3.21.** Pt elektrotta 5.00'er mM a) katekol b) hidrokinon c) dopamin d)epinefrin içeren $\text{NaHSO}_4 / \text{Na}_2\text{SO}_4$ (pH 2.0) çözeltilerinin voltamogramları (DKE, $v= 100 \text{ mV s}^{-1}$). 71
- Şekil 3.22.** 0.10 M TBAP / 20.0 mM DAB içeren asetonitril çözeltisinde A) 0.50 V B) -0.40 V ile 1.80 V potansiyel aralığında biriktirilen PDAB filmlerinin a) pH 2.0 b) 5.0 mM dopamin içeren pH 2.0 $\text{NaHSO}_4 / \text{Na}_2\text{SO}_4$ çözeltilerindeki dönüşümlü voltamogramları (DKE, $v= 100 \text{ mV s}^{-1}$)..... 71
- Şekil 3.23.** 0.10 M TBAP / 20.0 mM DAB içeren asetonitril çözeltisinde A) 0.50 V, B) -0.40 V ile 1.80 V potansiyel aralığında biriktirilen PDAB filmlerinin a) pH 2.0 b) 5.0 mM epinefrin içeren pH 2.0 $\text{NaHSO}_4 / \text{Na}_2\text{SO}_4$ çözeltilerindeki dönüşümlü voltamogramları (DKE, $v= 100 \text{ mV s}^{-1}$)..... 72

- Şekil 3.24.** 0.10 M TBAP / 20.0 mM DAB içeren asetonitril çözeltisinde 0.50 V sabit potansiyelde Pt levha elektrot yüzeyine kaplanmış ve 20.0 mM dopamin çözeltisinde bekletilmiş PDAB filminin a) 500 b) 2000 c) 10000 d) 25000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri. 73
- Şekil 3.25.** 0.10 M TBAP / 20.0 mM DAB içeren asetonitril çözeltisinde 0.50 V sabit potansiyelde Pt levha elektrot yüzeyine kaplanmış ve 20.0 mM epinefrin çözeltisinde bekletilmiş PDAB filminin a) 500 b) 2000 c) 10000 d) 25000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri. 74
- Şekil 3.26.** 0.10 M TBAP / 20.0 mM DAB içeren asetonitril çözeltisinde -0.40 V ile 1.80 V potansiyel aralığında Pt levha elektrot yüzeyine kaplanmış ve 20.0 mM dopamin çözeltisinde bekletilmiş PDAB filminin a) 500 b) 2000 c) 10000 d) 25000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri. 75
- Şekil 3.27.** 0.10 M TBAP / 20.0 mM DAB içeren asetonitril çözeltisinde -0.40 V ile 1.80 V potansiyel aralığında Pt levha elektrot yüzeyine kaplanmış ve 20.0 mM epinefrin çözeltisinde bekletilmiş PDAB filminin a) 500 b) 2000 c) 10000 d) 25000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri. 76
- Şekil 3.28.** 0.10 mM TBAP / 20.0 mM DAB içeren asetonitril çözeltisinde 0.50 V'da sentezlenen PDAB filmi üzerinden 0.45 V da (vs. DKE), a) 9.77×10^{-4} mM – 2.0 mM aralığında dopamin içeren çözeltide (pH 2.0) kaydedilen amperomerik I-t eğrisi b) bu eğriden elde edilen kalibrasyon grafiği. 77
- Şekil 3.29.** 0.10 mM TBAP / 20.0 mM DAB içeren asetonitril çözeltisinde 0.50 V'da sentezlenen PDAB filmi üzerinden 0.45 V da (vs. DKE), a) 9.77×10^{-4} mM – 2.0 mM aralığında epinefrin içeren çözeltide (pH 2.0) kaydedilen amperomerik I-t eğrisi b) bu eğriden elde edilen kalibrasyon grafiği. 78
- Şekil 3.30.** PDAB ve PANI içeren farklı kopolimer filmlerinin Pt disk elektrot yüzeyinde şematik gösterimi 78
- Şekil 3.31.** 0.10 M TBAP / 10.0 mM DAB / 50.0 mM anilin içeren asetonitril çözeltisinde -0.40 V ile 1.80 V arasında potansiyodinamik olarak Pt disk elektrot yüzeyine PDAB / PANI kopolimer filminin biriktirilmesine ait voltamogramlar a) 30 döngü b) 75 döngü (vs. Ag / AgCl, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$). 79
- Şekil 3.32.** 0.10 M TBAP / 10.0 mM DAB / 100.0 mM anilin içeren asetonitril çözeltisinde -0.40 V ile 1.80 V arasında potansiyodinamik olarak Pt disk elektrot yüzeyine PDAB / PANI kopolimer filminin biriktirilmesine ait voltamogramlar a) 30 döngü b) 75 döngü (vs. Ag / AgCl, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$). 79
- Şekil 3.33.** 0.10 M TBAP / 10.0 mM DAB / 150.0 mM anilin içeren asetonitril çözeltisinde -0.40 V ile 1.80 V arasında potansiyodinamik olarak Pt disk elektrot yüzeyine PDAB / PANI kopolimer filminin biriktirilmesine ait voltamogramlar a) 30 döngü b) 75 döngü (vs. Ag / AgCl, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$). 79
- Şekil 3.34.** 0.10 M TBAP / 10.0 mM DAB / 200.0 mM anilin içeren asetonitril çözeltisinde -0.40 V ile 1.80 V arasında potansiyodinamik olarak Pt disk elektrot yüzeyine PDAB / PANI kopolimer filminin biriktirilmesine ait voltamogramlar a) 30 döngü b) 75 döngü (vs. Ag / AgCl, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$). 80

- Şekil 3.35.** 0.10 M TBAP / 10.0 mM DAB / 250.0 mM anilin içeren asetonitril çözeltisinde -0.40 V ile 1.80 V arasında potansiyodinamik olarak Pt disk elektrot yüzeyine PDAB / PANI kopolimer filminin biriktirilmesine ait voltamogramlar a) 30 döngü b) 75 döngü (vs. Ag / AgCl, $v= 100 \text{ mV s}^{-1}$)...... 80
- Şekil 3.36.** 0.10 M TBAP / 10.0 mM DAB / 300.0 mM anilin içeren asetonitril çözeltisinde -0.40 V ile 1.80 V arasında potansiyodinamik olarak Pt disk elektrot yüzeyine PDAB / PANI kopolimer filminin biriktirilmesine ait voltamogramlar a) 30 döngü b) 75 döngü (vs. Ag / AgCl, $v= 100 \text{ mV s}^{-1}$)...... 80
- Şekil 3.37.** 0.10 M TBAP / 10.0 mM DAB / 350.0 mM anilin içeren asetonitril çözeltisinde -0.40 V ile 1.80 V arasında potansiyodinamik olarak Pt disk elektrot yüzeyine PDAB / PANI kopolimer filminin biriktirilmesine ait voltamogramlar a) 30 döngü b) 75 döngü (vs. Ag / AgCl, $v= 100 \text{ mV s}^{-1}$)...... 81
- Şekil 3.38.** 0.10 M TBAP / 10.0 mM DAB ve a) 50.0 mM b) 100 mM c) 150 mM d) 200 mM e) 250 mM f) 300 mM g) 350 mM anilin içeren asetonitril polimerizasyon çözeltilerinde, Pt disk elektrot yüzeyine biriktirilen PDAB / PANI kopolimerler filmlerin 0.10 M TBAP içeren asetonitril ortamında alınan boş çözelti voltamogramları (vs. Ag / AgCl, $v= 100 \text{ mV s}^{-1}$)...... 81
- Şekil 3.39.** a) 0.10 M TBAP / 10.0 mM DAB içeren asetonitril çözeltisinde 0.50 V da Pt disk elektrot yüzeyine biriktirilen PDAB filmine ait kuronoklometrik eğri, b) PDAB filmi üzerine; 0.10M TBAP / 300 mM anilin içeren asetonitril çözeltisinde -0.40 V ile 1.80 V potansiyel aralığında PANI filminin biriktirilmesine ait voltamogram (30 döngü) (vs. Ag /AgCl, $v= 100 \text{ mV s}^{-1}$). 82
- Şekil 3.40.** 0.10 M TBAP / 300.0 mM anilin içeren asetonitril çözeltisinde -0.40 V ile 1.80 V potansiyel aralığında Pt disk elektrot yüzeyine biriktirilen PANI filmi b) PANI filmi üzerine; 0.10 M TBAP / 10.0 mM DAB içeren asetonitril çözeltisinde -0.40 V ile 1.80 V potansiyel aralığında PDAB filminin biriktirilmesine ait voltamogramlar (30 döngü) (vs. Ag/AgCl, $v=100 \text{ mV s}^{-1}$).82
- Şekil 3.41.** 0.10 M TBAP / 10.0 mM DAB içeren asetonitril çözeltisinde 0.50 V da Pt disk elektrot yüzeyine biriktirilen PDAB filmine ait kuronoklometrik eğri b) PDAB filmi üzerine; 0.10 M TBAP / 50.0 mM HClO₄ / 300.0 mM anilin içeren metilen klorür çözeltisinde -0.40 V ile 1.80 V potansiyel aralığında PANI filminin biriktirilmesine ait voltamogram (30 döngü) (vs. Ag/AgCl, $v=100 \text{ mV s}^{-1}$). 83
- Şekil 3.42.** a) 0.10 M TBAP / 50.0 mM HClO₄ / 300.0 mM anilin içeren metilen klorür çözeltisinde -0.40 V ile 1.80 V potansiyel aralığında Pt disk elektrot yüzeyine biriktirilen PANI filmi b) PANI filmi üzerine; 0.10 M TBAP / 10.0 mM DAB içeren asetonitril çözeltisinde -0.40 V ile 1.80 V potansiyel aralığında PDAB filminin biriktirilmesine ait voltamogramlar (30 döngü) (vs. Ag/AgCl, $v=100 \text{ mV s}^{-1}$). 83
- Şekil 3.43.** 0.10 M TBAP / 50.0 mM HClO₄ / 300.0 mM anilin / 1.0 mM DAB içeren metilen klorür çözeltisinde Pt disk elektrot yüzeyine -0.40 V ile 1.80 V potansiyel aralığında PDAB / PANI film biriktirilmesine ait voltamogram (30 döngü) (vs. Ag/AgCl, $v=100 \text{ mV s}^{-1}$). 84

- Şekil 3.44.** a) 0.10 M TBAP / 10.0 mM DAB içeren asetonitril çözeltisinde -0.40 V ile 1.80 V potansiyel aralığında Pt disk elektrot yüzeyine PDAB filminin b) PDAB filmi üzerine; 0.10 M TBAP / 50.0 mM HClO₄ / 300 mM anilin içeren metilen klorür çözeltisinde -0.40 V ile 1.80 V potansiyel aralığında biriktirilen PANI filminin biriktirilmesine ait voltamogramlar (30 döngü) (vs. Ag/AgCl, $v=100 \text{ mV s}^{-1}$). 84
- Şekil 3.45.** PDAB ve PANI içeren a) birinci b) ikinci c) üçüncü d) dördüncü e) beşinci f) altıncı ve g) yedinci kopolimer filmlerinin; 0.10 M TBAP içeren asetonitril ortamında boş çözelti voltamogramları (vs. Ag/AgCl, $v=100 \text{ mV s}^{-1}$). 85
- Şekil 3.46.** Pt disk ve beşinci olarak hazırlanan film üzerinden DKE karşı NaHSO₄ / Na₂SO₄ çözeltisinde (pH 2.0), 0.45 V ile 0.65 V potansiyelllerde a) katekol için $9.77 \times 10^{-4} \text{ mM}$ - 20.0 mM aralığında kaydedilen amperometrik I-t eğrileri b) akım değerlerinin katekol derişimine göre değişimi c) doğrusal çalışma aralığında kalibrasyon grafiği. 86
- Şekil 3.47.** Pt disk ve beşinci olarak hazırlanan film üzerinden DKE karşı NaHSO₄/Na₂SO₄ çözeltisinde (pH 2.0), 0.50 V potansiyelde hidrokinon için $9.77 \times 10^{-4} \text{ mM}$ - 90.0 mM aralığında kaydedilen amperometrik I-t eğrileri b) akım değerlerinin hidrokinon derişimine göre değişimi c) doğrusal çalışma aralığında kalibrasyon grafiği. 87
- Şekil 3.48.** P3MT, PDAB ve PANI içeren farklı kopolimer filmlerinin Pt disk elektrot yüzeyinde şematik gösterimi 88
- Şekil 3.49.** a) 0.10 M TBAP ve 500 mM 3MT içeren metilen klorür çözeltisinde -0.40 V ile 1.80 V potansiyel aralığında P3MT b) P3MT filmi üzerine; 0.10 M TBAP / 10.0 mM DAB içeren asetonitril çözeltisinde -0.40 V ile 1.80 V potansiyel aralığında PDAB filmlerinin biriktirilmesine ait voltamogramlar (20 döngü) (vs. Ag/AgCl, $v=100 \text{ mV s}^{-1}$). 88
- Şekil 3.50.** Şekil 3.49 a,b de hazırlanmış P3MT / PDAB kopolimerinin filmin üzerine; 0.10 M TBAP / 20.0 mM HClO₄ / 50.0 mM anilin içeren metilen klorür çözeltisinde -0.40 V ile 1.80 V potansiyel aralığında PANI filminin biriktirilmesine ait voltamogram (20 döngü) (vs. Ag/AgCl, $v=100 \text{ mV s}^{-1}$). 89
- Şekil 3.51.** Şekil 3.49a da biriktirilen P3MT filmi üzerine, a) 0.10 M TBAP / 20.0 mM HClO₄ / 50.0 mM anilin içeren metilen klorür çözeltisinde -0.40 V ile 1.80 V potansiyel aralığında PANI filminin b) elde edilen P3MT / PANI filmi üzerine; 0.10 M TBAP / 10.0 mM DAB içeren asetonitril çözeltisinde -0.40 V ile 1.80 V potansiyel aralığında PDAB biriktirilmesine ait voltamogramlar (20 döngü) (vs. Ag/AgCl, $v=100 \text{ mV s}^{-1}$). 89
- Şekil 3.52.** 0.10 M TBAP / 500 mM 3MT / 1.0 mM DAB içeren metilen klorür çözeltisinde Pt disk elektrot yüzeyine -0.40 V ile 1.80 V potansiyel aralığında PDAB / P3MT kopolimer filminin biriktirilmesine ait voltamogram (20 döngü) (vs. Ag/AgCl, $v=100 \text{ mV s}^{-1}$). 90

- Şekil 3.53.** a) 0.10 M TBAP / 100.0 mM HClO₄ / 300 mM anilin içeren metilen klorür çözeltisinde -0.40 V ile 1.80 V potansiyel aralığında Pt disk elektrot yüzeyinde PANI filminin ve bu film üzerine; b) 0.10 M TBAP / 500 mM 3MT / 1.0 mM DAB içeren metilen klorür çözeltisinde Pt disk elektrot yüzeyine -0.40 V ile 1.80 V potansiyel aralığında P3MT - PDAB kopolimer filminin biriktirilmesine ait voltamogram (20 döngü) (vs. Ag/AgCl, v=100 mV s⁻¹). 90
- Şekil 3.54.** A) PDAB, PANI ve P3MT içeren a) sekizinci b) dokuzuncu c) onuncu d) onbirinci e) onikinci kopolimer filmlerinin 0.10 M TBAP içeren asetonitril çözeltisinde; B) a) PANI / P3MT – PDAB (onikinci film) ile homopolimerler b) P3MT c) PANI, ve d) PDAB filmlerinin 0.10 M TBAP içeren metilen klorür ortamındaki boş çözelti voltamogramları (vs. Ag/AgCl, v=100 mV s⁻¹). 91
- Şekil 3.55.** A) a) Şekil 3.30a'daki b) Şekil 3.30d'deki, c) Şekil 3.30e'deki, d) Şekil 3.30f'deki, e) Şekil 3.30g'deki PDAB / PANI ve f) Şekil 3.48a'daki ve g) Şekil 3.48d'deki P3MT / PDAB ve h) Şekil 3.48e'deki PANI / P3MT-PDAB kopolimer filmlerinin B) a) PANI / P3MT – PDAB (onikinci film) ile homopolimerler b) P3MT c) PANI, ve d) PDAB filmlerinin DMSO'daki çözeltilerinin UV-vis absorpsiyon spektrumları. 92
- Şekil 3.56.** A) a) Şekil 3.30a'daki b) Şekil 3.30d'deki, c) Şekil 3.30e'deki, d) Şekil 3.30f'deki, e) Şekil 3.30g'deki PDAB / PANI ve f) Şekil 3.48a'daki ve g) Şekil 3.48d'deki P3MT / PDAB ve h) Şekil 3.48e'deki PANI / P3MT-PDAB kopolimer filmlerinin B) PANI / P3MT – PDAB (onikinci film) ile homopolimerlerinin (P3MT, PANI ve PDAB filmlerinin) FT-IR spektrumları. 94
- Şekil 3.57.** 0.10 M TBAP / 300 mM anilin / 10.0 mM DAB içeren asetonitril çözeltisinde potansiyodinamik (-0.40 V ile 1.80 V) olarak Pt levha elektrot yüzeyine biriktirilen (birinci film (şekil 3.30a)) PDAB / PANI kopolimer filminin a) 500, b) 2000, c) 10000, d)12500 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri. 95
- Şekil 3.58.** 0.10 M TBAP 10.0 mM DAB içeren asetonitril çözeltisinde potansiyostatik (0.50 V) olarak Pt levha elektrot yüzeyine biriktirilen PDAB filmi üzerine; 0.100 M TBAP / 50.0 mM HClO₄ / 300.0 mM anilin içeren metilen klorür çözeltisinde potansiyodinamik (-0.40 V ile 1.80 V) olarak biriktirilen PANI ile elde edilen PDAB / PANI filminin (dördüncü film (şekil 3.30d)) a) 500, b) 1000, c) 2000, d)10000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri. 96
- Şekil 3.59.** 0.10 M TBAP / 50.0 mM HClO₄ / 300.0 mM anilin içeren metilen klorür çözeltisinde potansiyodinamik (-0.40 V ile 1.80 V) yöntemle Pt levha elektrot yüzeyine biriktirilen PANI filmi üzerine; 0.10 M TBAP / 10.0 mM DAB içeren asetonitril ortamında potansiyodinamik (-0.40 V ile 1.80 V) olarak biriktirilen PDAB ile elde edilen (beşinci film (şekil 3.30e)) PANI / PDAB filminin a) 500, b) 2000, c) 10000, d) 25000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri. 97
- Şekil 3.60.** 0.100 M TBAP / 50.0 mM HClO₄ / 300.0 mM anilin / 1.0 mM DAB içeren metilen klorür çözeltisinde potansiyodinamik (-0.40 V ile 1.80 V) olarak Pt levha elektrot yüzeyine biriktirilen (altıncı olarak hazırlanan film, Şekil 3.30 f)PDAB / PANI kopolimer filminin a) 500, b) 2000, c) 10000, d) 25000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri. 98

- Şekil 3.61.** 0.100 M TBAP / 10.0 mM DAB içeren asetonitril çözeltisinde potansiyodinamik (-0.40 V ile 1.80 V) yöntemle Pt levha elektrot yüzeyine biriktirilen PDAB filmi üzerine; 0.100 M TBAP / 50.0 mM HClO₄ / 300 mM anilin içeren metilen klorür çözeltisinde potansiyodinamik (-0.40 V ile 1.80 V) olarak biriktirilen PANI ile elde edilen (yedinci film (şekil 3.30g)) PDAB / PANI filminin a) 500, b) 2000, c) 10000, d) 25000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri. 99
- Şekil 3.62.** 0.10 M TBAP / 500.0 mM 3MT içeren metilen klorür çözeltisinde potansiyodinamik (-0.40 V ile 1.80 V) yöntemle Pt levha elektrot yüzeyine biriktirilen P3MT filmi üzerine; 0.1 M TBAP / 10.0 mM DAB içeren asetonitril çözeltisinde potansiyodinamik (-0.40 V ile 1.80 V) olarak biriktirilen PDAB ile elde edilen (sekizinci film (şekil 3.48a) P3MT / PDAB filminin a) 1000, b) 2000, c) 10000, d) 25000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri. 100
- Şekil 3.63.** 0.10 M TBAP / 500.0 mM 3MT / 1.0 mM DAB içeren metilen klorür çözeltisinde potansiyodinamik (-0.40 V ile 1.80 V) olarak Pt levha elektrot yüzeyine biriktirilen (onbirinci film (şekil 3.48d) P3MT / PDAB kopolimer filminin a) 1000, b) 2000, c) 5000, d)10000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri. 101
- Şekil 3.64.** 0.10 M TBAP / 100.0 mM HClO₄ / 300.0 mM anilin içeren metilen klorür çözeltisinde -0.40 V ile 1.80 V potansiyel aralığında Pt disk elektrot yüzeyinde biriktirilen PANI film üzerine; 0.10 M TBAP / 500 mM 3MT / 1.0 mM DAB içeren metilen klorür çözeltisinde -0.40 V ile 1.80 V potansiyel aralığında biriktirilerek elde edilen (onikinci film (Şekil 3.48e)) PANI / PDAB - P3MT kopolimer filminin a) 500, b) 1000, c) 2000, d) 5000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri. 102
- Şekil 3.65.** a) Şekil 3.30a'daki b) Şekil 3.30d'deki, c) Şekil 3.30e'deki, d) Şekil 3.30f'deki, e) Şekil 3.30g'deki PDAB / PANI kopolimer filmlerinin; f) Şekil 3.48a'daki ve g) Şekil 3.48d'deki P3MT / PDAB ve h) Şekil 3.48e'deki PANI - P3MT - PDAB filmlerinin EDS spektrumları. 104
- Şekil 3.66.** A) P3MT / PDAB B) PANI / P3MT - PDAB kopolimer filmlerinin a) pH 2.0 b) pH 3.0 c) pH 4.0 d) pH 5.0 ve e) pH 6.5 NaHSO₄ / Na₂SO₄ çözeltilerdeki voltamogramları (DKE, v= 100 mV s⁻¹)..... 105
- Şekil 3.67.** a) Kaplanmamış Pt disk elektrot b) P3MT / PDAB filminin; 5.0 mM A) katekol B) hidrokinon C) epinefrin D) dopamin c) Pt disk elektrot d) P3MT / PDAB filmi üzerinden pH 2.0 NaHSO₄ / Na₂SO₄ çözeltilerinin dönüşümlü voltamogramları (DKE, v= 100 mV s⁻¹)..... 106
- Şekil 3.68.** a) Kaplanmamış Pt disk elektrot b) PANI /P3MT - PDAB filminin; 5.0 mM A) katekol B) hidrokinon C) epinefrin D) dopamin c) Pt disk elektrot d) PANI /P3MT - PDAB filmi üzerinden pH 2.0 NaHSO₄ / Na₂SO₄ çözeltilerinin dönüşümlü voltamogramları (DKE, v= 100 mV s⁻¹)..... 106
- Şekil 3.69.** P3MT, P3MT / PDAB filmleri ve kaplanmamış Pt elektrot üzerinden 9.77×10^{-4} mM – 25.0 mM katekol içeren çözeltiden 0.45 V'da a) elde edilen amperometrik I-t eğrileri b) amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin katekol derişimine göre değişimi c) doğrusal çalışma aralıklarında oluşturulan kalibrasyon grafikleri (vs DKE). 108

- Şekil 3.70.** P3MT, P3MT / PDAB filmleri ve kaplanmamış Pt elektrot üzerinden 9.77×10^{-4} mM – 125.0 mM hidrokinon içeren çözeltilerden 0.55 V’da a) elde edilen amperometrik I-t eğrileri b) amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin hidrokinon derişimine göre değişimi c) doğrusal çalışma aralıklarında oluşturulan kalibrasyon grafikleri (vs DKE). 109
- Şekil 3.71.** P3MT / PDAB filmi üzerinden ve kaplanmamış Pt elektrot üzerinden 9.77×10^{-4} mM – 145.0 mM epinefrin içeren çözeltilerden 0.50 – 0.70 V’da a) elde edilen amperometrik I-t eğrileri b) Amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin epinefrin derişimine göre değişimi c) Doğrusal çalışma aralıklarında oluşturulan kalibrasyon grafikleri (vs DKE). 110
- Şekil 3.72.** P3MT / PDAB filmi ve kaplanmamış Pt elektrot üzerinden 9.77×10^{-4} mM – 80.0 mM dopamin içeren çözeltilerden 0.45 ile 0.60 V aralığında a) elde edilen amperometrik I-t eğrileri b) amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin dopamin derişimine göre değişimi c) doğrusal çalışma aralıklarında oluşturulan kalibrasyon grafikleri (vs DKE). 112
- Şekil 3.73.** PANI / P3MT – PDAB filmi üzerinden 9.77×10^{-4} mM – 90 mM katekol içeren çözeltilerden 0.45 V ile 0.65 V aralığında a) elde edilen amperometrik I-t eğrileri b) amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin katekol derişimine göre değişimi c) doğrusal çalışma aralıklarında oluşturulan kalibrasyon grafikleri (vs DKE). 114
- Şekil 3.74.** PANI, P3MT, PDAB, P3MT / PDAB, PANI / P3MT - PDAB filmleri ve kaplanmamış Pt elektrot üzerinden 9.77×10^{-4} mM – 90 mM katekol içeren çözeltilerden 0.50V’da a) elde edilen amperometrik I-t eğrileri b) amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin katekol derişimine göre değişimi c) doğrusal çalışma aralıklarında oluşturulan kalibrasyon grafikleri (vs DKE). 115
- Şekil 3.75.** PANI / P3MT – PDAB filmi üzerinden 9.77×10^{-4} - 120 mM hidrokinon içeren çözeltilerden 0.45 V ile 0.65 V aralığında a) elde edilen amperometrik I-t eğrileri b) amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin hidrokinon derişimine göre değişimi c) doğrusal çalışma aralıklarında oluşturulan kalibrasyon grafikleri (vs DKE). 116
- Şekil 3.76.** PANI, P3MT, PDAB, P3MT / PDAB, PANI / P3MT - PDAB filmleri ve kaplanmamış Pt elektrot üzerinden 9.77×10^{-4} – 130.0 mM hidrokinon içeren çözeltilerden 0.55V’da a) elde edilen amperometrik I-t eğrileri b) amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin hidrokinon derişimine göre değişimi c) doğrusal çalışma aralıklarında oluşturulan kalibrasyon grafikleri (vs DKE). 117
- Şekil 3.77.** PANI / P3MT – PDAB filmi üzerinden 9.77×10^{-4} – 175.0 mM epinefrin içeren çözeltilerden 0.40 ile 0.50 V aralığında a) elde edilen amperometrik I-t eğrileri b) amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin epinefrin derişimine göre değişimi c) doğrusal çalışma aralıklarında oluşturulan kalibrasyon grafikleri (vs DKE). 118

- Şekil 3.78.** PANI, P3MT, PDAB, P3MT / PDAB, PANI / P3MT - PDAB filmleri ve kaplanmamış Pt elektrot üzerinden 9.77×10^{-4} – 175 mM epinefrin içeren çözeltiden 0.45V’da a) elde edilen amperometrik I-t eğrileri b) amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin epinefrin derişimine göre değişimi c) doğrusal çalışma aralıklarında oluşturulan kalibrasyon grafikleri (vs DKE).
..... 119
- Şekil 3.79.** PANI / P3MT – PDAB filmi üzerinden 9.77×10^{-4} – 120 mM dopamin içeren çözeltiden 0.45 ile 0.60 V aralığında a) elde edilen amperometrik I-t eğrileri b) amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin dopamin derişimine göre değişimi c) doğrusal çalışma aralıklarında oluşturulan kalibrasyon grafikleri (vs DKE). 120
- Şekil 3.80.** PANI, P3MT, PDAB, P3MT / PDAB, PANI / P3MT - PDAB filmleri ve kaplanmamış Pt elektrot üzerinden 9.77×10^{-4} – 125 mM dopamin içeren çözeltiden 0.50V’da a) elde edilen amperometrik I-t eğrileri b) amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin dopamin derişimine göre değişimi c) doğrusal çalışma aralıklarında oluşturulan kalibrasyon grafikleri (vs DKE).
..... 121
- Şekil 3.81.** Asetonitril çözeltisinde -0.40 V ile 1.80 V potansiyel aralığında Pt disk elektrot yüzeyinde a) 0.10 M TBAP / 1.0 mM DAB ve farklı miktarlarda b) 1.0 mM c) 2.0 mM d) 3.0 mM e) 4.0 mM f) 5.0 mM g) 10.0 mM ferrosen içeren PDAB filmlerinin biriktirilmesine (20 döngü) ait voltamogramlar h) elde edilen bu filmlerin boş çözelti voltamogramları (vs. Ag/AgCl, v: 100mVs⁻¹). 129
- Şekil 3.82.** Asetonitril çözeltisinde -0.40 V ile 1.80 V potansiyel aralığında Pt disk elektrot yüzeyinde a) 0.10 M TBAP / 1.0 mM DAB ve farklı miktarlarda b) 1.0 mM c) 2.0 mM d) 3.0 mM e) 4.0 mM f) 5.0 mM vinilferrosen içeren PDAB filmlerinin biriktirilmesine (20 döngü) ait voltamogramlar g) elde edilen bu filmlerin boş çözelti voltamogramları (vs. Ag/AgCl, v: 100mVs⁻¹). 130
- Şekil 3.83.** 0.10 M TBAP / 1.0 mM DAB / 1.0 mg mL⁻¹ PVF içeren metilenklorür çözeltisinde PDAB - PVF⁺ClO₄⁻ kompozit filminin biriktirilmesine ait a) 0.20 V ile 1.80 V potansiyel aralığında (20 döngü) elde edilen voltamogram b) 0.70 V potansiyel uygulandığında elde edilen kronoklometrik eğri (vs. Ag/AgCl, v: 100mVs⁻¹). 131
- Şekil 3.84.** A) a) PDAB b) daldırma –kurutma yöntemi ile elde edilen PDAB – PVF c) damlatma buharlaştırma yöntemi ile elde edilen PDAB – PVF B) a) PDAB, aynı polimerizasyon çözeltileri kullanılarak b) potansiyodinamik (0.20 V ile 1.80 V) c) potansiyostatik (0.70 V) yöntemle biriktirilen PDAB - PVF⁺ClO₄⁻, ayrı polimerizasyon çözeltileri kullanılarak tabaka tabaka d) PDAB - PVF⁺ClO₄⁻ e) PVF⁺ClO₄⁻ - PDAB filmlerin, 0.10 M TBAP içeren polimerizasyon çözelti ortamlarındaki boş çözelti voltamogramları. 132
- Şekil 3.85.** a) Standart Fe²⁺ çözeltilerinin, PDAB, PDAB - Ferrosen, PDAB - Vinilferrosen, farklı polimerizasyon çözeltileri kullanılarak tabakalar halinde PDAB - PVF⁺ClO₄⁻, PVF⁺ClO₄⁻ - PDAB ve aynı polimerizasyon çözeltisi kullanılarak biriktirilen PDAB - PVF⁺ClO₄⁻ kompozit filmlerinin UV-vis spektrumları b) 510 nm’deki standart Fe²⁺ çözeltilerinin kalibrasyon grafiği.
..... 133

- Şekil 3.86.** Demir standart çözeltileri kullanılarak elde edilen kalibrasyon grafiği 134
- Şekil 3.87.** Ferrosen, vinilferrosen ve $PVF^+ClO_4^-$ içeren PDAB kompozit filmlerinin FT-IR spektrumları 135
- Şekil 3.88.** 0.10 M TBAP, 20.0 mM DAB ve 3.0 mM ferrosen içeren asetonitril çözeltisinde potansiyodinamik yöntemle (-0.40 V ile 1.80 V) Pt levha elektrot yüzeyine kaplanmış PDAB-ferrosen kompozit filminin a) 500 b) 1000 c) 2000 d) 5000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri. 135
- Şekil 3.89.** 0.10 M TBAP, 20.0 mM DAB ve 2.0 mM vinil ferrosen içeren asetonitril çözeltisinde potansiyodinamik yöntemle (-0.40 V ile 1.80 V) Pt levha elektrot yüzeyine kaplanmış PDAB –vinilferrosen kompozit filminin a) 500 b) 1000 c) 2000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri. 136
- Şekil 3.90.** 0.10 M TBAP / 20.0 mM DAB / asetonitril çözeltisinde potansiyodinamik yöntemle (-0.40 V ile 1.80 V) biriktirilen PDAB filmi, 1.0 mg mL^{-1} PVF içeren çözeltiye daldırma-kurutma yöntemi ile daldırılarak üzerine PVF biriktirilmiş PDAB - PVF filmin a) 500 b) 1000 c) 2000 d) 5000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri 136
- Şekil 3.91.** 0.10 M TBAP / 20.0 mM DAB / asetonitril çözeltisinde potansiyodinamik yöntemle (-0.40 V ile 1.80 V) biriktirilen PDAB filmi üzerine, 1.0 mg mL^{-1} PVF çözeltisi kullanılarak damlatma –buharlaştırma yöntemi ile elde edilen PDAB - PVF filmin a) 500 b) 1000 c) 2000 d) 5000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri 137
- Şekil 3.92.** 0.10 M TBAP / 20.0 mM DAB / asetonitril ve 0.10 M TBAP / 1.0 mg mL^{-1} PVF / metilen klorür çözeltilerinde potansiyostatik yöntemle önce PDAB (0.50 V'da) ve üzerine $PVF^+ClO_4^-$ (0.70 V da) biriktirilen PDAB - $PVF^+ClO_4^-$ kompozit filmin a) 500 b) 1000 c) 2000 d) 5000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri. 137
- Şekil 3.93.** 0.10 M TBAP / 1.0 mg mL^{-1} PVF içeren metilen klorür ve 0.10 M TBAP / 20 mM DAB içeren asetonitril çözeltilerinde potansiyostatik yöntemle önce $PVF^+ClO_4^-$ filmi (0.70 V da) üzerine PDAB (0.50 V da) biriktirilerek elde edilen $PVF^+ClO_4^-$ - PDAB kompozit filmin a) 500 b) 1000 c) 2000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri. 138
- Şekil 3.94.** 0.10 M TBAP / 1.0 mM DAB / 1.0 mg mL^{-1} PVF içeren metilen klorür çözeltisinde potansiyodinamik yöntemle (0.20 V ile 1.80 V) biriktirilen PDAB - $PVF^+ClO_4^-$ kompozit filmin a) 500 b) 1000 c) 2000 d) 5000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri. 138
- Şekil 3.95.** 0.10 M TBAP / 1.0 mM DAB / 1.0 mg mL^{-1} PVF içeren metilen klorür çözeltisinde potansiyostatik yöntemle (0.70 V) biriktirilen PDAB - $PVF^+ClO_4^-$ kompozit filmin a) 500 b) 1000 c) 2000 d) 5000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri. 139

- Şekil 3.96.** a) PDAB-ferrosen, b) PDAB-vinilferrosen, c) PVF çözeltisine daldırılan PDAB filmin d) PDAB filmi üzerine PVF çözeltisi damlatılan filmin, farklı polimerizasyon çözeltilerinde potansiyostatik yöntemle e) PDAB - $PVF^+ClO_4^-$ ve f) $PVF^+ClO_4^-$ -PDAB kompozit filmlerinin, aynı polimerizasyon çözeltilerinde g) potansiyodinamik yöntemle PDAB- $PVF^+ClO_4^-$ h) potansiyostatik yöntemle PDAB- $PVF^+ClO_4^-$ kompozit filmlerin EDS spektrumları 140
- Şekil 3.97.** A) PDAB - ferrosen B) PDAB – vinilferrosen C) PDAB - $PVF^+ClO_4^-$ kompozit filmlerinin a) pH 2.0 b) pH 3.0 c) pH 4.0 d) pH 5.0 ve e) pH 6.5 $NaHSO_4 / Na_2SO_4$ çözeltilerdeki voltamogramları (DKE, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$)... 141
- Şekil 3.98.** $NaHSO_4 / Na_2SO_4$ (pH 2.0) ortamında a) kaplanmamış Pt disk elektrot; b) PDAB - $PVF^+ClO_4^-$ filminin; 5.0 mM A) katekol B) hidrokinon C) epinefrin D) dopamin içeren c) Pt disk elektrot d) PDAB - $PVF^+ClO_4^-$ filmi üzerinden dönüşümlü voltamogramları (DKE, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$)..... 142
- Şekil 3.99.** PDAB - $PVF^+ClO_4^-$ filmi üzerinden a) elde edilen amperometrik I-t eğrileri b) amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin katekol derişimine göre değişimi c) doğrusal çalışma aralıklarında oluşturulan kalibrasyon grafikleri (vs DKE). 143
- Şekil 3.100.** PDAB, PDAB - $PVF^+ClO_4^-$ filmleri ve kaplanmamış Pt üzerinden 9.77×10^{-4} mM başlayan katekol içeren çözeltiden 0.50 V'da a) elde edilen amperometrik I-t eğrileri b) Amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin katekol derişimine göre değişimi c) Doğrusal çalışma aralıklarında oluşturulan kalibrasyon grafikleri (vs DKE). 144
- Şekil 3.101.** PDAB - $PVF^+ClO_4^-$ filmi üzerinden a) elde edilen amperometrik I-t eğrileri b) amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin hidrokinon derişimine göre değişimi c) doğrusal çalışma aralıklarında oluşturulan kalibrasyon grafikleri (vs DKE). 145
- Şekil 3.102.** PDAB, PDAB - $PVF^+ClO_4^-$ filmleri ve kaplanmamış Pt üzerinden 9.77×10^{-4} mM başlayan hidrokinon içeren çözeltiden 0.45 V'da a) elde edilen amperometrik I-t eğrileri b) amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin hidrokinon derişimine göre değişimi c) doğrusal çalışma aralıklarında oluşturulan kalibrasyon grafikleri (vs DKE). 146
- Şekil 3.103.** PDAB - $PVF^+ClO_4^-$ filmi üzerinden a) elde edilen amperometrik I-t eğrileri b) amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin dopamin derişimine göre değişimi c) doğrusal çalışma aralıklarında oluşturulan kalibrasyon grafikleri (vs DKE). 147
- Şekil 3.104.** PDAB, PDAB- $PVF^+ClO_4^-$ filmleri ve kaplanmamış Pt üzerinden 9.77×10^{-4} mM – 30.0 mM dopamin içeren çözeltiden 0.50 V'da a) elde edilen amperometrik I-t eğrileri b) Amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin dopamin derişimine göre değişimi c) Doğrusal çalışma aralıklarında oluşturulan kalibrasyon grafikleri (vs DKE). 148

TABLolar DİZİNİ

Sayfa No

Tablo 2.1. Kullanılan kimyasal maddeler, temin edildikleri firma, saflık dereceleri.....	53
Tablo 3.1. PANI / P3MT – PDAB filmi ve homopolimerlerinin iletkenlik değerleri ..	105
Tablo 3.2. P3MT ve P3MT / PDAB filmleri ve kaplanmamış Pt elektrot üzerinden katekol tayini için analitik veriler.	108
Tablo 3.3. P3MT, P3MT/PDAB filmleri ve kaplanmamış Pt elektrot üzerinden hidrokinon tayini için analitik veriler.	110
Tablo 3.4. P3MT/PDAB filmi ve kaplanmamış Pt elektrot üzerinden epinefrin tayini için analitik veriler.	111
Tablo 3.5. P3MT / PDAB filmi ve kaplanmamış Pt elektrot üzerinden dopamin tayini için analitik veriler.	113
Tablo 3.6. PANI, P3MT, PDAB, P3MT / PDAB, PANI / P3MT - PDAB filmleri ve kaplanmamış Pt elektrot üzerinden katekol tayini için analitik veriler.	116
Tablo 3.7. PANI, P3MT, PDAB, P3MT / PDAB, PANI / P3MT - PDAB filmleri ve kaplanmamış Pt elektrot üzerinden hidrokinon tayini için analitik veriler.....	118
Tablo 3.8. PANI, P3MT, PDAB, P3MT / PDAB, PANI / P3MT - PDAB filmleri ve kaplanmamış Pt elektrot üzerinden epinefrin tayini için analitik veriler.....	120
Tablo 3.9. PANI, P3MT, P3MT / PDAB, PANI / P3MT - PDAB filmleri ve kaplanmamış Pt elektrot üzerinden dopamin tayini için analitik veriler.	122
Tablo 3.10. PANI / P3MT - PDAB modifiye elektrot üzerinden 0.50 V da katekol için tekrarlanabilirlik deneylerinde elde edilen sonuçların güvenilirliği açısından değerlendirilmesi.	123
Tablo 3.11. PANI / P3MT - PDAB modifiye elektrot üzerinden 0.55 V da hidrokinon için tekrarlanabilirlik deneylerinde elde edilen sonuçların güvenilirliği açısından değerlendirilmesi.	124
Tablo 3.12. PANI / P3MT - PDAB modifiye elektrot üzerinden katekol için Rize İli Güneysu Nehir Suyunda katekol tayini	125
Tablo 3.13. PANI / P3MT - PDAB modifiye elektrot üzerinden hidrokinon için Rize İli Güneysu Nehir Suyunda hidrokinon tayini.....	125
Tablo 3.14. PANI / P3MT - PDAB modifiye elektrot üzerinden epinefrin için tekrarlanabilirlik deneylerinde elde edilen sonuçların güvenilirliği açısından değerlendirilmesi.	126
Tablo 3.15. PANI / P3MT - PDAB modifiye elektrot üzerinden dopamin için tekrarlanabilirlik deneylerinde elde edilen sonuçların güvenilirliği açısından değerlendirilmesi.	127
Tablo 3.16. PANI / P3MT - PDAB modifiye elektrot üzerinden epinefrin için serum örneğinde epinefrin tayini.....	128
Tablo 3.17. PANI / P3MT - PDAB modifiye elektrot üzerinden dopamin için serum örneğinde dopamin tayini	128

Tablo 3.18. Ferrosen türleri içeren PDAB kompozitlerindeki demirin AAS yöntemi ile elde edilen sonuçlar	134
Tablo 3.19. PDAB, PDAB - PVF ⁺ ClO ₄ ⁻ filmleri ve kaplanmamış Pt elektrot üzerinden katekol tayini için analitik veriler.	144
Tablo 3.20. PDAB, PDAB - PVF ⁺ ClO ₄ ⁻ filmleri ve kaplanmamış Pt elektrot üzerinden hidrokinon tayini için analitik veriler.	147
Tablo 3.21. PDAB, PDAB - PVF ⁺ ClO ₄ ⁻ filmleri ve kaplanmamış Pt üzerinden dopamin tayini için analitik veriler.	148
Tablo 4.1. Literatürde fenolik bileşiklerin tayini için yöntem, kullanılan modifiye elektrot ve analitik veriler.	152

SEMBOLLER ve KISALTMALAR

A	: Elektrot alanı (cm ²),
AAS	: Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi
AC	: Alternatif akım
AIBN	: 2,2'-Azobis (2-Metilpropionitril)
BSS	: Bağlı Standart Sapma
C	: Çözeltinin Analitik Derişimi (mol/L),
C _{ind}	: İndirgenmiş Türlerin Derişimi
CNT	: Karbon Nanotüp
CPE	: Karbon Pasta Elektrot
CV	: Dönüşümlü Voltametri
C _{yük}	: Yükseltgenmiş Türlerin Derişimi,
D	: Difüzyon Katsayısı (cm ² /s),
DAB	: 3,3'-diaminobenzidin
DC	: Doğru Akım
DCT	: Difüzyonla Yük Transferi
De	: Elektron Difüzyonu
DKE	: Doygun Kalomel Elektrot
DMSO	: Dimetil Sülfoksit
E _{pa}	: Anodik Pik Potansiyeli
E _{pk}	: Katotik Pik Potansiyeli
EDS	: Enerji Dağılımlı X-Ray spektroskopisi
EPA	: Çevre Koruma Ajansı
ET	: Elektron Transferi
F	: Faraday Sabiti
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi
GCE	: Camsı Karbon Elektrot
HOMO	: En Yüksek Dolu Molekül Orbitali
HRP	: Horseradish Peroksidaz
I _a	: Anodik Pik Akımı
I _k	: Katotik Pik Akımı

ITO	: İndiyum Kalay Oksit
k	: Randles-Sevcik Sabiti
L-Dopa	: Dihidroksifenilalanin
LED	: Işık Yayan Diyot
LOD	: Gözlenebilme Sınırı
LOQ	: Alt tayin sınırı
LUMO	: En Düşük Boş Molekül Orbitali
n	: Elektrot tepkimesinde aktarılan elektron sayısı
3MT	: 3-Metil Tiyofen
P3MT	: Poli(3-Metiltiyofen)
PA	: Poliasaetilen
PANI	: Polianilin
PDAB	: Poli(3,3'-diaminobenzidin)
PEDOT	: Poli(3,4-etilendioksitiyofen)
Ppy	: Polipirol
Pth	: Politiyofen
PVF	: Poli (Vinilferrosen)
PVF ⁺ ClO ₄ ⁻	: Poli (Vinilferrosenyum) Perklorat
R ²	: Regresyon Katsayısı
R _{SE}	: Kendiliğinden Değişme Hızı
s	: Standart Sapma
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TBAP	: Tetrabutiamonyumperklorat
Q	: Aktarılan Elektrik Yüğü
UV-Vis	: Ultraviyole ve Görünür Bölge Absorpsiyon Spektroskopisi
v	: Potansiyel Tarama Hızı (Volt/s)
W	: Yükseltgenen veya İndirgenen Madde Ağırlığı
δ	: Difüzyon Tabakasının Kalınlığı

1. GENEL BİLGİLER

Polimerler yirminci yüzyılda önemli bir malzeme olarak ortaya çıkmıştır. Çok sayıda aynı veya farklı monomer gruplarının birleşmesi ile oluşan polimerler doğal, sentetik ve yarı sentetik olmak üzere üç gruba ayrılır. Kağıdın hammaddesi olan selüloz, patates ve buğdayda bulunan nişasta, vücudumuzda çeşitli görevler üstlenen protein ve enzimler doğal polimerler olarak adlandırılır. Bunun yanında sentetik polimerler son yıllarda pek çok uygulama alanı bulmuştur. En basit sentetik polimer polietilendir. Bunun yanı sıra epoksi reçineler, poliesterler gibi kaplamalardan yapışkanlara, uçak ve otomobil sanayii gibi pek çok alanda kullanılan polimerler bulunmaktadır. Yarı sentetik polimerler ise doğal polimerlerin modifikasyonu ile elde edilirler. Polimer yapısı tek bir monomer biriminden oluşuyorsa bu tür polimerler homopolimer olarak adlandırılırlar. Eğer polimer zinciri içerisinde iki veya daha fazla monomer birimi bulunuyorsa bu tür polimerlere ise kopolimer denilmektedir. Kopolimerler, polimerin birtakım özelliklerini değiştirebilir veya polimere farklı özellikler katabilirler.

Günümüzde polimerler, optik, elektronik ve enerji depolama gibi daha aktif materyallerde kullanılmaktadır. Bu gelişim iletken polimerlerin keşfi ve bu konudaki çalışmalar ile başlamıştır. İlk iletken polimer 1970'li yıllarda sentezlenmiştir (Shirakawa vd., 1977). Elektronik iletken polimerler, elektrokimyasal davranışları yönünden çeşitli özelliklere sahiptirler ve bu yüzden elektrokimyasal potansiyellerinin bir fonksiyonu olarak özellikleri değiştirilebilen aktif malzemelerdir. Bilim insanları tarafından bu yeni sınıf materyallerin potansiyel etkisi ve önemi, Shirakawa vd.'nin poliasetileni sentezleyerek katkılama yoluyla iletkenliğinin büyük ölçüde arttığını belirlemesi ile fark edilmiştir (Freund ve Deore, 2007).

Kimyasal, fiziksel ve iletken özelliklerinden dolayı politiyofen, polipirol, polianilin, poliparafenilen gibi iletken polimerler ve bunların birlikte kullanılması ile elde edilen kopolimerler, kimya, fizik, optik ve biyomedikal alanda önemli uygulamalara sahiptir. İletken polimerler, yüksek elektronik özellikleri ve mekanik dayanıklılıklarından dolayı son yıllarda elektroanalitik uygulamalarda etkili çalışma alanı oluşturmuşlardır (Malhotra vd., 2006). İletken polimerler çevresel ve biyolojik öneme sahip organik moleküllerin analizinde iyi bir elektrot malzemesi olarak kullanılmaktadır ve moleküllerin elektroyükseltgenmelerine karşı iyi bir elektrokatalitik etki gösterebilirler. İletken polimerlerle modifiye elektrot hazırlanmasında; yüksek

hassasiyet, basitlik, cevap alabilme süresinin hızlı olması ve düşük maliyet gibi bazı üstünlüklerinden dolayı elektrokimyasal metotlar oldukça ilgi çekmektedir.

İletken polimerler kimyasal ve elektrokimyasal olarak kolayca hazırlanabilirler (Adhikari ve Majumdar, 2004) ve gaz sensör (Do vd., 2002; Xie vd., 2002; Toniolo vd., 2012), iyon seçici sensör (Toniolo vd., 2001; Gutiérrez vd., 2004) ve biyosensör (Gülce vd., 2002; Nasri ve Shams, 2013) uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Polianilin, elektriksel, optik özellikleri ve çevresel kararlılığından dolayı analitik tayinlerde yaygın olarak kullanılan iletken polimerdir. Anilinin, o-aminofenol (Mu, 2004), m-fenilendiamin (Mazeikiene ve Malinauskas, 1998) ve tiyofen (Udum vd., 2005) monomeri ile kopolimerizasyon çalışmalarına ilişkin çalışmalar mevcuttur. Ayrıca anilin ve polivinilferrosen içeren kompozit film ile amperometrik hidrokinon tayini (Kavanoz ve Pekmez, 2012) ve glukoz sensörü (Karyakina vd., 1994) ile ilgili bazı çalışmalar yapılmıştır.

Yaygın olarak kullanılan bir diğer iletken polimer olan Poli(3-metil tiyofen) (P3MT), 3-metil tiyofen (3MT) monomerinin farklı elektrot materyalleri üzerinde elektrokimyasal yükseltgenmesi ile doğrudan hazırlanabilir. Daha önceki çalışmalarda HClO₄ sulu çözeltisinde (Bazzaoui vd., 1994), asetonitril (Sato vd., 1985) ve kloroform (Kamat vd., 2011) gibi farklı çözelti ortamlarında P3MT'nin elektropolimerizasyonu bildirilmiştir. Ayrıca P3MT'in, katekolaminler (Atta ve El-Kady, 2009; Atta ve El-Kady, 2010) ve fenolik bileşikler (Nyholm, 2005; Sun vd., 2011) üzerinde katalitik etki gösterdiğine yönelik çalışmalar mevcuttur.

3,3'-diaminobenzidin (DAB) gibi poliamin grubu içeren organik bileşikler, modifiye elektrot hazırlamada kullanılabilirler. Poli(3,3'-diaminobenzidin) (PDAB) kaplı modifiye elektrot, etanol çözücüsünde (Nateghi vd., 2005) ve asidik çözelti ortamında sentezlenmiş ve Se(IV) (Breyer ve Gilbert, 1987; Cai ve Khoo, 1994), Te(IV) (Khoo ve Ye, 2002) gibi bazı metallerin tayinlerinde kullanılmıştır.

Ferrosen tersinir bir elektron aktarımıyla kolaylıkla ferrosenyum katyonuna yükseltgenebilen bir gruptur. Ferrosen türevi olan vinilferrosenin kimyasal polimerizasyonu ile elde edilen polivinilferrosenin, metal yüzeye modifiye edilerek bir redoks polimeri olan poli(vinilferrosenyum) katyonunun elde edilmesine yönelik çalışmalara rastlanılmaktadır. Pt yüzeye modifiye edilmiş bu redoks polimerinin elde edilmesine ve elektrokimyasal davranışına ait çalışmalar birkaç çalışmada bahsedilmiştir (Daum ve Murray, 1979; Peerce ve Bard, 1980). Elektroaktif olan bu film,

substrat ve reaktant arasında elektron transfer mediyatörü olarak rol oynar. Bu modifiye film, bazı katalitik çalışmalarda ve bazı substratların indirgenme ve yükseltgenmesine ait çalışmalarda başarılı bir şekilde kullanılmıştır. PVF³'nin elektrot yüzeyine elektroçöktürülmesi ile hazırlanan modifiye elektrodu (PVF⁺ClO₄⁻) ile antrasen ve türevlerinin elektroindirgenme (Gülce vd., 1994) ve yükseltgenmesinde (Gülce vd., 1994), metanolün yükseltgenmesinde (Akgül vd., 2012) katalitik etki gösterdiği bulunmuştur. Bu elektrot ile sulu ortamda I⁻, SCN⁻ ve CN⁻ iyonlarının elektrokimyasal cevabı incelenmiştir (Gülce vd., 1995). Ayrıca polivinilferrosenyum elektroduna enzim tutuklanması ile glukoz tayini (Gülce vd., 1995), sükröz tayini (Gülce vd., 1995), alkol tayini (Gülce vd., 2002), galaktoz tayini (Gülce vd., 2002), kolin tayini (Gülce vd., 2003) ve amperometrik kolin ve asetilkolin tayini (Sen vd., 2004) gibi biyosensör uygulamaları yapılmıştır. Buna ilaveten Au ve Pt nanopartikülleri biriktirilmesi ile nanopartikül içeren polivinilferrosenyum elektroduna enzim tutuklanması ile amperometrik ksantin tayini yapılmıştır (Baş vd., 2011; Baş vd., 2011). Ayrıca polivinilferrosenyum - anilin kompozit film ile modifiye edilmiş Pt elektrot ile amperometrik hidrokinon tayini (Kavanoz ve Pekmez, 2012) gerçekleştirilmiştir.

Günümüzde molekül ve elementlerin eser miktarda tayini ve bunların buldukları ortamdaki kimyasal türünün tanımlanması önem kazanmaktadır. Bu nedenle giderek daha küçük derişimlerin, doğru ve duyarlı tayini için yeni analitik yöntemler geliştirmeye yönelik çalışmalar yürütülmektedir. Bu tür analizlerde doğruluğu arttırmak, ölçüm öncesi işlemlerde çabukluk sağlamak ve insan kaynaklı hataları azaltıp rutinleşmeye yönelik yeni elektroanalitik yöntemler üzerinde çalışmalar yoğun olarak sürmektedir. Bu alanda iletken polimerlerle modifiye edilmiş elektrotlar büyük bir alternatif oluşturmaktadır.

Katekolamin türlerinden dopamin ve epinefrin vücudumuzda nörotransmitter veya hormon olarak görev almaktadırlar. Sinir sisteminde bu türler çeşitli nörobiyolojik ve fizyolojik süreçlerde (hafıza, motivasyon ve depresyon) regülatör görevi görürler (Fuller ve Lu, 2008). Parkinson, şizofreni ve hipertansiyon gibi bazı önemli hastalıklar katekolamin türlerinin vücut sıvılarındaki (serum, idrar) derişimini etkiler. Bu türlerin vücuttaki seviyelerindeki en küçük bir değişim bile hayati öneme sahiptir. Katekolamin türlerinin tayininde spektroskopik (Nagaraja vd., 1998; Sorouraddin vd., 1998), kromatografik (De Jong vd., 1983; Wang vd., 2007) ve elektroanalitik yöntemler (Liu vd., 2012; Mashhadizadeh vd., 2012; Oztekin vd., 2012) ön plana çıkmaktadır.

Bu çalışmada, asetonitril ve metilenklorür ortamlarında poli(3,3'-diaminobenzidin) (PDAB) homopolimerleri ve bu polimeri içeren kopolimer ve kompozit filmleri Pt elektrot üzerine hem potansiyostatik hemde potansiyodinamik olarak sentezlemek için optimum koşullar belirlendi. Metilenklorür ortamında PDAB'ın hem potansiyostatik ve hem de potansiyodinamik sentezi, ayrıca anilin (ANI) ve 3MT monomerleri kullanılarak PANI / P3MT - PDAB kopolimer sentezi ilk kez gerçekleştirildi. Ferrosen, vinilferrosen ve polivinilferrosen (PVF) içeren PDAB kompozit filmlerinin (PDAB - Ferrosen, PDAB - vinilferrosen, PDAB / PVF⁺ClO₄⁻) hem tabaka tabaka hem de aynı anda sentezi, potansiyostatik ve potansiyodinamik yöntemler kullanılarak ilk kez gerçekleştirildi.

Optimum koşullarda elde edilen homopolimer, kopolimer ve kompozit filmlerin karakterizasyonu dönüşümlü voltametri, FT-IR, UV-vis, AAS, SEM ve EDS yöntemleri kullanılarak yapıldı. Bu filmlerin sulu ortamdaki elektrokimyasal davranışları, pH'ı 2.0, 3.0, 4.0, 5.0 ve 6.5 olan NaHSO₄ / Na₂SO₄ çözeltilerinde dönüşümlü voltametri ile incelendi. Elde edilen filmler ile çevreye zararlı bazı fenolik bileşiklerin (katekol, hidrokinon) ve ilaç etken maddesi olarak kullanılan bazı katekolamin türlerinin (dopamin, epinefrin) pH 2.0 çözelti ortamında dönüşümlü voltametri yöntemi ile davranışları incelendi ve bu bileşiklerinin tayini için optimum koşullar belirlendi. Filmler üzerinden bu bileşiklerin amperometrik I-t yöntemi ile tayini gerçekleştirildi ve analitik parametreler belirlendi. Hazırlanan filmler kullanılarak fenolik bileşikler ile kirlenmiş nehir suyundan fenolik bileşiklerin ve serum örneklerindeki katekolamin türlerinin tayini gerçekleştirilerek yüzde geri kazanım değerleri hesaplandı.

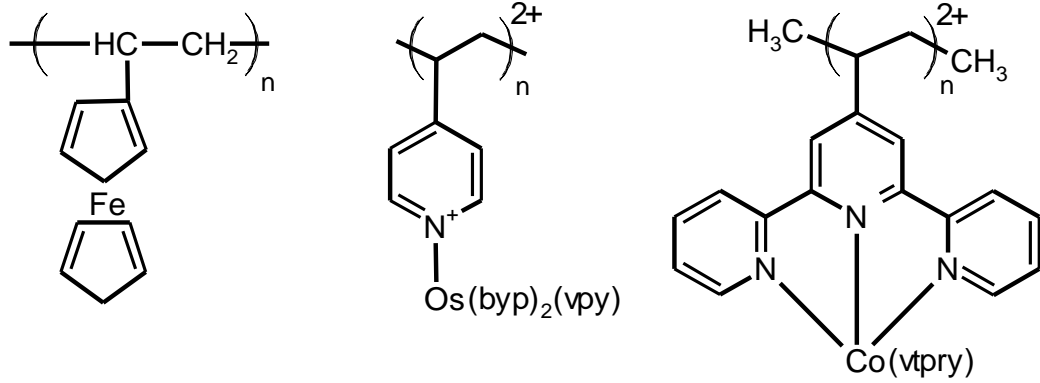
1.1. Elektroaktif Polimerlerin Sınıflandırılması

1.1.1. Redoks Polimerler

Elektrokimyasal aktif polimerler, yük taşıma sistemine dayalı olarak birkaç kategoride sınıflandırılabilir. Bunlardan iki ana kategori elektronik iletken polimerler ve iyonik iletken polimerlerdir. Elektronik iletken polimerler de kendi arasında redoks polimerler ve elektriksel iletken polimerler olarak ikiye ayrılır (Inzelt, 2012).

Redoks polimerler, yükseltgenebilme veya indirgenebilme özelliği olan elektrostatik lokalize redoks bölgeleri içeren iletken polimer çeşididir (Yu vd., 2005). Konjuge iletken polimerlerde elektrokimyasal süreçler moleküldeki bağların yeniden

düzenlenmesine neden olurken redoks polimerlerde iletkenlik lokalize redoks bölgelerden kaynaklanmaktadır. Bir redoks polimer, elektroaktif olan veya olmayan bir polimer omurgasına kovalent bağlı bir redoks aktif geçiş metali içerir. Şekil 1.1’de birkaç redoks polimer örneği gösterilmektedir.



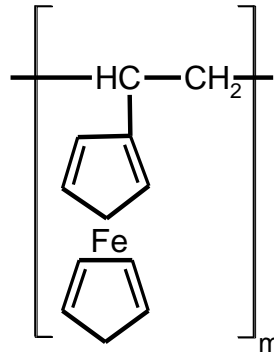
Şekil 1.1. Bazı redoks polimerlerin yapısı

Redoks polimerlere olan ilgi, modifiye elektrotlardaki uygulanabilirliğinin fark edilmesi ile artmıştır. Redoks polimer ile kaplanmış modifiye elektrot hazırlamadaki asıl amaç yüksek katalitik etki gösteren yeni elektrot materyallerinin geliştirilmesidir. Çalışmaların çoğunu kendisi inert olan fakat elektroaktif metal bölgeler için destek görevi gören polimerler oluşturmaktadır. Elektrokatalizör bölgeler, elektrot ile substrat arasında gerçekleşen elektron transferini kolaylaştırıcı bir mediatör görevi görürler.

Polimerlerle modifiye edilmiş elektrot matriksine, elektrokatalitik özellikli geçiş metali türlerinin yerleştirilmesi; elektrodun; kimyasal, elektrokimyasal, optiksel ve immobilize molekül özelliklerinin istenilen yönde geliştirilmesini hedefler. Bunlara ek olarak;

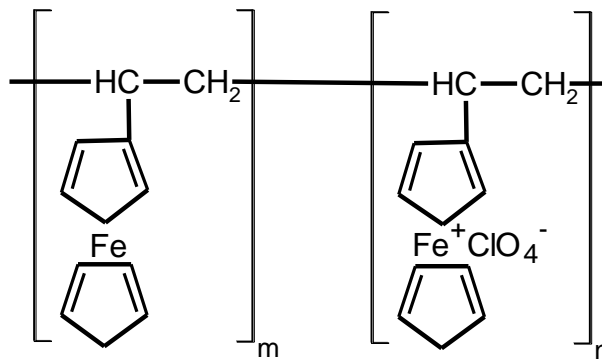
- Uygulanan potansiyel ve akım yardımı ile reaksiyon hızını kontrol edilebilme,
- Elektrokatalitik bölgelerin elektroda yakın olması,
- Az bir materyal miktarı ile yüksek konsantrasyonlu aktif merkezler oluşturma,
- Polimerdeki diğer katalitik bölgelerin yakınlığından kaynaklanan kümülatif etkisi,
- Katalizörün substrat ortamından kolay ayrılabilmesi gibi avantajlar sayılabilir (Kavanoz, 2009).

Ferrosen ve türevleri redoks polimer elde etmek için oldukça yaygın kullanılan bir bileşiklerdir. Ferrosen tersinir bir elektron aktarımıyla kolaylıkla ferrosenyum (PVF^+) kationuna yükseltgenebilen bir gruptur (Gülce, 1993). Ferrosen türevi olan vinil ferrosenin kimyasal polimerizasyonu ile elde edilen polivinil ferrosen (PVF) (Şekil 1.2); yüksek kararlılığı, redoks özelliği ve çeşitli metotlar kullanılarak ince film biriktirilmesinin kolaylığından dolayı uzun zamandır kullanılan redoks polimeridir (Yu vd., 2005).



Şekil 1.2. Nötral PVF'nin kimyasal yapısı

PVF metilen klorür çözeltilisinde yükseltgenerek daha düşük çözünürlüğe sahip PVF^+ formunu oluşturur. Bu şekilde elektrokimyasal olarak PVF^+ ile modifiye elektrotlar elde edilebilmektedir. Şekil 1.3, elektrokimyasal olarak katkılanmış PVF'nin yapısını göstermektedir.



Şekil 1.3. Elektrokimyasal olarak katkılanmış PVF'nin yapısı (Gülce, 1993)

1.1.1.1. Redoks Polimerlerde İletkenlik

Redoks polimerleri, elektronik iletken polimerlerin aksine karakteristik olarak dar bir potansiyel aralığında iletkenlik gösterirler. Bu iletkenlik, polimer film üzerinde

indirgenen ve yükseltgenen türlerin derişimlerinin eşit olması durumunda, redoks merkezlerin formal potansiyel değerlerinde maksimum olur.

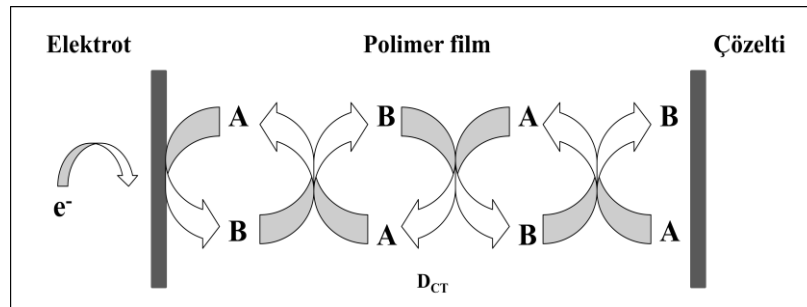
Polimerin redoks bölgeleri ile elektrot arasındaki yük transferinin anlaşılması, önemli bir konudur. Kaufman vd., redoks polimerlerdeki iletkenliğin komşu redoks grupları arasında kendiliğinden gerçekleşen bir seri elektron atlama ile oluştuğunu belirtmişlerdir. Kendiliğinden değişme hızı (R_{SE}) ile elektron transfer işlemi (ET) arasındaki bağıntı Eşitlik 1.1’de gösterildiği gibidir (Kaufman ve Engler, 1979; Kaufman vd., 1980).

$$R_{SE} = k_{ET} \cdot C_{yük} \cdot C_{ind} \quad (1.1)$$

($C_{yük}$: yükseltgenmiş türlerin derişimi, C_{ind} : indirgenmiş türlerin derişimi)

Polimer filmde bütün redoks türlerinin derişimi $C_{top} = C_{yük} + C_{ind}$ şeklinde sabitlendiğinde kendiliğinden gerçekleşen değişimin hızı, indirgenen ve yükseltgenen türlerin derişimlerinin birbirine eşit olduğu şartlarda ($C_{yük}=C_{ind}$) maksimum olur. Bundan dolayı maksimum iletkenliğe E^0 değerinde ulaşılır.

İletkenliğe sebep olan ve film tabakası boyunca gerçekleşen kendiliğinden değişim serisi Şekil 1.4’te verilmiştir.



Şekil 1.4. Bir redoks polimer filmi boyunca yarı difüzyon kontrollü yük transferi aracılığı ile yük yayılması (D_{CT} =difüzyonla yük transferi)

Şekil 1.4’te gösterilen yük transferinde iletkenliği sağlayan iki temel olay vardır. Bunlardan ilki redoks bölgesinin 1 nm gibi oldukça yakınında gerçekleşen elektrot polimer ara yüzeyine yapılan yük transferidir. Bu olay yük transferinin gerçekleştiği yüzeyler arasında bir potansiyel farkı oluşturur ve Buttler-Volmer kinetiğine uyar. İkinci olay ise yüzeyler arasındaki derişim farkı tarafından yönlendirilen ve difüzyon kontrollü davranış ile belirlenen film tabakalarına yükün dağılmasıdır.

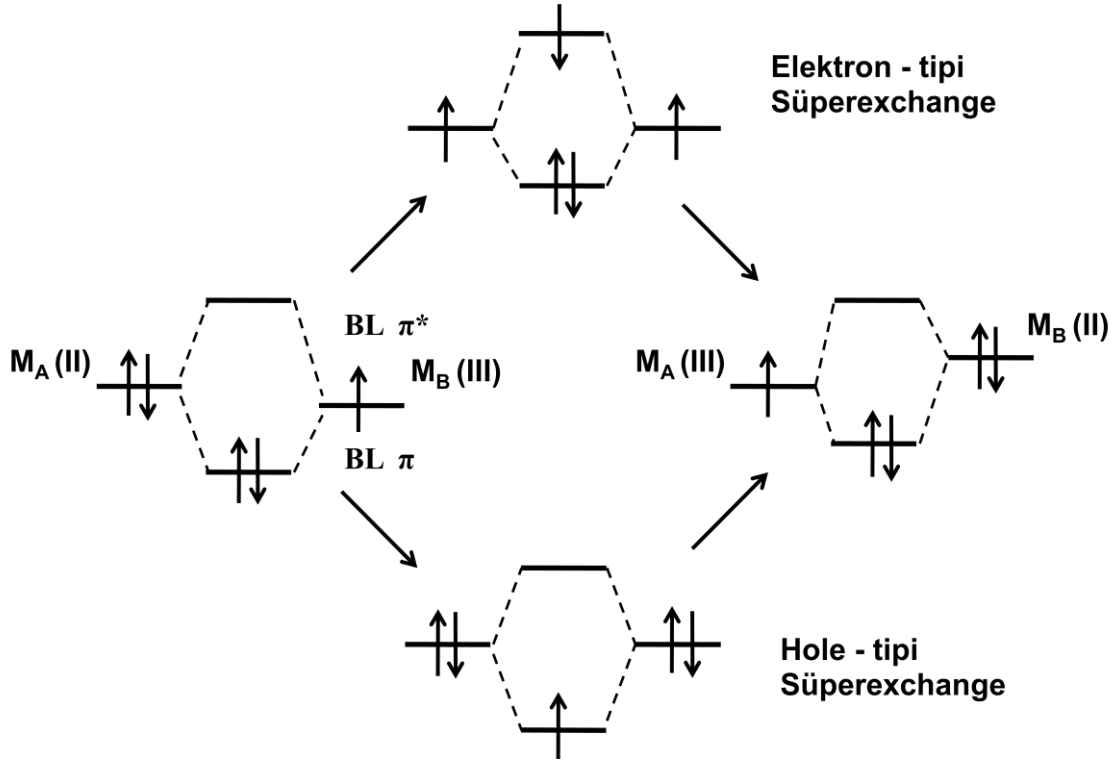
Film boyunca elektronötraliyenin sağlanması gerektiğinden, polimerle modifiye edilmiş elektrot yüzeyinde bir yükün oluşması ve bu yükün polimer boyunca hareketi aynı zamanda sisteme karşıt bir yükün girişi ve bu yükün de polimer boyunca hareketi ile sağlanmaktadır. Bu durum elektroaktif polimerlerin hem elektronik hem de iyonik iletkenliğe sahip karma iletken olmalarını anlamada önemlidir. Çoğu zaman yük transfer difüzyonu (D_{CT}) tamamen elektron difüzyonu (D_e) olarak yorumlandığından iyonik katkı göz ardı edilebilir. Ancak bu varsayım her zaman geçerli değildir çünkü bazı durumlarda elektron atlama olayının kinetiği, karşıt anyon veya katyonun doğası tarafından ciddi şekilde etkilenebilmektedir. Tam karakterizasyon çalışmalarında çalışılan türün iyonik ve elektronik iletkenliklerinin her ikisi de dikkate alınmalıdır (Kavanoz, 2009).

Elektronik iletken polimerlerdeki delokalize elektronik yapı boyunca elektron taşıma hızı, redoks polimerlerindeki elektron değişim hızına göre oldukça yüksektir. Bundan dolayı elektronik iletken polimerler ve redoks polimerlerinin her ikisini içeren hibrit yapıya sahip polimerler oldukça dikkat çekici bulunmaktadır. Bu tür kombine polimerlerde elektronik iletken polimerler, elektron taşınmasında elektron transfer kanalı gibi düşünülebilir.

Metal-ligand arasında hibritleşmelerin meydana geldiği sistemlerden olan iki çekirdekli komplekslerde konjuge köprü ligandları kendiliğinden dönüşüm türü elektron transfer olayını kolaylaştırır. Kompleksler arasındaki bu kolaylaştırma etkisi, köprü çiftlerin oluşturduğu sistemin iletkenliğini ve etkileşimleri artırır. Konjuge köprü ligandları, metal atomlarının metal-metal etkileşimlerini etkileyecek şekilde komşu yapıdaki π segmentleri boyunca etkileşim kurmalarına olanak sağladıklarından iletkenlik yönünden avantajlıdırlar. Bu durum konjuge ligandlar tarafından bağlanmış iki merkezli Ru(II) komplekslerinde fark edilmiştir (Kaim ve Kasack, 1990). Benzimidazol ve benzothiazol tabanlı ligandlar ile köprülenen Ru(II) kompleks serisinde süper transfer mekanizmasının rol aldığına inanılmaktadır. Bu olayda Şekil 1.5'te gösterildiği gibi iki mekanizma mümkündür:

- Hole-tipi superexchange mekanizmasında elektronun, köprü ligandının HOMO'sundan M(III)'ün enerji seviyesine uyarılması ve metal ile indirgenmiş formun her ikisi ile simetrik geçiş hali oluşturur. Köprü ligandının HOMO'sundan çıkan elektron metalin değerlik değişimine sebep olacak şekilde diğer metalin elektronu ile yer değiştirir.

- Diğer yöntemin tersine, elektron-tipi superexchange mekanizması, metal ile yükseltgenmiş form arasında simetrik geçiş hali oluşturacak şekilde M(II) bölgesinden köprü ligandının LUMO'suna elektron geçişini içerir.



Şekil 1.5. Ru(II) komplekslerinde superexchange mekanizması. BL=köprü ligand (Cameron, 2000)

Değişim, karşıt M(III) gruplarına elektron aktarılması ile tamamlanır. Tercih edilen yol ve hangisinin istemli ve kolay şekilde gerçekleşeceği metalin d orbitalleri ile köprü ligantlarının π ile π^* orbitallerinin bağıl enerjilerine bağlıdır. Metalin d orbitali ile köprü ligandının π orbitali arasında gerçekleşen hibritleşme hole-tipi superexchange mekanizmasını oluştururken, metalin d orbitali ile köprü ligandının π^* orbitali arasında gerçekleşen hibritleşme sonucunda ise elektron-tipi süperexchange mekanizmasını oluşur. Her iki mekanizmada da değerlik sisteminin kararlılığını artıran değerlik değişimi gerçekleşir (Cameron, 2000).

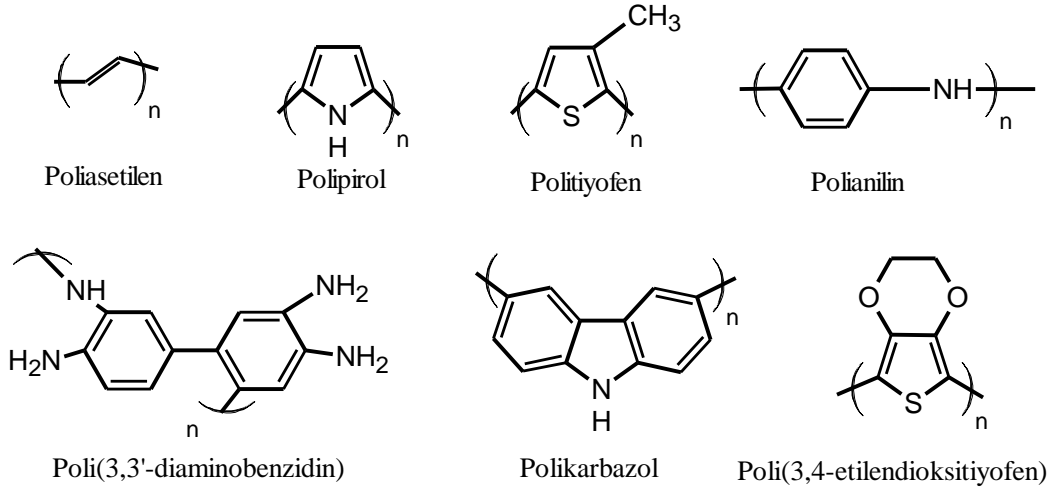
1.1.2. İletken Polimerler

Çoğu iletken polimer, iletkenlikleri keşfedilmeden önce yalıtkan olarak düşünülüyordu. Bazılarının iletken formları bilinmesine rağmen, tam olarak karakterize

edilememiştir (Chandrasekhar, 1999). Metaller, elektriksel iletkenliği yüksek, üstün mekaniksel özelliklere sahip madde grubunu oluşturur. Ancak metaller polimerlerden ağırdırlar; pahalıdırlar ve polimer gibi şekillendirilmezler. Korozyon, metaller için bir başka sorundur. Metallerin elektriksel iletkenlik ve mekaniksel özelliklerini polimerin özellikleriyle birleştirerek tek bir malzemede toplayabilmek her zaman ilgi çeken bir araştırma noktası olmuştur. Bu amaçla yapılan ilk yaklaşımlar polimerlerin uygun iletken maddelerle karışımlarının hazırlanmasına yöneliktir.

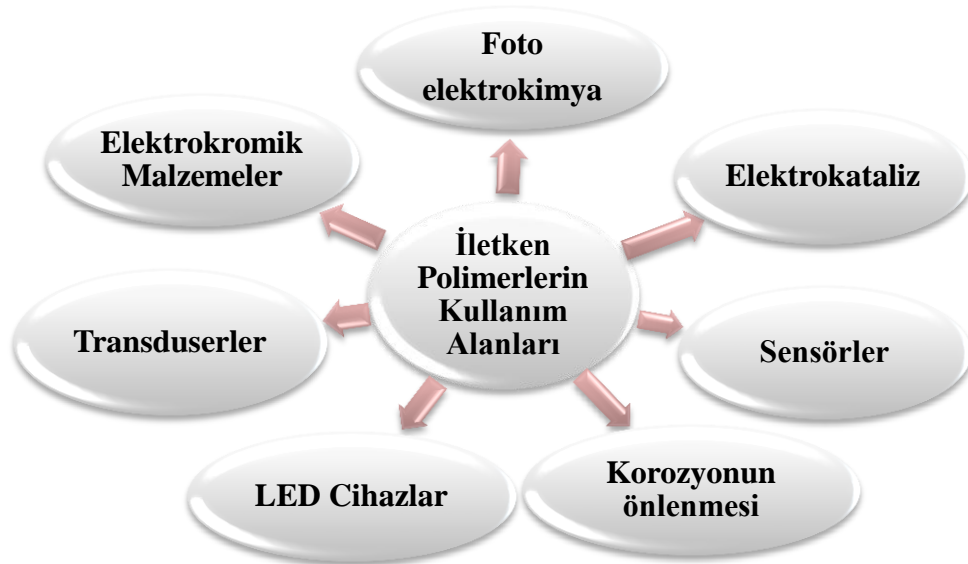
Doğal ve inorganik maddelerin yerine polimerlerin kullanılması gün geçtikçe yaygınlaşmaktadır. Polimerlerin hafifliği, kolay işlenebilirliği ve mekanik özellikleri, bunların kullanım alanlarını daha da artırmaktadır. Son zamanlara kadar yalıtkan malzeme olarak kullanılan polimerler, 1973 yılında poliasetilen filminin bazı maddelerle katkılanarak metalik özellik gösterdiğinin belirlenmesi ile iletken malzeme olarak kullanılabilirdiği düşünülmüştür. 1979 yılında polipirol ve polifenilen gibi polimerlerin sentezlenmesi ile pirol, tiyofen, benzen ve anilin gibi monomerlerin elektrokimyasal olarak polimerleştirilmesi ile ilgili çalışmalar başlatılmıştır. Bu monomerlerin elektrot üzerinde yükseltgenmesiyle oluşan ve polipirol, politiyofen ve polianilin adını alan bu polimerler, iletkenlik özelliklerinden dolayı sentetik metal veya organik metal olarak adlandırılmaktadır. İletken polimerler elektroaktif özelliğe sahip olmaları, çevreye karşı dayanıklı olmaları, kolayca hazırlanabilmeleri ve geniş uygulama alanları bulabilmeleri nedeni ile oldukça ilgi çeken malzemelerdir.

Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid ve Hideki Shirakawa iletken polimerlerin keşfi ve geliştirme çalışmaları ile 2000 yılında Kimya alanında Nobel ödülü aldılar. Shirakawa vd. (2000) yaptıkları çalışmada poliasetilen filmlerinin; klor, brom ve iyot buharlarıyla reaksiyonu sonucu, bu filmlerin iletkenliğinin 10^9 kat arttığını ve poliasetilenin neredeyse bir metal gibi iletken olabileceğini göstermişlerdir. Bu çalışmadan sonra iletken polimerler ile ilgili çalışmalar büyük bir hızla devam etmiştir. Bugüne kadar onlarca monomer ve ayrıca bu monomerlerin türevleriyle birlikte 100'e yakın iletken polimer sentezlenmiştir. Şekil 1.6'de bazı iletken polimerlerin yapısı gösterilmiştir.



Şekil 1.6. Bazı iletken polimerlerin yapısı

İletken polimerler diğer polimerlere (plastik) göre iletkenlik bakımından farklılık göstermekte ve yapılan işlemlerle metallerin iletkenliğine yakın bir iletkenliğe sahip olmaktadır. Ayrıca hafifliği, düşük maliyeti, şekil verilebilme özelliği ve diğer fiziksel özellikler bakımından ise metallere göre daha avantajlıdır. İletken polimerlerin bu özellikleri onların geniş bir uygulama alanına sahip olmasını sağlamaktadır. İletken polimerlerin; doldurulabilen piller, foto-elektrokimyasal hücreler, güneş pilleri, katı hal devreleri, elektro-optik devreler, sensörler, elektrokataliz ve kaplama malzemeleri gibi birçok uygulama alanı vardır (Şekil 1.7).



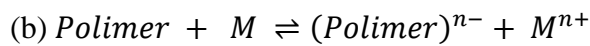
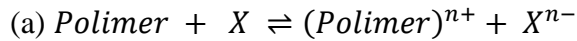
Şekil 1.7. İletken polimerlerin kullanım alanları

1.1.2.1. İletken Polimerlerin Yapısı

İletken polimerlerin temel özelliklerinden birisi polimer zinciri boyunca konjuge çift bağlara sahip olmasıdır. Konjugasyonda karbon atomları arasındaki bağlar birbiri ardınca tek ve çift bağlar şeklinde dizilmektedir. Polimer zinciri boyunca yük, konjuge elektron çiftleri tarafından taşınmaktadır. Bu durum, polimerlerin iletken olmasını sağlamaktadır. Bundan dolayı monomerlerin polimer yapısında aromatik veya karbon-karbon çift bağa sahip olması gerekmektedir (Berets ve Smith, 1968). Fakat konjugasyon tek başına polimerlerin iletkenliğini açıklamada yeterli değildir.

Polimerlerin istenilen düzeyde iletkenliğe sahip olmaları katkılama (doping) işlemi ile sağlanabilir. Katkılama işleminde, polimerden elektron kopararak veya polimere elektron verilerek eksi veya artı yüklerin oluşması sağlanır. İletken polimerin yükseltgenmesi yani değerlik bandından elektron uzaklaşması, polimerde birkaç monomer birimi üzerinde delokalize pozitif yüklerin oluşmasına neden olur. Oluşan bu yüklerin nötralize etmek için, karşıt anyon, çözüldüden polimer üzerindeki delokalize yüklü bölgelere doğru hareket eder. İletken polimerin indirgenmesinde ise, polimerde negatif yükler oluşur ve oluşan bu yükleri nötralize etmek için, katyon, çözüldüden polimere doğru hareket eder (Chandrasekhar, 1999). İletken polimerlerin yükseltgenmesi sonucu anyonların veya indirgenmesi sonucu katyonların polimer yapısına girmesi katkılama (doping), anyonlar ve katyonlar ise karşıt anyon (dopant) olarak adlandırılır.

Katkılama işlemi aşağıdaki şemada gösterildiği gibi özetlenebilir (Bakhshi ve Bhalla, 2004).

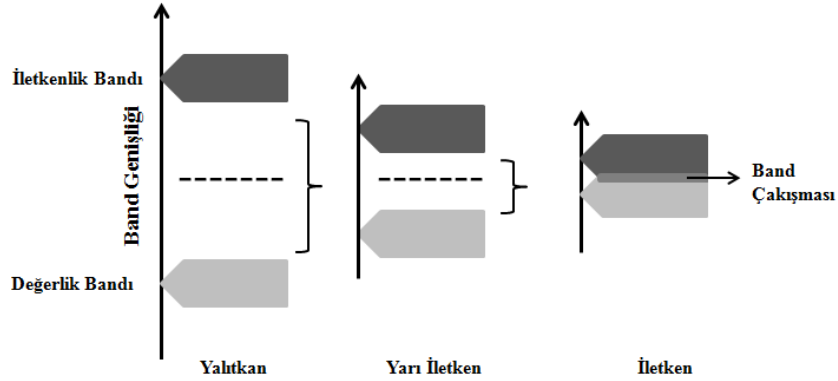


Burada (a) reaksiyonu yükseltgenmeye karşılık olarak p tipi katkılama sürecini, (b) reaksiyonu ise indirgenmeye karşılık olarak n tipi katkılama sürecini göstermektedir. p tipi katkılamada X yerine I₂, Br₂, AsF₅; n tipi katkılamada M yerine ise Na, Li gibi maddeler kullanılabilir.

1.1.2.2. İletken Polimerlerde İletkenlik

Herhangi bir malzemenin elektronik özellikleri onun elektronik yapısı ile belirlenir. Malzemenin elektronik yapısını açıklayan en makul teori bant teorisidir (Freund ve Deore, 2007). Kuantum mekaniği, bir atomun elektronlarının belirli enerji seviyelerinde bulunabileceğini öngörür. Bununla birlikte atomun elektronik enerjileri değişebilir. Atomlar birbirlerine yakın olduklarında enerji seviyeleri bant formundadır. En yüksek dolu enerji seviyesi değerlik bandı, en düşük boş enerji seviyesi ise iletkenlik bandını oluşturur (Şekil 1.8). Malzemelerin elektriksel özellikleri bu iki bant arasındaki mesafeye (bant genişliği) ve bantların doluluk durumuna bağlıdır.

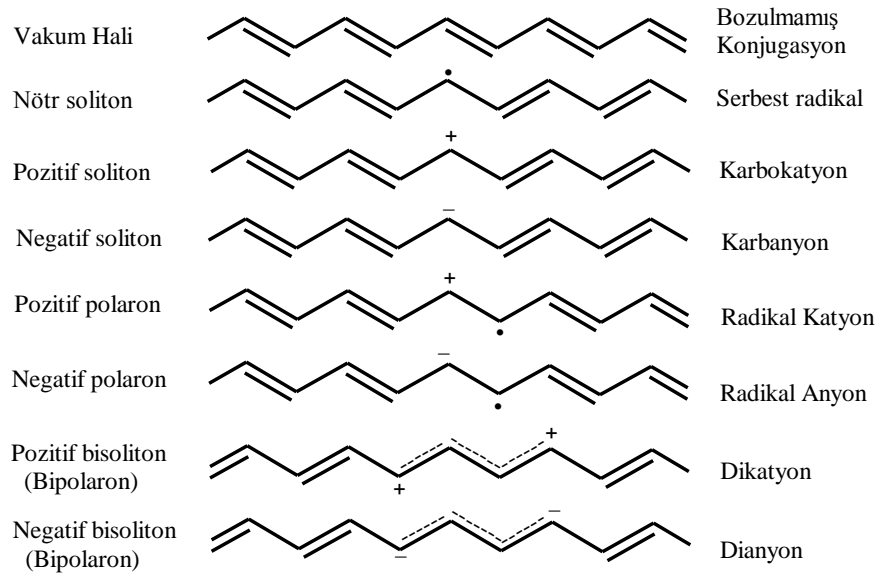
Malzemeler oda sıcaklığındaki iletkenlik özelliklerine göre yalıtkanlar, yarı iletkenler ve iletkenler olmak üzere üç grupta sınıflandırılırlar. Bantlar tamamen dolu veya boş olduğunda herhangi bir geçiş gözlenmez. Elektronların değerlik bandından iletkenlik bandına uyarılması iletkenliğe neden olmaktadır. Eğer bant genişliği yüksekse elektronları uyararak güçleşir ve bu mesafeye bağlı olarak malzeme yalıtkanlaşır. İletken malzemelerde ise değerlik bandı ile iletkenlik bandının birbiri ile çakışmasından dolayı herhangi bir bant genişliği gözlenmez ve bu tür malzemeler yüksek iletkenliğe sahiptir.



Şekil 1.8. Enerji bantlarına göre iletkenlik sınıflandırılması (Freund ve Deore, 2007)

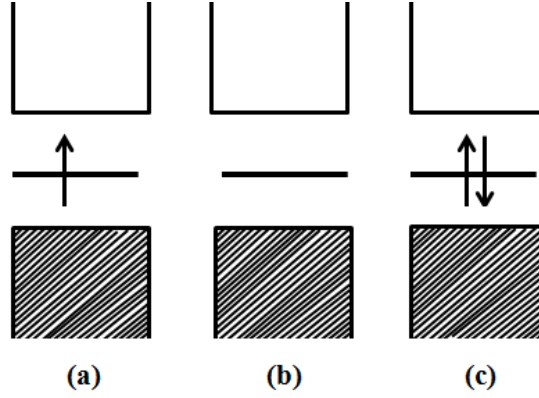
Yarı iletkenlerde açıklandığı gibi aynı mekanizma ile elektronlar iletilmediğinden dolayı iletken polimerlerde durum biraz farklıdır ve bu yüzden iletken polimerlerin elektronik özellikleri standart bant teorisi ile açıklanamaz. İletken polimerlerin elektronik iletkenliği katkılama yoluyla konjuge π sisteminde meydana gelen hareketli yük taşıyıcı merkezlerden kaynaklanmaktadır. İletken polimerlerde bu

durumu açıklamak için soliton, polaron ve bipolaron kavramları geliştirilmiştir (Freund ve Deore, 2007). Bu yapılar polimer zinciri boyunca bozulmalara neden olurlar. Bozulmuş ve bozulmamış konjuge yapılarının elektronik iletkenlikleri birbirlerinden farklıdır. Bozulmuş polimer zincirinde soliton en önemli ve baskın yük taşıyıcı türdür. Farklı spin-yük konfigürasyonuna sahip bu hata merkezleri Şekil 1.9'da poliasetilen yapısı üzerinde gösterilmiştir.



Şekil 1.9. Poliasetilen zinciri üzerinde soliton, polaron ve bipolaron yapıları (Kavanoz, 2009)

Şekil 1.9'da gösterildiği gibi polimer zinciri boyunca gözlenen radikal, pozitif veya negatif yük soliton olarak adlandırılır. Uzun zincirde, yük yoğunluğu (yükü solitonda) bir karbon üzerinde yerleşik değil birkaç karbon boyunca yayılmış durumdadır. Solitonun varlığı nötr solitonda yarı dolu, pozitif yüklü solitonda boş ve negatif yüklü solitonda eşleşmiş olarak bulunan orta boşlukta bir elektronik seviyenin ortaya çıkmasına neden olur (Şekil 1.10) (Bredas ve Street, 1985). Kimyasal olarak radikal iyon polaron olarak adlandırılır. Bipolaron ise, yük çifti olarak tanımlanır. Bu üç yapı polimere iletkenlik kazandırmaktadır. Yük sadece zincir boyunca değil aynı zamanda zincirden zincire aktarılabilir.



Şekil 1.10. (a) nötr (b) pozitif yüklü (c) negatif yüklü soliton içeren trans poliasetilen zinciri için bant yapısı (Bredas ve Street, 1985)

1.1.2.3. İletken Polimerlerin Polimerizasyonu

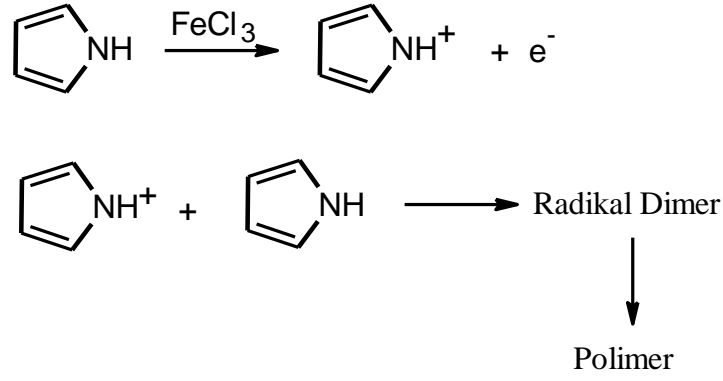
İletken polimerler, yaygın olarak elektrokimyasal ve kimyasal polimerizasyon yöntemi kullanılarak sentezlenirler. Bunun yanı sıra;

- ❖ Elektrokimyasal ve kimyasal yöntem birlikte kullanılarak,
- ❖ Polimer –metal kompleksleri'nin hazırlanması,
- ❖ Metatez polimerleşme yöntemi,
- ❖ Piroliz yoluyla polimerleşme,
- ❖ Fotokimyasal polimerleşme yöntemi,

gibi yöntemler de iletken polimer sentez yöntemleri olarak kullanılmaktadır.

a) Kimyasal Polimerizasyon

Bu yöntemde, monomer ve yükseltgen madde birlikte uygun bir çözücü ortamında çözülüp belirli sıcaklık değerlerinde polimerleşme gerçekleştirilir. Kimyasal polimerizasyonun ilk basamağı elektropolimerizasyonda olduğu gibi radikal katyon oluşumudur. Bu basamaktan sonra radikal – radikal bağlanması yerine radikal monomer bağlanması gerçekleşir (Şekil 1.11). Kimyasal polimerizasyonun ikinci önemli farkı başlangıçta çözünebilir ve işlenebilir polimerin sentezlenmesi ve daha sonra bunun kimyasal olarak katkılanarak iletkenlik kazandırılmasıdır. Kimyasal polimerizasyonda, amonyum peroksidisülfat, demir (III) iyonları, permanganat, bikromat veya hidrojen peroksit gibi güçlü yükseltgenler kullanılır. Bu yükseltgenler, çözültideki monomerleri yükseltger ve katyon radikalleri oluşturur.



Şekil 1.11. Kimyasal polimerleşme mekanizması (Chandrasekhar, 1999)

Kimyasal yöntemle iletken polimer sentezinde monomer uygun bir çözücünde çözülüp, bir yükseltgen, indirgen madde veya katalizör kullanılarak genellikle -20 ile 80°C sıcaklık aralığında polimerleştirilir (Chandrasekhar, 1999). Yükseltgen veya indirgen madde genellikle bir asit, baz veya tuzdur. Örneğin anilin kimyasal polimerizasyonunda anilin monomeri içeren sulu p-toluen sülfonik asit çözeltisine (dopant madde) amonyum peroksidisülfat yükseltgeyici maddesi eklenerek oda sıcaklığında gerçekleştirilebilir. Daha sonra bu polimer, iletkenlik kazandırılması için I₂, AsF₅, Br₂ gibi değişik dopant buharlarına maruz bırakılır veya ClO₄⁻, BF₄⁻, Li⁺ ve Na⁺ gibi katkılarla elektrokimyasal katkılama yapılır. Birçok iletken polimerler kimyasal polimerleşmenin ardından elektrokimyasal yöntemle katkılanabilmektedir.

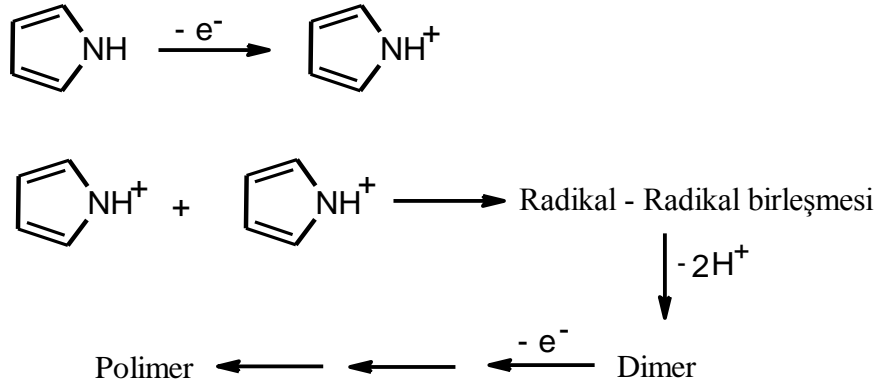
Kimyasal polimerizasyonun bazı avantajları ve dezavantajları vardır. Zincir uzunluğunun kolaylıkla kontrol edilebilmesi; istenilen nitelikte, miktarda ve ucuz maliyetle ürün elde edilebilmesi avantajları arasında sayılabilir. Bunu yanı sıra yükseltgenme basamağı kontrol edilemeyebilir; elektrokimyasal polimerizasyon ile karşılaştırıldığında, ürün daha fazla safsızlık içerir ve sentez süresinin uzun olması gibi bazı dezavantajları vardır.

b) Elektrokimyasal Polimerizasyon

Elektrokimyasal polimerizasyon, iletken polimerler sentezinde ve modifiye elektrot geliştirilmesinde yaygın olarak kullanılan bir metottür. Elektropolimerizasyon, monomerin indirgenme ve yükseltgenme sırasında polimer oluşumunu ifade eder. Bunun için polimerleştirilecek monomer uygun bir çözücü içerisinde çözülür ve bu çözeltiye aynı anda dopant olarak da kullanılacak olan destek elektrolit ilave edilir.

Daha sonra uygun bir potansiyel uygulayarak polimerleşme başlatılır. Elektropolimerleşme mekanizması genel olarak şu basamaklardan oluşur.

- 1) Elektrokimyasal yükseltgenme ile monomerin radikal kationunun oluşturulması
- 2) Büyüme, (a) radikal – radikal birleşmesi, (b) radikal – radikal ara ürününden iki proton kaybı ile dimer oluşumu, (c) dimerin elektrokimyasal yükseltgenmesi ile oligomerik radikalın oluşumu, (d) oligomerik radikallerin monomer radikalleri ile birleşmesi ve 2b ve 2c benzeri adımlarının tekrarı ile polimerin büyümesi (Şekil 1.12).



Şekil 1.12. Pirolin elektrokimyasal polimerleşme adımı(Chandrasekhar, 1999)

Elektropolimerizasyonda uygulanan potansiyel değeri, ilgili monomerin yükseltgenme potansiyeline paralel olarak farklılık gösterir. Yapıdaki elektron verici gruplar, uygulanan potansiyel değerini daha düşük seviyelere çekerek, monomerin yükseltgenmesini kolaylaştırır. Aynı şekilde elektron alıcı grupların varlığı ters etki yapmaktadır (Vorotyntsev vd., 2010). Elektropolimerizasyonda önemli olan bir diğer faktör kullanılan çözücüdür. Çözücü sadece elde edilen iletken polimerin iletkenliğini, morfolojisini, elektrokimyasal niteliğini değil aynı zamanda kimyasal özelliklerini de etkiler. Elektropolimerizasyon süreci, uygulanan potansiyelin ve kullanılan çözücünün yanı sıra, elektrolit, sıcaklık ve pH gibi birçok etkene bağlı olarak değişir. Elektropolimerizasyon, bir elektrot üzerinde gerçekleştirilebilir. Bunun için çoğunlukla; Platin, camı karbon (GC), indiyum kalay oksit (ITO), altın ve paslanmaz çelik gibi çalışma elektrotları kullanılır. Bu elektrotların seçimi iletken polimerlerin kullanım alanına göre farklılık göstermektedir.

Elektrokimyasal polimerizasyonun kimyasal polimerizasyona göre bazı üstünlükleri vardır. Bunlar; hızlı olması, biriktirme sırasında geçen yük miktar hesabı ile film kalınlığının kontrol edilebilmesi, kaplama kolaylığı, polimerin direkt elektrot yüzeyinde elde edilebilmesi, saf polimer elde edildiğinden dolayı tekrar bir saflaştırma işlemine gerek duyulmaması, polimerizasyonun oda sıcaklığında yapılabilmesi ayrıca hiç bir çözücüde çözünmeyen iletken polimerlerin, elektrot yüzeyinde film oluşumu sırasında IR, UV-vis ve Raman gibi spektroskopik yöntemlerle karakterize edilebilmesine olanak vermesidir. Dezavantajı ise aşırı yükseltgenme, bozunmaya sebep olmaktadır.

1.1.2.4. Bazı İletken Polimerler

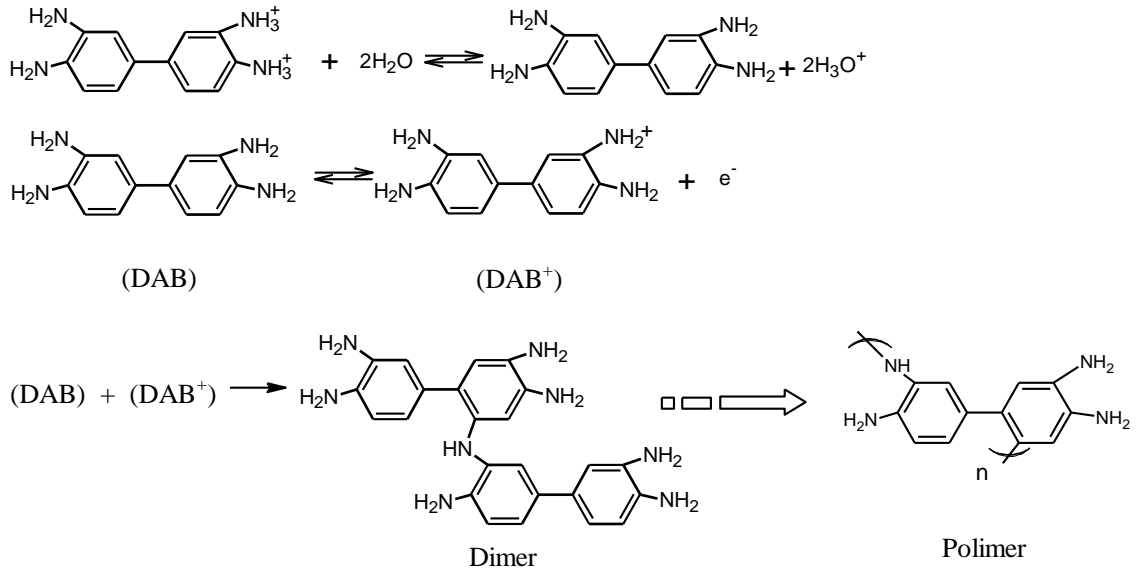
a) Poli(3,3'-diaminobenzidin)

Aromatik aminlerin polimerleri yaygın olarak çaişılmasına rağmen polibenzidin ve türevleri ile ilgili çalışmalara çok fazla rastlanılmamıştır. Bununla birlikte benzidin ve türevlerinin elektrokimyasal olarak yükseltgenebildiği bilinmekte ve yükseltgenme mekanizmaları hakkında farklı görüşler bulunmaktadır. Birden fazla amin grubuna sahip aromatik molekül olan benzidinin, elektrot yüzeyinde polimerleşmek üzere karmaşık bir reaksiyon takip ettiğii ve katkılama işleminin kontrol edilebildiğii daha önceki çalışmada belirtilmiştir (D'Eramo vd., 1997). Sulu ve susuz çözücülerde benzidinin kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyonu ile ilgili çalışmalar bulunmaktadır. Muslim vd. (Muslim vd., 2012) benzidinin kimyasal polimerizasyonu ile polibenzidin sentezi, Dvořák vd., (Dvořák vd., 1967) ise film oluşumuyla alakalı detay vermeksizin susuz çözücülerde benzidinin elektropolimerleşmesini gerçekleştirmişler ve aynı şekilde Chandrasekhar ve Gumbs (Chandrasekhar ve Gumbs, 1991), asidik sulu çözeltilerde elektroaktif bir polibenzidin filminin elde edileceğini göstermişlerdir.

3,3'-diaminobenzidin (DAB) gibi poliamin grubu içeren organik bileşikler, modifiye elektrot hazırlamada kullanılabilirler. Benzidin türevi olan DAB literatürde hücre işaretleme ve protein işaretleyici olarak kullanılmaktadır. Ayrıca elektrot üzerine elektrokimyasal polimerizasyonu gerçekleştirilerek, modifiye elektrot hazırlanması ve sensör olarak kullanıldığı çalışmalar da bulunmaktadır. Poli(3,3'-diaminobenzidin) (PDAB) kaplı modifiye elektrot, etanol çözücüsünde (Nateghi vd., 2005) ve asidik çözelti ortamında sentezlenmiş ve Se(IV) (Breyer ve Gilbert, 1987; Cai ve Khoo, 1994),

Te(IV) (Khoo ve Ye, 2002) gibi bazı metallerin tayinlerinde kullanılmıştır. Aynı zamanda sensör, immunoassay ve biyosensör çalışmalarına rastlanılmaktadır. Mülazımoğlu (Mülazımoğlu vd., 2011), fenol tayini için camı karbon elektrot üzerine PDAB modifikasyonu çalışmış ve Zhang (Zhang vd., 2008), poli(3,3'-diaminobenzidin) - H₂O₂ - Horseradish peroksidaz (HRP) sistemi ile insan serumunda karsinoembriyonik antijen tayini gerçekleştirmişlerdir.

Nateghi vd., (2005) tarafından susuz çözücünde DAB'ın elektrokimyasal polimerleşmesi gerçekleştirilmiş ve bununla ilgili Şekil 1.13'te gösterilen polimerleşme mekanizması önerilmiştir.



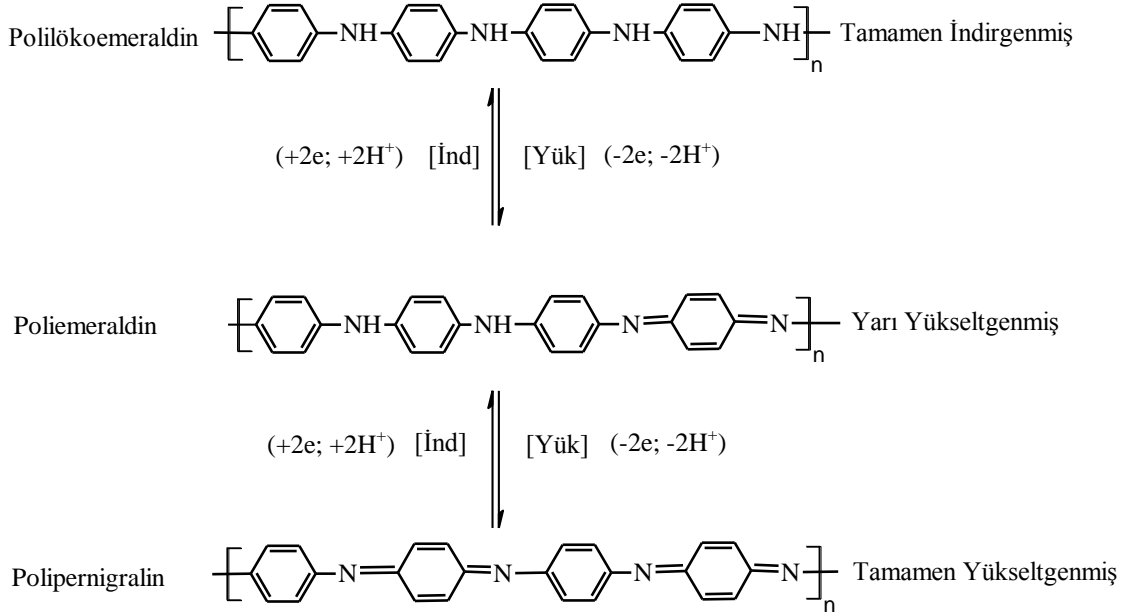
Şekil 1.13. 3,3'-diaminobenzidin'in polimerizasyon mekanizması

b) Polianilin

Polianilin (PANI) ve türevleri, sahip oldukları özelliklerden dolayı en çok ilgi çeken iletken polimerlerdir. Bu özellikler; çeşitli yükseltgenme formlarının bulunması, elektriksel ve optik aktiflik, düşük maliyet, çevresel kararlılık olarak sıralanabilir. Bu farklı ve önemli özellikler PANI filminin, şarj edilebilir güç kaynakları, sensörler, elektrokimyasal kapasitör, elektrokromik cihazlar, korozyona karşı gibi çeşitli alanlarda kullanımına olanak sağlamıştır.

PANI anilinin monomerinin kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyonu ile elde edilir. Elektropolimerizasyon genellikle bir elektrot üzerinde ve asidik çözeltilerde gerçekleştirilir. Bilinen diğer iletken polimerlerin aksine PANI, yükseltgenme

derecesine bağı olarak lökoemeraldin, emeraldin ve pernigralin formlarında bulunur. Lökoemeraldin formunda PANI, tamamen indirgenmiş, emeraldin formunda yarı indirgenmiş yarı yükseltgenmiş ve pernigralin formunda ise tamamen yükseltgenmiş olarak bulunmaktadır. PANI, bu üç formdan sadece emeraldin formunda iletkenlik göstermektedir. Şekil 1.14, PANI filminin bulunduğu üç formun yapısını göstermektedir.



Şekil 1.14. Polianilin'in farklı formları

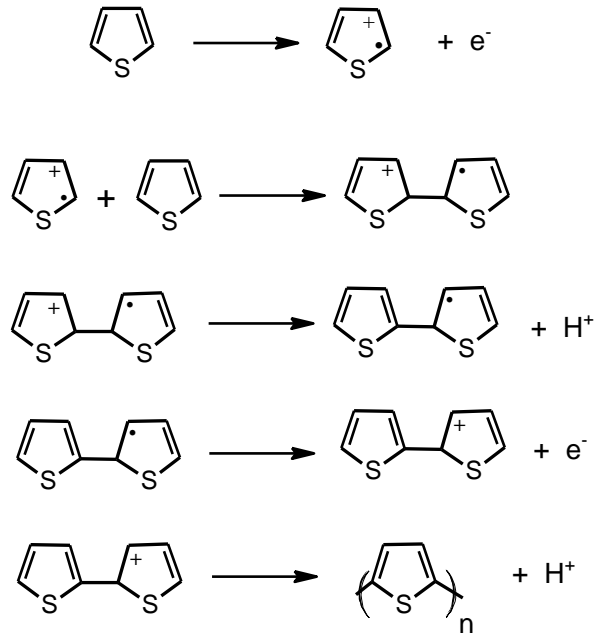
c) Politiyofen

Poli(tiyofen), ilk sentezlenen iletken polimerlerden biridir. Ancak, 3-alkil sübstitüye formunun çeşitli özelliklere sahip olmasının anlaşılmasıyla bu sınıf iletken polimerlere ilgi daha da artmıştır. 1980'lerden bu yana çevresel ve termal kararlılığından dolayı politiyofen iletken polimer ile hazırlanan materyaller kimyasal ve optik sensörler, fotovoltaiik araçlar, DNA tayini, güneş pilleri ve transistörler gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Poli(tiyofen) polimerizasyonu için elektrokimyasal polimerleşme, metal - katalizli birleştirme reaksiyonları ve kimyasal yükseltgenme polimerizasyonu olmak üzere üç farklı yaklaşım bulunmaktadır (Liu ve Liu, 2009).

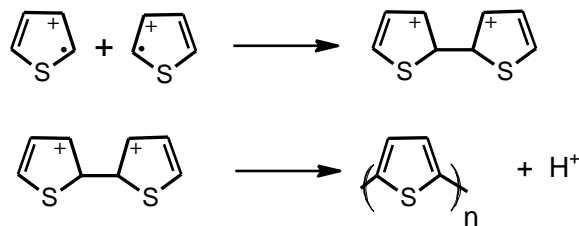
Elektrokimyasal polimerleşme, monomerin dopant madde ile birlikte uygun bir çözücü içerisinde elektrot yüzeyinde gerçekleştirilebilir. Daha düşük potansiyelde polimerleşmelerinden ve organik çözücülerde çözünmelerinden dolayı, genellikle 3-sübstitüye tiyofen (3-alkiltiyofen) ve bitiyofenler monomer olarak kullanılmaktadır. Bu yöntemle kimyasal polimerleşme ile elde edilen polimerlere göre daha saf polimer elde

etmek mümkündür. Tiyofenin elektropolimerizasyonu için iki farklı mekanizma önerilmiştir (Can, 1997). Şekil 1.15, her iki mekanizmayı göstermektedir. Bunlardan birincisi monomerin yükseltgenmesi ile oluşan radikal katyonun nötr monomer ile birleşerek polimerleşmesidir. İkinci mekanizmada ise oluşan radikal katyon bir diğer radikal katyon ile birleşerek polimerleşmektedir.

I. Mekanizma



II. Mekanizma



Şekil 1.15. Tiyofenin polimerleşme mekanizmaları

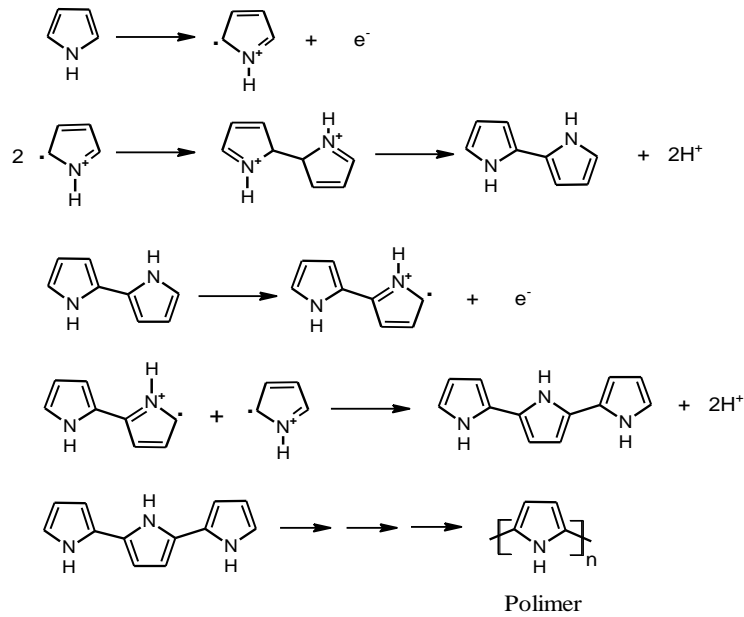
Tiyofenin kimyasal polimerleşmesi iki şekilde gerçekleştirilir. Bunlardan birincisi, bir metal katalizliğinde birleşme reaksiyonudur. Yamamoto vd. (Yamamoto vd., 1980), Nikel katalizliğinde polikondenzasyon ile 2,5- dibromtiyofen elde etmişlerdir. Bir diğer yöntem ise, tiyofenin demir (III) klorür gibi maddeler ile doğrudan yükseltgenmesidir. Katsumi vd. (Katsumi vd., 1984), kloroform içerisinde tiyofeni

demir (III) klorür ile direkt yükseltgeyerek polimerleştirmişlerdir. Bu yöntem ile yeterli miktarda polimer elde etmek mümkündür fakat elde edilen polimerin saflaştırmaya gereksinim duyulmaktadır.

d) Polipirol

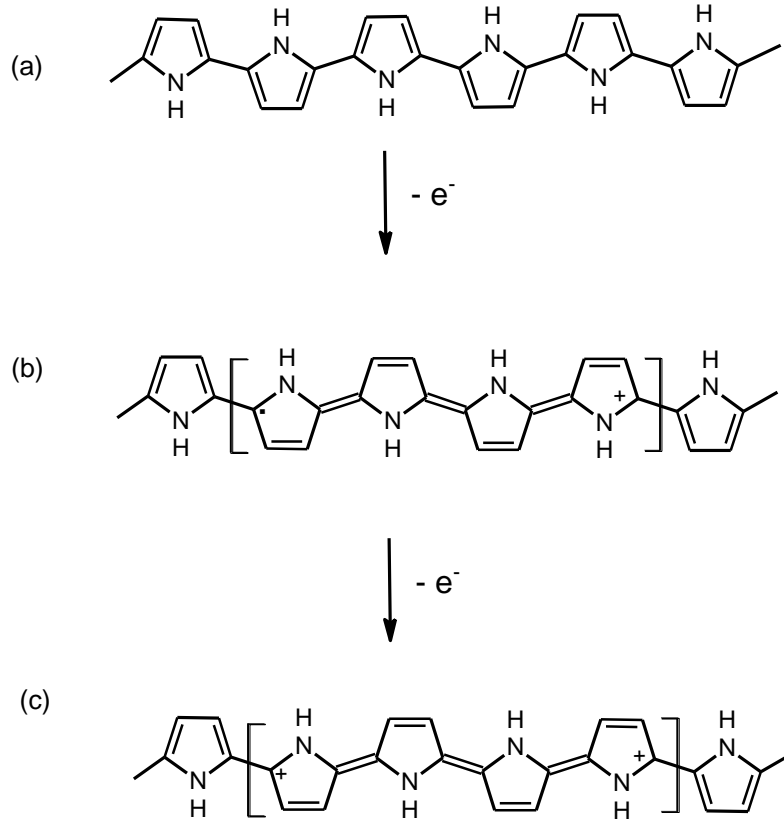
Polipirol, polianilin ve politiyofen gibi yüksek iletkenliği, kolay sentezlenebilirliği ve çevresel kararlılığından dolayı ilgi çeken iletken polimerdir. Piyrolün ilk iletken formu, piyrol siyahı olarak adlandırılan ve piyrolün havada kendiliğinden yükseltgenmesi sonucu oluşan siyah renkli bir maddedir. Piyrolün kimyasal sentezi ilk kez 1916 yılında yapılmıştır (Chandrasekhar, 1999).

Polipirol sentezi, ağırlıklı olarak piyrol monomerinin kimyasal ve elektrokimyasal yükseltgenmesi ile gerçekleştirilir. Polipirol sentezi için kabul edilen polimerleşme reaksiyonu iki radikal kationun birleşmesidir (Şekil 1.16). Kimyasal polimerizasyonda piyrol monomeri uygun dopant madde varlığında, $FeCl_3$ ve $K_2S_2O_8$ gibi yükseltgen maddeler ile yükseltgenerek polipirol sentezlenir. Daha basit olması ve elde edilen polimerin daha yüksek iletkenliğe sahip olmasından dolayı, piyrolün elektrokimyasal polimerleşmesi kimyasal polimerleşmesine oranla daha fazla tercih edilir. Elektrokimyasal polimerizasyonda ise piyrol monomeri uygun dopant madde ile anodik potansiyel bölgesinde bir elektrot üzerinde sentezlenir.



Şekil 1.16. Piyrolün polimerleşme mekanizması (Cho vd., 2006)

Polipirolün elektronik ve bant yapısı, polipirol zincirinin katkılama işlemi ile değiştirilebilir (Şekil 1.17). Yalıtkan olarak düşünülen benzenoid yapıdaki nötral polipirol yapısı Şekil 1.17(a)'da gösterilmiştir. Polipirol zinciri polimerizasyon sırasında katkılanabilir. Katkılama işlemi sırasında polipirol zincirinin nötr bölgesinden negatif bir yük çıkarılmasıyla, kinoid yapıya lokal bir bozunma meydana gelir. Kinoid yapıda bir pozitif yük ve bir radikal kombinasyonu polaron olarak adlandırılır (Şekil 1.17b). Polimerleşme devam ederken, polaron yapıya polipirol zincirinden bir elektron daha koparılabilir ve bipolaron yapısı meydana gelir. Bipolaron yapısının dört pirol halkası arasında yayıldığı bilinmektedir (Şekil 1.17c).



Şekil 1.17. Polipirolün a) nötral, b) polaron ve c) bipolaron elektronik yapılarının gösterimi (Cho vd., 2006)

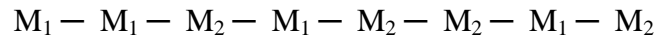
1.1.3. İletken Kopolimerler

İki veya daha fazla monomerin bir polimerizasyon zincirinde birlikte bulunması ile oluşan kopolimerler gittikçe ilgi çeken malzemelerdir. Kopolimerler, farklı monomerin ayrı ayrı elektropolimerleşmesi ile hazırlanabilir. Fakat yaygın metot, monomerin birlikte bulunduğu karışımda birlikte elektrokimyasal olarak

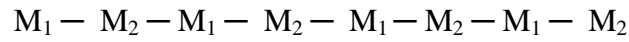
polimerleştirmedir. Kopolimerin özellikleri, monomerlerin molar oranlarına bağlıdır ve tarama hızı, pH gibi diğer deneysel koşullarla değiştirilebilir (Inzelt, 2012).

Kopolimer yapısı, kendini oluşturan homopolimer yapılarının bazı özelliklerini geliştirebilir veya polimere yeni özellik kazandırabilir. Kimyasal yapıları farklı M_1 ve M_2 gibi iki monomer zincir dizilimine bağlı olarak dört tür kopolimerler yapısı oluşturabilirler. Bunlar; rastgele (random), ardışık (alternatif), blok ve aşı (graft) kopolimerler olarak adlandırılır (Hagiopol, 1999). Kopolimerin kimyasal yapısında büyük çeşitlilik vardır. Bu nedenle, kopolimer makromolekül boyunca tekrarlanan yapısal birimi tanımlamak oldukça zordur.

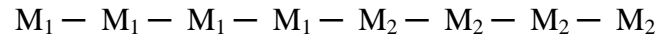
- Rastgele kopolimer; M_1 ve M_2 monomer çeşitlerinin gelişigüzel dağıldığı kopolimer çeşididir.



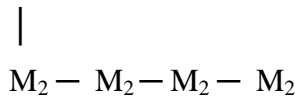
- Ardışık kopolimerler; monomerlerin birbiri ardınca dizilmesiyle oluşan makromoleküllerdir.



- Blok kopolimerler; bir polimer zinciri (blok) ardına başka bir polimer zincirinin bağlanması ile oluşurlar.



- Aşı kopolimerler ise bir polimer zinciri üzerinden dallanmış başka bir polimer zinciri ile oluşurlar.



Kopolimerin kendini oluşturan homopolimerlerden farklılık göstermeleri, iletken özellik göstermeleri, elektron transfer gruplarının olması kopolimerlerin son zamanlarda elektroanaliz amaçlı kullanımını artırmıştır. Pan vd., anilin ve o-aminofenol kopolimeri kullanılarak üreaz biyosensörü hazırlamışlardır (Pan vd., 2006). Başka bir çalışmada Zhang ve Lian, anilin ve o-aminofenol monomerlerinin elektrokimyasal kopolimerizasyonu ile camı karbon elektrot üzerine Poli (anilin co-o-aminofenol) kopolimerini sentezlemişler ve sentezlenen bu kopolimer, askorbik asidin elektroanalizinde kullanılmıştır (Zhang ve Lian, 2007).

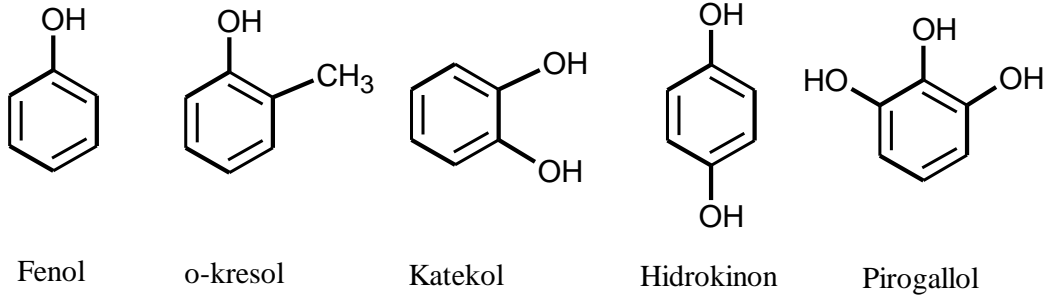
Wu vd., camısı karbon elektrot üzerine sulfanilik asit ve N-asetilanilin momomerlerini içeren kopolimer sentezlemişler ve bu kopolimer membran üzerine β -siklodekstrin modifiye etmişlerdir. Hazırlanan bu modifiye elektrot, ürik asit tayininde kullanılmıştır (Wu vd., 2008).

Tabrizi ve Ebrahimi, sülfürik asit ortamında difenilamin ve p-fenilendiamin monomerlerini kullanarak kopolimerlerini sentezlemişlerdir. Elde edilen kopolimer ile idrarda iyodat tayini gerçekleştirmişlerdir (Tabrizi ve Ebrahimi, 2014).

1.2. Fenolik Bileşik ve Katekolaminler

1.2.1. Fenolik Bileşikler

Bazen fenolikler olarak adlandırılan fenoller, aromatik hidrokarbon grubuna bağlı, bir veya daha fazla hidroksil grubu içeren aromatik organik bileşiklerdir. Bir benzen türevi olan fenol, fenolik bileşiklerin en basit üyesidir ve zayıf asidik karakter gösterir. Bundan başka tek hidroksil grubu içeren kresol, ksilenol, iki hidroksil grubu içeren katekol, hidrokinon, rezorsinol, pirokateşin ve üç hidroksil gurubu içeren pirogallol, floroglusin fenolik bileşik örneklerindendir. Şekil 1.18, bazı fenolik bileşiklerin yapısını göstermektedir.



Şekil 1.18. Fenol ve bazı fenolik bileşiklerin yapısı

Fenoller bazı bitki ve hayvan organizmaların ayrışmasından oluşan doğal ürünlerdir. Aynı zamanda organik maddelerin bir sınıfı olarak fenoller, biyolojik bozunmaya dirençli yaygın kullanılan pestisitlerle benzer yapıya sahiptirler. Fenoller, kimyasal, petrol ve farmasötik endüstride insan kaynaklı olarak ekosistemde bulunabilmektedir. Bu bileşikler evsel ve endüstriyel atıkların bir sonucu olarak ekosisteme verilmektedir. Bununla birlikte fenollerin ekosistemde bulunması, fenoksi herbisitler gibi birçok pestisitlerin kullanılması ve üretilmesinden kaynaklanmaktadır.

Ayrıca bazı fenoller, organik maddelerin ayrışması sırasında fenol ve p-kresolün üretimi veya mantarlar ve bitkiler tarafından klorlanmış fenollerin üretilmesi gibi doğal süreçlerin bir sonucu olarak oluşabilir.

Hem fenoller hem de katekoller zararlı ekotoksinlerdir. Bu bileşiklerin toksik etkileri, organik radikallerin ve reaktif oksijen türlerinin oluşumu ile ilgilidir. Bunların en önemlisi fenoldür. Fenol, ABD'nin Çevre Koruma Ajansı (EPA) tarafından öncelikli kirlenici listesinin ilk bileşenlerinden biri olarak belirtilmiştir. EPA, kirlenmiş su organizmaları ve suyun yutulması ile fenole maruz kalınmasının olası toksik etkisinden insan sağlığını korumak için göl ve akarsularda fenol seviyesinin en fazla 21 mg/L olması gerektiğini belirtmiştir. Fenol, alkilfenol, krezol, ksinenol, fenol reçineleri, anilin ve diğer bileşiklerin üretimi, petrol, plastik, yapıştırıcı, kömür işleme ve metalurji gibi kimya endüstrisinin birçok dalında yaygın olarak kullanılmaktadır. Fenol aynı zamanda, pestisitlerde, patlayıcılarda, boya ve tekstil üretiminde de kullanılmaktadır. Bununla birlikte, çözücü, antiseptik ve dezenfektan katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Bu endüstriyel üretimler sonucu çevreye salınan atıklar, fenolik bileşiklerle kirlenmiş akarsularda yaşayan bitki ve hayvan dokularında potansiyel birikme kabiliyetleri ve düşük biyo bozunurluklarından dolayı ciddi çevresel sorunlara neden olurlar. Petrol işleme tesislerindeki atıklarla kirlenen nehir suyu 40 mg/L üzerinde fenol derişimini içerir (Bruce vd., 1987). Buna ek olarak klor içeren sularda fenol en yaygın türü olan klorofenollere dönüşür.

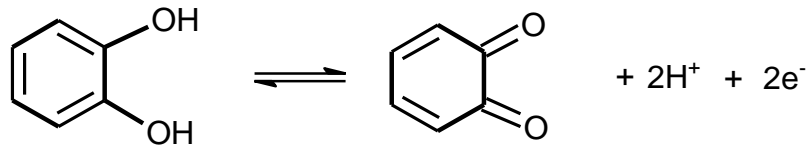
Fenolik bileşikler hem doğal olarak hem de insan kaynaklı bileşikler olmak üzere çok geniş bir grubu içerirler. Fenol ve türevleri; çevrede yaygın olarak bulunmaktadır. Fenollerin organizmalar üzerindeki etkileri ile ilgili olarak, doğal bileşikler sağlığı geliştirici etkiler gösterirken, endüstriyel fenollerin doğal olarak zehirli olduğu söylenebilir. Organizmalar üzerine fenoliklerin pozitif veya negatif etkilerini değerlendirmek için birçok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalar, vücut sıvılarında, yiyeceklerde ve çevrede bu gibi bileşiklerin tayin edilebilmesi için analitik metotlar üzerine odaklanmıştır. Kapiler elektroforez, spektroskopik yöntemler, sıvı ve gaz kromatografisi bu yöntemler arasında sayılabilir. Fakat bu yöntemlerde örneğin analize hazırlanması için ön işlem gerektirmesi, pahalı sistemlere sahip olmaları, in-situ çalışmalara olanak vermemesi dezavantajlarıdır. Bunun için daha hızlı, ön işlem gerektirmeyen, in-situ çalışmalarına olanak sağlaması açısından elektrokimyasal çalışmalar ön plana çıkmaktadır. Özellikle son zamanlarda modifiye elektrotlar kolay

hazırlanmaları, düşük maliyet, analit seçiciliği ve uygulanabilirliğinin kolay olmasından dolayı fenolik bileşik tayinlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

1.2.1.1. Katekol

Katekol (1,2-dihidroksibenzen), benzen halkasına iki hidroksil grubu bağlı fenol türevidir. Aynı zamanda dopamin, epinefrin gibi önemli katekolaminlerin ana zincirini oluşturmaktadır. Katekol, boya, pestisit, ilaç, petrokimya ve farmasötik endüstrisi gibi birçok alanda kullanılmaktadır (Wang vd., 2003; Alizadeh vd., 2007).

Katekol, düşük bozunurluk ve yüksek toksikliğe sahip olan önemli bir kirleticidir. Deri yoluyla emildiğinde insan ve diğer organizmalarda akciğer, karaciğer ve böbrek gibi organlara zarar verir (Ameer ve Adeloju, 2009). Tüm bu nedenlerden dolayı katekolün tayini önemlidir. Katekol yapısındaki hidroksil gruplarının varlığından dolayı elektroaktif özelliğe sahiptir. Bunun için elektrokimyasal olarak analiz edilebilir. Katekol, amperometrik tayinde genellikle elektrokimyasal yükseltgenme ile kinona yükseltgenir ve oluşan akımın ölçülmesine dayanarak tayin yapılır. Şekil 1.19, katekolün kinona yükseltgenme reaksiyonunu göstermektedir.



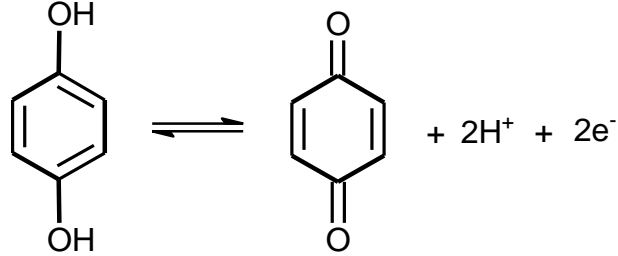
Şekil 1.19. Katekolün kinona yükseltgenme reaksiyonunu

1.2.1.2. Hidrokinon

Hidrokinon (1,4-dihidroksibenzen), iki süstitüye hidroksil içeren fenol türevidir (Şekil 1.20). Hidrokinon, farmasötik, antioksidan, boya, fotoğraf ve kozmetik endüstrisinde yaygın olarak kullanılan önemli bir organik bileşiktir.

Hidrokinon ve hidrokinon içeren ürünler cilt rengini açmak için renk giderici olarak kullanılmaktadır. Hidrokinona maruz kalmak, ciltte tahrişe ve hassasiyete ayrıca tırnakta renk değişimine neden olmaktadır (Lin vd., 2005). Bununla birlikte, hidrokinon, diğer fenolik bileşikler gibi, düşük bozunurluk ve yüksek toksikliğinden dolayı çevresel kirletici olarak bilinmektedir. Tüm bu nedenlerden dolayı hidrokinon tayini önemlidir. Hidrokinon yapısındaki hidroksil gruplarının varlığından dolayı elektroaktif özelliğe sahiptir. Bunun için elektrokimyasal olarak analiz edilebilir. Hidrokinon, amperometrik

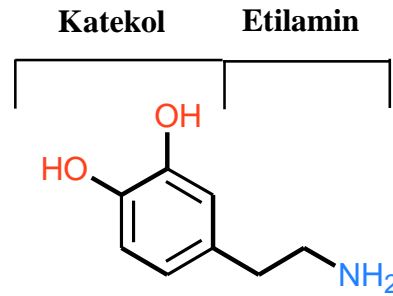
tayinde genellikle elektrokimyasal yükseltgenme ile kinona yükseltgenir ve oluşan akımın ölçülmesine dayanarak tayin edilebilir. Şekil 1.20 hidrokinonun kinona yükseltgenme reaksiyonunu göstermektedir.



Şekil 1.20. Hidrokinonun kinona yükseltgenme reaksiyonunu

1.2.2. Katekolaminler

Benzen halkasının 3. ve 4. pozisyonunda bulunan iki hidroksil grubu ve yan zincirinde bir amino grubu taşıyan organik bileşikler katekolamin olarak adlandırılmaktadır (Şekil 1.21). Katekolaminler vücutta tirozin aminoasidinden sentezlenen, suda çözünen organik bileşiklerdir. Adrenal hormon olarak adlandırılan katekolaminler, duygusal travma, fiziksel efor, ağrı, heyecan veya stres zamanlarında üretilir ve salınır. Noradrenalin, dopamin, epinefrin ve bunların metabolitleri (Dopac) katekolaminlere örnek olarak verilebilir. Canlı organizma tarafından üretilen katekolaminler vücutta nörotransmitter ve hormon olarak görev alırlar.

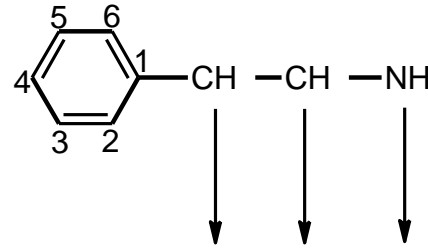


Şekil 1.21. Katekolaminlerin kimyasal yapısı

Elektroaktif özelliklerinden dolayı nörotransmitterlerin araştırılması için elektroanalitik metotlar otuz yıldır kullanılmaktadır. Analitik kimyanın bu kolu 1970'lerde Ralph Adams tarafından beyin kimyası olarak adlandırılmıştır (Adams, 1976). 1950'lerin sonunda Dopamin memeli merkez sinir sisteminde en önemli nörotransmitter olarak keşfedilmiş ve beynin kuyruklu çekirdek olarak bilinen bölgesinde 50 nmol/g yüksek miktarda bulunmuştur (Wightman vd., 1988). Kuyruklu

çekirdeğin hücre dışı sıvısında dopaminin çok küçük derişimi dopamin tayini için büyük bir sorun yaratır. Aynı zamanda bu bölgede Parkinson hastalarının dopaminin tamamının tükettiği belirlenmiştir (Safavi vd., 2006).

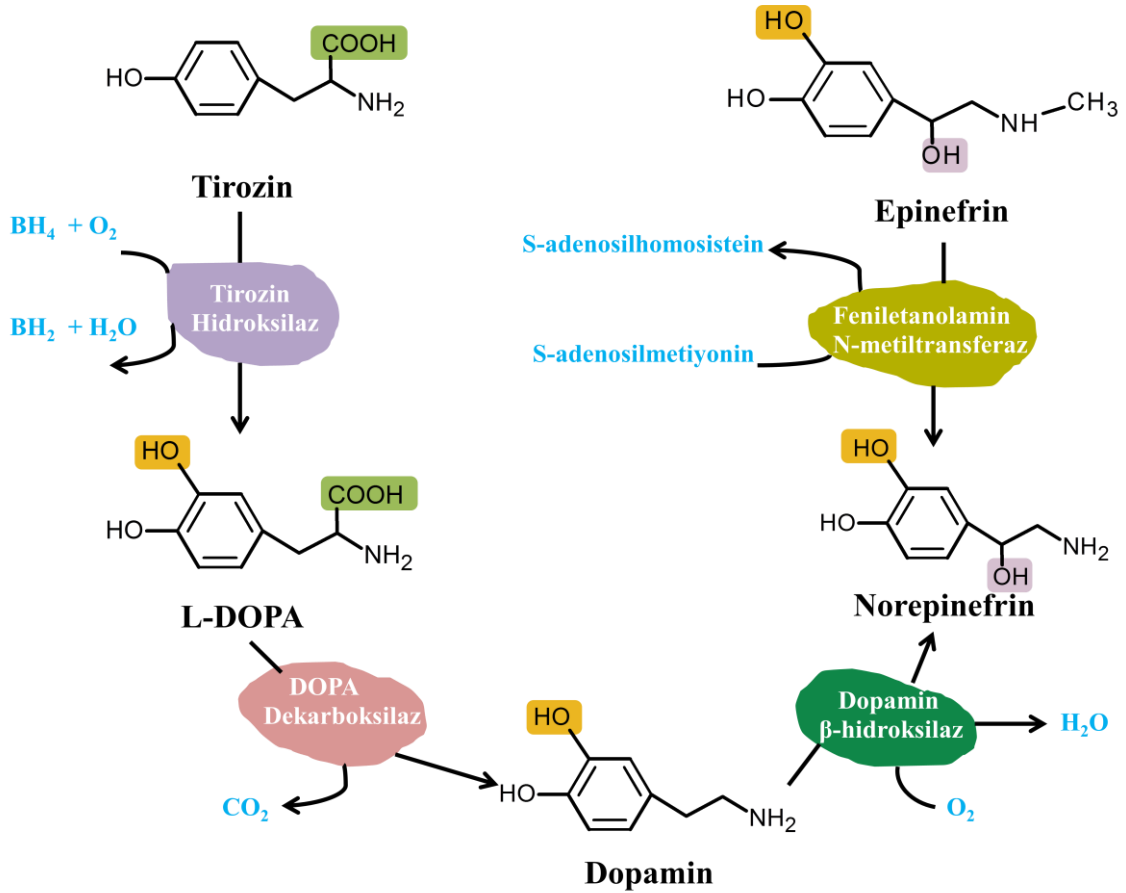
Katekolaminler, motor kontrol, algı, duygu, bellek işleme ve endokrin düzenlenmesi gibi merkezi sinir sistemi fonksiyonlarında bir çeşit arabulucu olan başlıca nörotransmitterlerdir. Bundan dolayı katekolamin nörotransmisyonundaki işlev bozuklukları, bazı nörolojik ve nöropsikiyatrik hastalıklara neden olmaktadır. Ayrıca katekolaminlerin, ilaç olarak direkt etki göstermesi, tayinlerini önemli kılmaktadır. Şekil 1.22 bazı katekolaminlerin yapısını göstermektedir. Literatürde katekolaminlerin tayini ilgili çok sayıda çalışma yapılmıştır.



Katekolaminler	2	3	4	5			
Feniletıl amin		OH	OH		H	H	H
Epinefrin		OH	OH		OH	H	CH ₃
Noradrenalin		OH	OH		OH	H	H
Dopamin		OH	OH		H	H	H
Levodopa		OH	OH		H	COOH	H

Şekil 1.22. Feniletılamin iskeleti ve ondan türeyen bazı katekolamin türevleri

Katekolaminler merkezi sinir sisteminin adrenerjik nöronlarında ve adrenal kromafin hücrelerinde fenilalanin aminoasitlerinden ve tirozinden sentezlenirler. Tirozin kanda normal olarak $5-8 \times 10^{-5}$ M konsantrasyonlarda bulunur (Mandel vd., 1975). Katekolaminlerin biyosentezinde ilk adım, tirozinden, tetrahidrobiopterin (BH₄) kofaktörü varlığında, tirozin hidroksilaz enzim katalizliğinde dihidroksifenilalanin (L-Dopa) oluşumudur. Oluşan L-Dopa hızlı bir şekilde dopa dekarboksilaz enzimi varlığında dopamine dönüşür. Bu sırayı, noradrenalin ve epinefrin oluşumu izlemektedir. Katekolamin nörotransmitterlerin metabolizması Şekil 1.23'te verilmiştir.

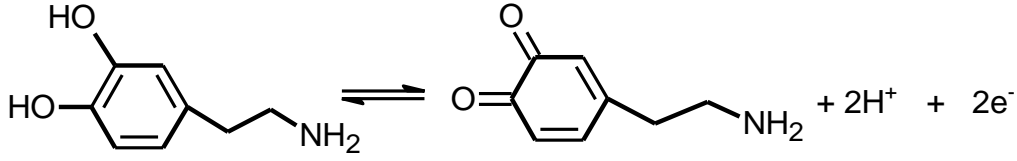


Şekil 1.23. Katekolamin nörotransmitterlerin metabolizması

1.2.2.1. Dopamin

Dopamin adı yaygın bir şekilde kullanılmasına rağmen IUPAC'a göre 3,4-dihidroksifeniletülin olarak isimlendirilen en basit katekolamindir. Hava ile temasında çok hızlı bir kararma meydana gelir ve oksijene karşı çok hassastır. Bazı pH'larda kendiliğinden oksitlenir ve asidik pH'larda daha kararlıdır. Şekil 1.24 dopaminin yükseltgenme reaksiyonunu göstermektedir.

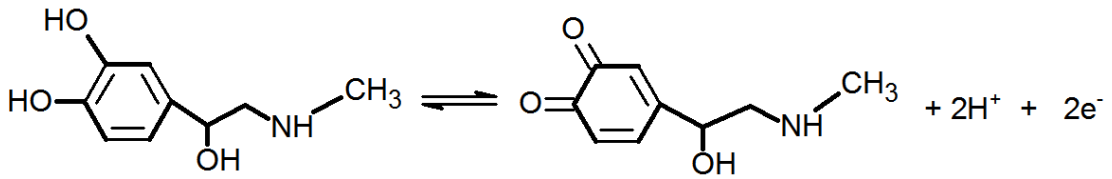
Katekolamin türlerinden biri olan dopamin önemli nörotransmitterlerden birisidir. Merkezi sinir sisteminde nörobiyolojik ve çeşitli fizyolojik süreçlerde (hafıza, motivasyon ve depresyon) regülatör olarak görev yapar (Fuller ve Lu, 2008). Aynı zamanda dopamin, retinada ışık adaptasyonunda ve böbrekte iyon dengesinde modülatör olarak görev alır (Kabbani, 2013). Parkinson ve şizofreni gibi bazı önemli hastalıklar vücudtaki dopamin seviyesine bağlıdır.



Şekil 1.24. Dopaminin yükseltgenme reaksiyonu

1.2.2.2. Epinefrin

Epinefrin aynı zamanda adrenalin olarak da bilinmektedir. Epinefrin merkezi sinir sisteminde önemli bir katekolamin türüdür (Chandrashekar vd., 2012). Vücutta hem nörotransmitter hemde hormon olarak görev almaktadır. Astım, lokal anestezi ve kalp cerrahisinde ilaç olarak kullanılmaktadır (Liu vd., 2012). Pek çok hastalık epinefrinin konsantrasyon değişimi ile ilgili olduğundan basit, hızlı ve duyarlı tayini önemlidir (Goyal vd., 2012). Şekil 1.25 epinefrinin yükseltgenme reaksiyonunu göstermektedir.



Şekil 1.25. Epinefrinin yükseltgenme reaksiyonu

1.3. Literatür Özeti

Breyer ve Gilbert, DAB ile selenyum arasında oluşturulan piarselenolün differansiyal pulse voltametri ile selenyum tayini yapmışlardır. Bu çalışmada piarselenol oluşumuna DAB miktarının ve pH'ın etkisi, reaksiyon hızına DAB derişiminin etkisi, voltametrik ölçümlerde DAB derişiminin ve pH'ın etkisi ve Se (IV) tayininde metal etkileşimlerinin etkisi incelenmiştir. En iyi piarselenol, Se(IV) çözeltilerinin pH'ı 1.5 yapılarak bu çözeltiler üzerine 100-200 ppm DAB eklenerek 1 saat içerisinde oluşturulmuştur. Se (IV) tayini için analiz şartları ise pH 9.0 ve potansiyel aralığı -0.35 V ile -1.0 V olarak belirlenmiştir. Se tayinine Cu(II) ve Pb(II) metallerinin piarselenolün voltamogramlarında girişim yaptığı bulunmuştur. Metal komplekslerinin ikinci indirgenme pikleri üzerinde azda olsa etkisi görülmüştür. Bununla birlikte bu etkinin ilk indirgenme pikleri üzerinde bir etkisi olmadığı belirtilmiştir. Bundan dolayı selenyum tayinin ilk indirgenme bölgesinde yapılabileceği

iddia edilmiştir. Bu metotta Cu(II) ve Pb(II) miktarının 500 kat tolere edilebildiği savunulmuştur (Breyer ve Gilbert, 1987)

Breyer ve Gilbert, başka bir çalışmada bir önceki çalışmada açıklandığı gibi elde edilen piarselenolün katodik sıyırma voltametri kullanılarak deniz suyunda Se(IV) tayini gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada Selenyum -0.45 V da cıva elektrot üzerine HgSe şeklinde biriktirilmiştir. Gözlenebilme sınırı 0.01 µg/L olarak belirtilmiştir. Deniz suyundaki düşük selenyum miktarı ve diğer metallerin girişiminden dolayı oluşturulan piarselenolün ekstraksiyonuna gerek duyulmuştur. Ekstraksiyondan sonra yapılan analizlerde ise tayin sınırı 1 ng/L olarak ölçülmüştür (Breyer ve Gilbert, 1987).

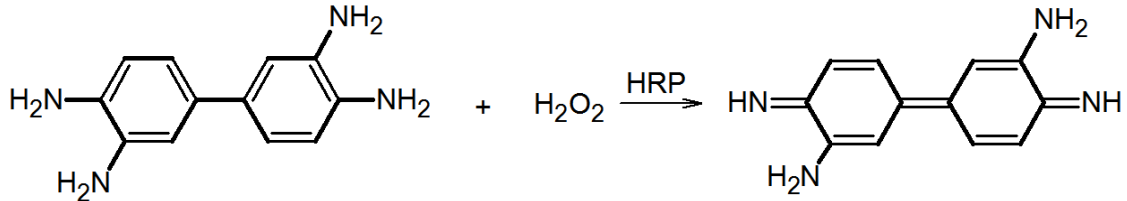
Cai ve Khoo, asidik tampon çözelti (asetat tamponu) içerisinde altın, platin ve camı karbon elektrot üzerine PDAB'ın elektrokimyasal sentezini gerçekleştirmişlerdir. Elektropolimerizasyon -0.2 ve +0.8 V arasında uygulanmıştır. En iyi polimerizasyon altın elektrod üzerinde gerçekleştirilmiştir. Oluşturulan bu film Se(IV) tayininde kullanılmış ve gözlenebilme sınırı 9.90×10^{-6} mM olarak bildirilmiştir (Cai ve Khoo, 1994).

Khoo ve Ye, altın yüzey üzerine PDAB'ın elektrokimyasal sentezini gerçekleştirmişlerdir. Elektropolimerizasyon -0.2 ile 0.8 V arasında gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmada polimerizasyonun devamı olarak akış (flow) sistemi eklenmiş ve Te(IV) tayini gerçekleştirilmiştir. Gözlenebilme sınırı 5.6×10^{-6} mM olarak bulunmuştur. Elde edilen film eş zamanlı Bi(III), Te(IV), Se(IV) tayininde kullanılmıştır (Khoo ve Ye, 2002).

Nateghi vd., farklı çözücüler ile farklı dopant maddeler kullanılarak 3,3'-diaminobenzidin tetrahidroklorürün elektropolimerizasyonu için altın disk elektrot kullanmışlardır. -0.2 ile 0.8 V arasında dönüşümlü voltametri kullanılarak altın disk elektrot üzerine PDAB modifiye edilmiştir. Oluşturulan bu film, anodik sıyırma voltametri ile selenyumun tayininde kullanılmıştır. Bu çalışmada farklı çözücüler ile farklı dopant maddelerin en ideal olanı belirlenmiş ve en uygun çözücü etanol, dopant madde ise ClO_4^- olarak bulunmuştur. Gözlenebilme sınırı 7.1×10^{-6} mM olarak belirtilmiştir (Nateghi vd., 2005).

Shusheng vd., geliştirdikleri DAB-H₂O₂-Horseradish peroksidaz (HRP) voltametik enzim bağlı immunoessay sistem ile insan serumundaki karsinoembriyonik antijen tayini gerçekleştirmişlerdir. Araştırmacılar bu elektrokimyasal metodun var olan spektrometrik ELISA metoduna göre 10 kat daha duyarlı olduğunu belirtmiş ve

gözlenebilme sınırı 0.50 ng/mL olarak bulunmuştur. Bu metotta pH 3.5'te HRP katalizliğinde DAB, H₂O₂ ile yükseltgenerek elektroaktif ürünler elde edilmiştir (Şekil 1.26). Elde edilen enzim katalizli ürünün pH 5.0'te elektrokimyasal ölçümü yapılmıştır (Zhang vd., 2008).

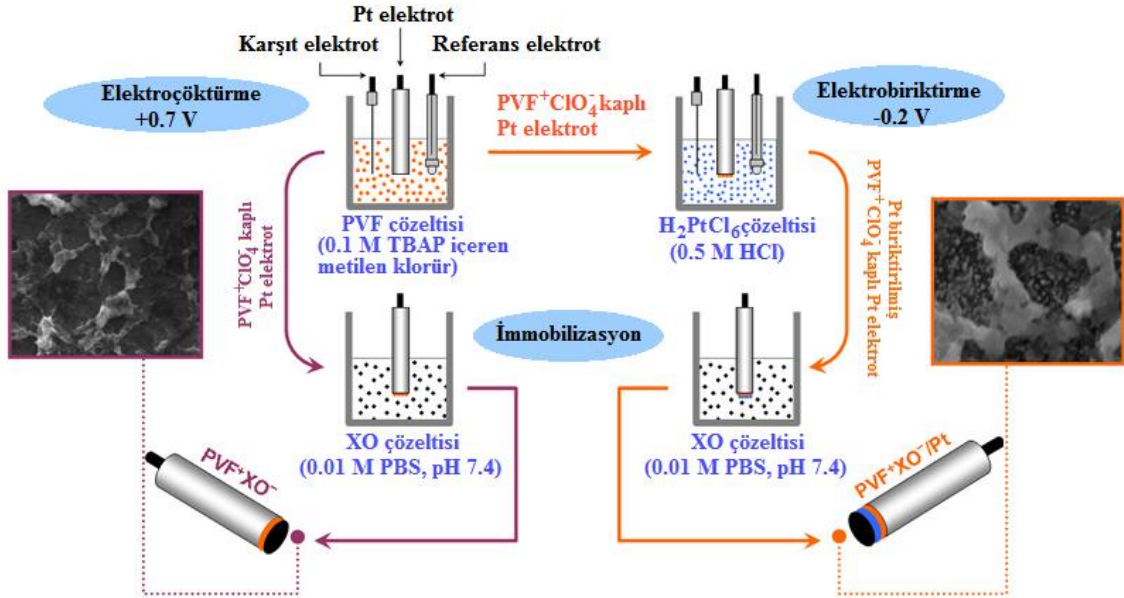


Şekil 1.26. 3,3'-diaminobenzidin'in H₂O₂ ile reaksiyonu

Mülazımoğlu vd., dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi yöntemleri ile sulu ve susuz ortamlarda PDAB ile modifiye edilmiş camı karbon elektrot kullanarak Konya bölgesindeki musluk sularındaki fenol miktarını tayin etmişlerdir. Elektrokimyasal polimerizasyon -0.5 ile 1.5 V aralığında çalışılmış ve gözlenebilme sınırı 1.0×10^{-7} mM olarak tespit edilmiştir (Mülazımoğlu vd., 2011).

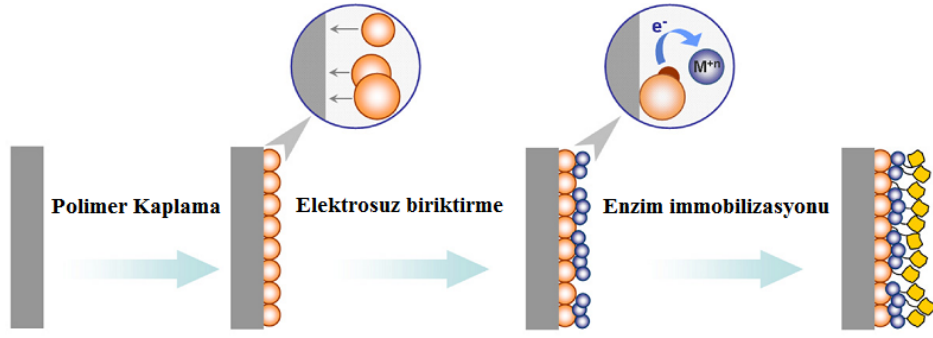
PVF⁺ClO₄⁻ ile modifiye elektrotlar kullanılarak bazı bileşiklerin tayininin yapıldığı çalışmalar da mevcuttur. Baş vd., PVF⁺ClO₄⁻ ve Pt nanopartikül içeren PVF⁺ClO₄⁻ matrisi üzerine ksantin oksidazın immobilize edilmesiyle ksantin biyosensörü geliştirmişlerdir. PVF⁺ClO₄⁻, PVF'nin 0.70 V'da elektroyükseltgenmesi ile Pt elektrot üzerine kaplanmış. Pt nanopartikülleri, -0.20 V'da 2.0 mM H₂PtCl₆ çözeltisi içerisinde PVF⁺ClO₄⁻ modifiye edilmiş elektrot üzerine biriktirilmiştir. Ksantin oksidaz enzimi, modifiye edilmiş Pt elektrodun enzim çözeltisine daldırılması ile iyon değiştirme yoluyla polimer matrisi içerisine dahil edilmiştir. Bu şekilde Pt partikülleri içermeyen PVF⁺XO⁻ ve Pt partikülleri içeren PVF⁺XO⁻/Pt modifiye elektrotları elde edilmiştir (Şekil 1.27). Biyosensörün amperometrik ölçümleri hidrojen peroksidin 0.50 V potansiyeldeki yükseltgenme akımına göre ölçülmüştür. Optimum koşullarda ksantin tayini için doğrusal çalışma aralığı ve gözlenebilme sınırı PVF⁺XO⁻ ve PVF⁺XO⁻/Pt elektrotları için sırasıyla 1.73×10^{-3} - 1.74 mM ile 0.43×10^{-3} - 2.84 mM ve 5.20×10^{-4} mM ile 1.30×10^{-4} mM olarak bulunmuştur. Ayrıca hazırlanan modifiye elektrotların ksantin cevabına yönelik askorbik asit ve ürik asidin girişim etkisi incelenmiş ve bu iki bileşiğin biyosensörlerin ksantin cevabına etkisi olmadığı bulunmuştur. Bununla birlikte hazırlanan modifiye elektrotların uygulanabilirliğini göstermek için ksantin içeren

antiastigmatik ilaçlarda, teofilin ve aminofilin, gerçek örnek tayinleri gerçekleştirilmiştir. Sonuçların ilaçların prospektüste verilen miktarlarla uyumlu olduğu bildirilmiştir (Baş vd., 2011).



Şekil 1.27. PVF+XO⁻ ve PVF+XO⁻/Pt elektrotlarının oluşturulmasında yer alan adımların şematik gösterimi (Baş vd., 2011)

Başka bir çalışmada ksantin tayini için Pt elektrot üzerine modifiye edilmiş PVF üzerine, Au ve Pt nanopartikül ve ksantin oksidaz (XO) enziminin biriktirilmesi ile iki ayrı XO/Au/PVF/Pt ve XO/Pt/PVF/Pt modifiye elektrot sentezlenmiştir (Şekil 1.28). Elde edilen modifiye elektrotlar ile amperometrik ksantin tayini gerçekleştirilmiştir. XO/PVF/Pt elektrot ile kıyaslandığında XO/Au/PVF/Pt ve XO/Pt/PVF/Pt elektrotlarının analitin yükseltgenmesine karşı iyi bir elektrokatalitik aktivite gösterdiği belirtilmiştir. Optimum koşullar altında XO/Au/PVF/Pt ve XO/Pt/PVF/Pt elektrotları kullanılarak ksantin tayini için doğrusal çalışma aralığı sırasıyla 2.5×10^{-3} - 0.56 mM ve 2.0×10^{-3} - 0.66 mM olarak bulunmuştur. Gözlenebilirlik sınırı ise XO/Au/PVF/Pt elektrodu için 7.5×10^{-4} mM ve XO/Pt/PVF/Pt elektrodu için 6.0×10^{-4} mM olarak bulunmuştur (Baş vd., 2011).



■ : Platin Elektrot ○ : Polivinilferrosen ● : Au ve Pt partikül ◆ : Ksantin oksidaz → : Ferrosen grup
Şekil 1.28. XO/Au/PVF/Pt ve XO/Pt/PVF/Pt elektrotların yapımının şematik gösterimi (Baş vd., 2011)

Akgül vd., PVF kaplı ve kaplanmamış Pt elektrot kullanarak HClO_4 çözeltisi içerisinde metanolün elektroyükseltgenmesini incelemişlerdir. Polimerik film kalınlığı, potansiyel tarama hızı, analit derişimi ve ortam sıcaklığı gibi birçok parametre incelenerek oluşturulan modifiye elektrodun hazırlanmasında optimum şartlar belirlenmiştir. Modifiye elektrot ile metanolün elektroyükseltgenmesinde elde edilen akım değerlerinin, kaplanmamış Pt elektrot ile elde edilen akım değerlerine göre 19 kat daha yüksek elde edildiği belirtilmiştir. Araştırmacılar PVF'nin metanolün yükseltgenmesinde katalitik bir etki gösterdiğini bildirmişlerdir (Akgül vd., 2012).

Gülce vd., kolin tayini için $\text{PVF}^+\text{ClO}_4^-$ kaplı yeni modifiye elektrot hazırlamışlardır. Bunun için kolinin betaine yükseltgenmesini katalizleyen kolin oksidaz enzimi kullanılarak kolin biyosensörü geliştirmişlerdir. İlk olarak 0.70 V sabit potansiyelde PVF'nin elektroyükseltgenmesi ile Pt elektrot üzerine $\text{PVF}^+\text{ClO}_4^-$ modifiye edilmiştir. Daha sonra enzim elektrodun hazırlanması için $\text{PVF}^+\text{ClO}_4^-$ kaplı Pt elektrot, pH 7.4 olan fosfat tamponunda kolin oksidaz çözeltisi içerisinde 30 dakika daldırılmıştır. Elde edilen enzim elektrot ile kolin tayininde gözlenebilme sınırı 4.0×10^{-3} mM olarak bulunmuştur (Gülce vd., 2003).

Daha önce yapılan çalışmada polianilin'in iletkenlik özelliği ile polivinilferrosenin elektron aktarım katalizör özelliği birleştirmek amacı ile metilen klorür ortamda elektrokimyasal yöntemle Pt elektrot üzerine PANI'nin elektrokimyasal sentezi, $\text{PVF}^+\text{ClO}_4^-$ 'in perklorik asit varlığında potansiyodinamik sentezi, PANI / $\text{PVF}^+\text{ClO}_4^-$ kompozit filmlerinin hem tabaka tabaka olarak hemde aynı anda kompozitlerinin sentezi metilen klorür ortamında gerçekleştirilmiştir. Metilen klorür

ortamında sentezlenen polianilin, literatürde hem sulu hem de susuz ortamda sentezlenen polianilin filmlerinden farklı elektrokimyasal özellikler gösterdiği ve Pt elektrot yüzeyine yeşil renkli (emeraldin ağırlıklı) polianilin filmi elde edildiği belirlenmiştir (Kavanoz, 2009; Kavanoz vd., 2011).

Literatürde fenolik bileşik tayini için modifiye elektrot geliştirmeye yönelik çeşitli çalışmalar bulunmaktadır. P'erez vd., konsantre emülsiyon polimerizasyon yöntemi kullanarak poliakrilamid mikrojelleri oluşturmuşlar ve tirozinaz enzimini polimer matrisine çapraz olarak bağlamışlardır. Elde edilen elektrot amperometrik tirozinaz biyosensörü olarak fenolik bileşiklerin tayininde kullanılmıştır. Alt tayin sınırı fenol için 1.40×10^{-3} mM, katekol için 0.30×10^{-3} mM ve dopamin için 39.60×10^{-3} mM ve doğrusal çalışma aralığı fenol için $5.00 \times 10^{-3} - 0.22$ mM, katekol için $0.50 \times 10^{-3} - 0.024$ mM ve dopamin için $0.120 - 0.360$ mM olarak bulunmuştur (Hervás Pérez vd., 2006).

Kavanoz ve Pekmez, PVF ve anilin monomerlerini içeren metilen klorür ortamında Pt disk çalışma elektrodu üzerine elektrokimyasal olarak $PVF^+ ClO_4^-$ - PANI kompozit filmi biriktirmişlerdir. Kompozit filmdeki $PVF^+ ClO_4^-$ polimerinin elektron transfer mediatörü olarak kullanıldığı belirtilmiştir. Elde edilen kompozit modifiye elektrot ile pH 4.0 çözeltisinde kronoamperometri yöntemi ile hidrokinon tayini yapılmıştır. Amperometrik uygulama 0.40 ile 0.55 V aralığındaki potansiyellerde yapılmış ve kompozit kaplamanın hidrokinona karşı iyi bir aktivite ve geniş doğrusal çalışma aralığı elde edildiği ifade edilmiştir. 0.45 V potansiyelde doğrusal çalışma aralığı $1.60 \times 10^{-4} - 115$ mM ve gözlenebilme sınırı 4.94×10^{-5} mM olarak bulunmuştur (Kavanoz ve Pekmez, 2012).

Hu vd., iyonik sıvı 1-etil-3-metilimidazolyum tetrafloroborat ($EMIMBF_4$) modifiye edilmiş karbon pasta elektrot hazırlamışlardır. Daha sonra karbon iyonik sıvı elektrot (CILE), grafit oksit ve tetrakloroaurik asit dispersiyon çözeltisine daldırılarak dönüşümlü voltametri ile yüzeyine altın ve grafen kompozit filmi (Au-GR-CILE) biriktirilmiştir. Hazırlanan Au-GR-CILE modifiye elektrot ile hidrokinonun elektrokimyasal davranışı hem dönüşümlü voltametri hemde diferansiyel puls voltametri ile incelenmiştir. Kompozit filmin yüksek iletkenlik ve düşük elektron transfer direnci ile daha iyi elektrokimyasal performans gösterdiği belirtilmiştir. Optimum şartlar altında, hidrokinon için doğrusal çalışma aralığı $6.0 \times 10^{-5} - 0.80$ mM ve gözlenebilme sınırı 1.80×10^{-5} mM olarak bulunmuştur (Hu vd., 2012).

Kozmetiklerdeki hidrokinon tayini için literatürde çeşitli çalışmalara rastlanılmaktadır. Xu vd., karbon pasta elektrot (CPE) üzerine Poly(3,4- etilendioksi tiyofen) (PEDOT) ile katkılanmış karbon nano tüp (CNT) modifiye ederek PEDOT/CNT/CPE modifiye elektrot hazırlamışlardır. Hazırlanan bu modifiye elektrot kullanılarak kozmetikteki hidrokinonun seçici tayini için diferansiyel puls voltametri tekniği kullanılmıştır. Yapılan bu çalışmada hidrokinon tayini için doğrusal çalışma aralığı 1.10×10^{-3} – 0.125 mM ve gözlenebilme sınırı 3.0×10^{-4} mM olarak bulunduğu belirtilmiştir. Ayrıca bu modifiye elektrodun hidrokinon tayininde iyi bir elektrokatalitik özellik gösterdiği ve kaplanmamış elektrottan daha düşük yükseltgenme potansiyelinde hidrokinon tayini gerçekleştirilebildiği belirtilmiştir (Xu vd., 2013). Başka bir çalışmada Vieira ve Filho, kozmetik kremlerinde hidrokinon tayini için yer elması dokusu (peroksidaz kaynağı olarak) modifiye edilmiş parafin/grafit modifiye elektrodu geliştirmişlerdir. Yapılan çalışmada doğrusal çalışma aralığı ve gözlenebilme sınırı sırasıyla 7.5×10^{-2} – 1.60 mM ve 8.1×10^{-3} mM olarak bulunmuştur (Cruz Vieira ve Fatibello-Filho, 2000).

Wang vd., çay örneklerinde katekol tayini için ITO elektrot üzerine altın nanopartikül/TiO₂ modifiye ederek Au/TiO₂/ITO elektrodu hazırlamışlardır. Hazırlanan bu elektrot diferansiyel puls voltametri yöntemi ile katekol tayininde kullanılmıştır. Doğrusal çalışma aralığı ve gözlenebilme sınırı sırasıyla 1.0×10^{-4} – 0.50 mM ve 5.0×10^{-5} mM olarak bulunmuştur (Wang vd., 2012).

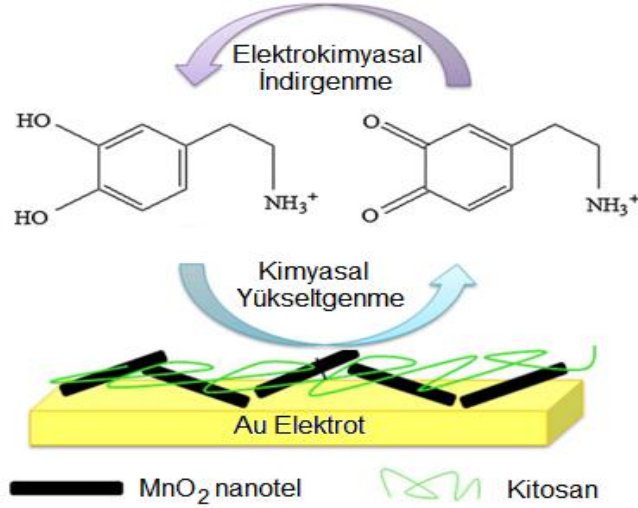
Literatürde hidrokinon ve katekol tayini için ayrı ayrı yapılan çalışmalar olduğu gibi eş zamanlı hidrokinon ve katekol tayinine de rastlanılmaktadır. Liu vd., camsı karbon elektrot üzerine iyonik sıvı olan 1-bütül-3-metil imidazolyum hekzaflorofosfat (BMIMPF₆) ve grafen levha (GS) içeren yeni bir kompozit film (GS/BMIMPF₆) geliştirmişlerdir. Bu modifiye elektrot (GS/BMIMPF₆/GCE) ile asetat tamponu içerisinde eşzamanlı hidrokinon ve katekol tayini gerçekleştirmişlerdir. Hidrokinon ve katekol tayini doğrusal çalışma aralığı sırasıyla 5.0×10^{-4} - 5.0×10^{-2} mM; 5.0×10^{-4} - 5.0×10^{-2} mM ve gözlenebilme sınırı sırasıyla 1.0×10^{-5} mM ve 2.0×10^{-5} mM olarak bulunmuştur (Liu vd., 2011). Başka bir çalışmada Yuan vd., Ni-Fe hidroksitleri kullanılarak grafitik mezo gözenekli karbon (GMC) sentezlemişlerdir. Sentezlenen GMC, camsı karbon üzerinde modifiye edilerek oluşturulan GMC/GCE elektrodu eş zamanlı hidrokinon ve katekol tayini için kullanılmıştır. Gözlenebilme sınırı sırasıyla 3.7×10^{-4} mM ve 3.1×10^{-4} mM olarak bulunmuştur (Yuan vd., 2013).

Mashhadizadeh vd., galvanostatik yöntem ile altın elektrot üzerine nikel hekzasianoferrat ve poli(1-naftol) (NiHCF-PNH) hibrit film hazırlamışlar ve bu elektrot ile diferansiyel puls voltametri yöntemi ile dopamin tayini gerçekleştirmişlerdir. Yapılan bu çalışmada dopamin için doğrusal çalışma aralığı $0.1 \times 10^{-3} - 4.3 \times 10^{-3}$ mM ile $4.3 \times 10^{-3} - 9.6 \times 10^{-3}$ mM ve gözlenebilme sınırı 2.1×10^{-5} mM olarak bulunmuştur (Mashhadizadeh vd., 2012). Öztekin vd., bakır partikülleri ile modifiye edilmiş camı karbon elektrot (CuNP/GCE) ile dopamin tayini gerçekleştirmişlerdir. Bu elektrot ile elde edilen sonuçlar kaplanmamış GCE ve modifiye edilmeden yükseltgenmiş GCE (ox-GCE) kullanılarak yapılan dopamin tayinleri ile kıyaslandığında, seçici dopamin tayini için CuNP/GC elektrodun daha uygun olduğu belirtilmiş ve bu elektrot ile yapılan amperometrik dopamin tayininde doğrusal çalışma aralığı $1.0 \times 10^{-7} - 1.0 \times 10^{-3}$ mM ve gözlenebilme sınırı 5.0×10^{-8} mM olarak bulunmuştur (Oztekin vd., 2012).

Liu vd., polivinilpirolidon / grafen modifiye GC elektrot (PVP/GR/GCE) hazırlamışlar ve bu elektrot ile dopamin tayini gerçekleştirmişlerdir. Yapılan amperometrik tayinde doğrusal çalışma aralığı $5.0 \times 10^{-7} - 1.13$ mM ve gözlenebilme sınırı 2.0×10^{-7} mM olarak bulunmuştur (Liu vd., 2012).

Bae vd., camı karbon elektrot (GCE) üzerine fitik asit (PA) ve tek duvarlı karbon nanotüp (SWNTs) modifiye ederek PA-SWNTs/GCE elektrodunu hazırlamışlar ve bu elektrot ile L-askorbik asit varlığında dopamin tayini gerçekleştirmişlerdir. Araştırmacılar, PA filminin negatif yüklü bir bağlayıcı olarak hareket etmesinden dolayı, 7.4'ten daha düşük pH çözeltisinde PA-SWNTs filminin pozitif yüklü dopamin ile birleşerek dopaminin elektron transfer reaksiyonunu katalizlediğini ancak elektrostatik itmeden dolayı negatif yüklü askorbik asidin elektrokimyasal cevabını engellediğini belirtmişlerdir. Yapılan çalışmada doğrusal çalışma aralığı ve gözlenebilme sınırı sırasıyla $1.0 \times 10^{-4} - 10.0 \times 10^{-3}$ mM ve 6.0×10^{-5} mM olarak bulunmuştur (Bae vd., 2007).

Huang vd., mangan dioksit nanotel/kitosan modifiye altın elektrot sentezlemişler ve bu elektrot ile çok düşük çalışma potansiyelinde (0.0 V vs. SCE) amperometrik dopamin tayini gerçekleştirmişlerdir. Dopamin tayini için önerilen iki reaksiyon; dopaminin mangan dioksit nanotel aracılığı ile o-kinon dopamine kimyasal yükseltgenmesi ve daha sonra düşük çalışma potansiyelinde o-kinon dopaminin dopamine elektro indirgenmesi şeklinde olduğunu belirtmişlerdir (Şekil 1.29). Modifiye altın elektrot ile dopamin tayininde 1.0×10^{-3} mM – 1.10 mM doğrusal çalışma aralığı elde edilmiştir (Huang vd., 2013).



Şekil 1.29. MnO₂ / kitosan modifiye Au elektrot üzerinden dopamine tayin mekanizması (Huang vd., 2013)

Temoçin, 0.5 M NaOH ortamda modifiye edilmiş camı karbon elektrot ile diferansiyel puls voltametri yöntemiyle dopamin, askorbik asit ve ürik asit tayini gerçekleştirmiştir. Hazırlanan elektrot ile elde edilen yeterli elektrokimyasal potansiyel farkı ile bu maddelerin ayrı ayrı ve eşzamanlı tayinine olanak sağlandığı belirtilmiştir. Dopamin, askorbik asit ve ürik asit için doğrusal çalışma aralığı sırasıyla 3.0×10^{-3} – 3.0×10^{-2} mM, 2.5×10^{-2} – 0.30 mM, 5.0×10^{-3} – 7.0×10^{-2} mM; korelasyon katsayıları sırasıyla 0.994, 0.998, 0.996 ve gözlenebilir sınırları sırasıyla 2.67×10^{-3} , 23.38×10^{-3} ve 4.70×10^{-3} mM olarak bulunmuştur (Temoçin, 2013).

Safavi vd., oda sıcaklığında bağlayıcı madde olarak iyonik sıvı olan 1-oktil pridinyum hekzaflorofosfat (OPFP) kullanarak karbon kompozit elektrot geliştirmişlerdir. Karbon iyonik sıvı elektrot ağırlıkça %30 iyonik sıvı ve %70 grafit tozu kullanılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan bu karbon iyonik sıvı elektrot ile dopamin, askorbik asit ve ürik asit tayini gerçekleştirilmiştir. Diferansiyel puls voltametri yönteminin kullanıldığı çalışmada bu üç analit için doğrusal çalışma aralıkları sırasıyla 2.0×10^{-3} – 1.5; 5.0×10^{-2} – 7.4 ve 2.0×10^{-3} – 0.22 mM olarak bulunmuştur. Dopamin, askorbik asit ve ürik asit tayini için bağıl standart sapmanın % 3'ün altında bulunduğu belirtilmiştir. Ayrıca bu yöntem kan serumu ve idrar örneklerinde kullanılarak geri kazanma değerleri hesaplanmıştır (Safavi vd., 2006).

Shervadani ve Amini, altın üzerine tutturulmuş lakkaz enzimi ile dopamin tayini için bir biyosensör geliştirmişlerdir. Bu çalışmada dönüşümlü voltametri, diferansiyel puls voltametri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi yöntemleri kullanılmıştır.

Enzim bağı elektrot için bir mantar lakkaz enzimi olan *Agaricus bisporus* lakkaz (LacAB) enzimi kullanılmıştır. Bu enzimin altın elektrot üzerine tutuklanması için mediatör olarak kısa alkil zincirine sahip 3-merkaptopropionik asit (MPA) seçilmiştir. Böylece LacAB'nin amin grupları medyatörün asit ucu ile tutuklanması sağlandığı belirtilmiştir. Öncelikle altın elektrot üzerine MPA modifiye edilmiş ve bunun üzerine lakkaz enzimi tutuklanarak Au-MPA-LacAB enzimatik elektrot hazırlanmıştır. Hazırlanan bu elektrot ile dopamin tayini yapılmış ve iki doğrusal çalışma aralığı elde edilmiştir. Doğrusal çalışma aralığı sırasıyla $5.0 \times 10^{-4} - 1.3 \times 10^{-2}$ mM (R^2 : 0.999) ve $4.7 \times 10^{-2} - 0.430$ mM (R^2 : 0.989) olarak bulunmuştur. Ayrıca geliştirilen yöntem ilaç enjeksiyon örneklerinde ve insan kan plazmasında uygulanmıştır (Shervedani ve Amini, 2012).

Lin vd., askorbik asit ve ürik asit varlığında dopamin tayini yapmak için camısı karbon elektrot üzerine p-nitrobenzen azoresorsinol (NBAR)'ün elektropolimerizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Bunun için modifikasyondan önce camısı karbon elektrot NaOH çözeltisinde -0.2 V ile 1.8V arasında dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılarak aktive edilmiştir. Daha sonra 1.0 mM NBAR çözeltisinde aynı şartlarda aktive edilmiş camısı karbon elektrot üzerine modifiye edilmiştir. Modifiye elektrot ile dopamin tayininde doğrusal çalışma aralığı $5.0 \times 10^{-3} - 2.5 \times 10^{-2}$ mM ve gözlenebilme sınırı 3.0×10^{-4} mM olarak bulunmuştur (Lin vd., 2007).

Liu vd., asidik çözeltide camısı karbon elektrot yüzeyine melaminin (PMel/GCE) polimerizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Bu modifiye elektrot 0.1 M fosfat tamponunda guanin, adenin ve epinefrinin elektrokimyasal katalizinde kullanılmıştır. Bu analitlerin tayininde kare dalga voltametri yöntemi kullanılmış ve doğrusal çalışma aralıkları sırasıyla $1.0 \times 10^{-4} - 5.0 \times 10^{-2}$ mM, $1.0 \times 10^{-4} - 6.0 \times 10^{-2}$ mM, $1.0 \times 10^{-4} - 0.1$ mM ve gözlenebilme sınırları sırasıyla 8.0×10^{-5} mM, 7.0×10^{-5} mM ve 5.0×10^{-5} mM olarak bulunmuştur (Liu vd., 2012).

Goyal ve Bishnoi, önemli bir nörotransmitter olan, çeşitli vücut sistemlerini hızlandıran, enerji veren, stres ve düşük kan şekeri seviyesinde önemli bir rol oynayan epinefrin tayini için pirolitik grafit ile modifiye edilmiş çok duvarlı karbon nanotüp (MWNTs/EPPGE) kullanarak fizyolojik pH 7.2'de dönüşümlü voltametri ve kare dalga voltametri yöntemleri ile sigara kullanan ve sigara kullanmayan kişilerin vücut sıvılarında epinefrin tayini yapmışlardır. Gözlenebilme sınırı ve alt tayin sınırı sırasıyla 0.15×10^{-6} ve $0.5 \times 10^{-6} - 1.0 \times 10^{-4}$ mM olarak bulunmuştur (Goyal ve Bishnoi, 2011).

Cui ve Zhang, altın (II) ve grafen oksit kullanılarak camsı karbon elektrot yüzeyine GR/Au/GCE nanokompozit elde etmişlerdir. Bu elektrot ile epinefrin tayini yapılmış ve kaplanmamış GCE'tan daha düşük potansiyelde epinefrinin yükseltgenmesine ait potansiyel elde edilmiştir. Epinefrin doğrusal çalışma aralığı $5.0 \times 10^{-5} - 8.0 \times 10^{-3}$ mM ve gözlenebilme sınırı 7.0×10^{-6} mM olarak bulunmuştur (Cui ve Zhang, 2012).

Shahrokhian ve Saberi, yüzey aktif madde varlığında çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNTs) ve aşırı yükseltgenmiş Poli(pirrol)'ün elektropolimerizasyonu ile camsı karbon elektrot üzerinde modifiye ederek kompozit film elde etmişlerdir. Bunu için önce MWCNTs, pirrol ve yüzey aktif madde içeren çözeltide camsı karbon elektrot dönüşümlü voltametri ile 0.0 ile 0.8 V potansiyel aralığında tutularak MWCNT-ppy/GCE modifiye elektrot hazırlanmıştır. Daha sonra bu modifiye elektrot fosfat tamponunda (pH 6.0) -0.2 V ile 1.3 V aralığında elektrokimyasal olarak yükseltgenmiştir. Böylece pirrolün aşırı yükseltgenmesi sağlanarak MWCNT-ppy/GCE modifiye elektrodu elde edilmiştir. Elde edilen modifiye elektrot diferansiyel puls voltametri yöntemi ile epinefrin tayininde kullanılmıştır. Epinefrin tayininde $1.0 \times 10^{-4} - 8.0 \times 10^{-3}$ mM ve $1.0 \times 10^{-2} - 0.1$ mM olmak üzere iki doğrusal çalışma aralığı elde edilmiştir. Gözlenebilme sınırı ise 4.0×10^{-5} mM olarak bulunmuştur (Shahrokhian ve Saberi, 2011).

Chandrashekar vd., bir iyonik sıvı olan 1-butil-4-metilpridinyum tetrafloroborat (BMPTB) ile modifiye karbon pasta elektrot BMPTB /CPE hazırlamışlardır. Bu elektrot ile dönüşümlü voltametri ve diferansiyel puls voltametri yöntemleri kullanılmıştır. Diferansiyel puls voltametri yöntemi ile epinefrin tayini için doğrusal çalışma aralığı $0.5 \times 10^{-2} - 4.5 \times 10^{-2}$ mM olarak bulunmuştur. Geliştirilen bu yöntem ilaç enjeksiyon çözeltilerinde uygulanmış ve yapılan 6 ölçüm için %96.0 ile %107.3 aralığında geri kazanım değerleri bulunmuştur (Chandrashekar vd., 2012).

Koçak ve Dursun, p-amino fenol'ü (PAP) ve sodyum dodesil sülfat (SDS) yüzey aktif madde içeren HClO₄ asidik çözeltide -0.6 V ile 2.0 V potansiyel aralığında dönüşümlü voltametri ile camsı karbon elektrot üzerine elektropolimerizasyon ile PAP/GCE modifiye elektrot hazırlamışlardır. Hazırlanan PAP/GCE modifiye elektrodu daha iletken ve gözenekli yapıya sahip olabilmesi için 0.10 M NaOH çözeltisinde 1.0 V sabit potansiyelde 300 saniye aşırı yükseltgenerek Ox-PAP/GCE modifiye elektrodu elde edilmiştir. Elde edilen bu modifiye elektrot ile diferansiyel puls voltametri yöntemi

ile eş zamanlı askorbik asit, epinefrin ve ürik asit tayini yapılmıştır. Bu üç analit için gözlenebilir sınırları sırasıyla 1.0×10^{-3} , 6.5×10^{-6} ve 1.8×10^{-4} mM olarak bulunmuştur (Koçak ve Dursun, 2013).

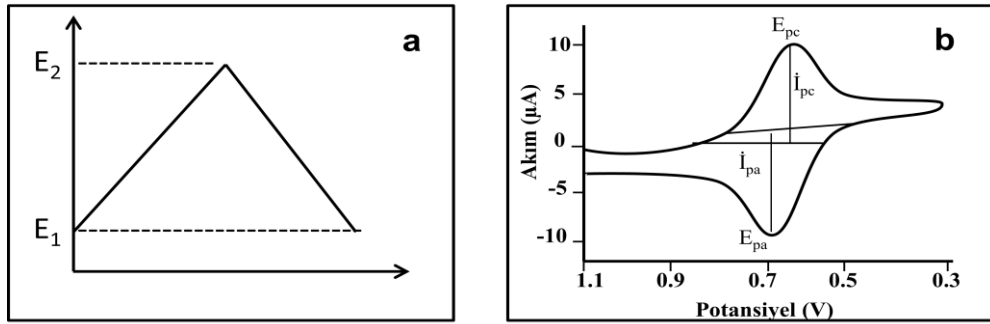
Tavana vd., hidrofilik bir iyonik sıvı olan 1-metil-3-bütül imidazolyum bromür [MBIDZ]Br kullanarak yeni bir iyonik sıvı modifiye karbon nanotüp pasta elektrot (IL/CNTPE) hazırlamışlardır. pH 7.0 fosfat tampon çözeltisinde dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal impedans spektroskopisi, kronoamperometri ve diferansiyel puls voltametri yöntemleri kullanılarak hazırlanan bu modifiye elektrot ile epinefrin elektrokimyasal davranışı incelenmiştir. Asetaminofen varlığında epinefrin tayini için gözlenebilir sınırı epinefrin için 9.0×10^{-5} mM ve asetaminofen için 5.0×10^{-4} mM olarak bulunmuştur (Tavana vd., 2012).

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Kullanılan Deneysel Yöntemler

2.1.1. Dönüşümlü Voltametri

Dönüşümlü voltametri yöntemi elektrokimyasal yöntemler içinde en yaygın kullanılan yöntemdir. Bu yöntemin esası, elektroaktif madde içeren durgun bir çözeltilde çalışma elektrodu ve karşılaştırma elektrodu arasında zamanla doğrusal olarak değişen bir potansiyel uygulanması ve çalışma elektrodu ile karşıt elektrot arasında oluşan akım ölçülmesine dayanmaktadır. Potansiyel programı E_1 başlangıç potansiyelinden başlar ve zamanla doğrusal olarak değişen ileri yöndeki potansiyel taraması E_2 potansiyel değerine ulaştıktan sonra tarama yönü ters çevrilerek ilk tarama potansiyel değerine (E_1) ulaşıldığında sonlanır. Uygulanan potansiyelin zamanla değişim grafiği Şekil 2.1a'da gösterilmiştir.



Şekil 2.1. a) Dönüşümlü voltametri uygulanan gerilim programı b) tersinir bir elektroyükseltgenme tepkimesi için elde edilen dönüşümlü voltamogram

Çalışma ve karşılaştırma elektrotları arasında uygulanan potansiyel, elektroaktif maddenin yükseltgenme potansiyel değerine ulaşınca madde yükseltgenmeye başlar. Elektrot çevresindeki madde çok hızlı tüketilir ve bu durum akımın hızlı bir şekilde artmasına neden olur. Bu sırada çalışma elektrodu etrafında bir difüzyon tabakası oluşur ve çözeltilen elektrot yüzeyine doğru difüzyonla madde aktarımı başlar. Difüzyonla kütle aktarım hızı, elektron aktarım hızından çok daha küçük olduğunda, voltamogramın tepe noktasından sonra akımda üstel bir düşüş gözlenir ve bir pik elde edilir. Potansiyel taraması ters yöne çevrildiğinde ise ileri yöndeki potansiyel taraması sırasında oluşan ürün kararlı ise yeniden indirgenmesi nedeniyle bir geri pik gözlenir (Şekil 2.1b). Dönüşümlü voltametri elde edilen pik akımının büyüklüğü elektroaktif

maddenin derişimine, sıcaklığa, tarama hızına, aktarılan elektron sayısına, elektrot yüzey alanına ve difüzyon katsayısına bağı olarak değişir.

Dönüşümlü voltametrde çalışma elektrodunda gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlar sonucunda oluşan akım, potansiyelin bir fonksiyonu olarak kaydedilir. Potansiyel tarama hızı sabit tutulabildiğı gibi farklı tarama hızları da kullanılabilir. İleri ve geri yöndeki tarama hızlarına durmadan devam edilirse çok döngümlü dönüşümlü voltamogramlar elde edilir. Dönüşümlü voltamogramlar incelendiğinde;

- Bir sistemin hangi potansiyelde ve kaç adımda indirgenip yükseltgenebileceğı;
- Elektrokimyasal olarak tersinir olup olmadığı;
- Elektrot tepkimesini izleyen kimyasal tepkime olup olmadığı;
- İndirgenme ve yükseltgenme ürünlerinin kararlı olup olmadığı;
- Elektrot tepkimesinde yer alan türlerin elektrot yüzeyine tutulup tutulmadığını anlamak mümkündür.

Elde edilen dönüşümlü voltomogramlar elektron ve kütle aktarım hızlarına, elektrot yüzeyinde ve çözeltide oluşan kimyasal tepkimelere bağı olarak değişik şekiller alırlar. Tersinir bir sistem için pik akımı, i_p , (2.1) eşitliğı ile verilir (Bard ve Faulkner, 1944). Bu eşitliğe Randles-Sevcik eşitliğı adı verilir.

$$i_p = kn^{3/2}AD^{1/2}Cv^{1/2} \quad (2.1)$$

Bu eşitlikte;

i_p : Pik akımı, (amper)

n : Elektrot tepkimesinde aktarılan mol elektron sayısı

A : Çalışma elektrodunun alanı (cm^2)

D : Difüzyon katsayısı (cm^2/s)

C : Elektroaktif maddenin derişimi (mol/cm^3)

v : Potansiyel tarama hızı (volt/s)

k : Randles-Sevcik sabiti (2.69×10^5)'dir.

Yalnız elektroaktif türün bulunduğu, ayrıca elektron aktarımı dışında herhangi bir kimyasal reaksiyon bulunmadığı ve elektrot yüzeyinde adsorpsiyon olayının meydana gelmediğı tersinir sistemlerde anodik ve katodik pik akımları birbirine eşittir. Elektrot tepkimesinin tersinirliğı koşullardaki değişimlere karşın elektron alışverişinin

her iki yönde hızla ilerleyebilmesinin bir ölçüsüdür. Bu sistemlerde elektron aktarımı difüzyona göre daha hızlı yürür dolayısıyla yüzey değişimleri Nernst eşitliğine uyar. Tepkimenin tersinirliğinin belirlenmesinde, tarama hızı değiştirilerek pik akımının değişimi izlenir. Ayrıca bu piklerin potansiyelleri (E_{pa} ve E_{pk}) arasında $0.059/n$ (V)'luk bir potansiyel farkı vardır. Tersinir sistemlerde pik potansiyeli tarama hızına bağlı değildir. Artan tarama hızına göre pik akımı artar fakat pik potansiyeli değişmez.

Tersinmez sistemlerde, elektron aktarım hızı kütle aktarım hızına göre yavaş olduğundan yüzey derişimi Nernst yasasına uymaz. Böyle sistemlerde elektrot tepkimesi tersinirlikten uzaklaştıkça anodik ve katodik pik potansiyelleri birbirlerinden uzaklaşır ve tam tersinmez sistemlerde ters taramadaki pik kaybolur. Yarı tersinmez sistemlerde potansiyel pikleri tarama hızından etkilenir ve yüksek tarama hızlarında bu pikler birbirlerinden uzaklaşır.

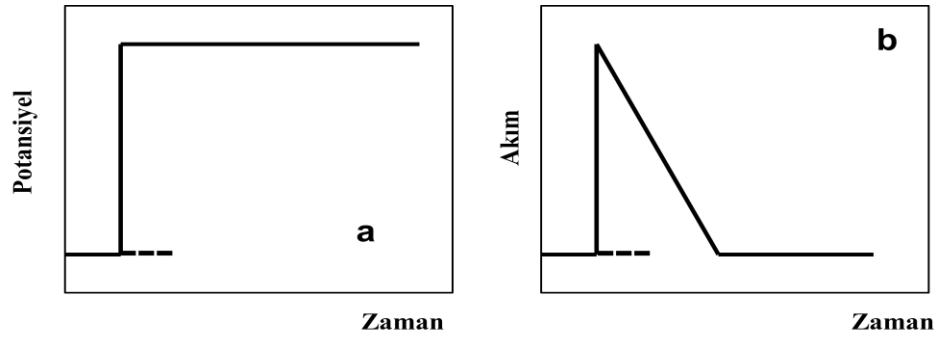
2.1.2. Kronoamperometri

Kronoamperometri tekniğinde, durgun çözeltide çalışma elektroduna sabit potansiyel uygulanır ve sistemin dengesi bozular. Sistemde buna tepki olarak, elektrodun daldırıldığı çözeltide bulunan tayin edilecek maddenin elektrot yüzeyinde indirgenmesi veya yükseltgenmesi sonucu bir akım oluşur. Kronoamperometride, zamanın bir fonksiyonu olarak akımın ölçüldüğü, akım-zaman grafikleri elde edilir. Kronoamperometri deneylerinde çalışma elektroduna uygulanan etki, sabit bir potansiyel basamağı uyarmasıdır (Şekil 2.2a). Başlangıçta çalışma elektrodunun potansiyeli pozitifdir, $t=0$ anında çalışma elektrodunun potansiyeli elektrot yüzeyinde tepkiyen derişimini bir anda sıfıra götürecek ölçüde negatif olan bir E_{son} değerine atlatılmaktadır. Sistemin bu uyarıya cevabı zamana bağlı olarak değişen bir akımdır (Şekil 2.2b). Oluşan akım Cottrell eşitliği ile verilir (2.2).

$$i = \frac{nFAD^{1/2}C_0}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (2.2)$$

Cottrell eşitliğine göre, i : akım (A), n : mol başına (veya molekül başına) aktarılan elektron sayısı, F : Faraday sabiti (96487 kulon / ekivalent), A : Elektrot yüzey alanı (cm^2), D : difüzyon katsayısı (cm^2/s), C_0 : derişim (mol/cm^3) ve t : zaman (s)'dir.

Cottrell eşitliğinden de görüldüğü gibi akım, geçen sürenin karekökü ile ters orantılıdır (Bard ve Faulkner, 1944). Cottrell eşitliğine göre akım, $t^{1/2}$ 'ye göre grafiğe geçirildiği zaman orijinden geçen bir doğru elde edilir. Çünkü bu eşitlikte bulunan n ve D bir elektrot reaksiyonu için spesifik ve sabit sayılardır. Bu grafik yardımıyla bir elektrot reaksiyonunun difüzyon kontrollü olup olmadığı test edilebildiği gibi elektroaktif maddenin difüzyon katsayısı ve aktarılan elektron sayısı da bulunabilir.



Şekil 2.2. a) Kronoamperometrik uyarı b) Kronoamperometrik cevap

2.1.3. Gerilim Kontrollü Kulometri

Bir elektrokimyasal sistemin incelenmesinde voltametrik yöntemler ve gerilim kontrollü kulometri birbirini tamamlar niteliktedir. Voltametrik yöntemler mekanizma hakkında bilgi vermesi açısından, gerilim kontrollü kulometri yöntemi ise voltametrik verilerin doğruluğunu kanıtlaması ve mekanizmanın belirlenmesi açısından önemlidir. Elektroliz işleminin seçilen uygun bir potansiyelde yapılması, her bir tepkimeyi inceleme olanağı verdiği için elektrokimyasal mekanizmaların belirlenmesinde çok yararlıdır. Böylece bir elektroliz hücresindeki diğer maddeleri etkilemeden istenilen bir madde yükseltgenebilir ya da indirgenebilir. Ayrıca birkaç adımda oluşan bir elektrot tepkimesi istenilen adımda incelenebilir. Gerilim kontrollü kulometri yöntemi, seçimliliğin yüksek olması nedeniyle organik elektrokimyada en çok kullanılan yöntemlerden biridir.

Gerilim kontrollü olarak yapılan elektroliz işlemi de diğer voltametrik yöntemlerdeki gibi çalışma, karşılaştırma ve karşıt elektrotları içeren üç elektrotlu bir hücrede gerçekleştirilir. Elektroyükseltgenme durumunda çalışma elektrodu anot, karşıt elektrot katottur. Anot ve katot arasındaki potansiyel farkı, E , elektroliz süresince

bir potansiyostat yardımıyla sabit tutulur. Potansiyostatın çıkış gerilimi şu eşitlikle verilir:

$$E = E_{\text{katot}} - E_{\text{anot}} - IR - \pi \quad (2.3)$$

Burada E_{anot} ve E_{katot} , anot ve katodun karşılaştırma elektroduna karşı gerilimleri, i elektroliz akımı, R anot ve katot arasındaki çözeltinin direnci ve π aşırı gerilimdir. Karıştırılan bir çözeltideki sınır akımı (2.4) eşitliği ile verilir,

$$i_s = \frac{nFDAC}{\delta} \quad (2.4)$$

Burada; n : Elektrot tepkimesinde aktarılan elektron mol sayısı, F : Faraday sabiti, D : Difüzyon katsayısı (cm^2/s), A : Elektrot alanı (cm^2), C : çözeltinin yığın derişimi (mol/L), δ : Difüzyon tabakasının kalınlığı (cm)'dir.

Elektroliz, bir yatışkın durum olmadığından, t anındaki akım değeri (2.5) eşitliğindeki gibidir.

$$i_{s,t} = \frac{NFDAC_t}{\delta} \quad (2.5)$$

Burada, C_t , t anındaki çözeltinin yığın derişimidir. Eşitlik (2.4), (2.5) eşitliğinin $t=0$ anındaki özel bir şekli olup, i_s elektrolizdeki başlangıç akımı, C ise elektroaktif türün başlangıç derişimidir. Faraday yasasına göre t anındaki akım (2.6) eşitliği ile verilir.

$$i_{s,t} = nF \frac{dN}{dt} \quad (2.6)$$

Burada dN/dt , dt gibi çok kısa bir sürede elektroliz edilen elektroaktif maddenin dN mol sayısını gösterir. V , litre olarak elektroliz çözeltisinin hacmi ve C_1 ise litrede mol olarak elektroaktif maddenin derişimi olduğundan $N=VC_1$ 'dir (Bard ve Faulkner, 1944).

$$\dot{I}_{s,t} = nFV \frac{dC_t}{dt} \quad (2.7)$$

Gerilim kontrollü kulometri yöntemi elektrolizle harcanan elektrik yükünün kulon olarak ölçülmesi ilkesine dayanır. Ölçülen elektrik yükü Faraday sabiti yardımıyla elektroaktif maddenin molü başına harcanan elektron mol sayısına çevrilebilir. Faraday yasasına göre elektroliz edilen maddenin her bir eşdeğer gramı için 96487 kulon harcanır. Harcanan elektrik yükü Q (2.8) eşitliği ile verilir.

$$Q = \int_0^t i \, dt \quad (2.8)$$

Burada t, elektroliz akımının artık akım düzeyine inmesine kadar geçen süredir. Elektroliz işleminde harcanan yük miktarı (2.9) eşitliği ile verilir.

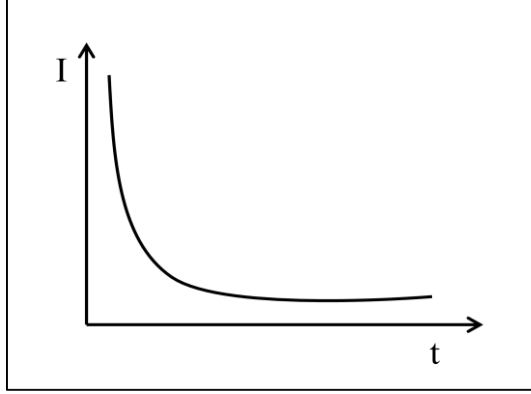
$$Q = \frac{nFW}{M} \quad (2.9)$$

Burada; W: Yükseltgenen veya indirgenen madde kütlesi, M: Elektroaktif maddenin formül kütlesidir.

Yukardaki eşitliklere göre Şekil 2.3'te gösterildiği gibi akım zamanla üstel olarak azalmalıdır. Bu azalma ancak;

- Çözeltideki ilgili kimyasal tepkimelerin olmadığı,
- Elektron aktarımından önce yürüyebilecek bir kimyasal tepkimenin hızının, elektrokimyasal hız sabiti β 'dan çok büyük olduğu,
- Oluşabilecek herhangi bir katalitik tepkimenin hızının, β 'dan çok küçük olduğu durumlarda geçerlidir.

Bu durumların herbirinde konveksiyonla kütle aktarımı tepkime hızını belirleyici bir etkidir ve bu tür bir kütle aktarımı varsa, yani çözelti elektroliz sırasında iyice karıştırılıyorsa geçerlidir. Elektrokimyasal mekanizmada yavaş kimyasal tepkimeler varsa akım-zaman eğrisi üstel davranıştan farklılık gösterebilir.



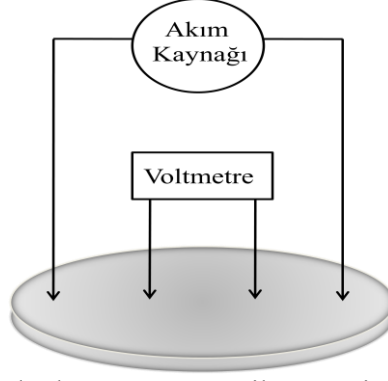
Şekil 2.3. Gerilim kontrollü kulometri yönteminde akım-zaman eğrisi

2.1.4. Dörtlü Uç (Four Probe) Tekniği

Polimerin elektriksel iletkenliği (σ); akım yoğunluğunun (J), elektrik alanına (E) oranı olarak tanımlanmaktadır (Eşitlik 2.10).

$$\sigma = J/E \quad (2.10)$$

İletken polimerler yaygın çözücülerde zayıf çözünürlüğüne sahip olduğu için iletkenlik ölçümleri katı halde yapılmaktadır. İletkenlik ölçümleri için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Polimerin iletkenliği hem doğru akım (DC) hem de alternatif akım (AC) kullanılarak iki nokta (two probe) veya dört nokta (four probe) tekniği ile ölçülebilmektedir. DC iletkenlik ölçümlerinde, polimerin içinden geçen net yük ölçülürken, AC iletkenlik ölçümlerinde elektriksel iletkenlik değişen elektrik alanının frekansının bir fonksiyonu olarak ölçülmektedir. Van der Pauw tarafından geliştirilen dört nokta tekniğinde; sıkıştırılarak pellet haline getirilen veya belirli kalınlık ve alanlarda hazırlanan polimerlere eşit uzaklıkta bulunan dört ucun iki dış uçları arasındaki örneğe DC veya AC uygulanır. Uygulanan akım, iki nokta arasındaki örnek direnci ile orantılı olarak potansiyel düşmesine neden olur ve içteki iki uç arasından potansiyel farkı okunur (Şekil 2.4). DA dörtlü uç ölçüm tekniğinde ölçüm sinyalinin dış etkenlerden etkilenmemesi için kontak bağlantı dirençlerinin minimum düzeyde tutulması gerekir. AC dörtlü uç ölçüm tekniğinde ise referans sinyali ile ölçüm sinyali arasındaki fark alınarak örnekteki potansiyel düşmesi (ΔV) ölçüldüğünden gürültü, ısıl değişimler ve kontak direnci gibi dış etkenler ihmal edilebilir düzeydedir. Bu nedenle ölçüm sinyali tüm dış etkenlerden arındırıldığından daha düşük voltaj değerlerini ölçmek mümkün olmaktadır.



Şekil 2.4. İletkenlik ölçümünde dört ucun şematik gösterimi

Uygulanan akım ve okunan gerilim farkı değerleri kullanılarak iletkenlik Eşitlik 2.11 kullanılarak bulunabilir. Buradan iletkenlik $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ olarak bulunur. Ohm^{-1} , Siemens (S) olarak gösterilir ve iletkenlik birimi S/cm olarak kullanılır.

$$\sigma = \frac{\ln 2}{\pi} \frac{i}{V.d} = 0.22 \frac{i}{V.d} \quad (2.11)$$

Burada; V: gerilim farkı (Volt), İ: örneğe uygulanan akım (amper) , d: örneğin kalınlığı (cm)

2.2. Kullanılan Deneysel Gereçler

2.2.1. Kullanılan Elektrotların Hazırlanması

Pt disk elektrot: Çapı 1.00 mm olan Pt telden yaklaşık 2 cm kesilip çapı 1.00 mm olan bakır tel ucuna gümüş lehim ile tutturuldu. Daha sonra çapı 1.50 mm olan kapiler cam boru içine geçirildi ve çözücülere dirençli olan özel bir epoksi (Torr Seal) kullanılarak kapiler boru içindeki boşluklar dolduruldu. Epoksinin kuruması için bir gün bekletildi. Sonra Pt olan kısmın açığa çıkartılması için epoksinin fazlalığı zımpara ile temizlendi. Çalışma elektrodu olarak Pt disk elektrot her çalışmadan önce su ile bulamaç haline getirilen Cr_2O_3 ile düzgün bir yüzey üzerinde parlatıldı, ultrasonik banyoda destile su ile temizlendi ve daha sonra çalışılacak çözücü ile yıkanıp kullanıldı.

Pt levha: 0.50 mm kalınlığındaki Pt levha düzgün bir şekilde kesildi. Pt levhanın uç kısmına yaklaşık 5 cm uzunluğunda 1.00 mm çapında Pt tel puntolandı. Pt tel kısmı yine yaklaşık 1 mm çapında bakır tele puntolandı. Bakır kısmı tamamen cam boru içinde kalacak şekilde tutulup Pt tel kısmından cam boru ısıtılarak kapatıldı. . FT-IR,

UV spektroskopisi ve iletkenlik ölçümü ile incelenecek örneklerin hazırlanmasında çalışma elektrodu olarak Pt levha (2.0 cm²) elektrot kullanıldı. Bu elektrot kullanmadan önce bek alevinde birkaç dakika yakılarak temizlendi ve daha sonra çalışılacak çözücüye daldırılıp kurutulduktan sonra kullanıldı.

Pt karşıt elektrot: Elektrokimyasal çalışma hücre girişine uygun teflondan yapılmış rodaj, 1.50 mm çapında delindi. 1.00 mm çapında Pt tel uç kısmına yine yaklaşık 1 mm çapında bakır tele puntolandı ve delinmiş teflondan geçirildi. Bakır kısmı tamamen teflon rodaj içinde kalacak şekilde tutulup Pt tel kısmı epoksi ile kapatıldı. Bu elektrot kullanmadan önce bek alevinde birkaç dakika yakılarak temizlendi ve daha sonra çalışılacak çözücüye daldırılıp kurutulduktan sonra kullanıldı.

Gümüş / gümüş klorür (Ag/AgCl) karşılaştırma elektrodun hazırlanması: Karşılaştırma elektrodu olarak kullanılan Ag/AgCl elektrodu, bir gümüş tel elektrodun 0.10 M HCl çözeltisinde 2.00 mA cm⁻² akım yoğunluğunda 3-4 saat süre ile 0.10 V ile 0.70 V arasında yapılan anodik elektrolizi sonunda hazırlandı. Bu elektrot, içinde 0.10 M TBAP ve AgCl katısı içeren asetonitril veya metilen klorür çözeltisi bulunan ayrı bir bölme içine yerleştirildi.

Tetrabutilamonyumperklorat (TBAP) Destek Elektrolit Sentezi: TBAP, perklorik asitin (Analar) tetra-n-butilamonyum hidroksit (Aldrich) (% 40 lık sulu çözeltisi) ile tepkimesi sonucu elde edildi. Destek elektrolit tuzu 1:9 oranında su-etil alkol karışımında kristallendirilerek yüksek vakum altında 120°C'de 12 saat kurutulup azot atmosferinde saklandı (Kavanoz, 2009).

2.2.2. Kullanılan Elektroliz Hücresi

Elektrokimyasal çalışmalar, rodajlı beş girişi bulunan bir cam hücrede yapıldı. Bu girişlerin üç tanesi çalışma, karşıt ve karşılaştırma elektrotlar için, kalan iki giriş ise gaz giriş borusu ve gaz çıkış musluğu için kullanıldı. Elektrokimyasal deneylerin tümü ve polimerizasyon oksijenden arıtılmış azot gazı (Linde) ortamında yapıldı.

2.2.3. Kullanılan Cihazlar

Elektrokimyasal deneylerde CHI Instrument elektrokimyasal ölçüm sistemlerinden model 1140B kullanıldı. Elde edilen polimerlerin yapısal analizi için FT-IR spektrumları Perkin Elmer Spectrum 100, UV-Vis spektrumları Perkin Elmer Lambda 35 spektrometreleri kullanıldı. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri için iki farklı cihaz FEG Quanta 450 ve Rigaku Jeol jsm-6610; Enerji dağıtımı X-ray spektrumları (EDS) için de Bruker EDAX ve Oxford Instruments 51-Add0013'den yararlanıldı. Raman spektrumlarında Delta NU Raman spektrofotometresi kullanıldı. AAS ölçümleri için GBC Avanta B Atomik Absorpsiyon spektrofotometresi kullanıldı.

2.2.4. Kullanılan Kimyasallar

Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler, temin edildikleri firmalar ve saflık dereceleri Tablo 2.1'de verilmiştir.

2.2.5. Kullanılan Çözeltiler ve Hazırlanışı

Ultra saf su ile 200 mM $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ çözeltisi hazırlandı ve derişik sülfürik asit kullanılarak pH metre yardımıyla pH'sı 2.0, 3.0, 4.0, 5.0 ve 6.5 olan Na_2SO_4 - NaHSO_4 karışımını içeren çözeltiler hazırlandı. Katekol, hidrokinon, dopamin ve epinefrin bileşikleri, derişimleri 500 mM olacak şekilde $\text{NaHSO}_4 / \text{Na}_2\text{SO}_4$ çözeltisinde hazırlandı.

Tablo 2.1. Kullanılan kimyasal maddeler, temin edildikleri firma, saflık dereceleri

Maddeler	Firma	Saflık (%)
Sodyum sülfat dekahidrat (Na ₂ SO ₄ .10H ₂ O)	Sigma- Aldrich	99.0
Sodyum hidrojen sülfat (NaHSO ₄)	Sigma- Aldrich	99.0
Tetrabutylamonyumhidroksit (TBAOH) [(CH ₃ (CH ₂) ₃] ₄ NOH	Aldrich	40
Vinilferrosen	Aldrich	97.0
Ferrosen	Aldrich	98
Anilin	Riedel de Haën	99.5
Perklorik asit	Riedel de Haën	70
Katekol	Sigma- Aldrich	99.0
Hidrokinon	Sigma- Aldrich	>99.0
Dopamin	Basf	99
-(-)epinefrin bitartarat tuzu	Fluka	>98
Metilen klorür	Sigma- Aldrich	99.0
Dimetilsülfoksit (DMSO)	Merck	99.0
Benzen	Merck	99.7
Metanol	Merck	99.0
2,2'-Azobis(2-metilpropionitril) (AIBN)	Merck	98
H ₂ SO ₄	Merck	95-97
1,10 fenantrolin monohidrat	Merck	
Sodyum asetat	Merck	
HNO ₃ (<100 ppt Fe)	Merck (1.01518.0250)	60
1000 ppm Fe çözeltisi	Merck	
Hidroksilamin hidroklorür H ₃ NO.HCl	Sigma – Aldrich	98
Amonyum Fe (II) sülfat hegzahidrat	Merck	
Azot Gazı	Linde	99.9

2.2.6. UV-vis, FT-IR, AAS, SEM ve EDS Ölçümü İçin Polimer Örneklerinin Hazırlanması

Polimerizasyon çözeltileri kullanılarak optimum koşullarda elektrokimyasal olarak Pt levha üzerine biriktirilen homopolimer, kopolimer ve kompozit filmler gözeneklerinde bulunan ya da adsoplanan monomeri, oligomerik türleri, çözünebilir düşük molekül ağırlıklı polimeri ve elektroliti uzaklaştırmak için asetonitril / metilenklorür çözeltilisinde bekletildi ve vakumda kurutuldu. Daha sonra her bir ölçüm için aşağıdaki işlemler yapıldı.

- SEM ölçümleri direkt olarak Pt levha üzerinden alındı,
- FT-IR spektrumları için filmler Pt levha elektrot yüzeyinden kazındı ve KBr ile pellet haline getirildi,
- UV-vis spektrumu için Pt levha elektrot yüzeyinde biriktirilmiş filmler DMSO'da çözüldü.
- AAS ölçümleri için; PDAB, PDAB - ferrosen, PDAB – vinilferrosen ve PDAB – $PVF^+-ClO_4^-$ gibi ferrosen türleri içeren filmler Pt levha üzerine biriktirildi. Biriktirilen filmler elektrot yüzeyinden kazınarak analitik terazide tartıldı ve porselen kroze konuldu. Demir içeriği ihmal edilebilecek (< 100ppt Fe) HNO_3 'den 2.0 mL ilave edildi. Bek alevinde ısıtılarak filmin parçalanması sağlandı ve HNO_3 'in tamamı buharlaştırıldı. Kroze her defasında ultra saf su ile yıkanarak 25.0 mL'lik balonjoje aktarıldı ve işaret çizgisine kadar tamamlandı. Filmlerin demir içerikleri AAS yardımıyla belirlendi.

AAS ölçümü için hazırlanan çözeltiler kullanılarak filmlerin ferrosen türlerindeki demir miktarlarının tayini için UV-vis yöntemi de kullanıldı. Bunun için; $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ katısı kullanılarak 10 ppm Fe^{2+} içeren standart çözelti hazırlandı. 0.1; 0.5; 1.0; 3.0 ve 5.0 ppm Fe^{2+} çözeltilerini hazırlamak için; standart Fe^{2+} stok çözeltilisinden sırasıyla 1.0; 5.0; 10.0; 30.0 ve 50.0 mL alınarak 100 mL balon jojeye aktarıldı. Her bir balon jojeye 1.0 mL Hidroksilamin hidroklorür ($H_3NO.HCl$), 5.0 mL 1,10 fenantrolin eklendi. Tüm çözeltiler 8.0 mL, 1.0 M sodyumasetat çözeltisi ile tamponlanarak kırmızı renkli Fe^{2+} - 1,10 fenantrolin kompleksinin oluşması sağlandı. Kompleks oluşumunun tamamlanması için 15 dakika bekletildikten sonra ultra saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

2.2.7. Vinilferrosenin Kimyasal Polimerizasyonu

Polivinilferrosenin (PVF) polimerizasyonu için Carius tüpü kullanıldı. 4.24 g vinilferrosen, 5.00 mL benzen ve katalizör olarak 0.0328 g 2,2'-Azobis(2-metilpropionitril) (AIBN) azot atmosferi altında Carius tüpüne konuldu. Elde edilen çözelti bir kaç kez sıvı azotta dondurulup çözülerek, vakum yoluyla çözünmüş olarak bulunan gazlar ve çözücünün fazlası ortamdan uzaklaştırıldı. Daha sonra tüp vakumda kapatılarak 70°C'de 24 saat süre ile polimerizasyon gerçekleştirildi. Elde edilen PVF destile benzende çözüldü, daha sonra metil alkol bulunan behere aktarılarak PVF çöktürüldü. Bir kaç kez benzende çözme ve metil alkolde çöktürme işlemleri tekrarlandı. Elde edilen katı süzülerek ayrıldı ve vakum etüvünde 24 saat 60 °C'da kurutuldu (Smith vd., 1976).

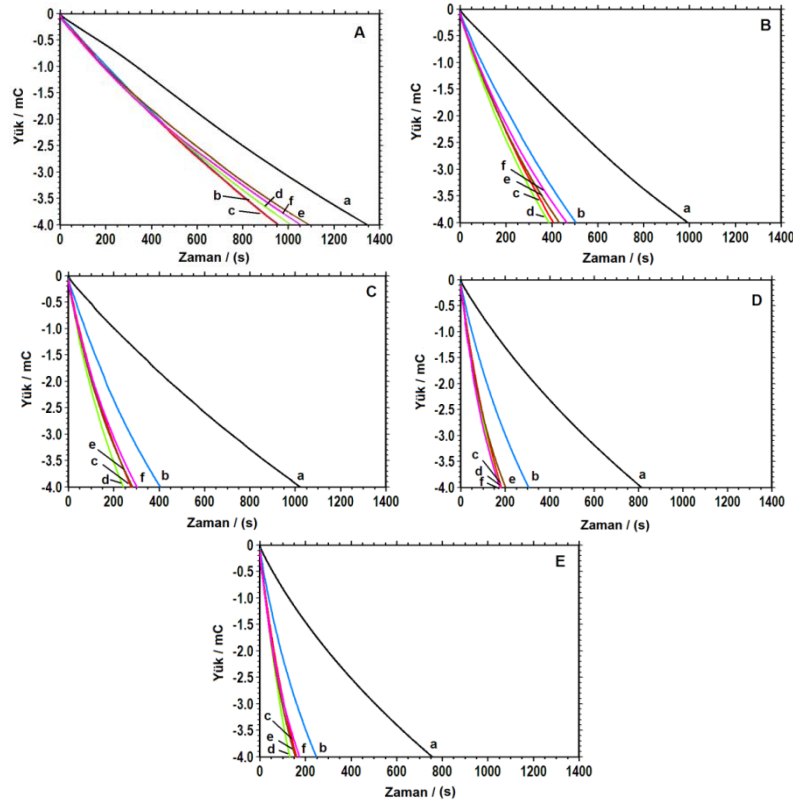
3. BULGULAR ve TARTIŞMA

3.1. Poli (3,3'-Diaminobenzidin) Filminin Elektrokimyasal Sentezi, Karakterizasyonu ve Bazı Fenolik Bileşik ve Katekolamin Türlerinin Tayinlerinde Kullanılması

3.1.1. Poli (3,3'-Diaminobenzidin) Filminin Elektrokimyasal Sentezi

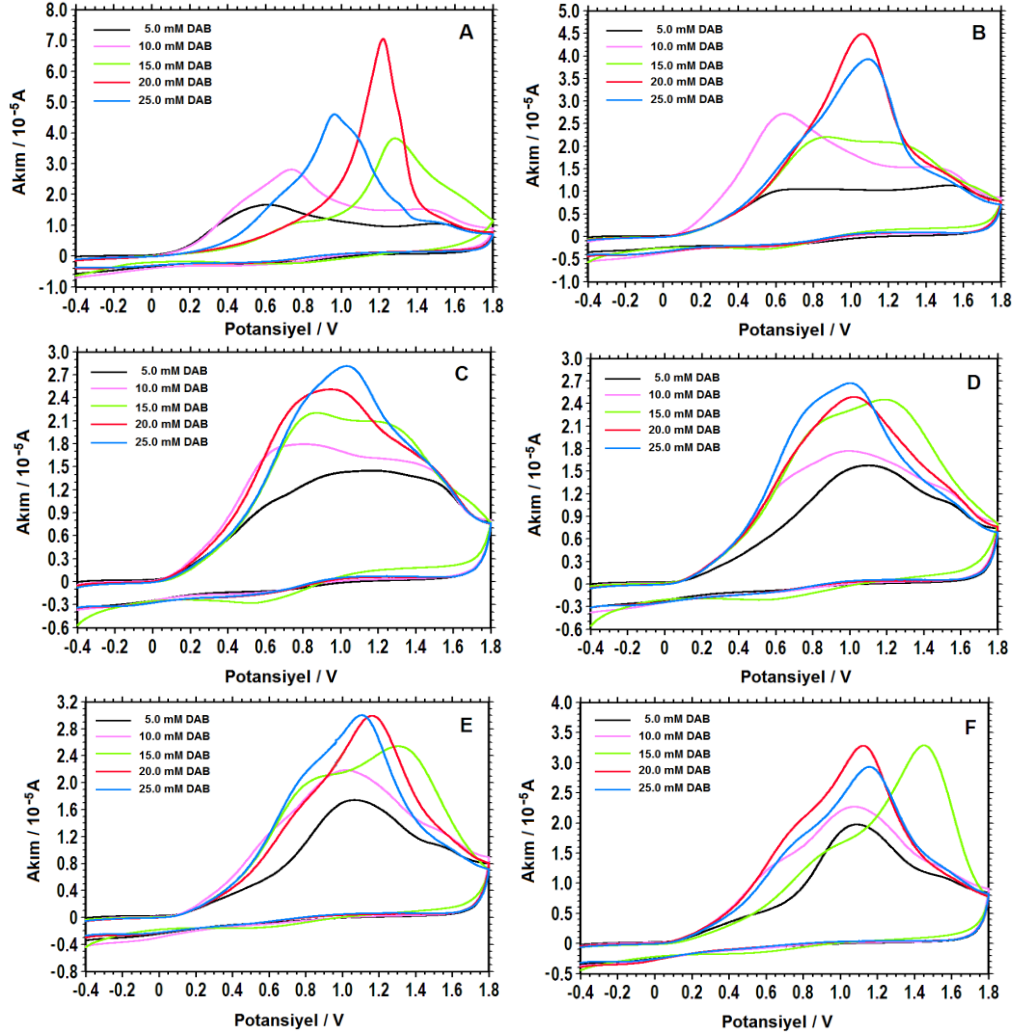
3.1.1.1. Potansiyostatik PDAB Sentezi

PDAB filminin sentezi için hem potansiyodinamik hem de potansiyostatik yöntem kullanıldı. 0.10 M TBAP / 5.0 – 25.0 mM 3,3'- diaminobenzidin (DAB) içeren asetonitril ortamında; potansiyostatik olarak 0.30 V ile 0.80 V aralığında, her potansiyel değeri için $4.0 \cdot 10^{-3}$ C yük miktarlarında Pt disk elektrot yüzeyine siyah-kahverengi PDAB filmleri biriktirildi (Şekil 3.1). Kronoklometrik eğriler incelendiğinde; PDAB filmlerinin aynı yük miktarı sayılarak en kısa sürede biriktiği potansiyeller 0.50 V ve 0.60 V'da olarak belirlendi.



Şekil 3.1. 0.10 M TBAP / A) 5.0 mM B) 10.0 mM C) 15.0 mM D) 20.0 mM ve E) 25.0 mM DAB içeren asetonitril çözeltisinde a) 0.30V b) 0.40 V c) 0.50 V d) 0.60 V e) 0.70 V ve f) 0.80 V sabit potansiyelde kuronoklometrik eğrileri (Ag/AgCl).

Biriken bu filmlerin 0.10 M TBAP içeren asetonitril (boş çözelti) ortamında -0.40 V ile 1.80 V potansiyel aralığında dönüşümlü voltamogramları alındı (Şekil 3.2).

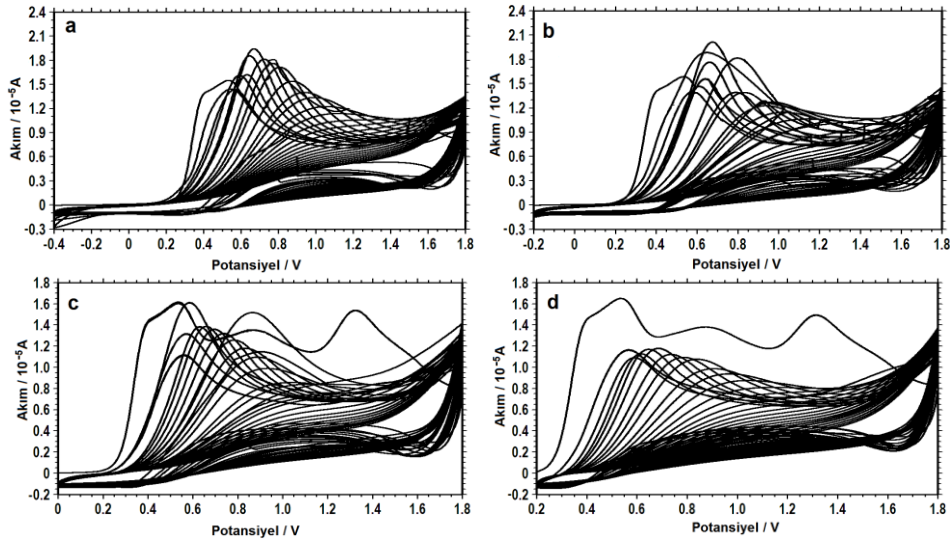


Şekil 3.2. 0.10 M TBAP / 5.0 – 25.0 mM DAB içeren asetonitril çözeltilerinde A) 0.30 V B) 0.40 V C) 0.50 V D) 0.60 V E) 0.70 V ve F) 0.80 V’ da biriktirilen PDAB filmlerinin boş çözelti dönüşümlü voltamogramları (Ag/AgCl).

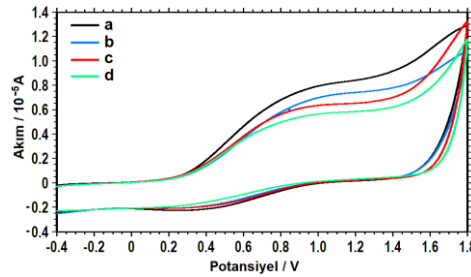
Bu voltamogramlara göre, DAB derişimi ve biriktirme potansiyeli değiştirildiğinde farklı elektrokimyasal özelliklerde filmlerin biriktiği gözlemlendi. Asetonitril ortamında DAB monomeri derişimi 25.0 mM olduğunda doygun çözelti oluşmaktadır. Bu nedenle uygulanan potansiyelerde en kısa sürede biriktirilen filmlerin boş çözeltilerinin elektrokimyasal davranışları Şekil 3.2 C, D (0.50 V ve 0.60 V) karşılaştırıldığında; 20 mM DAB derişimi içeren çözeltilerde elde edilen PDAB filmlerinin elektroaktivitesinin iyi olduğuna söylenebilir.

3.1.1.2. Potansiyodinamik PDAB Sentezi

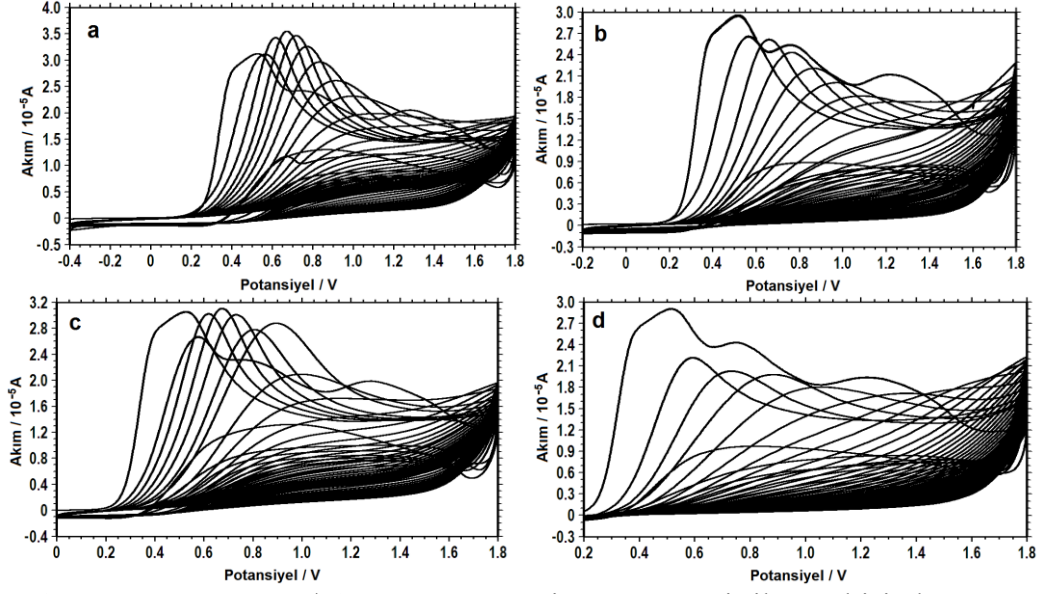
0.10 M TBAP / 5.0 – 25.0 mM DAB içeren asetonitril ortamında; potansiyodinamik olarak 1.80 V ile -0.40 V, -0.20 V, 0.0V ve 0.20 V arasında potansiyel taraması yapıldığında (30 döngü) ilk döngüde yaklaşık 0.38 V, 0.50 V, 0.90 V ve 1.30 V da DAB'ın yükseltgenmesine ait tersinmez pikler; daha sonraki döngülerde filmin büyümesi ile birlikte pik şiddetleri giderek azalan yaklaşık 0.40 V'dan daha anodik bölgelere kayan yükseltgenme piklerine ait Pt disk elektrot yüzeyinde siyah-kahverengi PDAB filmlerinin büyümesine ait voltamogramlar şekil 3.3, 3.5, 3.7, 3.9, 3.11(a-d)'de gösterilmiştir. Biriktirilen PDAB filmlerinin boş çözelti voltamogramları şekil 3.4, 3.6, 3.8, 3.10, 3.12 de gösterildiği gibi -0.40 V ile 1.80 V arasında potansiyel taraması yapılarak alındı.



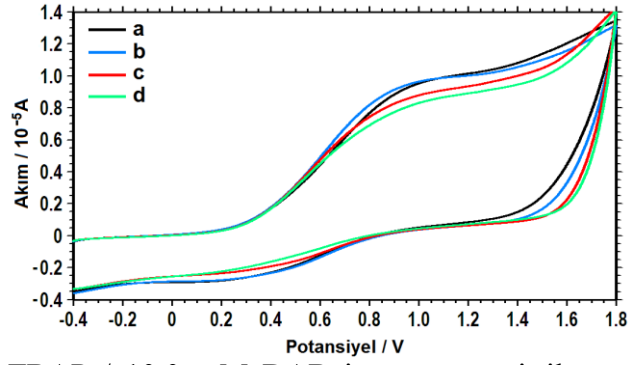
Şekil 3.3. 0.10 M TBAP/ 5.0 mM DAB içeren asetonitril çözeltisinde 1.80 V ile a) -0.40 V b) -0.20 V c) 0.0 V d) 0.20 V potansiyel taramalarında PDAB filmlerinin büyümesine ait voltamogramlar ($v= 100 \text{ mV s}^{-1}$, Ag/AgCl)



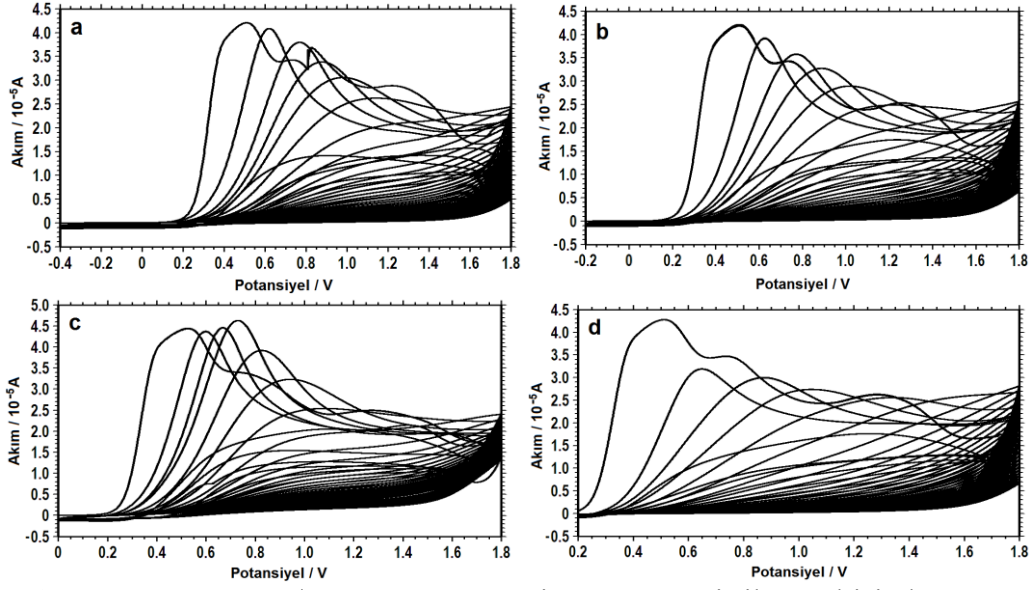
Şekil 3.4. 0.10 M TBAP / 5.0 mM DAB içeren asetonitril çözeltisinde 1.80 V ile a) -0.40 V b) -0.20 V c) 0.0 V d) 0.20 V potansiyel taramalarında biriktirilen PDAB filmlerinin boş çözelti voltamogramları ($v= 100 \text{ mV s}^{-1}$, Ag/AgCl).



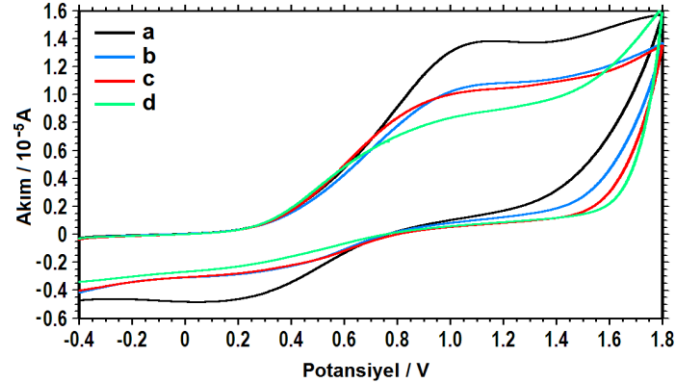
Şekil 3.5. 0.10 M TBAP/ 10.0 mM DAB içeren asetonitril çözeltisinde 1.80 V ile a) -0.40 V b) -0.20 V c) 0.0 V d) 0.20 V potansiyel taramalarında PDAB filmlerinin büyümesine ait voltamogramlar ($v= 100 \text{ mV s}^{-1}$, Ag/AgCl).



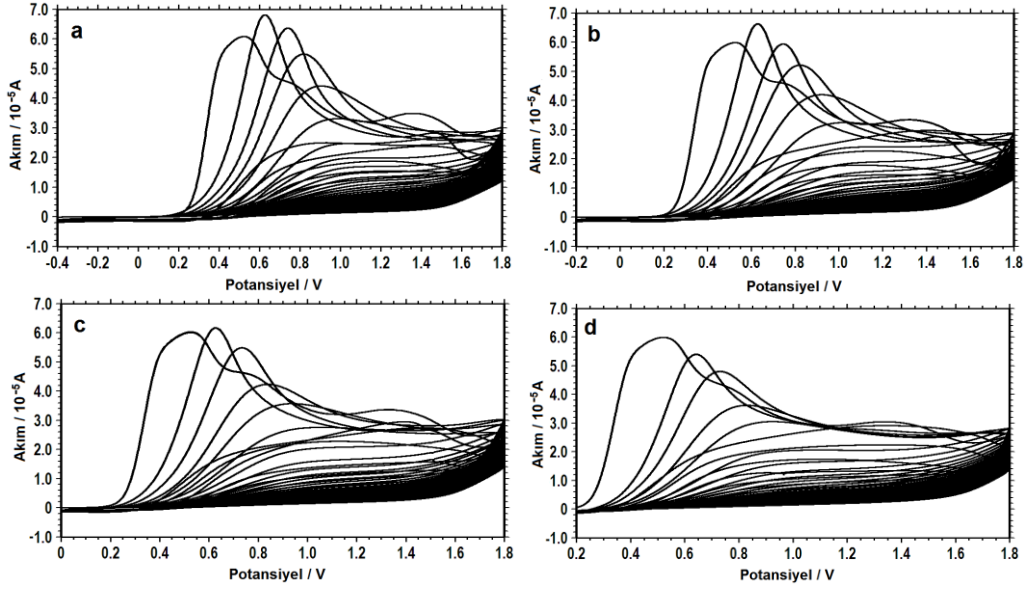
Şekil 3.6. 0.10 M TBAP / 10.0 mM DAB içeren asetonitril çözeltisinde 1.80 V ile a) -0.40 V b) -0.20 V c) 0.0 V d) 0.20 V potansiyel taramalarında biriktirilen PDAB filmlerinin boş çözelti voltamogramları ($v= 100 \text{ mV s}^{-1}$, Ag/AgCl).



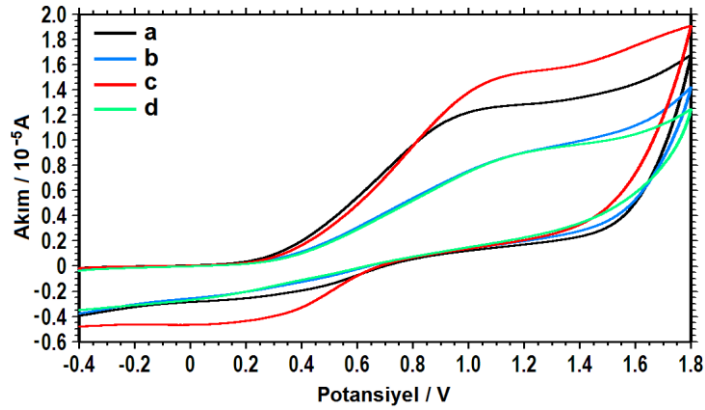
Şekil 3.7. 0.10 M TBAP/ 15.0 mM DAB içeren asetonitril çözeltisinde 1.80 V ile a) -0.40 V b) -0.20 V c) 0.0 V d) 0.20 V potansiyel taramalarında PDAB filmlerinin büyümesine ait voltamogramlar ($v= 100 \text{ mV s}^{-1}$, Ag/AgCl).



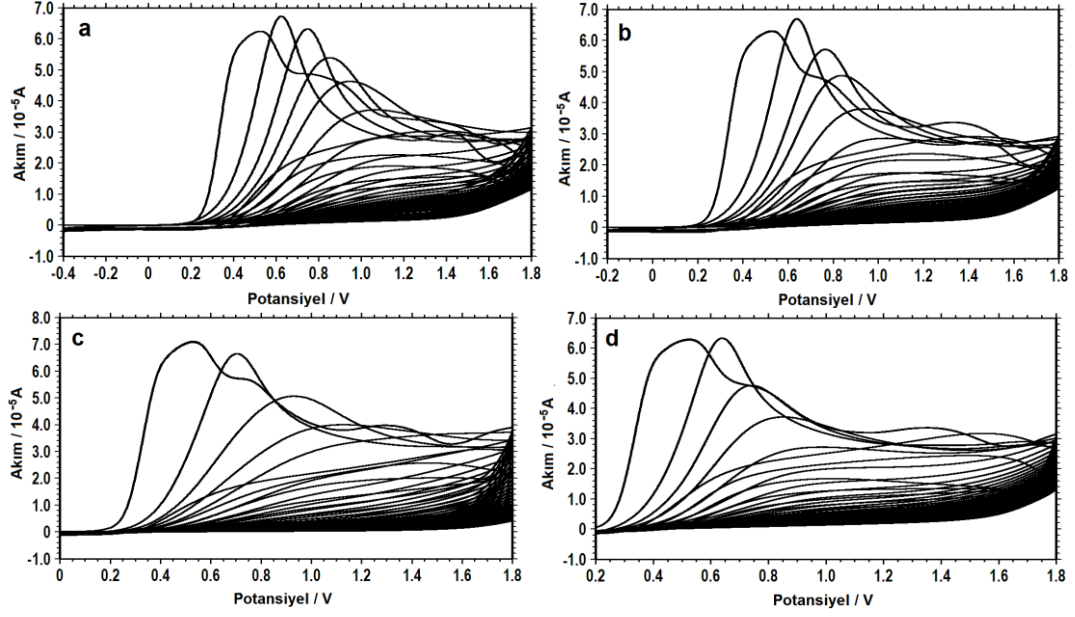
Şekil 3.8. 0.10 M TBAP / 15.0 mM DAB içeren asetonitril çözeltisinde 1.80 V ile a) -0.40 V b) -0.20 V c) 0.0 V d) 0.20 V potansiyel taramalarında biriktirilen PDAB filmlerinin boş çözelti voltamogramları ($v= 100 \text{ mV s}^{-1}$, Ag/AgCl).



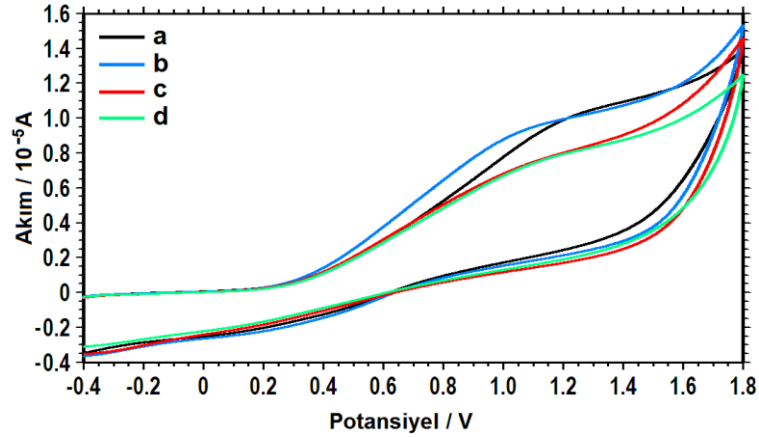
Şekil 3.9. 0.10 M TBAP/ 20.0 mM DAB içeren asetonitril çözeltisinde 1.80 V ile a) -0.40 V b) -0.20 V c) 0.0 V d) 0.20 V potansiyel taramalarında PDAB filmlerinin büyümesine ait voltamogramlar ($v= 100 \text{ mV s}^{-1}$, Ag/AgCl).



Şekil 3.10. 0.10 M TBAP / 20.0 mM DAB içeren asetonitril çözeltisinde 1.80 V ile a) -0.40 V b) -0.20 V c) 0.0 V d) 0.20 V potansiyel taramalarında biriktirilen PDAB filmlerinin boş çözelti voltamogramları ($v= 100 \text{ mV s}^{-1}$, Ag/AgCl).



Şekil 3.11. 0.10 M TBAP/ 25.0 mM DAB içeren asetonitril çözeltisinde 1.80 V ile a) -0.40 V b) -0.20 V c) 0.0 V d) 0.20 V potansiyel taramalarında PDAB filmlerinin büyümesine ait voltamogramlar ($v= 100 \text{ mV s}^{-1}$, Ag/AgCl).



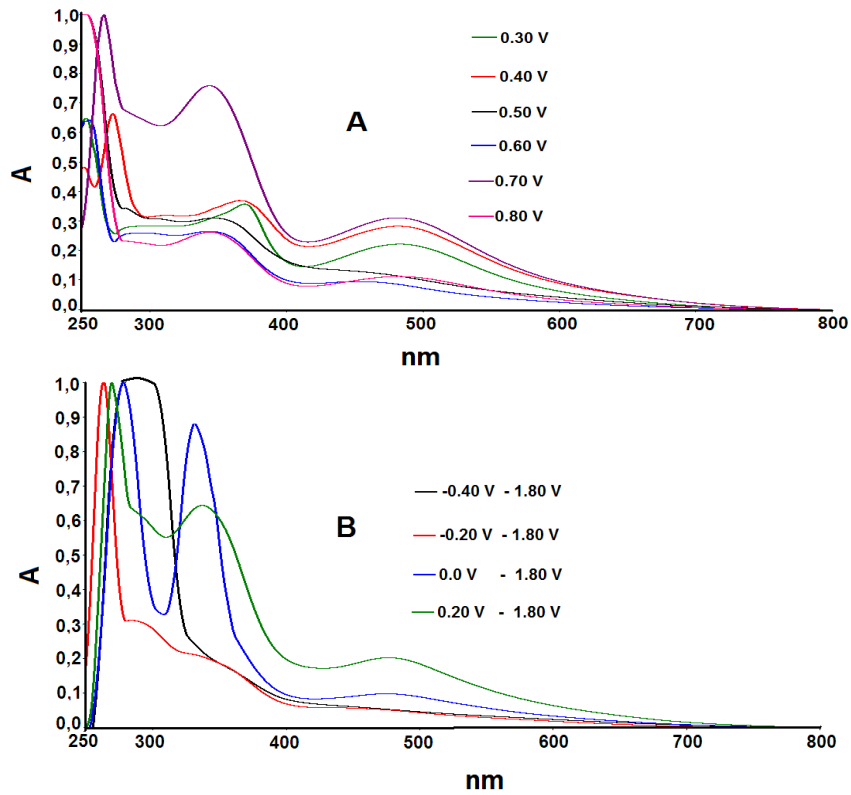
Şekil 3.12. 0.10 M TBAP / 25.0 mM DAB içeren asetonitril çözeltisinde 1.80 V ile a) -0.40 V b) -0.20 V c) 0.0 V d) 0.20 V potansiyel taramalarında biriktirilen PDAB filmlerinin boş çözelti voltamogramları ($v= 100 \text{ mV s}^{-1}$, Ag/AgCl).

Bütün DAB derişimlerinde potansiyel taraması uygulandığında elde edilen PDAB filmlerinin boş çözelti voltamogramları karşılaştırıldığında; -0.40 V ile 1.80 V arasında uygulanan potansiyel taraması ile elde edilen PDAB filmlerinin genellikle daha elektroaktif olduğu gözlemlendi.

3.1.2. PDAB Filminin Karakterizasyonu

3.1.2.1. UV-vis Spektrumları

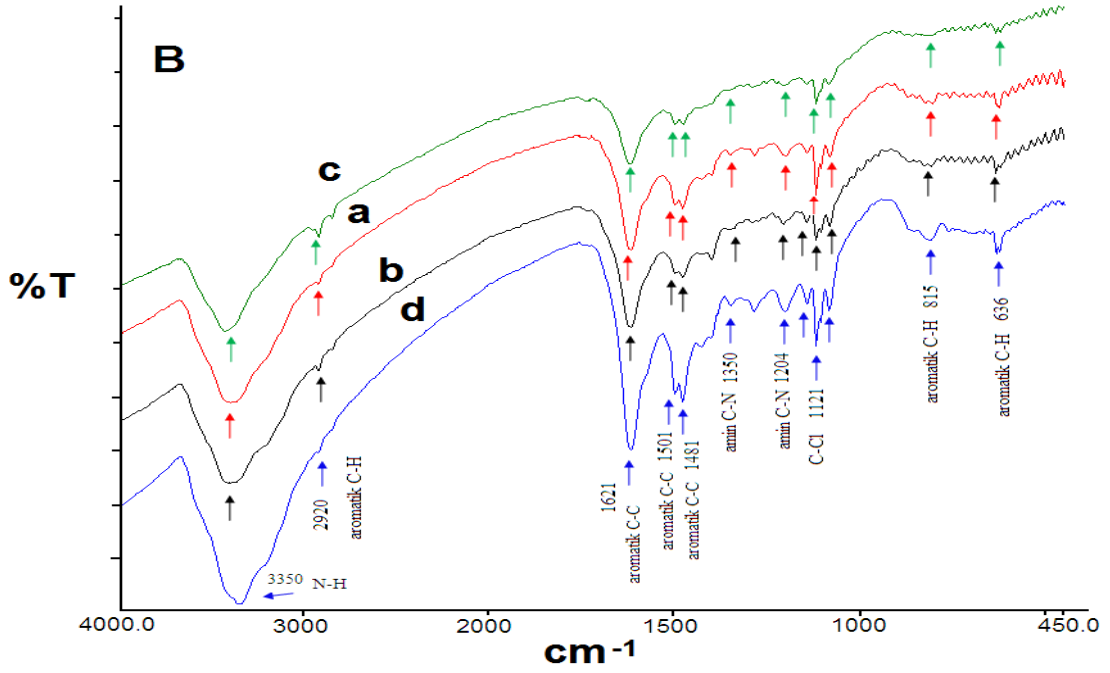
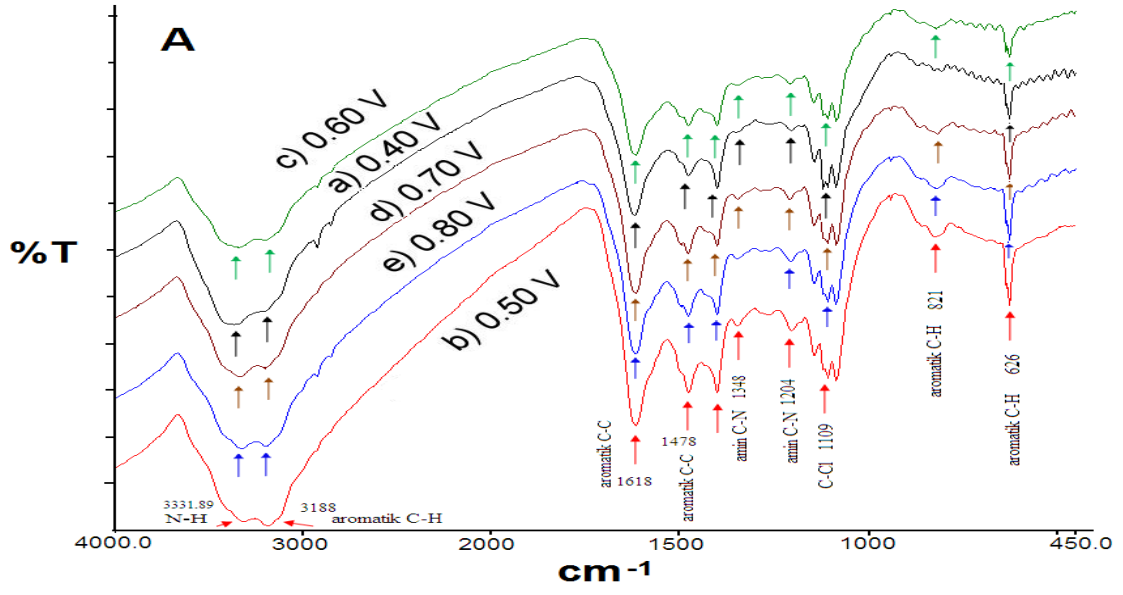
0.10 M TBAP / 20.0 mM DAB içeren asetonitril polimerizasyon çözeltileri kullanılarak Pt levha üzerine potansiyostatik ve potansiyodinamik olarak biriktirilen PDAB filmleri, gözeneklerinde bulunan ya da adsoplanan monomeri, oligomerik türleri, çözünebilir düşük molekül ağırlıklı polimeri ve destek elektroliti uzaklaştırmak için asetonitril çözeltilisinde yaklaşık 30 dakika bekletildi, vakumda kurutuldu ve 3.0 mL DMSO'da çözülerek UV-vis absorpsiyon spektrumları alındı. (Şekil 3.13A,B). Bu spektrumlar incelendiğinde potansiyostatik ve potansiyodinamik olarak biriktirilen PDAB spektrumları benzer özellikte olduğu gözlenmektedir. 490 nm de gözlenen geniş absorpsiyon bantları PDAB'ın kısmen yükseltgenmesi ile polaron veya bipolaron seviyelerinin varlığını gösterdiği düşünülmektedir. 350 ve 370 nm de gözlenen geniş absorpsiyon bandı PDAB bulunan halkadaki $\pi - \pi^*$ geçişine ait olduğu değerlendirilmektedir (Kohut-Svelko vd., 2005).



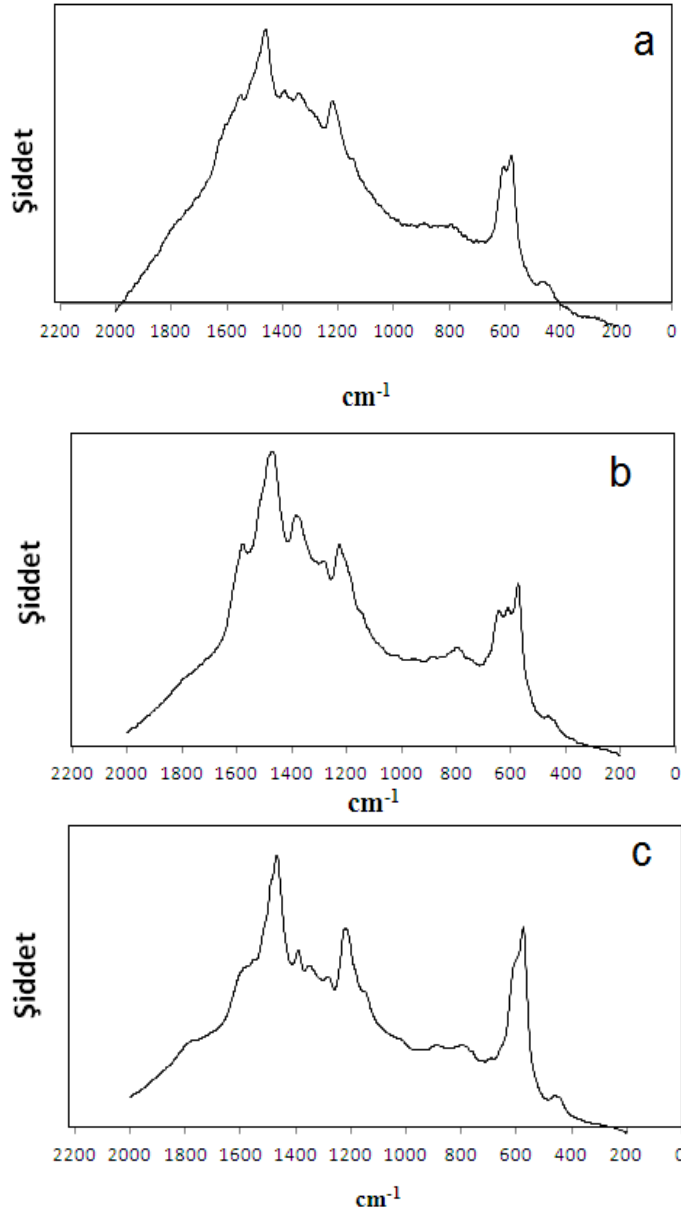
Şekil 3.13. 0.10 M TBAP / 20.0 mM DAB içeren asetonitril içeren çözeltilerde A) potansiyodinamik (0.30 V'dan 0.80 V'a) B) potansiyostatik (1.80 V ile -0.40 V, -0.20 V, 0.0 V, 0.20) olarak biriktirilen PDAB filmlerinin DMSO'daki çözeltilerinin UV-vis absorpsiyon spektrumları

3.1.2.2. FT- IR ve Raman Spektrumları

0.10 M TBAP / 20.0 mM DAB içeren asetonitril polimerizasyon çözeltileri kullanılarak Pt levha üzerine potansiyostatik (0.40 V'dan 0.80 V'a) ve potansiyodinamik (1.80 V ile -0.40 V, -0.20, 0.0 V ve 0.20 V arasında) olarak Pt levha elektrot yüzeyine biriktirilen PDAB filmleri, gözeneklerinde bulunan ya da adsoplanan monomeri, oligomerik türleri, çözünebilen düşük molekül ağırlıklı polimeri ve destek elektroliti uzaklaştırmak için asetonitril çözeltisinde yaklaşık 30 dakika bekletildi ve vakumda kurutuldu. Filmler Pt levha elektrot yüzeyinden kazındı ve KBr ile pellet haline getirilip FT-IR spektrumları alındı (Şekil 3.14). Spektrumlar incelendiğinde potansiyostatik olarak farklı potansiyelde biriktirilen PDAB filmleri (Şekil 3.14A) ile potansiyodinamik olarak biriktirilen PDAB filmlerine ait FT-IR spektrumlarının (Şekil 3.14B) birbirlerine benzer olduğu görülmektedir. Bu spektrumlarda yer alan, 827 cm^{-1} aromatik C-H düzlem dışı eğilme, 1204 ve 1348 cm^{-1} 'deki C-NH₂'deki C-N gerilmesi, 1618 cm^{-1} aromatik C=C gerilmesi, 3177 ve 3313 cm^{-1} sırasıyla N-H simetrik gerilmesi ve N-H asimetric gerilmesine ait absorpsiyon piklerini göstermektedir (Erdik, 1993; Nateghi vd., 2005). Aynı şekilde Pt levha üzerine potansiyostatik (0.50 V) (Şekil 3.15a) ve potansiyodinamik 1.80 V ile -0.40 V (Şekil 3.15b) ve 0.20 V (Şekil 3.15 c) aralığında biriktirilen PDAB filmlerinin Raman spektrumları direkt Pt levha üzerinden alındı. FT-IR ve Raman spektrumları karşılaştırıldığında; FT-IR spektrumundaki PDAB filmine ait 626, 1204, 1478 ve 1618 cm^{-1} 'deki absorpsiyon pikleri Raman spektrumunda da gözlenmektedir (Erdik, 1993).



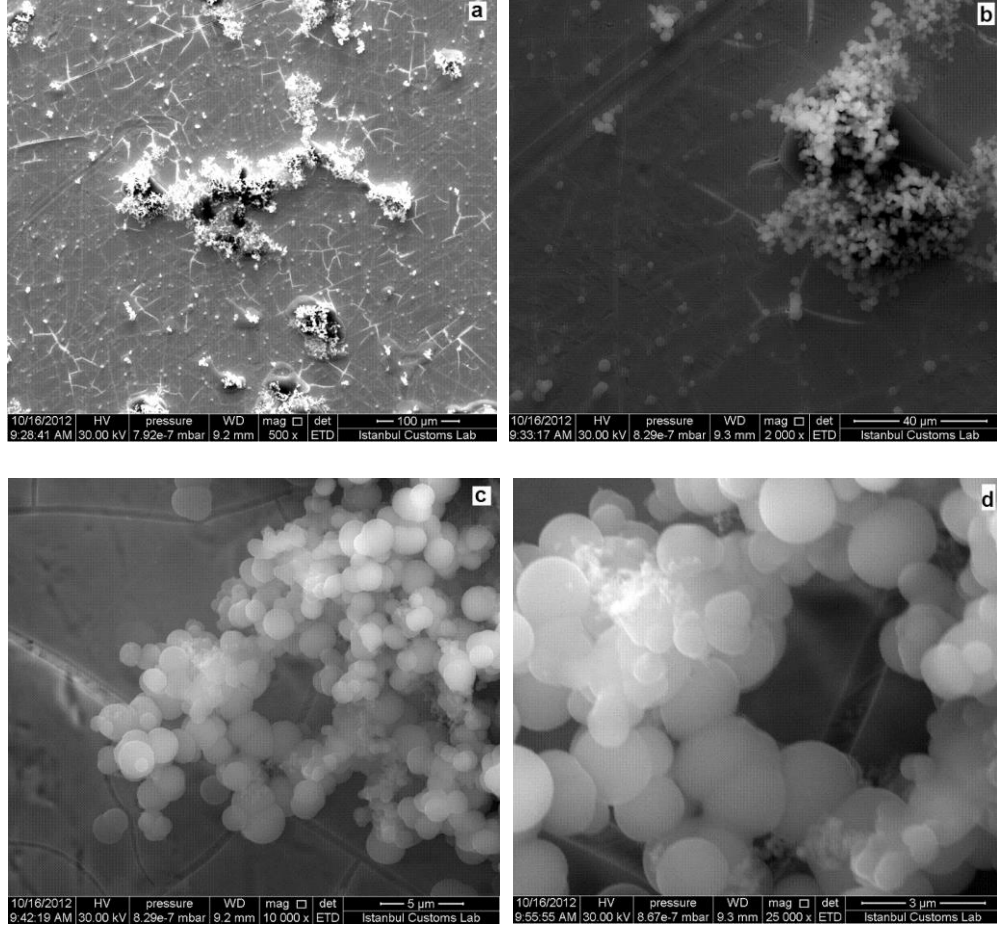
Şekil 3.14. 0.10 M TBAP / 20.0 mM DAB içeren asetonitril çözeltisinde A) potansiyostatik a) 0.40 V; b) 0.50 V; c) 0.60 V; d) 0.70 V ve e) 0.80 V; B) potansiyodinamik olarak 1.80 V ile a) -0.40 V b) -0.20 V c) 0.0 V ve d) 0.20 V' da biriktirilen PDAB filminin FT-IR spektrumları.



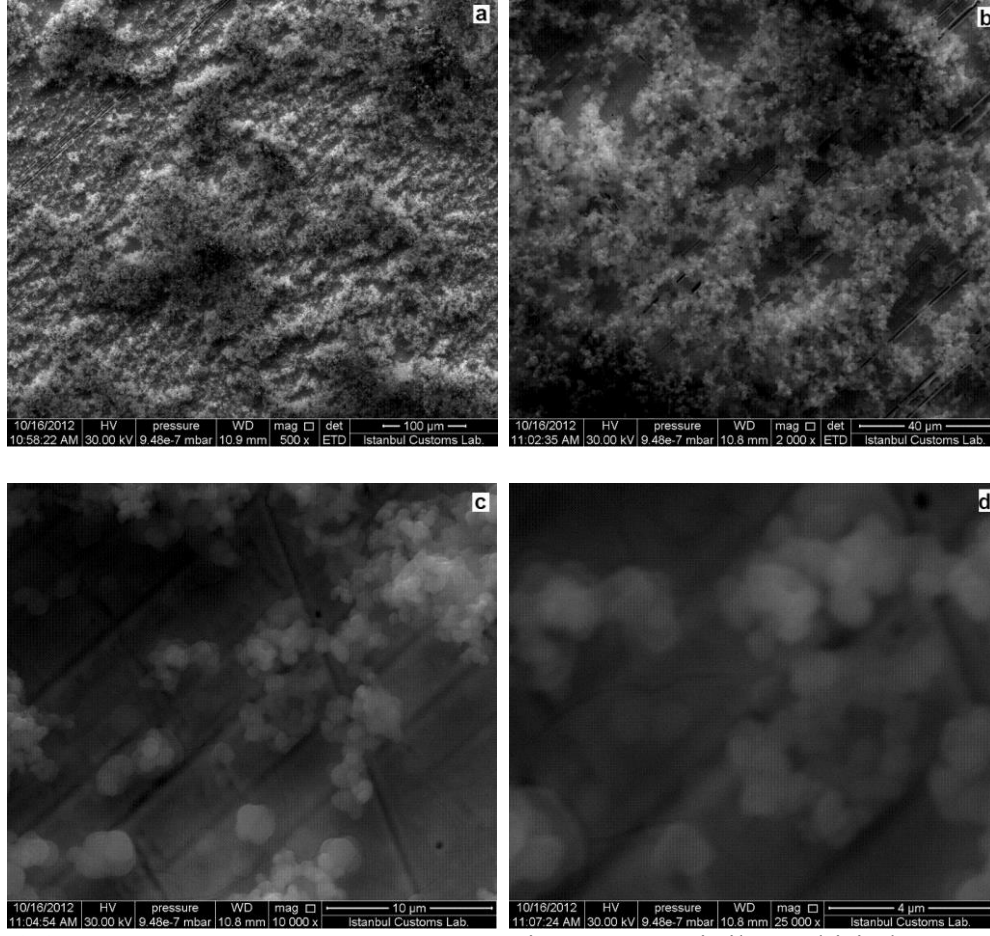
Şekil 3.15. 0.10 TBAP / 20.0 mM DAB içeren asetonitril çözeltisinde biriktirilen potansiyostatik a) 0.50V; potansiyodinamik olarak 1.80 V ile b) -0.40 V c) 0.20 V potansiyel aralığında elde edilen PDAB filmlerinin Raman spektrumları.

3.1.2.3. SEM görüntüleri ve EDS Spektrumları

0.10 M TBAP/ 20.0 mM DAB içeren asetonitril çözeltisinde potansiyostatik (0.50 V) (Şekil 3.16) ve potansiyodinamik (-0.40 V ile 1.80 V) olarak (Şekil 3.17) Pt levha elektrot yüzeyine biriktirilen PDAB filmlerinin farklı ölçeklerde (500, 2000, 10000, 25000) yüzey görüntüleri alındı.

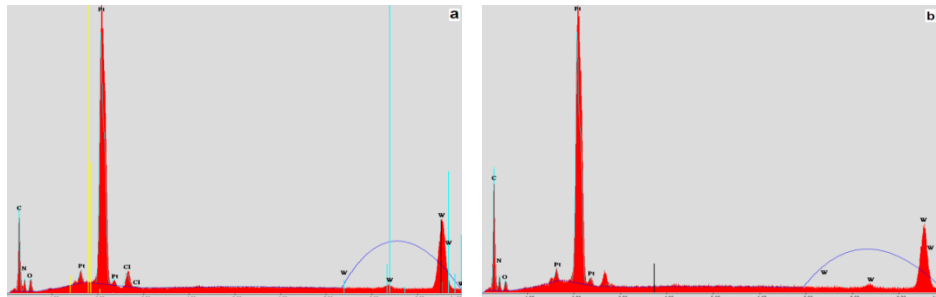


Şekil 3.16. 0.10 M TBAP / 20.0 mM DAB içeren asetonitril çözeltisinde 0.50 V'da Pt levha elektrot yüzeyine kaplanan PDAB filmlerinin a) 500 b) 2000 c) 10000 d) 25000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri.



Şekil 3.17. 0.10 M TBAP / 20.0 mM DAB içeren asetonitril çözeltisinde -0.40 V ile 1.80 V potansiyel taraması ile Pt levha elektrot yüzeyine kaplanan PDAB filmlerinin a) 500 b) 2000 c) 10000 d) 25000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri.

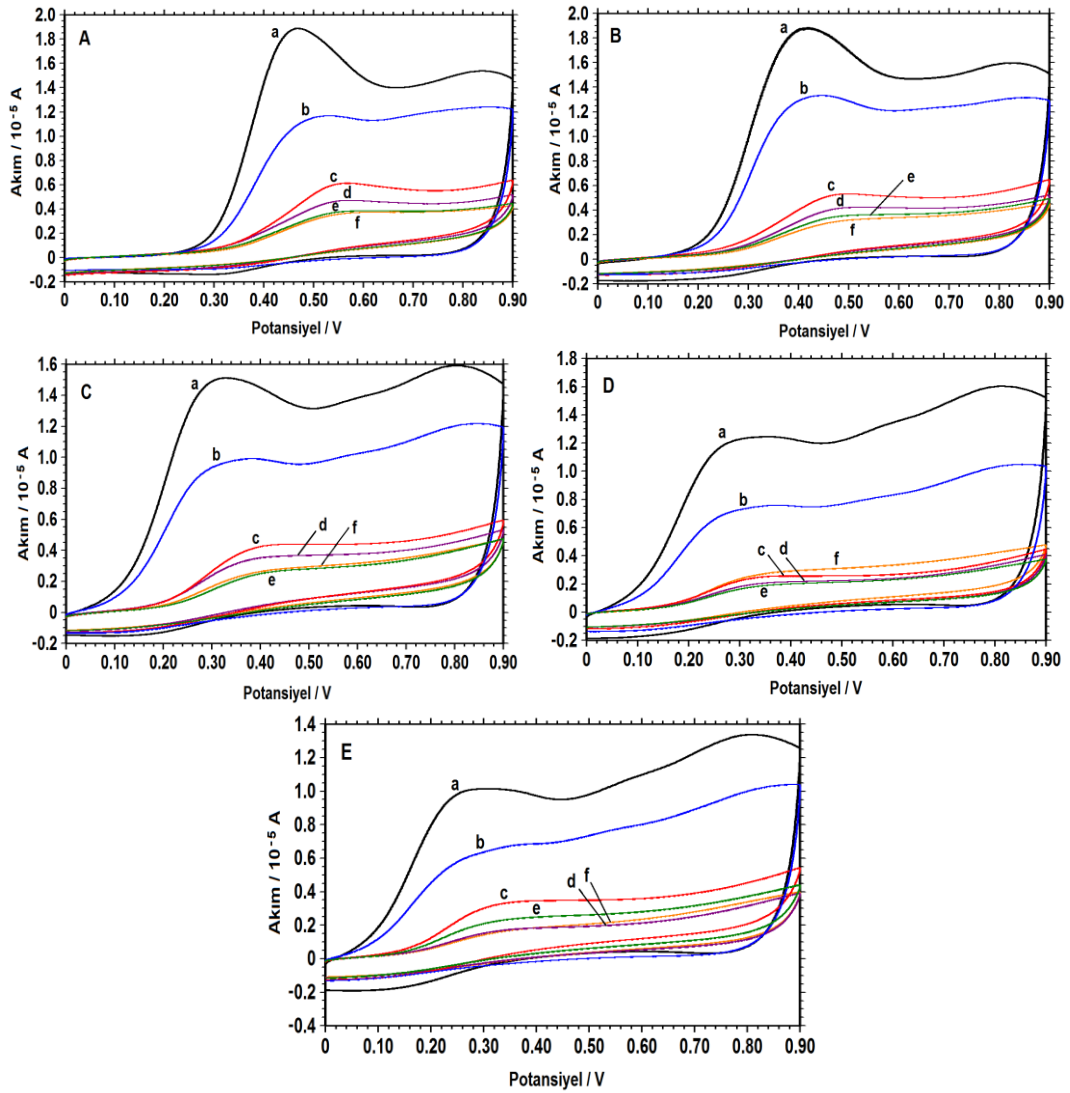
Bu filmlerinin SEM görüntüleri alındıktan sonra kimyasal kompozisyonunu belirlemek için EDS spektrumları da kaydedilmiştir (Şekil 3.18). Bu spektrumda 0.24 keV da C, 0.35 keV da N, 0.52 keV da O ve 2.61 keV da Cl^- pikleri gözlemlendi. Cl^- pikinin varlığı yapıda karşı anyon olarak ClO_4^- bulunduğunu göstermektedir.



Şekil 3.18. a) Şekil 3.16 daki b) Şekil 3.17'deki PDAB filmlerinin EDS spektrumları.

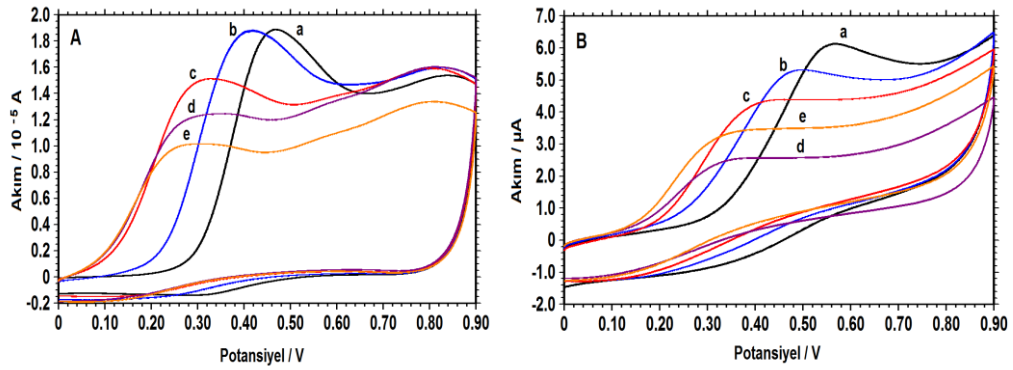
3.1.2.4. PDAB Filminin Sulu Ortamda Optimum pH Aralığının Belirlenmesi

PDAB filminin sulu ortam davranışını belirlemek için 0.10 M TBAP / 20.0 mM DAB içeren asetonitril polimerizasyon çözeltileri kullanılarak Pt disk elektrot üzerine potansiyostatik yöntemle (0.5V ve 0.60V) $4.0 \cdot 10^{-3}$ C yük sayılarak ve potansiyodinamik yöntemle 1.80 V ile -0.40 V, -0.20 V, 0.0 V ve 0.20 V arasında (30 döngü) PDAB filmleri biriktirildi. Biriktirilen bu filmlerin pH davranışları pH 2.0 ile 6.50 arasındaki $\text{Na}_2\text{SO}_4 / \text{NaHSO}_4$ çözeltilerinde 0.0 V ile 0.90V potansiyel aralığında alındı (Şekil 3.19).



Şekil 3.19. 0.10 M TBAP / 20.0 mM DAB içeren asetonitril çözeltilerinde potansiyostatik olarak a) 0.50 V b) 0.60 V ve potansiyodinamik olarak 1.80 V ile c) -0.40 V d) -0.20 V e) 0.0 V ve f) 0.2V potansiyellerde biriktirilen PDAB filmlerinin A) pH 2.0 B) pH 3.0 C) pH 4.0 D) pH 5.0 ve E) pH 6.5 çözeltilerdeki voltamogramları (DKE, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).

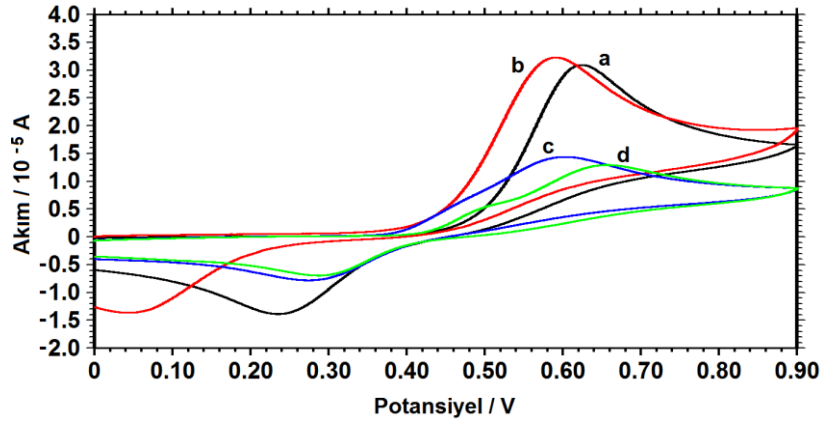
Şekil 3.19'a göre filmlerinin en elektroaktif olduğu pH değeri 2.0 olarak belirlendi. Potansiyostatik ve potansiyodinamik olarak biriktirilen filmler karşılaştırıldığında; 0.50 V'da biriktirilen filmlerin ve -0.40 V ile 1.80 V potansiyel aralığında biriktirilen filmlerin elektroaktivitesinin daha iyi olduğu görülmektedir. Potansiyostatik (0.50 V) olarak biriktirilen filmler kendi içerisinde karşılaştırılmaları Şekil 3.20 A'da ve potansiyodinamik olarak biriktirilen filmler kendi içerisinde karşılaştırılmaları Şekil 3.20 B'de gösterilmiştir. Buraya kadar yapılan çalışma sonuçları değerlendirildiğinde optimum pH 2.0 olarak belirlendi ve sonraki ölçümler pH 2.0'de alındı.



Şekil 3.20. 0.10 M TBAP / 20.0 mM DAB içeren asetonitril çözeltisinde potansiyostatik olarak A) 0.50 V, potansiyodinamik olarak B) -0.40 V ile 1.80 biriktirilen PDAB filmlerinin a) pH 2.0 b) pH 3.0 c) pH 4.0 d) pH 5.0 ve e) pH 6.5 NaHSO₄ / Na₂SO₄ tampon çözeltilerinin dönüşümlü voltamogramları (DKE, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).

3.1.2.5. Kaplanmamış Pt Elektrot Üzerinden Fenolik Bileşiklerin Davranışı

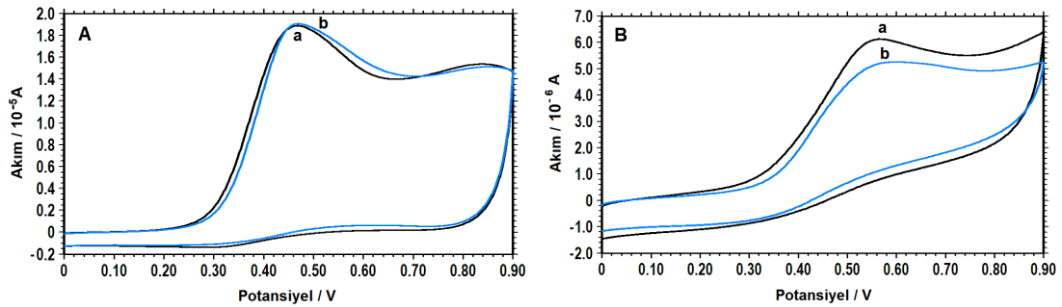
Şekil 3.21'de Pt disk elektrotta NaHSO₄ / Na₂SO₄ (pH 2.0) çözelti ortamında 5.0'er mM katekol, hidrokinon, dopamin ve epinefrin dönüşümlü voltomogramları verilmiştir. Buna göre 0.0 V'tan başlayarak pozitif potansiyellere doğru tarama yapıldığında sırasıyla 0.65, 0.58, 0.60 V ve 0.66 V'da yükseltgenmelerine ait pikler ve geri döngüde ise sırasıyla yaklaşık 0.25, 0.05, 0.27 V 0.29 V da yükseltgenme ürününün indirgenmesine ait pikler görülmektedir.



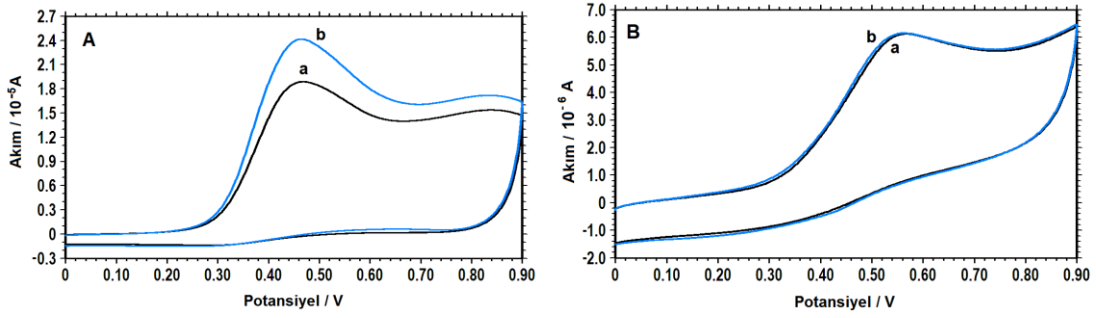
Şekil 3.21. Pt elektrotta 5.00'er mM a) katekol b) hidrokinon c) dopamin d)epinefrin içeren NaHSO₄ / Na₂SO₄ (pH 2.0) çözeltilerinin voltamogramları (DKE, $v= 100 \text{ mV s}^{-1}$).

3.1.2.6. PDAB Filminin Katekolamin Türleri ile Etkileşimi

0.10 M TBAP / 20.0 mM DAB içeren asetonitril çözeltilinde potansiyostatik olarak (0.50 V) ve potansiyodinamik (-0.40 V ile 1.80 V) olarak biriktirilen PDAB filmlerinin voltamogramları ile aynı filmlerin 5.0'er mM dopamin ve epinefrin içeren ayrı ayrı pH 2.0 çözeltilerine daldırır daldırmaz alınan 0.0 V ile 0.90 V potansiyel aralığındaki voltamogramları karşılaştırıldı (Şekil 3.22,23).



Şekil 3.22. 0.10 M TBAP / 20.0 mM DAB içeren asetonitril çözeltilinde A) 0.50 V B) -0.40 V ile 1.80 V potansiyel aralığında biriktirilen PDAB filmlerinin a) pH 2.0 b) 5.0 mM dopamin içeren pH 2.0 NaHSO₄ / Na₂SO₄ çözeltilerindeki dönüşümlü voltamogramları (DKE, $v= 100 \text{ mV s}^{-1}$).

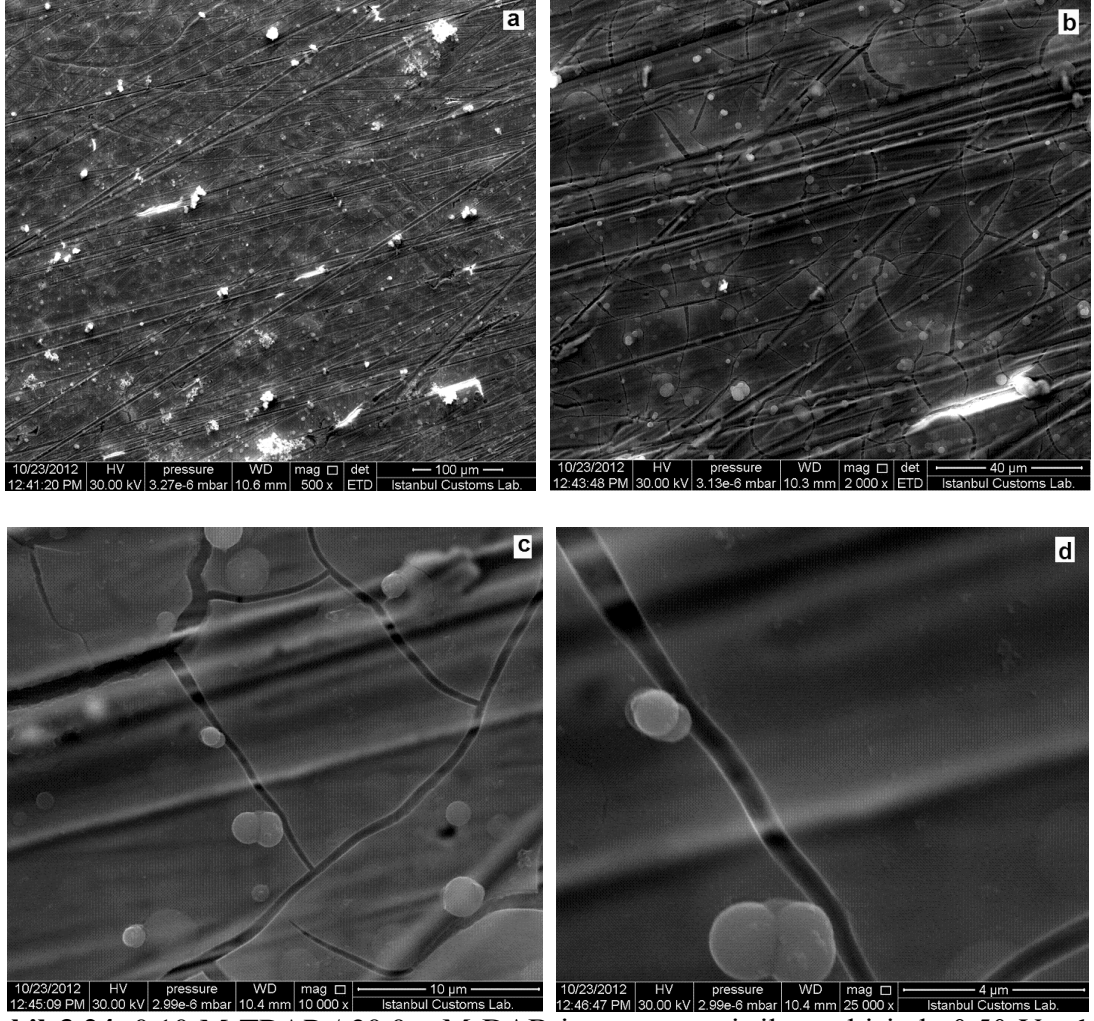


Şekil 3.23. 0.10 M TBAP / 20.0 mM DAB içeren asetonitril çözeltisinde A) 0.50 V, B) -0.40 V ile 1.80 V potansiyel aralığında biriktirilen PDAB filmlerinin a) pH 2.0 b) 5.0 mM epinefrin içeren pH 2.0 NaHSO₄ / Na₂SO₄ çözeltilerindeki dönüşümlü voltamogramları (DKE, $v= 100 \text{ mV s}^{-1}$).

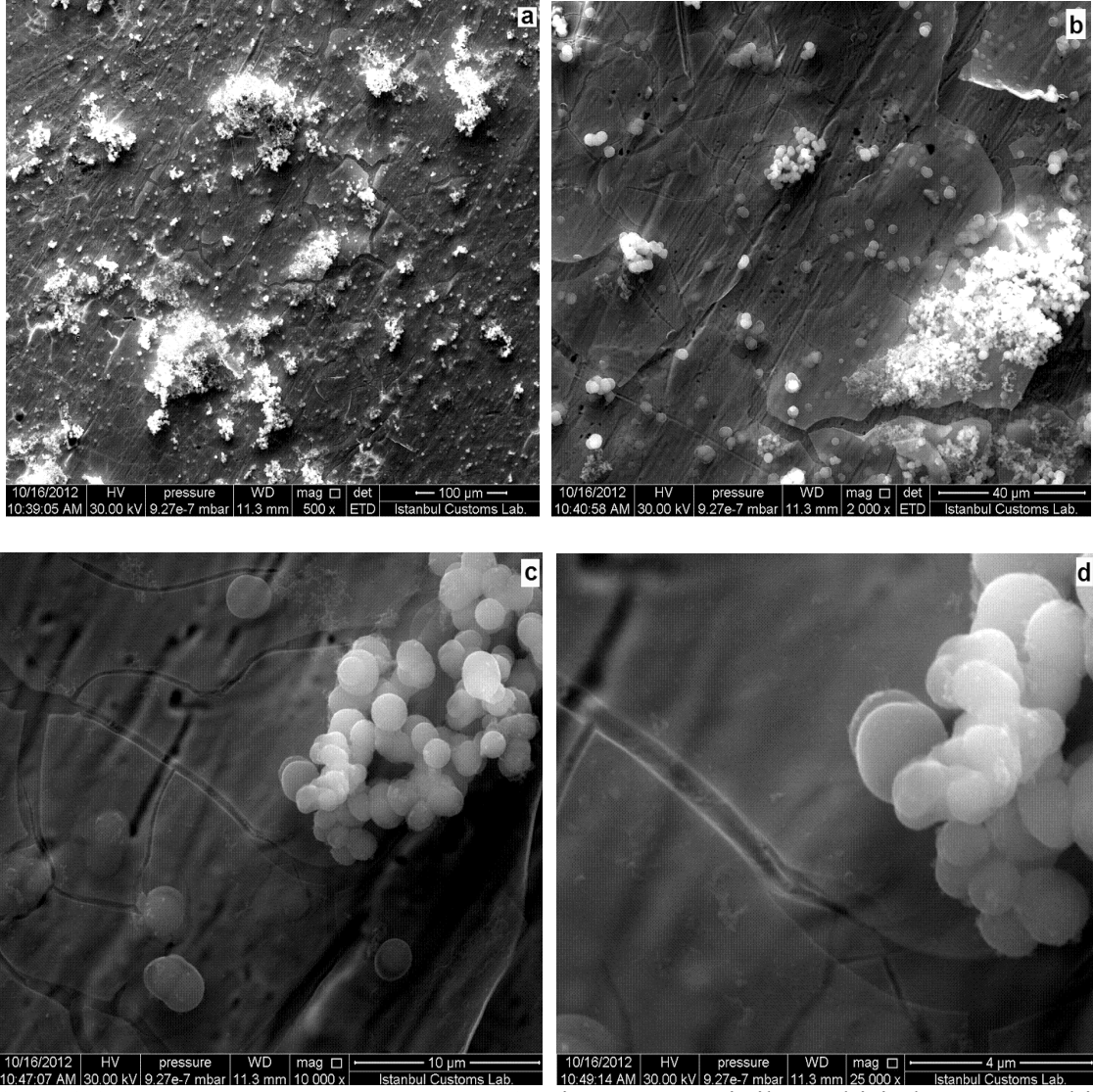
Şekil 3.22'ye göre dopaminli ve dopaminsiz çözeltilerde alınan ölçümlerde 0.50 V'ta hazırlanan modifiye elektrot kullanıldığında potansiyel ve akımda kayda değer bir değişme gözlenmemekte, bunun yanında -0.4V ile 1.8 V arasındaki potansiyellerde tarama yapılarak hazırlanan modifiye elektrot kullanıldığında; ortama dopamin eklenmesi ile akımda yaklaşık % 20'lik bir azalma gözlenmektedir. Aynı şekilde Şekil 3.23'e göre, epinefrinli ve epinefrinsiz çözeltilerde alınan ölçümlerde, dopaminin aksine, potansiyodinamik olarak hazırlanan modifiye elektrot kullanıldığında potansiyel ve akımda bir değişme gözlenmezken, potansiyostatik olarak hazırlanan modifiye elektrot kullanıldığında; ortama epinefrin ilavesi ile akımda yaklaşık % 35'lik bir artma gözlemlendi.

3.1.2.7. PDAB filmi ile Katekolamin Türlerinin Etkileşiminin SEM Gösterimi

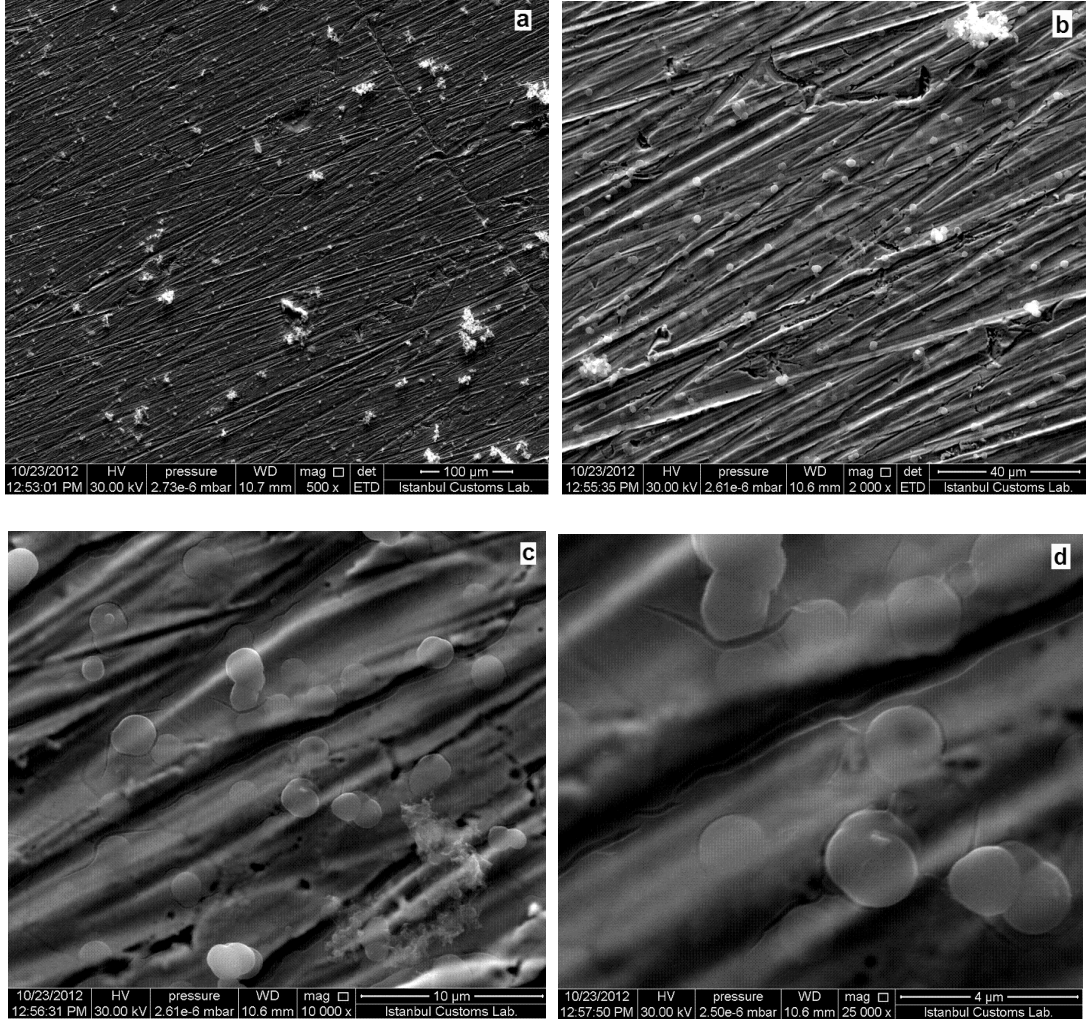
0.10 M TBAP / 20.0 mM DAB içeren asetonitril çözeltisinde potansiyostatik olarak (0.50 V) ve potansiyodinamik olarak (-0.40 ile 1.80 V) Pt levha elektrot üzerine biriktirilen PDAB filmleri, 20.0'şer mM dopamin ve epinefrin çözeltilerinde yarım saat bekletildi. Filmler yıkandıktan sonra vakum altında kurutuldu ve SEM görüntüleri alındı. Potansiyostatik yöntemle elde edilen PDAB filmlerin katekolamin türleri ile etkileşimleri sırasıyla Şekil 3.24, 25 ve potansiyodinamik yöntemle elde edilen PDAB filmlerin katekolamin türleri ile etkileşimlerinin yüzey görüntüleri farklı ölçeklerde (500, 2000, 10000 ve 25000) sırasıyla Şekil 3.26, 27'de gösterilmiştir.



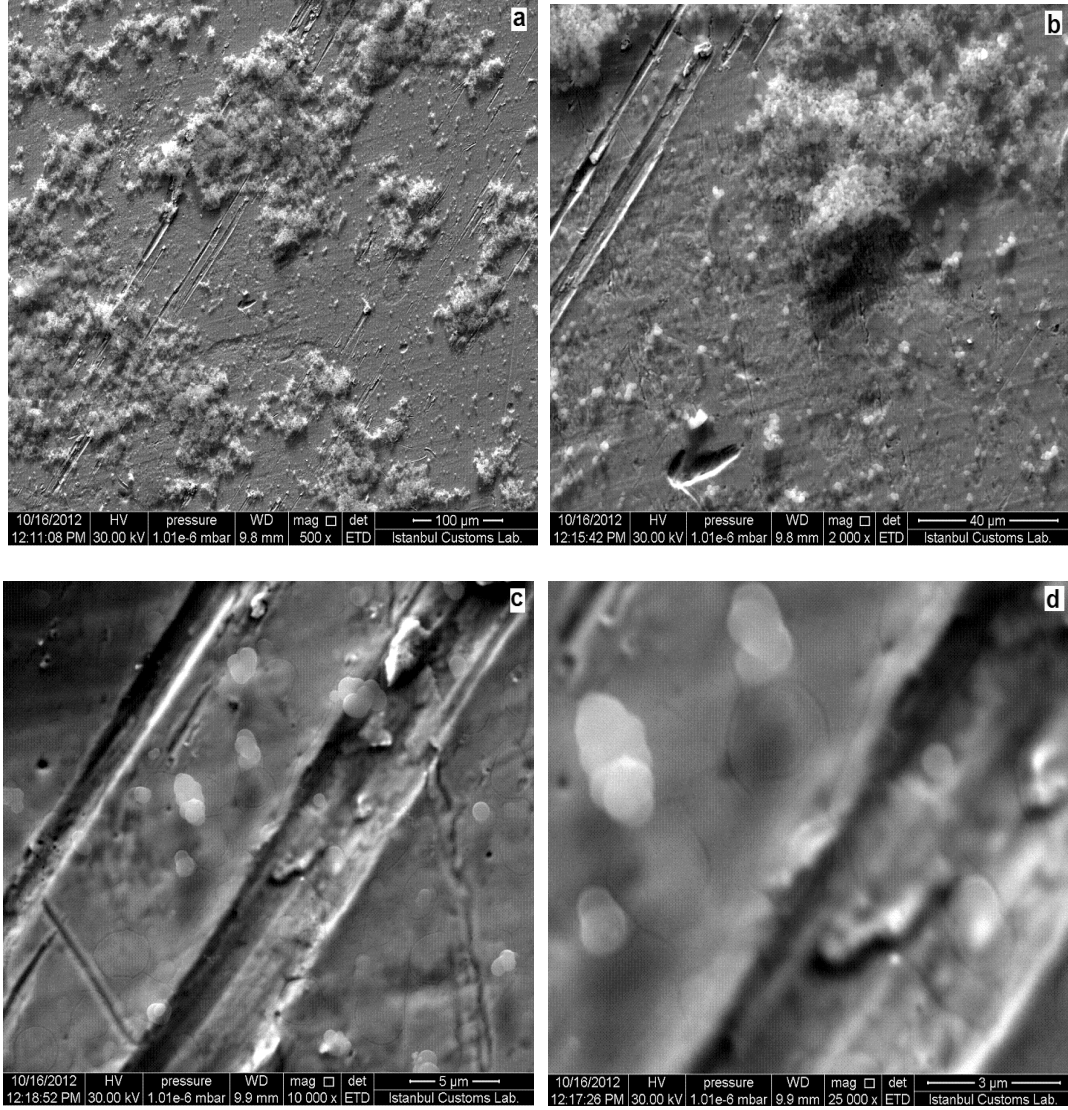
Şekil 3.24. 0.10 M TBAP / 20.0 mM DAB içeren asetonitril çözeltisinde 0.50 V sabit potansiyelde Pt levha elektrot yüzeyine kaplanmış ve 20.0 mM dopamin çözeltisinde bekletilmiş PDAB filminin a) 500 b) 2000 c) 10000 d) 25000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri.



Şekil 3.25. 0.10 M TBAP / 20.0 mM DAB içeren asetonitril çözeltisinde 0.50 V sabit potansiyelde Pt levha elektrot yüzeyine kaplanmış ve 20.0 mM epinefrin çözeltisinde bekletilmiş PDAB filminin a) 500 b) 2000 c) 10000 d) 25000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri.



Şekil 3.26. 0.10 M TBAP / 20.0 mM DAB içeren asetonitril çözeltisinde -0.40 V ile 1.80 V potansiyel aralığında Pt levha elektrot yüzeyine kaplanmış ve 20.0 mM dopamin çözeltisinde bekletilmiş PDAB filminin a) 500 b) 2000 c) 10000 d) 25000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri.



Şekil 3.27. 0.10 M TBAP / 20.0 mM DAB içeren asetonitril çözeltisinde -0.40 V ile 1.80 V potansiyel aralığında Pt levha elektrot yüzeyine kaplanmış ve 20.0 mM epinefrin çözeltisinde bekletilmiş PDAB filminin a) 500 b) 2000 c) 10000 d) 25000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri.

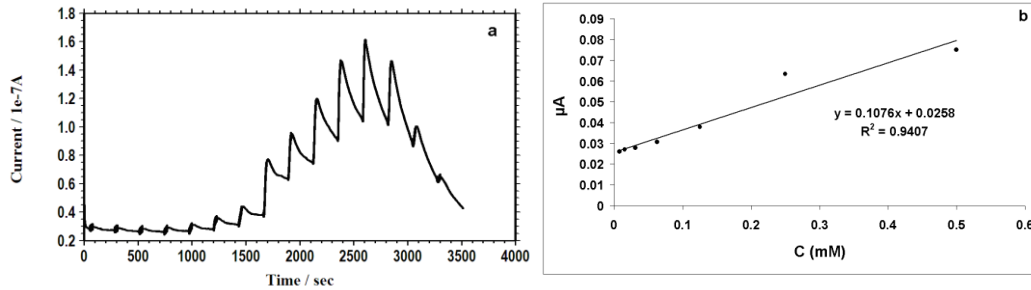
3.1.3. PDAB Modifiye Elektrot ile Bazı Katekolamin Türlerinin Amperometrik Tayini

Dopamin ve epinefrin bileşiklerin tayini için amperometrik I-t yöntemi kullanıldı. Modifiye elektrot, 0.10 M TBAP / 20.0 mM DAB içeren asetonitril çözeltisinde potansiyostatik olarak 0.50 V'da Pt disk elektrot yüzeyinde biriktirildi. Hazırlanan bu filmlerin elektroaktivitelerinin en iyi olduğu pH 2.0 tamponunda kararlı hale gelinceye kadar uygulanan potansiyelde elektroliz yapıldı. Film kararlı hale ulaştıktan sonra pH 2.0 tamponunda çözülerek hazırlanan stok katekolamin bileşikleri içeren çözeltiden 9.77×10^{-4} mM olacak şekilde ilk ekleme gerçekleştirildi, 30 saniye süre ile karıştırıldı

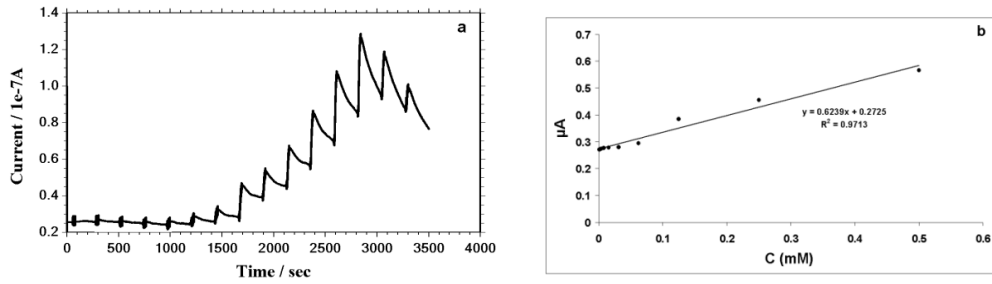
ve eklemenin başlangıç süresi temel alınarak 200. saniyenin sonundaki akım değeri kaydedildi. Katekolamin türlerin derişimi artırılarak akım değeri benzer şekilde ölçüldü ve bu değerler kullanılarak kalibrasyon grafikleri oluşturuldu.

3.1.3.1. Dopamin ve Epinefrin Tayini

PDAB filmi üzerinden dopamin ve epinefrin tayini için amperometrik I-t eğrileri 0.45 V potansiyel değerlerinde kaydedildi (Şekil 3.28a, 29a). Amperometrik eğrilerden de görüldüğü gibi, başlangıçta 9.77×10^{-4} - 7.81×10^{-3} mM dopamin ilavesi ile akımda bir artış gözlenmezken, daha sonra 1.56×10^{-2} – 1.0 mM aralığında dopamin ilavesinden sonra akım artışı gözlenmiştir. Ancak 2.00 mM'dan sonra akım değeri tekrar azalmaya başladı. Bunun nedeni dopaminin yükseltgenmesi sonucunda oluşan radikalik ara ürünlerin polimerde iletkenliği sağlayan radikalik merkezlerle tepkimesi sonucunda PDAB'ın elektroaktivitesini kaybetmesinden dolayı olduğu düşünülmektedir. Amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değeri dopamin ve epinefrin derişimlerine karşı grafiğe geçirildiğinde, doğrusal çalışma aralıkları 0.125 - 0.500 mM olarak bulundu (Şekil 3.28b, 29b).



Şekil 3.28. 0.10 mM TBAP / 20.0 mM DAB içeren asetonitril çözeltisinde 0.50 V'da sentezlenen PDAB filmi üzerinden 0.45 V da (vs. DKE), a) 9.77×10^{-4} mM – 2.0 mM aralığında dopamin içeren çözeltide (pH 2.0) kaydedilen amperometrik I-t eğrisi b) bu eğriden elde edilen kalibrasyon grafiği.



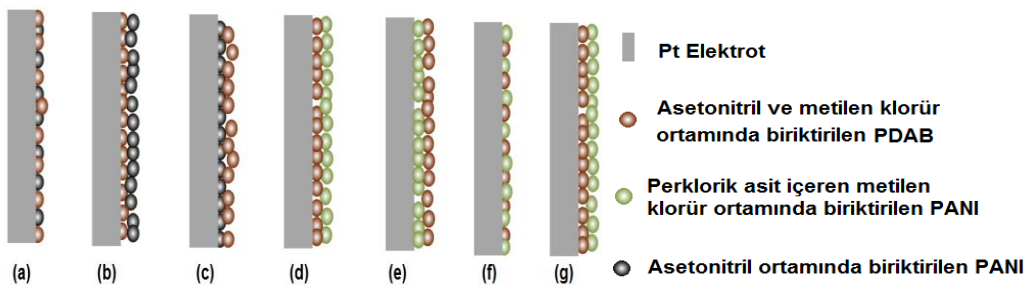
Şekil 3.29. 0.10 mM TBAP / 20.0 mM DAB içeren asetonitril çözeltisinde 0.50 V'da sentezlenen PDAB filmi üzerinden 0.45 V da (vs. DKE), a) 9.77×10^{-4} mM – 2.0 mM aralığında epinefrin içeren çözeltide (pH 2.0) kaydedilen amperomerik I-t eğrisi b) bu eğriden elde edilen kalibrasyon grafiği.

PDAB filminin elektroaktivitesinin ve iletkenlik değerinin düşük olmasından dolayı, elde edilen bu modifiye elektrot ile katekolamin bileşiklerin amperometrik tayini için kullanılabilmesinde beklenen analitik sonuçlar elde edilememiştir (Şekil 3.28,29). Bundan dolayı PDAB filminin elektroaktivitesini artırıcı kopolimer çalışmaları yapıldı.

3.2. PANI ve P3MT Filmi İçeren PDAB Kopolimerlerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Bazı Fenolik Bileşik ve Katekolamin Türlerinin Tayininde Kullanılması

3.2.1. PANI ve P3MT Filmi İçeren Kopolimerlerinin Sentezi

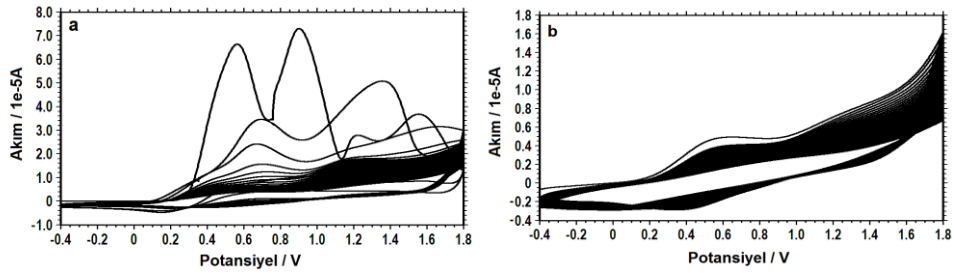
PDAB filminin elektroaktivitesini artırmak için ilk olarak anilin monomerini içeren kopolimer çalışmaları yapılmıştır. Bunun için aynı ve farklı polimerizasyon çözeltileri kullanılarak farklı alternatiflerde, şematik olarak Şekil 3.30'da hazırlanmaları gösterilen PDAB kopolimer filmler elde edildi.



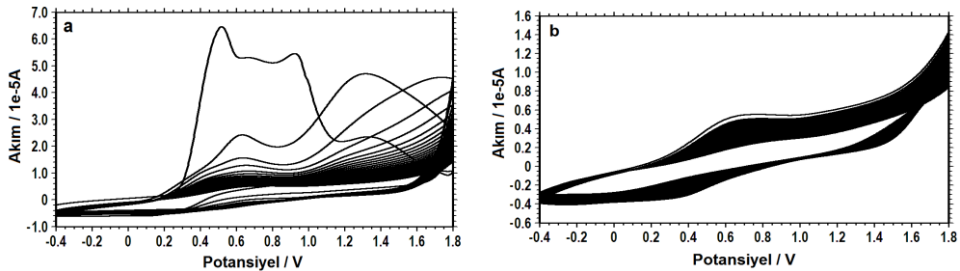
Şekil 3.30. PDAB ve PANI içeren farklı kopolimer filmlerinin Pt disk elektrot yüzeyinde şematik gösterimi

İlk olarak; 0.10 M TBAP / 10.0 mM DAB ve farklı miktarlarda anilin (50.0 – 350.0 mM) içeren asetonitril çözeltisinde -0.40 V ile 1.80 V potansiyel aralığında Pt

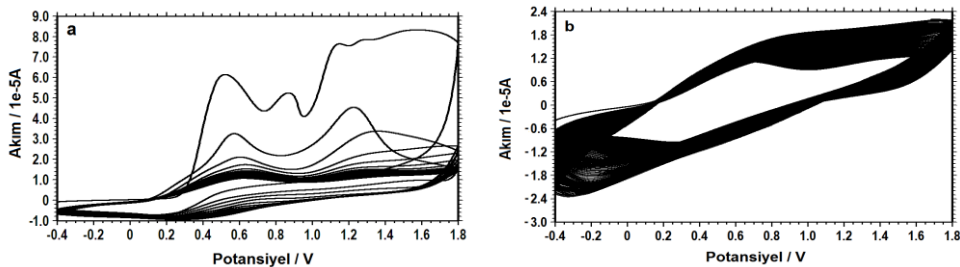
disk elektrot yüzeyinde şekil 3.30a'da şematik olarak gösterilen siyah-kahverengi PDAB / PANI kopolimer filmlerinin biriktirilmesine ait voltamogramlar Şekil 3.31-37(a)'lerde verilmiştir. Elektrot yüzeyinde daha fazla filmin biriktirilmesi için; aynı polimerizasyon çözeltilerinde, 30 döngüde biriktirilen filmler üzerine PDAB / PANI kopolimer filmlerin büyümesine (75 döngü) ait voltamogramlar Şekil 3.31-37(b)'lerde gösterilmiştir.



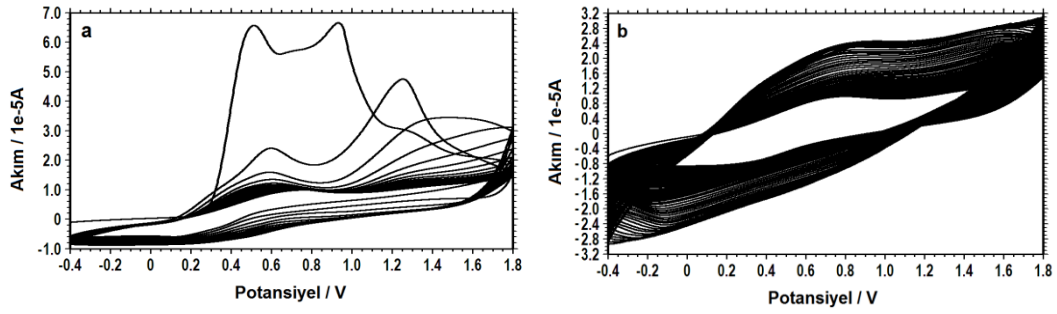
Şekil 3.31. 0.10 M TBAP / 10.0 mM DAB / 50.0 mM anilin içeren asetonitril çözeltilisinde -0.40 V ile 1.80 V arasında potansiyodinamik olarak Pt disk elektrot yüzeyine PDAB / PANI kopolimer filminin biriktirilmesine ait voltamogramlar a) 30 döngü b) 75 döngü (vs. Ag / AgCl, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).



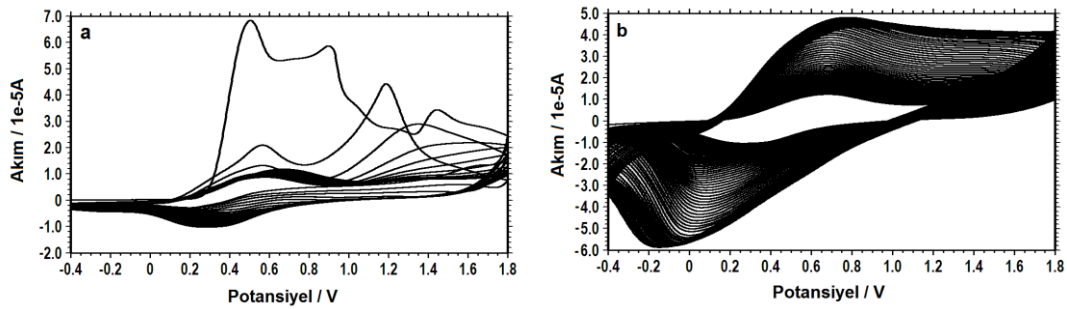
Şekil 3.32. 0.10 M TBAP / 10.0 mM DAB / 100.0 mM anilin içeren asetonitril çözeltilisinde -0.40 V ile 1.80 V arasında potansiyodinamik olarak Pt disk elektrot yüzeyine PDAB / PANI kopolimer filminin biriktirilmesine ait voltamogramlar a) 30 döngü b) 75 döngü (vs. Ag / AgCl, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).



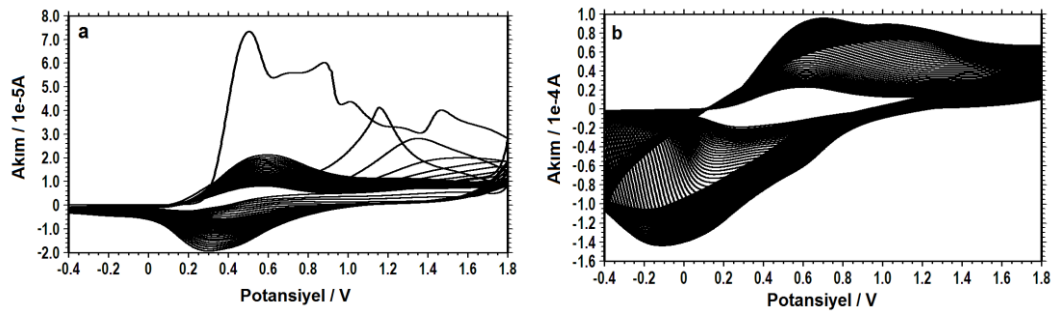
Şekil 3.33. 0.10 M TBAP / 10.0 mM DAB / 150.0 mM anilin içeren asetonitril çözeltilisinde -0.40 V ile 1.80 V arasında potansiyodinamik olarak Pt disk elektrot yüzeyine PDAB / PANI kopolimer filminin biriktirilmesine ait voltamogramlar a) 30 döngü b) 75 döngü (vs. Ag / AgCl, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).



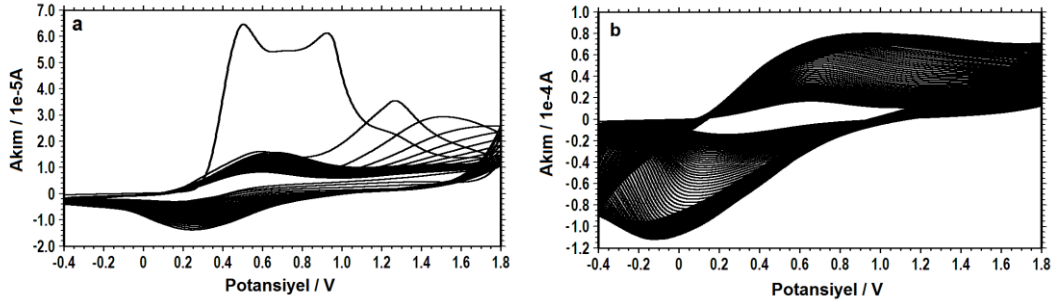
Şekil 3.34. 0.10 M TBAP / 10.0 mM DAB / 200.0 mM anilin içeren asetonitril çözeltisinde -0.40 V ile 1.80 V arasında potansiyodinamik olarak Pt disk elektrot yüzeyine PDAB / PANI kopolimer filminin biriktirilmesine ait voltamogramlar a) 30 döngü b) 75 döngü (vs. Ag / AgCl, $v= 100 \text{ mV s}^{-1}$).



Şekil 3.35. 0.10 M TBAP / 10.0 mM DAB / 250.0 mM anilin içeren asetonitril çözeltisinde -0.40 V ile 1.80 V arasında potansiyodinamik olarak Pt disk elektrot yüzeyine PDAB / PANI kopolimer filminin biriktirilmesine ait voltamogramlar a) 30 döngü b) 75 döngü (vs. Ag / AgCl, $v= 100 \text{ mV s}^{-1}$).

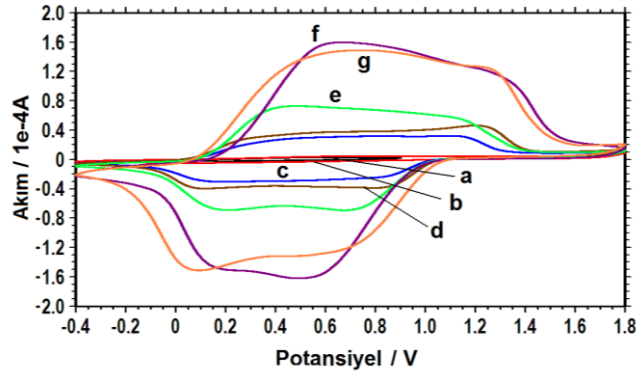


Şekil 3.36. 0.10 M TBAP / 10.0 mM DAB / 300.0 mM anilin içeren asetonitril çözeltisinde -0.40 V ile 1.80 V arasında potansiyodinamik olarak Pt disk elektrot yüzeyine PDAB / PANI kopolimer filminin biriktirilmesine ait voltamogramlar a) 30 döngü b) 75 döngü (vs. Ag / AgCl, $v= 100 \text{ mV s}^{-1}$).



Şekil 3.37. 0.10 M TBAP / 10.0 mM DAB / 350.0 mM anilin içeren asetonitril çözeltisinde -0.40 V ile 1.80 V arasında potansiyodinamik olarak Pt disk elektrot yüzeyine PDAB / PANI kopolimer filminin biriktirilmesine ait voltamogramlar a) 30 döngü b) 75 döngü (vs. Ag / AgCl, $v= 100 \text{ mV s}^{-1}$).

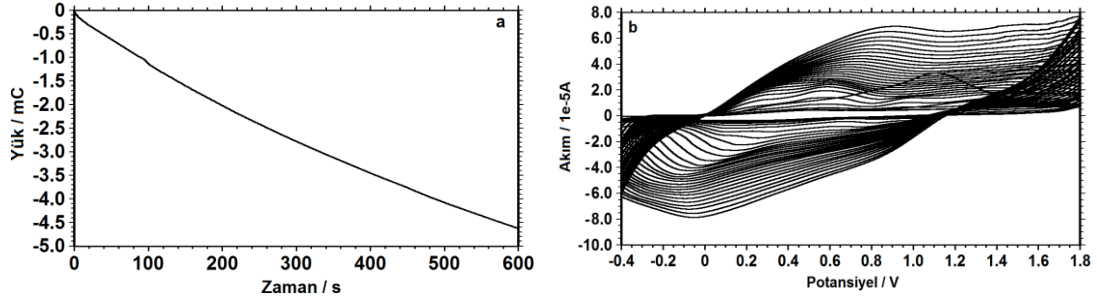
Şekil 3.31-37b'lerde elde edilen PDAB / PANI kopolimer filmlerinin, 0.10 M TBAP içeren asetonitril çözeltisinde (boş çözeltisi) -0.40 V ile 1.80 V arasında voltamogramları alındı (Şekil 3.38). Bu kopolimer filmlerin boş çözelti voltamogramları karşılaştırıldığında; asetonitril çözeltisinde 0.10 M TBAP / 10.0 mM DAB / 300 mM anilin içeren polimerizasyon çözeltisi kullanılarak -0.40 V ile 1.80 V potansiyel aralığında Pt disk yüzeyinde biriktirilen siyah-kahverenkli PDAB / PANI kopolimer filmin elektroaktivitesinin daha iyi olduğu belirlendi (Şekil 3.38f). Bundan sonraki PDAB / PANI kopolimer filmleri hazırlanırken anilin derişimi 300 mM kullanılmıştır.



Şekil 3.38. 0.10 M TBAP / 10.0 mM DAB ve a) 50.0 mM b) 100.0 mM c) 150.0 mM d) 200.0 mM e) 250.0 mM f) 300.0 mM g) 350.0 mM anilin içeren asetonitril polimerizasyon çözeltilerinde, Pt disk elektrot yüzeyine biriktirilen PDAB / PANI kopolimerler filmlerin 0.10 M TBAP içeren asetonitril ortamında alınan boş çözelti voltamogramları (vs. Ag / AgCl, $v= 100 \text{ mV s}^{-1}$).

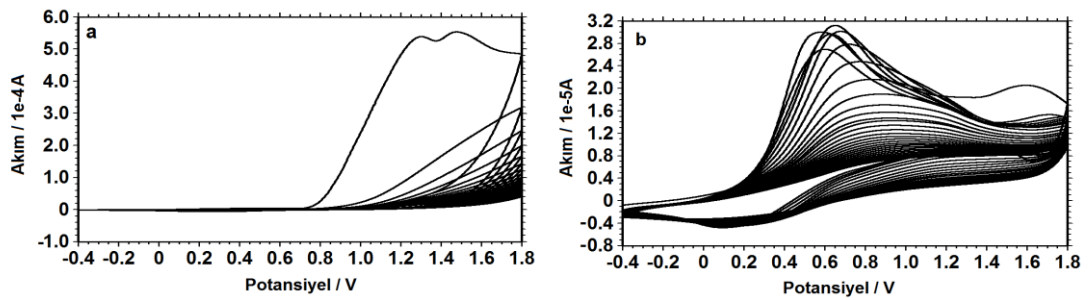
İkinci olarak; Şekil 3.30b'de şematik olarak gösterildiği gibi, 0.10 M TBAP / 10.0 mM DAB içeren asetonitril polimerizasyon çözeltisinde, Pt disk elektrot yüzeyine potansiyostatik (0.50 V) olarak 10 dak süreyle kahverengi PDAB filmi biriktirildi (Şekil

3.39a). Bu film üzerine; 0.10 M TBAP / 300.0 mM anilin içeren asetonitril çözeltisinde -0.40 V ile 1.80 V potansiyel aralığında siyah renkli PANI filmi biriktirilerek (Şekil 3.39b) PDAB / PANI kopolimer filmi elde edildi.



Şekil 3.39. a) 0.10 M TBAP / 10.0 mM DAB içeren asetonitril çözeltisinde 0.50 V da Pt disk elektrot yüzeyine biriktirilen PDAB filmine ait kuronoklometrik eğri, b) PDAB filmi üzerine; 0.10M TBAP / 300.0 mM anilin içeren asetonitril çözeltisinde -0.40 V ile 1.80 V potansiyel aralığında PANI filminin biriktirilmesine ait voltamogram (30 döngü) (vs. Ag /AgCl, $v= 100 \text{ mV s}^{-1}$).

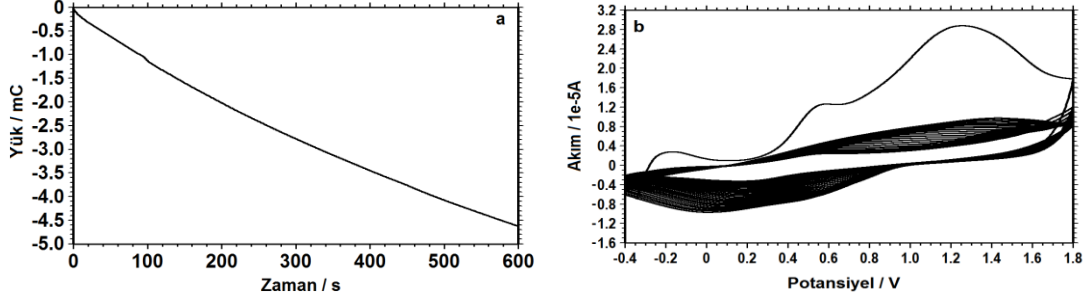
Üçüncü olarak; Şekil 3.30c'de şematik olarak gösterildiği gibi, 0.10 M TBAP / 300.0 mM anilin içeren asetonitril çözeltisinde -0.40 V ile 1.80 V potansiyel aralığında Pt disk elektrot yüzeyinde siyah renkli PANI film biriktirildi (Şekil 4.40a). Bu film üzerine, 0.10 M TBAP / 10.0 mM DAB içeren asetonitril çözeltisinde -0.40 V ile 1.80 V potansiyel aralığında kahverengi PDAB filmi biriktirilerek (Şekil 3.40b) PANI / PDAB kopolimer filmi elde edildi.



Şekil 3.40. 0.10 M TBAP / 300.0 mM anilin içeren asetonitril çözeltisinde -0.40 V ile 1.80 V potansiyel aralığında Pt disk elektrot yüzeyine biriktirilen PANI filmi b) PANI filmi üzerine; 0.10 M TBAP / 10.0 mM DAB içeren asetonitril çözeltisinde -0.40 V ile 1.80 V potansiyel aralığında PDAB filminin biriktirilmesine ait voltamogramlar (30 döngü) (vs. Ag/AgCl, $v=100 \text{ mV s}^{-1}$).

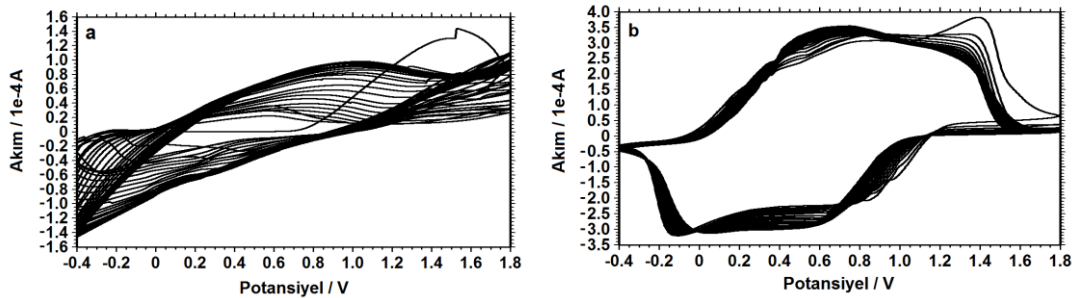
Dördüncü olarak; Şekil 3.30d'de şematik olarak gösterildiği gibi, 0.10 M TBAP / 10.0 mM DAB içeren asetonitril çözeltisinde Pt disk yüzeyinde 10 dak

potansiyostatik (0.50 V) olarak kahverengi PDAB filmi biriktirildi (Şekil 3.41a). Bu film üzerine 0.10 M TBAP / 50.0 mM HClO₄ / 300.0 mM anilin içeren metilen klorür çözeltisinde potansiyodinamik olarak (-0.40 V ile 1.80 V) yeşil renkli PANI film biriktirilerek (Şekil 3.41b) PDAB / PANI kopolimer filmi elde edildi.



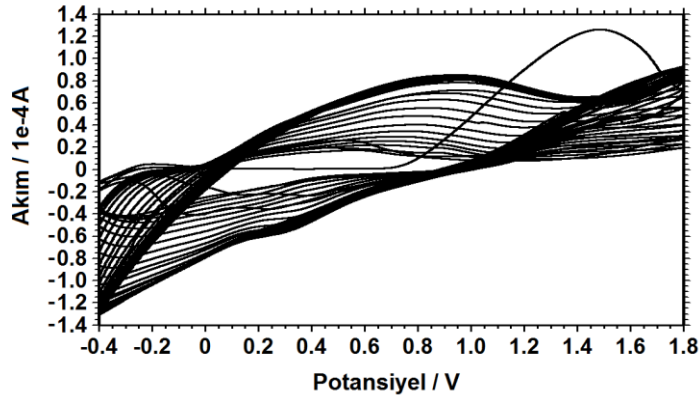
Şekil 3.41. 0.10 M TBAP / 10.0 mM DAB içeren asetonitril çözeltisinde 0.50 V da Pt disk elektrot yüzeyine biriktirilen PDAB filmine ait kuronoklometrik eğri b) PDAB filmi üzerine; 0.10 M TBAP / 50.0 mM HClO₄ / 300.0 mM anilin içeren metilen klorür çözeltisinde -0.40 V ile 1.80 V potansiyel aralığında PANI filminin biriktirilmesine ait voltamogram (30 döngü) (vs. Ag/AgCl, $v=100 \text{ mV s}^{-1}$).

Beşinci olarak; Şekil 3.30e’de şematik olarak gösterildiği gibi, 0.10 M TBAP / 50.0 mM HClO₄ / 300.0 mM anilin içeren metilen klorür çözeltisinde potansiyodinamik (-0.40 V ile 1.80 V) olarak Pt disk yüzeyinde yeşil renkli PANI (Şekil 3.42a) ve bu film üzerine 0.10 M TBAP / 10.0 mM DAB içeren asetonitril çözeltisinde yine potansiyodinamik (-0.40 V ile 1.80 V) olarak kahverengi PDAB (Şekil 3.42b) filmleri biriktirilerek PANI / PDAB kopolimer filmi elde edildi.



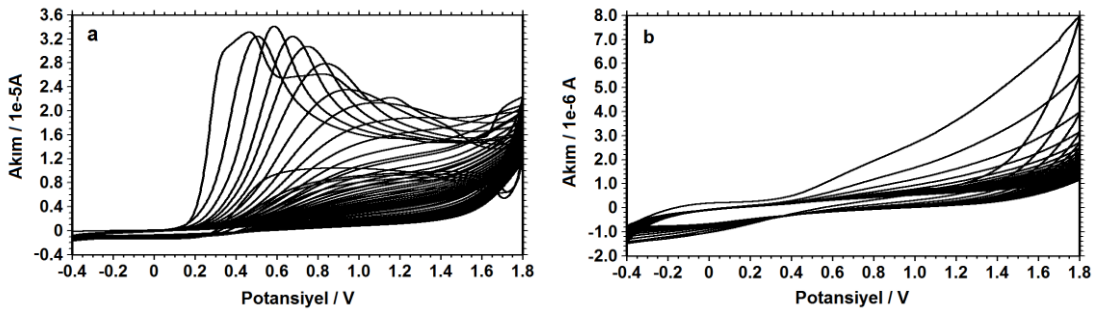
Şekil 3.42. a) 0.10 M TBAP / 50.0 mM HClO₄ / 300.0 mM anilin içeren metilen klorür çözeltisinde -0.40 V ile 1.80 V potansiyel aralığında Pt disk elektrot yüzeyine biriktirilen PANI filmi b) PANI filmi üzerine; 0.10 M TBAP / 10.0 mM DAB içeren asetonitril çözeltisinde -0.40 V ile 1.80 V potansiyel aralığında PDAB filminin biriktirilmesine ait voltamogramlar (30 döngü) (vs. Ag/AgCl, $v=100 \text{ mV s}^{-1}$).

Altıncı olarak; Şekil 3.30f’de şematik olarak gösterildiği gibi, 0.10 M TBAP / 50.0 mM HClO₄ / 300.0 mM anilin / 1.0 mM DAB içeren metilen klorür çözeltisinde potansiyodinamik (-0.40 V ile 1.80 V) olarak Pt elektrot yüzeyinde kahverengi-yeşil renkli PDAB / PANI filminin biriktirildi (Şekil 3.43).



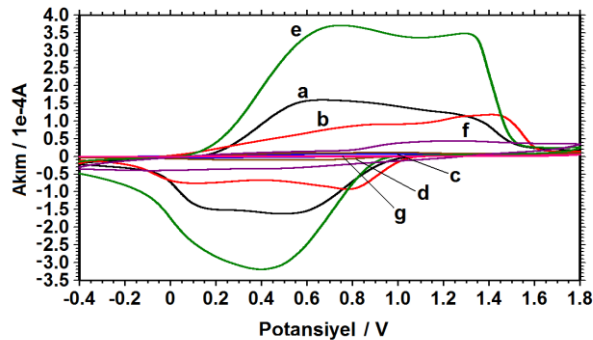
Şekil 3.43. 0.10 M TBAP / 50.0 mM HClO₄ / 300.0 mM anilin / 1.0 mM DAB içeren metilen klorür çözeltisinde Pt disk elektrot yüzeyine -0.40 V ile 1.80 V potansiyel aralığında PDAB / PANI film biriktirilmesine ait voltamogram (30 döngü) (vs. Ag/AgCl, $v=100 \text{ mV s}^{-1}$).

Yedinci olarak; Şekil 3.30g’de şematik olarak gösterildiği gibi, 0.1 M TBAP / 10.0 mM DAB içeren asetonitril çözeltisinde -0.40 V ile 1.80 V potansiyel aralığında Pt disk yüzeyinde kahverengi PDAB filmi biriktirildi (Şekil 3.44a). Bu film üzerine; 0.10 M TBAP / 50.0 mM HClO₄ / 300.0 mM anilin içeren metilen klorür çözeltisinde -0.40 V ile 1.80 V potansiyel aralığında yeşil renkli PANI filmi biriktirilerek (Şekil 3.44b) PDAB / PANI kopolimeri elde edildi.



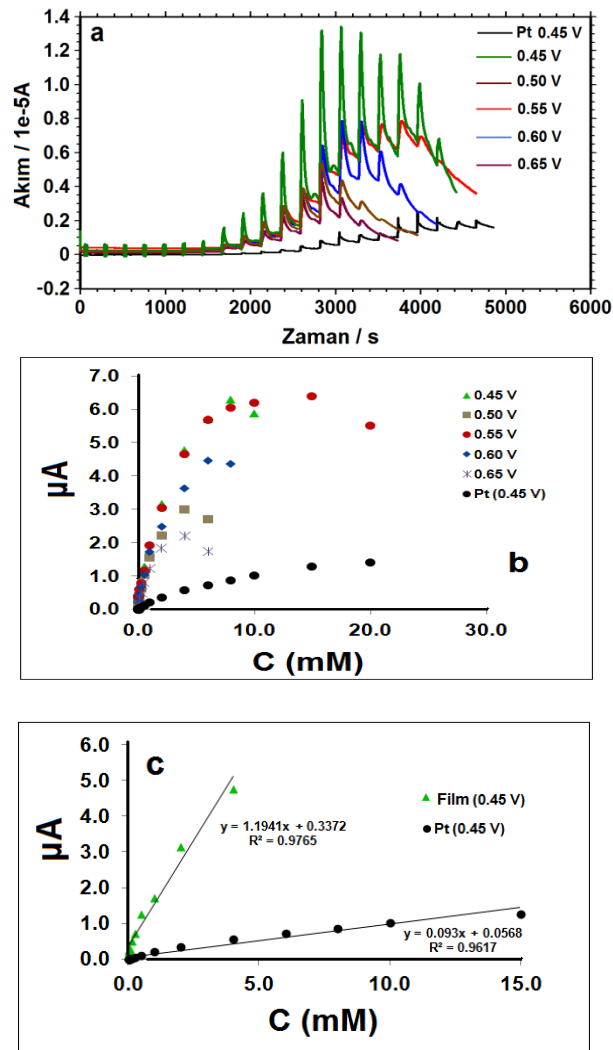
Şekil 3.44. a) 0.10 M TBAP / 10.0 mM DAB içeren asetonitril çözeltisinde -0.40 V ile 1.80 V potansiyel aralığında Pt disk elektrot yüzeyine PDAB filmi b) PDAB filmi üzerine; 0.10 M TBAP / 50.0 mM HClO₄ / 300.0 mM anilin içeren metilen klorür çözeltisinde -0.40 V ile 1.80 V potansiyel aralığında biriktirilen PANI filminin biriktirilmesine ait voltamogramlar (30 döngü) (vs. Ag/AgCl, $v=100 \text{ mV s}^{-1}$).

Yukarıda belirtilen yedi farklı PDAB / PANI kopolimer filmlerinin -0.40 V ile 1.80 V potansiyel aralığında boş çözelti voltamogramları Şekil 3.45'te gösterilmiştir. Bu kopolimer filmlerin boş çözelti voltamogramları karşılaştırıldığında; beşinci olarak hazırlanan yani Pt disk elektrot yüzeyine tabakalar halinde önce metilen klorür ortamında potansiyodinamik olarak (-0.40 V ile 1.80 V) biriktirilen PANI ve bu film üzerine asetonitril ortamında yine potansiyodinamik olarak (-0.40 V ile 1.80 V) biriktirilen PDAB filmi biriktirildiğinde, elde edilen PANI / PDAB modifiye elektrodun daha iyi elektroaktiviteye sahip olduğu belirlendi (Şekil 3.45e). Elektroaktivitesi en iyi olan beşinci filmin boş çözelti voltamogramı (Şekil 3.45e) ile, bu filmin tersi olarak biriktirilen dördüncü ve yedinci filmler boş çözelti voltamogramları (Şekil 3.45d,g) karşılaştırıldığında; PANI'nin iletkenliğinin PDAB'ın iletkenliğinden daha iyi olması nedeniyle, Pt disk elektrot yüzeyine önce PANI filminin biriktirilmesi beşinci filmin elektroaktivitesinin daha yüksek çıkmasına neden olmaktadır. Pt disk elektrot yüzeyine önce PDAB biriktirildiğinde, iletkenliğinin düşük olması nedeniyle iletken olan PANI filminin Pt elektrot ile temasının PDAB vasıtasıyla engellendiği sonucu çıkarılabilir. Aynı polimerizasyon çözeltilerinde anilin ve DAB monomeri birlikte olduğunda biriktirilen PDAB / PANI kopolimer filmlerinin boş çözelti voltamogramları (Şekil 3.45a,f) incelendiğinde; tabakalar halinde biriktirilen beşinci filmin aksine, PDAB ve PANI filmleri birlikte Pt disk elektrot yüzeyinde polimerleşirken, birbirlerinin yumakları arasına girmekte, dolayısıyla iletkenliği düşük olan PDAB filmi, PANI filminin elektroaktivitesini azaltmaktadır.

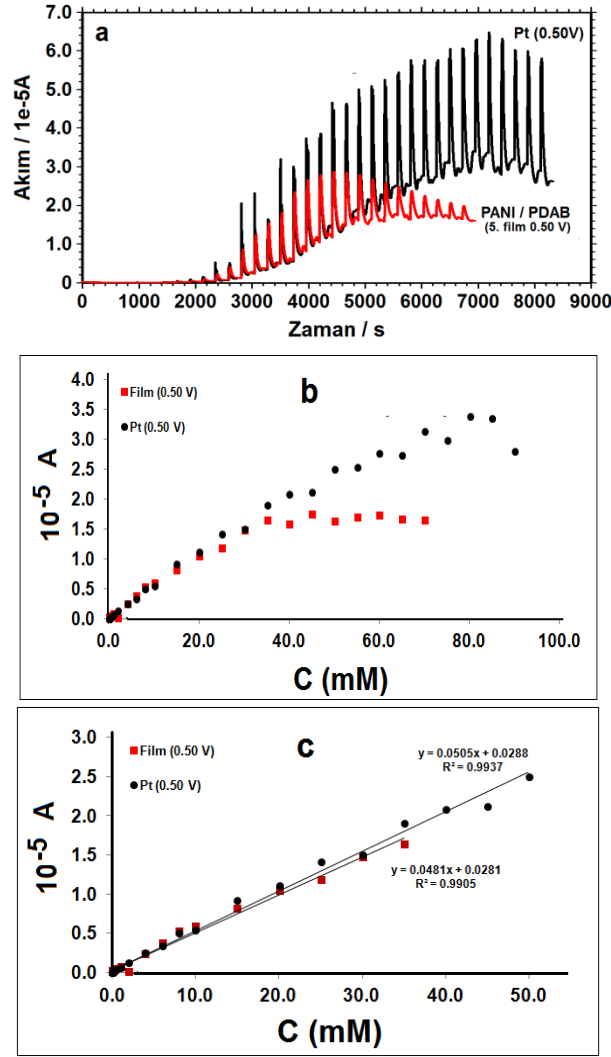


Şekil 3.45. PDAB ve PANI içeren a) birinci b) ikinci c) üçüncü d) dördüncü e) beşinci f) altıncı ve g) yedinci kopolimer filmlerinin; 0.10 M TBAP içeren asetonitril ortamında boş çözelti voltamogramları (vs. Ag/AgCl, $v=100 \text{ mV s}^{-1}$).

Yukarıda hazırlanan ve elektroaktivitesi en iyi olarak belirlenen beşinci kopolimer filmi, elektroanalitik uygulamalarda kullanıldı. Bu amaçla fenolik bileşiklerden katekol ve hidrokinon bileşiklerinin amperometrik I-t yöntemi kullanılarak, sulu ortamda farklı potansiyellerde tayinleri, beşinci olarak hazırlanan bu modifiye elektrot kullanılarak yapıldı. pH 2.0 ($\text{NaHSO}_4 / \text{Na}_2\text{SO}_4$) çözeltisinde, Katekol ve hidrokinon için amperometrik I-t eğrileri, akım değerlerinin bu bileşiklerin derişimine göre değişimleri ve doğrusal çalışma aralığında kalibrasyon grafikleri sırasıyla Şekil 3.46a-c ve Şekil 3.47a-c’de gösterilmiştir.

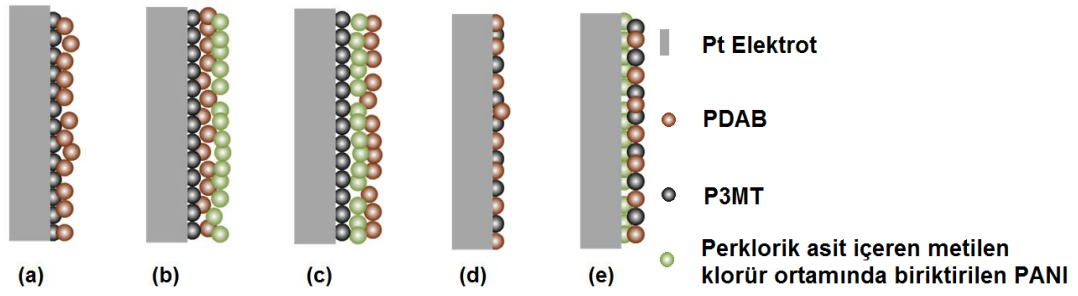


Şekil 3.46. Pt disk ve beşinci olarak hazırlanan film üzerinden DKE karşı $\text{NaHSO}_4 / \text{Na}_2\text{SO}_4$ çözeltisinde (pH 2.0), 0.45 V ile 0.65 V potansiyellerde a) katekol için 9.77×10^{-4} mM - 20.0 mM aralığında kaydedilen amperometrik I-t eğrileri b) akım değerlerinin katekol derişimine göre değişimi c) doğrusal çalışma aralığında kalibrasyon grafiği.



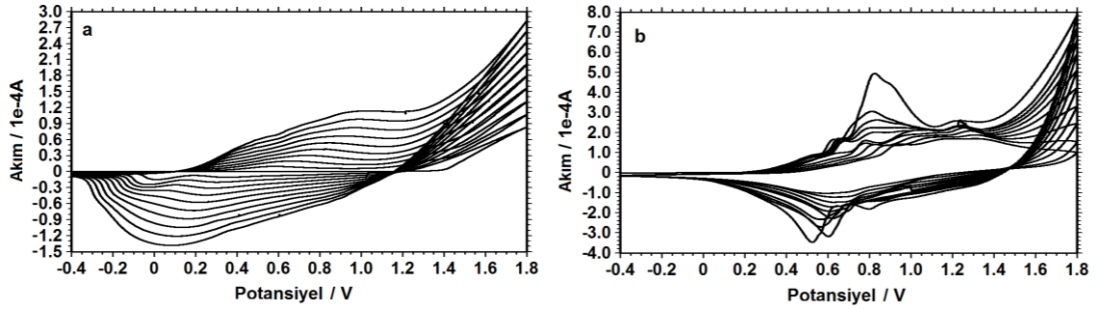
Şekil 3.47. Pt disk ve beşinci olarak hazırlanan film üzerinden DKE karşı $\text{NaHSO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$ çözeltisinde (pH 2.0), 0.50 V potansiyelde hidrokinon için 9.77×10^{-4} mM - 90.0 mM aralığında kaydedilen amperometrik I-t eğrileri b) akım değerlerinin hidrokinon derişimine göre değişimi c) doğrusal çalışma aralığında kalibrasyon grafiği.

Katekol ve hidrokinon amperometrik tayini için, beşinci olarak hazırlanan PANI / PDAB kopolimer kaplı modifiye Pt elektrot ile kaplanmamış Pt disk elektrot cevapları ile karşılaştırıldığında; PANI / PDAB kopolimer kaplı modifiye Pt elektrotta beklenen amperometrik I-t eğrileri, akım değerlerinin derişimlere göre değişimi ve kalibrasyon grafikleri elde edilememiştir. Bu nedenle PDAB filminin elektroaktivitesini artırmaya yönelik 3MT monomeri kullanılarak şematik olarak Şekil 3.48'de hazırlanmaları gösterilen farklı kopolimer sentezleri aşağıda belirtildiği gibi yapılmıştır.



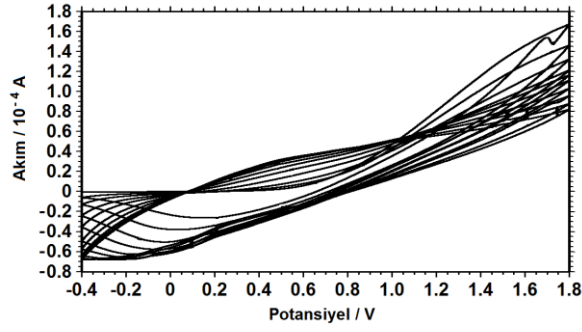
Şekil 3.48. P3MT, PDAB ve PANI içeren farklı kopolimer filmlerinin Pt disk elektrot yüzeyinde şematik gösterimi

Sekizinci olarak; Şekil 3.48a’da şematik olarak gösterildiği gibi, 0.10 M TBAP ve 500.0 mM 3MT içeren metilen klorür çözeltisinde -0.40 V ile 1.80 V potansiyel aralığında Pt disk elektrot yüzeyinde P3MT filmi biriktirildi (Şekil 3.49a). Bu film üzerine 0.10 M TBAP / 10.0 mM DAB içeren asetonitril çözeltisinde -0.40 V ile 1.80 V potansiyel aralığında PDAB filmi biriktirilerek (Şekil 3.49b) P3MT / PDAB kopolimer filmi elde edildi.



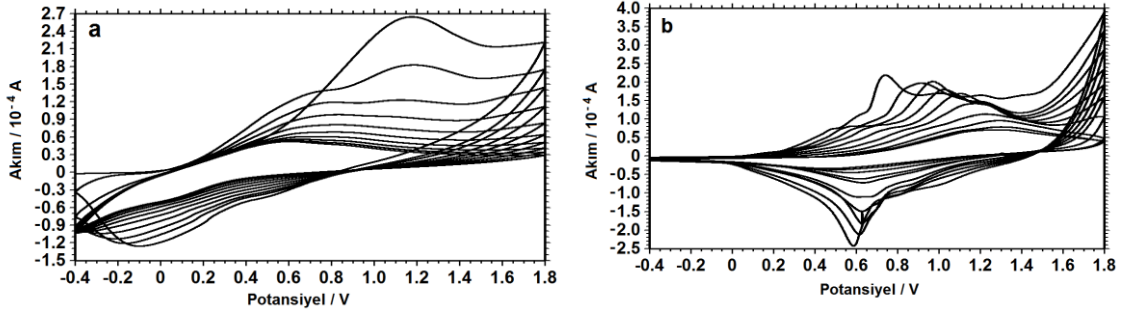
Şekil 3.49. a) 0.10 M TBAP ve 500.0 mM 3MT içeren metilen klorür çözeltisinde -0.40 V ile 1.80 V potansiyel aralığında P3MT b) P3MT filmi üzerine; 0.10 M TBAP / 10.0 mM DAB içeren asetonitril çözeltisinde -0.40 V ile 1.80 V potansiyel aralığında PDAB filmlerinin biriktirilmesine ait voltamogramlar (20 döngü) (vs. Ag/AgCl, $v=100 \text{ mV s}^{-1}$).

Dokuzuncu olarak; Şekil 3.48b’de şematik olarak gösterildiği gibi, Şekil 3.49 a,b de hazırlanmış P3MT / PDAB kopolimerinin üzerine; 0.10 M TBAP / 20.0 mM HClO₄ / 50.0 mM anilin içeren metilen klorür çözeltisinde -0.40 V ile 1.80 V potansiyel aralığında PANI filmi biriktirilerek (Şekil 3.50) P3MT / PDAB / PANI kopolimer filmi elde edildi.



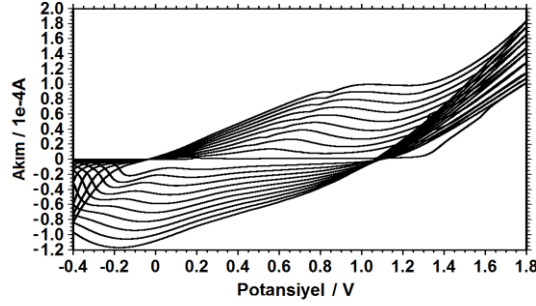
Şekil 3.50. Şekil 3.49 a,b de hazırlanmış P3MT / PDAB kopolimerinin filmin üzerine; 0.10 M TBAP / 20.0 mM HClO₄ / 50.0 mM anilin içeren metilen klorür çözeltisinde -0.40 V ile 1.80 V potansiyel aralığında PANI filminin biriktirilmesine ait voltamogram (20 döngü) (vs. Ag/AgCl, v=100 mV s⁻¹).

Onuncu olarak; Şekil 3.48c’de şematik olarak gösterildiği gibi, Şekil 3.49a’da biriktirilen P3MT filmi üzerine; 0.10 M TBAP / 20.0 mM HClO₄ / 50.0 mM anilin içeren metilen klorür çözeltisinde -0.40 V ile 1.80 V potansiyel aralığında PANI filmi (Şekil 3.51a) biriktirilerek P3MT / PANI kopolimer filmi elde edildi. Bu film üzerine 0.10 M TBAP / 10.0 mM DAB içeren asetonitril çözeltisinde -0.40 V ile 1.80 V potansiyel aralığında PDAB filmi biriktirilerek (Şekil 3.51b) P3MT / PANI / PDAB kopolimer filmi elde edildi.



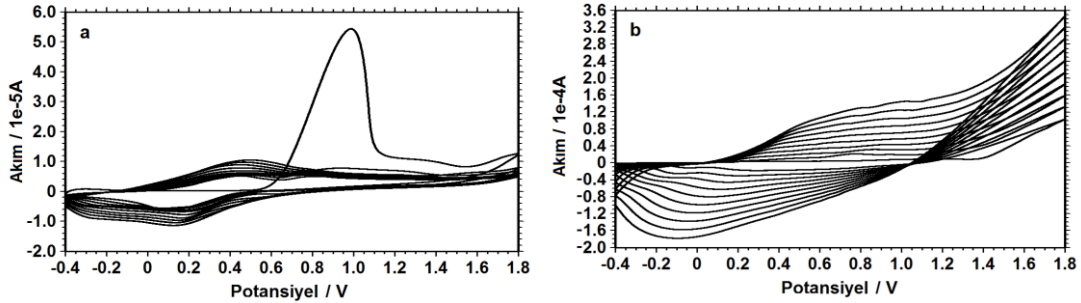
Şekil 3.51. Şekil 3.49a da biriktirilen P3MT filmi üzerine, a) 0.10 M TBAP / 20.0 mM HClO₄ / 50.0 mM anilin içeren metilen klorür çözeltisinde -0.40 V ile 1.80 V potansiyel aralığında PANI filminin b) elde edilen P3MT / PANI filmi üzerine; 0.10 M TBAP / 10.0 mM DAB içeren asetonitril çözeltisinde -0.40 V ile 1.80 V potansiyel aralığında PDAB biriktirilmesine ait voltamogramlar (20 döngü) (vs. Ag/AgCl, v=100 mV s⁻¹).

Onbirinci olarak; Şekil 3.48d’de şematik olarak gösterildiği gibi, 0.10 M TBAP / 500.0 mM 3MT / 1.0 mM DAB içeren metilen klorür çözeltisinde potansiyodinamik olarak (-0.40 V ile 1.80 V) Pt disk elektrot yüzeyinde P3MT - PDAB kopolimeri biriktirildi (Şekil 3.52).



Şekil 3.52. 0.10 M TBAP / 500.0 mM 3MT / 1.0 mM DAB içeren metilen klorür çözeltisinde Pt disk elektrot yüzeyine -0.40 V ile 1.80 V potansiyel aralığında PDAB / P3MT kopolimer filminin biriktirilmesine ait voltamogram (20 döngü) (vs. Ag/AgCl, $v=100 \text{ mV s}^{-1}$).

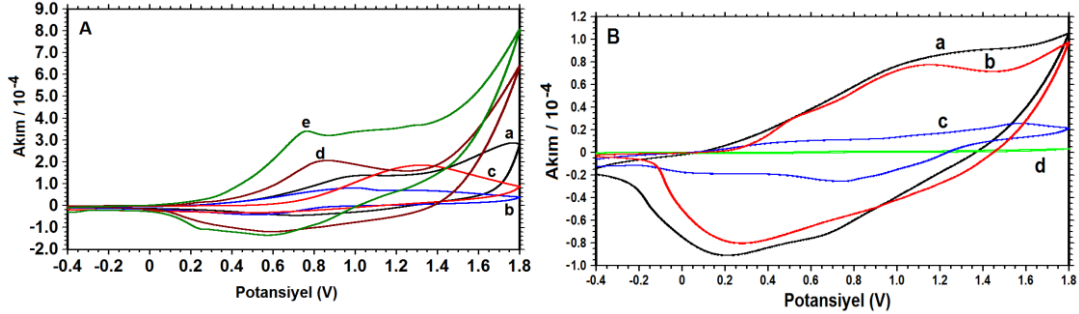
On ikinci olarak; Şekil 3.48e’de şematik olarak gösterildiği gibi, 0.10 M TBAP / 100.0 mM HClO₄ / 300.0 mM anilin içeren metilen klorür çözeltisinde -0.40 V ile 1.80 V potansiyel aralığında Pt disk elektrot yüzeyinde PANI film biriktirildi (Şekil 3.53a). Bu film üzerine; 0.10 M TBAP / 500.0 mM 3MT / 1.0 mM DAB içeren metilen klorür çözeltisinde -0.40 V ile 1.80 V potansiyel aralığında P3MT - PDAB filmi biriktirilerek (Şekil 3.53b) PANI / P3MT – PDABkopolimer filmi elde edildi.



Şekil 3.53. a) 0.10 M TBAP / 100.0 mM HClO₄ / 300.0 mM anilin içeren metilen klorür çözeltisinde -0.40 V ile 1.80 V potansiyel aralığında Pt disk elektrot yüzeyinde PANI filminin ve bu film üzerine; b) 0.10 M TBAP / 500.0 mM 3MT / 1.0 mM DAB içeren metilen klorür çözeltisinde Pt disk elektrot yüzeyine -0.40 V ile 1.80 V potansiyel aralığında P3MT - PDAB kopolimer filminin biriktirilmesine ait voltamogram (20 döngü) (vs. Ag/AgCl, $v=100 \text{ mV s}^{-1}$).

Yukarıda belirtilen beş farklı kopolimer filmlerinin asetonitril ortamında -0.40 V ile 1.80 V potansiyel aralığında boş çözelti voltamogramları Şekil 3.54A(a-e)’de gösterilmiştir. Şekil 3.54 A’ ya göre elektroaktivitesi daha iyi olan 12. film ile (PANI / P3MT – PDAB) ve onu oluşturan homopolimerlerin (PANI, P3MT ve PDAB) boş çözelti voltamogramları 0.10 M TBAP içeren metilen klorür çözeltisinde karşılaştırıldı

ve 12. Filmin elektroaktivitesinin homopolimerlerinden daha iyi olduğu gözlemlendi(Şekil 3.54B (a-d)).



Şekil 3.54. A) PDAB, PANI ve P3MT içeren a) sekizinci b) dokuzuncu c) onuncu d) onbirinci e) onikinci kopolimer filmlerinin 0.10 M TBAP içeren asetonitril çözeltisinde; B) a) PANI / P3MT – PDAB (onikinci film) ile homopolimerler b) P3MT c) PANI, ve d) PDAB filmlerinin 0.10 M TBAP içeren metilen klorür ortamındaki boş çözelti voltamogramları (vs. Ag/AgCl, $v=100 \text{ mV s}^{-1}$).

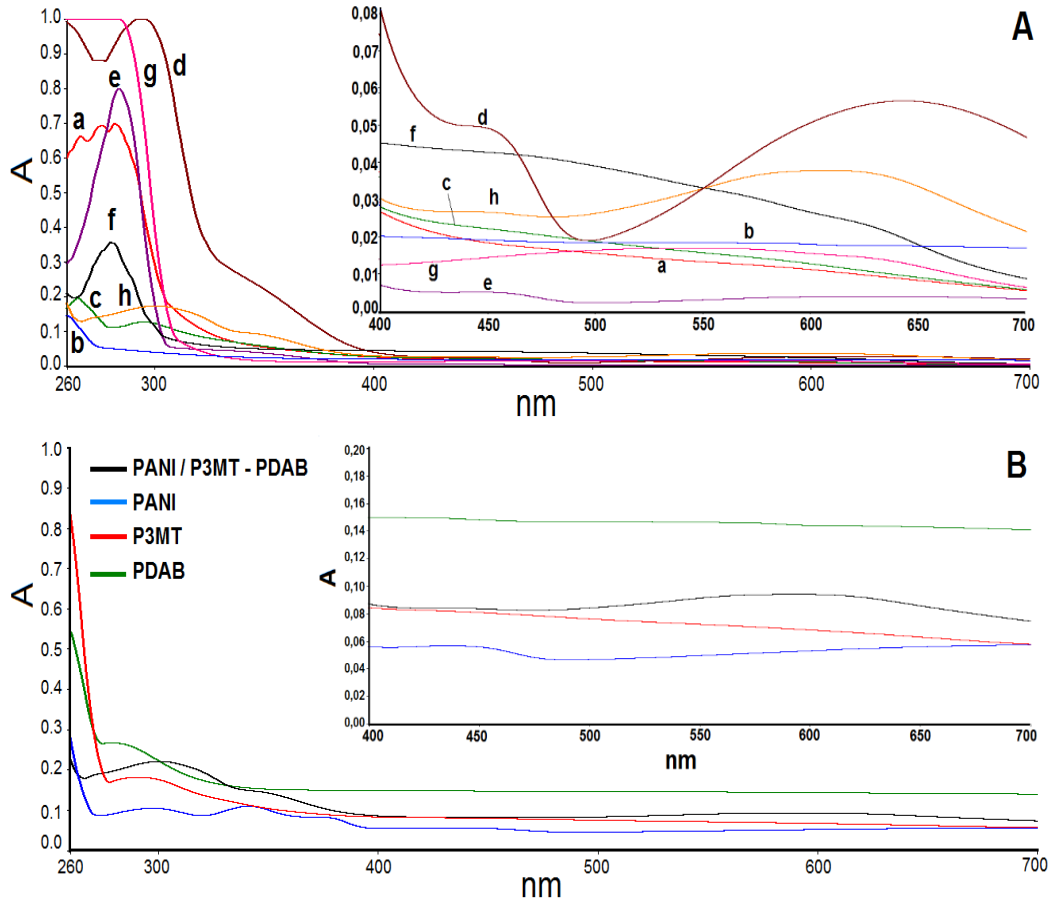
3.2.2. PANI ve P3MT Filmi İçeren Kopolimer Filmlerinin Karakterizasyonu

Birinci, dördüncü, beşinci, altıncı, yedinci, sekizinci, onbirinci ve onikinci olarak hazırlanan kopolimer filmleri, gözeneklerinde bulunan ya da adsoplanan monomerleri, oligomerik türleri, çözünebilir düşük molekül ağırlıklı polimer ve elektroliti uzaklaştırmak için asetonitril veya metilen klorür çözeltisinde bekletildi ve vakumda kurutuldu.

3.2.2.1. UV-vis Absorpsiyon Spektrumları

Hazırlanan filmler 3.0 mL DMSO da çözülerek UV-vis absorpsiyon spektrumları alındı (Şekil 3.55a-h). Spektrumlar incelendiğinde; asetonitril ortamında hazırlanan kopolimer filmlerinin spektrumları (Şekil 3.55A(a-g)) birbirine benzemekle birlikte, metilen klorür ortamında hazırlanan kopolimer spektrumlarının biraz daha farklı olduğu, özellikle DAB ve anilin monomerlerinin metilen klorür çözeltisinde birlikte olduklarında hazırlanan kopolimer filmin spektrumu (Şekil 3.55A(d)), 260-300 nm'de $\pi - \pi^*$ geçişine ait absorpsiyon pikinin daha yüksek dalga boylarına kaydığı, 350 nm civarında absorpsiyon piki verdiği, ayrıca polaron veya bipolaron seviyelerinin varlığını gösteren 400 - 700 nm arasında absorpsiyon piklerinin diğer kopolimerlerin spektrumundan farklı olduğu gözlenmektedir. P3MT ile PDAB filmlerinden oluşan

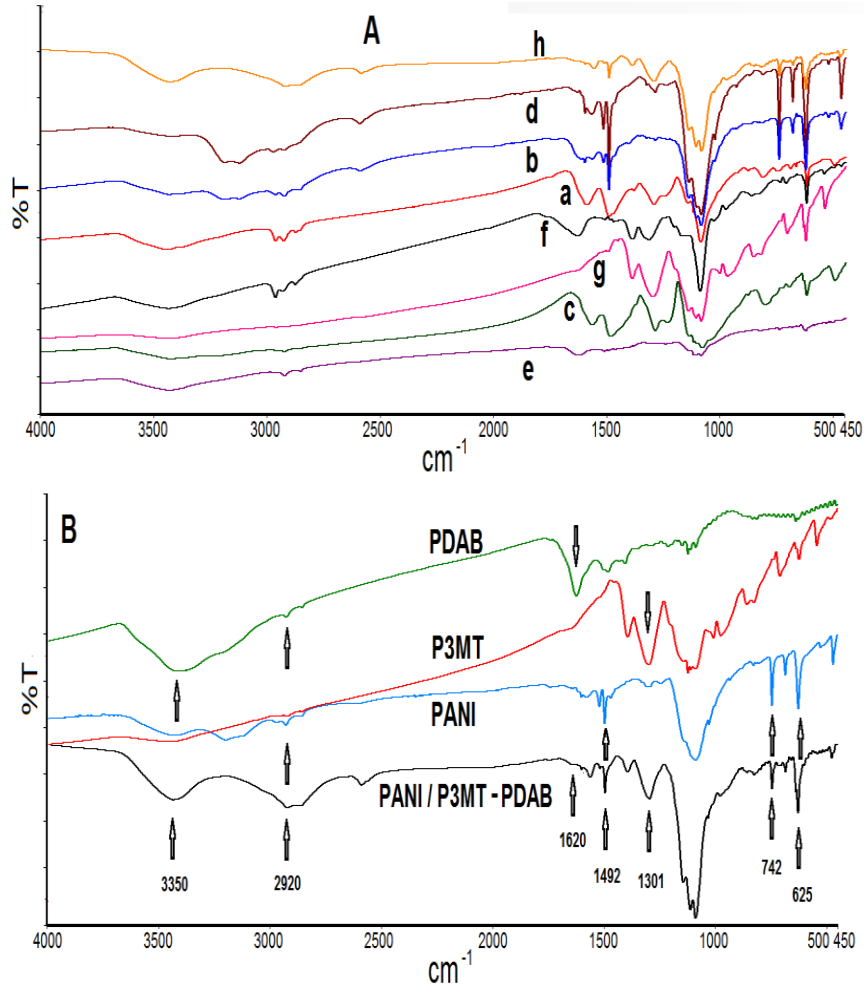
kopolimerler Şekil 3.55A(f,g)'de kendi aralarında ve PDAB - PANI'den oluşturulan kopolimerler ile karşılaştırıldıklarında birbirlerinden farklı oldukları gözlenmektedir. Ayrıca elektroaktivitesi en iyi olan 12. film ile (PANI / P3MT – PDAB) ve onu oluşturan homopolimerlerin (PANI, P3MT ve PDAB) DMSO'daki UV-vis spektrumlarının karşılaştırılmaları Şekil 3.55B(a-d)'de gösterilmiştir. Şekil 3.55B'de görüldüğü gibi 12. Film ile onu oluşturan homopolimerlerinin UV-vis spektrumları birbirlerinden farklılık göstermektedir. Bununla birlikte kopolimer spektrumunda 300 ve 600 nm'de gözlenen geniş absorpsiyon bandı homopolimer yapılarındaki halkada bipolaron seviyelerinin varlığından kaynaklanan $\pi - \pi^*$ geçişini göstermektedir (Kohut-Svelko vd., 2005).



Şekil 3.55. A) a) Şekil 3.30a'daki b) Şekil 3.30d'deki, c) Şekil 3.30e'deki, d) Şekil 3.30f'deki, e) Şekil 3.30g'deki PDAB / PANI ve f) Şekil 3.48a'daki ve g) Şekil 3.48d'deki P3MT / PDAB ve h) Şekil 3.48e'deki PANI / P3MT-PDAB kopolimer filmlerinin B) a) PANI / P3MT – PDAB (onikinci film) ile homopolimerler b) P3MT c) PANI, ve d) PDAB filmlerinin DMSO'daki çözeltilerinin UV-vis absorpsiyon spektrumları.

3.2.2.2. FT-IR Spektrumları

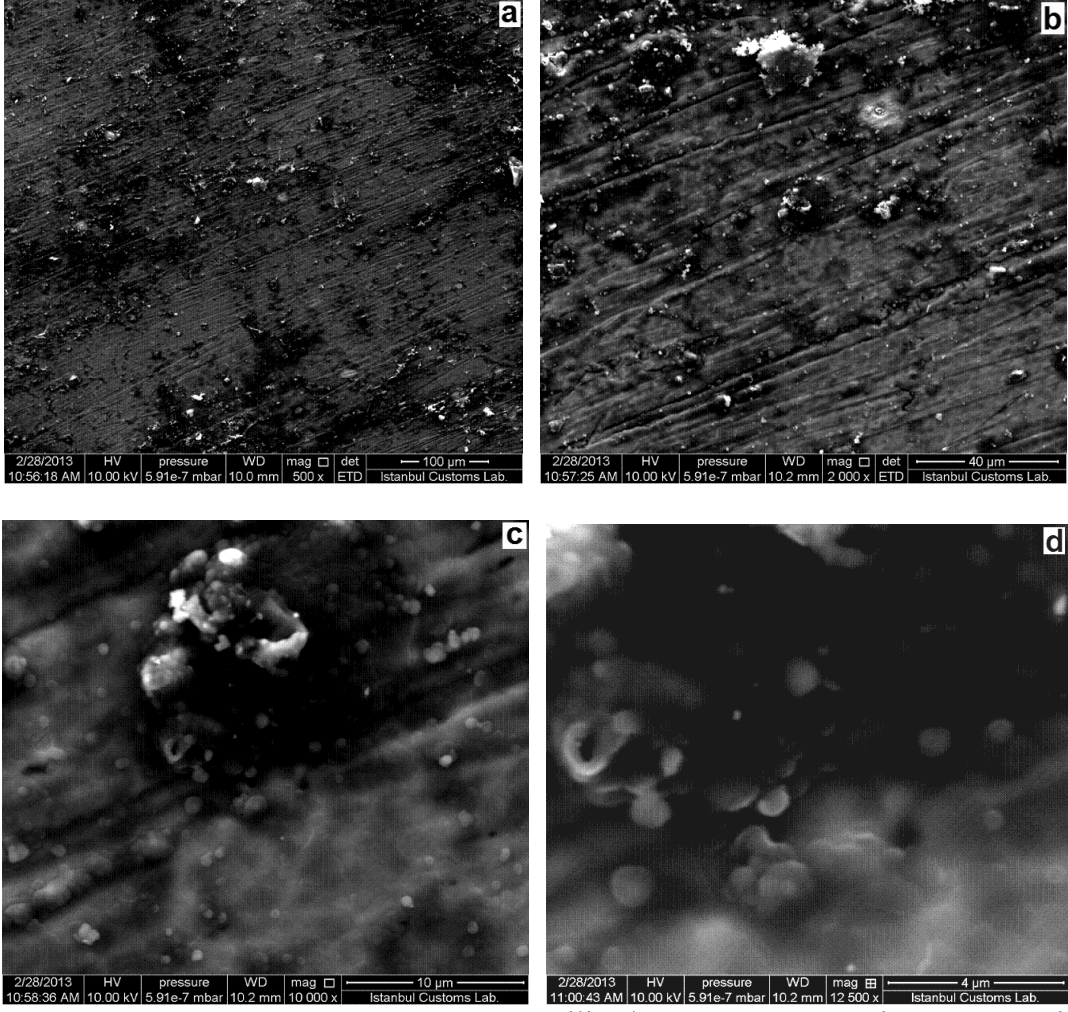
Pt levha elektrot yüzeyinden kazınan filmler KBr ile pellet yapılarak FT-IR spektrumları alındı (Şekil 3.56a-h). Hazırlanan PDAB / PANI kopolimerlerinin spektrumları Şekil 3.56A(a-e)'de birbirleri ile karşılaştırıldıklarında; Şekil 3.30d'de şematik olarak gösterilen; potansiyostatik (0.50 V) olarak ilk tabakada biriktirilen PDAB üzerine, asetonitril ortamında potansiyodinamik (-0.40 V ile 1.80 V) olarak biriktirilen PANI filmi ile oluşturulan PDAB / PANI kompozit filmi (Şekil 3.56A(b)) ile Şekil 3.30f'de şematik olarak gösterilen; DAB ve anilin aynı polimerizasyon çözeltisi kullanılarak potansiyodinamik (-0.40 V ile 1.80 V) olarak biriktirilen PANI / PDAB (Şekil 3.56A(d) filmlerinin FT-IR spektrumlarında 2591 cm^{-1} , 1496 cm^{-1} , 746 cm^{-1} , 648 cm^{-1} , 628 cm^{-1} ve 472 cm^{-1} absorpsiyon pikleri her iki kompozitte görüldüğünden, birbirine çok benzediği ve diğerlerinden (Şekil 3.56A(a,c,e)) farklı olduğu görülmektedir. P3MT / PDAB filmlerinin FT-IR spektrumları ile (Şekil 3.56A(f,g)), PDAB/PANI filmlerin FT-IR spektrumları (Şekil 3.56A(a-e)) karşılaştırıldığında farklılıklar olduğu görülmektedir. Ayrıca 12. film (PANI / P3MT – PDAB) ve onu oluşturan homopolimerlerin (PANI, P3MT ve PDAB) FT-IR spektrumlarının karşılaştırılmaları Şekil 3.56B'de gösterilmiştir. Homopolimerlerin spektrumunda gözlenen PANI için 625 cm^{-1} , 742 cm^{-1} , 1492 cm^{-1} ; P3MT için 1301 cm^{-1} , 2920 cm^{-1} ve PDAB için 1620 cm^{-1} 'de gözlenen absorpsiyon piklerinin kopolimerde de gözlenmesi bu üç homopolimerin kopolimer içerisinde yer aldığı kanıtıdır.



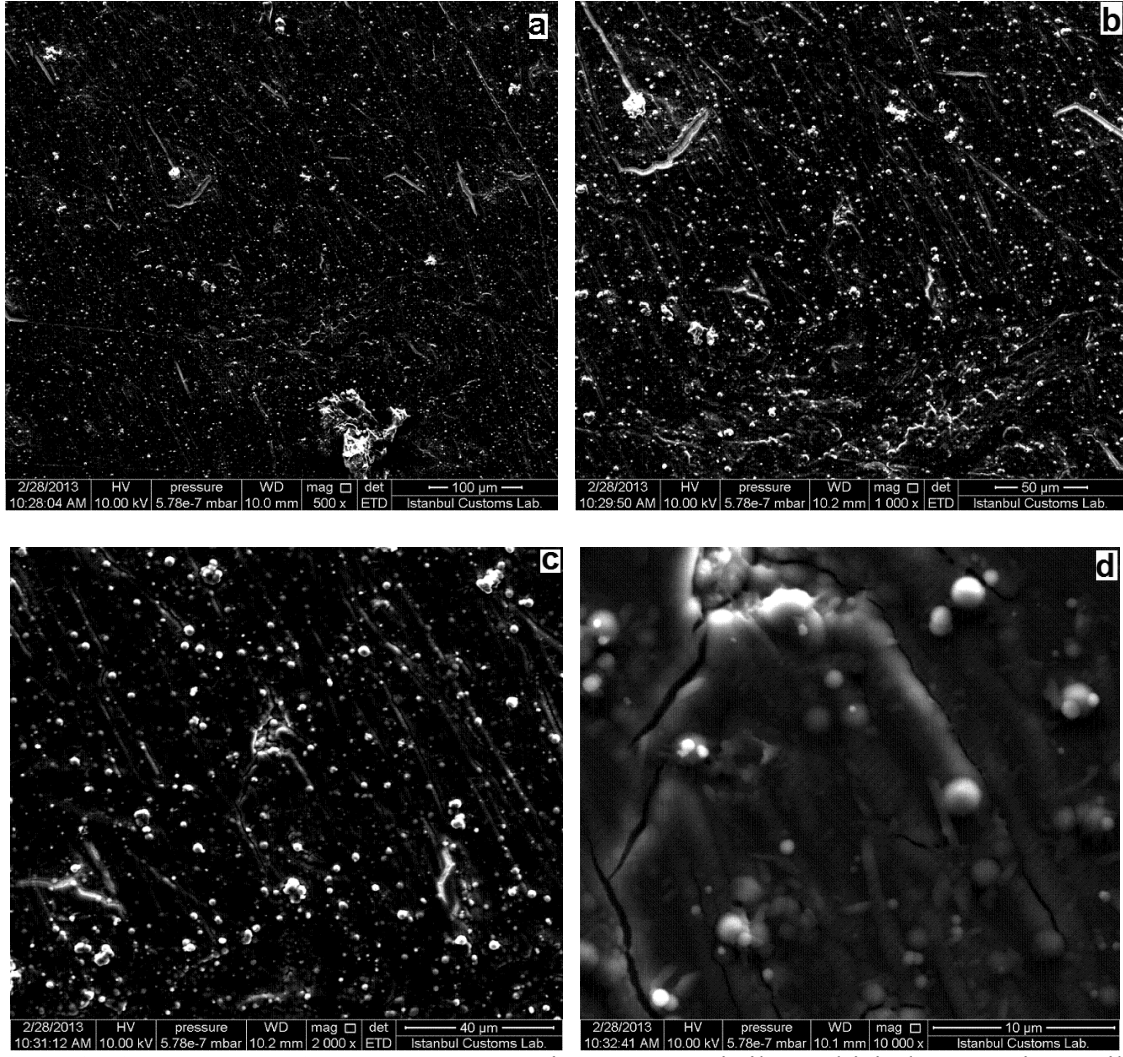
Şekil 3.56. A) a) Şekil 3.30a'daki b) Şekil 3.30d'deki, c) Şekil 3.30e'deki, d) Şekil 3.30f'deki, e) Şekil 3.30g'deki PDAB / PANI ve f) Şekil 3.48a'daki ve g) Şekil 3.48d'deki P3MT / PDAB ve h) Şekil 3.48e'deki PANI / P3MT-PDAB kopolimer filmlerinin B) PANI / P3MT – PDAB (onikinci film) ile homopolimerlerinin (P3MT, PANI ve PDAB filmlerinin) FT-IR spektrumları.

3.2.2.3. SEM Görüntüleri ve EDS Spektrumları

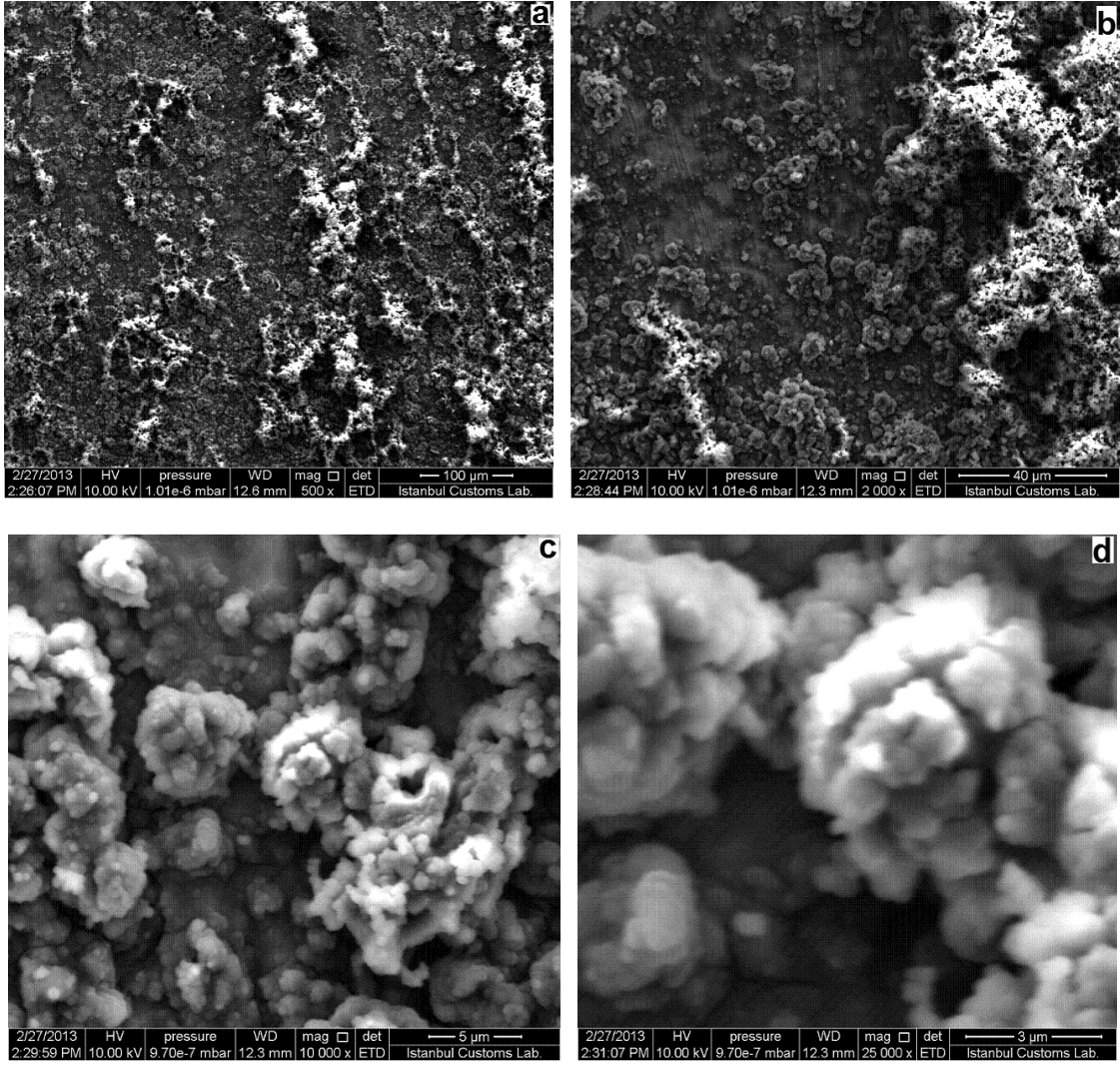
Şekil 3.30a, c, d, f, g'de ve Şekil 3.48a,d,e'de şematik olarak gösterilen farklı olarak hazırlanan kopolimerler filmlerinin yüzey morfolojilerini belirlemek amacıyla direkt Pt levha üzerinden 500- 25000 kat aralığında büyütülerek alınan SEM görüntüleri (Şekil 3.57-64) alındı.



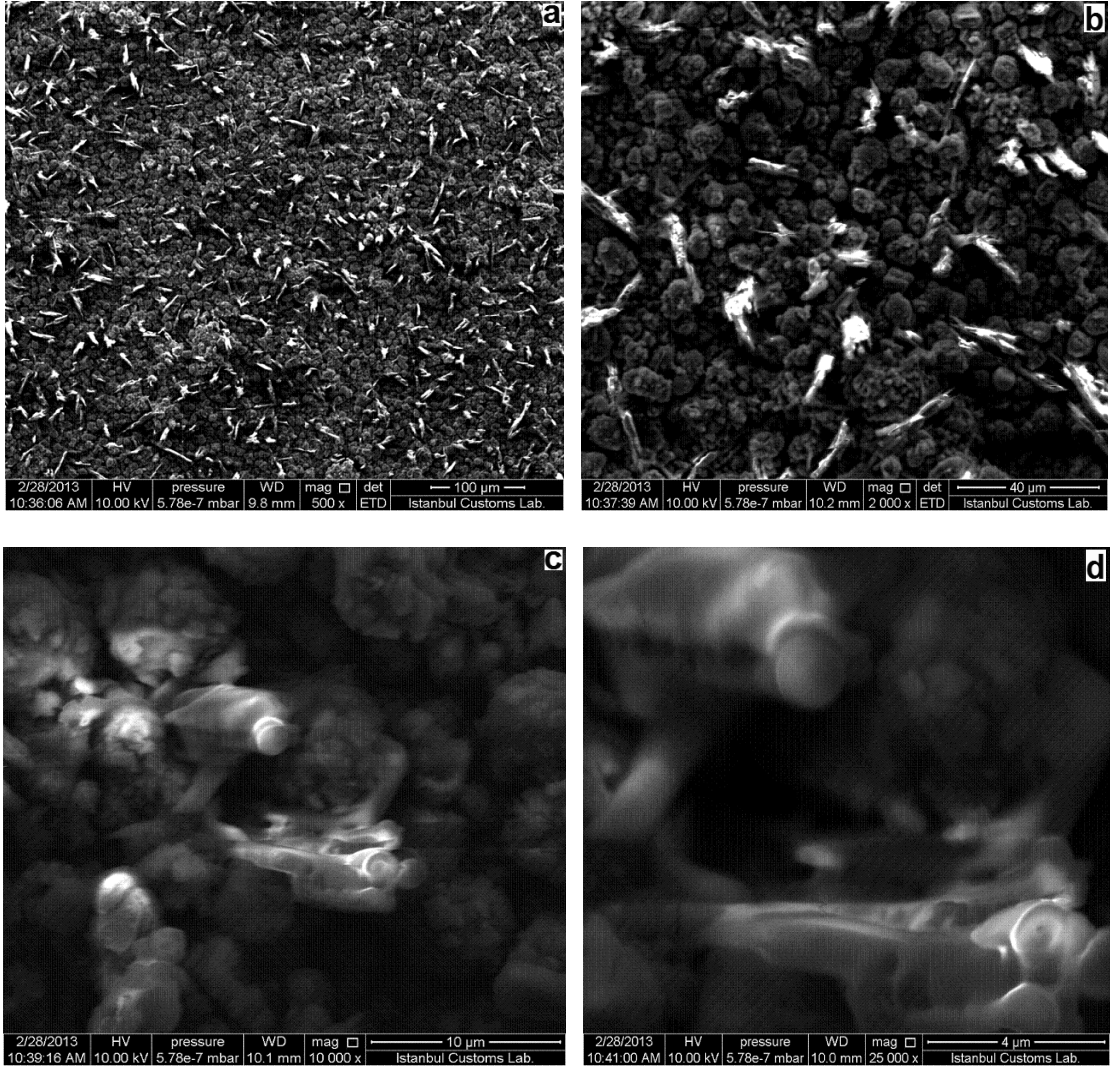
Şekil 3.57. 0.10 M TBAP / 300.0 mM anilin / 10.0 mM DAB içeren asetonitril çözeltisinde potansiyodinamik (-0.40 V ile 1.80 V) olarak Pt levha elektrot yüzeyine biriktirilen (birinci film (şekil 3.30a)) PDAB / PANI kopolimer filminin a) 500, b) 2000, c) 10000, d)12500 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri.



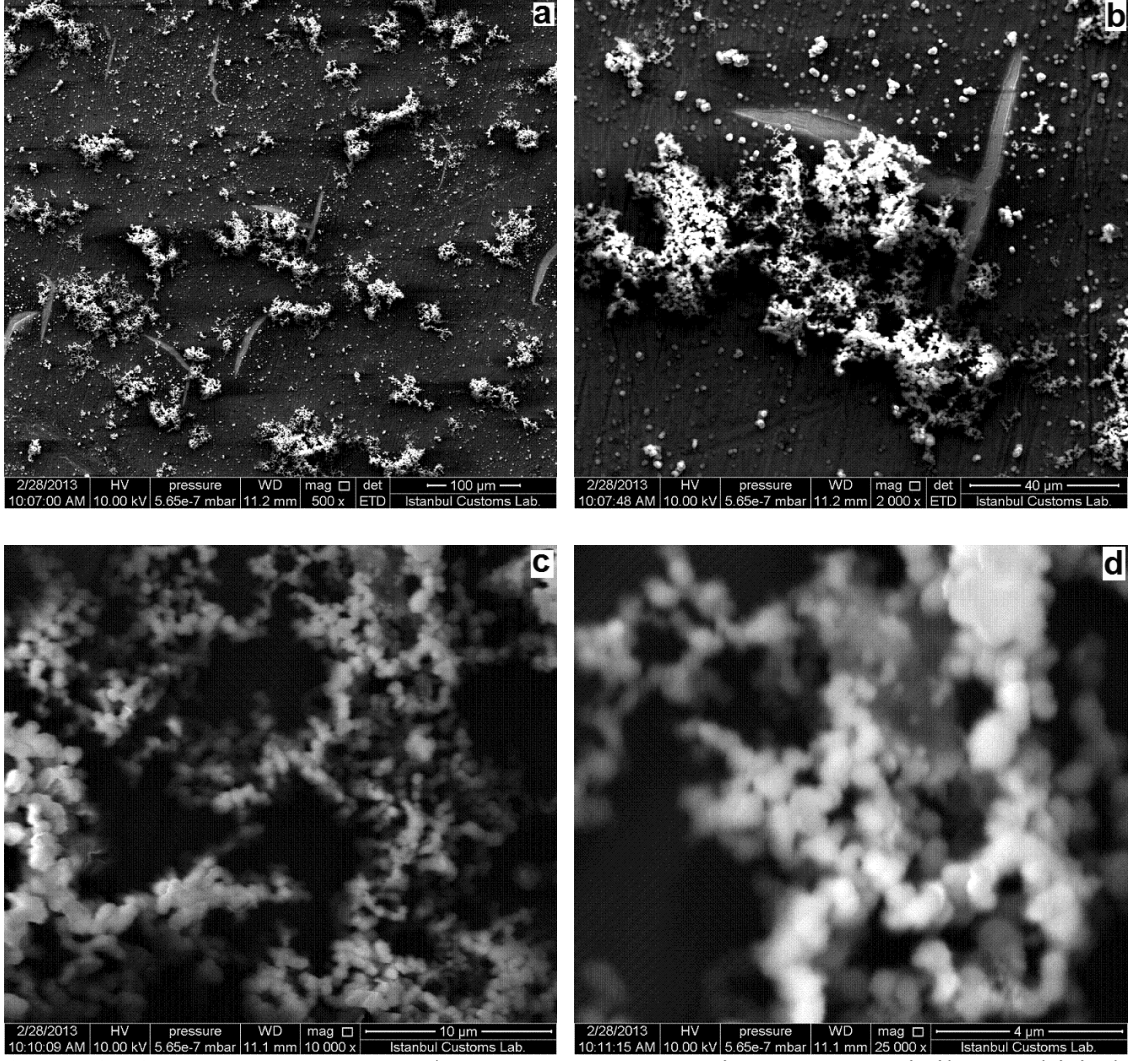
Şekil 3.58. 0.10 M TBAP 10.0 mM DAB içeren asetonitril çözeltisinde potansiyostatik (0.50 V) olarak Pt levha elektrot yüzeyine biriktirilen PDAB filmi üzerine; 0.10 M TBAP / 50.0 mM HClO₄ / 300.0 mM anilin içeren metilen klorür çözeltisinde potansiyodinamik (-0.40 V ile 1.80 V) olarak biriktirilen PANI ile elde edilen PDAB / PANI filminin (dördüncü film (şekil 3.30d)) a) 500, b) 1000, c) 2000, d)10000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri.



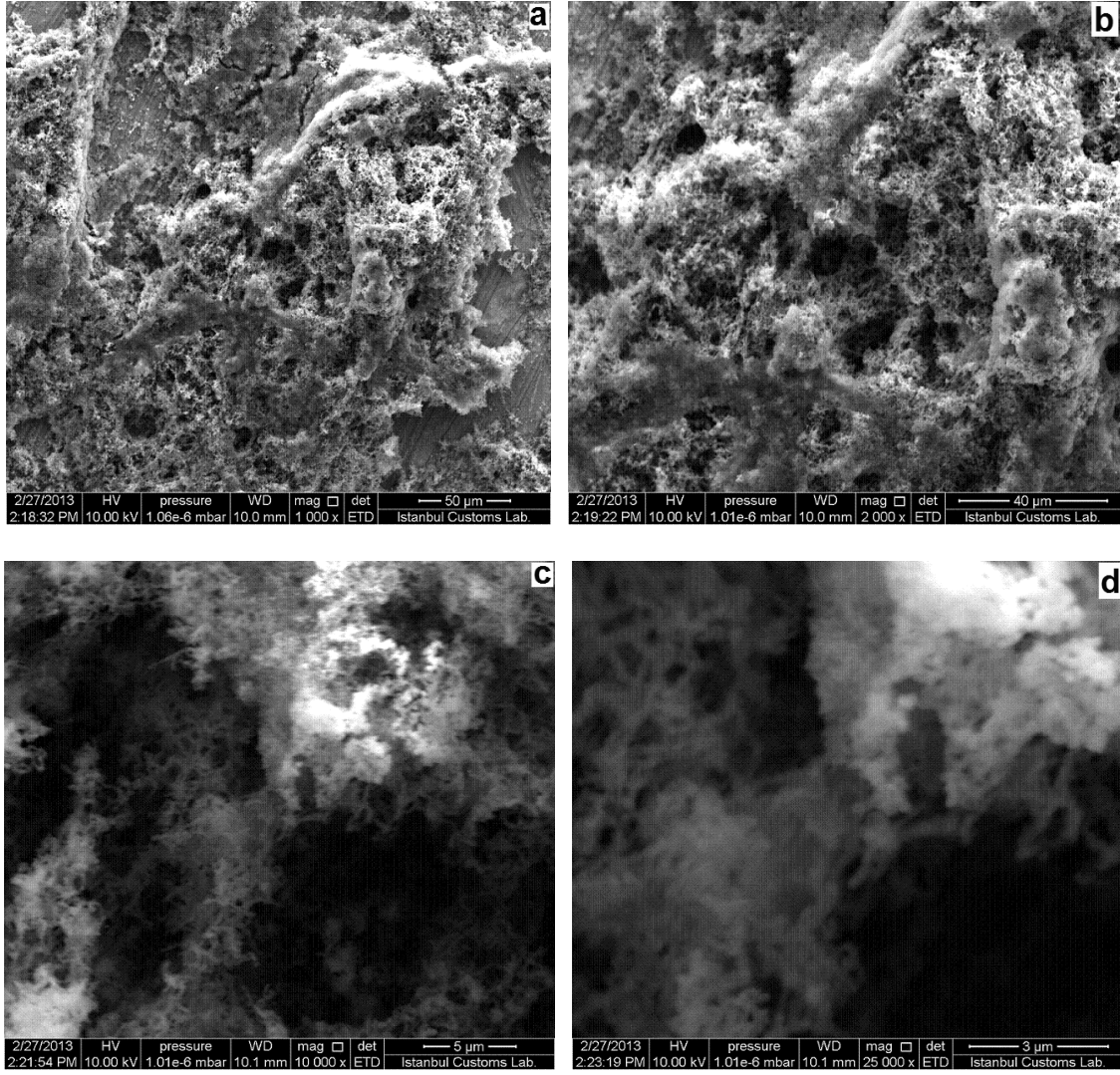
Şekil 3.59. 0.10 M TBAP / 50.0 mM HClO₄ / 300.0 mM anilin içeren metilen klorür çözeltisinde potansiyodinamik (-0.40 V ile 1.80 V) yöntemle Pt levha elektrot yüzeyine biriktirilen PANI filmi üzerine; 0.10 M TBAP / 10.0 mM DAB içeren asetonitril ortamında potansiyodinamik (-0.40 V ile 1.80 V) olarak biriktirilen PDAB ile elde edilen (beşinci film (şekil 3.30e)) PANI / PDAB filminin a) 500, b) 2000, c) 10000, d) 25000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri.



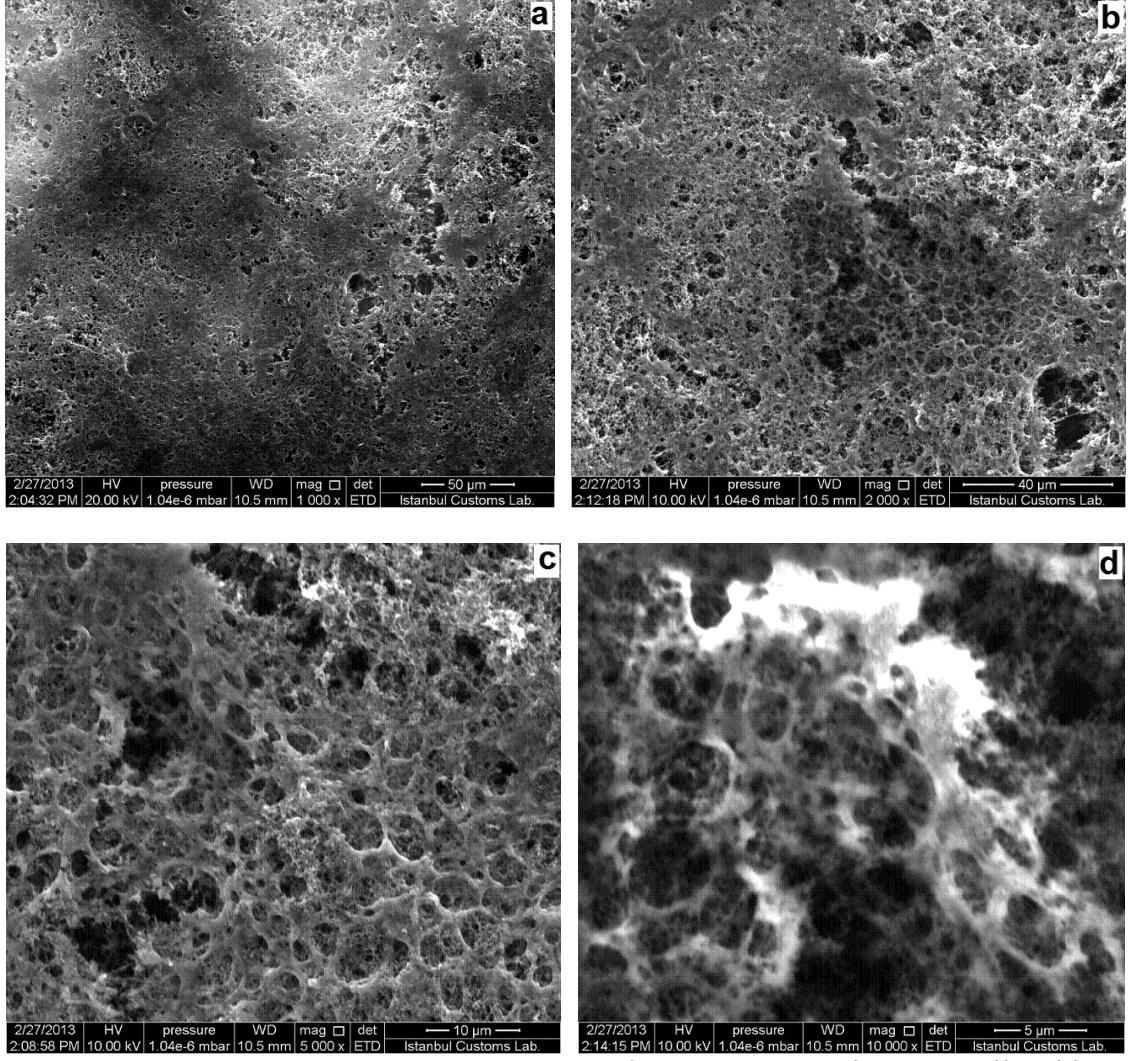
Şekil 3.60. 0.10 M TBAP / 50.0 mM HClO₄ / 300.0 mM anilin / 1.0 mM DAB içeren metilen klorür çözeltisinde potansiyodinamik (-0.40 V ile 1.80 V) olarak Pt levha elektrot yüzeyine biriktirilen (altıncı olarak hazırlanan film, Şekil 3.30 f)PDAB / PANI kopolimer filminin a) 500, b) 2000, c) 10000, d) 25000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri.



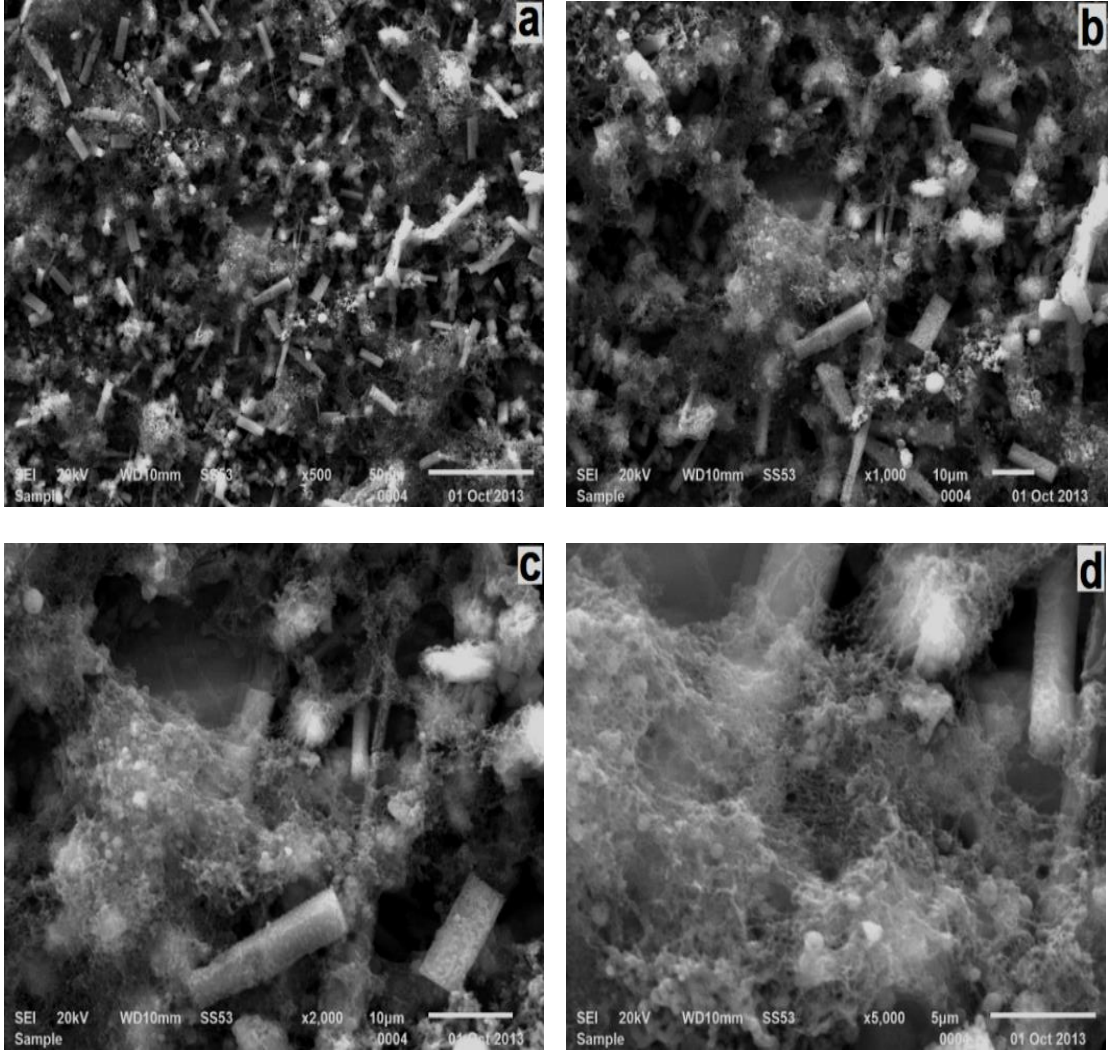
Şekil 3.61. 0.10 M TBAP / 10.0 mM DAB içeren asetonitril çözeltisinde potansiyodinamik (-0.40 V ile 1.80 V) yöntemle Pt levha elektrot yüzeyine biriktirilen PDAB filmi üzerine; 0.10 M TBAP / 50.0 mM HClO₄ / 300.0 mM anilin içeren metilen klorür çözeltisinde potansiyodinamik (-0.40 V ile 1.80 V) olarak biriktirilen PANI ile elde edilen (yedinci film (şekil 3.30g)) PDAB / PANI filminin a) 500, b) 2000, c) 10000, d) 25000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri.



Şekil 3.62. 0.10 M TBAP / 500.0 mM 3MT içeren metilen klorür çözeltisinde potansiyodinamik (-0.40 V ile 1.80 V) yöntemle Pt levha elektrot yüzeyine biriktirilen P3MT filmi üzerine; 0.1 M TBAP / 10.0 mM DAB içeren asetonitril çözeltisinde potansiyodinamik (-0.40 V ile 1.80 V) olarak biriktirilen PDAB ile elde edilen (sekizinci film (şekil 3.48a) P3MT / PDAB filminin a) 1000, b) 2000, c) 10000, d) 25000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri.



Şekil 3.63. 0.10 M TBAP / 500.0 mM 3MT / 1.0 mM DAB içeren metilen klorür çözeltisinde potansiyodinamik (-0.40 V ile 1.80 V) olarak Pt levha elektrot yüzeyine biriktirilen (onbirinci film (şekil 3.48d) P3MT / PDAB kopolimer filminin a) 1000, b) 2000, c) 5000, d)10000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri.



Şekil 3.64. 0.10 M TBAP / 100.0 mM HClO₄ / 300.0 mM anilin içeren metilen klorür çözeltisinde -0.40 V ile 1.80 V potansiyel aralığında Pt disk elektrot yüzeyinde biriktirilen PANI film üzerine; 0.10 M TBAP / 500 mM 3MT / 1.0 mM DAB içeren metilen klorür çözeltisinde -0.40 V ile 1.80 V potansiyel aralığında biriktirilerek elde edilen (onikinci film (Şekil 3.48e)) PANI / PDAB - P3MT kopolimer filminin a) 500, b) 1000, c) 2000, d) 5000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri.

Şekil 3.57-64 incelendiğinde; farklı çözücüler kullanılarak aynı anda veya tabaka tabaka biriktirilen filmlerin yüzey görüntülerinin birbirlerinden farklı olduğu gözlenmiştir. DAB ve anilin monomerlerini içeren asetonitril veya metilen klorür çözeltileri kullanılarak biriktirilen PDAB / PANI filmlerinin yüzey görüntüleri karşılaştırıldığında; metilen klorür ortamında biriktirilen PDAB / PANI filminin daha gözenekli yapıya sahip olduğu görülmüştür (Şekil 3.57,60).

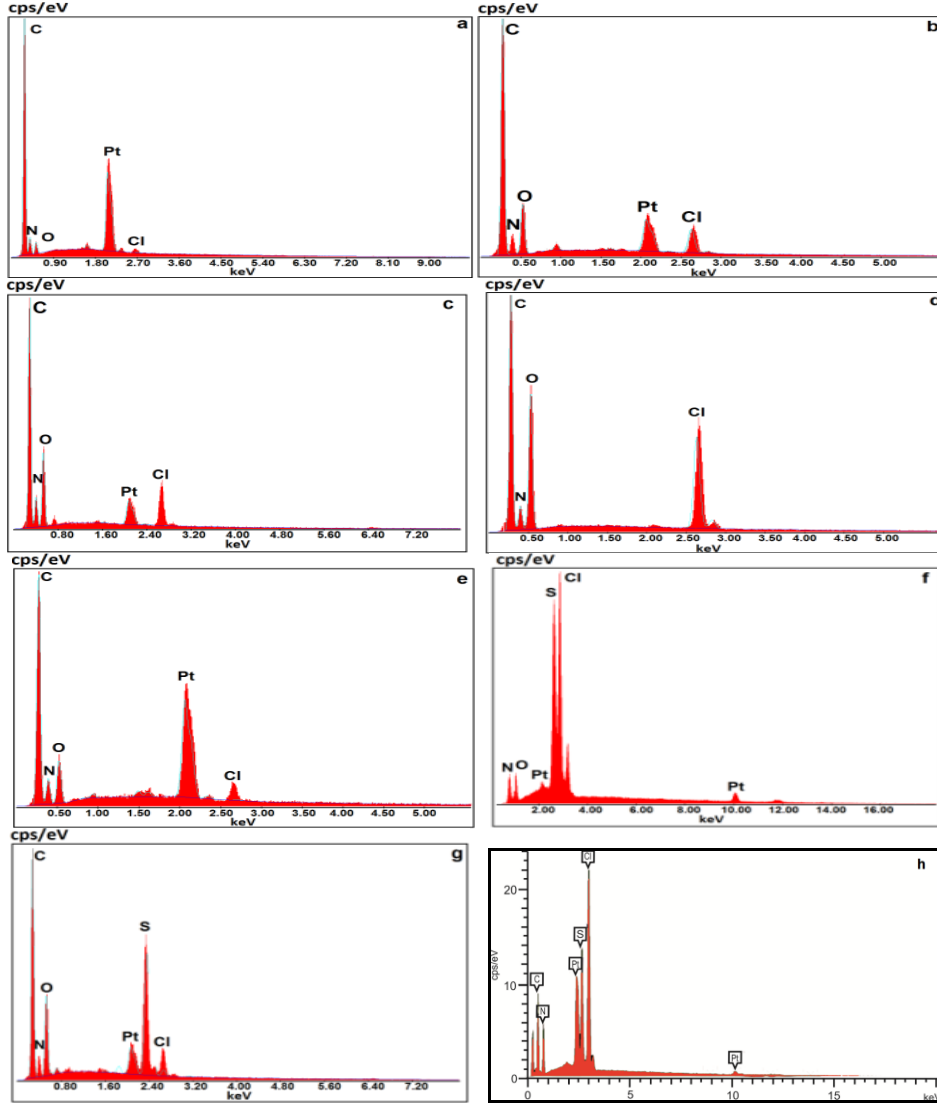
Metilen klorür ortamında biriktirilen PANI filmi üzerine, asetonitril ortamında PDAB filmi biriktirilerek elde edilen PANI / PDAB filminin yüzey görüntüsü

incelendiğinde karnabahar şeklinde biriktiği, tersi işlem uygulanarak hazırlanan PDAB / PANI filminin daha farklı yüzey görüntüsüne sahip olduğu gözlemlendi (Şekil 3.59,61).

Metilen klorür ortamında biriktirilen P3MT filmi üzerine, asetonitril ortamında PDAB biriktirilerek tabakalar halinde elde edilen P3MT / PDAB ve her iki monomeri içeren metilen klorür ortamında biriktirilerek elde edilen P3MT – PDAB kopolimer filmlerinin yüzey görüntüleri karşılaştırıldığında; her iki monomeri içeren çözücülerde biriktirilen P3MT – PDAB kopolimerinin yüzey görüntüsünün daha gözenekli olduğu ve araların altıgen petek yapılarına benzediği gözlemlendi (Şekil 3.62,63).

Metilen klorür çözeltisi kullanılarak biriktirilen PANI filmi üzerine, metilen klorür ortamında 3MT ve DAB monomerini içeren polimerizasyon çözeltisinde P3MT - PDAB biriktirilerek elde edilen PANI / P3MT - PDAB kopolimerinin yüzey görüntüsünün çubuklu yapıda olduğu gözlemlendi (Şekil 3.64).

Bu filmlerinin SEM görüntüleri alındıktan sonra kimyasal kompozisyonunu belirlemek için EDS spektrumları da kaydedildi (Şekil 3.65 a-h). Bu spektrumda 0.277 keV da C, 0.392 keV da N, 0.523 keV da O, 2.465 keV da S, 2.622 keV da Cl pikleri bulundu. Cl pikinin varlığı yapıda karşı anyon olarak ClO_4^- bulunduğunu göstermektedir. Şekil 4.65f,g,h'daki gösterilen P3MT / PDAB ve PANI / P3MT – PDAB farklı kopolimerlere ait EDS spektrumlarında S'nin varlığı kopolimer oluşumunun ayrı bir kanıtıdır.



Şekil 3.65. a) Şekil 3.30a'daki b) Şekil 3.30d'deki, c) Şekil 3.30e'deki, d) Şekil 3.30f'deki, e) Şekil 3.30g'deki PDAB / PANI kopolimer filmlerinin; f) Şekil 3.48a'daki ve g) Şekil 3.48d'deki P3MT / PDAB ve h) Şekil 3.48e'deki PANI - P3MT - PDAB filmlerinin EDS spektrumları.

3.2.2.4. PANI - P3MT – PDAB Filminin ve Homopolimerlerinin Kuru İletkenlik Ölçümü

-0.40 V ile 1.80 V arasında potansiyodinamik yöntemle hazırlanan PANI, P3MT ve PDAB polimerlerini içeren kopolimer filminin ve homopolimerlerinin kuru iletkenlikleri dört uç yöntemi ile ölçüldü ve sonuçlar Tablo 3.1'de verildi. PDAB polimeri disk haline getirildiğinde kırılğan bir yapıya sahip olduğundan dolayı dört uç yöntemi ile iletkenlik ölçülemedi. Tablo 3.1'deki değerler karşılaştırıldığında, elde edilen kopolimer filminin kuru iletkenlik değerleri her iki homopolimerin iletkenlik

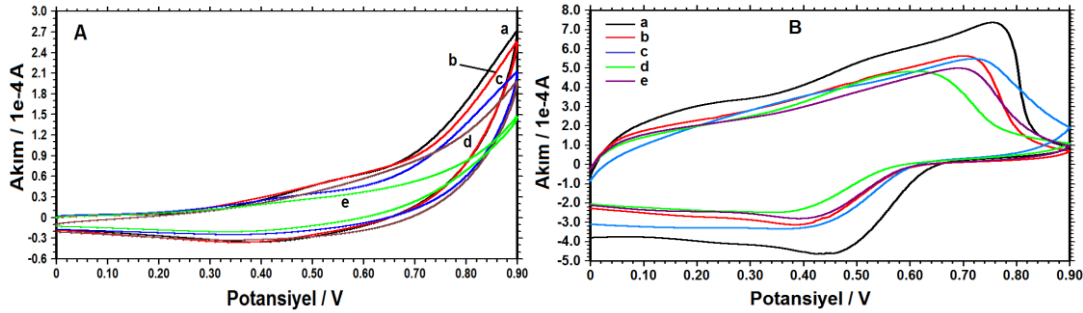
değerlerinin arasındadır. Buradan kopolimer filminin içinde hem PANI hem de P3MT polimerinin de bulunduğu sonucuna varılabilir.

Tablo 3.1. PANI / P3MT – PDAB filmi ve homopolimerlerinin iletkenlik değerleri

Polimer	İletkenlik S/cm ⁻¹
PANI	4.91x10 ⁻³
P3MT	3.96x10 ⁻¹
PANI / P3MT – PDAB	2.66x10 ⁻²

3.2.2.5. P3MT / PDAB ve PANI / P3MT – PDAB Filmlerinin Sulu Ortamda Optimum pH Aralığının Belirlenmesi

Sekizinci (P3MT/ PDAB) ve on ikinci (PANI / P3MT – PDAB) kopolimer filmlerinin, pH davranışı pH 2.0 ile 6.50 arasındaki Na₂SO₄/ NaHSO₄ çözeltilerinde 0.0 V ile 0.90V potansiyel aralığında voltamogramları alındı (Şekil 3.66A,B).



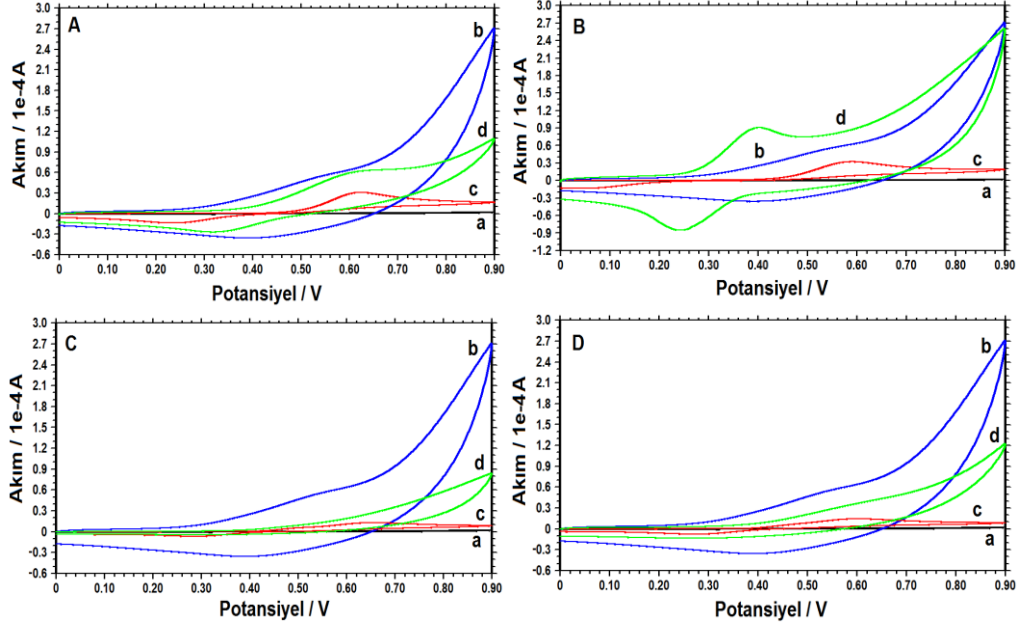
Şekil 3.66. A) P3MT / PDAB B) PANI / P3MT - PDAB kopolimer filmlerinin a) pH 2.0 b) pH 3.0 c) pH 4.0 d) pH 5.0 ve e) pH 6.5 NaHSO₄ / Na₂SO₄ çözeltilerdeki voltamogramları (DKE, v= 100 mV s⁻¹).

Buna göre kopolimer filmlerinin en elektroaktif olduğu pH değeri 2.0 olarak belirlendi ve sonraki sulu ortam çalışmaları pH 2.0 çözelti ortamında gerçekleştirildi.

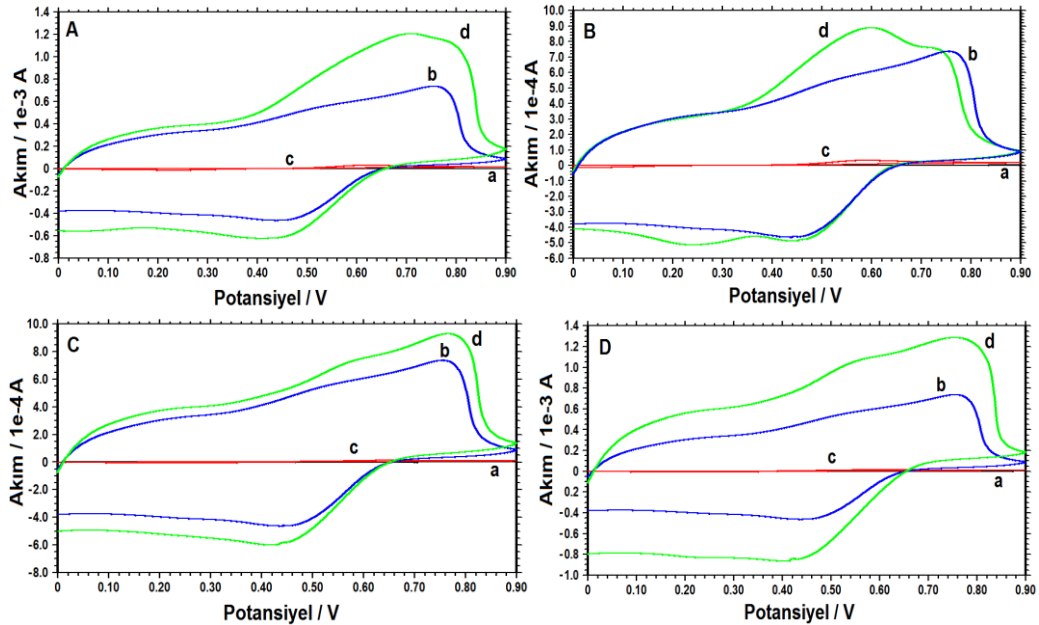
3.2.2.6. P3MT / PDAB ve PANI / P3MT – PDAB Filmlerinin Fenolik Bileşik ve Katekolamin Türleri ile Etkileşimi

NaHSO₄ / Na₂SO₄ çözeltisinde (pH 2.0) a) kaplanmamış Pt disk elektrot b) P3MT / PDAB filminin (sekizinci film); 5.0 mM A) katekol B) hidrokinon C) epinefrin D) dopamin içeren c) Pt disk elektrot d) P3MT / PDAB (Şekil 3.67) ve PANI / P3MT –

PDAB (Şekil 3.68) filmleri üzerinden bu fenolik bileşiklerin elektrokimyasal davranışları verilmiştir.



Şekil 3.67. a) Kaplanmamış Pt disk elektrot b) P3MT / PDAB filminin; 5.0 mM A) katekol B) hidrokinon C) epinefrin D) dopamin c) Pt disk elektrot d) P3MT / PDAB filmi üzerinden pH 2.0 NaHSO₄ / Na₂SO₄ çözeltilerinin dönüşümlü voltamogramları (DKE, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).



Şekil 3.68. a) Kaplanmamış Pt disk elektrot b) PANI /P3MT - PDAB filminin; 5.0 mM A) katekol B) hidrokinon C) epinefrin D) dopamin c) Pt disk elektrot d) PANI /P3MT - PDAB filmi üzerinden pH 2.0 NaHSO₄ / Na₂SO₄ çözeltilerinin dönüşümlü voltamogramları (DKE, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).

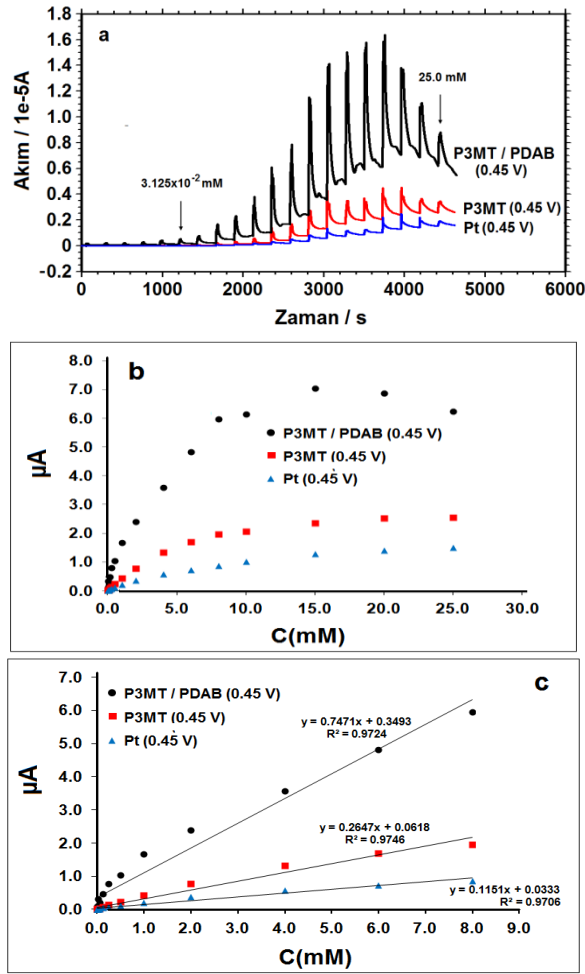
3.2.3. P3MT / PDAB ve PANI / P3MT - PDAB Kopolimerler Filmleri ile Bazı Fenolik Bileşik ve Katekolamin Türlerinin Tayininde Kullanılması

3.2.3.1. P3MT / PDAB Modifiye Elektrot ile Bazı Fenolik Bileşik ve Katekolamin Türlerinin Tayini

Sekizinci olarak hazırlanan P3MT / PDAB kopolimer filmi kullanılarak amperometrik I-t yöntemi ile katekol, hidrokinon, epinefrin ve dopamin bileşiklerinin tayini gerçekleştirildi. P3MT / PDAB kopolimer filminin elektroaktivitelerinin en iyi olduğu pH 2.0 çözeltisinde, film kararlı hal akım değerine ulaşınca kadar farklı potansiyellerde elektroliz yapıldı. Film kararlı hale ulaştıktan sonra pH 2.0 tamponunda çözülerek hazırlanan stok fenolik bileşik ve katekolamin türleri içeren çözeltiden 9.77×10^{-4} mM olacak şekilde ilk ekleme gerçekleştirildi. Karıştırıcı ile bu bileşiklerin çözeltiye homojen bir şekilde dağılması sağlandı. 30 saniye sonra karıştırıcı kapatıldı ve eklemenin başlangıç süresi temel alınarak 200. saniyenin sonundaki akım değeri kaydedildi. Katekolamin türlerin derişimi artırılarak akım değerleri benzer şekilde ölçüldü ve bu değerler kullanılarak kalibrasyon grafikleri oluşturuldu.

a) Katekol Tayini

P3MT / PDAB kopolimer filmi üzerinden amperometrik I-t yöntemi ile 0.40 ile 0.75 V potansiyel aralığında katekol tayini gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçlar kaplanmamış Pt elektrot ve P3MT film kaplı Pt elektrot ile karşılaştırıldığında; 0.45 V da, P3MT / PDAB kopolimer filmi ile daha iyi analitik veriler elde edildi. P3MT, P3MT / PDAB filmleri ve kaplanmamış Pt elektrot üzerinden katekol tayini için amperometrik I-t eğrileri (Şekil 3.69a); amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin katekol derişimine karşı grafikleri (Şekil 3.69b); doğrusal çalışma aralıkları (Şekil 3.69c) gösterilmiştir. Kaplanmamış Pt ve P3MT, P3MT / PDAB ile modifiye edilmiş elektrotlar üzerinden katekol tayini için doğrusal aralıkta elde edilen kalibrasyon grafiklerinden; gözlenebilme sınırı (LOD), alt tayin sınırı (LOQ), doğrusal çalışma aralığı, doğrunun denklemi, regrasyon katsayısı (R^2) değerleri Tablo 3.2'de gösterilmiştir.



Şekil 3.69. P3MT, P3MT / PDAB filmleri ve kaplanmamış Pt elektrot üzerinden 9.77×10^{-4} mM – 25.0 mM katekol içeren çözeltilerden 0.45 V’da a) elde edilen amperometrik I-t eğrileri b) amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin katekol derişimine göre değişimi c) doğrusal çalışma aralıklarında oluşturulan kalibrasyon grafikleri (vs DKE).

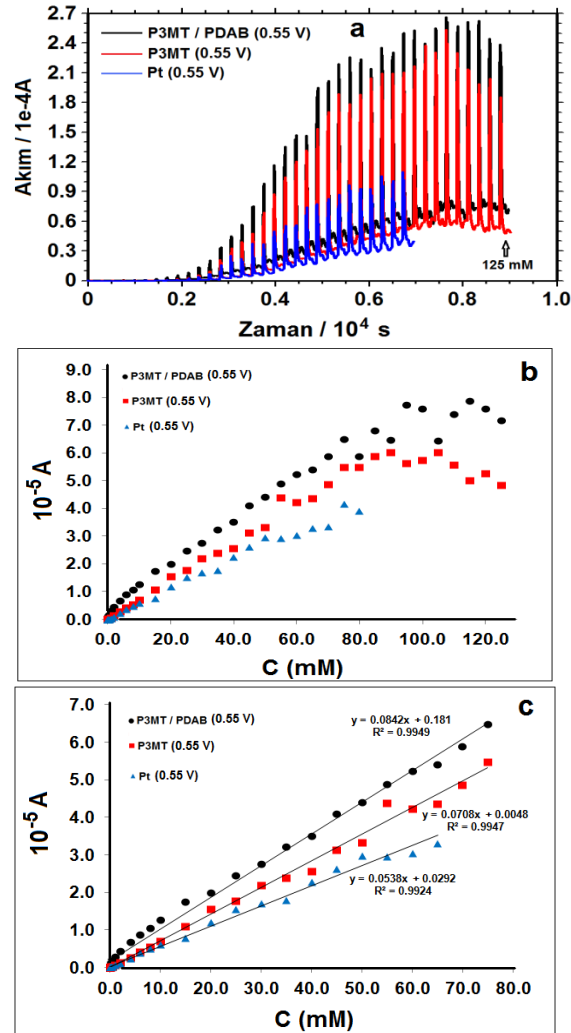
Tablo 3.2. P3MT ve P3MT / PDAB filmleri ve kaplanmamış Pt elektrot üzerinden katekol tayini için analitik veriler.

Uygulanan Potansiyel (V)	Elektrot	Gözlenebilir sınıırı (LOD), mM	Alt Tayin Sınıırı (LOQ), mM	Doğrusal Çalışma Aralığı (mM)	Doğrunun Denklemi	R ²
0.45	P3MT / PDAB	2.40×10^{-5}	8.0×10^{-5}	$8.0 \times 10^{-5} - 8.00$	$y = 0.7471x + 0.3493$	0.972
	P3MT	3.80×10^{-5}	1.27×10^{-4}	$1.27 \times 10^{-4} - 8.00$	$y = 0.2647x + 0.0618$	0.975
	Pt	3.05×10^{-5}	1.01×10^{-4}	$1.01 \times 10^{-4} - 8.00$	$y = 0.1151x + 0.0333$	0.971

b) Hidrokinon Tayini

P3MT / PDAB kopolimer filmi üzerinden amperometrik I-t yöntemi ile 0.40 ile 0.60 V potansiyel aralığında hidrokinon tayini gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçlar kaplanmamış Pt ve P3MT film kaplı Pt elektrot ile karşılaştırıldığında; 0.55 V da P3MT

/ PDAB kopolimer filmi ile daha iyi analitik veriler elde edildi. Kaplanmamış, P3MT ve P3MT / PDAB film kaplı Pt elektrot üzerinden hidrokinon tayini için amperometrik I-t eğrileri (Şekil 3.70a); amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin hidrokinon derişimine karşı grafikleri (Şekil 3.70b); doğrusal çalışma aralıkları (Şekil 3.70c) gösterilmiştir. Kaplanmamış Pt ve P3MT, P3MT / PDAB ile modifiye edilmiş elektrotlar üzerinden hidrokinon tayini için doğrusal aralıkta elde edilen kalibrasyon grafiklerinden; gözlenebilme sınırı (LOD), alt tayin sınırı (LOQ), doğrusal çalışma aralığı, doğrunun denklemi, regrasyon katsayısı (R^2) değerleri Tablo 3.3'te gösterilmiştir.



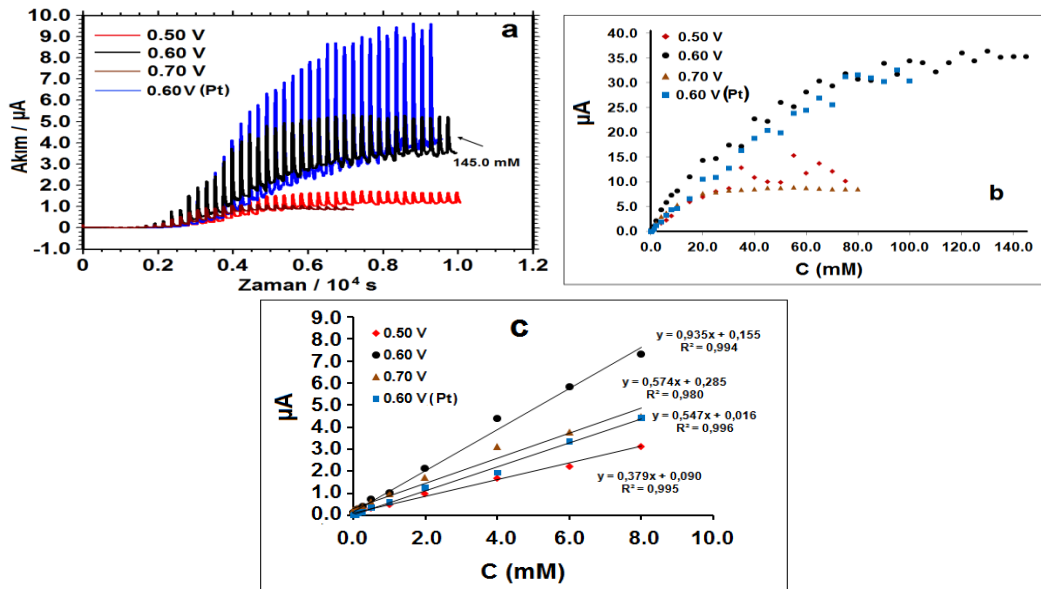
Şekil 3.70. P3MT, P3MT / PDAB filmleri ve kaplanmamış Pt elektrot üzerinden 9.77×10^{-4} mM – 125.0 mM hidrokinon içeren çözeltilerden 0.55 V’da a) elde edilen amperometrik I-t eğrileri b) amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin hidrokinon derişimine göre değişimi c) doğrusal çalışma aralıklarında oluşturulan kalibrasyon grafikleri (vs DKE).

Tablo 3.3. P3MT, P3MT/PDAB filmleri ve kaplanmamış Pt elektrot üzerinden hidrokinon tayini için analitik veriler.

Uygulanan Potansiyel (V)	Elektrot	Gözlenebilir sınırlar (LOD), mM	Alt Tayin sınırları (LOQ), mM	Doğrusal Çalışma Aralığı (mM)	Doğrunun Denklemi	R ²
0.55	P3MT/PDAB	2.67×10^{-4}	8.83×10^{-4}	$8.83 \times 10^{-4} - 75.0$	$y = 0.0842x + 0.181$	0.9949
	P3MT	1.27×10^{-4}	4.24×10^{-4}	$4.24 \times 10^{-4} - 75.0$	$y = 0.0708x + 0.0048$	0.9947
	Pt	1.56×10^{-4}	5.20×10^{-4}	$5.20 \times 10^{-4} - 65.0$	$y = 0.0538x + 0.0292$	0.9924

c) Epinefrin Tayini

P3MT / PDAB kopolimer filmi üzerinden amperometrik I-t yöntemi ile 0.50 ile 0.70 V potansiyel aralığında epinefrin tayini gerçekleştirildi. En iyi akım değerlerinin elde edildiği sonuçlar kaplanmamış Pt elektrot ile karşılaştırıldı. P3MT / PDAB kopolimer filmi, kaplanmamış Pt ile karşılaştırıldığında; 0.60 V da daha iyi analitik veriler elde edildi. P3MT / PDAB kopolimer filmi kullanılarak amperometrik I-t yöntemi ile epinefrin tayini P3MT kaplı elektrot ile karşılaştırıldığında; düşük derişimlerde kopolimer filmi ile daha yüksek akım değerleri elde edildiği ve yüksek derişimlere çıkıldığında P3MT filmi ile elde edilen akım değerlerinin daha yüksek olduğu gözlemlendi.



Şekil 3.71. P3MT / PDAB filmi üzerinden ve kaplanmamış Pt elektrot üzerinden 9.77×10^{-4} mM – 145.0 mM epinefrin içeren çözümden 0.50 – 0.70 V’da a) elde edilen amperometrik I-t eğrileri b) Amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin epinefrin derişimine göre değişimi c) Doğrusal çalışma aralıklarında oluşturulan kalibrasyon grafikleri (vs DKE).

Kaplanmamış Pt ve P3MT / PDAB filmi üzerinden epinefrin tayini için amperometrik I-t eğrileri (Şekil 3.71a); amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin epinefrin derişimine karşı grafikleri (Şekil 3.71b); doğrusal çalışma aralıkları (Şekil 3.71c) gösterilmiştir. Kaplanmamış ve P3MT / PDAB ile modifiye edilmiş Pt elektrot üzerinden epinefrin tayini için doğrusal aralıkta elde edilen kalibrasyon grafiklerinden; gözlenebilme sınırı (LOD), alt tayin sınırı (LOQ), doğrusal çalışma aralığı, doğrunun denklemi, regrasyon katsayısı (R^2) değerleri Tablo 3.4'te gösterilmiştir.

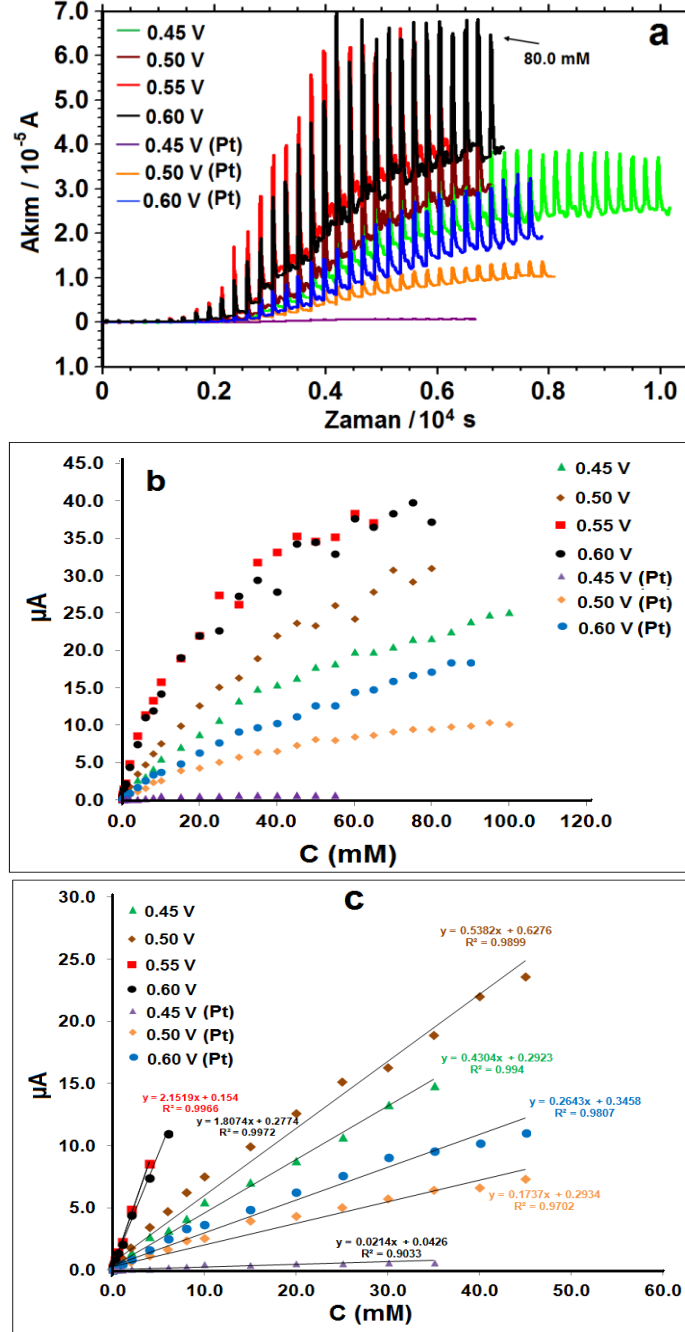
Tablo 3.4. P3MT/PDAB filmi ve kaplanmamış Pt elektrot üzerinden epinefrin tayini için analitik veriler.

Uygulanan Potansiyel (V)	Elektrot	Gözlenebilme sınırı (LOD), mM	Alt Tayin sınırı (LOQ), mM	Doğrusal Çalışma Aralığı (mM)	Doğrunun Denklemi	Regresyon katsayısı (R^2)
0.50	P3MT/PDAB	9.69×10^{-5}	3.23×10^{-4}	$3.23 \times 10^{-4} - 8.00$	$y = 0.379x + 0.090$	0.995
0.60	P3MT/PDAB	3.26×10^{-5}	1.08×10^{-4}	$1.08 \times 10^{-4} - 8.00$	$y = 0.935x + 0.155$	0.994
	Pt	6.49×10^{-5}	2.16×10^{-4}	$2.16 \times 10^{-4} - 8.00$	$y = 0.547x + 0.016$	0.996
0.70	P3MT/PDAB	1.07×10^{-4}	3.57×10^{-4}	$3.57 \times 10^{-4} - 8.00$	$y = 0.574x + 0.285$	0.980

d) Dopamin Tayini

P3MT / PDAB kopolimer filmi üzerinden amperometrik I-t yöntemi ile 0.45 ile 0.60 V potansiyel aralığında dopamin tayini gerçekleştirildi. En iyi akım değerlerinin elde edildiği sonuçlar kaplanmamış Pt elektrot ile karşılaştırıldı. P3MT / PDAB kopolimer filmi ve Pt elektrot karşılaştırıldığında; 0.60 V da daha iyi analitik veriler elde edildi. P3MT / PDAB kopolimer filmi kullanılarak amperometrik I-t yöntemi ile dopamin tayini ile sadece P3MT kaplı film kullanılarak 0.45 V ile 0.60 V arası potansiyeller uygulandığında elde edilen sonuçlar karşılaştırıldı. 0.50 V ve 0.60 V Uygulanan potansiyellerde, P3MT filmi kullanıldığında daha yüksek akım değerleri elde edilirken, 0.45 V da birbirleri ile yarıştığı gözlemlendi. Pt ve P3MT / PDAB filmi üzerinden dopamin tayini için amperometrik I-t eğrileri (Şekil 3.72a); amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin dopamin derişimine karşı grafikleri (Şekil 3.72b); doğrusal çalışma aralıkları (Şekil 3.72c) gösterilmiştir. Pt ve P3MT / PDAB ile modifiye edilmiş Pt elektrot üzerinden dopamin tayini için doğrusal aralıkta elde edilen kalibrasyon grafiklerinden; gözlenebilme sınırı (LOD), alt tayin sınırı (LOQ), doğrusal

çalışma aralığı, doğrunun denklemleri, regresyon katsayısı (R^2) değerleri Tablo 3.5'te gösterilmiştir.



Şekil 3.72. P3MT / PDAB filmi ve kaplanmamış Pt elektrot üzerinden 9.77×10^{-4} mM – 80.0 mM dopamin içeren çözeltiden 0.45 ile 0.60 V aralığında a) elde edilen amperometrik I-t eğrileri b) amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin dopamin derişimine göre değişimi c) doğrusal çalışma aralıklarında oluşturulan kalibrasyon grafikleri (vs DKE).

Tablo 3.5. P3MT / PDAB filmi ve kaplanmamış Pt elektrot üzerinden dopamin tayini için analitik veriler.

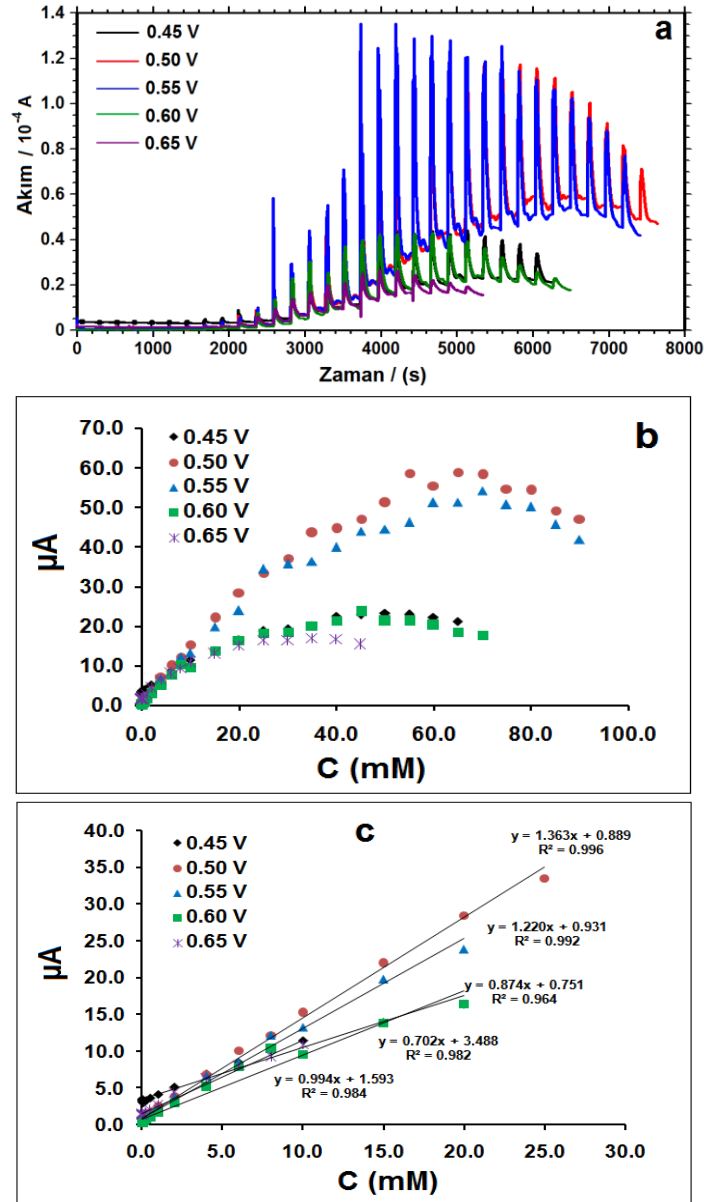
Uygulanan Potansiyel (V)	Elektrot	Gözlemlenebilirlik sınırı (LOD), mM	Alt Tayin sınırı (LOQ), mM	Doğrusal Çalışma Aralığı (mM)	Doğrunun Denklemi	R ²
0.45	P3MT/PDAB	2.52×10^{-5}	8.41×10^{-5}	$8.41 \times 10^{-5} - 35.0$	$y = 0.4304x + 0.02923$	0.994
	Pt	5.24×10^{-5}	1.74×10^{-4}	$1.74 \times 10^{-4} - 35.0$	$y = 0.0214x + 0.0426$	0.903
0.50	P3MT/PDAB	3.46×10^{-5}	1.15×10^{-4}	$1.15 \times 10^{-4} - 45.0$	$y = 0.5382x + 0.6276$	0.989
	Pt	2.45×10^{-5}	8.18×10^{-5}	$8.18 \times 10^{-5} - 45.0$	$y = 0.1737x + 0.2934$	0.970
0.55	P3MT/PDAB	1.54×10^{-5}	5.11×10^{-5}	$5.11 \times 10^{-5} - 4.0$	$y = 2.1519x + 0.154$	0.997
0.60	P3MT/PDAB	4.36×10^{-6}	1.46×10^{-5}	$1.46 \times 10^{-5} - 6.0$	$y = 1.8074x + 0.2774$	0.997
	Pt	1.92×10^{-5}	6.39×10^{-5}	$6.39 \times 10^{-5} - 45.0$	$y = 0.2643x + 0.3458$	0.981

3.2.3.2. PANI / P3MT - PDAB Modifiye Elektrot ile Bazı Fenolik Bileşik ve Katekolamin Türlerinin Tayini

PANI / P3MT - PDAB filmi ile modifiye edilmiş elektrot ile katekol, hidrokinon, epinefrin ve dopamin bileşiklerinin tayini için amperometrik I-t yöntemi kullanıldı. Sonuçlar, homopolimerleri (PANI, P3MT, PDAB), PDAB / P3MT film kaplı ve kaplanmamış Pt elektrot ile karşılaştırıldı.

a) Katekol Tayini

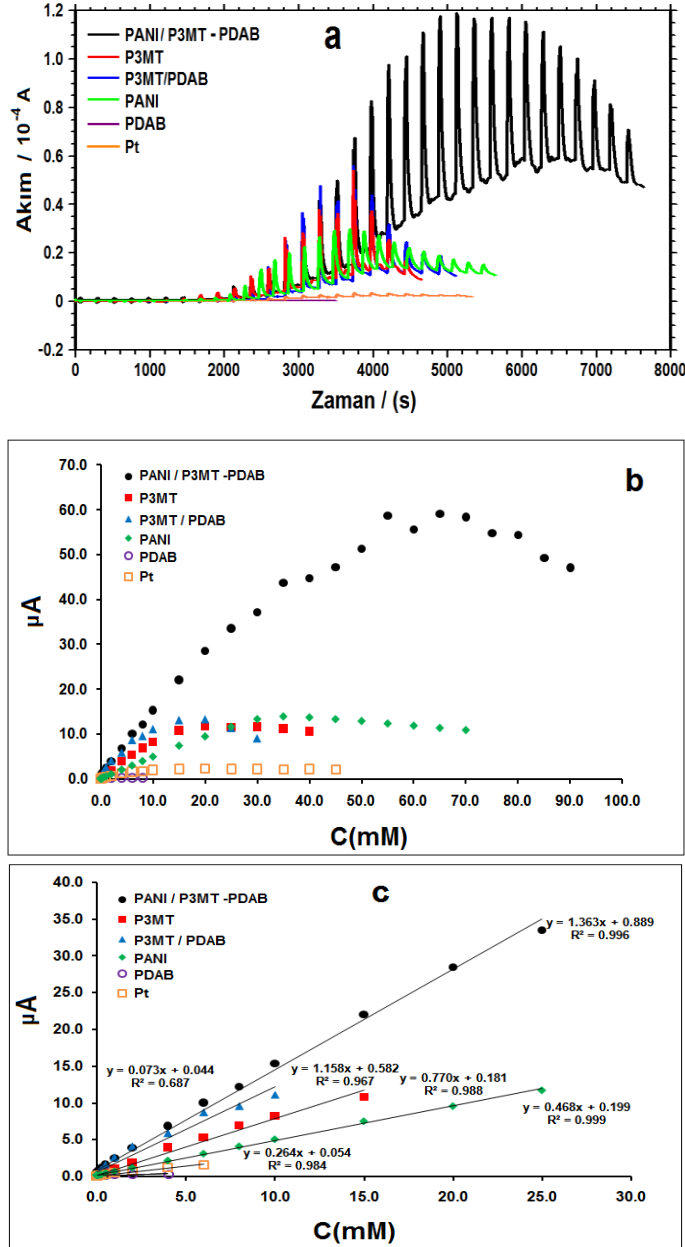
PANI / P3MT - PDAB kopolimer filmi üzerinden amperometrik I-t yöntemi ile 0.45 ile 0.65 V potansiyel aralığında katekol tayini gerçekleştirildi. Amperometrik I-t eğrileri (Şekil 3.73a); amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin katekol derişimine karşı grafikleri (Şekil 3.73b); doğrusal çalışma aralıkları (Şekil 3.73c) gösterilmiştir.



Şekil 3.73. PANI / P3MT – PDAB filmi üzerinden 9.77×10^{-4} mM – 90.0 mM katekol içeren çözeltiden 0.45 V ile 0.65 V aralığında a) elde edilen amperometrik I-t eğrileri b) amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin katekol derişimine göre değişimi c) doğrusal çalışma aralıklarında oluşturulan kalibrasyon grafikleri (vs DKE).

0.50 V da PANI / P3MT – PDAB modifiye elektrot ile elde edilen sonuçlar homopolimer (PANI, P3MT, PDAB), P3MT / PDAB filmleri ve kaplanmamış Pt elektrot ile karşılaştırıldı. Modifiye edilmiş elektrotlar üzerinden katekol tayini için amperometrik I-t eğrileri (Şekil 3.74a); amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin katekol derişimine karşı grafikleri (Şekil 3.74b); doğrusal çalışma aralıkları (Şekil 3.74c) gösterilmiştir. Doğrusal aralıkta elde edilen kalibrasyon grafiklerinden;

gözlenebilirlik sınırı (LOD), alt tayin sınırı (LOQ), doğrusal çalışma aralığı, doğrunun denklemi, regresyon katsayısı (R^2) değerleri Tablo 3.6'da gösterilmiştir.



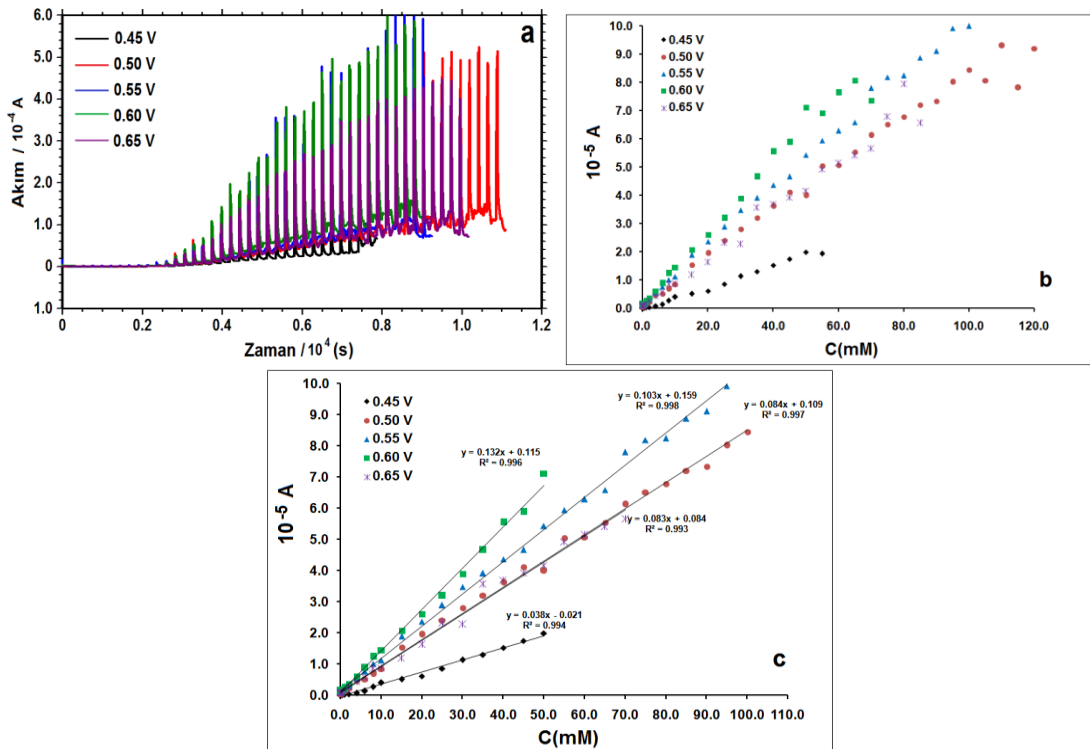
Şekil 3.74. PANI, P3MT, PDAB, P3MT / PDAB, PANI / P3MT - PDAB filmleri ve kaplanmamış Pt elektrot üzerinden 9.77×10^{-4} mM – 90.0 mM katekol içeren çözeltiden 0.50V’da a) elde edilen amperometrik I-t eğrileri b) amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin katekol derişimine göre değişimi c) doğrusal çalışma aralıklarında oluşturulan kalibrasyon grafikleri (vs DKE).

Tablo 3.6. PANI, P3MT, PDAB, P3MT / PDAB, PANI / P3MT - PDAB filmleri ve kaplanmamış Pt elektrot üzerinden katekol tayini için analitik veriler.

Uygulanan Potansiyel (V)	Elektrot	Gözlemlenebilir sınırlar (LOD), mM	Alt Tayin Sınırı (LOQ), mM	Doğrusal Çalışma Aralığı (mM)	Doğrunun Denklemi	R ²
0.50	PANI/P3MT-PDAB	7.37×10^{-5}	2.47×10^{-4}	2.47×10^{-4} - 25.0	$y = 1.363x + 0.889$	0.996
	P3MT / PDAB	1.06×10^{-4}	3.54×10^{-4}	3.54×10^{-4} - 15.0	$y = 1.158x + 0.582$	0.967
	P3MT	2.69×10^{-4}	8.95×10^{-4}	8.95×10^{-4} - 10.0	$y = 0.770x + 0.181$	0.988
	PANI	1.74×10^{-4}	5.81×10^{-4}	5.81×10^{-4} - 25.0	$y = 0.468x + 0.199$	0.999
	PDAB	1.8×10^{-4}	6.13×10^{-4}	6.13×10^{-4} - 4.0	$y = 0.073x + 0.044$	0.687
	Pt	2.75×10^{-4}	9.15×10^{-4}	9.15×10^{-4} - 6.0	$y = 0.264x + 0.054$	0.984

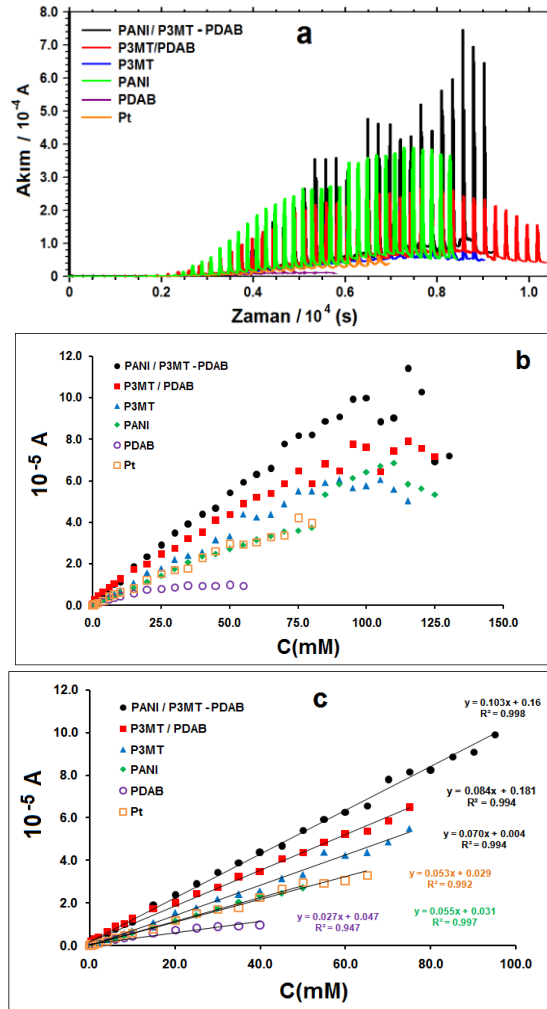
b) Hidrokinon Tayini

PANI / P3MT - PDAB kopolimer filmi üzerinden amperometrik I-t yöntemi ile 0.45 ile 0.65 V potansiyel aralığında hidrokinon tayini gerçekleştirildi. PANI / P3MT - PDAB filmi üzerinden hidrokinon tayini için amperometrik I-t eğrileri (Şekil 3.75a); amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin hidrokinon derişimine karşı grafikleri (Şekil 3.75b); doğrusal çalışma aralıkları (Şekil 3.75c) gösterilmiştir.



Şekil 3.75. PANI / P3MT – PDAB filmi üzerinden 9.77×10^{-4} – 120.0 mM hidrokinon içeren çözeltilerden 0.45 V ile 0.65 V aralığında a) elde edilen amperometrik I-t eğrileri b) amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin hidrokinon derişimine göre değişimi c) doğrusal çalışma aralıklarında oluşturulan kalibrasyon grafikleri (vs DKE).

0.55 V da PANI / P3MT - PDAB modifiye elektrot ile elde edilen sonuçlar, homopolimer (P3MT, PANI, PDAB), P3MT / PDAB filmleri ve kaplanmamış Pt elektrot ile karşılaştırıldı. Modifiye edilmiş elektrotlar üzerinden hidrokinon tayini için amperometrik I-t eğrileri (Şekil 3.76a); amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin hidrokinon derişimine karşı grafikleri (Şekil 3.76b); doğrusal çalışma aralıkları (Şekil 3.76c) gösterilmiştir. Doğrusal aralıkta elde edilen kalibrasyon grafiklerinden; gözlenebilme sınırı (LOD), alt tayin sınırı (LOQ), doğrusal çalışma aralığı, doğrunun denklemi, regrasyon katsayısı (R^2) değerleri Tablo 3.7’de gösterilmiştir.



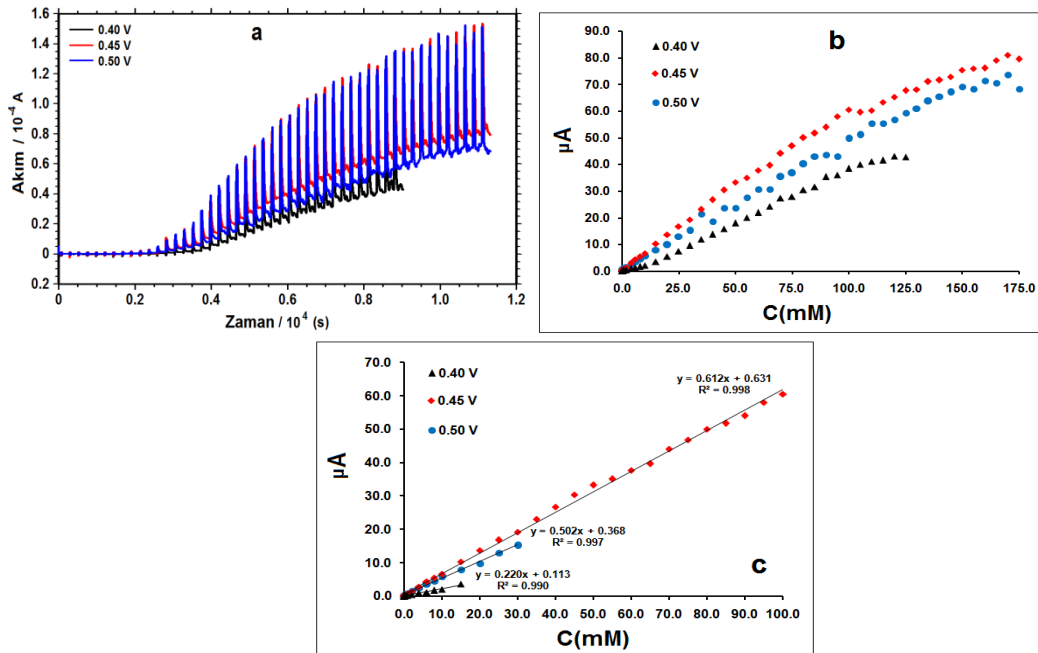
Şekil 3.76. PANI, P3MT, PDAB, P3MT / PDAB, PANI / P3MT - PDAB filmleri ve kaplanmamış Pt elektrot üzerinden $9.77 \times 10^{-4} - 130.0$ mM hidrokinon içeren çözeltiden 0.55V’da a) elde edilen amperometrik I-t eğrileri b) amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin hidrokinon derişimine göre değişimi c) doğrusal çalışma aralıklarında oluşturulan kalibrasyon grafikleri (vs DKE).

Tablo 3.7. PANI, P3MT, PDAB, P3MT / PDAB, PANI / P3MT - PDAB filmleri ve kaplanmamış Pt elektrot üzerinden hidrokinon tayini için analitik veriler.

Uygulanan Potansiyel (V)	Elektrot	Gözlemlenebilir sınırlar (LOD), mM	Alt Tayin Sınırı (LOQ), mM	Doğrusal Çalışma Aralığı (mM)	Doğrunun Denklemi	R ²
0.55	PANI-P3MT-PDAB	1.31x10 ⁻⁴	4.37x10 ⁻⁴	4.37x10 ⁻⁴ – 95.0	y = 0.103x + 0.159	0.998
	P3MT / PDAB	2.67x10 ⁻⁴	8.83x10 ⁻⁴	8.83x10 ⁻⁴ – 75.0	y = 0.084x + 0.181	0.994
	P3MT	1.27 x10 ⁻⁴	4.24x10 ⁻⁴	4.24x10 ⁻⁴ – 75.0	y = 0.070x + 0.004	0.994
	PANI	6.57 x10 ⁻⁴	2.19 x10 ⁻⁴	2.19 x10 ⁻³ – 50.0	y = 0.055x + 0.031	0.997
	PDAB	2.76 x10 ⁻⁴	9.19 x10 ⁻⁴	9.19 x10 ⁻⁴ – 40.0	y = 0.027x + 0.047	0.947
	Pt	1.56 x10 ⁻⁴	5.20x10 ⁻⁴	5.20x10 ⁻⁴ – 65.0	y = 0.053x + 0.029	0.992

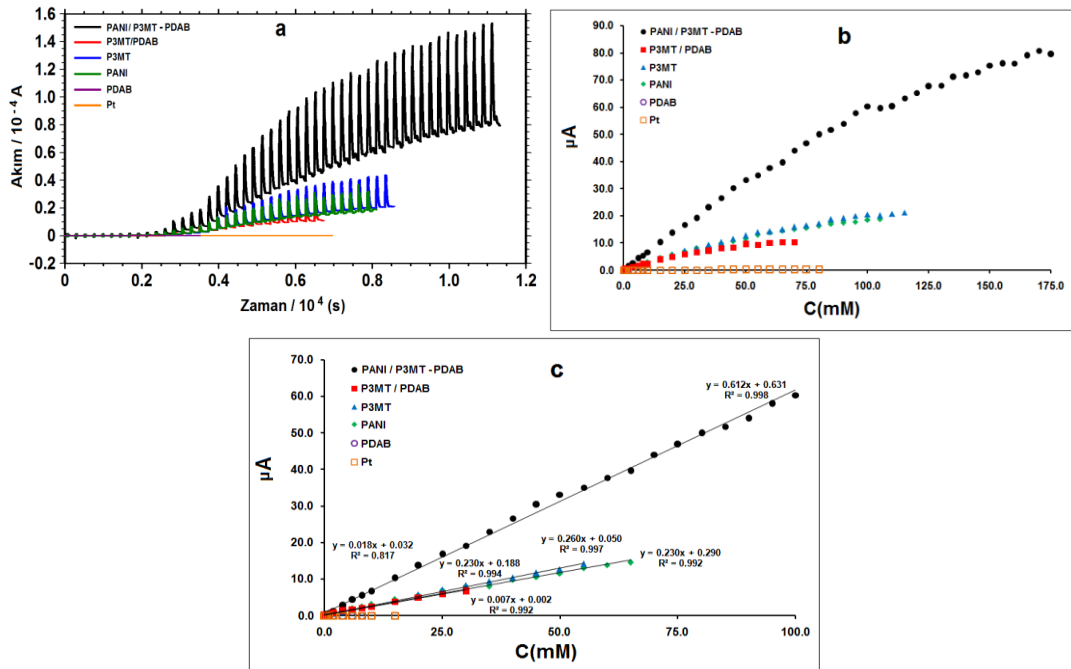
c) Epinefrin Tayini

PANI / P3MT - PDAB kopolimer filmi üzerinden amperometrik I-t yöntemi ile 0.40 ile 0.50V potansiyel aralığında epinefrin tayini gerçekleştirildi. Amperometrik I-t eğrileri (Şekil 3.77a); amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin epinefrin derişimine karşı grafikleri (Şekil 3.77b); doğrusal çalışma aralıkları (Şekil 3.77c) gösterilmiştir.



Şekil 3.77. PANI / P3MT – PDAB filmi üzerinden 9.77x10⁻⁴ – 175.0 mM epinefrin içeren çözeltiden 0.40 ile 0.50 V aralığında a) elde edilen amperometrik I-t eğrileri b) amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin epinefrin derişimine göre değişimi c) doğrusal çalışma aralıklarında oluşturulan kalibrasyon grafikleri (vs DKE).

0.45 V da PANI / P3MT - PDAB modifiye elektrot ile elde edilen sonuçlar homopolimer (PANI, P3MT, PDAB), P3MT / PDAB filmleri ve kaplanmamış Pt elektrot ile karşılaştırıldı. Modifiye edilmiş elektrotlar üzerinden epinefrin tayini için amperometrik I-t eğrileri (Şekil 3.78a); amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin epinefrin derişimine karşı grafikleri (Şekil 3.78b); doğrusal çalışma aralıkları (Şekil 3.78c) gösterilmiştir. Doğrusal aralıkta elde edilen kalibrasyon grafiklerinden; gözlenebilme sınırı (LOD), alt tayin sınırı (LOQ), doğrusal çalışma aralığı, doğrunun denklemi, regrasyon katsayısı (R^2) değerleri Tablo 3.8'de gösterilmiştir.



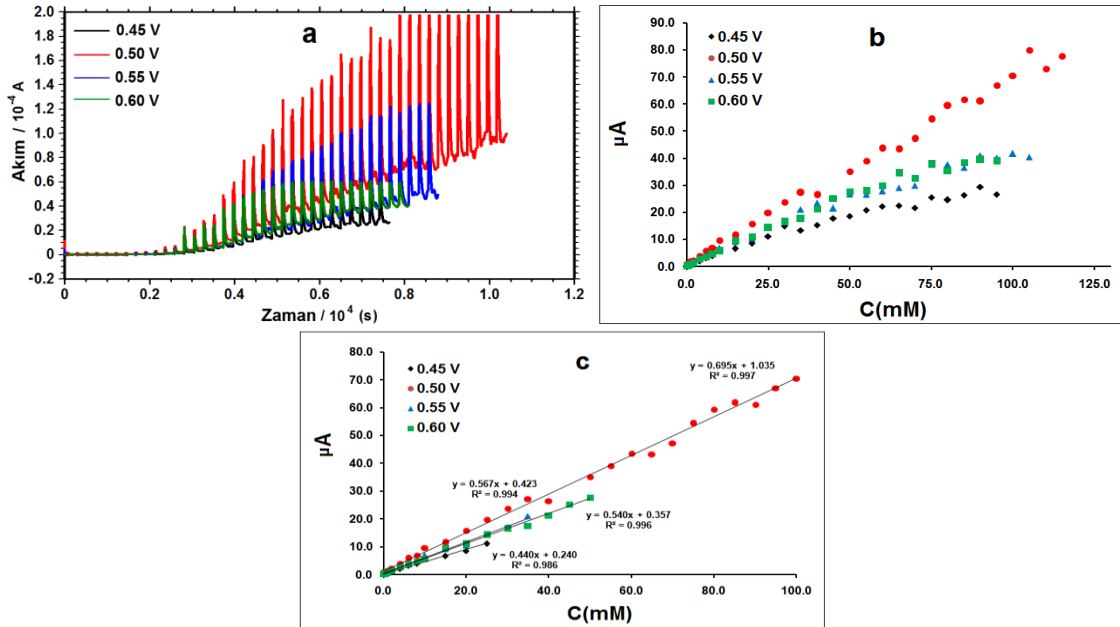
Şekil 3.78. PANI, P3MT, PDAB, P3MT / PDAB, PANI / P3MT - PDAB filmleri ve kaplanmamış Pt elektrot üzerinden $9.77 \times 10^{-4} - 175.0$ mM epinefrin içeren çözeltiden 0.45V'da a) elde edilen amperometrik I-t eğrileri b) amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin epinefrin derişimine göre değişimi c) doğrusal çalışma aralıklarında oluşturulan kalibrasyon grafikleri (vs DKE).

Tablo 3.8. PANI, P3MT, PDAB, P3MT / PDAB, PANI / P3MT - PDAB filmleri ve kaplanmamış Pt elektrot üzerinden epinefrin tayini için analitik veriler.

Uygulanan Potansiyel (V)	Elektrot	Gözlelenebilir sınırlar (LOD), mM	Alt Tayin Sınırı (LOQ), mM	Doğrusal Çalışma Aralığı (mM)	Doğrunun Denklemi	R ²
0.45	PANI/P3MT-PDAB	1.23x10 ⁻⁴	4.1x10 ⁻⁴	4.1x10 ⁻⁴ – 100.0	y = 0.612x + 0.631	0.998
	P3MT-PDAB	1.42x10 ⁻⁴	4.72x10 ⁻⁴	4.72x10 ⁻⁴ – 30.0	y = 0.230x + 0.133	0.994
	PANI	2.90x10 ⁻⁴	9.68x10 ⁻⁴	9.68x10 ⁻⁴ – 65.0	y = 0.230x + 0.290	0.992
	P3MT	2.17 x10 ⁻⁴	7.22x10 ⁻⁴	7.22x10 ⁻⁴ – 55.0	y = 0.260x + 0.050	0.997
	PDAB	1.19x10 ⁻³	3.96x10 ⁻³	3.96x10 ⁻³ – 4.0	y = 0.018x + 0.032	0.817
	Pt	2.58x10 ⁻³	8.6x10 ⁻³	8.6x10 ⁻³ – 15.0	y = 0.007x + 0.002	0.992

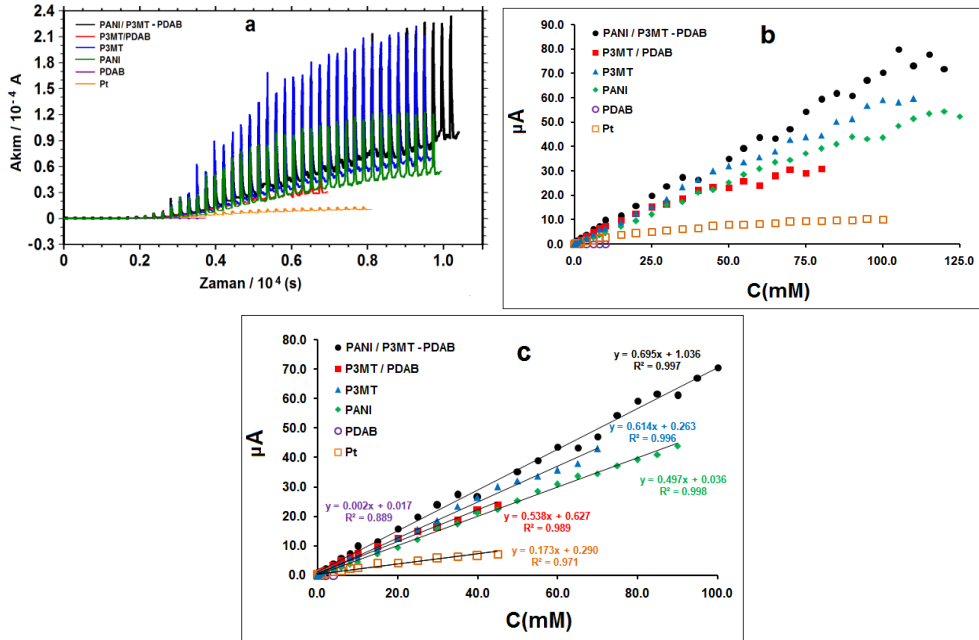
d) Dopamin Tayini

PANI / P3MT - PDAB kopolimer filmi üzerinden amperometrik I-t yöntemi ile 0.45 ile 0.60V potansiyel aralığında dopamin tayini gerçekleştirildi. PANI / P3MT - PDAB filmi üzerinden dopamin tayini için amperometrik I-t eğrileri (Şekil 3.79a); amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin dopamin derişimine karşı grafikleri (Şekil 3.79b); doğrusal çalışma aralıkları (Şekil 3.79c) gösterilmiştir.



Şekil 3.79. PANI / P3MT – PDAB filmi üzerinden 9.77x10⁻⁴ – 120.0 mM dopamin içeren çözeltiden 0.45 ile 0.60 V aralığında a) elde edilen amperometrik I-t eğrileri b) amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin dopamin derişimine göre değişimi c) doğrusal çalışma aralıklarında oluşturulan kalibrasyon grafikleri (vs DKE).

0.50 V da PANI / P3MT – PDAB modifiye elektrot ile elde edilen sonuçlar homopolimer (PANI, P3MT, PDAB), P3MT / PDAB filmleri ve kaplanmamış Pt elektrot ile karşılaştırıldı. Modifiye edilmiş elektrotlar üzerinden dopamin tayini için amperometrik I-t eğrileri (Şekil 3.80a); amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin dopamin derişimine karşı grafikleri (Şekil 3.80b); doğrusal çalışma aralıkları (Şekil 3.80c) gösterilmiştir. Doğrusal aralıkta elde edilen kalibrasyon grafiklerinden; gözlenebilme sınırı (LOD), alt tayin sınırı (LOQ), doğrusal çalışma aralığı, doğrunun denklemi, regrasyon katsayısı (R^2) değerleri Tablo 3.9'da gösterilmiştir.



Şekil 3.80. PANI, P3MT, PDAB, P3MT / PDAB, PANI / P3MT - PDAB filmleri ve kaplanmamış Pt elektrot üzerinden 9.77×10^{-4} – 125.0 mM dopamin içeren çözeltiden 0.50V'da a) elde edilen amperometrik I-t eğrileri b) amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin dopamin derişimine göre değişimi c) doğrusal çalışma aralıklarında oluşturulan kalibrasyon grafikleri (vs DKE).

Tablo 3.9. PANI, P3MT, P3MT / PDAB, PANI / P3MT - PDAB filmleri ve kaplanmamış Pt elektrot üzerinden dopamin tayini için analitik veriler

Uygulanan Potansiyel (V)	Elektrot	Gözlenebilirlik sınırı (LOD), mM	Alt Tayin Sınırı (LOQ), mM	Doğrusal Çalışma Aralığı (mM)	Doğrunun Denklemi	R ²
0.50	PANI/P3MT-PDAB	1.63x10 ⁻⁵	5.43 x10 ⁻⁵	5.43 x10 ⁻⁵ – 100.0	y = 0.695x + 1.035	0.997
	P3MT / PDAB	3.46x10 ⁻⁵	1.15x10 ⁻⁴	1.15x10 ⁻⁴ – 45.0	y = 0.538x + 0.627	0.989
	PANI	2.35x10 ⁻⁴	7.83x10 ⁻⁴	7.83x10 ⁻⁴ – 90.0	y = 0.497x + 0.036	0.998
	P3MT	2.59x10 ⁻⁵	8.63x10 ⁻⁵	8.63x10 ⁻⁵ – 70.0	y = 0.614x + 0.263	0.996
	Pt	2.45x10 ⁻⁵	8.18x10 ⁻⁵	8.18x10 ⁻⁵ – 45.0	y = 0.173x + 0.293	0.970

3.2.4. PANI / P3MT – PDAB Filmi Üzerinden Gerçek Örnek Analizi

3.2.4.1. Akarsuda Katekol ve Hidrokinonun Amperometrik Tayini

Metilen klorür ortamında elektrokimyasal olarak sentezlenmiş PANI / P3MT - PDAB filmi üzerinden katekol ve hidrokinon tayini için kaydedilen amperometrik I-t eğrilerinden okunan akım değerlerinin tekrarlanabilirliği her bir ölçüm için farklı filmler kullanılarak test edildi. PANI / P3MT - PDAB filmi NaHSO₄ / Na₂SO₄ çözeltisinde, (pH 2.0) kararlı hale ulaşması için yaklaşık 1000 saniye optimum çalışma potansiyellerinde (katekol için 0.50 V ve hidrokinon için 0.55 V) elektroliz yapıldıktan sonra farklı katekol ve hidrokinon derişimleri (1.00, 5.00, 10.00 mM ve 20.00 mM) için en az üç farklı film kullanılarak 200 s sonunda kararlı hal akım değerleri kaydedildi. Elde edilen amperometrik I-t eğrileri, akım değerlerinin standart sapmaları ve % bağıl standart sapmaları Tablo 3.10 ve 3.11’de verildi. PANI / P3MT - PDAB filmi üzerinden katekol ve hidrokinon tayini için kesinliğin değerlendirilmesi amacıyla yukarıda elde edilen akım değerleri kullanılarak birleşik standart sapma değeri sırasıyla S_{birleşik}: 0.259 ve 0.349 µA olarak bulundu.

Tablo 3.10. PANI / P3MT - PDAB modifiye elektrot üzerinden 0.50 V da katekol için tekrarlanabilirlik deneylerinde elde edilen sonuçların güvenilirliği açısından değerlendirilmesi

$C_{\text{Katekol/mM}}$	Amperometrik I-t Eğrisi	I/ μA	S/ μA	%BSS	$\bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}}/\mu\text{A}^*$
1.00		2.102 1.928 2.161	0.121	5.86	$2.064 \pm 0.300^{**}$ $2.064 \pm 0.643^{***}$
5.00		6.684 6.580 6.691	0.062	0.93	$6.652 \pm 0.154^{**}$ $6.652 \pm 0.643^{***}$
10.0		14.28 14.59 14.06	0.266	1.86	$14.31 \pm 0.660^{**}$ $14.31 \pm 0.643^{***}$
20.0		25.04 25.68 24.88	0.423	1.47	$25.2 \pm 1.050^{**}$ $25.2 \pm 0.643^{***}$

*% 95 güven seviyesinde hesaplanmıştır.

** Güven aralığı hesaplanırken grup içi standart sapma kullanılmıştır.

*** Güven aralığı hesaplanırken birleşik standart sapma (0.259) kullanılmıştır.

Tablo 3.11. PANI / P3MT - PDAB modifiye elektrot üzerinden 0.55 V da hidrokinon için tekrarlanabilirlik deneylerinde elde edilen sonuçların güvenilirliği açısından değerlendirilmesi

$C_{\text{Hidrokinon/mM}}$	Amperometrik I-t Eğrisi	I/ μA	S/ μA	%BSS	$\bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}}/\mu\text{A}^*$
1.00		1.903 1.854 1.845	0.031	1.671	$1.867 \pm 0.077^{**}$ $1.867 \pm 0.866^{***}$
5.00		8.351 7.907 8.361	0.259	3.15	$8.206 \pm 0.643^{**}$ $8.206 \pm 0.866^{***}$
10.0		14.90 14.30 13.81	0.545	3.80	$14.33 \pm 1.353^{**}$ $14.33 \pm 0.866^{***}$
20.0		26.16 26.69 26.82	0.349	1.316	$26.55 \pm 0.866^{**}$ $26.55 \pm 0.866^{***}$

*% 95 güven seviyesinde hesaplanmıştır.

** Güven aralığı hesaplanırken grup içi standart sapma kullanılmıştır.

*** Güven aralığı hesaplanırken birleşik standart sapma (0.349) kullanılmıştır.

Rize merkez Gündoğdu Belediyesi sınırları içerisindeki Güneysu nehir suyu, optimum çalışma pH (2.0) değerine HCl asit ilavesi ile ayarlandı. pH'sı 2.0'a ayarlanan nehir suyuna farklı miktarlarda katekol ve hidrokinon ilave edilerek suni olarak kirletildi. PANI / P3MT - PDAB filmi pH 2.0 tampon çözeltisinde kararlı hale ulaşması için yaklaşık 1000 saniye katekol için 0.50 V ve hidrokinon için 0.55 V da elektroliz yapıldıktan sonra, 5.00 mM ve 10.0 mM katekol ve hidrokinon içeren / içermeyen çözelti için en az üç farklı PANI / P3MT - PDAB film kullanılarak 200 s sonunda

kararlı hal akım değerleri kaydedildi. Katekol ve hidrokinon içermeyen çözeltilerde kararlı hal akım değerlerinde değişiklik gözlenmezken, katekol ve hidrokinon içeren çözeltilerde okunan akım değerlerinin ortalaması sırasıyla Tablo 3.10 ve 3.11'deki 5.00 ve 10.0 mM standart hidrokinon için okunan akım değerleri ile karşılaştırılarak % geri kazanım değeri hesaplandı (Tablo 3.12,13).

Tablo 3.12. PANI / P3MT - PDAB modifiye elektrot üzerinden katekol için Rize İli Güneysu Nehir Suyunda katekol tayini

Örnekler	Eklenen (C _{Katekol/mM})	Bulunan (C _{Katekol/mM})	Geri Kazanım (%)
1	5.00	5.05	101.1
2	10.0	10.12	101.2

Tablo 3.13. PANI / P3MT - PDAB modifiye elektrot üzerinden hidrokinon için Rize İli Güneysu Nehir Suyunda hidrokinon tayini

Örnekler	Eklenen (C _{Hidrokinon/mM})	Bulunan (C _{Hidrokinon/mM})	Geri Kazanım (%)
1	5.00	5.03	100.6
2	10.0	10.01	100.1

3.2.4.2. Serum Örneklerinde Epinefrin ve Dopaminin Amperometrik Tayini

Metilen klorür ortamında elektrokimyasal olarak sentezlenmiş PANI / P3MT-PDAB filmi üzerinden epinefrin ve dopamin tayini için kaydedilen amperometrik I-t eğrilerinden okunan akım değerlerinin tekrarlanabilirliği her bir ölçüm için farklı filmler kullanılarak test edildi. PANI / P3MT - PDAB filmi NaHSO₄ / Na₂SO₄ çözeltisinde (pH 2.0) kararlı hale ulaşması için yaklaşık 1000 saniye optimum potansiyellerde (epinefrin için 0.45 V ve dopamin için 0.50 V da) elektroliz yapıldıktan sonra 1.00, 5.00, 10.00 mM ve 20.00 mM aralıklarında epinefrin ve dopamin derişimi için en az üç farklı film kullanılarak 200 s sonunda kararlı hal akım değerleri alındı. Her bir epinefrin ve dopamin derişimi için elde edilen amperometrik I-t eğrileri, akım değerlerinin standart sapmaları ve % bağıl standart sapmaları Tablo 3.14 ve 3.15'da verildi. PANI / P3MT - PDAB filmi üzerinden epinefrin ve dopamin tayini için kesinliğin değerlendirilmesi amacıyla yukarıda elde edilen akım değerleri kullanılarak birleşik standart sapma değerleri sırasıyla S_{birleşik}: 0.098 ve 0.399 µA olarak bulundu.

Tablo 3.14. PANI / P3MT - PDAB modifiye elektrot üzerinden epinefrin için tekrarlanabilirlik deneylerinde elde edilen sonuçların güvenilirliği açısından değerlendirilmesi

$C_{\text{Epinefrin/m}}$ M	Amperometrik I-t Eğrisi	I/ μA	S/ μA	%BSS	$\bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}}/\mu\text{A}^*$
1.0		0.935 0.947 0.920	0.013	1.435	$0.934 \pm 0.033^{**}$ $0.934 \pm 0.243^{***}$
5.0		3.740 3.866 3.567	0.15	4.02	$3.724 \pm 0.372^{**}$ $3.724 \pm 0.243^{***}$
10.0		8.944 8.970 9.097	0.082	0.91	$9.004 \pm 0.204^{**}$ $9.004 \pm 0.243^{***}$
20.0		13.980 13.790 13.860	0.096	0.69	$13.88 \pm 0.238^{**}$ $13.88 \pm 0.243^{***}$

*% 95 güven seviyesinde hesaplanmıştır.

** Güven aralığı hesaplanırken grup içi standart sapma kullanılmıştır.

*** Güven aralığı hesaplanırken birleşik standart sapma (0.098) kullanılmıştır.

Tablo 3.15. PANI / P3MT - PDAB modifiye elektrot üzerinden dopamin için tekrarlanabilirlik deneylerinde elde edilen sonuçların güvenilirliği açısından değerlendirilmesi

$C_{\text{Dopamin/}}$ mM	Amperometrik I-t Eğrisi	$I/\mu\text{A}$	$S/\mu\text{A}$	%BSS	$\bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}}/\mu\text{A}^*$
1.0		1.843	0.035	1.88	$1.864 \pm 0.087^{**}$ $1.864 \pm 0.991^{***}$
		1.845			
		1.905			
5.0		8.790	0.34	4.02	$8.45 \pm 0.844^{**}$ $8.45 \pm 0.991^{***}$
		8.110			
		8.450			
10.0		16.93	0.206	1.23	$16.71 \pm 0.511^{**}$ $16.71 \pm 0.991^{***}$
		16.69			
		16.52			
20.0		32.02	0.690	2.11	$32.70 \pm 1.713^{**}$ $32.70 \pm 0.991^{***}$
		32.68			
		33.40			

*% 95 güven seviyesinde hesaplanmıştır.

** Güven aralığı hesaplanırken grup içi standart sapma kullanılmıştır.

*** Güven aralığı hesaplanırken birleşik standart sapma (0.399) kullanılmıştır.

Herhangi bir ön işlem uygulanmamış serum örneklerinden, eşit hacimler alınarak ayrı ayrı epinefrin ve dopamin içeren serum örnekleri hazırlandı. NaHSO_4 / Na_2SO_4 çözeltisinde (pH 2.0); epinefrin için 0.45 V ve dopamin için 0.50 V da en az üç farklı PANI / P3MT - PDAB filmler kullanılarak kararlı hal akım değerine ulaştırıldı. Epinefrin ve dopamin içeren serum örnekleri kullanılarak pH 2.0 çözelti ortamında 1.00 mM ve 5.00 mM epinefrin ve dopamin içermesi sağlandı. 1.00 mM ve 5.00 mM epinefrin ve dopamin içeren / içermeyen çözeltiler için en az üç farklı PANI / P3MT - PDAB film kullanılarak 200 s sonunda kararlı hal akım değerleri kaydedildi. Epinefrin ve dopamin içermeyen çözeltilerde kararlı hal akım değerlerinde değişiklik

gözlenmezken, epinefrin ve dopamin içeren çözeltilerde okunan akım değerlerinin ortalaması sırasıyla Tablo 3.14 ve 3.15'deki 1.00 mM ve 5.00 mM standart epinefrin ve dopamin için okunan akım değerleri ile karşılaştırılarak % geri kazanım değeri hesaplandı (Tablo 3.16 ve 3.17). Ayrıca klinikte direkt ilaç olarak kullanılan dopamin (40.0 mg / mL Dopamine Fresenius tüpü), serum örneğine ilave edilerek yukardaki aynı yöntemle tayini gerçekleştirildi. BASF firmasına ait dopamin katısı ve Dopamin Fresenius tüpündeki dopaminin ilavesi ile hazırlanmış serum örneklerindeki dopamin tayinleri yapılarak geri kazanım değerleri karşılaştırıldı (Tablo 3.17).

Tablo 3.16. PANI / P3MT - PDAB modifiye elektrot üzerinden epinefrin için serum örneğinde epinefrin tayini

Örnekler	Eklenen (C _{epinefrin/mM})	Bulunan (C _{epinefrin/mM})	Geri Kazanım (%)
1	1.00	1.004	100.4
2	5.00	4.84	96.8

Tablo 3.17. PANI / P3MT - PDAB modifiye elektrot üzerinden dopamin için serum örneğinde dopamin tayini

Örnekler	Eklenen (C _{Dopamin/mM})	Bulunan (C _{Dopamin/mM})	Geri Kazanım (%)
1	1.00	0.986 ^(a) 0.993 ^(b)	98.60 ^(a) 99.3 ^(b)
2	5.00	4.870 ^(a) 4.968 ^(b)	99.20 ^(a) 99.4 ^(b)

(a) BASF firmasından temin edilen dopamin ilave edilerek hazırlanan serum örneği (b) Dopamin Fresenius Tüpündeki dopamin ilave edilerek hazırlanan serum örneği

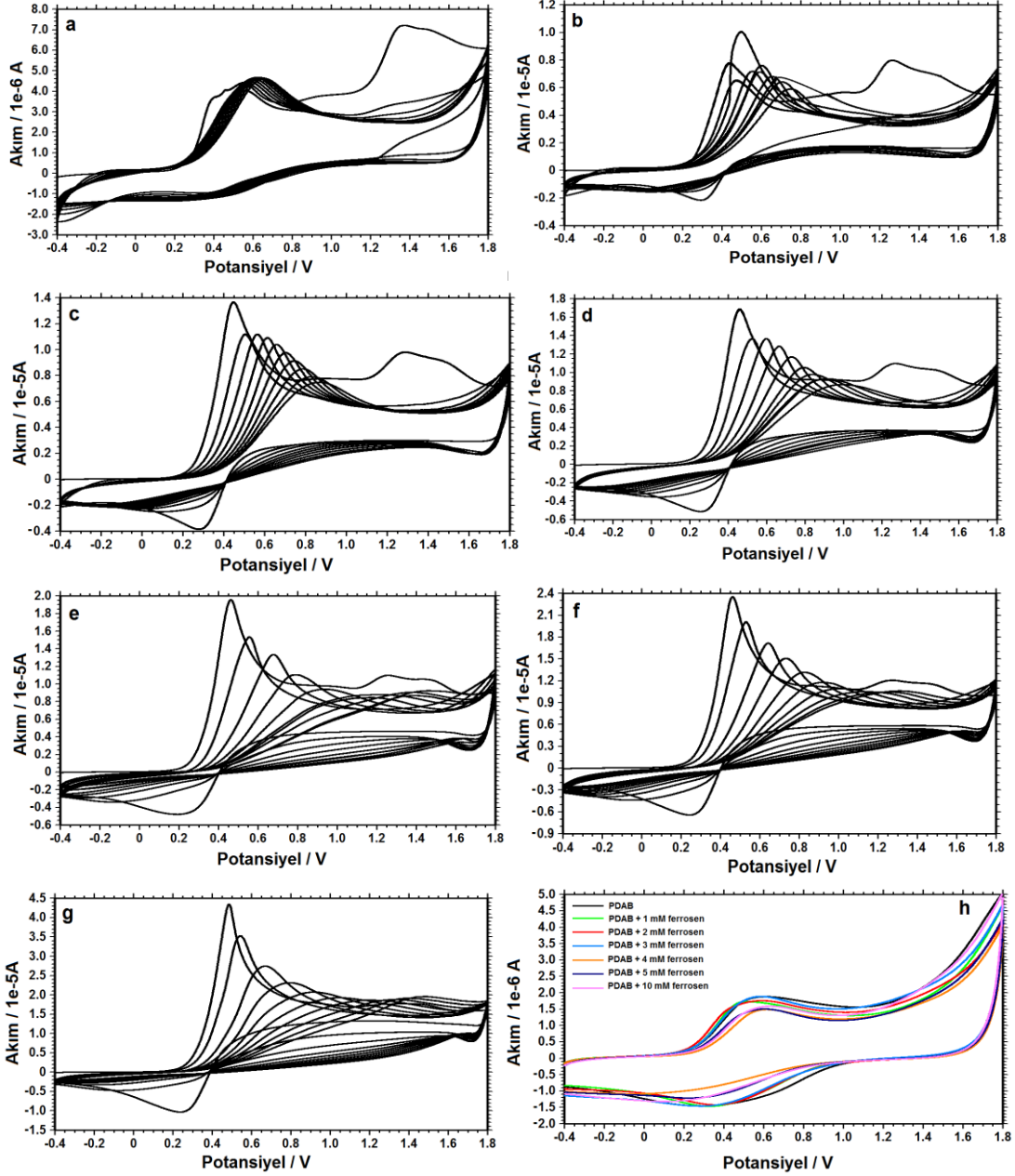
3.3. Ferrosen Türevleri İçeren PDAB Kompozit Filmlerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Bazı Fenolik Bileşik ve Katekolamin Türlerinin Tayini

3.3.1. Ferrosen Türevleri İçeren PDAB Kompozit Filmlerinin Sentezi

3.3.1.1. PDAB / Ferrosen Kompozit Filminin Sentezi

0.10 M TBAP / 1.0 mM DAB ve farklı miktarlarda ferrosen (1.0 – 10.0 mM) içeren asetonitril çözeltilinde -0.40 V ile 1.80 V potansiyel aralığında Pt disk elektrot yüzeyinde kahve renkli PDAB – ferrosen kompozit filmlerinin biriktirilmesine ait voltamogramlar (Şekil 3.81b-g) ve filmleri karşılaştırmak için 0.10 M TBAP/ 1.0 mM DAB içeren asetonitril çözeltilinde -0.40 V ile 1.80 V potansiyel aralığında Pt disk elektrot yüzeyinde PDAB filmine ait voltamogram (Şekil 3.81a) verilmiştir. Elde edilen

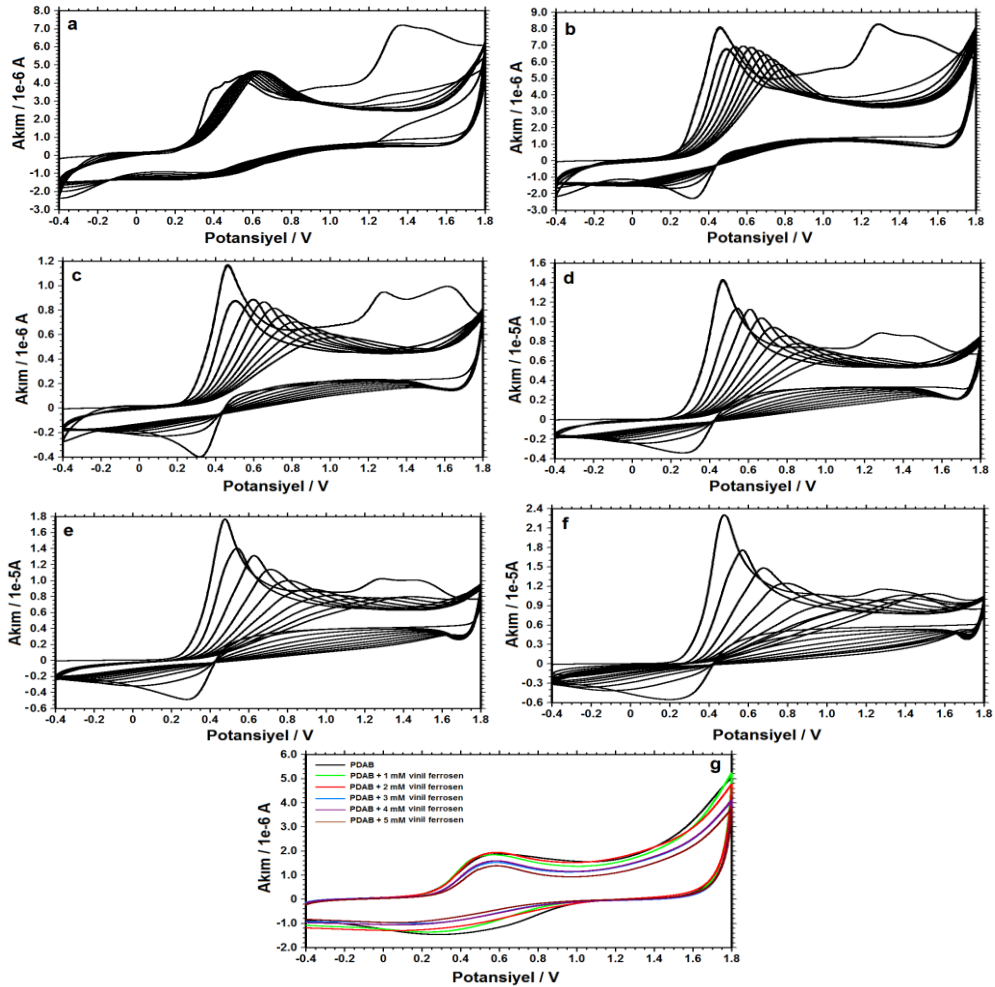
kompozit filmlerin, 0.10 M TBAP içeren asetonitril çözeltisinde (boş çözeltisinde) -0.40 V ile 1.80 V potansiyel aralığında boş çözelti voltamogramları alındı (Şekil 3.81h).



Şekil 3.81. Asetonitril çözeltisinde -0.40 V ile 1.80 V potansiyel aralığında Pt disk elektrot yüzeyinde a) 0.10 M TBAP / 1.0 mM DAB ve farklı miktarlarda b) 1.0 mM c) 2.0 mM d) 3.0 mM e) 4.0 mM f) 5.0 mM g) 10.0 mM ferrosen içeren PDAB filmlerinin biriktirilmesine (20 döngü) ait voltamogramlar h) elde edilen bu filmlerin boş çözelti voltamogramları (vs. Ag/AgCl, v: 100mVs⁻¹).

3.3.1.2. PDAB - Vinilferrosen Kompozit Filmlerin Sentezi

0.10 M TBAP / 1.0 mM DAB ve farklı miktarlarda vinilferrosen (1.0 – 5.0 mM) içeren asetonitril çözeltisinde -0.40 V ile 1.80 V potansiyel aralığında Pt disk elektrot yüzeyinde kahve renkli PDAB - vinilferrosen kompozit filmlerinin biriktirilmesine ait voltamogramlar (Şekil 3.82b-f) ve filmleri karşılaştırmak için 0.10 M TBAP/ 1.0 mM DAB içeren asetonitril çözeltisinde -0.40 V ile 1.80 V potansiyel aralığında Pt disk elektrot yüzeyinde PDAB filmine ait voltamogram (Şekil 3.82a) verilmiştir. Elde edilen kompozit filmlerin, 0.10 M TBAP içeren asetonitril çözeltisinde (boş çözeltisinde) -0.40 V ile 1.80 V potansiyel aralığında boş çözelti voltamogramları alındı (Şekil 3.82g).

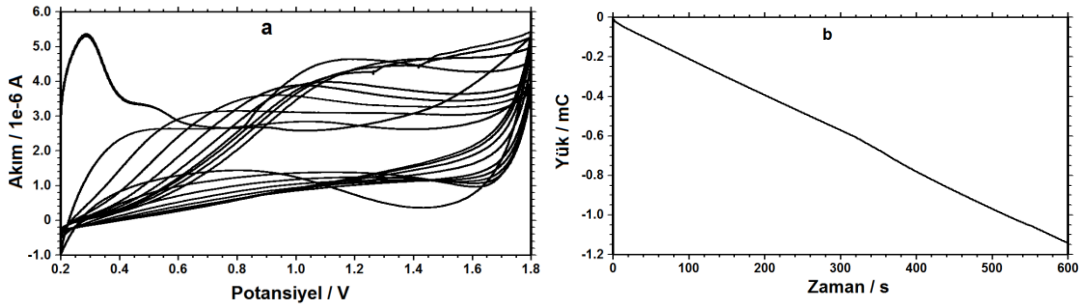


Şekil 3.82. Asetonitril çözeltisinde -0.40 V ile 1.80 V potansiyel aralığında Pt disk elektrot yüzeyinde a) 0.10 M TBAP / 1.0 mM DAB ve farklı miktarlarda b) 1.0 mM c) 2.0 mM d) 3.0 mM e) 4.0 mM f) 5.0 mM vinilferrosen içeren PDAB filmlerinin biriktirilmesine (20 döngü) ait voltamogramlar g) elde edilen bu filmlerin boş çözelti voltamogramları (vs. Ag/AgCl, v: 100mVs⁻¹).

3.3.1.3. PDAB - Polivinilferrosen Kompozit Filmlerin Sentezi

Polivinilferrosen (PVF), polivinilferrosenyum perklorat ($PVF^+ClO_4^-$) içeren PDAB kompozit filmleri aşağıda verildiği şekilde Pt disk elektrot yüzeyine biriktirildi.

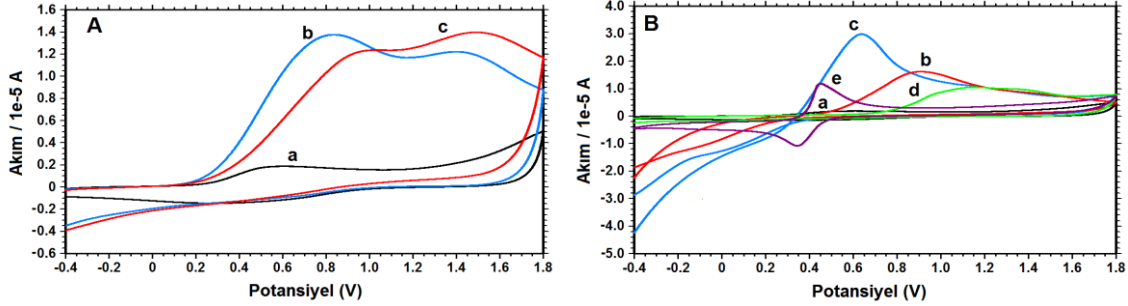
- İlk olarak; 0.10 M TBAP / 1.0 mM DAB / 1.0 mg mL⁻¹ PVF içeren metilenklorür çözeltisinde 0.20 V ile 1.80 V arasında (20 döndü) (Şekil 3.83a) ve aynı çözeltide 0.70 V sabit potansiyelde (Şekil 3.83b) PDAB - $PVF^+ClO_4^-$ kompozit filmleri biriktirildi. Biriktirilen PDAB - $PVF^+ClO_4^-$ kompozit filmleri karşılaştırmak için 0.10 M TBAP içeren asetonitril ve metilenklorür içerisinde boş çözeltileri alındı (Şekil 3.84B(b,c)).



Şekil 3.83. 0.10 M TBAP / 1.0 mM DAB / 1.0 mg mL⁻¹ PVF içeren metilenklorür çözeltisinde PDAB - $PVF^+ClO_4^-$ kompozit filminin biriktirilmesine ait a) 0.20 V ile 1.80 V potansiyel aralığında (20 döngü) elde edilen voltamogram b) 0.70 V potansiyel uygulandığında elde edilen kronoklometrik eğri (vs. Ag/AgCl, v: 100mVs⁻¹).

- 0.10 M TBAP / 1.0 mM DAB içeren asetonitril çözeltisinde -0.40 ile 1.80 V arasında biriktirilen PDAB filmi, metilen klorürde çözülmüş PVF'nin (1.0 mg mL⁻¹) çözeltisine daldırılarak, daldırma-kurutma yöntemi ile PDAB yüzeyine PVF'nin adsorpsiyonu sağlandı. Daha sonra yeni hazırlanmış PDAB filmi yüzeyine, PVF çözeltisi damlatılarak, damlatma –buharlaştırma yöntemi ile PVF tabakası oluşturuldu. 0.10 M TBAP içeren asetonitril çözeltisinde filmlerin boş çözeltileri sırasıyla alındı (Şekil 3.84A (b-c)).
- 0.10 M TBAP / 1.0 mM DAB içeren asetonitril çözeltisinde potansiyostatik yöntemle 600 sn 0.50 V potansiyel uygulayarak kahverenkli PDAB film biriktirildi. Bu film üzerine 0.10 M TBAP ve 1.0 mg mL⁻¹ PVF içeren metilenklorür çözeltisinde yine potansiyostatik yöntemle 600 sn 0.70 V potansiyel uygulayarak PDAB - $PVF^+ClO_4^-$ kompozit film biriktirildi. Ayrıca tersi işlem uygulanarak $PVF^+ClO_4^-$ - PDAB kompozit filmi de biriktirildi. 0.10

M TBAP içeren asetonitril çözeltisinde filmlerin boş çözeltileri sırasıyla alındı (Şekil 3.84B (d,e)).



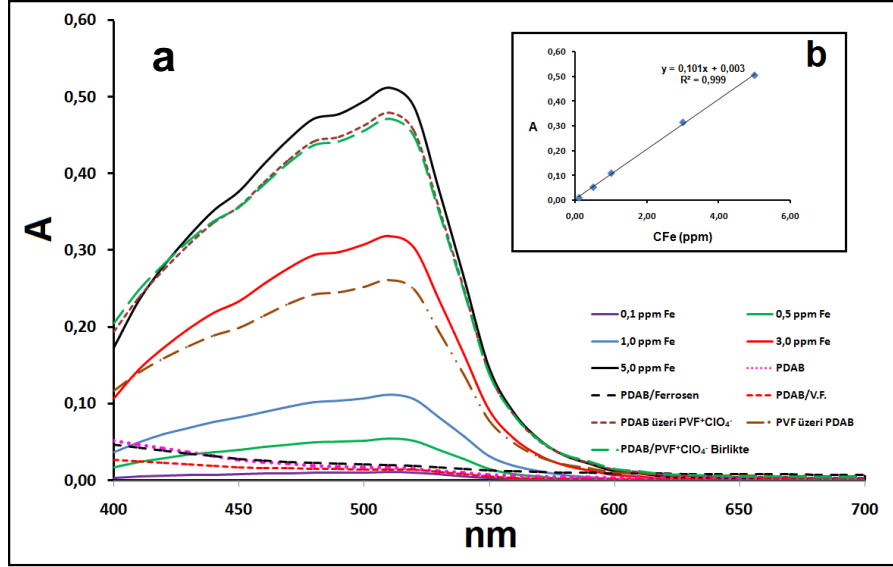
Şekil 3.84. A) a) PDAB b) daldırma –kurutma yöntemi ile elde edilen PDAB – PVF c) damlatma buharlaştırma yöntemi ile elde edilen PDAB – PVF B) a) PDAB, aynı polimerizasyon çözeltileri kullanılarak b) potansiyodinamik (0.20 V ile 1.80 V) c) potansiyostatik (0.70 V) yöntemle biriktirilen PDAB - PVF⁺ClO₄⁻, ayrı polimerizasyon çözeltileri kullanılarak tabaka tabaka d) PDAB - PVF⁺ClO₄⁻ e) PVF⁺ClO₄⁻ - PDAB filmlerin, 0.10 M TBAP içeren polimerizasyon çözelti ortamlarındaki boş çözelti voltamogramları.

3.3.2. Ferrosen Türevleri İçeren PDAB Kompozit Filmlerinin Karakterizasyonu

Ferrosen türleri içeren kompozit filmler, gözeneklerinde bulunan ya da adsorblanan monomerleri, oligomerik türleri, çözünebilir düşük molekül ağırlıklı polimer ve elektroliti uzaklaştırmak için asetonitril veya metilen klorür çözeltisinde bekletildi ve vakumda kurutuldu.

3.3.2.1. UV-vis Yöntemi ile Kompozit Filmlerdeki Demirin Tayini

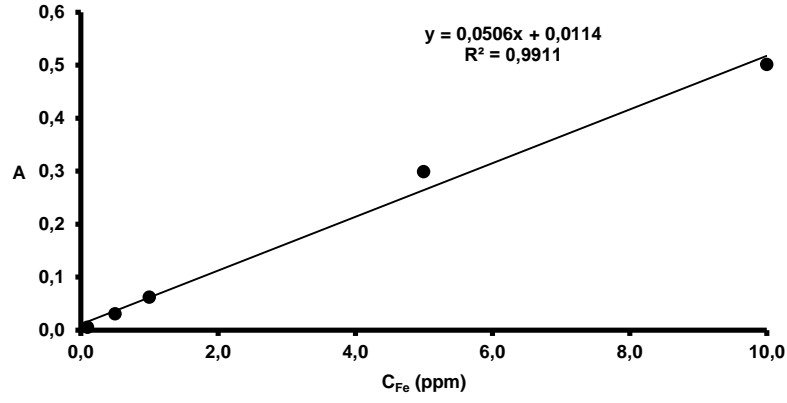
Bölüm 2.2.6 da “UV-Vis ve FT-IR spektrumları, AAS, SEM, EDS ölçümü için polimer örneklerin hazırlanması” konu başlığı altında anlatıldığı şekilde filmlerin çözeltileri hazırlandı. Standart Fe²⁺ çözeltilerinin 1,10 fenantrolin ile oluşturulan kompleksine ait spektrumlar ve 510 nm deki Fe²⁺ -1,10 fenatrolin kompleksine ait kalibrasyon grafiği Şekil 3.85b’de verildi. PDAB filminin ve ferrosen türleri içeren kompozit filmlerin nitrik asitte parçalanması ile elde edilen Fe²⁺ çözeltilerinin 1,10 fenantrolin ile oluşturdukları komplekse ait spektrumları ve standart çözeltilerdeki Fe²⁺’nin 1,10 fenantrolin komplekslerine ait spektrumların karşılaştırılması Şekil 3.85a’da gösterildi.



Şekil 3.85. a) Standart Fe²⁺ çözeltilerinin, PDAB, PDAB - Ferrosen, PDAB - Vinilferrosen, farklı polimerizasyon çözeltileri kullanılarak tabakalar halinde PDAB - PVF⁺ClO₄⁻, PVF⁺ClO₄⁻ - PDAB ve aynı polimerizasyon çözeltisi kullanılarak biriktirilen PDAB - PVF⁺ClO₄⁻ kompozit filmlerinin UV-vis spektrumları b) 510 nm'deki standart Fe²⁺ çözeltilerinin kalibrasyon grafiği.

3.3.2.2. Atomik Absorpsiyon Spektroskopi Yöntemi ile Kompozit Filmlerdeki Demirin Tayini

Atomik Absorpsiyon Spektroskopi (AAS) ölçümleri için; PDAB, PDAB - ferrosen, PDAB - vinilferrosen, farklı polimerizasyon çözeltilerinde potansiyostatik yöntemle tabaka tabaka PDAB - PVF⁺ClO₄⁻, PVF⁺ClO₄⁻ - PDAB ve aynı polimerizasyon çözeltilerinde potansiyodinamik yöntemle PDAB - PVF⁺ClO₄⁻ filmleri Pt levha üzerine biriktirildi. Biriktirilen filmler analitik terazide tartıldı ve porselen kroze konuldu. Bölüm 2.2.6 da “UV-Vis ve FT-IR spektrumları, AAS, SEM, EDS ölçümü için polimer örneklerin hazırlanması” konu başlığı altında anlatılan şekilde filmlerin çözeltileri hazırlandı. Standart Fe çözeltileri kullanılarak kalibrasyon grafiği oluşturuldu (Şekil 3.86) ve filmlerin demir içerikleri AAS yardımıyla belirlendi (Tablo 3.18). Tablo 3.18'e göre aynı polimerizasyon çözeltisinde potansiyodinamik yöntemle biriktirilen PDAB - PVF⁺ClO₄⁻ kompozit filmin en fazla demir içerdiği bulundu.



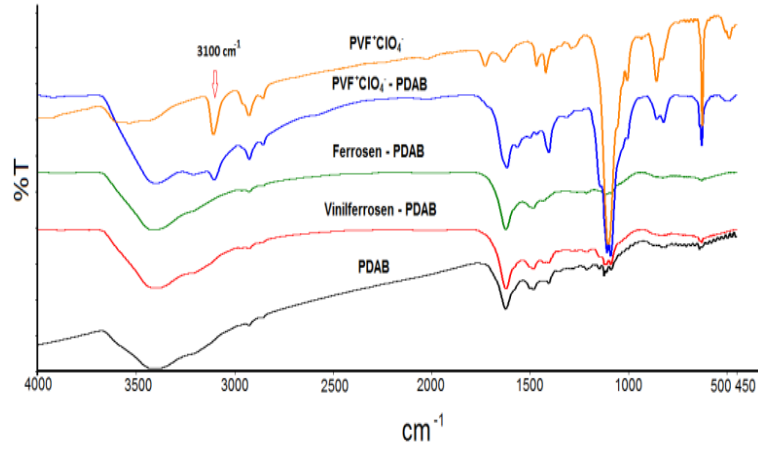
Şekil 3.86. Demir standart çözeltileri kullanılarak elde edilen kalibrasyon grafiği

Tablo 3.18. Ferrosen türleri içeren PDAB kompozitlerindeki demirin AAS yöntemi ile elde edilen sonuçlar

Numune	C _{Fe} (ppm)	% Fe
PDAB	0.00	-
PDAB - Ferrosen	0.081	% 0.046
PDAB - Vinil Ferrosen	0.102	% 0.058
Farklı polimerizasyon çözeltilerinde potansiyostatik yöntemle tabaka tabaka biriktirilen: PDAB - PVF ⁺ ClO ₄ ⁻ filminde	4.906	% 2.787
Farklı polimerizasyon çözeltilerinde potansiyostatik yöntemle tabaka tabaka biriktirilen: PVF ⁺ ClO ₄ ⁻ - PDAB filmindeki Fe miktarı	2.123	% 1.206
Aynı polimerizasyon çözeltilerinde potansiyodinamik yöntemle biriktirilen PDAB - PVF ⁺ ClO ₄ ⁻ filmindeki Fe miktarı	5.250	% 2.983

3.3.2.3. FT-IR Spektrumları

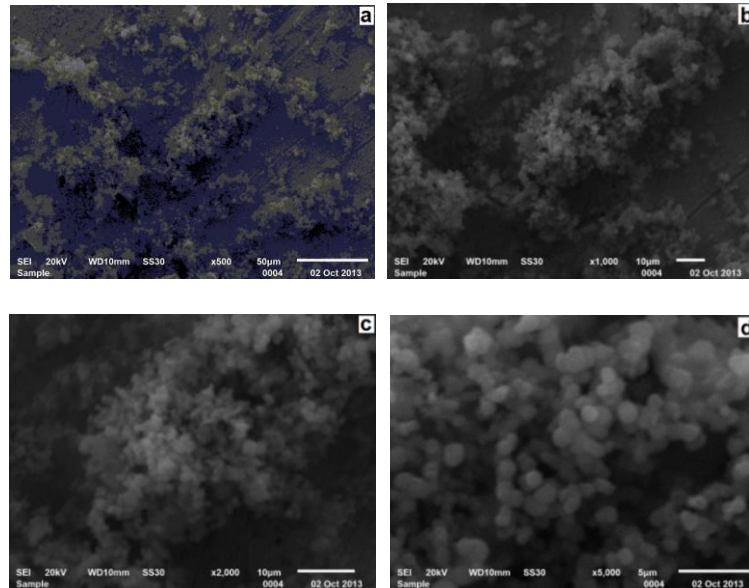
Kompozit filmler, KBr ile pellet haline getirilerek FT-IR spektrumları alındı (Şekil 3.87). Buna göre PDAB - ferrosen, PDAB - vinilferrosen kompozit filmlerinin spektrumlarının birbirine benzediği, PDAB - PVF⁺ClO₄⁻ kompozit filminin spektrumunda; PVF⁺ClO₄⁻'a ait 3100 cm⁻¹'deki absorpsiyon pikinin kompozit filmin spektrumunda da gözlenmesi PDAB - PVF⁺ClO₄⁻ kompozitinin Pt elektrot yüzeyinde oluşturulduğunun kanıtıdır (Şekil 3.87).



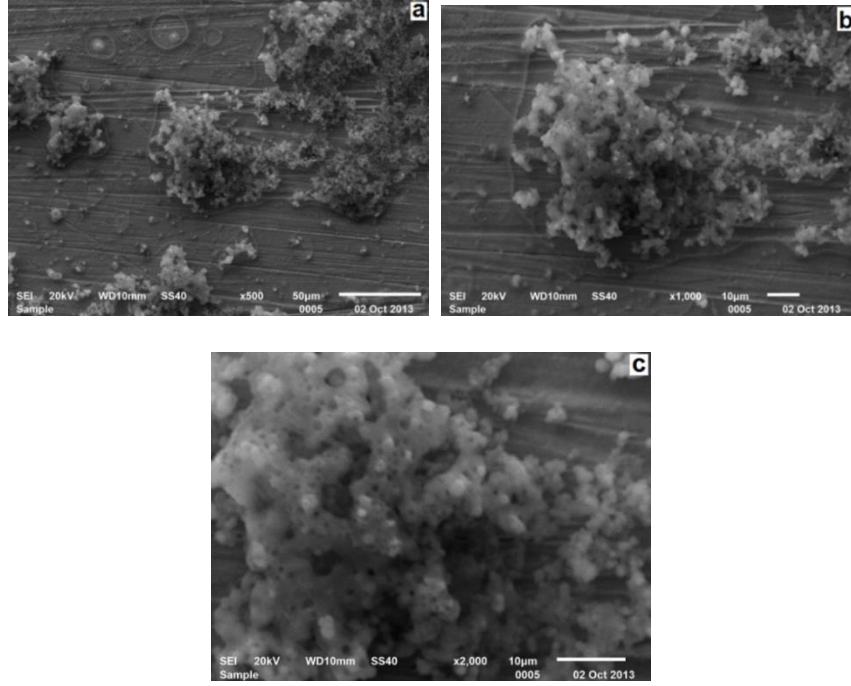
Şekil 3.87. Ferrosen, vinilferrosen ve $PVF^+ClO_4^-$ içeren PDAB kompozit filmlerinin FT-IR spektrumları

3.3.2.4. SEM ve EDS Spektrumları

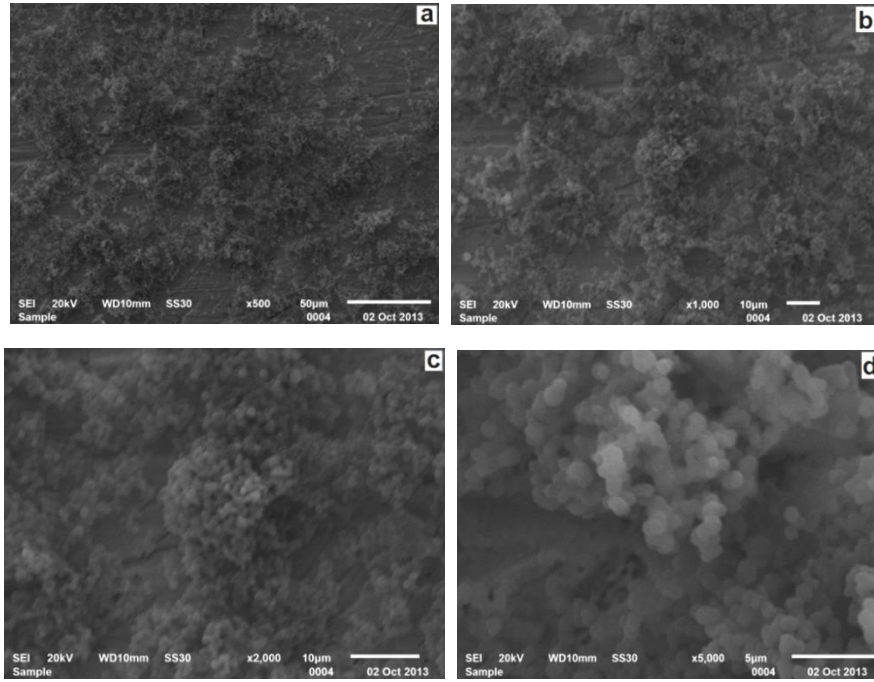
Hazırlanan PDAB - ferrosen-, PDAB - vinilferrosen, daldırma kurutma ve damlatma buharlaştırma yöntemi ile hazırlanan PDAB-PVF, farklı polimerizasyon çözeltilerinde tabaka tabaka ve metilen klorür polimerizasyon çözeltisi kullanılarak aynı anda biriktirilen $PVF^+ClO_4^-$ - PDAB, ve PDAB - $PVF^+ClO_4^-$ kompozit filmlerinin yüzey morfolojilerini belirlemek amacıyla 500 - 5000 kat aralığında büyütülerek alınan SEM görüntüleri Şekil 3.88 -95' da verildi.



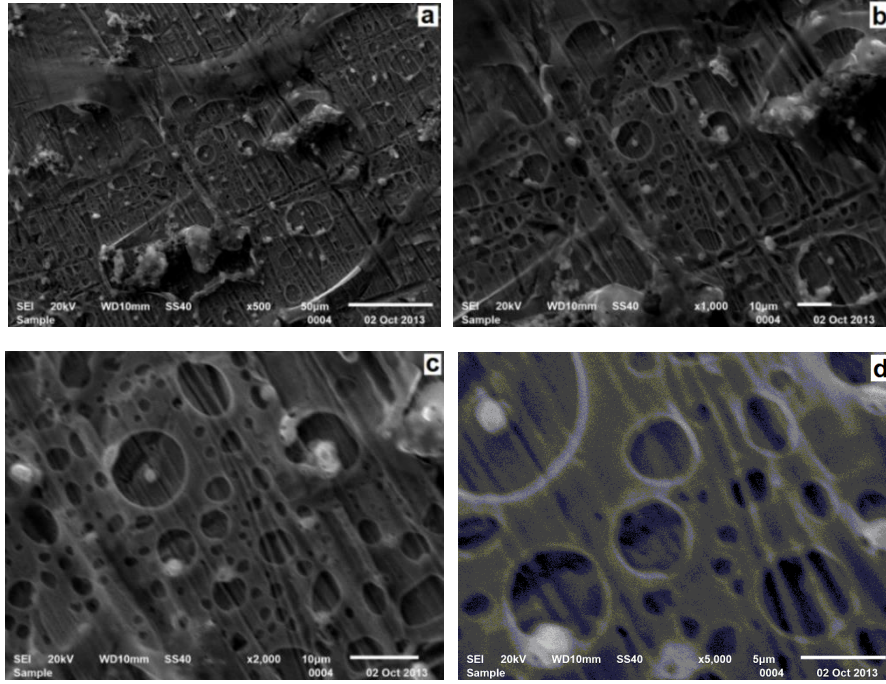
Şekil 3.88. 0.10 M TBAP, 20.0 mM DAB ve 3.0 mM ferrosen içeren asetonitril çözeltisinde potansiyodinamik yöntemle (-0.40 V ile 1.80 V) Pt levha elektrot yüzeyine kaplanmış PDAB-ferrosen kompozit filminin a) 500 b) 1000 c) 2000 d) 5000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri.



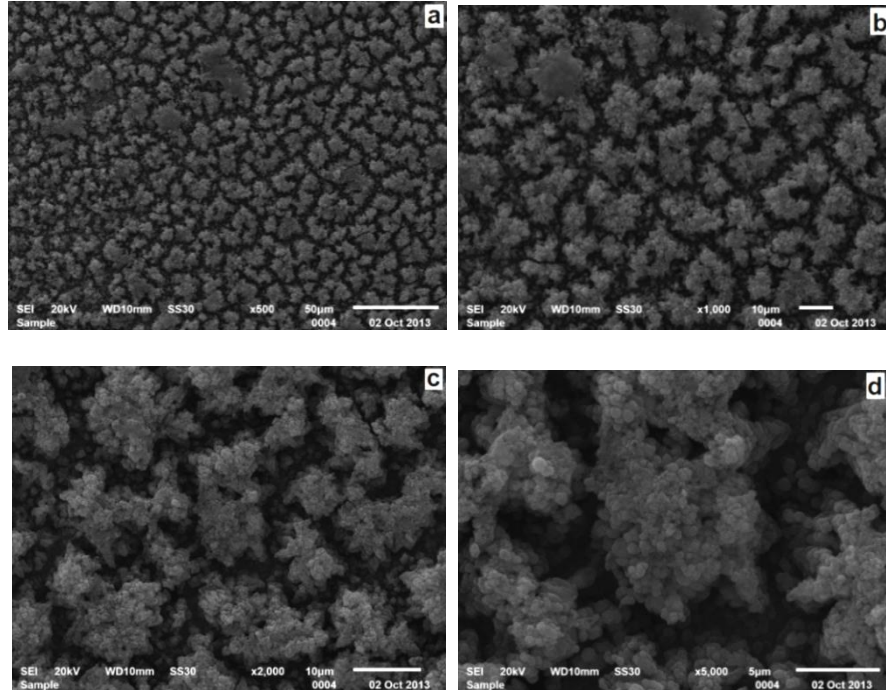
Şekil 3.89. 0.10 M TBAP, 20.0 mM DAB ve 2.0 mM vinil ferrosen içeren asetonitril çözeltisinde potansiyodinamik yöntemle (-0.40 V ile 1.80 V) Pt levha elektrot yüzeyine kaplanmış PDAB –vinilferrosen kompozit filminin a) 500 b) 1000 c) 2000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri.



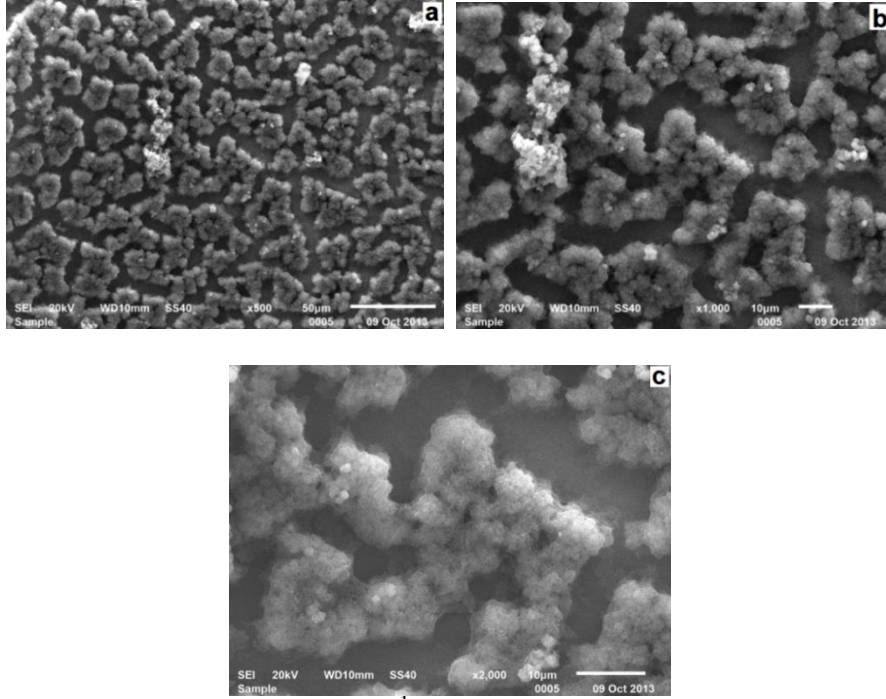
Şekil 3.90. 0.10 M TBAP / 20.0 mM DAB içeren asetonitril çözeltisinde potansiyodinamik yöntemle (-0.40 V ile 1.80 V) biriktirilen PDAB filmi, 1.0 mg mL⁻¹ PVF içeren çözeltiliye daldırma-kurutma yöntemi ile daldırılarak üzerine PVF biriktirilmiş PDAB - PVF filmin a) 500 b) 1000 c) 2000 d) 5000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri



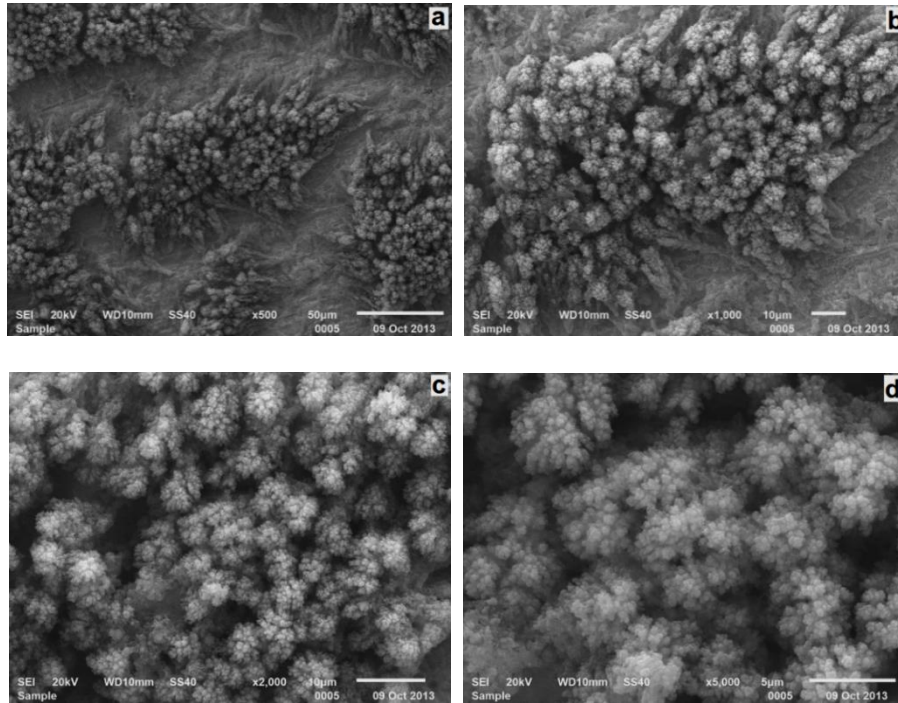
Şekil 3.91. 0.10 M TBAP / 20.0 mM DAB içeren asetonitril çözeltisinde potansiyodinamik yöntemle (-0.40 V ile 1.80 V) biriktirilen PDAB filmi üzerine, 1.0 mg mL^{-1} PVF çözeltisi kullanılarak damlatma –buharlaştırma yöntemi ile elde edilen PDAB - PVF filmin a) 500 b) 1000 c) 2000 d) 5000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri



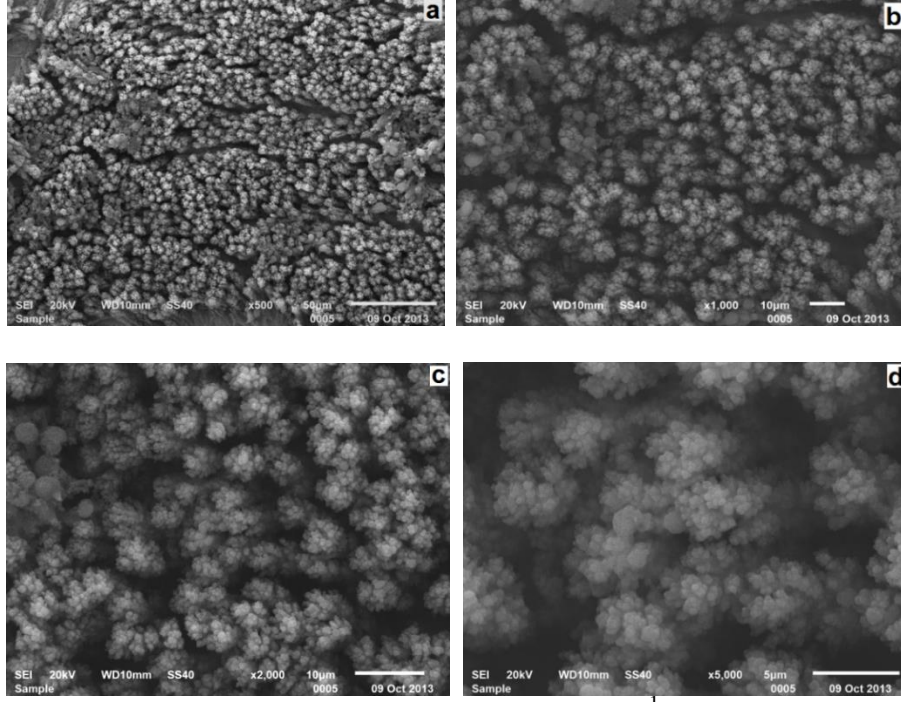
Şekil 3.92. 0.10 M TBAP / 20.0 mM DAB / asetonitril ve 0.10 M TBAP / 1.0 mg mL^{-1} PVF / metilen klorür çözeltilerinde potansiyostatik yöntemle önce PDAB (0.50 V'da) ve üzerine $\text{PVF}^+\text{ClO}_4^-$ (0.70 V da) biriktirilen PDAB - $\text{PVF}^+\text{ClO}_4^-$ kompozit filmin a) 500 b) 1000 c) 2000 d) 5000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri.



Şekil 3.93. 0.10 M TBAP / 1.0 mg mL⁻¹ PVF içeren metilen klorür ve 0.10 M TBAP / 20 mM DAB içeren asetonitril çözeltilerinde potansiyostatik yöntemle önce PVF⁺ClO₄⁻ filmi (0.70 V da) üzerine PDAB (0.50 V da) biriktirilerek elde edilen PVF⁺ClO₄⁻ - PDAB kompozit filmin a) 500 b) 1000 c) 2000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri.

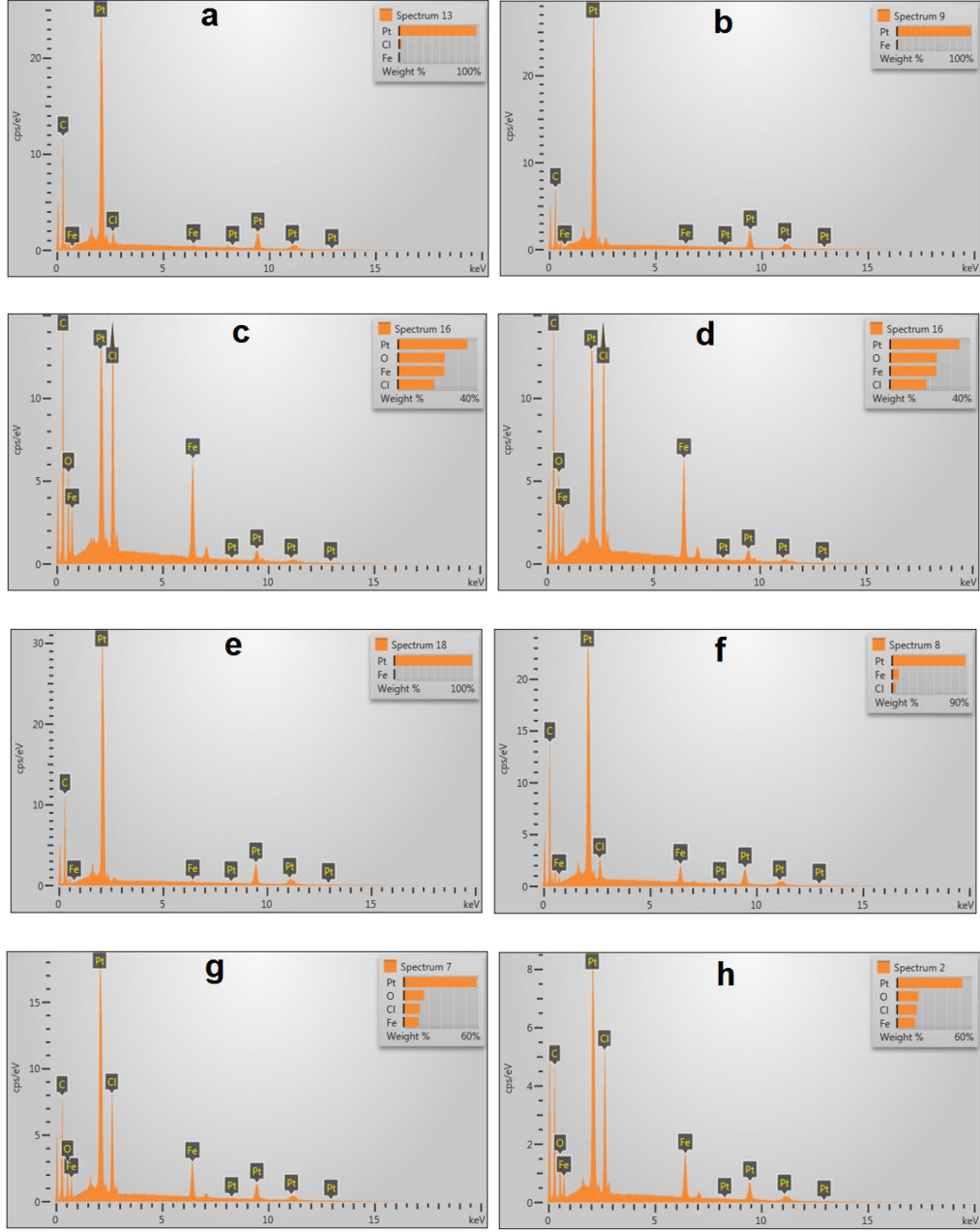


Şekil 3.94. 0.10 M TBAP / 1.0 mM DAB / 1.0 mg mL⁻¹ PVF içeren metilen klorür çözeltilerinde potansiyodinamik yöntemle (0.20 V ile 1.80 V) biriktirilen PDAB - PVF⁺ClO₄⁻ kompozit filmin a) 500 b) 1000 c) 2000 d) 5000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri.

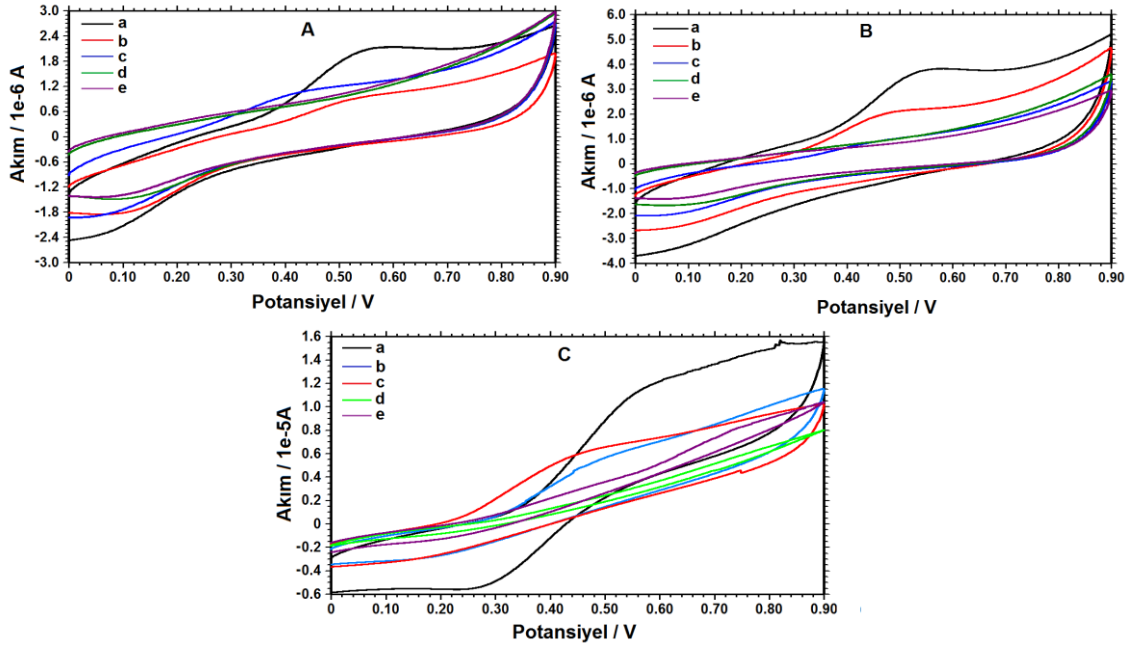


Şekil 3.95. 0.10 M TBAP / 1.0 mM DAB / 1.0 mg mL⁻¹ PVF içeren metilen klorür çözeltisinde potansiyostatik yöntemle (0.70 V) biriktirilen PDAB - PVF⁺ClO₄⁻ kompozit filmin a) 500 b) 1000 c) 2000 d) 5000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri.

Bu filmlerinin SEM görüntüleri alındıktan sonra kimyasal kompozisyonunu belirlemek için EDS spektrumları da kaydedildi (Şekil 3.96a-h).

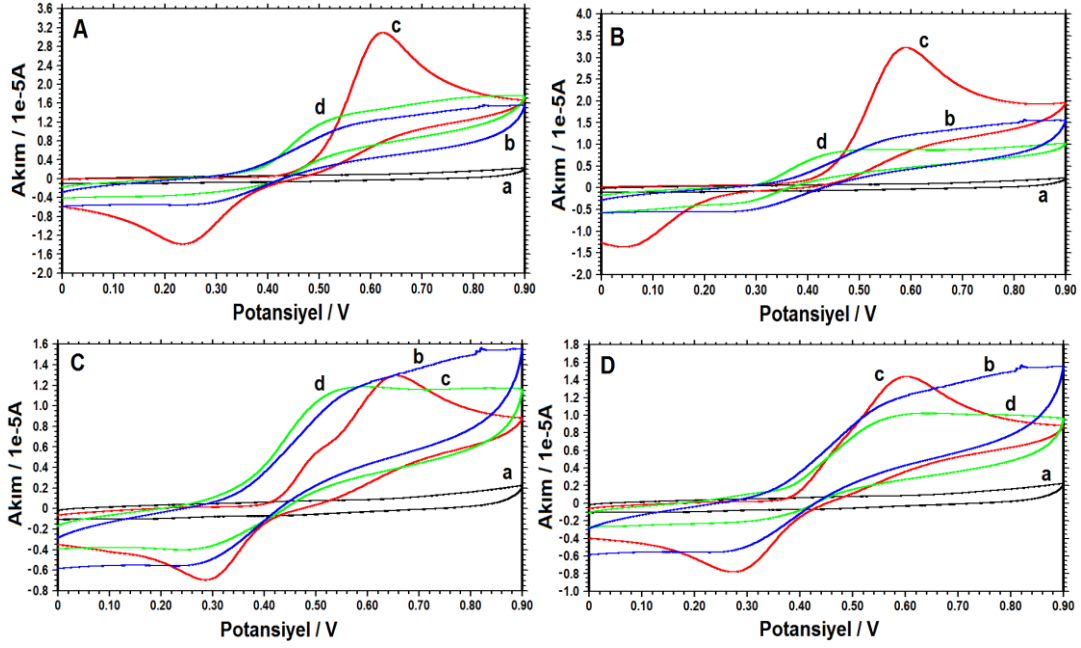


Şekil 3.96. a) PDAB-ferrosen, b) PDAB-vinilferrosen, c) PVF çözeltisine daldırılan PDAB filmin d) PDAB filmi üzerine PVF çözeltisi damlatılan filmin, farklı polimerizasyon çözeltilerinde potansiyostatik yöntemle e) PDAB - $PVF^+ClO_4^-$ ve f) $PVF^+ClO_4^-$ - PDAB kompozit filmlerinin, aynı polimerizasyon çözeltilerinde g) potansiyodinamik yöntemle PDAB - $PVF^+ClO_4^-$ h) potansiyostatik yöntemle PDAB - $PVF^+ClO_4^-$ kompozit filmlerin EDS spektrumları



Şekil 3.97. A) PDAB - ferrosen B) PDAB – vinilferrosen C) PDAB - $PVF^+ClO_4^-$ kompozit filmlerinin a) pH 2.0 b) pH 3.0 c) pH 4.0 d) pH 5.0 ve e) pH 6.5 $NaHSO_4 / Na_2SO_4$ çözeltilerdeki voltamogramları (DKE, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).

Şekil 3.97'ye göre kompozit filmlerinin elektroaktivitesinin daha iyi olduğu pH değeri 2.0 olarak belirlendi. Bu nedenle bundan sonraki sulu ortam çalışmalarında pH 2.0 çözeltisi kullanılmıştır. Bazı fenolik ve katekolamin bileşiklerinin amperometrik tayinlerinde, kompozit filmler arasında boş çözeltilerine bakılarak en elektroaktif film olan PDAB - $PVF^+ClO_4^-$ kompozit filmi kullanılmıştır. Bunun için PDAB - $PVF^+ClO_4^-$ kompozit filminin fenolik bileşik ve katekolamin türleri ile etkileşimi Şekil 3.98'de verilmiştir.

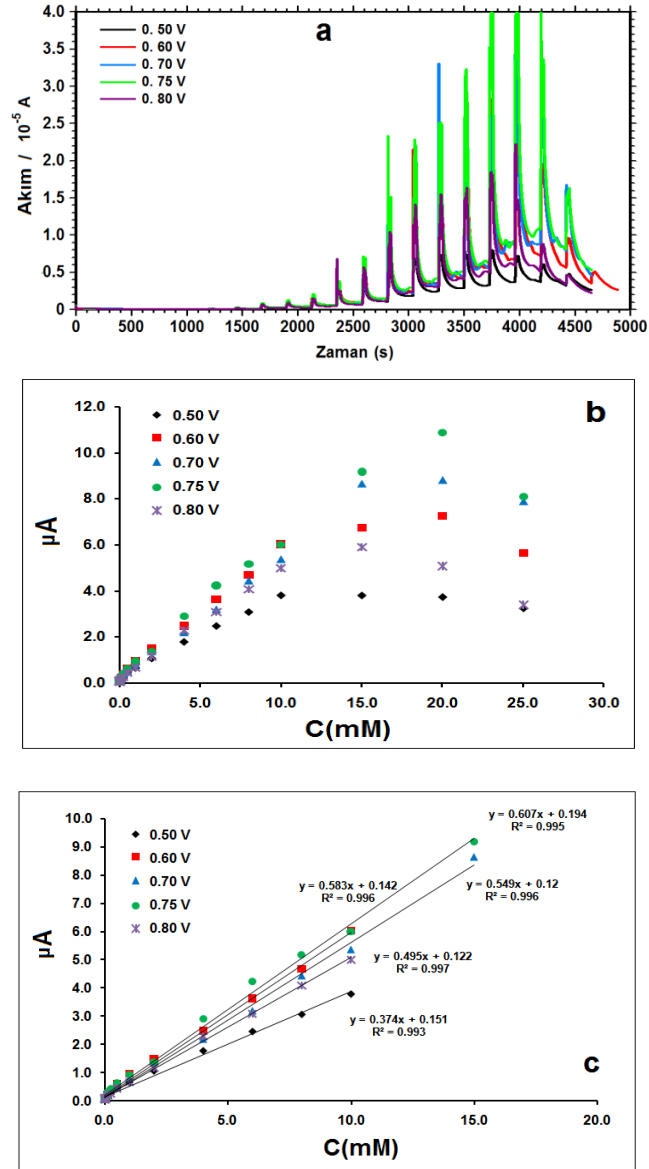


Şekil 3.98. NaHSO₄ / Na₂SO₄ (pH 2.0) ortamında a) kaplanmamış Pt disk elektrot; b) PDAB - PVF⁺ClO₄⁻ filminin; 5.0 mM A) katekol B) hidrokinon C) epinefrin D) dopamin içeren c) Pt disk elektrot d) PDAB - PVF⁺ClO₄⁻ filmi üzerinden dönüşümlü voltamogramları (DKE, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).

3.3.3. PDAB - PVF⁺ClO₄⁻ Modifiye Elektrot ile Bazı Fenolik Bileşik ve Katekolamin Türlerinin Tayini

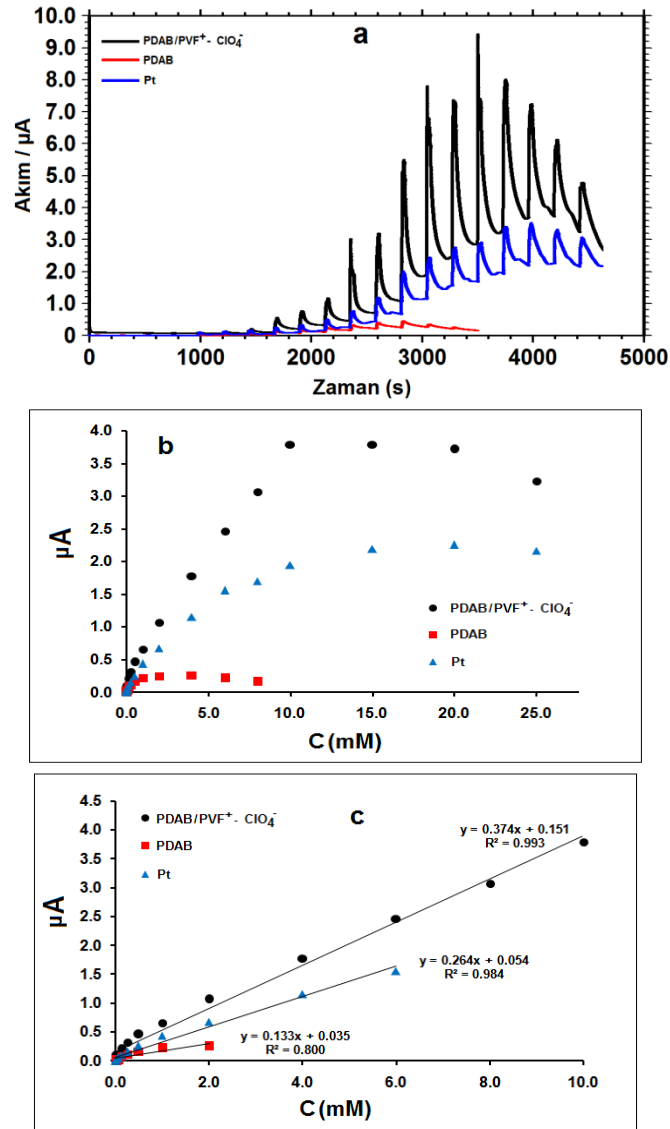
3.3.3.1. Katekol Tayini

PDAB - PVF⁺ClO₄⁻ kompozit filmi üzerinden amperometrik I-t yöntemi ile 0.50 ile 0.80 V potansiyel aralığında pH 2.0 ortamına 9.77×10^{-4} mM derişimden başlayan katekol ilavesi ile elde edilen amperometrik I-t eğrileri (Şekil 3.99a); amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin katekol derişimine karşı grafikleri (Şekil 3.99b); doğrusal çalışma aralıkları (Şekil 3.99c) gösterilmiştir.



Şekil 3.99. PDAB - PVF⁺ClO₄⁻ filmi üzerinden a) elde edilen amperometrik I-t eğrileri b) amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin katekol derişimine göre değişimi c) doğrusal çalışma aralıklarında oluşturulan kalibrasyon grafikleri (vs DKE).

0.50'Vda PDAB - PVF⁺ClO₄⁻ filmleri ile elde edilen sonuçlar, PDAB ile modifiye edilmiş ve kaplanmamış Pt elektrot ile karşılaştırıldı. Amperometrik I-t eğrileri (Şekil 3.100a); amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin katekol derişimine karşı grafikleri (Şekil 3.100b); doğrusal çalışma aralıkları (Şekil 3.100c) gösterilmiştir. Doğrusal aralıkta elde edilen kalibrasyon grafiklerin; gözlenebilme sınırı (LOD), alt tayin sınırı (LOQ), doğrusal çalışma aralığı, doğrunun denklemi, regresyon katsayısı (R²) değerleri Tablo 3.19'da gösterilmiştir.



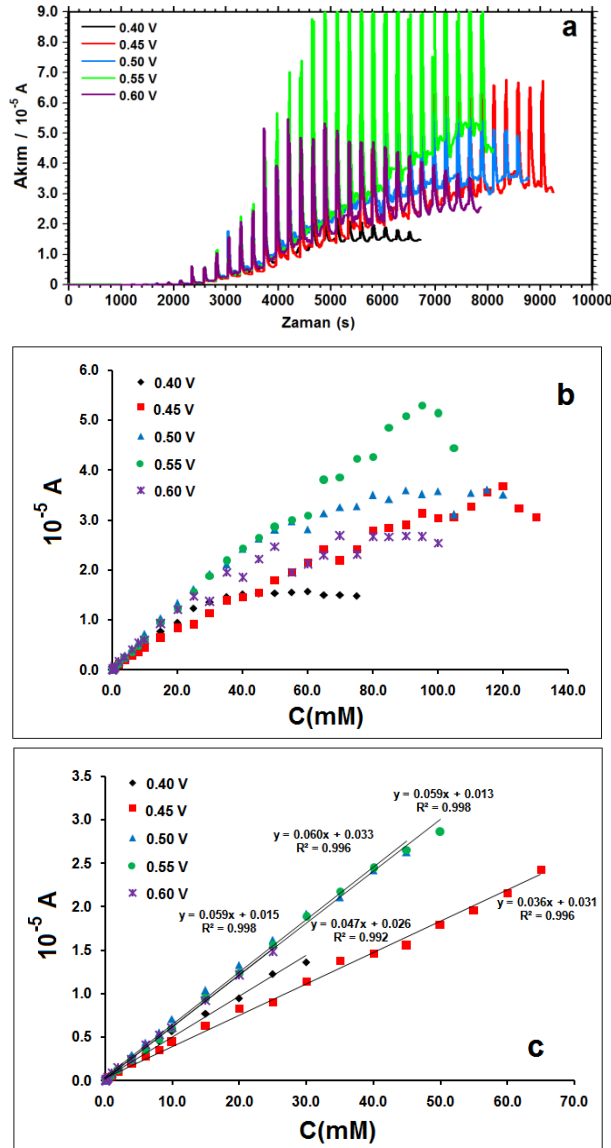
Şekil 3.100. PDAB, PDAB - PVF⁺ClO₄⁻ filmleri ve kaplanmamış Pt üzerinden 9.77×10^{-4} mM başlayan katekol içeren çözeltilerden 0.50 V'da a) elde edilen amperometrik I-t eğrileri b) Amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin katekol derişimine göre değişimi c) Doğrusal çalışma aralıklarında oluşturulan kalibrasyon grafikleri (vs DKE).

Tablo 3.19. PDAB, PDAB - PVF⁺ClO₄⁻ filmleri ve kaplanmamış Pt elektrot üzerinden katekol tayini için analitik veriler

Uygulanan Potansiyel (V)	Elektrot	Gözlenebilir sınırlar (LOD), mM	Alt Tayin Sınırı (LOQ), mM	Doğrusal Çalışma Aralığı (mM)	Doğrunun Denklemi	R ²
0.50	PDAB-PVF ⁺ ClO ₄ ⁻	1.563×10^{-4}	5.210×10^{-4}	$5.210 \times 10^{-4} - 10.0$	$y = 0.374x + 0.151$	0.993
	PDAB	7.724×10^{-4}	2.575×10^{-3}	$2.575 \times 10^{-3} - 2.0$	$y = 0.133x + 0.035$	0.800
	Pt	1.964×10^{-4}	6.549×10^{-4}	$6.549 \times 10^{-4} - 6.0$	$y = 0.264x + 0.054$	0.984

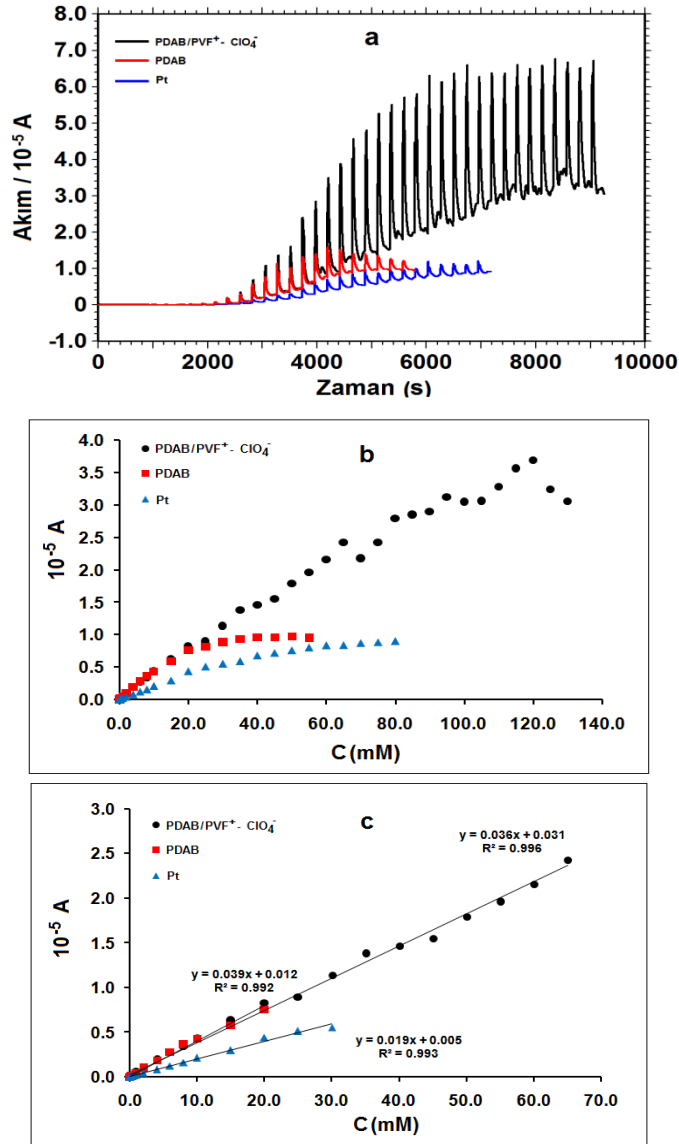
3.3.3.2. Hidrokinon Tayini

PDAB - PVF⁺ClO₄⁻ kompozit filmi üzerinden amperometrik I-t yöntemi ile 0.40 ile 0.60 V potansiyel aralığında pH 2.0 ortamına 9.77x10⁻⁴ mM derişimden başlayan hidrokinon ilavesi ile elde edilen amperometrik I-t eğrileri (Şekil 3.101a); amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin hidrokinon derişimine karşı grafikleri (Şekil 3.101b); doğrusal çalışma aralıkları (Şekil 3.101c) gösterilmiştir.



Şekil 3.101. PDAB - PVF⁺ClO₄⁻ filmi üzerinden a) elde edilen amperometrik I-t eğrileri b) amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin hidrokinon derişimine göre değişimi c) doğrusal çalışma aralıklarında oluşturulan kalibrasyon grafikleri (vs DKE).

0.45 V'da PDAB - $\text{PVF}^+\text{ClO}_4^-$ filmleri ile elde edilen sonuçlar PDAB ile modifiye edilmiş ve kaplanmamış Pt elektrot ile karşılaştırıldı. Amperometrik I-t eğrileri (Şekil 3.102a); amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin hidrokinnon derişimine karşı grafikleri (Şekil 3.102b); doğrusal çalışma aralıkları (Şekil 3.102c) gösterilmiştir. Doğrusal aralıkta elde edilen kalibrasyon grafiklerin; gözlenebilme sınırı (LOD), alt tayin sınırı (LOQ), doğrusal çalışma aralığı, doğrunun denklemi, regresyon katsayısı (R^2) değerleri Tablo 3.20'de gösterilmiştir.



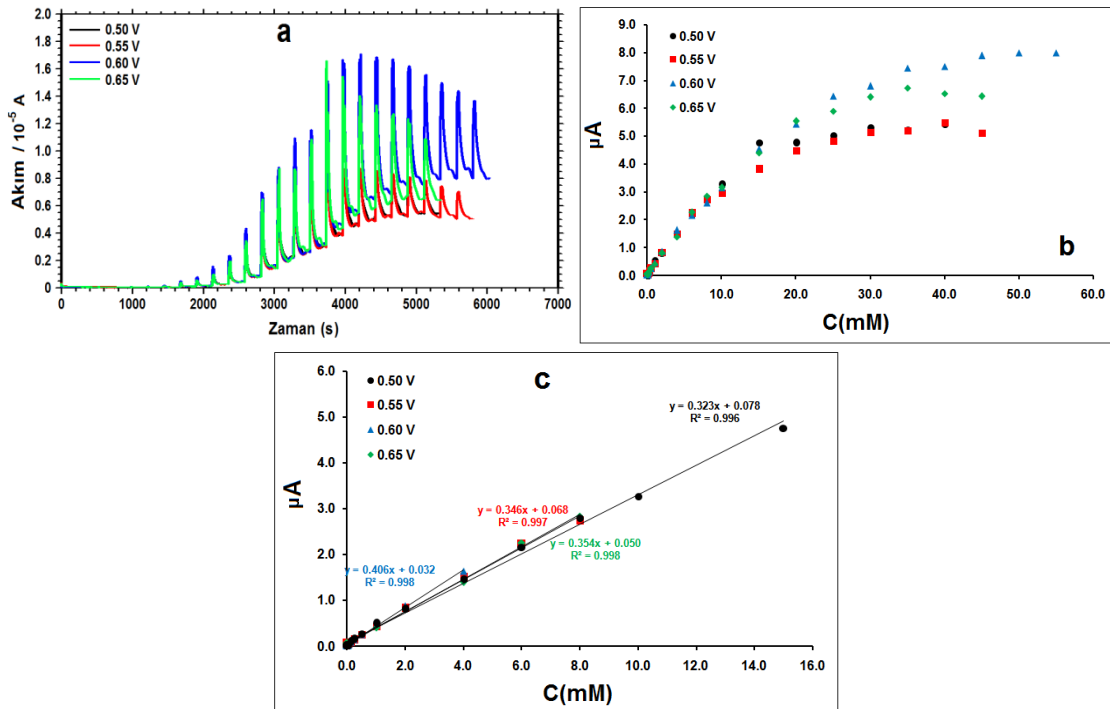
Şekil 3.102. PDAB, PDAB - $\text{PVF}^+\text{ClO}_4^-$ filmleri ve kaplanmamış Pt üzerinden 9.77×10^{-4} mM başlayan hidrokinnon içeren çözülden 0.45 V'da a) elde edilen amperometrik I-t eğrileri b) amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin hidrokinnon derişimine göre değişimi c) doğrusal çalışma aralıklarında oluşturulan kalibrasyon grafikleri (vs DKE).

Tablo 3.20. PDAB, PDAB - PVF⁺ClO₄⁻ filmleri ve kaplanmamış Pt elektrot üzerinden hidrokinon tayini için analitik veriler

Uygulanan Potansiyel (V)	Elektrot	Gözlenebilirlik sınırı (LOD), mM	Alt Tayin Sınırı (LOQ), mM	Doğrusal Çalışma Aralığı (mM)	Doğrunun Denklemi	R ²
0.45	PDAB-PVF ⁺ ClO ₄ ⁻	7.469x10 ⁻⁵	2.489x10 ⁻⁴	2.469x10 ⁻⁴ – 65.0	y = 0.036x + 0.031	0.996
	PDAB	1.890x10 ⁻⁴	6.310x10 ⁻⁴	6.310x10 ⁻⁴ – 20.0	y = 0.039x + 0.012	0.992
	Pt	4.810x10 ⁻³	1.601x10 ⁻²	1.601x10 ⁻² – 30.0	y = 0.019x + 0.005	0.993

3.3.3.3. Dopamin Tayini

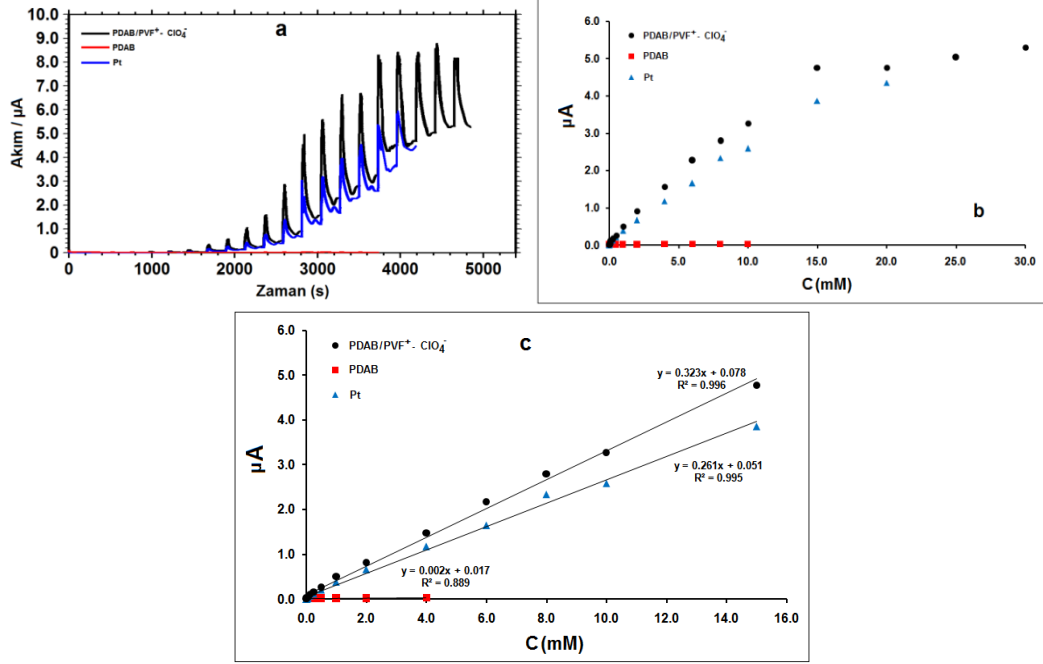
PDAB - PVF⁺ClO₄⁻ kompozit filmi üzerinden amperometrik I-t yöntemi ile 0.55 ile 0.65 V potansiyel aralığında pH 2.0 ortamına 9.77x10⁻⁴ mM derişimden başlayan dopamin ilavesi ile elde edilen amperometrik I-t eğrileri (Şekil 3.103a); amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin dopamin derişimine karşı grafikleri (Şekil 3.103b); doğrusal çalışma aralıkları (Şekil 3.103c) gösterilmiştir.



Şekil 3.103. PDAB - PVF⁺ClO₄⁻ filmi üzerinden a) elde edilen amperometrik I-t eğrileri b) amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin dopamin derişimine göre değişimi c) doğrusal çalışma aralıklarında oluşturulan kalibrasyon grafikleri (vs DKE).

0.50 V'da PDAB - PVF⁺ClO₄⁻ filmleri ile elde edilen sonuçlar PDAB ile modifiye edilmiş ve kaplanmamış Pt elektrot ile karşılaştırıldı ve a) amperometrik I-t eğrileri (Şekil 3.104a); amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin

dopamin derişimine karşı grafikleri (Şekil 3.104b); doğrusal çalışma aralıkları (Şekil 3.104c) gösterilmiştir. Doğrusal aralıkta elde edilen kalibrasyon grafiklerin; gözlenebilme sınırı (LOD), alt tayin sınırı (LOQ), doğrusal çalışma aralığı, doğrunun denklemi, regresyon katsayısı (R^2) değerleri Tablo 3.21’de gösterilmiştir.



Şekil 3.104. PDAB, PDAB-PVF⁺ClO₄⁻ filmleri ve kaplanmamış Pt üzerinden 9.77×10^{-4} mM – 30.0 mM dopamin içeren çözeltilerden 0.50 V’da a) elde edilen amperometrik I-t eğrileri b) Amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin dopamin derişimine göre değişimi c) Doğrusal çalışma aralıklarında oluşturulan kalibrasyon grafikleri (vs DKE).

Tablo 3.21. PDAB, PDAB - PVF⁺ClO₄⁻ filmleri ve kaplanmamış Pt üzerinden dopamin tayini için analitik veriler

Uygulanan Potansiyel (V)	Elektrot	Gözlenebilme sınırı (LOD), mM	Alt Tayin Sınırı (LOQ), mM	Doğrusal Çalışma Aralığı (mM)	Doğrunun Denklemi	R ²
0.50	PDAB-PVF ⁺ ClO ₄ ⁻	1.126×10^{-5}	3.752×10^{-5}	$3.752 \times 10^{-5} - 15.0$	$y = 0.323x + 0.078$	0.996
	PDAB	1.668×10^{-3}	5.560×10^{-3}	$5.560 \times 10^{-3} - 4.0$	$y = 0.002x + 0.017$	0.889
	Pt	1.198×10^{-4}	3.995×10^{-4}	$3.995 \times 10^{-4} - 15.0$	$y = 0.261x + 0.051$	0.995

4. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında;

- Metilenklorür ve asetonitril ortamlarında PDAB homopolimeri; P3MT ile PANI içeren PDAB kopolimerleri; ferrosen, vinilferrosen ve polivinilferrosen içeren PDAB kompozit filmleri hem tabaka tabaka hem de aynı anda Pt disk elektrot üzerine potansiyodinamik ve potansiyostatik yöntemlerle sentezleri ilk kez gerçekleştirildi.

- PDAB homopolimerinin sentezi için optimum koşullar şu şekilde belirlendi. 0.10 M TBAP, 20.0 mM DAB içeren asetonitril çözeltisinde potansiyodinamik olarak 1.80 V ile -0.40 V, -0.20 V, 0.0 V, 0.20 V arasında 30 döngü alınarak ve potansiyostatik olarak 0.30 V, 0.40 V, 0.50 V, 0.60 V, 0.70 V, 0.80 V potansiyellerde 4.0×10^{-3} C'luk yük sayılarak biriktirildi. Pt disk elektrot üzerine ince bir film tabakası halinde 20.0 mM DAB içeren polimerizasyon çözeltilerinde potansiyodinamik yöntemle ve potansiyostatik yöntemlerle biriktirilmiş PDAB kahverenkli filmlerinin boş çözelti voltamogramları karşılaştırıldığında; potansiyodinamik yöntemle -0.40 V ile 1.80 V arasında ve potansiyostatik yöntemle 0.50 V da biriktirilen PDAB filmlerinin daha elektroaktif olduğu belirlendi.

- PDAB filminin elektroaktivitesini artırmak için metilen klorür ortamında anilin ve 3-metil tiyofen monomerlerini içeren on iki farklı PDAB kopolimer filmleri sentezlendi. Elektroaktivitesi en iyi olan film PANI / P3MT – PDAB belirlendi.

- Ferrosen türleri içeren PDAB kompozit filmleri hem asetonitril hem de metilen klorür ortamında sentezleri ilk kez gerçekleştirildi. Bunun için aynı asetonitril polimerizasyon çözeltisinde potansiyodinamik olarak hem PDAB-Ferrosen hem de PDAB-vinilferrosen kompozit filmleri biriktirildi. Ayrıca tabaka tabaka asetonitril ortamında PDAB ve bu film üzerine metilenklorür ortamında $PVF^+ClO_4^-$ biriktirilerek PDAB / $PVF^+ClO_4^-$ ve bu işlemin tersi uygulanarak $PVF^+ClO_4^-$ / PDAB kompozit filmleri sentezlendi. Son olarak her iki türü de içeren metilen klorür ortamında aynı anda $PVF^+ClO_4^-$ 'in film yüzeyden indirgenerek düşme ihtimalini önlemek için potansiyostatik olarak (0.70 V) ve potansiyodinamik olarak (0.20 V ile 1.80 V) PDAB / $PVF^+ClO_4^-$ kompozit filmlerinin sentezi gerçekleştirildi. Kompozit filmler arasında elektroaktivitesi en iyi olan film PDAB / $PVF^+ClO_4^-$ olarak belirlendi.

•Sentezlenen homopolimerin, kopolimer ve kompozit filmlerin karakterizasyonu dönüşümlü voltametri, FT-IR, Raman, UV-vis, AAS, SEM ve EDS yöntemleri kullanılarak yapıldı.

•Biriktirilen tüm filmlerinin voltametrik davranışları pH 2.0, 3.0, 4.0, 5.0 ve 6.5 olan NaHSO₄/Na₂SO₄ çözelti ortamında incelendiğinde, elektroaktivitelerinin en iyi olduğu ortamın pH 2.0 olduğu belirlendi. Bu nedenle homopolimer, kopolimerler ve kompozit filmlerle sulu ortamda çalışılırken pH 2.0 ortamı seçildi.

•Sentezlenen PANI / P3MT - PDAB kopolimer filmi kullanılarak fenolik bileşiklerden katekol ve hidrokinon; katekolamin bileşiklerinden epinefrin ve dopaminin amperometrik I-t yöntemi ile tayinleri gerçekleştirildi. Katekol, hidrokinon, epinefrin ve dopamin tayinleri için optimum çalışma potansiyeli sırasıyla 0.50 V, 0.55 V, 0.45 V ve 0.50 V olarak bulundu (vs Ag/AgCl). PANI / P3MT - PDAB kopolimeri ile fenolik bileşiklerin ve katekolaminlerin gözlenebilir sınırları sırasıyla 7.37x10⁻⁵ mM, 1.31x10⁻⁴ mM, 1.23x10⁻⁴ mM ve 1.63x10⁻⁵ mM; doğrusal çalışma aralıkları sırasıyla, 2.47x10⁻⁴ – 25.0 mM, 4.37x10⁻⁴ – 95.0 mM, 4.1x10⁻⁴ – 100.0 mM ve 5.43x10⁻⁵ – 100.0 mM; regresyon katsayıları sırasıyla, 0.996, 0.998, 0.998 ve 0.997; eğim 1.363 µA/mM, 0.103 µA/mM, 0.612 µA/mM ve 0.695 µA/mM olarak bulundu. Kopolimer filmi ile yapılan amperometrik tayin sonuçları PANI, P3MT ve PDAB homopolimerleri ile elde edilen sonuçlar ile kıyaslandığında en iyi analitik veriler PANI / P3MT – PDAB kopolimer filmi ile elde edildi. Polimerlerin iletkenliğini etkilemeksizin, fonksiyonel amin grubu içeren PDAB filmi kullanılarak PANI ve P3MT homopolimerlerinin özelliklerini zenginleştirmek amaçlandığı için, düşük derişimlerde PDAB ile çalışıldı. Böylece hem iletken hem de daha fazla fonksiyonel grup içeren PANI / P3MT – PDAB kopolimer filmi elde edildi.

•Hazırlanan kompozit filmler arasından en iyi elektroaktiviteye sahip olan PDAB / PVF⁺ClO₄⁻ kompozit film ile katekol, hidrokinon ve dopamin tayinleri için optimum potansiyeller sırasıyla 0.50 V, 0.45 V ve 0.50 V (vs Ag/AgCl) olarak bulundu. PDAB / PVF⁺ClO₄⁻ kompozit filmi için fenolik bileşiklerin ve katekolaminlerin gözlenebilir sınırları sırasıyla 1.563x10⁻⁴ mM, 7.469x10⁻⁵ mM ve 1.126x10⁻⁵ mM; doğrusal çalışma aralıkları sırasıyla, 5.210x10⁻⁴ – 10.0 mM, 2.489x10⁻⁴ – 65.0 mM ve 3.752x10⁻⁵ – 15.0 mM; regresyon katsayıları sırasıyla 0.993, 0.996 ve 0.996; eğim 0.374 µA/mM, 0.036 µA/mM ve 0.323 µA/mM olarak bulunmuştur. Bu analitik veriler literatürde benzer çalışmalarda elde edilen sonuçlarla karşılaştırıldığında,

bu çalışmada hazırlanan modifiye elektrotlar kullanılarak gözlenebilme sınırının birçok çalışmada bulunan değerlerden daha iyi, özellikle doğrusal çalışma aralığının literatürdeki daha geniş aralıkta olduğu görülmektedir (Tablo 4.1).

- Sentezlenen kopolimer ve kompozit filmler arasında en elektroaktif bulunan PANI / P3MT - PDAB ile modifiye elektrodun tekrarlanabilirliği tayin edilen her bir bileşik için en az üç farklı film kullanılarak test edildi. Sonuçlar istatistik olarak değerlendirildiğinde; farklı derişimlerde okunan akım değerlerinin kendi içlerinde birbirine yakın çıktığı, standart sapma ve %95 seviyesinde güven aralık değerlerinin iyi, bağıl standart sapma değerlerinin ise % 5'in altında çıkması filmlerin tekrarlanabilirliklerinin iyi olduğunu göstermektedir.

- PANI / P3MT - PDAB kopolimer filmi kullanılarak 5.0 mM, 10.0 mM katekol ve hidrokinon içeren gerçek örneklerin (suni olarak kirletilmiş nehir suyu) analizi yapıldı. Elde edilen akım değerleri, 5.0 mM ve 10.0 mM standart katekol ve hidrokinon için okunan akım değerleri ile karşılaştırılarak % geri kazanım değerleri hesaplandı. Sırasıyla katekol için 101.1 ve 101.2; hidrokinon için 100.6 ve 100.1 olarak bulundu.

- PANI / P3MT – PDAB kopolimer filmi kullanılarak serum örneklerinde epinefrin ve dopamin tayinleri gerçekleştirildi. 1.0 mM, 5.0 mM epinefrin ve dopamin içerecek şekilde hazırlanan serum örnekleri analiz edildi. Elde edilen akım değerleri, 1.0 mM ve 5.0 mM standart epinefrin ve dopamin için okunan akım değerleri ile karşılaştırılarak % geri kazanım değerleri hesaplandı. Sırasıyla epinefrin için 100.4 ve 96.8; dopamin için 98.6 ve 99.2 olarak bulundu. Ayrıca klinikte ilaç olarak kullanılan dopamin içeren Fresenius tüpündeki çözelti serum örneğine eklenerek yapılan ölçümlerde dopamin için geri kazanım değerleri sırasıyla 99.3 ve 99.4 olarak bulundu.

- Hazırlanan modifiye elektrotlar ile bazı fenolik bileşiklerin ve ilaç etken maddesi olarak kullanılan katekolamin türlerinin tayini için elde edilen analitik veriler ışığında; yeni modifiye yüzeyler üzerinden bu tür bileşiklerin elektroanalizinin hızlı, güvenilir ve maliyeti düşük olması bakımından literatüre önemli katkı sağlayacağı düşünülmektedir. Analizlerdeki başarı, çevreyi kirleten fenolik bileşiklerin rutin izlenebilmesini sağlayabilecektir. Ayrıca biyolojik örneklerdeki fenolik bileşiklerin tayini için yeni elektrotların geliştirilmiş olması bu alandaki istenilen hedefe ulaşmamıza katkı sağlayacaktır.

• Bu çalışmada hazırlanmış farklı modifiye yüzeyler; iyon seçici elektrotlar, biyosensörler, korozyon önleyici, elektrokromizm ve metal tayinleri vb. pek çok alanda uygulama alanı bulabilecektir. Ayrıca modifiye edilen yüzeylere; nanopartiküller, enzimler, DNA ve yüzey aktif gibi maddelerle immobilize edilerek zenginleştirilebilir. Yapılan bu çalışma sonucunda hazırlanan yeni modifiye elektrotların literatüre önemli katkı sağlayacağı düşünüldüğünde, ileriki aşamalarda araştırma laboratuvarımızda lisansüstü çalışmalara yeni ufuklar açacaktır.

Tablo 4.1. Literatürde fenolik bileşiklerin tayini için yöntem, kullanılan modifiye elektrot ve analitik veriler.

Yöntem	Kullanılan Modifiye Elektrot	Tayin Edilen Madde	Gözlenebilme Sınırı (mM)	Doğrusal Çalışma Aralığı (mM)	Referans
Amperometrik	Poli(vinilferrosenyum) perklorat – polianilin modifiye Pt elektrot	Hidrokinon	4.94×10^{-5}	1.60×10^{-4} -115	Kavanoz ve Pekmez, 2012
Diferansiyel Puls Voltametri	Au-GR-CILE modifiye karbon pasta elektrot	Hidrokinon	1.80×10^{-5}	6.0×10^{-5} – 0.80	Hu vd., 2012
Diferansiyel Puls Voltametri	PEDOT/CNT/CPE	Hidrokinon	3.0×10^{-4}	1.10×10^{-3} – 0.125	Xu vd., 2013
Diferansiyel Puls Voltametri	Au/TiO ₂ /ITO	Katekol	5.0×10^{-5}	1.0×10^{-4} – 0.50	Wang vd., 2012
Diferansiyel Puls Voltametri	GS/BMIMPF ₆ /GCE	Katekol	2.0×10^{-5}	5.0×10^{-4} - 5.0×10^{-2}	Liu vd., 2011
Diferansiyel Puls Voltametri	GMC/GCE	Hidrokinon	1.0×10^{-5}	5.0×10^{-4} - 5.0×10^{-2}	
Diferansiyel Puls Voltametri	GMC/GCE	Katekol	3.1×10^{-4}	2.0×10^{-5} - 0.07	Yuan vd., 2013
Diferansiyel Puls Voltametri	GMC/GCE	Hidrokinon	3.7×10^{-4}	2.0×10^{-5} - 0.05	
Dönüşümlü voltametri	Phe modifiye elektrot	Katekol	1.0×10^{-3}	0.010-0.14	Wang vd., 2006
Diferansiyel Puls Voltametri	pGlu	Hidrokinon	1.0×10^{-3}	5.0×10^{-3} -0.08	Wang vd., 2007
Kare dalga voltammetrisi	kitosan bipolimer içine gilo (solanum gilo) crude extract in immobilizasyonu	Hidrokinon	2.0×10^{-3}	0.250-5.50	De Oliveira ve Vieira, 2006
Amperometri	İletken N-(3-aminopropil) pirol filmine kovalent bağlı tirozinaz enzimi	Fenol	9.0×10^{-4}	1.8×10^{-3} -0.17	Rajesh ve Kaneto, 2005
Amperometri	Poli (N-3-aminopropil pyrrole-co-pyrrole) (PAPCP) ITO	Katekol	7.0×10^{-4}	1.3×10^{-3} -0.11	
Amperometri	Poli (N-3-aminopropil pyrrole-co-pyrrole) (PAPCP) ITO	p-kresol	1.1×10^{-3}	2.1×10^{-3} - 0.168	
Amperometri	Poli (N-3-aminopropil pyrrole-co-pyrrole) (PAPCP) ITO	Fenol	7.0×10^{-4}	1.35×10^{-3} -0.222	Rajesh vd., 2004
Amperometri	Poli (N-3-aminopropil pyrrole-co-pyrrole) (PAPCP) ITO	Katekol	2.0×10^{-4}	1.6×10^{-3} -0.118	
Amperometri	Poli (N-3-aminopropil pyrrole-co-pyrrole) (PAPCP) ITO	p-cresol	6.0×10^{-4}	1.9×10^{-3} -0.257	
Amperometri	Poliakrilamit mikrojelleri konsantre emilsiyon polimerizasyon/ tirozinaz enzimi	Fenol	1.40 μ M	5-22 μ M	Hervás Pérez vd., 2006
Amperometri	Poliakrilamit mikrojelleri konsantre emilsiyon polimerizasyon/ tirozinaz enzimi	Katekol	0.30 μ M	0.5-24 μ M	
Amperometri	Poliakrilamit mikrojelleri konsantre emilsiyon polimerizasyon/ tirozinaz enzimi	Dopamine	39.60 μ M	120-360 μ M	
Amperometri	Poliakrilamit mikrojelleri konsantre emilsiyon polimerizasyon/ tirozinaz enzimi	m-cresol	0.002 μ M	0.1-0.4 μ M	
Amperometri	Poliakrilamit mikrojelleri konsantre emilsiyon polimerizasyon/ tirozinaz enzimi	p-cresol	0.009 μ M	1.6-12 μ M	
Amperometri	Poliakrilamit mikrojelleri konsantre emilsiyon polimerizasyon/ tirozinaz enzimi	4-chlorophenol	0.03 μ M	2-24 μ M	

Tablo 4.1'in devamı

Amperometri	Karbon pasta üzerine ince slika-jel tabakası oluşturulup tirozinaz enzimi immobilizasyonu	Fenol	1.28×10^{-3}	4.0×10^{-4} -0.02	Li vd., 1998
		Katekol	1.45×10^{-3}	2.0×10^{-4} -0.026	
Amperometri	Altın disk üzerine 3-merkaptopropiyonik asit (MPA) self-assembled monolayer (SAM)/tirozinaz	Fenol	0.088 μ M	0.020-20.0	Campuzano vd., 2003
		Katekol	0.11 μ M	0.020-10.0	
		m-cresol	0.12 μ M	0.040-20.0	
		p-cresol	0.23 μ M	0.060-8.0	
Diferansiyel Puls Voltametri	Altın Nanopartikülleri/TiO ₂ Kompozit modifiye ITO elektrot	chlorophenol	0.15 μ M	0.040-4.0	Wang vd., 2012
		Katekol	5.0×10^{-5}	1.0×10^{-4} – 0.500	
Potensiyometri	Tirosiyonaz ile polipirol film üzerine Pt Elektrot	Katekol	1.0×10^{-3}	1.0×10^{-3} – 0.016	Ameer ve Adejoju, 2009
Diferansiyel Puls Voltametri	Poli(p-aminobenzoik asit) Modifiye camı karbon elektrot	Katekol	5.0×10^{-4}	2×10^{-3} – 0.9	Yang vd., 2009
		Hidrokinon	4.0×10^{-4}	1.2×10^{-3} – 0.6	
Dönüşümlü voltametri	multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs), Nafion and poli(malakit yeşili) on glassy carbon electrode, gold, and indium tin oxide (ITO) electrodes	Katekol	2.93×10^{-2}	0.36–4.05	Umasankar vd., 2011
		kinol	2.23×10^{-2}	0.22–1.62	
Amperometri	An expanded graphite electrode (EGE) modified with intercalated montmorillonite (MMT)	Katekol	1.13×10^{-3}	0.01-1.0	Kong vd., 2012
Diferansiyel Puls Voltametri	NiHCF–PNH /Au	Dopamin	2.1×10^{-5}	0.1×10^{-3} – 4.3×10^{-3} 4.3×10^{-3} – 9.6×10^{-3}	Mashhadizadeh vd., 2012
Amperometrik	polivinilpirolidon / grafen modifiye camı karbon elektrot (PVP/GR/GCE)	Dopamin	2.0×10^{-7}	5.0×10^{-7} – 1.13	Liu vd., 2012
Diferansiyel Puls Voltametri	PA-SWNTs/GCE	Dopamin	6.0×10^{-5}	1.0×10^{-4} -0.01	Bae vd., 2007
Amperometrik	mangan dioksit nanotel/kitosan modifiye altın elektrot	Dopamin	4.0×10^{-5}	1.0×10^{-4} – 0.12	Huang vd., 2013
Diferansiyel Puls Voltametri	0.5 M NaOH ortamda modifiye edilmiş camı karbon elektrot	Dopamin	2.67×10^{-3}	3.0×10^{-3} – 3.0×10^{-2}	Temoçin, 2013
		Askorbik asit	23.38×10^{-3}	2.5×10^{-2} – 0.30	
		Ürik asit	4.70×10^{-3}	5.0×10^{-3} – 7.0×10^{-2}	
Diferansiyel Puls Voltametri	pridinyum hekzaflorofosfat (OPFP) - karbon kompozit elektrot	Dopamin	1.0×10^{-3}	2.0×10^{-3} – 1.5	Safavi vd., 2006
		Askorbik asit	2.0×10^{-2}	5.0×10^{-2} – 7.4	
		Ürik asit	1.0×10^{-3}	2.0×10^{-3} – 0.22	
Diferansiyel Puls Voltametri	Au-MPA-LacAB enzimatik elektrot	Dopamin	2.9×10^{-5}	5.0×10^{-4} – 1.3×10^{-2} 4.7×10^{-2} - 0.430	Shervedani ve Amini, 2012
Diferansiyel Puls Voltametri	p-nitrobenzen azoresorsinol ile modifiye camı karbon elektrot	Dopamin	3.0×10^{-4}	5.0×10^{-3} - 2.5×10^{-2}	Lin vd., 2007
Kare dalga voltametri	Melamin modifiye camı karbon elektrot (PMel/GCE)	Guanin	8.0×10^{-5}	1.0×10^{-4} – 5.0×10^{-2}	Liu vd., 2012
		Adenin	7.0×10^{-5}	1.0×10^{-4} – 6.0×10^{-2}	
		Epinefrin	5.0×10^{-5}	1.0×10^{-4} – 0.1	

Tablo 4.1'in devamı

Diferansiyel Puls Voltametri	2-(2,3-2-(2,3-Dihidroksi fenil)-1,3-ditian modifiye altın elektrot	Epinefrin	5.1×10^{-4}	$7.0 \times 10^{-4} - 0.5$	Mazloum-Ardakani vd., 2011
Amperometrik	Jelatin-glutaraldehit-P. chrysosporium modifiye Pt elektrot	Epinefrin	1.04×10^{-3}	$5.0 \times 10^{-3} - 0.1$	Akyılmaz vd., 2011
Diferansiyel Puls Voltametri	MWCNT-ppy/GCE modifiye elektrodu	Epinefrin	4.0×10^{-5}	$1.0 \times 10^{-4} - 8.0 \times 10^{-3}$ $1.0 \times 10^{-2} - 0.1$	Shahrokhian ve Saberi, 2011
Diferansiyel Puls Voltametri	1-butil-4-metilpridinyum tetrafloroborat (BMPTB) ile modifiye karbon pasta elektrot (BMPTB /CPE)	Epinefrin	-	$0.5 \times 10^{-2} - 4.5 \times 10^{-2}$	Chandrashekar vd., 2012
Diferansiyel Puls Voltametri	Politaurin modifiye camısı karbon elektrot	Epinefrin	3.0×10^{-4}	$2.0 \times 10^{-3} - 0.6$	Wang ve Chen, 2009
		Dopamin	1.0×10^{-4}	$1.0 \times 10^{-3} - 0.8$	
Diferansiyel Puls Voltametri	1-metil-3-bütül imidazolyum bromür iyonik sıvı modifiye karbon nanotüp pasta elektrot	Epinefrin	9.0×10^{-5}	$3.0 \times 10^{-4} - 0.45$	Tavana vd., 2012
		Asetaminofen	5.0×10^{-4}	$1.0 \times 10^{-4} - 0.6$	
Diferansiyel Puls Voltametri	OPPy-MSA-MWCNTs/Au elektrot	Dopamin	0.4 nM	$1.0 \times 10^{-6} - 2.87 \times 10^{-3}$	Su vd., 2012
Amperometrik	Au-DT/MOA	Dopamin	2.0×10^{-5}	$1.0 \times 10^{-5} - 5.0 \times 10^{-3}$	Tsai vd., 2013
Diferansiyel Puls Voltametri	MWNTs-PEI-AuNPs nanokompozit	Dopamin	5.56 nM	$5.0 \times 10^{-5} - 4 \times 10^{-3}$	Jin vd., 2013
Diferansiyel Puls Voltametri	Nafion/MWCNT	Dopamin	2.0×10^{-4}	$1.0 \times 10^{-4} - 0.01$	Zhao vd., 2013
Diferansiyel Puls Voltametri	GR-SnO ₂ nanokompozit	Dopamin	1.3×10^{-4}	$5.0 \times 10^{-4} - 0.50$	Sun vd., 2013
LSV	PEDOT/Pt	Dopamin	0.061 μ M 0.086 μ M	$5.0 \times 10^{-4} - 0.025$ 0.03-0.1	Atta vd., 2011
Dönüşümlü Voltametri	PDBA- GCE	Dopamin	6×10^{-5}	$1.0 \times 10^{-4} - 1.0 \times 10^{-1}$	Hou vd., 2008
Diferansiyel Puls Voltametri	MWCNT/CCE	Dopamin	3.1×10^{-4}	$5.0 \times 10^{-4} - 0.10$	Habibi ve Pournaghi-Azar, 2010
Amperometri	PANI/P3MT-PDAB	Katekol	7.37×10^{-5}	$2.47 \times 10^{-4} - 25.0$	Bu çalışma
		Hidrokinon	1.31×10^{-4}	$4.37 \times 10^{-4} - 95.0$	
		Epinefrin	1.23×10^{-4}	$4.1 \times 10^{-4} - 100.0$	
		Dopamin	1.63×10^{-5}	$5.43 \times 10^{-5} - 100.0$	

5. KAYNAKLAR

- Adams, R. N., 1976.** Probing Brain Chemistry with Electroanalytical Techniques. *Analytical Chemistry*, 48(14), 1126A-1138A. DOI: 10.1021/ac50008a001.
- Adhikari, B. and Majumdar, S., 2004.** Polymers in Sensor Applications. *Progress in Polymer Science*, 29(7), 699-766. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2004.03.002.
- Akgül, E., Gülce, A. and Gülce, H., 2012.** Electrocatalytic Oxidation of Methanol on Poly(Vinylferrocene) Modified Pt Electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 668, 73-82. DOI: 10.1016/j.jelechem.2012.01.009.
- Akyilmaz, E., Turemis, M. and Yasa, İ., 2011.** Voltammetric Determination of Epinephrine by White Rot Fungi (*Phanerochaete Chrysosporium* Me446) Cells Based Microbial Biosensor. *Biosensors and Bioelectronics*, 26(5), 2590-2594. DOI: 10.1016/j.bios.2010.11.012.
- Alizadeh, N., Zarabadipour, H. and Mohammadi, A., 2007.** Headspace Solid-Phase Microextraction Using an Electrochemically Deposited Dodecylsulfate-Doped Polypyrrole Film to Determine of Phenolic Compounds in Water. *Analytica Chimica Acta*, 605(2), 159-165. DOI: 10.1016/j.aca.2007.10.039.
- Ameer, Q. and Adeloju, S. B., 2009.** Development of a Potentiometric Catechol Biosensor by Entrapment of Tyrosinase within Polypyrrole Film. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 140(1), 5-11. DOI: 10.1016/j.snb.2009.03.056.
- Atta, N. F. and El-Kady, M. F., 2009.** Poly(3-Methylthiophene)/Palladium Sub-Micro-Modified Sensor Electrode. Part Ii: Voltammetric and Eis Studies, and Analysis of Catecholamine Neurotransmitters, Ascorbic Acid and Acetaminophen. *Talanta*, 79(3), 639-647. DOI: 10.1016/j.talanta.2009.04.040.
- Atta, N. F. and El-Kady, M. F., 2010.** Novel Poly(3-Methylthiophene)/Pd, Pt Nanoparticle Sensor: Synthesis, Characterization and Its Application to the Simultaneous Analysis of Dopamine and Ascorbic Acid in Biological Fluids. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 145(1), 299-310. DOI: 10.1016/j.snb.2009.12.014.
- Atta, N. F., Galal, A. and Ahmed, R. A., 2011.** Poly(3,4-Ethylene-Dioxythiophene) Electrode for the Selective Determination of Dopamine in Presence of Sodium Dodecyl Sulfate. *Bioelectrochemistry*, 80(2), 132-141. DOI: 10.1016/j.bioelechem.2010.07.002.
- Bae, S.-R., Jeong, H.-S. and Jeon, S.-W., 2007.** The Determination of Dopamine in the Presence of Ascorbic Acid at the Modified Glassy Carbon Electrode with Phytic Acid and Single-Walled Carbon Nanotubes. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 28(12), 2363-2368.
- Bakhshi, A. K. and Bhalla, G., 2004.** Electrically Conducting Polymers: Materials of the Twentyfirst Century. *Journal of Scientific and Industrial Research*, 63, 715-728.

- Bard, A. J. and Faulkner, L. R., 1944.** Electrochemical Methods Fundamentals and Applications. John Wiley & Sons, 850 s.
- Baş, S. Z., Gulce, H., Yildiz, S. and Gulce, A., 2011.** Amperometric Biosensors Based on Deposition of Gold and Platinum Nanoparticles on Polyvinylferrocene Modified Electrode for Xanthine Detection. *Talanta*, 87, 189-196. DOI: 10.1016/j.talanta.2011.09.060.
- Baş, S. Z., Gülce, H. and Yıldız, S., 2011.** Amperometric Xanthine Biosensors Based on Electrodeposition of Platinum on Polyvinylferrocene Coated Pt Electrode. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 72(3-4), 282-288. DOI: 10.1016/j.molcatb.2011.06.017.
- Bazzaoui, E. A., Aeiyaç, S. and Lacaze, P. C., 1994.** Low Potential Electropolymerization of Thiophene in Aqueous Perchloric Acid. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 364(1-2), 63-69. DOI: 10.1016/0022-0728(93)02910-A.
- Berets, D. J. and Smith, D. S., 1968.** Electrical Properties of Linear Polyacetylene. *Transactions of the Faraday Society*, 64, 823-828. DOI: 10.1039/TF9686400823.
- Bredas, J. L. and Street, G. B., 1985.** Polarons, Bipolarons, and Solitons in Conducting Polymers. *Accounts of Chemical Research*, 18(10), 309-315. DOI: 10.1021/ar00118a005.
- Breyer, P. H. and Gilbert, B. P., 1987.** Determination of Selenium(Iv) by Differential Pulse Voltammetry of the 3,3' -Diaminobenzidine Piazselenol. *Analytica Chimica Acta*, 201, 23-32. DOI: 10.1016/S0003-2670(00)85320-9.
- Breyer, P. H. and Gilbert, B. P., 1987.** Determination of Very Low/Levels of Selenium(Iv) in Sea Water by Differential-Pulse Cathodic Stripping Voltammetry after Extraction of the 3,3' -Diaminobenzidine Piazselenol. *Analytica Chimica Acta*, 201, 33-41. DOI: 10.1016/S0003-2670(00)85321-0.
- Bruce, R. M., Santodonato, J. and Neal, M. W., 1987.** Summary Review of the Health Effects Associated with Phenol. *Toxicol Ind Health*, 3(4), 535-568.
- Cai, Q. and Khoo, S. B., 1994.** Poly(3,3'-Diaminobenzidine) Film on a Gold Electrode for Selective Preconcentration and Stripping Analysis of Selenium(Iv). *Analytical Chemistry*, 66(24), 4543-4550. DOI: 10.1021/ac00096a023.
- Cameron, C., 2000.** Enhanced Rates of Electron Transport in Conjugated-Redox Polymer Hybrids. Doctor of Philosophy. Memorial University of Newfoundland St. John's, Department of Chemistry, Newfoundland, Canada, sayfa.
- Campuzano, S., Serra, B., Pedrero, M. a., Villena, F. J. M. d. and Pingarrón, J. M., 2003.** Amperometric Flow-Injection Determination of Phenolic Compounds at Self-Assembled Monolayer-Based Tyrosinase Biosensors. *Analytica Chimica Acta*, 494(1-2), 187-197. DOI: 10.1016/S0003-2670(03)00919-X.

- Chandrasekhar, P., 1999.** Conducting Polymers, Fundamentals and Applications- a Practical Approach Springer Science Business Media, 740 s.
- Chandrasekhar, P. and Gumbs, R. W., 1991.** Electrosyntheses, Spectroelectrochemical, Electrochemical, and Chronovoltabsorptometric Properties of Family of Poly (Aromatic Amines), Novel Processible Conducting Polymers: I . Poly(Benzidines). *Journal of The Electrochemical Society*, 138(5), 1337-1346.
- Chandrashekar, B. N., Kumara Swamy, B. E., Ashoka, N. B. and Pandurangachar, M., 2012.** Simultaneous Electrochemical Determination of Epinephrine and Uric Acid at 1-Butyl-4-Methyl-Pyridinium Tetrafluoroborate Ionic Liquid Modified Carbon Paste Electrode: A Voltammetric Study. *Journal of Molecular Liquids*, 165, 168-172. DOI: 10.1016/j.molliq.2011.11.005.
- Cho, S. H., Song, K. T. and Lee, J. Y., 2006.** Recent Advances in Polypyrrole. 260 s. T.A. Skotheim and J.R. Reynolds (ed), *Conjugated Polymers, Theory, Synthesis, Properties and Characterization*, CRC Press, 958 s.
- Cruz Vieira, I. and Fatibello-Filho, O., 2000.** Biosensor Based on Paraffin/Graphite Modified with Sweet Potato Tissue for the Determination of Hydroquinone in Cosmetic Cream in Organic Phase. *Talanta*, 52(4), 681-689. DOI: 10.1016/S0039-9140(00)00420-3.
- Cui, F. and Zhang, X., 2012.** Electrochemical Sensor for Epinephrine Based on a Glassy Carbon Electrode Modified with Graphene/Gold Nanocomposites. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 669, 35-41. DOI: 10.1016/j.jelechem.2012.01.021.
- D'Eramo, F., Arévalo, A. H., Silber, J. J. and Sereno, L., 1997.** Incorporation and Voltammetric Determination of Silver (I) at an Electrode Electrochemically Modified with a Poly-Benzidine Film. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 8, 181-185.
- Daum, P. and Murray, R. W., 1979.** Chemically Modified Electrodes: Part Xxii. Solvent Effects on the Electrochemistry of Thin Films of Plasma Polymerized Vinylferrocene. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 103(2), 289-294. DOI: 10.1016/S0022-0728(79)80452-0.
- De Jong, E. B. M., Horsten, B. P. M. and Goldschmidt, H. M. J., 1983.** Determination of Nine Catecholamine Metabolites and 5-Hydroxyindolacetic Acid in Urine by Capillary Gas Chromatography. *Journal of Chromatography A*, 279, 563-572. DOI: 10.1016/S0021-9673(01)93658-1.
- De Oliveira, I. R. W. Z. and Vieira, I. C., 2006.** Immobilization Procedures for the Development of a Biosensor for Determination of Hydroquinone Using Chitosan and Gilo (*Solanum Gilo*). *Enzyme and Microbial Technology*, 38(3–4), 449-456. DOI: 10.1016/j.enzmictec.2005.06.019.

- Do, J.-S., Wu, K.-J. and Tsai, M.-L., 2002.** Amperometric No Gas Sensor in the Presence of Diffusion Barrier: Selectivity, Mass Transfer of No and Effect of Temperature. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 86(1), 98-105. DOI: 10.1016/S0925-4005(02)00154-5.
- Dvořák, V., Němec, I. and Zýka, J., 1967.** Electrochemical Oxidation of Some Aromatic Amines in Acetonitrile Medium: Ii. Benzidine, N,N,N',N' - Tetramethylbenzidine, and 1,4-Phenylenediamine Derivatives. *Microchemical Journal*, 12(3), 324-349. DOI: 10.1016/0026-265X(67)90069-0.
- Erdik, E., 1993.** *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*. Gazi Büro Kitabevi, 530 s.
- Freund, M. S. and Deore, B. A., 2007.** *Self-Doped Conducting Polymers*. John Wiley & Sons Ltd, 341 s.
- Fuller, P. M. and Lu, J., 2008.** Dopamine Control of Sleep and Arousal 1-12 s. A. Watanabe (ed), *Dopamine Research Advances*, Nova Science 239 s.
- Goyal, R. N. and Bishnoi, S., 2011.** A Novel Multi-Walled Carbon Nanotube Modified Sensor for the Selective Determination of Epinephrine in Smokers. *Electrochimica Acta*, 56(6), 2717-2724. DOI: 10.1016/j.electacta.2010.12.047.
- Goyal, R. N., Rana, A. R. S. and Chasta, H., 2012.** Electrochemical and Peroxidase-Catalyzed Oxidation of Epinephrine. *Electrochimica Acta*, 59, 492-498. DOI: 10.1016/j.electacta.2011.11.014.
- Gutiérrez, R., J. A., Domínguez, P. M. D. and Macías, P. J. M., 2004.** Development of Ionoselective Electrochemical Sensors by Using the Sol–Gel Process. *Analytica Chimica Acta*, 524(1–2), 339-346. DOI: 10.1016/j.aca.2004.02.066.
- Gülce, H., 1993.** *Polivinilferrosen Modifiye Elektrodunun Sulu Ve Susuz Ortamdaki Elektrokimyasal Davranışı*. Doktora Tezi. Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 155 sayfa.
- Gülce, H., Aktaş, Y. S., Gülce, A. and Yıldız, A., 2003.** Polyvinylferrocenium Immobilized Enzyme Electrode for Choline Analysis. *Enzyme and Microbial Technology*, 32(7), 895-899. DOI: 10.1016/S0141-0229(03)00063-2.
- Gülce, H., Ataman, İ., Gülce, A. and Yıldız, A., 2002.** A New Amperometric Enzyme Electrode for Galactose Determination. *Enzyme and Microbial Technology*, 30(1), 41-44. DOI: 10.1016/S0141-0229(01)00452-5.
- Gülce, H., Çelebi, S. S., Özyörük, H. and Yıldız, A., 1995.** Amperometric Enzyme Electrode for Sucrose Determination Prepared from Glucose Oxidase and Invertase Co-Immobilized in Poly(Vinylferrocenium). *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 397(1–2), 217-223. DOI: 10.1016/0022-0728(95)04192-1.

- Gülce, H., Gülce, A., Kavanoz, M., Coşkun, H. and Yıldız, A., 2002.** A New Amperometric Enzyme Electrode for Alcohol Determination. *Biosensors and Bioelectronics*, 17(6–7), 517-521. DOI: 10.1016/S0956-5663(02)00008-8.
- Gülce, H., Özyörük, H., Çelebi, S. S. and Yildiz, A., 1995.** Amperometric Enzyme Electrode for Aerobic Glucose Monitoring Prepared by Glucose Oxidase Immobilized in Poly(Vinylferrocenium). *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 394(1–2), 63-70. DOI: 10.1016/0022-0728(95)04013-E.
- Gülce, H., Özyörük, H. and Yildiz, A., 1994.** Electrochemical Oxidation of Anthracenes on Poly(Vinylferrocenium) Coated Pt Electrodes in Acetonitrile. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 98(6), 828-832. DOI: 10.1002/bbpc.19940980611.
- Gülce, H., Özyörük, H. and Yildiz, A., 1994.** Electrochemical Reduction of Anthracenes on Poly(Vinylferrocenium) Coated Pt Electrodes in Acetonitrile. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 98(2), 228-233. DOI: 10.1002/bbpc.19940980216.
- Gülce, H., Özyörük, H. and Yildiz, A., 1995.** Electrochemical Response of Poly(Vinylferrocenium)-Coated Pt Electrodes to Some Anions in Aqueous Media. *Electroanalysis*, 7(2), 178-183. DOI: 10.1002/elan.1140070214.
- Habibi, B. and Pournaghi-Azar, M. H., 2010.** Simultaneous Determination of Ascorbic Acid, Dopamine and Uric Acid by Use of a Mwcnt Modified Carbon-Ceramic Electrode and Differential Pulse Voltammetry. *Electrochimica Acta*, 55(19), 5492-5498. DOI: 10.1016/j.electacta.2010.04.052.
- Hagiopol, C., 1999.** Copolymerization- toward a Systematic Approach. Kluwer Academic/Plenum Publishers, 237 s.
- Hervás Pérez, J. P., Sánchez-Paniagua López, M., López-Cabarcos, E. and López-Ruiz, B., 2006.** Amperometric Tyrosinase Biosensor Based on Polyacrylamide Microgels. *Biosensors and Bioelectronics*, 22(3), 429-439. DOI: 10.1016/j.bios.2006.05.015.
- Hou, S., Zheng, N., Feng, H., Li, X. and Yuan, Z., 2008.** Determination of Dopamine in the Presence of Ascorbic Acid Using Poly(3,5-Dihydroxy Benzoic Acid) Film Modified Electrode. *Analytical Biochemistry*, 381(2), 179-184. DOI: 10.1016/j.ab.2008.03.055.
- Hu, S., Wang, Y., Wang, X., Xu, L., Xiang, J. and Sun, W., 2012.** Electrochemical Detection of Hydroquinone with a Gold Nanoparticle and Graphene Modified Carbon Ionic Liquid Electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 168, 27-33. DOI: 10.1016/j.snb.2011.12.108.
- Huang, Y., Cheng, C., Tian, X., Zheng, B., Li, Y., Yuan, H., Xiao, D. and Choi, M. M. F., 2013.** Low-Potential Amperometric Detection of Dopamine Based on MnO₂ Nanowires/Chitosan Modified Gold Electrode. *Electrochimica Acta*, 89, 832-839. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.11.071.

- Inzelt, G., 2012.** Conducting Polymers- a New Era in Electrochemistry. Springer, 314 s.
- Jin, L., Gao, X., Wang, L., Wu, Q., Chen, Z. and Lin, X., 2013.** Electrochemical Activation of Polyethyleneimine-Wrapped Carbon Nanotubes/in Situ Formed Gold Nanoparticles Functionalised Nanocomposite Sensor for High Sensitive and Selective Determination of Dopamine. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 692, 1-8. DOI: 10.1016/j.jelechem.2012.12.021.
- Kabbani, N., 2013.** Dopamine Methods and Protocols. Humana, 325 s.
- Kaim, W. and Kasack, V., 1990.** Stability Rules for D5/D6 Mixed-Valent Dimers. Effects from the Donor/Acceptor Capability of the Metal (Ruthenium Vs Osmium) and from the Occupancy of the Mediating Ligand Orbital (Lumo Vs Homo). *Inorganic Chemistry*, 29(23), 4696-4699. DOI: 10.1021/ic00348a022.
- Kamat, S. V., Yadav, J. B., Puri, V., Puri, R. K. and Joo, O. S., 2011.** Characterization of Poly (3-Methyl Thiophene) Thin Films Prepared by Modified Chemical Bath Deposition. *Applied Surface Science*, 258(1), 482-488. DOI: 10.1016/j.apsusc.2011.08.084.
- Karyakina, E. E., Neftiyakova, L. V. and Karyakin, A. A., 1994.** A Novel Potentiometric Glucose Biosensor Based on Polyaniline Semiconductor Films. *Analytical Letters*, 27(15), 2871-2882. DOI: 10.1080/00032719408000298.
- Katsumi, Y., Shigenori, H. and Ryu-ichi, S., 1984.** Preparation and Properties of Conducting Heterocyclic Polymer Films by Chemical Method. *Japanese Journal of Applied Physics*, 23(12A), L899.
- Kaufman, F. B. and Engler, E. M., 1979.** Solid-State Spectroelectrochemistry of Crosslinked Donor Bound Polymer Films. *Journal of the American Chemical Society*, 101(3), 547-549. DOI: 10.1021/ja00497a009.
- Kaufman, F. B., Schroeder, A. H., Engler, E. M., Kramer, S. R. and Chambers, J. Q., 1980.** Ion and Electron Transport in Stable, Electroactive Tetrathiafulvalene Polymer Coated Electrodes. *Journal of the American Chemical Society*, 102(2), 483-488. DOI: 10.1021/ja00522a007.
- Kavanoz, M., 2009.** Polivinilferrosen / Polianilin Kompozit Elektrodun Elektrokimyasal Olarak Hazırlanması, Karakterizasyonu Ve Fenolik Bileşiklerin Tayininde Kullanılması. Doktora Tezi. Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 214 sayfa.
- Kavanoz, M. and Pekmez, N. Ö., 2012.** Poly(Vinylferrocenium) Perchlorate-Polyaniline Composite Film-Coated Electrode for Amperometric Determination of Hydroquinone. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 16(3), 1175-1186. DOI: 10.1007/s10008-011-1505-6.

- Kavanoz, M., Şen, M. and Pekmez, N. Ö., 2011.** Electrochemical Preparation of Poly(Vinylferrocenium)- Perchlorate-Polyaniline Composite-Modified Platinum Electrode in Methylene Chloride. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 76(12), 1855-1877.
- Kho, S. B. and Ye, R., 2002.** Differential Pulse Voltammetric Determination of Trace Te(IV) at a Poly(3,3' -Diaminobenzidine) Film Modified Gold Electrode in Flow Systems. *Analytica Chimica Acta*, 453(2), 209-220. DOI: 10.1016/S0003-2670(01)01396-4.
- Koçak, Ç. C. and Dursun, Z., 2013.** Simultaneous Determination of Ascorbic Acid, Epinephrine and Uric Acid at over-Oxidized Poly(P-Aminophenol) Film Modified Electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 694, 94-103. DOI: 10.1016/j.jelechem.2013.02.006.
- Kohut-Svelko, N., Reynaud, S. and Francois, J., 2005.** Synthesis and Characterization of Polyaniline Prepared in the Presence of Nonionic Surfactants in an Aqueous Dispersion. *Synth. Met.*, 150, 107-114.
- Kong, Y., Xu, Y., Mao, H., Yao, C. and Ding, X., 2012.** Expanded Graphite Modified with Intercalated Montmorillonite for the Electrochemical Determination of Catechol. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 669, 1-5. DOI: 10.1016/j.jelechem.2012.01.014.
- Li, J., Chia, L. S., Goh, N. K. and Tan, S. N., 1998.** Silica Sol-Gel Immobilized Amperometric Biosensor for the Determination of Phenolic Compounds. *Analytica Chimica Acta*, 362(2-3), 203-211. DOI: 10.1016/S0003-2670(98)00064-6.
- Lin, C.-H., Sheu, J.-Y., Wu, H.-L. and Huang, Y.-L., 2005.** Determination of Hydroquinone in Cosmetic Emulsion Using Microdialysis Sampling Coupled with High-Performance Liquid Chromatography. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 38(3), 414-419. DOI: 10.1016/j.jpba.2005.01.031.
- Lin, X., Zhang, Y., Chen, W. and Wu, P., 2007.** Electrocatalytic Oxidation and Determination of Dopamine in the Presence of Ascorbic Acid and Uric Acid at a Poly (P-Nitrobenzenazo Resorcinol) Modified Glassy Carbon Electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 122(1), 309-314. DOI: 10.1016/j.snb.2006.06.004.
- Liu, Q., Zhu, X., Huo, Z., He, X., Liang, Y. and Xu, M., 2012.** Electrochemical Detection of Dopamine in the Presence of Ascorbic Acid Using Pvp/Graphene Modified Electrodes. *Talanta*, 97, 557-562. DOI: 10.1016/j.talanta.2012.05.013.
- Liu, R. C. and Liu, Z. P., 2009.** Polythiophene: Synthesis in Aqueous Medium and Controllable Morphology. *Chinese Science Bulletin*, 54(12), 2028-2032. DOI: 10.1007/s11434-009-0217-0.

- Liu, X., Luo, L., Ding, Y., Wu, Q., Wei, Y. and Ye, D., 2012.** A Highly Sensitive Method for Determination of Guanine, Adenine and Epinephrine Using Poly-Melamine Film Modified Glassy Carbon Electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 675, 47-53. DOI: 10.1016/j.jelechem.2012.04.026.
- Liu, Z., Wang, Z., Cao, Y., Jing, Y. and Liu, Y., 2011.** High Sensitive Simultaneous Determination of Hydroquinone and Catechol Based on Graphene/Bmimpf6 Nanocomposite Modified Electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 157(2), 540-546. DOI: 10.1016/j.snb.2011.05.019.
- Malhotra, B. D., Chaubey, A. and Singh, S. P., 2006.** Prospects of Conducting Polymers in Biosensors. *Analytica Chimica Acta*, 578(1), 59-74. DOI: 10.1016/j.aca.2006.04.055.
- Mandel, P., Mack, G. and Goridis, C., 1975.** Catecholamines and Behavior • 1_Basic Neurobiology. 1-16 s. A.J. Friedhoff (ed), *Function of the Central Catecholaminergic Neuron: Synthesis, Release, and Inactivation of Transmitter* Springer, 244 s.
- Mashhadizadeh, M. H., Yousefi, T. and Golikand, N. A., 2012.** A Nickel Hexacyanoferrate and Poly(1-Naphthol) Hybrid Film Modified Electrode Used in the Selective Electroanalysis of Dopamine. *Electrochimica Acta*, 59, 321-328. DOI: 10.1016/j.electacta.2011.10.070.
- Mazeikiene, R. and Malinauskas, A., 1998.** Electrochemical Copolymerization of Aniline with M-Phenylenediamine. *Synthetic Metals*, 92(3), 259-263. DOI: 10.1016/S0379-6779(98)80094-5.
- Mazloun-Ardakani, M., Beitollahi, H., Amini, M. K., Mirjalili, B.-F. and Mirkhalaf, F., 2011.** Simultaneous Determination of Epinephrine and Uric Acid at a Gold Electrode Modified by a 2-(2,3-Dihydroxy Phenyl)-1, 3-Dithiane Self-Assembled Monolayer. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 651(2), 243-249. DOI: 10.1016/j.jelechem.2010.09.020.
- Mu, S., 2004.** Electrochemical Copolymerization of Aniline and O-Aminophenol. *Synthetic Metals*, 143(3), 259-268. DOI: 10.1016/j.synthmet.2003.12.008.
- Muslim, A., Malik, D. and Rexit, A., 2012.** Effects of Monomer Concentration on the Structure and Properties of Polybenzidine Micro Rods. *Polymer Science Series B*, 54(11-12), 518-524. DOI: 10.1134/S1560090412100077.
- Mülazımoğlu, I. E., Mülazımoğlu, A. D. and Yılmaz, E., 2011.** Determination of Quantitative Phenol in Tap Water Samples as Electrochemical Using 3,3'-Diaminobenzidine Modified Glassy Carbon Sensor Electrode. *Desalination*, 268(1-3), 227-232. DOI: 10.1016/j.desal.2010.10.033.
- Nagaraja, P., Murthy, K. C. S., Rangappa, K. S. and Gowda, N. M. M., 1998.** Spectrophotometric Methods for the Determination of Certain Catecholamine Derivatives in Pharmaceutical Preparations. *Talanta*, 46(1), 39-44. DOI: 10.1016/S0039-9140(97)00245-2.

- Nasri, Z. and Shams, E., 2013.** A Glucose Biosensor Based on Direct Electron Transfer of Glucose Oxidase Immobilized onto Glassy Carbon Electrode Modified with Nitrophenyl Diazonium Salt. *Electrochimica Acta*, 112, 640-647. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.08.176.
- Nateghi, M. R., Mosslemin, M. H. and Hadjimohammadi, H., 2005.** Electrochemical Preparation and Characterization of Poly (3,3' -Diaminobenzidine): A Functionalized Polymer. *Reactive and Functional Polymers*, 64(2), 103-109. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2005.05.005.
- Nyholm, L., 2005.** Electrochemical Techniques for Lab-on-a-Chip Applications. *Analyst*, 130(5), 599-605. DOI: 10.1039/B415004J.
- Oztekin, Y., Tok, M., Bilici, E., Mikoliunaite, L., Yazicigil, Z., Ramanaviciene, A. and Ramanavicius, A., 2012.** Copper Nanoparticle Modified Carbon Electrode for Determination of Dopamine. *Electrochimica Acta*, 76, 201-207. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.04.105.
- Pan, X., Zhou, S., Chen, C. and Kan, J., 2006.** Preparation and Properties of an Uricase Biosensor Based on Copolymer of O-Aminophenol-Aniline. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 113(1), 329-334. DOI: 10.1016/j.snb.2005.03.086.
- Peerce, P. J. and Bard, A. J., 1980.** Polymer Films on Electrodes: Part I. The Application of Poly(Vinylferrocene)-Coated Platinum Electrodes as Reference Electrodes in Acetonitrile. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 108(1), 121-125. DOI: 10.1016/S0022-0728(80)80099-4.
- Rajesh, A. and Kaneto, K., 2005.** A New Tyrosinase Biosensor Based on Covalent Immobilization of Enzyme on N-(3-Aminopropyl) Pyrrole Polymer Film. *Current Applied Physics*, 5(2), 178-183. DOI: 10.1016/j.cap.2004.06.001.
- Rajesh, A., Takashima, W. and Kaneto, K., 2004.** Amperometric Phenol Biosensor Based on Covalent Immobilization of Tyrosinase onto an Electrochemically Prepared Novel Copolymer Poly (N-3-Aminopropyl Pyrrole-Co-Pyrrole) Film. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 102(2), 271-277. DOI: 10.1016/j.snb.2004.04.028.
- Safavi, A., Maleki, N., Moradlou, O. and Tajabadi, F., 2006.** Simultaneous Determination of Dopamine, Ascorbic Acid, and Uric Acid Using Carbon Ionic Liquid Electrode. *Analytical Biochemistry*, 359(2), 224-229. DOI: 10.1016/j.ab.2006.09.008.
- Sato, M. A., Tanaka, S. and Kaeriyama, K., 1985.** Electrochemical Preparation of Highly Conducting Polythiophene Films. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (11), 713-714. DOI: 10.1039/C39850000713.
- Sen, S., Gulce, A. and Gulce, H., 2004.** Polyvinylferrocenium Modified Pt Electrode for the Design of Amperometric Choline and Acetylcholine Enzyme Electrodes. *Biosens Bioelectron*, 19(10), 1261-1268. DOI: 10.1016/j.bios.2003.11.011.

- Shahrokhian, S. and Saberi, R.-S., 2011.** Electrochemical Preparation of over-Oxidized Polypyrrole/Multi-Walled Carbon Nanotube Composite on Glassy Carbon Electrode and Its Application in Epinephrine Determination. *Electrochimica Acta*, 57, 132-138. DOI: 10.1016/j.electacta.2011.04.029.
- Shervedani, R. K. and Amini, A., 2012.** Direct Electrochemistry of Dopamine on Gold—Agaricus Bisporus Laccase Enzyme Electrode: Characterization and Quantitative Detection. *Bioelectrochemistry*, 84, 25-31. DOI: 10.1016/j.bioelechem.2011.10.004.
- Shirakawa, H., Louis, E. J., MacDiarmid, A. G., Chiang, C. K. and Heeger, A. J., 1977.** Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene, (Ch). *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (16), 578-580. DOI: 10.1039/C39770000578.
- Smith, T. W., Kuder, J. E. and Wychick, D., 1976.** Voltammetric Behavior of Poly(Vinylferrocene). *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 14(10), 2433-2448. DOI: 10.1002/pol.1976.170141011.
- Sorouraddin, M. H., Manzoori, J. L., Kargarzadeh, E. and Haji Shabani, A. M., 1998.** Spectrophotometric Determination of Some Catecholamine Drugs Using Sodium Bismuthate. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 18(4-5), 877-881. DOI: 10.1016/S0731-7085(98)00271-4.
- Su, Z., Liu, Y., Xie, Q., Chen, L., Zhang, Y., Meng, Y., Li, Y., Fu, Y., Ma, M. and Yao, S., 2012.** Preparation of Thiolated Polymeric Nanocomposite for Sensitive Electroanalysis of Dopamine. *Biosensors and Bioelectronics*, 36(1), 154-160. DOI: 10.1016/j.bios.2012.04.005.
- Sun, W., Wang, X., Wang, Y., Ju, X., Xu, L., Li, G. and Sun, Z., 2013.** Application of Graphene–SnO₂ Nanocomposite Modified Electrode for the Sensitive Electrochemical Detection of Dopamine. *Electrochimica Acta*, 87, 317-322. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.09.050.
- Sun, X., Hu, S., Li, L., Xiang, J. and Sun, W., 2011.** Sensitive Electrochemical Detection of Hydroquinone with Carbon Ionogel Electrode Based on Bmimpf6. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 651(1), 94-99. DOI: 10.1016/j.jelechem.2010.10.019.
- Tabrizi, A. M. and Ebrahimi, L., 2014.** The Electrochemical Copolymerization of Diphenylamine and P-Phenylenediamine and Its Use as a Modified Electrode for Amperometric Determination of Iodate. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 724, 8-14. DOI: 10.1016/j.jelechem.2014.04.003.
- Tavana, T., Khalilzadeh, M. A., Karimi-Maleh, H., Ensafi, A. A., Beitollahi, H. and Zareyee, D., 2012.** Sensitive Voltammetric Determination of Epinephrine in the Presence of Acetaminophen at a Novel Ionic Liquid Modified Carbon Nanotubes Paste Electrode. *Journal of Molecular Liquids*, 168, 69-74. DOI: 10.1016/j.molliq.2012.01.009.

- 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. DOI: 10.1016/j.snb.2012.09.078.
- Toniolo, R., Dossi, N., Pizzariello, A., Doherty, A. P., Susmel, S. and Bontempelli, G., 2012.** An Oxygen Amperometric Gas Sensor Based on Its Electrocatalytic Reduction in Room Temperature Ionic Liquids. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 670, 23-29. DOI: 10.1016/j.jelechem.2012.02.006.
- Toniolo, R., Geatti, P., Bontempelli, G. and Schiavon, G., 2001.** Amperometric Monitoring of Hydrogen Peroxide in Workplace Atmospheres by Electrodes Supported on Ion-Exchange Membranes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 514(1-2), 123-128. DOI: 10.1016/S0022-0728(01)00612-X.
- Tsai, T.-C., Huang, F.-H. and Chen, J.-J. J., 2013.** Selective Detection of Dopamine in Urine with Electrodes Modified by Gold Nanodendrite and Anionic Self-Assembled Monolayer. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 181, 179-186. DOI: 10.1016/j.snb.2013.01.081.
- Udum, Y. A., Pekmez, K. and Yıldız, A., 2005.** Electrochemical Preparation of a Soluble Conducting Aniline-Thiophene Copolymer. *European Polymer Journal*, 41(5), 1136-1142. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2004.08.017.
- Umasankar, Y., Periasamy, A. P. and Chen, S.-M., 2011.** Electrocatalysis and Simultaneous Determination of Catechol and Quinol by Poly(Malachite Green) Coated Multiwalled Carbon Nanotube Film. *Analytical Biochemistry*, 411(1), 71-79. DOI: 10.1016/j.ab.2010.12.002.
- Vorotyntsev, M. A., Zinovyeva, V. A. and Konev, D. V., 2010.** Electropolymerization Concepts, Materials and Applications. 27-38 s. S. Cosnier and A. Karyakin (ed), *Mechanisms of Electropolymerization and Redox Activity: Fundamental Aspects*, Wiley, 299 s.
- Wang, G., He, X., Zhou, F., Li, Z., Fang, B., Zhang, X. and Wang, L., 2012.** Application of Gold Nanoparticles/TiO₂ Modified Electrode for the Electrooxidative Determination of Catechol in Tea Samples. *Food Chemistry*, 135(2), 446-451. DOI: 10.1016/j.foodchem.2012.04.139.
- Wang, J., Park, J.-N., Wei, X.-Y. and Lee, C. W., 2003.** Room-Temperature Heterogeneous Hydroxylation of Phenol with Hydrogen Peroxide over Fe²⁺, Co²⁺ Ion-Exchanged Na[Small Beta] Zeolite. *Chemical Communications*, (5), 628-629. DOI: 10.1039/B212296K.
- Wang, L., Huang, P., Bai, J., Wang, H., Zhang, L. and Zhao, Y., 2006.** Simultaneous Electrochemical Determination of Phenol Isomers in Binary Mixtures at a Poly(Phenylalanine) Modified Glassy Carbon Electrode. *International Journal of Electrochemical Science*, 1, 403-413.

- Wang, L., Huang, P., Bai, J., Wang, H., Zhang, L. and Zhao, Y., 2007.** Direct Simultaneous Electrochemical Determination of Hydroquinone and Catechol at a Poly(Glutamic Acid) Modified Glassy Carbon Electrode *International Journal of Electrochemical Science*, 2, 123-132.
- Wang, S.-C., Shih, H.-H., Rossi, D. T. and Campbell, W., 2007.** Determination of Highly Polar Catecholamine with Liquid Chromatography–Tandem Mass Spectrometry Using Weak Cation-Exchange Stationary Phase to Increase Retention Time. *Microchemical Journal*, 87(2), 163-169. DOI: 10.1016/j.microc.2007.08.002.
- Wang, Y. and Chen, Z.-z., 2009.** A Novel Poly(Taurine) Modified Glassy Carbon Electrode for the Simultaneous Determination of Epinephrine and Dopamine. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 74(1), 322-327. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2009.07.046.
- Wightman, R. M., May, L. J. and Michael, A. C., 1988.** Detection of Dopamine Dynamics in the Brain. *Analytical Chemistry*, 60(13), 769A-779A. DOI: 10.1021/ac00164a001.
- Wu, S., Wang, T., Gao, Z., Xu, H., Zhou, B. and Wang, C., 2008.** Selective Detection of Uric Acid in the Presence of Ascorbic Acid at Physiological Ph by Using a B-Cyclodextrin Modified Copolymer of Sulfanilic Acid and N-Acetylaniline. *Biosensors and Bioelectronics*, 23(12), 1776-1780. DOI: 10.1016/j.bios.2008.02.012.
- Xie, D., Jiang, Y., Pan, W., Li, D., Wu, Z. and Li, Y., 2002.** Fabrication and Characterization of Polyaniline-Based Gas Sensor by Ultra-Thin Film Technology. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 81(2–3), 158-164. DOI: 10.1016/S0925-4005(01)00946-7.
- Xu, G., Li, B. and Luo, X., 2013.** Carbon Nanotube Doped Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) for the Electrocatalytic Oxidation and Detection of Hydroquinone. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 176, 69-74. DOI: 10.1016/j.snb.2012.09.001.
- Yamamoto, T., Sanechika, K. and Yamamoto, A., 1980.** Preparation of Thermostable and Electric-Conducting Poly(2,5-Thienylene). *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*, 18(1), 9-12. DOI: 10.1002/pol.1980.130180103.
- Yang, P., Zhu, Q., Chen, Y. and Wang, F., 2009.** Simultaneous Determination of Hydroquinone and Catechol Using Poly(P-Aminobenzoic Acid) Modified Glassy Carbon Electrode. *Journal of Applied Polymer Science*, 113(5), 2881-2886. DOI: 10.1002/app.30393.
- Yu, L., Sathe, M. and Zeng, X., 2005.** Eqcm Study of the Redox Processes of Polyvinylferrocene Film in L-Glutamine Solution. *Journal of The Electrochemical Society*, 152(11), E357-E363. DOI: 10.1149/1.2048230.

- Yuan, X., Yuan, D., Zeng, F., Zou, W., Tzorbatzoglou, F., Tsiakaras, P. and Wang, Y., 2013.** Preparation of Graphitic Mesoporous Carbon for the Simultaneous Detection of Hydroquinone and Catechol. *Applied Catalysis B: Environmental*, 129, 367-374. DOI: 10.1016/j.apcatb.2012.09.017.
- Zhang, L. and Lian, J., 2007.** Electrochemical Synthesis of Copolymer of Aniline and O-Aminophenol and Its Use to the Electrocatalytic Oxidation of Ascorbic Acid. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 611(1-2), 51-59. DOI: 10.1016/j.jelechem.2007.08.002.
- Zhang, S., Yang, J. and Lin, J., 2008.** 3,3'-Diaminobenzidine (Dab)-H₂O₂-Hrp Voltammetric Enzyme-Linked Immunoassay for the Detection of Carcionembryonic Antigen. *Bioelectrochemistry*, 72(1), 47-52. DOI: 10.1016/j.bioelechem.2007.11.011.
- Zhao, J., Yu, Y., Weng, B., Zhang, W., Harris, A. T., Minett, A. I., Yue, Z., Huang, X.-F. and Chen, J., 2013.** Sensitive and Selective Dopamine Determination in Human Serum with Inkjet Printed Nafion/Mwcnt Chips. *Electrochemistry Communications*, 37, 32-35. DOI: 10.1016/j.elecom.2013.10.007.

ÖZGEÇMİŞ

Emine ÜLKER, 03 Şubat 1984 tarihinde Ankara'da doğdu. İlk ve orta öğrenimi Ankara'da tamamladı. 2007 yılında Gazi Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Eğitimi'nden mezun oldu. Aynı yıl Gazi Üniversitesi Kimya Eğitimi Programında yüksek lisansa başladı ve 2009 yılında yüksek lisansı tamamladı. 18 Kasım 2008 tarihinden itibaren Rize Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde araştırma görevlisi olarak çalışmaya başladı. 2010 yılında bu bölümde doktora eğitimine başladı. Halen Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü'nde araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır.