

29714

İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI BİYOKİMYASAL MOLEKÜLLERİN İLETKEN POLİMER  
ELEKTROTLARDAKİ VOLTAMETRİK DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

GAMZE ERDOĞDU

DOKTORA TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI

MALATYA


1995

REKÖRETİCİ  
ANTASTOM 1


Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne,

Bu çalışma, jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında DOKTORA TEZİ OLARAK  
KABUL EDİLMİŞTİR.


Başkan

  
Prof. Dr. A. Erasm KARAGÖZLER

Üye

  
Prof. Dr. Zafer KUNÇ,


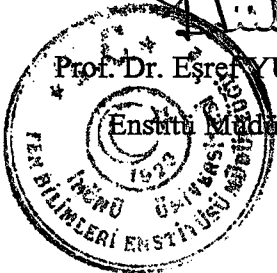
Üye

  
Yrd. Doç. Dr. Engin ZENER

Onay

yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylıyorum.

09/11/1995

  
Prof. Dr. Eşref YÜKSEL  
Enstitü Müdürü  


## ÖZET

Bu çalışmada, katekol, hidrokinon, dopamin, askorbik asit, epinefrin, asetaminofen ve p-aminofenolün diferansiyel puls voltametri ile poli-3-metiltiyofen, polipirol, polianilin ile modifiye edilmiş elektrotlarda elektrokimyasal davranışları incelendi. Bu moleküllerin voltametrik analizine zemin elektrolit tür ve pH'sı ile film kalınlığının etkisi sistematik olarak araştırıldı. Ayrıca, dopamin ve askorbik asit ikili karışımının elektrokimyasal davranışları çevrimli voltametri ve her bir bileşenin analizi diferansiyel puls voltametri ile incelendi.

Polimer elektrotlarda dopamin ve askorbik aside ait pik konumları pH'nın artmasıyla daha negatif potansiyellere kaymaktadır. Dopamin-askorbik aside ait pik konumları ait potansiyel farkları ise pH ile sabit kalmaktadır. Zemin elektrolit etkisi bu iki analitten sadece askorbik asidin poli-3-metiltiyofen elektrodunda bir etki olmaktadır.

Diğer analit türlerinin voltametrik pik konumları elektrolit tür ve pH'sı ile etkilenmektedir. Film kalınlığı artarken pik yükseklikleri de artmaktadır.

Polimer kaplı elektrotlar bu moleküllerin amperometrik detektörlü flow injection analizlerinde kullanıldı. Polimer elektrotlarla elde edilen yanıtların çıplak Pt ile karşılaştırıldığında 5-16 kez daha fazla olduğu görüldü. Poli-3-metiltiyofen elektrodunda tayin sınırları asetaminofen için 5 ppb, katekol, hidrokinon, askorbik asit, epinefrin ve dopamin için 10 ppb, p-aminofenol için 20 ppb olarak bulunmuştur.

Benzer şartlar altında hazırlanan elektrotlarda sonuçlar şunu göstermiştir; Au ve Pt elektrotlar ile karşılaştırıldığında, her üç polimer elektrot da elektrokatalitik aktivite göstermektedir. Bununla birlikte, poli-3-metiltiyofen, diğer elektrotlardan daha iyi kararlılık göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: asetaminofen, askorbik asit, katekol, iletken polimerler, dopamin, elektrokataliz, elektrolit, epinefrin, flow injection analizi, hidrokinon, modifiye edilmiş elektrot, p-aminofenol, poli-3-metiltiyofen, polipirol, polianilin, voltametri

## ABSTRACT

In this study, the electrochemical behaviours of catechol, hydroquinone, dopamine, ascorbic acid, epinephrine, acetaminophene and p-aminophenol by differential pulse voltammetry on poly-3-methylthiophene, polypyrrole, polyaniline electrodes were compared. Effects of electrolyte type and its pH, and the film thickness on the voltammetric analysis of these molecules were systematically examined.

Electrochemical behaviors of dopamine and ascorbic acid binary mixture was examined by cyclic voltammetry and the analysis of a each component was performed by differential pulse voltammetry.

At all modified electrodes both dopamine and ascorbic acid peaks shifted their positions to more negative potentials with increasing pH, difference between the positions remaining almost constant. Type of electrolyte seems to have an effect on ascorbic acid peak only at the poly-3-methylthiophene electrode.

Voltammetric peak positions were affected by the nature of the electrolyte and its pH. The effect of increasing film thickness was to observe increased peak heights.

Polymer coated electrode was also used in an amperometric detector for flow injection analysis of the these molecules. The responses of the polymer electrode were 5-16 times larger as compared to those of bare platinum. Detection limits on poly-3-methylthiophene electrode were 5 ppb for acetoaminophene, 10 ppb for catechol, hydroquinone, ascorbic acid, epinephrine, dopamine, 20 ppb for p-aminophene.

The results showed for the electrodes prepared under similar conditions that three polymers studied exhibited higher electrocatalytic activity when compared to Au or Pt electrodes. Furthermore, the poly-3-methylthiophene electrode showed better sensitivity and stability over the other polymers studied.

**Keywords:** acetaminophen, ascorbic acid, catechol, conducting polymers, dopamine, electrocatalysis, electrolyte, epinephrine, flow injection analysis, hydroquinone, modified electrode, p-aminophenol, poly (3-methylthiophene), polypyrrole polyaniline, voltammetry

## TEŐEKKÜR

Bu çalışmanın yapılması için TUBİTAK tarafından desteklenen “evre ve Klinik Kimya Analizleri için İletken Polimerlerle Modifiye Edilmiş Elektrokimyasal Sensörlerin Geliştirilmesi” konulu projeyi yürüterek, son derece modern analiz imkanlarından faydalanmamı sağlayan, bilimsel ve manevi yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. A. Ersin KARAGÖZLER’e sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

Ayrıca bu çalışmanın gerçekleőmesinde TUBİTAK-KTAG-6 No’lu proje kapsamında bütün maddi imkanları sağlayan TUBİTAK’a da teőekkürlerimi sunarım.

Gamze ERDOĞDU

## İÇİNDEKİLER

1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. MATERYAL VE YÖNTEM	3
2.1. Elektrokimyasal Olarak Yükseltgenen Bileşikler	3
2.1.1. Katekolaminlerin Elektrokimyasal Olarak Yükseltgenmesi	3
2.1.2. Aromatik Aminlerin Elektrokimyasal Olarak Yükseltgenmeleri	6
2.1.3. Askorbik Asidin Elektrokimyasal Olarak Yükseltgenmesi	7
2.2. İLETKEN POLİMERLER	8
2.2.1. Elektrotların Kimyasal Modifikasyonu	8
2.2.1.1. Politiyofen Filmleri	14
2.2.1.1.1. Fizikokimyasal ve Elektriksel Özellikler	17
2.2.1.1.2. Uygulamaları	17
2.2.1.2. Polipirol Filmleri	19
2.2.1.2.1. Fizikokimyasal Özellikleri:	
2.2.1.2.2. Elektroanalitik Kimyadaki Uygulamaları:	23
2.2.1.3. Polianilin Filmleri	
2.2.1.3.1. Fizikokimyasal Özellikleri ve Uygulaması	24
2.3. ELEKTROKİMYASAL TEKNİKLER	26
2.3.1. Voltametrik Teknikler	27
2.3.1.1. Çevrimli Voltametri	34
2.3.1.2. Diferansiyel Puls Voltametrisi	36
2.3.1.3. Sıyırma Voltametrisi	40
2.3.2. Polarografik Teknikler	42
2.3.3. Flow İnjection Analizleri	43
3. DENEYSEL ÇALIŞMA	46
3.1. Ölçümde Kullanılan Aygıt ve Gereçler	46
3.1.1. Elektrotlar	48
3.1.1.1. Elektrotların Temizliği	49
3.1.1.2. Elektrotların Modifiye Edilmesi	49
3.1.2. Kimyasal Maddeler:	50

3.2. Çevrimli Voltametri DeneYleri	50
3.3. Diferansiyel Puls Voltametri DeneYleri.	51
3.4. Flow İnjection Analizleri	52
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	55
4.1. Dopamin- Askorbik Asidin Dönüşümlü Voltametrik Analizi	55
4.2. Dopamin- Askorbik Asit Karışımının Diferansiyel Puls Voltametrisi ile Analizi	56
4.2.1. Dopamin Askorbik Asit Karışımını Rezolüsyonuna Elektrolit Tür ve pH'sının Etkisi	59
4.2.2. Film Kalınlığının Etkisi	63
4.2.3. Polimer Filmlerin Kararlılıklarının Araştırılması:	64
4.3. Katekolün Voltametrik Davranışının İncelenmesi	65
4.3.1. Katekolün voltametrik Davranışına Elektrolit tür ve pH'sının etkisi	66
4.4. Epinefrinin Voltametrik Davranışının İncelenmesi	67
4.4.1. Epinefrinin Voltametrik davranışına Elektrolit tür ve pH'sının Etkisi	68
4.5. Asetaminofenin Voltametrik Davranışının İncelenmesi	70
4.5.1. Asetaminofenin voltametrik davranışına Elektrolit tür ve pH'sının Etkisi	72
4.6. Hidrokinonun Voltametrik Davranışının İncelenmesi	73
4.6.1. Hidrokinonun Voltametrik davranışına Çeşitli elektrolit tür ve pH'nın etkisi	74
4.7. p-aminofenolün Voltametrik Davranışlarının İncelenmesi	76
4.7.1. p-aminofenolün voltametrik davranışına çeşitli zemin elektrolit tür ve pH'sının etkisi	77
4.8. Ferrosenin İletken Polimer Elektrotların Elektrotların Elektrokataliz Özelliklerine Katkısı	80
4.9. Polimer Film Kalınlığının Etkisi	82
4.10. Flow İnjection Analizleri	84

4.10.1. Flow İnjektion Analizlerinde Polimer Elektrotların Kararlılıklarının İncelenmesi	87
SONUÇ	89
KAYNAKLAR	92





## ŞEKİLLER

Şekil 2.1. Epinefrinin yükseltgenme mekanizması	4
Şekil.2.2. Hidrokinonun yükseltgenme mekanizması	5
Şekil.2.3. Asetaminofenin yükseltgenme mekanizması	6
Şekil 2.4. Askorbik asidin yükseltgenme mekanizması	7
Şekil 2.5. Elektrokataliz için kullanılan elektrotların şematik gösterimi	10
Şekil. 2.6. Polianilinin polimerleşme şeması	24
Şekil 2.7. Genel olarak kullanılan bazı elektroanalitik teknikler	26
Şekil 2.8. Bazı genel voltametrik teknikler için potansiyel uyarı sinyalleri	28
Şekil 2.9. a) Çevrimli voltametriye elektroda uygulanan gerilim programı b) elde edilen akım-gerilim eğrisi	35
Şekil 2.10. Diferansiyel puls voltametrisi için sinyal grafikleri	38
Şekil 2.11. Sıyırma voltametrisi a) Uyarı sinyali b) $Pb^{2+}$ için sıyırma voltamogramı	41
Şekil 2.12. İnce-tabaka amperometrik tayin	43
Şekil 2.13. İnce-tabaka amperometrik dedektör	44
Şekil 2.14. İnce-tabaka amperometrik dedektör hücresinde çalışma elektrotlarının konumları	45
Şekil 3.1. BAS 100W elektrokimyasal çalışma diyagramı	46
Şekil 3.2. Deneyleerde kullanılan enstrümental sistem	47
Şekil 3.3. Mikrohücre ve montajı A; yardımcı elektrot, W; çalışma elektrodu, R; referans elektrot.	48
Şekil 3.4. Flow injection analizlerinde kullanılan hücre bileşenleri	54
Şekil 4.1. 5 mM dopamin ve 5 mM askorbik asidin karışımının çevrimli voltamogramı. Zemin elektrolit: 200 mM $NaClO_4$ (pH=4), A) PMT B) PPY C) PAN ve D) Au elektrotları.	55
Şekil 4.2. A) 5 mM dopamin ve B) 5 mM askorbik asidin Au elektrot üzerinde diferansiyel puls voltamogramı. Destek elektrolit: 200 mM $NaClO_4$ (pH=2)	57
Şekil 4.3. 5 mM dopamin ve 5 mM askorbik asit karışımının çeşitli elektrotlarda diferansiyel puls voltamogramları A) PMT, B) PPY, C) PAN ve D) Au , destek elektrolit: 200 mM $Na_2SO_4$ (pH=4)	58

- Şekil 4.4. A) Dopaminin B) Askorbik asidin C) Dopamin-askorbik asit karışımının yükseltgenme potansiyelleri arasındaki farkın çeşitli polimer elektrotlarda pH'ya göre davranışları. 60
- Şekil 4.5: A) Dopaminin B) Askorbik asidin C) Dopamin-askorbik asit karışımının yükseltgenme potansiyelleri arasındaki farkın çeşitli polimer elektrotlarda destek elektrolit türlerine göre davranışları. Elektrolitler: 1= NaF; 2= NaCl, 3= LiCl, 4= CaCl<sub>2</sub>; 5= NaNO<sub>3</sub>, 6= NaClO<sub>4</sub> and 7= Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 61
- Şekil 4.6. pH ve elektrolit türünün bir fonksiyonu olarak elektrotların yanıt yüzeyi 62
- Şekil 4.7. PMT elektrodunda dopamin askorbik asit karışımına film kalınlığının etkisi 63
- Şekil 4.8. Dopamin askorbik asit karışımının DPV analizlerinde polimer elektrotların kararlılığı. (A): PMT; (B): PPY; (C): PAN. Destek elektrolit: 200 mM MgCl<sub>2</sub>; pH=7. 64
- Şekil 4.9. 20 mM Katekolün çeşitli elektrotlarda diferansiyel puls voltamogramları A) PMT, B) PPY, C) PAN ve D) Au , zemin elektrolit: 200 mM Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH=2) 65
- Şekil 4.10. Katekolün çeşitli elektrotlar üzerinde A) pH'a göre B) Elektrolit türlerine göre voltametrik davranışı. Elektrolitler: 1= NaF; 2= NaCl, 3= LiCl, 4= CaCl<sub>2</sub>; 5= NaNO<sub>3</sub>, 6= NaClO<sub>4</sub> ve 7= Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 66
- Şekil 4.11. Katekolün çeşitli elektrotlarda pH ve elektrolit türüne göre yüzey yanıtları a) PMT b) PPY c) PAN ve d) Au, Elektrolitler: 1= NaF; 2= NaCl, 3= LiCl, 4= CaCl<sub>2</sub>; 5= NaNO<sub>3</sub>, 6= NaClO<sub>4</sub> ve 7= Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 68
- Şekil 4.12. 20 mM epinefrinin çeşitli elektrotlarda diferansiyel puls voltamogramları A) PMT, B) PPY, C) PAN ve D) Au , destek elektrolit: 200 mM Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH=2) 68
- Şekil 4.13. Epinefrinin çeşitli elektrotlar üzerinde A) pH'a göre B) Elektrolit türlerine göre voltametrik davranışı. Elektrolitler: 1= NaF; 2= NaCl, 3= LiCl, 4= CaCl<sub>2</sub>; 5= NaNO<sub>3</sub>, 6= NaClO<sub>4</sub> and 7= Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 69
- Şekil 4.14. Epinefrinin çeşitli elektrotlarda pH ve elektrolit türüne göre yüzey yanıtları a) PMT b) PPY c) PAN ve d) Au, Elektrolitler: 1= NaF; 2= NaCl, 3= LiCl, 4= CaCl<sub>2</sub>; 5= NaNO<sub>3</sub>, 6= NaClO<sub>4</sub> ve 7= Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 70

- Şekil 4.15. 20 mM asetaminofenin çeşitli elektrotlarda diferansiyel puls voltamogramları A) PMT, B) PPY, C) PAN ve D) Au , destek elektrolit: 200 mM Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH=2) 71
- Şekil 4.16. Asetaminofenin çeşitli elektrotlar üzerinde A) pH'a göre B) Elektrolit türlerine göre voltametrik davranışı. Elektrolitler: 1= NaF; 2= NaCl, 3= LiCl, 4= CaCl<sub>2</sub>; 5= NaNO<sub>3</sub>, 6= NaClO<sub>4</sub> ve 7= Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 72
- Şekil.4.17. Asetaminofenin çeşitli elektrotlarda pH ve elektrolit türüne göre yüzey yanıtları a) PMT b) PPY c) PAN ve d) Au, Elektrolitler: 1= NaF; 2= NaCl, 3= LiCl, 4= CaCl<sub>2</sub>; 5= NaNO<sub>3</sub>, 6= NaClO<sub>4</sub> ve 7= Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 73
- Şekil 4.18. 20 mM Hidrokinonun çeşitli elektrotlarda diferansiyel puls voltamogramları A) PMT, B) PPY, C) PAN ve D) Au , destek elektrolit: 200 mM Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH=2) 74
- Şekil 4.19. Hidrokinonun çeşitli elektrotlar üzerinde A) pH'a göre B) Elektrolit türlerine göre voltametrik davranışı. Elektrolitler: 1= NaF; 2= NaCl, 3= LiCl, 4= CaCl<sub>2</sub>; 5= NaNO<sub>3</sub>, 6= NaClO<sub>4</sub> ve 7= Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 75
- Şekil.4.20. Hidrokinonun çeşitli elektrotlarda pH ve elektrolit türüne göre yüzey yanıtları a) PMT b) PPY c) PAN ve d) Au, Elektrolitler: 1= NaF; 2= NaCl, 3= LiCl, 4= CaCl<sub>2</sub>; 5= NaNO<sub>3</sub>, 6= NaClO<sub>4</sub> ve 7= Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 76
- Şekil 4.21. 20 mM p-aminofenolün çeşitli elektrotlarda diferansiyel puls voltamogramları A) PMT, B) PPY, C) PAN ve D) Au , destek elektrolit: 200 mM Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH=2) 74
- Şekil 4.22. p-aminofenolün çeşitli elektrotlar üzerinde A) pH'a göre B) Elektrolit türlerine göre voltametrik davranışı. Elektrolitler: 1= NaF; 2= NaCl, 3= LiCl, 4= CaCl<sub>2</sub>; 5= NaNO<sub>3</sub>, 6= NaClO<sub>4</sub> ve 7= Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 78
- Şekil. 4.23. p-aminofenolün çeşitli elektrotlarda pH ve elektrolit türüne göre yüzey yanıtları a) PMT b) PPY c) PAN ve d) Au, Elektrolitler: 1= NaF; 2= NaCl, 3= LiCl, 4= CaCl<sub>2</sub>; 5= NaNO<sub>3</sub>, 6= NaClO<sub>4</sub> ve 7= Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 79
- Şekil 4.24. Çeşitli polimer elektrotlar ve ferrosen kompoze polimer elektrotlar ile alınan çevrimli voltamogramlar. Destek elektrolit: 100 mM TBATFB, tarama hızı: 50 mV/s 81

Şekil 4.25. Dopamin-askorbik asit karışımı için çeşitli polimer elektrotlarda ve ferrosen kompoze elektrotlarda alınan diferansiyel puls voltamogramları.

destek elektrolit: 200 mM NaNO<sub>3</sub> 82

Şekil 4.26. Ferri/ferrosiyandır redoks çiftinin 30 sn film kalınlığında a) PMT b) PPY c) PAN elektrotlarında çevrimli voltamogramları. 83

Şekil 4.27. Çeşitli maddelerin a) PMT b) PPY c) PAN ve d) Pt elektrotlarda flow injection analizleri A: p-aminofenol, B: katekol, C: hidrokinon, D: asetaminefen, E: askorbik asit, F: dopamin, G: epinefrin 86

Şekil 4.28. 50 ppb askorbik asidin A) PMT B) PPY ve C) PAN elektrotlarında flow injection analizleri. Akış hızı:0.209 mL/dak., hareketli faz: Sörensen tamponu (pH=6.9). 88



## TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 2.1. Elektrot modifikasyon şeması	11
Tablo 2.2. Tiyofen ve türevleri ile bunlara karşılık gelen polimerlerin yükseltgenme potansiyelleri	16
Tablo 2.3. Çeşitli pirol monomerlerinin ve bunlardan elde edilen polimerlerin oksidasyon potansiyelleri	20
Tablo 2.4. Polipirol filmlerine çeşitli anyonların etkisi	21
Tablo 2.5. Diferansiyel puls voltametrik analizlerin tipik uygulamaları	39
Tablo 4.1. Çeşitli analitlerin flow injection analizlerinde en düşük tayin sınırları	87
EK-A (Tablo 1-3). Dopamin (DA) ve askorbik asit (AA) karışımının çeşitli elektrotlarda elektrolit tür ve pH'ya göre elde edilen diferansiyel puls voltamogram sonuçları. $\Delta E$ = Dopamin ve askorbik aside ait yükseltgenme pik potansiyelleri farkı	97
EK-B. Katekolün çeşitli elektrotlarda elektrolit tür ve pH'ya göre diferansiyel puls voltamogram sonuçları	100
EK-C. Epinefrinin çeşitli elektrotlarda elektrolit tür ve pH'ya göre diferansiyel puls voltamogram sonuçları	101
EK-D. Hidrokinonun çeşitli elektrotlarda elektrolit tür ve pH'ya göre diferansiyel puls voltamogram sonuçları	102
EK-E. Asetaminofenin çeşitli elektrotlarda elektrolit tür ve pH'ya göre diferansiyel puls voltamogram sonuçları	103
EK-F. p-aminofenolün çeşitli elektrotlarda elektrolit tür ve pH'ya göre diferansiyel puls voltamogram sonuçları	104
EK-G (Tablo 1-7) Çeşitli maddelerin flow injection analiz sonuçları	105

## 1 GİRİŞ VE AMAÇ

Biyokimyasal maddelerin voltametrik yöntemlerle analizi, temel analitik parametrelerin çok uygun olması nedeni ile ilginç bir alandır. Ancak, bu tür maddelerin voltametrik analizinde en yaygın olarak kullanılan camısı karbon elektrodu üzerinde dahi yeterli elektrokataliz gözlenememekte ve bu tür maddelerin elektrokimyasal davranışı çoğunlukla tersinir olmayan veya en fazla yarı-tersinir bir karakter göstermektedir.

Elektrokimyasal analiz yöntemlerinin yüksek duyarlıklarına rağmen, iyon seçici elektrotlar hariç, standart analiz yöntemleri içinde son birkaç yıla kadar hemen hemen hiç yer almamasının iki temel nedeni vardır: 1. Elektrot yüzeylerinin istenmeyen çökeltme ve adsorpsiyon ile kirlenmesi ve 2. Bazı analit türleri için elektrot kinetiğinin yavaş olması ve bu nedenle termodinamik potansiyelden daha negatif veya daha pozitif yüksek potansiyellerin uygulanmasını gerektirmesidir [1,2]. Bu ise, yüksek potansiyellerde elektron transfer reaksiyonuna giren redoks sistemlerinin sayısının çok fazla olması nedeniyle analizin duyarlık ve seçiciliğinin kaybolmasına neden olmaktadır.

Sayılan olumsuzlukları gidermek için en yaygın olarak kullanılan yöntem yüzey modifikasyonudur [3]. Elektronik olarak iletken olan polimerlerin diğer modifikasyon ajanları içinde özel bir konumu vardır. Bu tür polimerler yüzey pasivasyonuna karşı çok etkili olmalarının yanında diğer redoks ajanlarına kıyasla çok daha geniş bir potansiyel aralığında çalışabilme olanağı tanımaktadırlar [4].

Poli-3-metiltiyofen, polipirol ve polianilin yüzey modifikasyonu amacıyla en yaygın olarak kullanılan iletken polimerler olmakla birlikte, bunlarla şimdiye kadar yapılan çalışmalar daha çok elektrokromik araçlar, enerji depolanması ve elektrokimyasal dönüşüm alanlarında gerçekleştirilmiştir [5]. Oysa bir nörotransmitter olan dopaminin askorbik asit yanında polipirol [6] ve yüzey kirleticiliği ile bilinen fenolik bileşiklerin poli-3-metiltiyofen [7] elektrotlarla analizleri ile NADH'in bu güne kadar gerçekleştirilen gözlemlerin aksine, yine poli-

3-metiltiyofen elektrot üzerine tersinir elektrokimyasal davranış gösterdiği [8] literatürde başarıyla sergilenmiştir.

Öte yandan, bu polimerlerin kullanımında polimer film kalınlığı ile zemin elektrolitinin tür ve pH'sının analit davranışları üzerine etkisi ayrıntılı olarak bilinmemektedir.

Son birkaç yıla kadar polimer film kalınlığının etkisi çok az sayıda analit türü için ve sadece poli-3-metiltiyofen elektrotlar halinde gözlenmiş olup [9] spekülatif nitelikte sonuçlarla yetinilmiştir. Polimer elektrot üzerinde hangi mekanizma (kütle aktarımı veya difüzyon) gerçekleştiğinin anlaşılması bu etkinin araştırılması ile ortaya konabilir. Öte yandan, elektrokataliz etkisinin, yine sınırlı sayıdaki analit türü, zemin elektrolitinin pH ve türüne çok bağlı olduğu gösterilmiştir [10]. Ancak, bu etkinin de sistemli bir şekilde incelenmesi, analit olarak denenmesi öngörülen biyokimyasal maddelerin analizinde matriks etkisinin anlaşılmasına ve sonuç olarak elektrokimyasal tayin koşullarının belirlenmesine olanak verecektir. Bu arada, dopamin-askorbik asit karışımının voltametrik analizinde, elektrolit tür ve pH sına bağlı olarak en kararlı davranış gösteren polimerin saptanmasına çalışılmıştır. Zira daha önce bu amaçla kullanılan polipirolün [6], sulu ortamda çok kararsız olduğu bilinmektedir [10].

Çalışmalarımızda, pirol, anilin ve 3-metiltiyofen elektrokimyasal yol ile altın ve platin elektrotlar üzerinde sabit potansiyelde büyütülmüş ve bunların çalışma elektrodu olarak kullanıldığı 3 elektrotlu bir hücrede, biyokimyasal öneme sahip dopamin, epinefrin, askorbik asit, hidrokinon, asetaminofen, katekol ve p-aminofenol gibi analitlerin voltametrik davranışları ile en düşük yayın sınırları flow injection analiz tekniği ile araştırılmıştır.

## 2 MATERYAL VE YÖNTEM

### 2.1. Elektrokimyasal Olarak Yükseltgenen Bileşikler

#### 2.1.1. Katekolaminlerin Elektrokimyasal Olarak Yükseltgenmesi

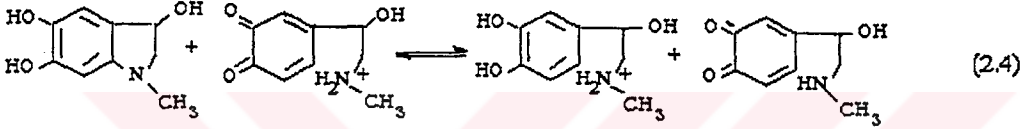
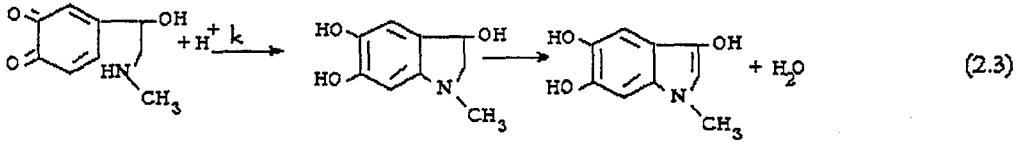
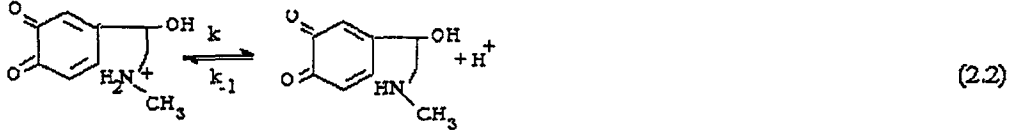
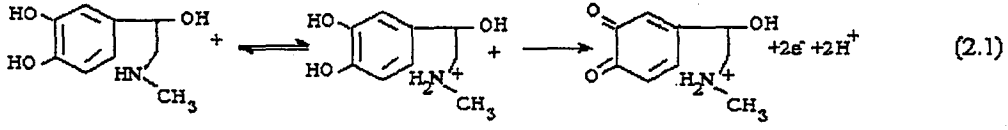
Dopamin ve epinefrin gibi katekolaminler beyin dokularında, birer nörotransmitter madde görevini görürler. Beyinde, bu tür nörotransmitter maddelerin en kısa zamanda ve en duyarlı tekniklerle analiz edilmesi fizyolojik açıdan önem taşımaktadır. Dopamin ve epinefrin analizleri diferansiyel puls voltametri [11] ve normal puls voltametri [12] teknikleri ile katı elektrotlarda gerçekleştirilmiştir. Farmakolojik örneklerde katekolaminlerin elektrokimyasal davranışları camı karbon elektrotlarda diferansiyel puls polarografisi ile incelenmiştir [13]. Yine bu maddelerin, Au ve Pt elektrotların dönen disk elektrodu olarak kullanılması sonucu tayinleri mümkün olmuştur [14]. Çeşitli idrar ve plazma örneklerinde [15] ve beyinde [16] flow injection tekniği ile katekolaminlerin nicel analizleri elektrokimyasal olarak yapılmıştır. Son yıllarda bu tür maddelerin analizlerinde yüzeyleri çeşitli polimerlerle modifiye edilmiş elektrotlar kullanılarak voltametrik tayinleri yapılmıştır [9,17].

Farmakolojik ve biyolojik çalışmalarda dopamin ve epinefrin için duyarlı analiz yöntemlerinin geliştirilmesi bu alana yönelik çalışmalara bir yön verecektir.

Katekolaminlerden epinefrinin yükseltgenme mekanizması Şekil 2.1'de verilmiştir.

Şekil 2.1'de epinefrin ( $pK_a=9.90$ ) kuvvetli asidik ortamda yükseltgenme sonucunda epinefrin-kinon oluşur (2.1) ve epinefrin bu proton verme sonucunda  $pK_a= 8.80$  ( 2.2) değerini alır. Daha yüksek pH değerlerinde epinefrin-kinon bileşiği geriye dönen bir tepkime verir (2.3). Geriye döngü reaksiyonu epinefrin oluşumuna kadar devam eder (2.4).





Şekil 2.1. Epinefrinin yükseltgenme mekanizması

Katekolaminler düşük pH değerinde 2 e, yüksek pH değerinde ise 4e vererek yükseltgenirler. Reaksiyonun denge sabitleri yüksek pH değerlerinde,

$$k_{obs} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} [H^+] + k_2} \quad (2.5)$$

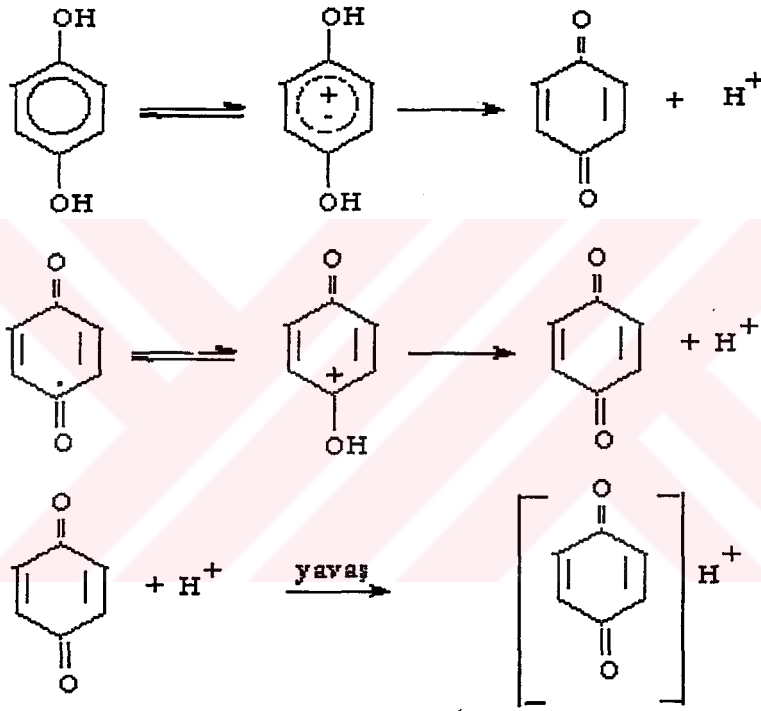
ve düşük pH değerlerinde,

$$k_{obs} = \frac{k_2 K_a}{[H^+]} \quad (2.6)$$

eşitlikleri kullanılarak hesaplanabilir. Burada  $K_a$ , katekolaminler için dissosiasyon sabiti olup,  $k_{obs}$ 'nin değeri  $K_a$  değerine bağlı olarak değişir.  $K_a$  ve  $k_2$  kronoamperometri ile bulunabilir.  $k_2$ , pH'm bir fonksiyonudur. Dopaminin yükseltgenme mekanizması epinefrinin yükseltgenme mekanizmasına benzemektedir.

Katekol ve hidrokinon gibi fenolik bileşiklerin yükseltgenme mekanizmaları katekolaminlere benzer. Bu bileşiklerden hidrokinonun yükseltgenme mekanizması Şekil 2.2’de verilmiştir.

Hidrokinon ve katekol gibi aromatik bileşiklerin sulu ortamda yükseltgenmeleri sonucu çözünmeyen kinon bileşikleri elde edilir [18]. Hidrokinon ve katekolün sulu ortamda ve çeşitli elektrotlar üzerindeki voltametrik davranışları literatürde yer almaktadır [9,17].



Şekil.2.2. Hidrokinonun yükseltgenme mekanizması

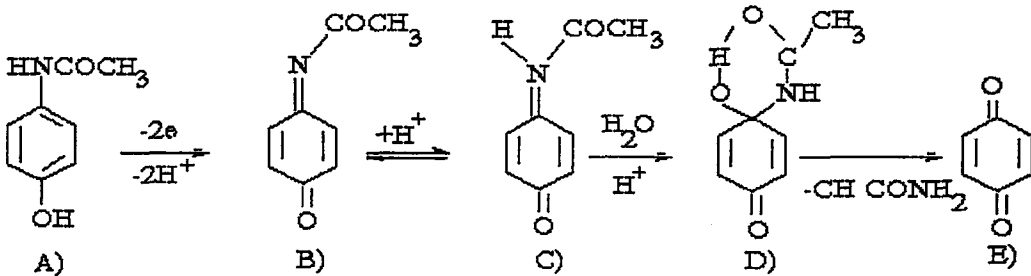
Literatürde modifiye elektrotlar üzerinde bu maddelerin hem voltametrik hem de flow injection analizi ile kolaylıkla analiz edildiği görülmektedir.

### 2.1.2. Aromatik Aminlerin Elektrokimyasal Olarak Yükseltgenmesi

Asetaminofen ve p-aminofenol gibi aromatik aminler katekolaminlere kıyasla daha düşük potansiyelerde yükseltgenirler. Analjezik öneme sahip olan asetaminofen bir p-aminofenol türevi olup, genellikle aspirin bileşeni olarak kullanılır. Özellikleri aspirine benzeyen bu maddenin aşırı dozda alınması halinde karaciğer ve böbrekte kanamaya neden olduğu, metabolitlerinin ise karaciğer için büyük tehlike yarattığı bilinmektedir. Bu nedenlerden dolayı asetaminofen ve p-aminofenolün biyolojik sıvı ve örneklerde tayini önem taşımaktadır.

Asetaminofen ve p-aminofenolün elektrokimyasal tayinine yönelik çalışmalar literatürde sıklıkla görülmektedir. Serumdaki kantitatif miktarı elektrokimyasal olarak tesbit edilmiştir [19]. İlaç tabletlerinde ve kan plazmasında asetaminofen ve p-aminofenol tayini diferansiyel puls voltametri tekniği ile karbon pasta elektrotlarda [20], yine bu teknik ile plazma örneklerinde  $10^{-8}$  M derişimde asetaminofen tayini camısı karbon elektrotlarda yapılmıştır [21]. Çeşitli Tylenol tabletlerinin kullanımından 4 saat sonra idrarda asetaminofen miktarı flow injection tekniği ile [22] tesbit edilmiştir.

Son yıllarda bu maddelerin analizleri çeşitli polimer elektrotlarda gerçekleştirilmiş ve aynı zamanda en düşük tayin sınırları flow injection analiz tekniği ile saptanmıştır [9,17]. Şekil 2.3'de asetaminofenin yükseltgenme reaksiyonu verilmiştir.

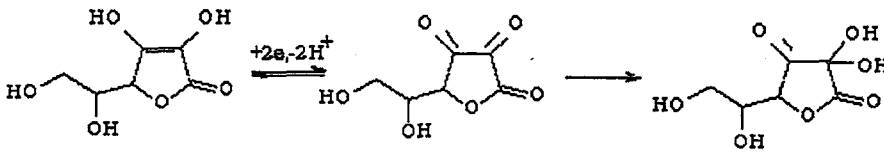


Şekil.2.3. Asetaminofenin yükseltgenme mekanizması

Asetaminofen yükseltgenme reaksiyonu pH'ya bağlıdır. Yükseltgenme sırasında  $2H^+$  vererek N-asetil-p-kinonemine (B) dönüşür. Ortamın pH'sının artmasıyla ( $pH > 6$ ) B maddesi kararlı davranış gösterir. pH'nın daha fazla artırılması sonucunda oluşan C maddesi elektrokimyasal olarak aktif olmasına rağmen, daha az kararlılık gösterir. Bir  $H_2O$  molekülünün reaksiyona girmesiyle oluşan D maddesi ve en son olarak elde edilen kinon bileşiği inaktif özellik gösterir.

### 2.1.3. Askorbik Asidin Elektrokimyasal Olarak Yükseltgenmesi

Askorbik asit (C vitamini), biyolojik ve endüstriyel açıdan önem taşıyan bir maddedir. Özellikle gıda ve farmakolojik endüstrilerinde çok kullanılan bu maddenin analizinin en kısa zamanda ve en duyarlı tekniklerle yapılması önem taşımaktadır. Proteinlerin trikloroasetik asit ile çöktürülmesi, plazma analizlerinde oldukça gereklidir. Askorbik asit ( $pK_a = 4.10$ ), katekolaminlerden daha düşük potansiyellerde (0.6 V) yükseltgenmektedir. Şekil 2.4'de görüldüğü gibi askorbik asit  $2e$  ve  $2H^+$  vererek dehidroaskorbik aside dönüşür. Oluşan bu dehidroaskorbik asit oldukça kararsız olan bir maddedir.



Şekil 2.4. Askorbik asidin yükseltgenme mekanizması

Askorbik asidin yükseltgenmek suretiyle dehidroaskorbik aside dönüşmesi tersinir olarak gerçekleşir. İnsan plazması ve idrar örneklerinde askorbik asit tayini flow injection tekniği ile [23] analiz edilmiştir. Pt elektrot yüzeyi kovalent bağlı ferrosen ile kaplanıp, Pt elektroda kıyasla 150 mV daha negatif askorbik asit tayini

yapılmıştır [24]. Son yıllarda modifiye elektrotlar sayesinde askorbik asit daha düşük potansiyellerde yükseltgenmiş ve bunun tayini girişimlerden kurtarılmıştır [9,17].

## 2.2. İLETKEN POLİMERLER

### 2.2.1. Elektrotların Kimyasal Modifikasyonu:

Herhangi bir elektrot materyalinin istenen en temel özelliği yükü transfer edebilme yeteneğidir veya en azından yük transferinde sınırlayıcı olmamasıdır. Yük transferi çeşitli şekillerde ortaya çıkar. Örneğin, metallerde yük transferi iletkenlik bantlarındaki elektronların taşınması ile, yarı iletkenlerde iletkenlik bantlarındaki elektronlar veya valens bantlarındaki pozitif boşlukların taşınması ile gerçekleşir. Bazı oksit ve sülfürlerde ise yük transferi kristal örgüdeki iyonların hareketi ile sağlanır.

Elektroanalitik kimyada elektrot/elektrolit ara yüzeyini geçen elektron sayısı ölçülerek pek çok analitik yöntemin geniş bir uygulanma alanına sahip olduğu bilinmektedir. Ancak, elektrotların elektron transfer edebilme yeteneği bazı spesifik olaylar sonucunda azalmakta ve bu tür elektrotların analitik uygulamaları sınırlanmaktadır. Sözü edilen spesifik olaylar elektrot yüzeyinde istenmeyen çökme veya adsorpsiyon ile bir aşırı gerilimin uygulanmasını gerektiren yavaş reaksiyon olaylarıdır. Bu olaylar elektrot yüzeyinin hazırlanması ile kısmen kontrol edilebilirse de 1970 ortalarına kadar yaygın olarak kullanılan elektrot materyalleri, C, Au, Pt ve Hg ile sınırlı kalmıştır.

Elektrokimyada modifiye elektrot yaklaşımı elektrokimyacının elektrot yüzeyini kontrol edebilme arzusundan kaynaklanmıştır. Elektrot yüzeyine bilinçli olarak bazı kimyasal ajanların tutturulması ile elektrot yüzeyinin tutturulan ajanın kimyasal özelliklerine sahip olacağı düşünülmüştür. Böylece elektrokimyasal reaksiyonların hızlarının ve seçiciliklerinin kontrolü (elektrokataliz) sağlanmış; olumsuz adsorpsiyon engellenmiş ve kimi durumlarda istenen optik özellikler kazandırılmış olabilecektir.

Elektrokimyacılar tarafından elektrot modifikasyonu ile temelde dört kullanım alanı öngörülmektedir. Bunlar elektrokataliz, ön derişim, membran engeli ve elektro-saldadır (electroreleasing). Yukarıda sıralanan kullanımlar şematik olarak şekil 2.5’de gösterilmektedir.

Kimyasal ajanların elektrot yüzeyine immobilizasyonu için çeşitli şemalar mevcut olup; Tablo 2.1’de gösterilmektedir.

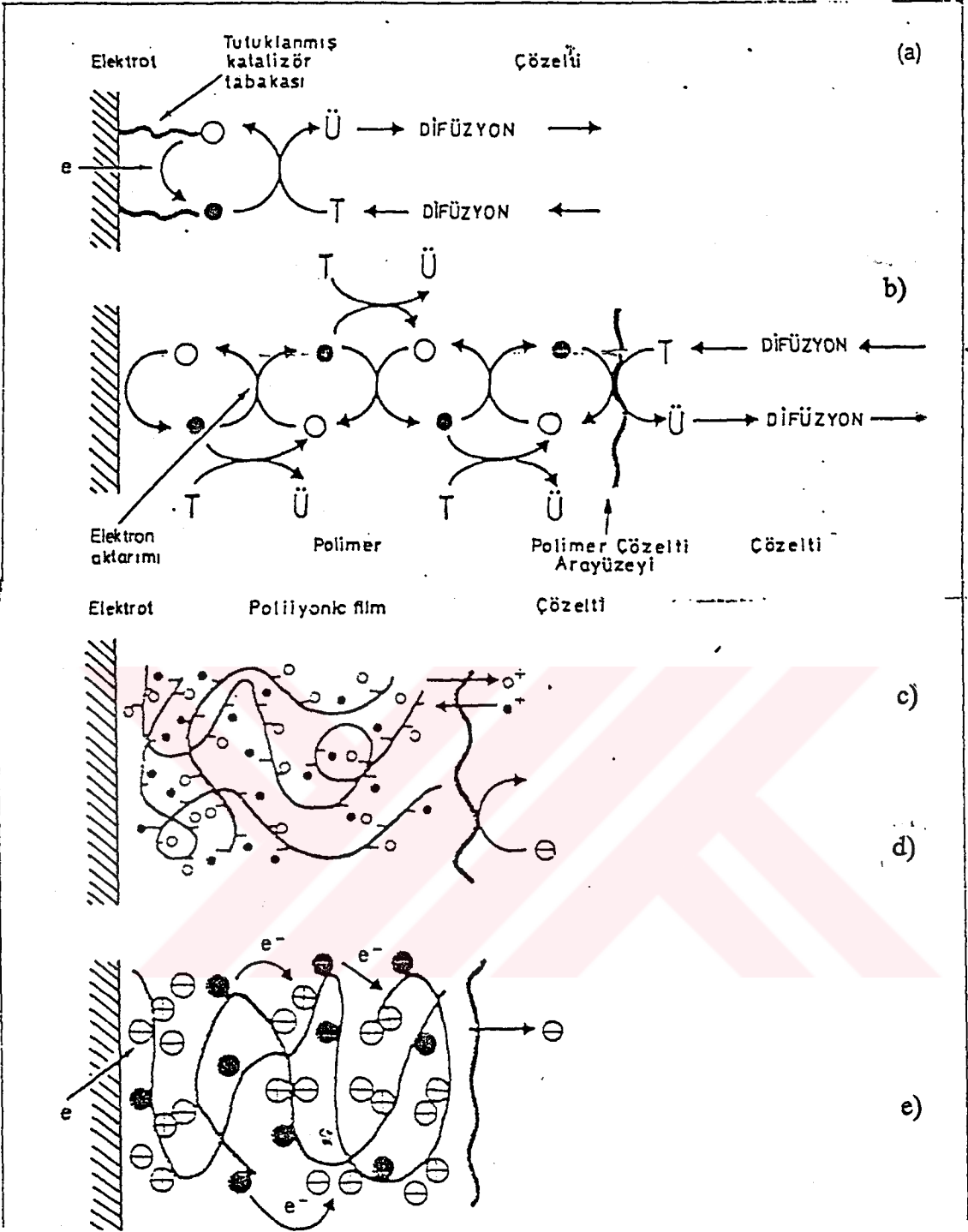
İmmobilize olan ajanlar genellikle elektroaktiftir. Polimer filmleri halinde elektroaktivite gerekli olmayabilir de. Zira bu tür filmler ön derişim amacıyla veya substratın filmin permselektif özelliklerinden yararlanarak elektroda taşınması amacıyla kullanılabilir.

Elektrot modifikasyonundaki ilk çalışmalar, elektroaktif ajanların monomoleküler katman halinde yüzeye adsorpsiyonu araştırmalarını içermiştir. Bu ilk kemisorpsiyon çalışmalarını ajanların belli bir kovalent bağlarla elektrot yüzeyindeki fonksiyonel gruplara tutturulması izlemiştir. Örneğin C veya Pt yüzeyleri kolaylıkla oksitlenerek yüzeyde zengin hidroksil grupları oluşur [25]. Bu gruplarla da amid bağları oluşabilir [26].

Günümüzde en yaygın olarak kullanılan kimyasal modifikasyon şeması elektroaktif polimer veya çok moleküllü katman filmleridir [27]. Bu tür ajanlar kovalent bağlı mono katmanlara kıyasla, elektrot yüzeylerine çok daha kolaylıkla uygulanır. Buradan başka, bu polimer filmleri  $10^5$  mono moleküler katmana eşdeğerde elektroaktif merkezler içerebileceklerinden elektrokimyasal özellikleri çok daha kolaylıkla gözlenir.

Elektroaktif veya inaktif polimer filmleri ön deriştirme ortamı veya membran engeli olarak kullanılabilirdikleri halde mono katmanlar bu amaç için genellikle güvenilir sonuç vermezler.

Polimer filmler elektrot yüzeyine polimer çözeltilisinin, buharlaştırılmasıyla [28] polimerin elektrokimyasal çökeltmesiyle [29] veya elektroaktif monomerin elektrokimyasal polimerizasyonu [30,31] ile uygulanır. Bu filmler yüzeye kemisorpsiyon kuvvetleri nedeniyle veya bağlanmış olarak tutulurlar.



- a) monomoleküler ve b) katalizör gruplarında multimoleküler polimer tabakalar O;  
 c) polianyonik polimer filmler ile elektroaktif katyonların önderiştirilmesi, d)  
 polianyonik filmler kullanarak istenmeyen anyonlar için membran engeli, e)  
 polianyonik elektroaktif polimerler vasıtasıyla çözelti içine zıt iyonların  
 elektrosalımı.

Tablo 2.1 Elektrot modifikasyon şeması

---

**Mono moleküler Tabakalar****Ajanın Kemisorpsiyonu**

Platin yüzeyi üzerine [32]

Karbon yüzeyi üzerine [33]

Civa yüzeyi üzerine [34]

Altın yüzeyine [35]

**Elektrot-elektroaktif ajan arasında kovalent bağ oluşumu**

Metal oksit yüzeylerde [36]

Karbon yüzeylerde [37]

Yarıiletken yüzeylerde [38]

Elektroaktif kiral maddelerde [39]

**Elektrot üzerine polimer film kaplanmış multimoleküler tabakalar**

Redoks polimerleri [40-41]

Elektrostatik olarak kurulmuş tuzaklarda iyon değişimi [42-43]

Elektronik iletken polimerler [44]

İyonik iletken polimerler [45]

Taç eter veya kompleksleşme ajanı [46]

Elektroaktif kiral polimerler [47]

**Heterojen multimoleküler tabakalar [48]**

Karbon pastası ile karıştırılmış modifiye ajanlar [49-50]

Modifiye edilmiş kil [51]

Modifiye edilmiş zeolit [52]

Elektroaktif polimerlerdeki elektroaktif türler [38]

---

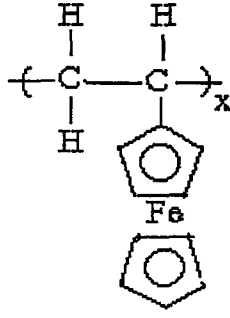
Genel olarak, polimer filmlerin kararlılığı mono katmanlardan çok daha iyidir veya tabiatıyla, kararlılık elektroanalitik kimya uygulamalarında, özellikle sensör geliştirme çabalarında çok önemlidir.



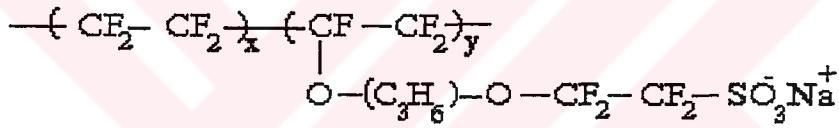
Elektroaktif polimer filmleri kendiliğinden hem iyonik hem de elektronik iletkenlik gösterirler [27] Bu filmler genelde üç sınıfta ele alınabilir: redoks polimerleri, iletken polimerler ve iyon değiştirme polimerleri [28]. Redoks merkezleri içeren polimer filmler, redoks polimerleri olarak tanımlanıp [29] indirgenmiş ve yükseltgenmiş redoks merkezlerinde elektron sıçraması (hopping) ile elektriği iletirler. o-kinon [28], pirol sübstitüe porfirm [30] ve ferrosen polimerleri [31] bu polimerlerin en belirgin örnekleridir. İletken polimerler veya diğer bir adıyla organik metaller elektriği redoks polimerlerinden çok daha etkin olarak delokalize, metal benzeri bantlar vasıtası ile iletirler. Polipirol bunlardan en çok bilineni olup, elektrokimyasal polimerizasyon ile kolayca elde edilebilir ve ftalosiyanimler [53].ve enzimler [54] gibi elektrokatalizörlerin tutuklanması amacıyla kullanılır.

? İyon değiştirici polimer, filmlerin yüklerini dengeleyen karşıt iyonların elektroaktif iyonlarla yer değiştirmesiyle elektroaktif yapılabilir. Örneğin; protonlu polivinilpiridin filmindeki  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  iyonu,  $\text{ClO}_4^-$  iyonu ile yer değiştirerek elektroaktif kılınabilir [55].

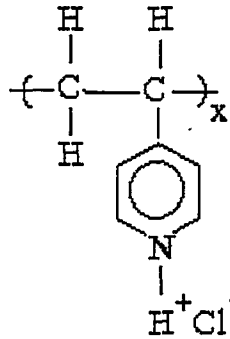
Elektrot yüzeyine yerleştirilecek bir polimer filmi içine elektron aktarımını hızlandıracak bir "aracı" yerleştirilirse, bazı elektrot olaylarının katalizlenmesi mümkün olabilir. Polimer filminin kalınlığı değiştirilerek, polimer içinde tutuklanmış katalizörün derişimi  $1 \times 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup> (tek tabaka) ile  $5 \times 10^{-6}$  mol/cm<sup>2</sup> (20 000 tabaka) arasında değiştirilebilir. Polimer malzemesinden kaynaklanan elektrik iletkenlik kısıtlaması, film içine metal ya da karbon tanecikleri yerleştirilerek veya polipirol gibi elektriği ileten polimerler kullanılarak ortadan kaldırılabilir. Bazı polimerler elektrot yüzeyinde çözeltiye daldırma-kurutma yöntemi ile kolayca tutundurulur. Yüzeylerde tutulan polimerlerden bazıları, daha önceden de izah edildiği gibi redoks polimerleri veya elektroaktif polimerler olarak bilinir. Pt üzerine polivinil ferrosen filmleri, ferrosen gibi yükseltgenebilen gruplar içerdiğinden elektroaktif özellik gösterir:



Bu tür redoks polimerlerinde elektriksel iletkenlik, elektronların yapıdaki yükseltgen ve indirgen türler arasında atlaması ile oluşur. Yüzeğe, çözelteğe daldırma-kurutma yöntemi ile tutundurulmuş bir polimer türü de polielektrolit ya da iyon değıştirci tür polimerlerdir. Bunlara örnek olarak, katyonları değıştirebilen perflorosülfonat iyonomeri (Nafyon),

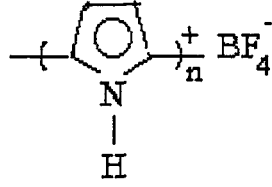


ve anyonları değıştirebilen protonlanmış polivinilpiridin,



verilebilir. Bu tür polimerlerde değışebilen anyonun ya da katyonun elektroaktif olması durumunda, polimer de elektroaktif olur.

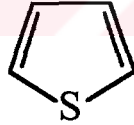
Pirol, tiyofen ya da anilin gibi heterosiklik monomerlerin elektrotta yükseltgenmesi ile oluşan,



yapısındaki polipirol, politiyofen, polianilin gibi polimerler ise, elektriği kendileri iletmektedir. Bu tür modifiye elektrotlarla gerçekleştirilebilen elektrokataliz olayının en başarılı örneği, grafit yüzeyine kaplanan dikobalt porfirin dimeri ile oksijen molekülünün elektroindirgenmesinin katalizlenmesidir. Polipirol de anyon olarak tutuklanmış ftalosiyanın filmi ile Pt kolloidi içeren polivinilasetat filminin de oksijen molekülünün elektroindirgenmesini katalizlediği gözlenmiştir.

### 2.2.1.1 Politiyofen Filmleri

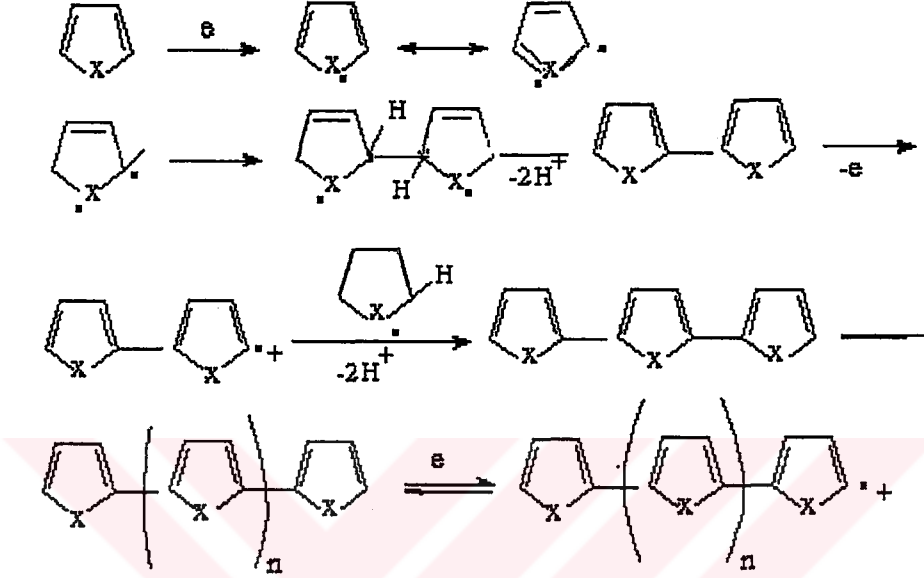
Politiyofen filmleri monomerin, dimerin veya  $\beta$ -süstitüye analoglarının anodik polimerizasyonu ile elde edilir.



Politiyofen monomeri

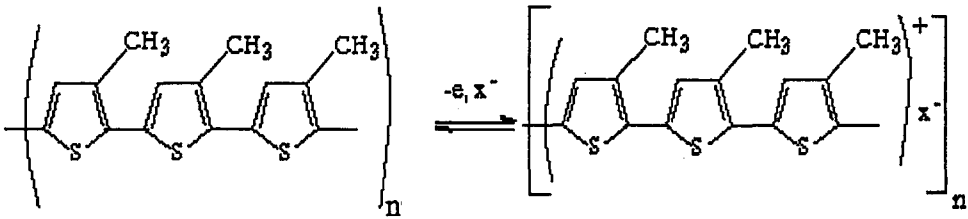
Tiyofen 5 üyeli heterosiklik bir bileşik olup, polimerleşmesi 2-5 ( $\alpha$ - $\alpha'$ ) veya 2-4 ( $\alpha$ - $\beta'$ ) bağlanması şeklinde gerçekleşir.  $^{13}\text{C}$  spektrum analizleri  $\alpha$ - $\alpha'$  bağlanmasının dominant olduğunu göstermektedir [56]. 3-pozisyonunda bir donör grubun süstitüsyonunun çok daha düzenli polimerik zincirlerin elde edilmesine neden olduğu 3-metiltiyofen örneğinde gösterilmiştir [57]. Polimerler monomerlerden bir katalizör yanında kimyasal olarak sentezlenebileceği gibi, elektrot uygulamaları amacıyla daha çok monomerin anodik oksidasyonu ile elde edilir. Bu tür bir

polimerizasyon heterosiklik bileşikler için genel olup [58,59] aşağıdaki gibi gösterilebilir. Polimerizasyon reaksiyonu poliheterosiklik molekül başına 2.25-2.5 elektronun uzaklaştırılmasına neden olur ve sonuç olarak polimer heterosiklik ünite başına 0.25-0.50 katyon merkezi içerecek şekilde oksitlenmiş olarak elde edilir [55].



Çeşitli tiyofen monomerlerinin ve bunlardan elde edilen polimerlerin oksidasyon potansiyelleri Tablo 2.2' de gösterilmiştir.

Çevrimli voltametri tekniği ile alınan voltamogramlarda polimerin indirgenmiş ve yükseltgenmiş şekillerinin aşağıdaki reaksiyon uyarınca birbirine dönüşebildiği gösterilmiştir.



Tablo 2.2 Tiyofen ve türevleri ile bunlara karşılık gelen polimerlerin yükseltgenme potansiyelleri [56].

Polimer	$E_{\text{yük}}^{\text{mono}}$ (V/SCE)	$E_{\text{yük}}^{\text{poli}}$ (V/SCE)
Tiyofen (T)	1.65	1.1
2,2'-bitiyofen (2,2'-bT)	1.20	0.70
3-metiltiyofen (3-MeT)	1.35	0.77
3-Bromtiyofen (3-BrT)	1.85	1.35
3,4-Dibromtiyofen (3,4-BrT)	2	1.45
3,4-dimetiltiyofen [3,4-(Me) <sub>2</sub> T]	1.25	0.98
3,4-metiletiltiyofen (3,4-MeEtT)	1.26	1.06
3,4-dietiltiyofen (3,4-EtT)	1.23	1.10
3-tiyometiltiyofen (3-SCH <sub>3</sub> T)	1.30	0.72

Polimer oksidasyonu esnasında elektrot yüzeyine transfer olan polimerde bir boşluk yaratır ve daha sonra bu boşluk bir sıçrama mekanizmasıyla film-elektrolit ara yüzeyine hareket eder ve elektronötrallite nedenleriyle bir anyon-boşluk çifti polimer film içine diffüze olur. Bu tür bir davranış akımın diffüzyon ile kontrol edilmediği bir durumu karakterize edip, tüm elektroaktif filmler için geçerlidir. Polimer filmin indirgenmesi çok daha karmaşık olup, daha geniş bir potansiyel

aralığında gerçekleşir. Bu durum polimerik zincirlerin yeniden düzenlenmesi ve bu esnada anyonların elektrolit ortamına dışlanması ile açıklanmaktadır [55].

#### 2.2.1.1.1. Fizikokimyasal ve Elektriksel Özellikler

Politiyofen ve türevleri suda çözülmez ve erimezler. Bu nedenle mol ağırlıklarının tayini genellikle güçtür. Havada 350°C'ye kadar, soygaz atmosferinde veya vakumda 900°C'ye kadar dayanıklıdır. Derişik asitlerden etkilenmezken, derişik bazik çözeltilerden yavaşça etkilenirler. Yoğunlukları 1,4-1,6 g/cm<sup>3</sup> aralığında değişir.

Film morfolojisi monomere, filme katılan anyon türüne ve elektrot yüzeyindeki film kalınlığına bağlıdır. İnce filmlerin (10<sup>2</sup>-2.10<sup>3</sup>Å) yüzeyi oldukça homojen iken, 0.5-1 µm kalınlığındaki film yüzeyleri çatlaklar ve düzensizlikler gösterir.

Spektroskopik (UV, IR ve ESR) çalışmalar politiyofen ve türevlerinin C zincirleri boyunca serbest taşıyıcılara sahip metalik bir davranış gösterdiğini ortaya koymaktadır. Politiyofen ve türevlerinin makroskopik iletkenliği polimerizasyon esnasında filme katılan anyon türüne, katılma derecesine, monomer saflığına, film kalınlığına ve filmin kapladığı yüzeyin parlatılma derecesine bağlı olarak değişiklik göstermektedir (55). Elektrokimyasal olarak büyütölmüş poli-3-metiltiyofen (PMT) filmlerinin oksitlenmiş halinin iletkenliğinin 1,2.10<sup>2</sup> S/cm olduğu belirtilmektedir[33]

#### 2.2.1.1.2.Uygulamaları

***Elektrokromik Etki:*** Elektrokromizm elektrik alanı veya akımı etkisiyle bir maddenin tersinir olarak renk değiştirmesi olayını tanımlayan genel bir terimdir. Politiyofen filmleri Au, Ag veya SnO<sub>2</sub> üzerinde ince filmler halinde büyütöldüklerinde, yükseltgenerek veya indirgenerek renkleri koyu maviden kırmızıya dönüşür. Yükseltgenme esnasında anottan boşlukların organik çözeltiliye,

çözeltideki anyonların ise film içine göç ettiği kabul edilmektedir. Bu nedenle bu tür polimerlerin görüntü elemanı (display device) olarak kullanılması sözkonusu olabilmektedir. ?

Enerji Depolanması ve Güneş enerjisi Dönüşümü: Bu filmlere anyon veya negatif türlerin katılabilir ve uzaklaştırılabilir (doping ve undoping) olması bunların pillerde ikincil elektrot olarak kullanılması imkanını vermektedir.

Kataliz: Metalik agregadlar katalizör olarak önemli uygulamalara sahiptir. Ancak, agregasyon derecesinin artmasıyla bu katalitik aktivite azalmaktadır. Mineral bir destek ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) yerine polimerik bir matrisin kullanılması agregasyon derecesinin düşmesine neden olarak aktiviteyi yükseltmektedir.

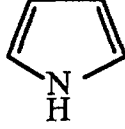
Elektroanalitik Kimyadaki Uygulamaları: Politiyofen ve diğer iletken polimerlerin elektroanalitik kimyadaki uygulamaları en yaygın olarak bu polimerlerin enzimatik elektrot yapımında immobilizasyon ortamı olarak kullanılmaları şeklinde ortaya çıkmaktadır. Örneğin glukoz oksidaz immobilizasyonu için polipirol [55,56] kullanılmıştır. Yine glukoz oksidaz immobilizasyonu için fenol [57], eastman AQ-nafion[58], 1,3-diamino benzen-rezorsinol [59], ferrosen katkılı siloksan [56,57] kullanılmıştır. Eastman AQ-nafion filmi aynı zamanda kolinoksidaz immobilizasyonu için [58] kullanılmıştır. L-glutamat tayini için ferrosen-etilenoksit ve siloksan mediatör katkılı polimerin glutamat oksidaz immobilizasyonu için kullanıldığı belirtilmektedir.

Polimerlere spesifik reaktifler de katılarak analitlerin seçimli elektrot yüzeyinde adsorpsiyonu sağlanabilmektedir.

Poli-3-metiltiyofen elektrodunun diferansiyel puls votametrisine yönelik çalışmalara literatürde rastlanmaktadır. Ancak, 3-metiltiyofenin fenolik bileşiklerin tayininde elektrot pasivizasyonunu engellediği [7] poli-3-metiltiyofenle birlikte, polipirol ve polianilin analitlere büyüklük dışlama esasına göre yanıt verdiği [60] rapor edilmektedir. Son yıllarda poli-3-metiltiyofen filminin üzeri sabit potansiyelde civa filmi ile kaplanarak bir çok metalin stripping analizine imkan verdiği görülmektedir [61].  
striping  
stiyirna

### 2.2.1.2. Polipirol Filmleri

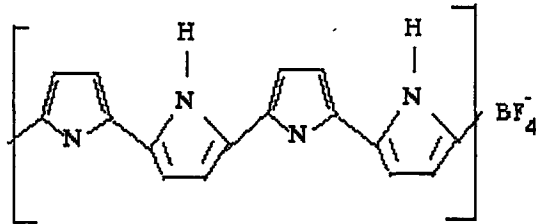
Polipirol filmleri dc, pirol monomerinin, dimerin anodik polimerizasyonu ile elde edilir.



Polipirol monomeri

Pirol de tiyofen gibi 5 üyeli heterosiklik bir bileşik olup, polimerleşmesi 2-5 ( $\alpha$ - $\alpha'$ ) veya 2-4 ( $\alpha$ - $\beta'$ ) bağlanması şeklinde gerçekleşir.

Polipirol filmleri hem sulu hem de susuz asetonitril ortamında büyütülebilir. Elektrolit türüne bağlı olarak sulu ortamda 0,8-1,1 V (SCE) arasında pirol yükseltgenirken, tetraalkilamonyum tuzları kullanarak susuz asetonitril ortamında daha yüksek potansiyel değerlerinde 1,0-1,3 V (SCE) yükseltgenebilir. Diaz ve ark. [62,63], susuz asetonitril ortamında büyütülen filmlerin daha pürüzlü ve yapışkan olmayan filmler olduğunu, %1 H<sub>2</sub>O içeren asetonitril çözeltisinde ise daha pürüzsüz ve daha yapışkan polipirol filmlerinin elde edildiğini saptamışlardır. Aşağıda pirol monomerinin polimerleşmesi esnasında BF<sub>4</sub><sup>-</sup> anyonunun filme katılması verilmiştir.



<sup>13</sup>C NMR spektrum analizleri polipirol filmlerinin,  $\alpha$ -konumlarında bağlanmanın predominant olduğunu ancak,  $\beta$ - pozisyonlarında bağlanmadıkça ise daha düzenli filmlerin elde edildiğini saptamışlardır [64].



Bu tür heterosiklik bileşikler için polimerizasyon mekanizması daha önce politiyofen filmi için gösterilen şemaya benzemektedir.

Çeşitli pirol monomerlerinin ve bunlardan elde edilen polimerlerin oksidasyon potansiyelleri Tablo 2.3'de gösterilmiştir.

Tablo 2.3. Çeşitli pirol monomerlerinin ve bunlardan elde edilen polimerlerin yükseltgenme potansiyelleri

Monomer	Monomer $E_{pa}/V$ (SCE)	Polimer $E^0/V$ (SCE)	Yükseltgenme derecesi	Yoğunluk $g\ cm^{-3}$	İletkenlik S/cm
Polipirol	1.200	-0.200	0.25-0.30	1.48	29-100
Poli-N- metilpirol	1.120	0.450	0.23-0.29 <0.05	1.46 1.33	$10^{-3}$ $10^{-6}$ )*
Poli-N-metil pirol	1.2	0.5	0.23-0.29	1.33	$10^{-3}$
Poli-N-etilpirol	1.220	0.450	0.220	1.36	$2.10^{-3}$
Poli-N- propilpirol	1.260	0.500	0.20	1.28	$1.10^{-3}$
Poli-N- bütilpirol	1.220	0.640	0.11	1.24	$10^{-4}$
Poli-izo- bütilpirol	1.240	0.600	0.08	1.25	$2.10^{-5}$
Polifenilpirol	1.800	0.650	0.15	1.42	$10^{-3}$

### 2.2.1.2.1. Fizikokimyasal Özellikleri:

Polipirol filmleri de politiyofen filmleri gibi hem kimyasal [65,66,67,68] hem de elektrokimyasal olarak elde edilmektedir. Prolün ilk olarak kimyasal polimerizasyonunda [65,66] yükseltgeyici olarak  $H_2O_2$  kullanılmış ve pirol siyahı adı verilen amorf yapıda ve organik çözücülerde çözünmeyen bir madde elde edilmiştir. Bu polimerin molekül ağırlığının 800-1000 arasında olduğu ve oksidatif bozunma sonucunda 2,5-dikarboksilik asit verdiği gözlenmiştir. Polipirol filmlerine çeşitli anyonların etkisi Tablo 2.4' de verilmiştir.

Tablo 2.4. Polipirol filmlerine çeşitli anyonların etkisi

Anyon	Anyonun ağırlıkça oranı	d /(g cm <sup>-3</sup> )	$\sigma_{250\text{C}}$ /(Vcm) <sup>-1</sup>
$BF_4^-$ , $BF_6^-$ , $AsF_6^-$	0.25-0.32	1.48	30-100
$ClO_4^-$	0.30	1.51	60-200
$HSO_4^-$	0.30	1.58	0.3
$FSO_3^-$	-	1.47	$10^{-2}$
$CF_3SO_3^-$	0.31	1.48	0.3-1
$BrC_6H_4SO_3^-$	0.33	1.58	50
$CH_3C_6H_4SO_3^-$	0.32	1.37	20-100
$CF_3CO_2^-$	0.25	1.45	12
* $CO_2HCO_2^-$	-	-	$10^{-3}$ - $10^{-2}$

(\*) Kaynak 62'den alınmıştır.

Polipirol'ün yükseltgenmiş şekli polikatyonik özellik taşır ve bu nedenle bir anyon değiştirici olarak davranır. Bünyesinde elektrostatik olarak anyon bulunan yükseltgenmiş polipirol iletken, nötral haldeki indirgenmiş polipirol ise iletken

olmayıp yapısında anyon bulundurmaz. Burgmayer, polipirol membran yerleştirilmiş gözenekli Au elektrodu, iki elektrolit çözelti arasına yerleştirmiş ve indirgenme veya yükseltgenme potansiyellerinde tutarak bu membran içinden anyon akışı için açma kapama işleminin yapılabileceğini göstermiştir [69].

Pirol monomeri anodik yükseltgenme sonucunda polikatyonik forma ( $pp^+$ ) dönüşür. Bu polikatyonik form iletkenlik göstermektedir. N-süstitüe alkil [70,71] ve aril pirolünün [72] yükseltgenmesi sonucunda elektrot yüzeyinde çözünmeyen özelliğe sahip polimerler oluşmaktadır. Süstitüenin büyüklüğüne bağlı olarak çözünürlüğün gittikçe azaldığı gözlenmiştir. Öte yandan  $\alpha,\alpha'$ -disüstitüe pirolün yükseltgenmesi sonucunda oluşturulan filmlerin çözünür bir yapıya sahip olduğu saptanmıştır [73].

Polipirol filmlerinin yoğunlukları  $1.3-1.6 \text{ g/cm}^3$  aralığında değişir. Yukarıda da açıklandığı gibi polipirol filmlerini oda sıcaklığındaki iletkenliği, anyon türüne bağlı olarak  $200-10^3 \text{ S/cm}$  aralığındadır.  $0.1 \text{ mm}$  den daha ince filmlerin yüzeyi oldukça homojen iken daha kalın filmlerin yüzeyinde birtakım çatlaklar ve düzensizlikler görülmektedir.

Nötral haldeki ( $pp^0$ ) polipirol filmlerinin iletkenliklerinin  $<10^{-5} \text{ S/cm}$  değerinde bulunduğu saptanmıştır. İndirgenme sonucu oluşturulan polipirol filmleri kararsız bir yapıya sahiptir. Yükseltgen durumdaki polipirol filmleri havada [66] ve geniş bir çözgen aralığında [69,71] kararlılık gösterir. Lewis bazlarının ve halojenlerin bulunduğu bir ortamda ise bu kararlılık bozulabilir. Polipirol filmleri de elektrokromik özellik gösterirler. Yükseltgenmiş halde kahverengi-siyah, doğal halde iken ise açık sarıdır. Polipirol filmleri  $150^\circ\text{C}$ 'nin üstündeki sıcaklıklarda bozulma eğilimi gösterir.

### 2.2.1.2.2. Elektroanalitik Kimyadaki Uygulamaları:

Yüksek elektronik iletkenliğe sahip polipirol filmi içine bir tür iyon değiştirici olan nasyonun katılma mekanizmalarına ilişkin çalışmalara literatürde çok sık rastlanmıştır [25]. Sülfolan sübstitüentli iletken polipirol filmlerinin kullanımına ilişkin çalışmalara da literatürde rastlanmaktadır [66,68].

Polimerlere spesifik reaktifler de katılarak analitlerin seçimli elektrot yüzeyinde adsorpsiyonu sağlanabilmektedir. Literatürde çeşitli organik ve biyokimyasal maddelerin polipirol elektrotlar yüzeyinde yükseltgenme olayları incelenmiştir [9,17]. Yine literatürde polipirolde anyon olarak tutuklanmış ftalosiyanınin filmi [74] ile Pt kolloidi içeren polivinilasetat filminin de oksijen molekülünün elektroindirgenmesini hızlandırdığı [75] yer almaktadır.

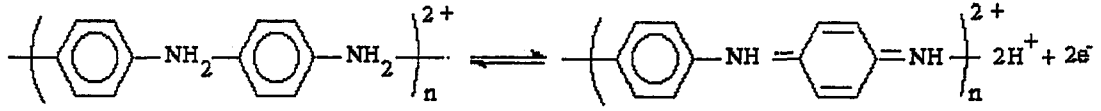
Polipirol filmlerinin önemli bir uygulama alanı flow injection analizleridir. Eğer nötral polipirol filminin daldırıldığı çözücü ortamı hiç bir anyonik tür içermezse filmin yükseltgenmesine yetecek kadar pozitif potansiyeller uygulansa bile polipirol yükseltgenemez, yani anodik akım gözlenmez. İndirgenmiş polipirolde bu özelliği nedeniyle "flow injection " analizinde iyon detektörü olarak yararlanılabilir. Flow injection analizi esnasında polipirol detektörden bir anyon bandı geçtiğinde anyonların bir kısmı karşıt iyon olarak kullanılır ve polipirol yükseltgenir, bu nedenle bir akım piki gözlenir. Bu özellikten yararlanarak, elektroaktif olmayan iyonların amperometrik tayini gerçekleştirilebilir [10].

Polipirol filminin yükseltgenmiş ve indirgenmiş türlerinin farklı oluşu (elektrokromik özelliği), bu polimerin elektronikte ekran malzemesi olarak kullanılabileceğini göstermiştir [72].

Çalışmamızda altın elektrotlar yüzeyinde elektrokimyasal olarak büyütülen filmler ile dopamin-askorbik asit karışımlarının diferansiyel puls voltamogramlarına göre pik rezolüsyonları incelendi. Ayrıca epinefrin, katekol, hidrokinon, p-aminofenol ve asetoaminofenin hem diferansiyel puls voltamogramları hem de flow injection analizleri incelenmiştir.

### 2.2.1.3. Polianilin Filmleri

Polianilin de heterosiklik bir bileşiktir. Anilinin monomerinin anodik polimerizasyonu sonucunda elde edilmektedir. Oluşan bu madde "anilin siyahı" diye bilinen maddedir. Polimerleşme mekanizması 1-4 bağlanması şeklinde gerçekleşmektedir. Polimerizasyon mekanizması aşağıdaki şekilde devam eder (Şekil 2.6).



Şekil. 2.6. Polianilinin polimerleşme şeması

Polimer oksidasyonu esnasında elektrot yüzeyine transfer olan polimerde bir boşluk yaratır ve daha sonra bu boşluk bir sıçrama mekanizmasıyla film-elektrolit ara yüzeyine hareket eder ve elektronötrallite nedenleriyle bir anyon-boşluk çifti polimer içine diffüze olur.

1980' den önce bu maddenin özellikleri araştırılmış, toz halinde bir madde olduğu, molekül ağırlığının bilinenden daha küçük olduğu ve çözünebilir bir yapıya sahip olduğu anlaşılmıştır.

#### 2.2.1.3.1. Fizikokimyasal Özellikleri ve Uygulaması:

Polianilin filmlerinin iletkenlikleri sulu asidik ( $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) ( $\text{pH}=1$ ) ortamda  $10^{-2}$  S/cm olarak bulunmuş, fosfat tamponunun ( $\text{pH}=7$ ) kullanıldığı nötral ortamda ve  $\text{NaClO}_4$  içeren bazik (piridin) asetonitril ortamında büyütülen filmlerin ise iletkenliklerinin  $10^{-13}$  S/cm'ye kadar düştüğü gözlenmiştir. Bazik çözeltide yükseltgenme sırasında proton kaybederek bir kaç döngü sonunda elektroaktivitesini yitiren polianilin filminin, asit-asetonitril ortamında yükseltgenme-indirgenme pik akımlarında büyük bir artış gözlenmiştir. Nötral çözeltide ise yüksek potansiyel değerlerine (1.9 V) yaklaşıldıkça polianilin filmlerinin aktivite özelliklerinin gittikçe

azaldığı ve elektroaktif olmayan polianilin filminin elde edildiği gözlenmiştir. Kuru iletkenliği  $1,0 \times 10^{-4}$  S/cm' den daha düşük olan ve elektroaktif olmayan polianilin filmi,  $\text{HClO}_4$  içeren asetonitril çözeltisinde indirgenğinde elektroaktifliği yeniden kazanmaktadır. Literatürde [73] susuz ortamda hazırlanan polianilin filminin, bazı koşullarda elektroaktif olmaması filmin bozunduğu şeklinde yorumlanmaktadır.

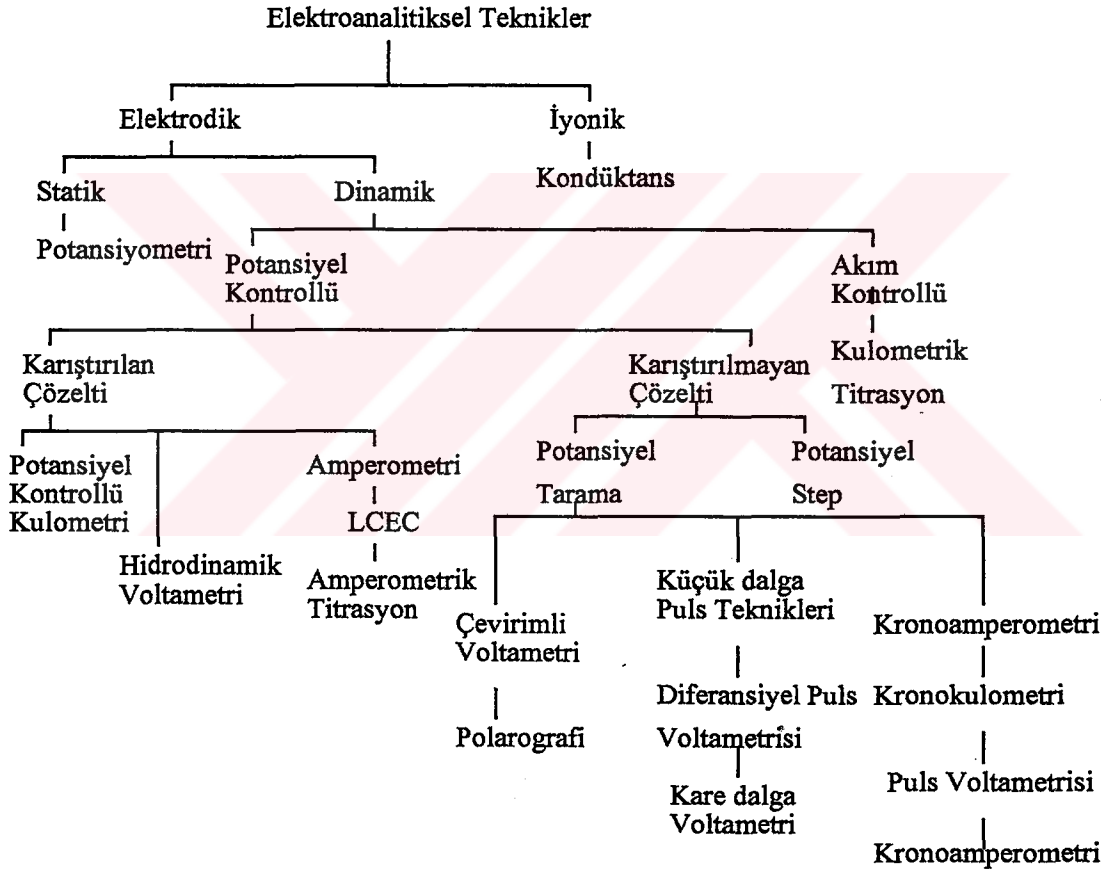
Yine literatürde [73] polianilin filminin elektroaktivitesini kaybetmesinin gerçekte polianilin filminin bozunmasına karşılık gelmediği, bu davranışın polianilinün yükseltgenme sırasında proton kaybetmesi sonucu ortaya çıktığı belirlenmiştir. Polianilin filminin yapısındaki protonlu türlerin ve katyon radikallerin nötral türlere göre daha zor yükseltgenip, daha kolay indirgendiği saptanmıştır.

Yapılan çalışmaların bir çoğunda iyi ve kaliteli filmlerin Si, CaAs, GaP, C kalgonitlerinde ve C elektrotlarda ve sulu asit ortamında  $-0.2-(+0.8)$  V (SCE) arasında bulunmuştur [76]. Bu şekilde büyütülen filmlerin iletkenlikleri 100 S/cm olarak tesbit edilmiştir. Film oluşumunda kullanılan anyonun katılma oranı % 6-9 arasında olup, polipirol filmlerinde olduğu gibi anyonun film iletkenliğine etkisi oldukça büyüktür.

Polianilin filmleri de elektrokromik özellik göstermektedir. Yükseltgenme veya indirgenme sırasında sarıdan siyaha doğru renk değiştirir. Film katodik bölgede ( $-0.2$  V) (SCE'ye göre) da renk sarı iken, pozitif potansiyele doğru renk siyaha döner. Bu şekilde reaksiyon tersinir olarak gözlenir. Literatürde polianilin filmlerinde çeşitli biyolojik ve organik maddelerin voltametrik tayinlerinde kullanıldığını görmekteyiz [9,17]. Yine literatürde bu polimerin flow injection analizlerinde yaygın olarak kullanılmış olduğunu görmekteyiz.

### 2.3. ELEKTROKİMYASAL TEKNİKLER

Kimyasal türlerin yapısı, özellikleri ve miktarları hakkında bilgi edinmek için çeşitli elektrokimyasal teknikler kullanılmaktadır. Bu teknikler elektrot olaylarıyla elektrodun ve çözünenin dışındaki diğer maddelerin özellikleri açısından ilgilidir. Bu özellikler; örnekte aranan bileşen, özellikleri incelenecek madde veya varlığı istenmeyen ara yüzeylerdir. En yaygın olarak kullanılan elektroanalitik tekniklerin sınıflandırılması şekil 2.7’de verilmiştir.



Şekil 2.7. Genel olarak kullanılan bazı elektroanalitik teknikler

### 2.3.1. Voltametrik Teknikler

Voltametri, bir hücreye potansiyelin uygulanarak, hücreden geçen akımın ölçüldüğü tekniklerin genel adıdır. Hücrede elektrolizin ortaya çıkmasına neden olan potansiyel, uyarıcı sinyal olarak nitelendirilebilir ve bu sinyalin zamana bağlı olarak değişmesi sinyalin dalga şeklini verir. Çeşitli sinyal dalga şekillerine göre bazı voltametrik tekniklerin isimlendirilmesi Şekil 2.8’de verilmiştir.

Dengedeki bir elektrokimyasal hücreye dışarıdan denge geriliminden farklı bir gerilim uygulanırsa, sistem yeniden dengeye ulaşmaya çalışır ve bu sırada bir elektrot tepkimesi olur, yani akım geçer. Voltametri yönteminde hücreye alanı çok küçük olan bir çalışma elektrodu ile bir karşılaştırma elektrodu arasına uygulanan ve değeri zamanla değiştirilen gerilime karşı, hücrede çalışma elektrodu ile yardımcı elektrot (iki elektrotlu hücrelerde çalışma elektrodu ile karşılaştırma elektrodu) arasındaki akım ölçülür. Uygulanan gerilimin ölçülen akım değerlerine karşı çizilen grafiğine voltamogram denir. Voltametrde, herhangi bir maddenin elektrokimyasal davranışını incelemek için elektroda uygulanabilecek gerilim aralığının sınırları, kullanılan çalışma elektrodunun ve kullanılan çözücü ve elektrolitin türlerine bağlıdır. Hücrede kullanılan karşılaştırma elektrodu doygun kalomel elektrot (DKE) ve çalışma elektrodu Pt ise, sulu bazik ortamda çok yüksek pozitif gerilim değerlerine gidilmez. Çünkü 0.65 V’dan daha pozitif gerilim değerlerinde su yükseltgenerek  $O_2$  açığa çıkar ve devreden çok şiddetli bir akım geçer. Bu akım, çok küçük derişimlerde olan ve daha pozitif gerilim değerlerinde yükseltgenebilecek bir türün neden olabileceği akımı örter. Bu akımı suyun yükseltgenmesinden dolayı oluşan akımdan ayırmak mümkün olmadığından, bu elektroaktif maddenin elektrokimyasal davranışına ilişkin herhangi bir yorum yapılamaz.

Çalışma elektrodu olarak Pt yerine Hg elektrot kullanıldığında bu sınır daha da daralır ve +0.25 V'a düşer. Çünkü bu gerilim değerinde elektrot malzemesi olan cıvanın yükseltgenmesi başlar. Bazı ortamlarda ise anodik sınırın hangi gerilim değerinde başlayacağını, ortama iletkenliği arttırmak için eklenen ve destek elektroliti adı verilen tuzun anyonunun yükseltgenme potansiyeli belirler.



Dalga

TürElektroanalitik Teknikler

Sabit E

LCEC Amperometrik titrasyon

Doğrusal E tarama

ASV ile toplama

Kontrollü E kulometri  
tek tarama voltametri,  
polarografisi

Çevrimli E tarama

Çevrimli voltametri

Genlik artması  
ile pulslar

Puls voltametri

Doğrusal E taraması

Diferansiyel puls voltametri

Basamak şeklinde  
ardarda eklenmiş  
simetrik pulslar

Kare dalga voltametri

Basamak

Hidrokinamik voltametri

Zaman

Şekil 2.8: Bazı genel voltametrik teknikler için potansiyel uyarı sinyalleri

Negatif gerilim sınırını ise çözücünün ya da destek elektrolit katyonunun indirgenme potansiyeli belirler. Pt elektrotta  $-0.45$  V'ta, Hg elektrotta ise asidik ortamda  $-1.80$  V'ta , bazik ortamda  $-2.30$  V'ta suyun indirgenerek  $H_2$  gazı oluşturması sonucu şiddetli bir akım geçer. Bazı organik çözücüler suya göre daha güç indirgenir ya da daha güç yükseltgenirler. Bazı çözücülerde ise hem indirgenme sınırı, hem de yükseltgenme sınırı suya göre daha yüksek gerilim değerlerinde çıkar. Böylece susuz çözücülerin kullanılması ile ve uygun bir elektrot malzemesi ve destek elektrolit seçilerek çalışabilen voltametrik gerilim sınırları hem anodik hem de katodik yönde daha daha büyük potansiyel değerlerine kaydırılabilir.

#### Hücreler:

Genel voltametrik ölçümler için kullanılan elektrokimyasal hücreler, 5-50 ml çözelti ile çalışılabilecek şekilde yapılmıştır. Teflondan yapılmış kapağa elektrotlar takılır. Bir ince boru yardımıyla çözeltilerden  $N_2$  veya Ar gazı geçirilir. Hücre yüzeyde soğurum yapmayan camdan imal edilmiştir. Sıcaklık kontrolünün gerektirdiği ölçümlerde hücrenin dış kısmında suyun dolaşmasına olanak veren özel hücreler kullanılmaktadır.

Elektrokimyasal hücreler iki elektrotlu ve üç elektrotlu olmak üzere sınıflandırılabilir. İki elektrotlu hücrelerde bir çalışma elektrodu ile karşılaştırma elektrodu bulunur. Eğer karşılaştırma elektrodu uygun yapılmışsa potansiyeli, kendi üzerinden büyükçe bir akım geçişiyle değişmez. Ancak (bazı durumlarda) çalışma elektrodunun potansiyeli özellikle çözelti direncinden dolayı değişmektedir. Bu nedenle direnci düşük çözeltinin kullanılmaması veya iki elektrodun birbirine çok yakın yerleştirilmesi gereklidir. Bu problemlerin ortadan kaldırılması için üç elektrotlu hücreler gelişmiştir. Üç elektrotlu sistemin asıl avantajı ise akımın referans elektrot üzerinden geçmemesidir.

Üç elektrotlu sistemde çalışma elektrodu, referans elektrot ve yardımcı elektrot bulunur. Ek bir devreyle potansiyel, çalışma elektrodu ile referans elektrot arasında kontrol edilir, fakat hücre akımı çalışma elektrodu ile yardımcı elektrot arasında ölçülür.

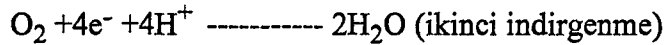
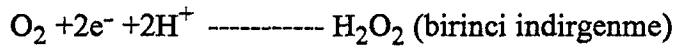
Elektrokimyasal hücredeki katot ile anot arasındaki potansiyel farkı elektriksel bir alan oluşturur. İyonlar bu alanın etkisiyle karşıt yüklü elektrotlara doğru hareket ederler ve böylece migrasyon veya elektriksel göç adı verilen bir olayla kütle aktarımı olur. İyonların elektriksel alandaki hareket hızları, iyonun yüküne, büyüklüğüne, çalışılan ortamdaki yönlendirme biçimine ve alan şiddetine bağlıdır.

Bir elektrokimyasal hücrenin çalışması sırasında maddenin elektrot yüzeyine aktarımı üç yolla olur. Bu kütle aktarımı yolları, elektriksel göç (migrasyon), difüzyon ve karıştırılma (zorlanmış) olarak adlandırılır. Deneysel koşullara bağlı olarak bu olaylardan birisi veya birkaçı kütle aktarımına katkıda bulunabilir.

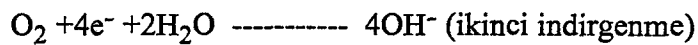
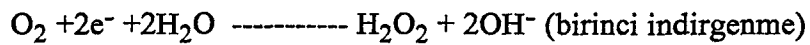
Hücrede elektrotta tüketilen elektroaktif maddenin arayüzeyde azalan derişimini arttırmak üzere, çözüldüden madde aktarımı difüzyon adını alır. Difüzyonla kütle aktarımının hızı, arayüzeyle çözüldünün iç kesimleri arasındaki derişim farkına ve elektroaktif madde ile çözüldünün türlerine bağlıdır. Her maddeye özgü ve birimi  $\text{cm}^2/\text{s}$  olan ve difüzyon hızını belirten bir difüzyon katsayısı,  $D$ , vardır. Çözüldünün karıştırıldığı durumlarda elektrot arayüzeyine ayrıca karıştırılma (veya zorlanmış) yolu ile de madde aktarılır.

Çözüldüde çözülmüş halde bulunan oksijenin uzaklaştırılması gerekir. Normal şartlarda hava ile dengede olan bir çözüldüdeki oksijen konsantrasyonu  $2.10^{-4} \text{ M}$  dır. Bu konsantrasyondaki oksijen oldukça belirgin bir pik verir. Çalışma elektrodu üzerinde asidik ve bazik ortamlarda aşağıdaki reaksiyonları meydana getirir.

Asidik çözüldüde:



Nötral veya bazik çözüldüde:



### Çalışma Elektrotları:

Çalışma veya yardımcı elektrot olarak en yaygın şekilde kullanılan materyaller; Pt, Au, civa, bakır, ve grafitir. Bu elektrotlardan civa hariç diğer elektrotlar Teflon veya Kel-F gibi inert çubuk içine preslenmek suretiyle disk haline getirilirler. Civa karşıt elektrot olarak civa havuzu şeklinde kullanılırken, çalışma elektrodu olarak civa havuzu da dahil olmak üzere çok çeşitli şekillerde kullanılmaktadır. En yaygın şekli ise polarografideki civa damla elektrodudur. Voltametik çalışmalarda daha çok askıda civa damla elektrodu kullanılır. Civa elektrodunun diğer bir kullanım şekli ise civayı bir katı elektrot yüzeyine ince bir film halinde oturtmaktır. Bu amaçla altın amalgam oluşturduğu için uygun değildir. Bu nedenle platin, fakat daha ziyade karbon tercih edilir. Tercih edilen karbon elektrot türleri parafinle doyurulmuş grafit elektrot veya camsı karbon elektrottur. Katı elektrotlar olarak platin ve altından başka gümüş, palladyum, rodyum ve iridyum da kullanılmaktadır. Bunlar çubuk, tel veya yaprak şeklinde kullanılır. Bütün katı elektrotların hidrojen aşırı gerilimi, hidrojenin civa elektrottaki aşırı geriliminden daha küçük olup, bu elektrotların su ve protik çözümlerdeki kullanılabilir potansiyelleri civanınkinden yaklaşık 1 Volt daha düşüktür.

Anodik bölgede ise bu materyaller, civadan daha zor yükseltgendiğinden kullanılabilir potansiyeli civanınkinden yaklaşık 1 Volt daha yüksektir. Öte yandan elektrolitin halojenürler ve siyanür gibi kompleksleştiriciler içermesi halinde bu metaller de civa gibi kolaylıkla yükseltgendiklerinden daha dar bir potansiyel aralığında kullanılabilirler. Katı metal elektrotlar düşünüldüğü kadar inert olmayabilirler ve elektrot yüzeylerinin hazırlanması hiç de basit bir işlem değildir. Bütün soy metaller yüzeylerinde hidrojen adsorbe ederler. Altın, platinden daha az adsorbe ederken, palladyum hidrojeni metal içine absorbe eder. Bu nedenle palladyum protik çözümlerde katot olarak kullanılmamalıdır.

Katı elektrot yüzeylerinin tekrarlanabilir bir şekilde hazırlanması, özellikle ölçümlerin yüzey alanına bağlı olduğu denge dışı (nonequilibrium) tekniklerde çok önemlidir. Düzlem elektrotlar, önce gittikçe incelen aşındırıcılarla (elmas, alümina, silisyum karbür gibi) zımparalanarak yüzeyleri düzgün ve parlak hale getirilir ve sonra da tercihen bir ultrasonik banyoda yüzey yıkanır. Bu aşamadan sonra tekrarlanabilirliği arttırmak üzere başka işlemler de yapılır: (kromik - sülfürik asit veya sıcak nitrik asit ) veya elektrokimyasal (  $> 10 \text{ mA / cm}^2$ , 1 saniye ) yollarla yüzey oksidasyonu ve ardından elektrodun hidrojen iyonunun veya çözgenin indirgendiği potansiyelden daha negatif bir potansiyelde indirgenmesi. Bu işlem genellikle sulu çalışmalar için tercih edilmelidir. Karbon hem sulu, hem de susuz çözeltiler için hem yükseltgenme, hem de indirgenme işlemleri için kullanılabilir bir elektrot malzemesidir. Elektriksel iletkenliği olan karbon türü grafitir. Çoğunlukla spektroskopik kalitede grafit çubuklar kullanılır, fakat bunların yüzey alanı bu çubukların porozitesi nedeni ile çok iyi tanımlanamaz. Ancak bu çubuklar sıcak parafin mumuna daldırılacak olursa, elektroaktif yüzey alanı, küçülmekle birlikte daha tekrarlanabilir olmaktadır. Diğer bir karbon elektrot türü ise karbon pastası olup, toz halindeki grafitin Nujol ile pasta halinde hazırlanıp, bir tüp içine sıkıştırılmasıyla elde edilir. Son zamanlarda ise camsı karbon ve pirolitik grafit daha az poröz yüzeylere sahip olmaları nedeniyle tercih edilen karbon türleri olmaktadır.

Son zamanlarda, voltametrde ölçümler "ultra mikroeletrotlar" diye tanımlanan çok küçük elektrotlarla yapılmaktadır. Bu tip elektrot,  $10\mu\text{m}$  veya daha az çapta grafit bir fiberden ibarettir. Bu elektrotlar ile çok az hacimdeki örneklerin elektrokimyasal ölçümleri yapılabilmektedir.

### Çözgen-Destek Elektrolit Sistemi:

Elektrokimyasal bir hücrede kullanılan elektrolit basit bir sulu çözgen, veya tuz çözeltisi, veya bir katı hatta bir gaz olabilir. Ancak, özellikle bu son sayılan elektrolitler kimyadan çok fiziğin alanına girmektedir. Genel olarak bir çözgen-elektrolit sistemi birkaç bileşen içerir ve bu bileşenlerin herbiri hücrede yapılan gözlemi etkiler. Bu bileşenler: çözgen, destek elektroliti, tampon ve diğer maddelerdir. Esas olan çözgenin varlığıdır: ancak, diğer bileşenler de hemen hemen daima bulunur.

Çözgenlerde aranan en önemli özellik yüksek dielektrik sabitine ( $\geq 10$ ) sahip olmasıdır. En çok kullanılan çözgenler ve  $20^\circ\text{C}$ 'daki dielektrik sabitleri; su, 80; dimetil formamid (DMF), 36.7; dimetil sülfoksit (DMSO), 46.7; ve asetonitril, 37.5. Polaritesi daha düşük çözgenler de voltametrik çalışmalarda kullanılabilir. Ancak, iletkenliği yeterince sağlamak için ortama destek elektrolitleri ilave edilir. Çeşitli tuzlar, asitler ve bazlar sulu ortamda destek elektroliti olarak kullanılabilir.

Verilen herhangi bir elektrokimyasal teknik için evrensel bir elektrolit yoktur. Ancak, o tekniğin pratiği dikkate alınarak bazı tavsiyeler yapılabilir. Örneğin klasik polarografi için yaygın elektrolit türleri 0.1 M KCl, LiCl,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  veya  $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ 'dir. Tampon olarak asidik bölgede asetik asit/asetat, bazik bölgede ise amonyum/amonyak tamponu kullanılmakla birlikte sitrat, malonat ve fosfat tamponları da kullanılabilir. Tampon derişimi yeterince yüksek ise ayrıca bir destek elektroliti ilavesine ihtiyaç olmayabilir.

Elektroanalitik ölçümlerin çoğu sulu ortamda yapılmaktadır. Bu nedenle su en önemli elektrokimyasal çözgenlerden biridir. Çok yüksek saflıkta elde edilebilmesi, ucuzluğu ve başka çözgenlere kıyasla çok fazla sayıda ve türde maddeyi çözebilmesi suyun en büyük avantajlarıdır. Dezavantajı ise özellikle büyük moleküllü organik bileşikler yeterince çözmemesi ve protik bir çözgen olmasıdır. Birinci dezavantaj, diferansiyel puls voltametrisi gibi daha duyarlı teknikler kullanıldığında kısmen de olsa giderilmektedir. Protik çözgen olması, yani hidrojen iyonları bulundurması nedeniyle protonun yer aldığı elektrokimyasal reaksiyonların çalışılması durumunda elektrolitin tamponlanması gerekmektedir.

Bazen su yerine karışık çözümler de kullanılır. Karışık çözümler kullanılarak çözümlerin çözünürlüğü artırılabilir. Su ile karıştırmak üzere seçilen ikinci çözümler (genellikle dioksan:su karışımı) büyük ölçüde sulu çözelti özelliğine sahiptir. Karışık çözümlerle çalışılırken birkaç hususa dikkat etmek gerekir. Bunlardan birincisi referans elektrottur. En iyi seçim sulu doygun kalomel elektrottur. Bu elektrodun karışık çözümlerde kullanılması dikkate değer büyüklükte bir sıvı değme potansiyelinin ortaya çıkmasına sebep olmakla birlikte susuz referans elektrotlar kullanımına tercih edilir. İkinci husus, bir protik çözümler olarak suyun kullanılması nedeniyle çözelti pH'sının kontrol edilmesinin gerektiği durumlarda ortaya çıkar. Ancak, böyle bir ortamdaki pH skalası tamamen sulu ortamdaki pH skalasından farklı olacağından sulu ve karışık çözümlerde ölçülen pH değerlerinin karşılaştırılmaması gerekir.

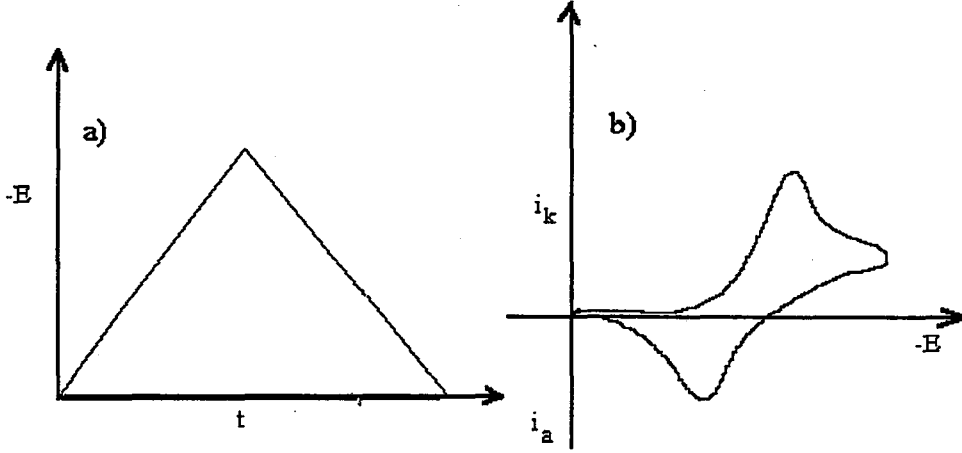
Susuz protik çözümler olarak ise alkoller ile inorganik ve organik asitler kullanılır. Bunlar çözünürlük açısından sulu veya karışık çözümlere göre bir avantaj getirmediği halde kullanılmalarının nedeni, bu çözümlerdeki reaksiyon mekanizmalarının sudakinden çok farklı ve istenilen tarzda olmasıdır.

Susuz çözümlerin çoğu aprotiktir. Erimiş tuzlar ve asetonitril bu gruba girer. Susuz çözümlerin seçimindeki neden elektrokimyasal türlerin ancak bu tür çözümler çözünmesidir. Ancak, bunların saflaştırılması, suyun saflaştırılması işlemlerine kıyasla çok daha zordur. Öte yandan atmosferdeki su ve oksijenle tepkimeye girmeleri veya otodegradasyon gibi olumsuzlukları söz konusudur.

### 2.3.1.1. Çevrimli Voltametri

Çevrimli voltametri, durgun bir elektrot potansiyelini doğrusal olarak değiştirerek akım-potansiyel ilişkisini inceleyen ve elektrot tepkimelerinin aydınlatılmasında başta gelen yöntemlerden biridir. Potansiyel önce belli bir değere kadar artırılır. Genellikle aynı hızda başlangıç potansiyel noktasına getirilir. Çevrimli voltametri de ileri ve geri yöndeki gerilim tarama hızları da kullanılabilir. Ayrıca ileri ve geri yöndeki gerilim tarama hızları da aynı tutulabildiği gibi, istendiğinde farklı

tarama bir kez yapılabildiği gibi, çevrim birçok kez de tekrarlanabilir. Şekil 2.9'da bu yöntem ile uygulanan gerilim programı ve elde edilen akım-gerilim eğrisine birer örnek görülmektedir.



Şekil 2.9. a) Çevrimli voltametriye elektroda uygulanan gerilim programı  
b) elde edilen akım-gerilim eğrisi

Çevrimli voltametriye ileri yöndeki gerilim taraması sırasında pik gözlemlendiği gibi gerilim taraması ters yöne çevrildiğinde bazen pik gözlenir. İleri yöndeki gerilim taraması sırasında bir elektroindirgenme olmuşsa, geri yöndeki pik indirgenme sırasında oluşan ürünün elektrotta yeniden yükseltgenmesinden ötürü oluşur. Tersinir bir olayda geri yöndeki pik potansiyeli  $E_{1/2}$  değerine,

$$E_p = E_{1/2} + \frac{0.0285}{n} \quad (2.7)$$

eşitliği ile bağlıdır.

Tersinir bir elektrot tepkimesi için anodik pik gerilimi,  $E_{p(a)}$ , ile katodik pik gerilimi,  $E_{p(k)}$ , arasında  $(0.059/n)$  V'luk bir gerilim farkı olmalıdır ve bu iki pik geriliminin orta noktası, incelenen redoks çiftinin formal gerilimine ( $E^0$ ) eşittir. İleri yöndeki tarama sırasında oluşan ürün kimyasal olarak kararlı ise anodik pik akımı,  $i_{p(a)}$ , katodik pik akımına,  $i_{p(k)}$ , eşittir. Ürünün kararlı olmadığı durumlarda anodik



pik akımının değerine göre daha küçük olur ve ürünün çok hızlı bir biçimde tüketildiği durumlarda geri pik tamamen kaybolur.

Çevrimli voltamogramların ayrıntılı incelenmesiyle, bir sistemin hangi gerilimlerde ve kaç adımda indirgenip yükseltgendiğini, elektrokimyasal açıdan tersinir olup olmadığını, elektrot tepkimesinin bir çözelti tepkimesi ile elele gidip gitmediğini, indirgenme ya da yükseltgenme ürünlerinin kararlı olup olmadığını, elektrot tepkimesinde rol alan maddelerin yüzeye tutunup tutunmadıklarını kolayca anlamak mümkündür.

Elektrot tepkimesinin tersinirliği azaldıkça katodik ve anodik pikler birbirinden daha ayrık gerilimlerde ve daha yayvan olarak gözlenir. Bir başka deyişle  $\Delta E$  değerleri elektrot tepkimesinin hız sabitinin bir ölçüsüdür. Tam tersinmez bir elektrot tepkimesinde ise geri pik gözlenmez. Tam tersinmez elektrot tepkimelerinde de ileri yöndeki pik akımı tarama hızının karekökü ile orantılıdır ve pik gerilim tarama hızı artınca negatif gerilimlere kayar. Yarı tersinir elektrot tepkimelerinde ise, pik akımı belli bir tarama hızına kadar tersinir sistemlerdeki gibi tarama hızının karekökü ile doğrusal olarak artar, ancak belli bir tarama hızından sonra tarama hızının karekökü ile orantılı olan artış tersinmez sistemlerdeki artış gibi olur. Ara değerlerdeki tarama hızları uygulandığında pik alanındaki artış için karekök ilişkisi geçerli olmaz.

### 2.3.1.2.Diferansiyel Puls Voltametrisi

Diferansiyel puls teknikleri birçok sıvı ve dokulardaki elektroaktif türlerin iz miktarlarının tayininde geniş olarak kullanılmaktadır.

Puls teknikleri bir sabit veya değişen DC (doğru akım)sinyali üzerine bir kare dalganın biniştirilmesi ile oluşan bir uyarıcı sinyalin uygulandığı tekniklerdir. Puls polarografisi Barker tarafından 1960'larda geliştirilmiş olup, enstrümantasyonun ticari hale gelmesi 1970'lerde sözkonusu olmuştur. En yaygın olarak kullanılan puls tekniği diferansiyel puls polarografisi veya voltametrisi olup, yavaşça yükselen bir DC sinyali üzerine yükseklikleri sabit voltaj pulslarının biniştirilmesi ile oluşan

uyarıcı sinyal kullanılmaktadır. Akım, pulstan hemen önce ve pulsun sonuna doğru iki kere ölçülerek bunların farkı çıktı olarak kaydedilmektedir. Her bir analite ait pik potansiyeli ( $E_p$ ), yarı-dalga potansiyeline ( $E_{1/2}$ ) bağlı olarak,

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

eşitliğinden hesaplanabilir.

Burada;  $\Delta E$ , puls genliğidir. Puls genliğinin ve potansiyelin iyi seçilmesiyle duyarlılık ve rezolüsyon artırılabilir. Bir çok durumlarda 50 mV luk bir potansiyel farkı ile pikleri birbirinden ayırt edilebilir. Tersinmez redoks sistemlerinde daha düşük ve daha geniş akımlar (duyarlılık ve rezolüsyon daha zayıf) elde edilmektedir. Diferansiyel puls tekniğinde ölçülen akım (2.9) eşitliğiyle verilir.  $\chi$

$$\Delta I = z^2 F^2 A D^{1/2} c \Delta E P / RT \pi^{1/2} t^{1/2} (1+P)^2 \quad (2.9)$$

D difüzyon katsayısı ( $m^2/s$ ), A elektrot yüzey alanı ( $m^2$ ), c derişim ( $mol/m^3$ ), t zaman (s), z elektron sayısı, T mutlak sıcaklık ( $^{\circ}K$ ). Burada: P parametresi,

$$P = zF \exp(E - E_{1/2}) / RT \quad (2.10)$$

şeklinde ifade edilir.

$\Delta I$ 'nın maksimum değeri  $P=1$  iken E olup, puls uygulaması ile akım ölçümü arasında geçen süre, katodik tersinir bir reaksiyon için:

$$E_p = E_{1/2} + \Delta E / 2 \quad (2.11)$$

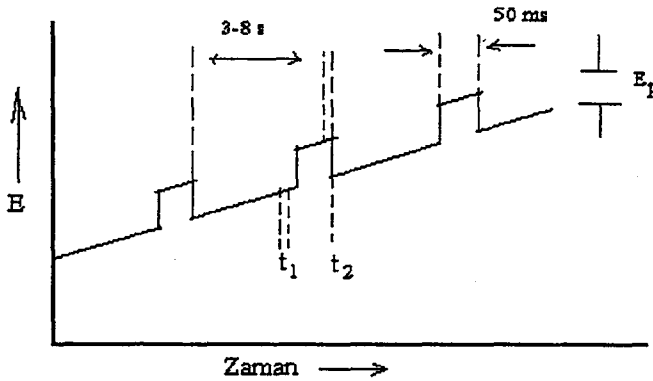
dir.

Reaksiyon tersinir değilse ilişki çok daha karmaşık olup [77], pik akımı:

$$\Delta I_p = z^2 F^2 A D^{1/2} c \Delta E / 4 RT \pi^{1/2} t^{1/2} \quad (2.12)$$

ile verilir. Bu ilişki ve pik genişlikleri hakkındaki diğer ilişkiler [76], yarım dalga potansiyelleri arasındaki farkın 100 mV veya daha az olduğu her ikisi de 1 elektron transferli tersinir iki olayı herhangi bir diferansiyel puls tekniği ile ayırmanın mümkün olmadığını göstermektedir. Zira böyle bir olay için pik yarı yüksekliğindeki genişliğin minimum değeri 90 mV'dan fazladır. Ancak, z'nin artması ile pikler daha yüksek ve daha dar olurlar. Gerek artık akımın, gerek difüzyon sınır akımının ölçüldüğü gerilimlerde, pulstan önce ve pulsun sonunda ölçülen akımlar arasındaki fark çok azdır ve bu nedenle diferansiyel puls voltametri ve polarografi tekniklerinde, bu gerilimlerde fazla bir akım ölçülmez. Bu tür bir akım ölçümünde en büyük fark voltametrik ve polarografik dalganın  $E_{1/2}$  değerinde ortaya çıktığı için  $\Delta I$  bu gerilimde bir maksimum değere ulaşır.

Diferansiyel puls tekniğinin avantajı, akımın örneklendiği noktalarda ( $t_1$  ve  $t_2$ ) kapasitif akımın minimum olmasıdır. Bu nedenle sinyal/gürültü oranı iyileştirilmiş olup,  $10^{-7}$ - $10^{-8}$  M derişimlerin tayinine imkan vermektedir. Şekil 2.10'da diferansiyel puls voltametri için sinyal yanıtları verilmiştir.



Şekil 2.10. Diferansiyel puls voltametri için sinyal grafikleri

Diferansiyel puls voltametri ile çeşitli ilaç maddeleri için tipik örnekler Tablo 2.5’de verilmiştir.

Tablo 2.5. Diferansiyel puls voltametrik analizlerin tipik uygulamaları

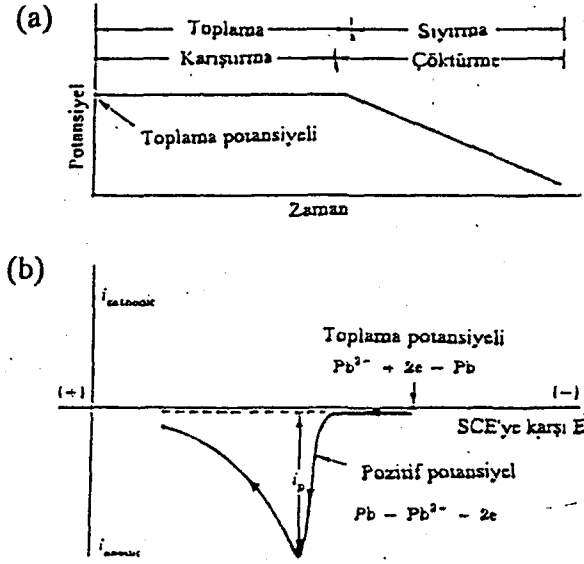
Metal, İlaç	Örnek	Elektrot	Kaynak
Cd	hayvan kası	HMDE	78
	idrар		
	meyve yaprağı		
Se	hayvan kası	HMDE	78
	idrар		
Pb	hayvan kası	HMDE	78
	meyve yaprağı		
	hayvan kası		
Cu	meyve yaprağı	HMDE	78
	hayvan kası		
	hayvan karaciğeri		
	idrар		
Zn	hayvan karaciğeri	HMDE	78
	hayvan kası		
	idrар		
Ni	meyve yaprağı		78
	hayvan karaciğeri		
	idrар		
Co	meyve yaprağı	HMDE	78,79,80
	hayvan karaciğeri		
Cr	su	HMDE	81,82
Cr(VI)	dializ suyu	HMDE	82
Parasetamol	plazma	karbon pasta	83

Acetaminophen	plazma	karbon pasta	83
Adriamycin	idrara	karbon pasta	84
Bromazepam	plazma	HMDE	85
Chlordeazepoxide	plazmada	HMDE	85
Chlorpromazine	idrara	karbon pasta	85
cis-Platinum	idrara	HMDE	85
Dontrolone	plazma, idrara	HMDE	86
Mitoycin C	plazma	HMDE	87
Theophylline	plazmada	karbon	88
Trimethoprin	kan, serum	HMDE	89
Vinblastine	plazma, idrara	HMDE	90

HMDE: Askıda civa damla elektrodu

### 2.3.1.3. Sıyırma Voltametri

Sıyırma voltametri tüm elektroanalitik teknikler içinde tayin limiti en düşük olan tekniktir. Analiz iki adımdan oluşur: birinci adımda analit potansiyel kontrollü elektroliz ile elektrot üzerinde toplanır, ikinci adımda ise analit elektrot yüzeyinden uygun bir potansiyel taraması ile uzaklaştırılır, yani "sıyırılır". Eğer potansiyel taraması daha pozitif potansiyellerden daha negatif potansiyellere doğru yapılıyorsa katodik sıyırma voltametrisinden, daha negatif potansiyellerden daha pozitif potansiyellere doğru yapılıyorsa anodik sıyırma voltametrisinden sözedilir. Sıyırma analizinin uyarma sinyali ve tipik bir voltamogram örneği Şekil 2.11'de görülmektedir.



Şekil 2.11: Sıyırma voltametri a) Uyarı sinyali b)  $Pb^{2+}$  için sıyırma voltamogramı

Elde edilen piklerin yüksekliği metal iyonlarının çözeltideki derişimine, ön deriştirme gerilimine ve süresine, çözeltinin karıştırılma hızına ve sıyırma sırasında uygulanan tarama hızına bağlıdır.  $10^{-5}$  M'lık bir derişim için yaklaşık 5 dakika,  $10^{-8}$  M'lık bir derişim için yaklaşık 30 dakikalık ön elektroliz süresi uygundur. Ön deriştirme işlemi bittikten sonra gerilim taraması uygulanmadan önce çözeltinin durgunlaşması için yaklaşık 30 saniye beklenmelidir. Sıyırma analizinin duyarlılığı, doğrusal gerilim taraması yerine diferansiyel puls yöntemi uygulanarak daha da artırılabilir. Bu tür bir analizde,  $10^{-9}$  M'lık bir çözelti derişimi için 5 dakikalık ön elektroliz süresi yeterli olur. Kısa önderiştirme süresiyle  $10^{-10}$  -  $10^{-11}$  M gibi tayin sınırı elde edilmektedir. Bu teknik ile çevre ve biyolojik örneklerde çeşitli metal iyonları ve organik bileşiklerin analizi mümkün olmaktadır.

### 2.3.2.Polarografik Teknikler

Voltametrizde kullanılan mikroelektrot, iç çapı 0.03-0.05 mm olan cam bir kapiler borudan akarak büyüyen ve belli bir büyüklüğe geldiği zaman koparak düşen bir civa damlası ise, bu tekniğin adı polarografi ve elde edilen akım-gerilim eğrisinin adı ise polarogram adını alır. civa damlaları kapiler borudan sabit bir hızla ve dakikada 10-60 kez olmak üzere düşer. Civanın damlama hızı, kapilerin bağlı olduğu civa haznesinin yüksekliği ile ayarlanır. Civa mikroelektroda uygulanan gerilim taraması 50-200 mV/dak. olduğundan bir damla süresi içinde gerilim hemen hemen sabit kalır. Damlayan civa elektrodunda her damla yeni ve temiz bir yüzey oluşturduğundan elde edilen akım önceki damlalardaki elektroliz olaylarının etkisinde kalmaz, bu nedenle polarografide tekrar edilebilir sonuçlar elde edilir. Civanın kimyasal açıdan inert oluşu ve civa üzerinde hidrojen gazının aşırı geriliminin çok büyük olması nedeniyle, bu elektrotla bir çok indirgenme tepkimesi incelenebilir.

Öte yandan civanın kolay oluşu nedeniyle bu elektrot ile +0.40 V'tan (DKE'ye göre) daha pozitif gerilimlerde çalışılmaz, yani yükseltgenme olaylarının büyük bir kısmının incelenmesi mümkün olmaz. Bu yöntemde de ortamın iletkenliğini ve elektroaktif maddenin elektrot yüzeyine sadece difüzyonla aktarımını sağlamak için destek elektrolit kullanılır. Çözünmüş elektroaktif oksijenin ortamdan azot gazı geçirilerek uzaklaştırılması gereklidir.

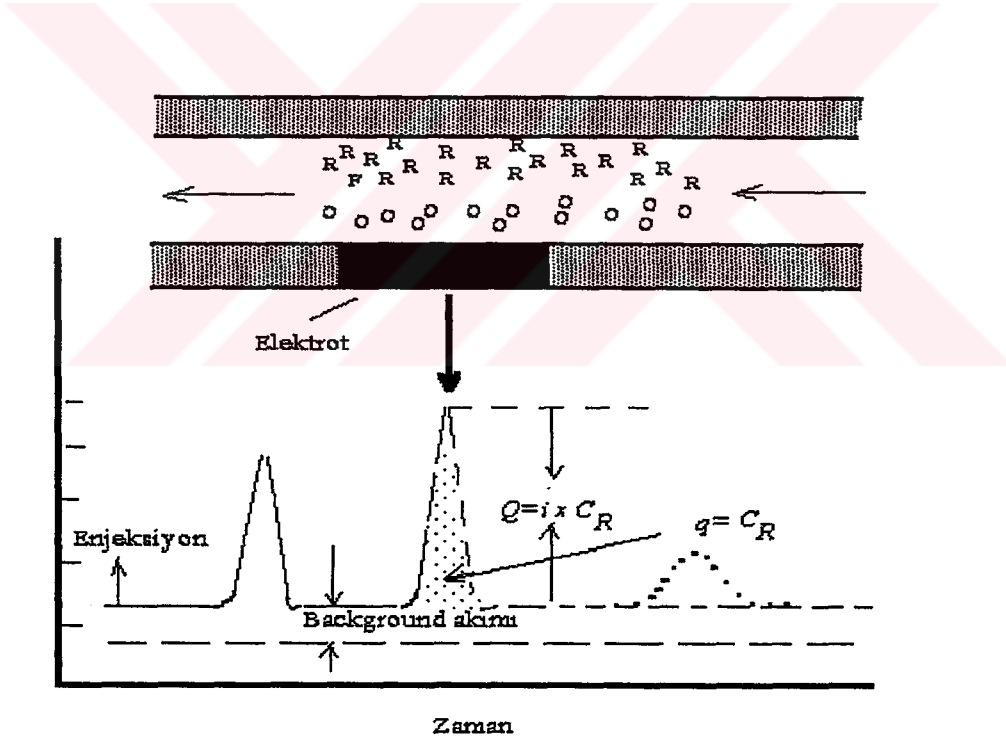
Damlayan civa elektrodu için gözlenen maksimum sınır akımı,  $i_d$ , İlkovic eşitliği ile verilir.

$$i_d = 708.2 n D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} C \quad (2.13)$$

Burada m, civanın mg/s cinsinden kapiler borudan akış hızı, D, difüzyon katsayısı  $\text{cm}^2/\text{s}$ , t, damla ömrü s, C ise mM cinsinden derişim değeridir.

### 2.3.3. Flow İnjeksiyon Analizleri

Voltametrinin en hızlı gelişmiş tekniği sıvı kromatografisi (LC) ile flow enjeksiyon tekniğinin (FIA) birlikte kullanıldığı elektrokimyasal tekniklerdir. Bu teknikte örnek, aralıksız akan hareketli faza enjekte edilir ve akış yönünde dedektöre doğru taşınır. Dedektöre giden yol üzerinde, örnek bölgesi hareketli faz ve varsa ayıraç çözeltileriyle karışır ve dağılır. Birden çok bileşenin elektrokimyasal tayini yapılmak istendiğinde, akışkan kısımdan sonra bir sıvı kromatografik kolon yerleştirilmesi gerekir. Flow injection analiz tekniği çok küçük hacimdeki ( $1\mu\text{l}$ ) örneklere bile uygulanabilen elektrokimyasal bir tekniktir. Şekil 2.12’de ince-tabaka amperometrik tayin şeması görülmektedir.



Şekil 2.12. İnce-tabaka amperometrik tayin şeması

İnce-tabaka elektrokimyasal detektörler çeşitli şekillerde tasarlanabilir. Genelde kullanılan detektör tipi Şekil 2.13’de gösterilmiştir.

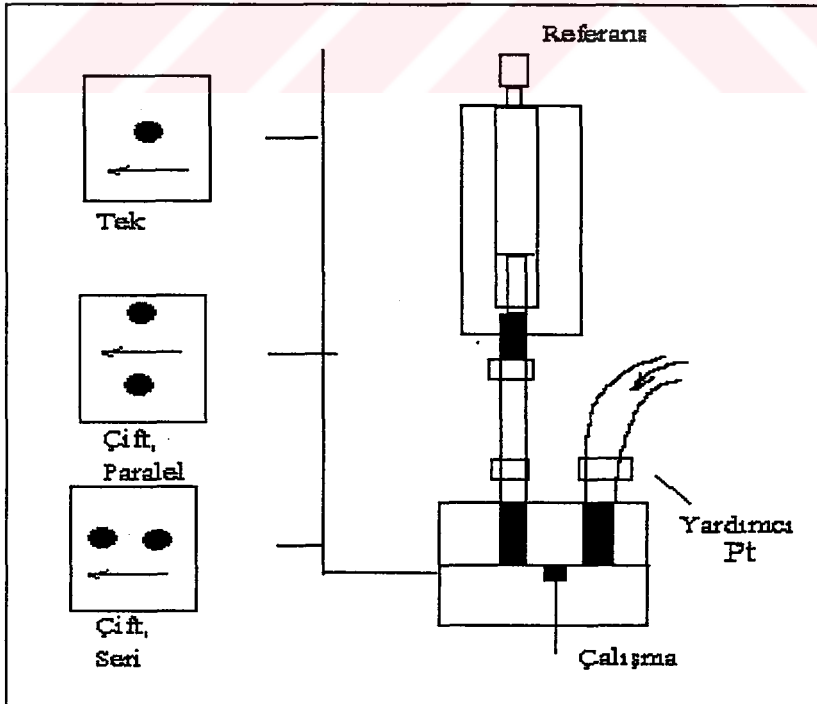


Bu teknikte ölçülen parametre akımdan çok akım yoğunluğudur. Akım yoğunluğu (2.13) eşitliği ile verilir.

$$i=1.47nFC(DA/b)^{2/3}U^{1/3} \quad (2.13)$$

Burada;  $i$ , akım yoğunluğu ( $\mu A \text{ cm}^{-2}$ ),  $b$ , conta kalınlığı (cm),  $U$ , pompa akış hızı, ( $\text{cm}^3/\text{s}^{-1}$ ),  $C$ , derişim (mM).

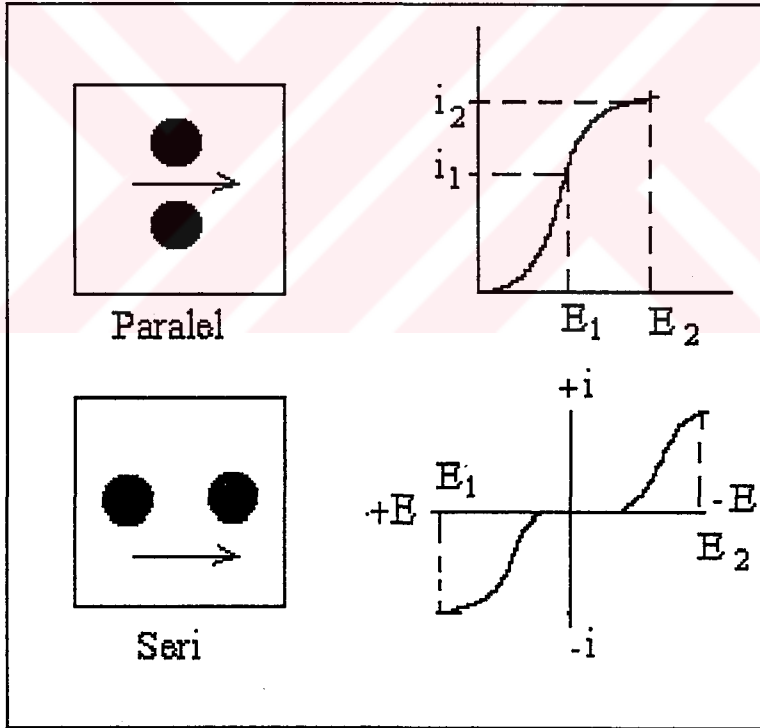
En genel olarak kullanılan elektrokimyasal dedektör ince-tabaka hücrelidir. Çalışma elektrodu, hareketli fazın içinden geçtiği ince bir kanala yerleştirilmiştir. Şekil 2.13'de bu tip bir dedektör görülmektedir.  $R \rightarrow O + e$  şeklinde tersinir gerçekleşen bir tepkimede,  $R$  analiti hareketli faz tarafından taşınarak elektrot yüzeyinde yükseltgenir ve tayini yapılır. Sonuçta kromatogram (pik) akım yanıtını verir. Genellikle  $R'$  nin konsantrasyonu ya pik yüksekliğinin ( $i_p$ ) ya da pik alanı ile ölçülür. Ayrıca yük miktarının ( $Q$ ), ( $Q=i \times C_R$ ) ölçülmesiyle de  $R'$  nin nicel olarak miktarı tayin edilebilir. Akım ve yükün her ikisinde  $C_R$  ile orantılıdır.



Şekil 2.13. İnce-tabaka amperometrik dedektör

Detektör iki bloktan oluşur ve her iki blok birbirinden ince bir conta ile ayrılır. Paslanmaz çelikten yapılmış özel bölüm yardımcı elektrot görevini görür.

Çalışma elektrodu plastik bir blok içerisinde yer alır. Çalışma elektrotları olarak Au, Pt veya camsi karbon yerleştirilebilir. İnce-tabaka üzerine elektrot tek veya çift olarak (seri veya paralel) yerleştirilebilir. Paralel ve seri yerleştirmelerde elde edilen akım-potansiyel eğrileri şekil 2.14'de verilmiştir. Ag/AgCl referans elektrodu, ince-tabaka dedektörün yardımcı elektrot bloğuna yerleştirilir. Hücrenin ölü hacmi 0.1-1  $\mu$ l'dir. Bu tip dedektörler amperometrik çalışmalarda sıklıkla kullanılır. Çalışma elektrodunun potansiyeli sabit tutularak, akım zamanın bir fonksiyonu olarak ölçülür. Tipik olarak analitin %5 i elektroliz edilir. Amperometrik dedektörler ile  $10^{-9}$ - $10^{-8}$ M dan daha düşük tayin sınırlarına ulaşabilmektedir.

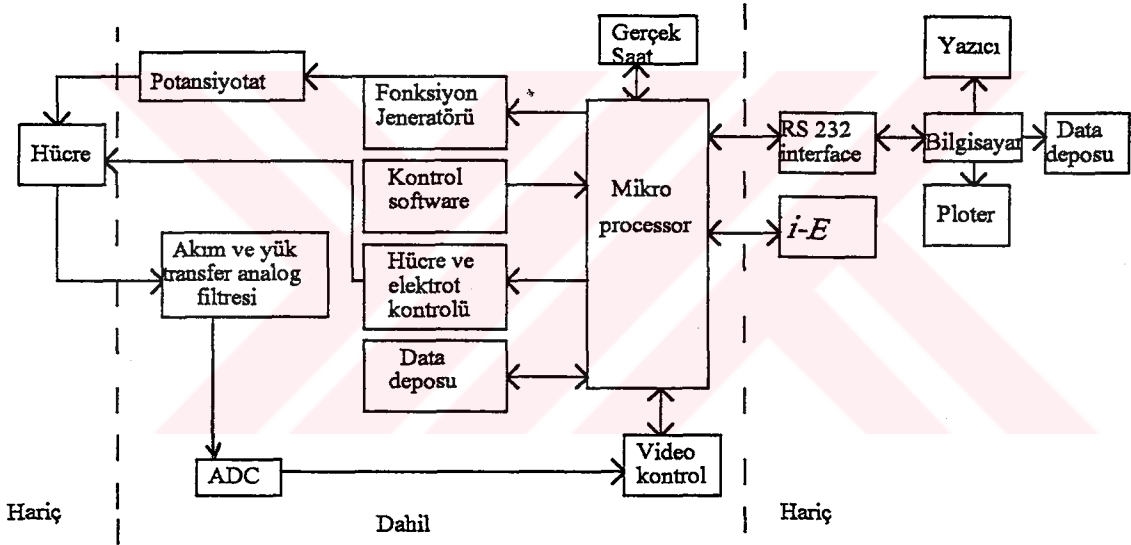


Şekil 2.14. İnce-tabaka amperometrik dedektör hücrelerinde çalışma elektrotlarının konumları

### 3. DENEYSEL ÇALIŞMA

#### 3.1. Ölçümde Kullanılan Aygıt ve Gereçler

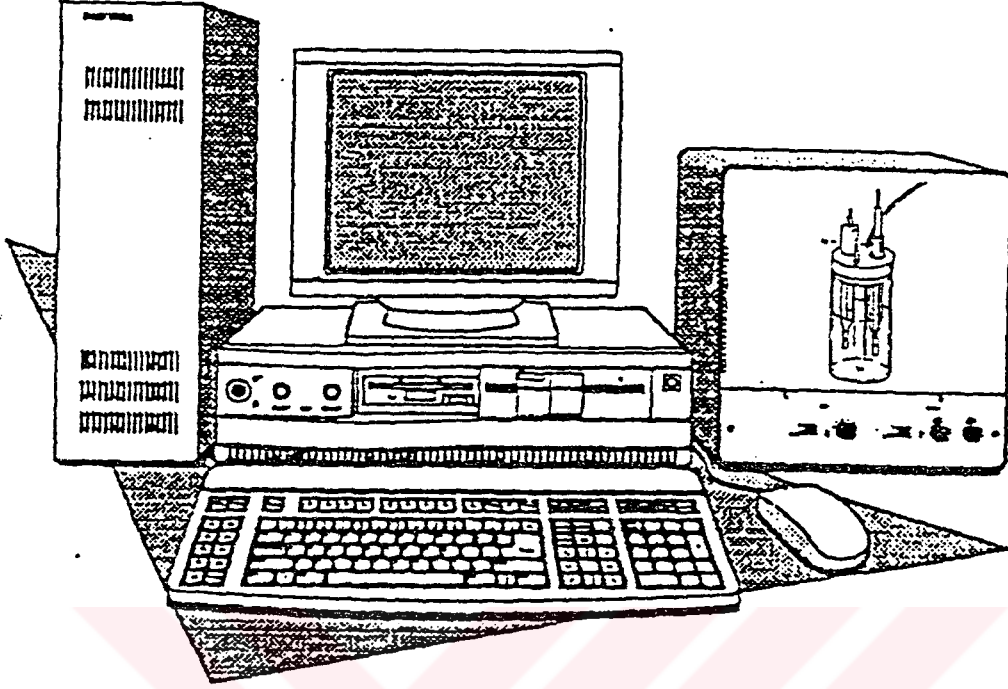
Voltametri deneylerinde *BAS (Bioanalytical Systems, Inc.) 100BW* elektrokimyasal analizör kullanılmıştır. Bu analizör bir kişisel bilgisayara bağlanmış olup aygıtın kontrolü, veri depolaması ve işlenmesi bilgisayara yüklenmiş ve MS-Windows altında çalışan bir program vasıtasıyla gerçekleştirilmiş olup, çalışma diyagramı Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1 BAS 100W elektrokimyasal çalışma diyagramı

Bilgisayar program menüsü 28 farklı elektrokimyasal tekniğin seçilmesine ve bunların genel veya spesifik parametrelerinin çok hızlı bir şekilde değiştirilmesine imkan vermektedir. Analizör ayrıca elektrokimyasal hücre çözeltisinden gaz geçirilmesine veya çözeltinin karıştırılmasına yine kontrol yazılımı vasıtasıyla imkan vermektedir.

Deneyleerde kullanılan enstrümental sistem Şekil 3.2’de gösterilmiştir.



Şekil 3.2: Deneyleerde kullanılan enstrümental sistem

Çalışmada kullanılan elektrokimyasal hücre, aynı firmanın C2 hücre kafesi (cell stand) içine yerleştirilmiş, böylece, Faraday kafesi ödevini gören bu kafes sayesinde dış elektrik ve manyetik etkilerden yalıtılmıştır.

pH ölçümleri HANNA marka HI 8314 model bir pH metre ile yapılmıştır. Her deneyden önce pH metrenin kalibrasyonu sırasıyla pH=7 (Merck 4939) ve pH=4 (Merck 9475) tampon çözeltileriyle yapılmıştır.

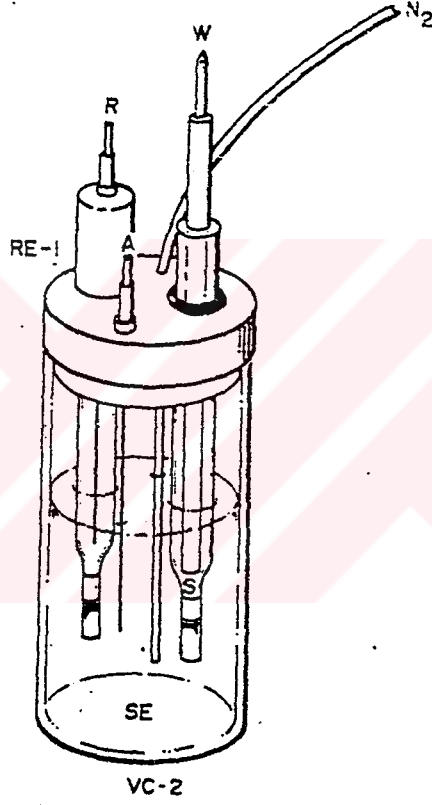
Kullanılan referans elektrot periyodik olarak hiç kullanılmamış bir referans elektroda karşı Orion marka 601 A model iyon analizör ile ölçülerek kontrol edilmiştir.

Elektrotların tam olarak temizlenmesi ve çözeltilerin hazırlanması esnasında Bandelin Sonorex marka RK 100 model ultrasonik banyo kullanılmıştır.

Elektrot yüzeylerinin temizliği, polimerlerin oluşup oluşmadığı ve homojenliği stereo mikroskop kullanılarak kontrol edilmiştir.

Kimyasal maddelerin tartımı için Chyo marka JL-200 Model terazi kullanılmıştır.

Çalışmalarımızda özel olarak yaptırılmış, yaklaşık 15 mL hacimli pyrex cam hücreler kullanılmıştır (Şekil 3.3).



Şekil 3.3 Mikro hücre ve montajı. A; yardımcı elektrot, W; çalışma elektrodu, R; referans elektrot.

Gerek hücrelerin, gerekse diğer cam malzemelerin kurutulması için Nüve marka EN 400 Model etüv kullanılmıştır.

Çözeltiler ve seyreltme işlemleri için kullanılmış olan saf su Millipore Milli-Q su sisteminden elde edilmiştir.

### 3.1.1 Elektrotlar

Yardımcı elektrot olarak spiral disk şeklinde hazırlanmış platin elektrot, referans elektrot olarak 3 M KCl içindeki Ag/AgCl elektrodu (BAS, MF-2063, RE-5) ve çalışma elektrodu olarak ise Pt, (BAS, MF-2012 Pt) ve Au (BAS, MF-2014 Au) ve modifiye edilmiş elektrotlar kullanılmıştır.

#### 3.1.1.1 Elektrotların Temizliği

Referans elektrotlar distile su ile yıkanmış ve sürekli olarak 3 M KCl çözeltisi içinde saklanmıştır.

Yardımcı elektrot olarak kullanılan platin elektrotların temizliği, zaman zaman çıplak ateşte ısıtılarak veya 3 M HNO<sub>3</sub> çözeltisi içinde ultrasonik banyoda 2-3 dakika tutularak, daha sonra ise distile su ile yıkanarak yapılmıştır.

Çalışma elektrodu olarak kullanılan Au ve Pt elektrotların temizliği için her zaman olmamakla birlikte önce zımpara disk ıslatılıp, üzerinde "8" çizdirilecek şekilde fazla bastırılmadan 1-2 dakika hareket ettirilmiş, daha sonra elektrot 90° döndürülerek aynı işlem tekrarlanmıştır. Zımparalanan elektrotlar distile su içinde ultrasonik banyoda tutulduktan sonra distile su ile yıkanmıştır.

Zımpara disk üzerinde yapılan işlemlerin aynısı naylon disk (BAS, MF-2058) üzerinde gittikçe azalan derişimlerde (15 µM, 3 µM ve 1 µM) sulu elmas pastası damlatılarak yapılmış, distile su ile yıkanıp ultrasonik, banyoda 2-3 dakika tutulmuş ve tekrar distile su ile yıkanmıştır.

Aynı işlemler bu kez de kadife disk (BAS, MF-1040) üzerinde birkaç damla sulu alümina pastası damlatılarak tekrarlanmış ve son olarak aseton ile yıkanmıştır. Elektrotların temiz olup olmadıklarına stereo mikroskop ile bakılarak karar verilmiştir. Temiz olmadığı anlaşılan elektrotlar için yukarıda belirtilen işlem basamakları tekrarlanmıştır.

### 3.1.1.2. Elektrotların Modifiye Edilmesi

**Politiyofen filmleri:** Çalışma elektrodu olarak kullanılan Au ve Pt disk elektrotlar; 100 mM derişimdeki tetrabütilamonyum tetrafloraborat (TBATFB)'ın asetonitril içindeki çözeltisinin 10 ml'si üzerine derişimi 150 mM olacak şekilde 3-metiltiyofen (3-MTF) ilave edilmiş, farklı sürelerde kitle elektrolizi (BE) modunda 1650-1700 mV sabit potansiyelerde farklı sürelerde filmler büyütülmüş ve politiyofen filmleri elde edilmiştir.

**Polipirol filmleri:** Polipirol filmleri de Au ve Pt disk elektrotlar üzerinde, 100 mM derişimdeki tetrabütilamonyum tetrafloraborat (TBATFB)'ın asetonitril içindeki çözeltisinin 10 ml'si üzerine derişimi 150 mM olacak şekilde pirol ilave edilmiş ve 950-1000 mV sabit potansiyelde farklı sürelerde filmler büyütülmüştür.

**Polianilin filmleri:** Au ve Pt disk elektrotlar üzerinde 100 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinin 10 ml'si üzerine derişim 485 mM olacak şekilde anilin ilave edilmiş ve 1700 mV sabit potansiyelde farklı sürelerde BE yöntemine göre filmler büyütülmüştür.

### 3.1.2. Kimyasal Maddeler:

Kullanılan kimyasal maddeler: 3-metil tiyofen, pirol, epinefrin, katekol, asetoaminofen, p-aminofeuol Sigma, dopamin, askorbik asit, hidrokinon, anilin, TBATFB, asetonitril, elektrolit olarak kullanılan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaClO<sub>4</sub>, NaNO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaOAc, NaF, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, LiCl, Merck olup analitik saflıkta idi.

### 3.2. Çevrimli Voltametri Deneyleri

Çevrimli voltametri deneyleri 200 mM derişimdeki çeşitli elektrolitlerin ( NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaClO<sub>4</sub>, NaNO<sub>3</sub>, NaF, CaCl<sub>2</sub>, LiCl ) çeşitli pH değerlerinde Au ve poli-3-metiltiyofen, polipirol ve polianilin üzerinde 5 mM dopamin ve 5 mM askorbik asit karışımının hem çıplak Au hem de polimer elektrotlardaki davranışları incelendi. Çevrimli voltametri deneyleri -100-(+1000) mV aralığında ve 50 mV/s tarama hızıyla yapıldı.

### 3.3. Diferansiyel Puls Voltametri Deneyleri.

Diferansiyel puls voltametri deneyleri aşağıdaki parametrelerde çalışılmıştır.

Tarama Hızı =20 mV/s

Puls Genliğı =50 mV

Örnek Genişliğı =17 ms

Puls Genişliğı =50 ms

Puls Periyodu =200 ms

Bekleme Zamanı =2 s

Film büyütme çalışmalarından sonra bu polimerlerin elektrokataliz özelliklerini saptamak üzere dopamin ve askorbik asit karışımı model olarak alındı. Bu karışıma ait voltametrik pik konum ve şiddetlerinin, pik seperasyonlarının çeşitli zemin elektrolit (NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaClO<sub>4</sub>, NaNO<sub>3</sub>, NaF, CaCl<sub>2</sub>, LiCl) ve değişik pH değerlerinde (2,5,8,11) nasıl etkilendiğı diferansiyel puls voltametrisi kullanılarak sistematik olarak araştırıldı. Diferansiyel puls voltamogramlarında (DPV) görülen dopamin ve askorbik aside ait piklerin farkları pH'a bağımlı olarak çeşitli elektrolit türleri için grafiğe geçirildi.

Elektrokataliz üzerine çalışmalar daha da yoğunlaştırılarak çeşitli analit türleri için de çalışıldı. Analit türleri olarak katekol, epinefrin, hidrokinon,



asetoaminofen ve p-aminofenol (herbirinin derişimi 20 mM) seçildi. Yukarıda bahsedilen analit türlerinin poli-3-metiltiyofen, polipirol ve polianilin polimer elektrotlar ile bu polimerlerin büyütüldüğü çıplak altın elektrodu üzerinde diferansiyel puls voltamogramları incelendi.

Elektrolit tür ve pH'sının, polimer filmlerin kalınlığının elektrokataliz üzerine etkileri sistematik olarak araştırılmıştır.

Diferansiyel puls voltametri ile yapılan ilk çalışmalarda her bir deney için farklı elektrotlar kullanılmakta idi. Oysa, bu esnada ortaya çıkan gözlemlerimiz film büyütme koşullarının deneysel olarak denetlenmesi varsayılmasına rağmen, her defasında elde edilen filmlerin gerek kalınlık gerek se morfoloji bakımından farklı olabileceğini ortaya koymuştur. Bu farklanmadaki temel nedenler elektrot yüzeyinin hazırlanması, film büyütme çözeltisinin önceki kullanım sayısı ile henüz farkına varamadığımız nedenlerdir. Bu nedenle bir tek film oluşturularak bununla bir analit türü için değişik elektrolitlerin farklı pH değerlerinde elektrolit ve pH etkisi gözlenmeye çalışılmıştır. Tek bir film ile analit türlerinden biri için tüm elektrolit türü ve pH değerlerinde poli-3-metiltiyofen ile sonuç alınabilirken, polipirol ve polianilin elektrotlarında her bir elektrolit türü için yeni bir film büyütme yoluna gidilmek zorunda kalınmıştır.

### 3.4. Flow Injection Analizleri

Flow injection analizlerinde *BAS (Bioanalytical Systems, Inc.) CC-5* Sıvı kromatografisi ile *LC-4C* Amperometrik dedektör kullanılmıştır.

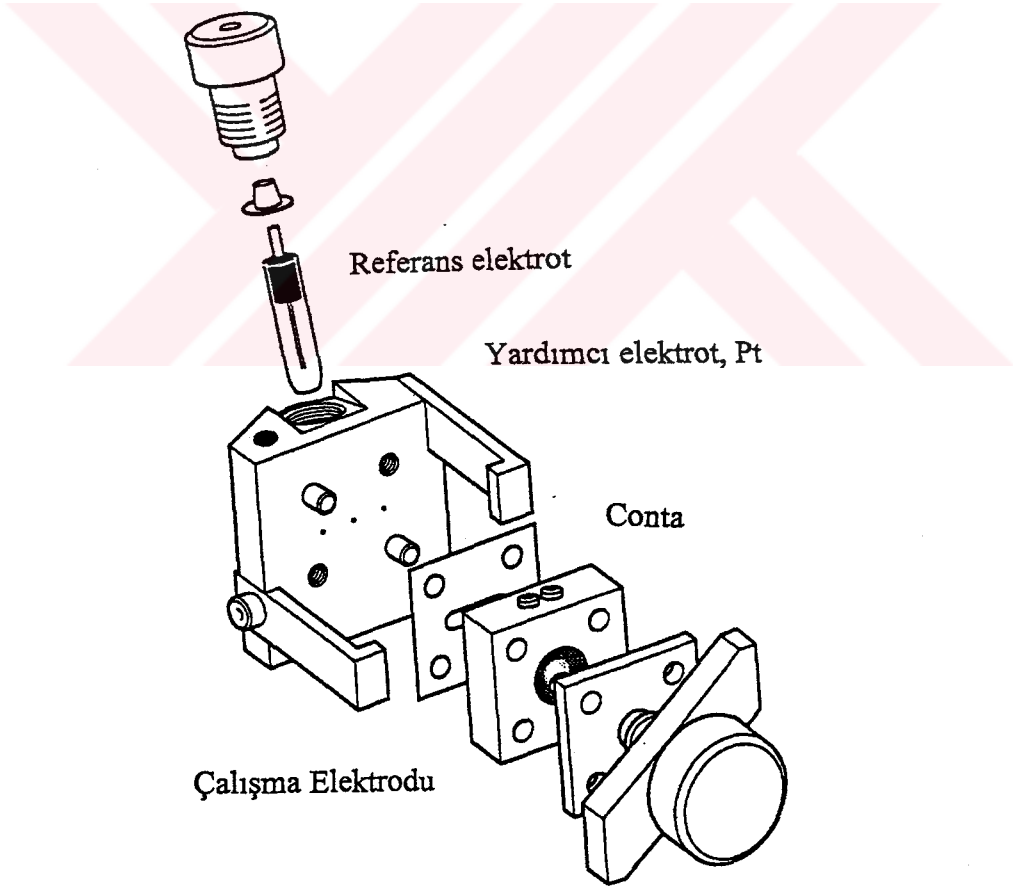
Hareketli faz akışını sağlamak için KIKA-WERK marka peristaltik pompa kullanılmıştır.

Dopamin, askorbik asit, katekol, epinefrin, hidrokinon, asetaminofen ve p-aminofenol gibi analitlerin amperometrik dedektörlü flow injection analizleri incelenmiştir. Çalışma elektrodu olarak yüzeyinde çift Pt içeren bir hücre (paralel konumda), taşıyıcı faz olarak da Sörensen Tamponu (pH=6.9) kullanılmıştır. Bu taşıyıcı fazın akış hızı 0.229 ml/dak olarak belirlenmiştir.

Politiyofen ve polipirol filmleri susuz tetrabütülamonyum tetrafloroborat-asetonitril içerisinde, polianilin filmleri ise  $H_2SO_4$  çözeltisinde, anılan monomerlerin Platin elektrotlar üzerinde elektrooksidasyonu ile elde edildi. Politiyofen ve polianilin filmleri 1700 mV, polipirol filmleri ise 1000 mV sabit potansiyelerde 10 s süre ile büyütüldü.

Bu tür maddelerin elektrokataliz etkileri üzerine amperometrik detektörün etkisini incelemek üzere önce sabit derişimde (400 ppb) analitlerin hem çıplak, hem de polimer elektrotlarda yükseltgenme potansiyelleri incelenmiştir. Pik akımlarının sabit kaldığı potansiyel yükseltgenme potansiyeli olarak belirlenmiştir.

Flow injection analizlerinde kullanılan hücre bileşenleri şekil.3.4.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.4. Flow injection analizlerinde kullanılan hücre bileşenleri

Flow injection analizlerinde her bir elektrot için 100-1000 ppb derişim aralığında analitlerin lineer bir yanıt verdiği gözlenmiştir. Her bir elektrot için ardarda alınan ölçümlerin ortalama değerleri ( $\bar{x}$ ) ve standart sapmaları (s) hesaplanarak, en düşük tayin sınırı 3s olarak kabul edilmiştir. Polimer elektrotların kararlılıkları bu analiz teknik ile de araştırılmıştır.

$$s = \sqrt{\frac{\sum (\bar{x} - x_i)^2}{N - 1}}$$

$\bar{x}$ = Ortalama değer

N= Veri sayısı

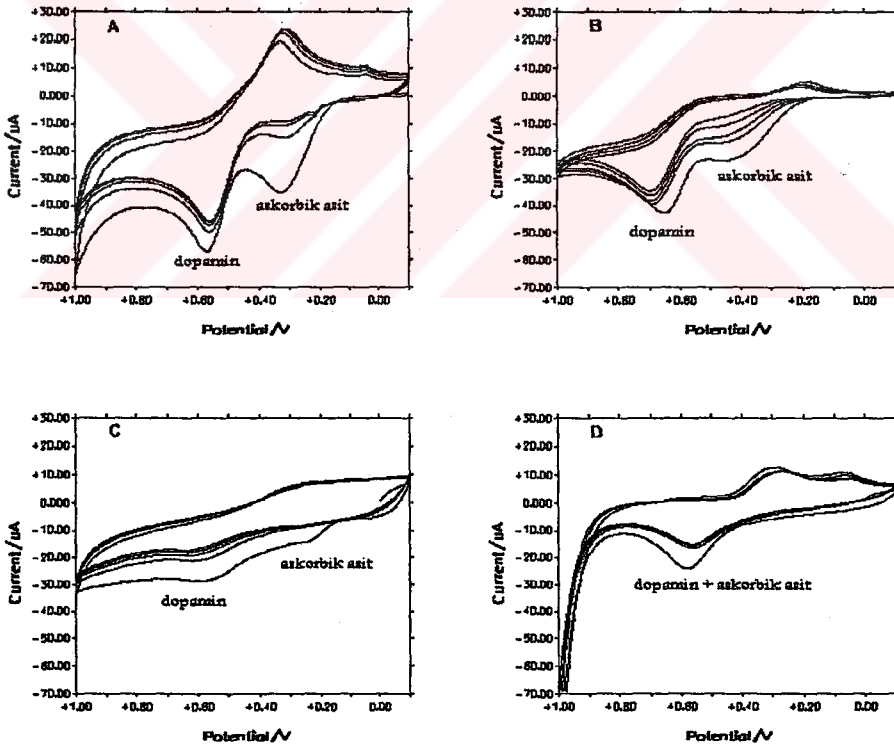
$x_i$ =Her bir veri değeri



## 4. SONUÇ VE TARTIŞMA

### 4.1. Dopamin- Askorbik Asit Karışımının Çevrimli Voltametrik Analizi

Dopamin-askorbik asit karışımının çevrimli voltametri tekniği (CV) ile alınan voltamogramlarında dopamin ve askorbik aside ait çıplak Au elektrotta tek bir pik gözlenmektedir (Şekil 4.1'D). Dopamin ve askorbik asit karışımının çıplak Pt [6] ve camı karbon [95] elektrotlarında da tek bir pikin gözleendiği bilinmektedir. Oysa, dopamin ve askorbik asidin her biri için tek tek CV voltamogramları incelendiğinde, bunların çıplak Au elektrot üzerinde yükseltgenme piki verdikleri gözlenmiştir. Dopamin askorbik asit karışımın çıplak Au elektrotta alınan voltamogramlarında bir tek pikin gözlenmesi, bu iki analite ait piklerin üstüste çakışmış oldukları, Au elektrot ile bunların kolaylıkla ayırt edilemeyeceği sonucuna varılmıştır [96].



Şekil 4.1. 5 mM dopamin ve 5 mM askorbik asidin karışımının çevrimli voltamogramı. Destek elektrolit: 200 mM NaClO<sub>4</sub> (pH=4), A) PMT B) PPY C) PAN ve D) Au elektrotları.

Polimer elektrotlar vasıtasıyla bu iki madde, birbirlerinden farklı potansiyellerde yükseltgenerek ayırt edilebilmektedir.

Dopamin, yükseltgenmek suretiyle kinonemin bileşiklerine dönüşmektedir. Askorbik asit ise yükseltgenme sonucunda kararsız olan dehidroaskorbik aside dönüşmektedir.

Şekil 4.1'de görüldüğü gibi poli-3-metiltiyofen (PMT), polipirol (PPY) ve polianilin (PAN) elektrotları ile alınan voltamogramlarda, hem dopamine hem de askorbik aside ait iki pik gözlenmiştir.

Poli-3-metiltiyofen elektrodunda dopamin ve askorbik asidin her ikisi de daha negatif potansiyellere (Au elektroda kıyasla) kaymaktadır. Polipirol ve polianilin elektrodunda ise dopamin pozitif potansiyellere kayarken, askorbik asit pikinin daha negatif potansiyellere kaydığı gözlenmiştir [96].

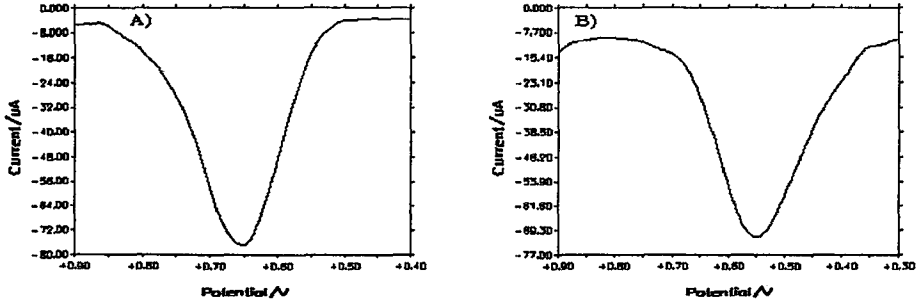
Polimer elektrotlarla alınan çevrimli voltamogramlarda bir iki çevrimden sonra dopamin pikinde bir azalma sözkonusu olmazken, askorbik asit piklerinin birkaç çevrim sonunda görülemeyecek kadar azaldığı saptandı. Dopamin ve askorbik aside ait piklere dikkat edildiğinde her bir çevrim sonucunda pik akımlarının gittikçe azaldığı, yükseltgenme potansiyel konumlarının ise pek değişmediği anlaşıldı.

Polimer elektrotlarla alınan çevrimli voltamogramlarda dopamine ait hem anodik hem de katodik piklerin gözlenmesi dopaminin yarı-tersinir bir davranış sergilediği sonucuna varılmıştır. Askorbik aside ait çevrimli voltamogramlar incelendiğinde ise sadece anodik pik gözlenmektedir. Bu da askorbik asidin tamamen tersinmez bir davranış sergilediğini göstermektedir.

#### 4.2. Dopamin-Askorbik Asit Karışımının Diferansiyel Puls Voltametri ile Analizi

Daha önce çevrimli voltamogramları incelenen dopamin ve askorbik asit karışımının diferansiyel puls voltametri ile alınan voltamogramlarında, yine Au elektrotta tek bir pikin gözleendiği, polimer elektrotlarda ise her iki analite ait iki pikin de gözleendiği saptandı. Tek tek Au elektrotlarla alınan diferansiyel puls

voltamogramlarında dopaminin askorbik aside kıyasla daha yüksek potansiyelerde yükseltgenme piki verdiği anlaşıldı. Her iki analite ait yükseltgenme potansiyellerinin ise birbirine çok yakın olduğu saptandı (Şekil 4.2).



Şekil 4.2. A) 5 mM dopamin ve B) 5 mM askorbik asidin Au elektrot üzerinde diferansiyel puls voltamogramı. Destek elektrolit: 200 mM NaClO<sub>4</sub> (pH=2)

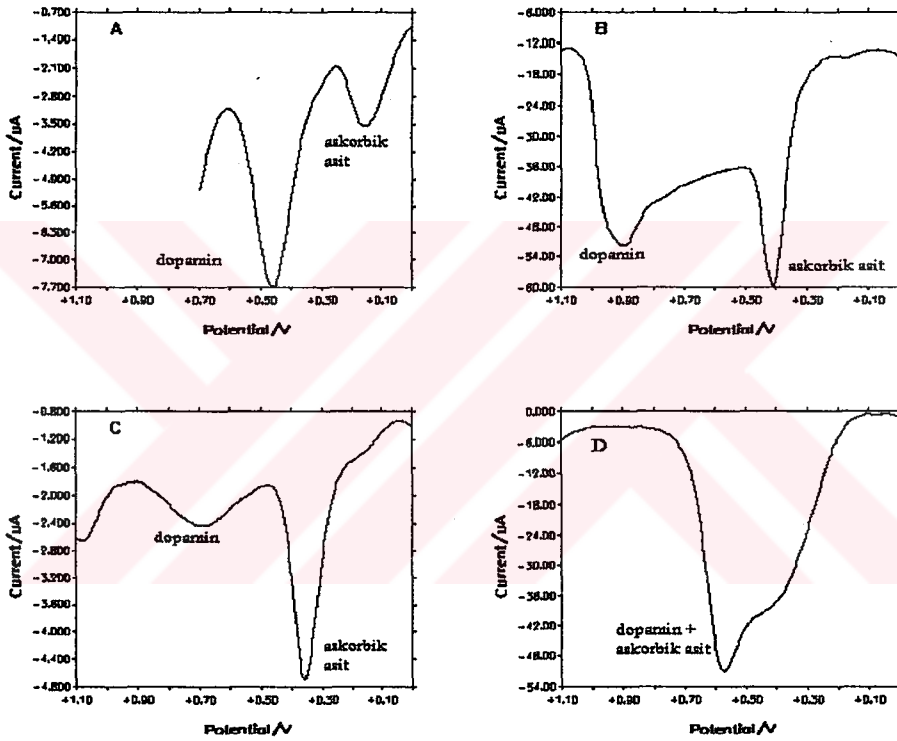
Dopamin ve askorbik asit karışım halinde bulduklarında ise her iki analite ait piklerin üstüste çakışmış olduğu, bunların Au elektrotlarla kolaylıkla ayırt edilemeyeceği sonucuna varıldı (Şekil 4.3'D). Polimer elektrotlarda ise, her iki analite ait piklerin birbirinden farklı potansiyelerde yükseltgenme piki verdiği gözlenmiştir [96].

PMT elektrodunda pikler birbirinden az bir potansiyel farkı ile ayrılırken, polipirol ve polianilin elektrotlarında birbirinden oldukça farklı potansiyelerde birbirinden ayrılmaktadır. Ancak piklerin keskinliği dikkate alındığında poli-3-metiltiyofen elektrodundaki piklerin oldukça keskin pikler olduğu ve elektrot yanıtlarının tekrarlanabilir olması nedenleriyle bu elektrodun diğer polimer elektrotlara oranla avantaj oluşturduğu görülmektedir [96].

Genel olarak dopamin için yükseltgenme pik potansiyelleri poli-3-metiltiyofen < polianilin < polipirol şeklinde sıralanmaktadır. Ascorbic asit için ise yükseltgenme pik potansiyelleri poli-3-metiltiyofen < polipirol < polianilin şeklinde sıralanmaktadır.

Dopamin ve askorbik asit arasındaki yükseltgenme pik potansiyel farkları ise ( $\Delta E$ ),  $PMT < PAN < PPY$  şeklinde sıralanmaktadır. Her iki maddenin polimer elektrot ve çıplak Au elektrotta alınan diferansiyel puls voltamogramları Şekil 4.3'de verilmiştir.

PMT elektrodunda dopamin ve askorbik aside ait her iki pikin de daha keskin pikler olduğu, PPY ve PAN elektrotlarında ise askorbik asit piklerinin keskin, dopamin piklerinin ise yayvan pikler olarak ortaya çıktığı gözlenmiştir.



Şekil 4.3. 5 mM dopamin ve 5 mM askorbik asit karışımının çeşitli elektrotlarda diferansiyel puls voltamogramları A) PMT, B) PPY, C) PAN ve D) Au, destek elektrolit: 200 mM  $Na_2SO_4$  (pH=4)

Şekil 4.3'de görüldüğü gibi dopamin piki çıplak Au (Şekil 4.3.D) elektroda kıyasla PMT elektrodu hariç, PPY ve PAN elektrotlarında daha pozitif potansiyellere kayarken, askorbik asit daha negatif potansiyellere kaymaktadır.

Dopaminin fizyolojik pH değerinde katyonik özellik gösterdiği, askorbik asidin ise anyonik özellik gösterdiği literatürde yer almaktadır [25].

Çeşitli biyolojik örneklerde dopamin ve askorbik asidi ayırma problemi klasik olarak Nafyon kaplı filmlerle giderilmektedir. Nafyon katyon değiştirici özelliği olan bir polimer olduğundan sadece dopamine yanıt vermekte, askorbik aside ise yanıt vermemektedir [25].

#### 4.2.1. Dopamin Askorbik Asit Karışımının Rezolüsyonu Üzerine Elektrolit Tür ve pH'sının Etkisi

Dopamin askorbik asit karışımının voltametrik davranışlarına etki edebilecek parametrelerden olan zemin elektrolit türü ve pH etkisi, dopamin askorbik asit karışımının voltametrik analizinde, önemli bir rol oynamaktadır. Genelde bütün polimer elektrotlarda pH etkisi, pH'nın artması ile her iki analite ait yükseltgenme potansiyellerinin gittikçe negatif potansiyellere kaydığı gözlenmiştir.

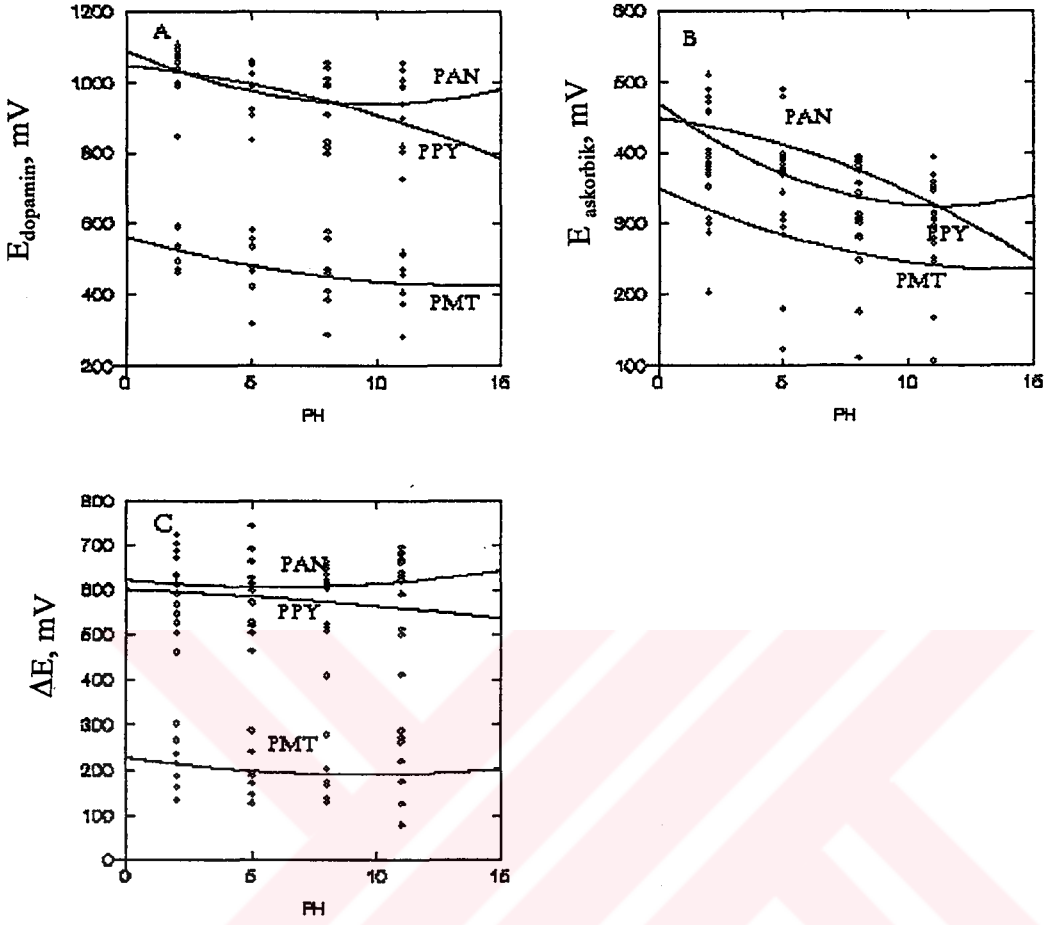
Bununla birlikte, her iki analit arasındaki yükseltgenme potansiyelleri farkı ( $\Delta E_{ox}$ ) pH ile değişmemektedir.  $\Delta E_{ox}$  yükseltgenme potansiyelleri farkının PMT elektrodunda en az, PPY ve PAN elektrodunda ise fazla olduğu anlaşılmıştır. Ancak PMT elektrodunda çok küçük bir potansiyel farkı (50 mV) ile bu iki analitin ayırt edilebilmesi PMT elektrodunun avantajını ortaya koymaktadır.

Şekil 4.4'de dopamin ve askorbik asidin çeşitli polimer elektrotlarda, pH'ya göre nasıl davranış sergiledikleri görülmektedir.

Şekil 4.4'de görüldüğü gibi dopamin ve askorbik asidin her biri de pH arttıkça yükseltgenme pik potansiyelleri gittikçe negatif potansiyellere kaymaktadır.

Genelde, dopamine ait yükseltgenme potansiyelleri pH ile az değişirken, askorbik asit piklerinin pH ile fazla değiştiiği gözlenmiştir. Dopamin ve askorbik asidin her ikisi de PMT elektrotlarında daha düşük potansiyellerde yükseltgenmektedir.



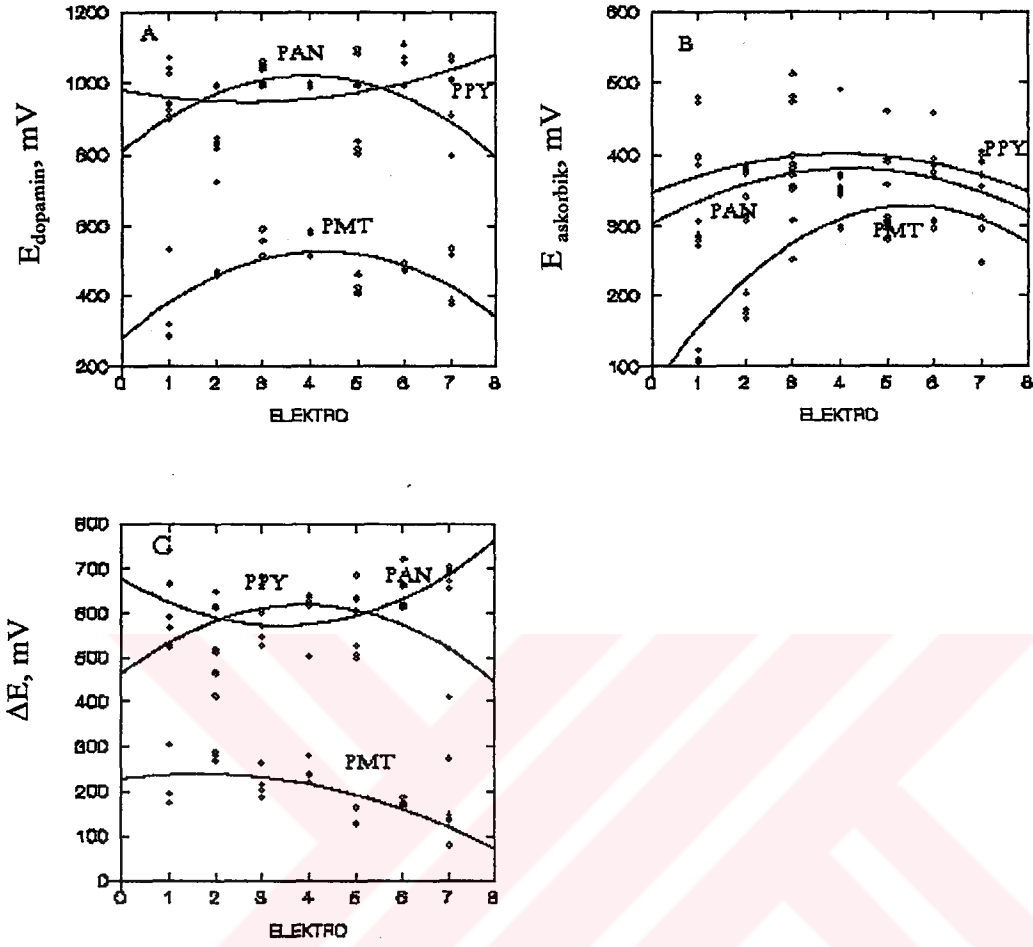


Şekil 4.4. A) Dopaminin B) Askorbik asidin C) Dopamin-askorbik asit karışımının yükseltgenme potansiyelleri arasındaki farkın çeşitli polimer elektrotlarda pH'ya göre davranışları.

Dopamin-askorbik asit karışımının analizinde destek elektrolit türünde önem taşımaktadır. Şekil 4.5'de görüldüğü gibi polimer elektrotların hepsinde de genelde  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  ve  $\text{SO}_4^{2-}$  içeren zemin elektrolitlerinde dopamin-askorbik aside ait pikler daha pozitif potansiyellere kaymaktadır.

$\text{NaF}$  ve  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  elektrolitlerinde ise hem dopamin hem de askorbik asit daha düşük potansiyelerde yükseltgenmektedir.

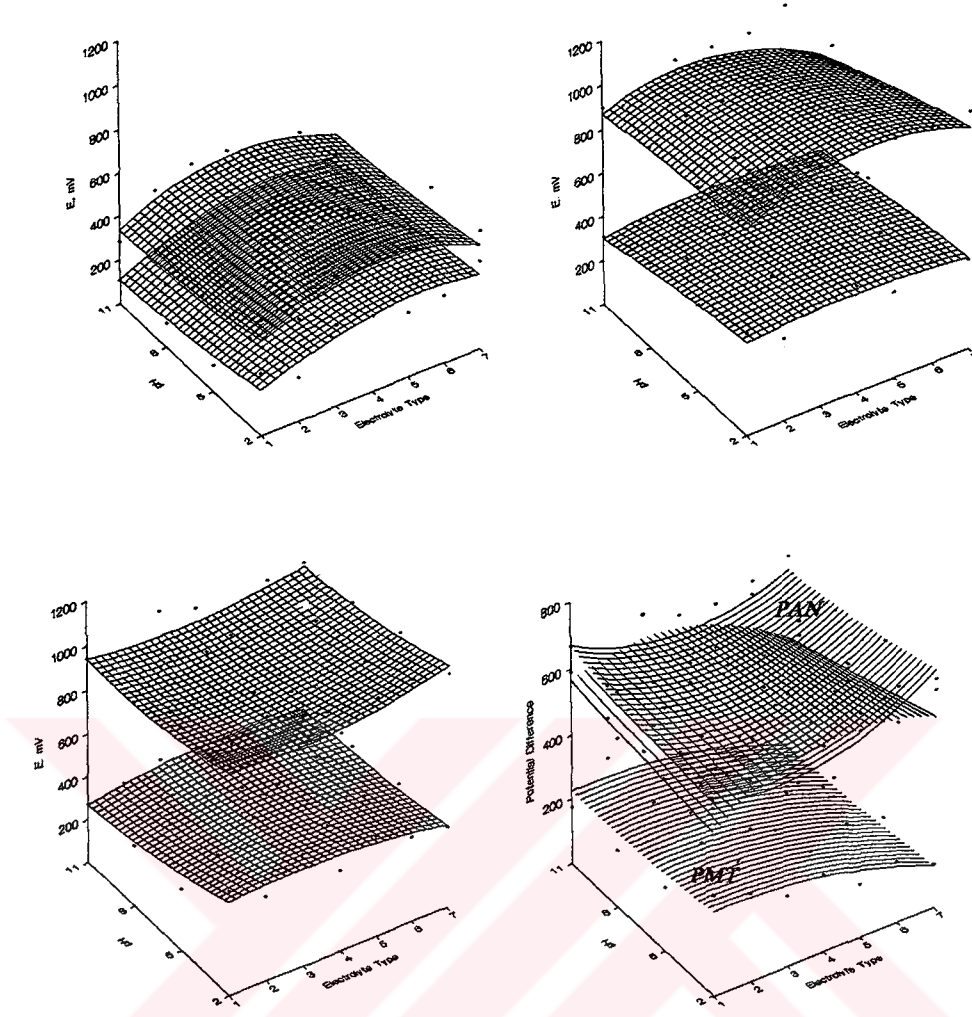
Dopamin ve askorbik asit karışımını  $\text{LiCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$  ve  $\text{NaNO}_3$  elektrolitlerinde PPY elektrodunda birbirinden oldukça farklı potansiyelerde ayırt edilebilmektedir.



Şekil 4.5. A) Dopaminin B) Askorbik asidin C) Dopamin-askorbik asit karışımının yükseltgenme potansiyelleri arasındaki farkın çeşitli polimer elektrotlarda destek elektrolit türlerine göre davranışları. Elektrolitler: 1= NaF; 2= NaCl, 3= LiCl, 4=  $\text{CaCl}_2$ ; 5=  $\text{NaNO}_3$ , 6=  $\text{NaClO}_4$  ve 7=  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

Dopamin ve askorbik asidin her ikisi de PMT ve PPY elektrotlarında, NaF ve  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  elektrolitlerinde daha düşük potansiyelerde yükseltgenirken, PAN elektrodunda daha yüksek potansiyelerde yükseltgenmektedir.

Pik potansiyel konumlarının değişmesinde elektrolit türün anyonu önemli rol oynamaktadır. Burada anyonun molekül büyüklüğü ve çapı, film büyütme esnasında kullanılan destek elektrolit türün anyonu ile yer değiştirme kapasitesi gibi çeşitli faktörler etkili olabilmektedir.



Şekil 4.6. pH ve elektrolit türünün bir fonksiyonu olarak elektrotların yanıt yüzeyi

Üst Solda: Dopamin (üst) ve askorbik asidin (aşağıda) DPV voltametrisine göre PMT eklektrodunda pik potansiyellerinin elektrolit tür ve pH'sına bağlılığı

Üst Sağda: Dopamin (üst) ve askorbik asidin (aşağıda) DPV voltametrisine göre PPY eklektrodunda pik potansiyellerinin elektrolit tür ve pH'sına bağlılığı

Alt Solda: Dopamin (üst) ve askorbik asidin (aşağıda) DPV voltametrisine göre PAN eklektrodunda pik potansiyellerinin elektrolit tür ve pH'sına bağlılığı.

Alt Sağda: Polimer elektrotlarda  $\Delta E_{ox}$  (pik rezolüsyonu). (PPY'nin yanıt yüzeyi ortada verilmiştir.)

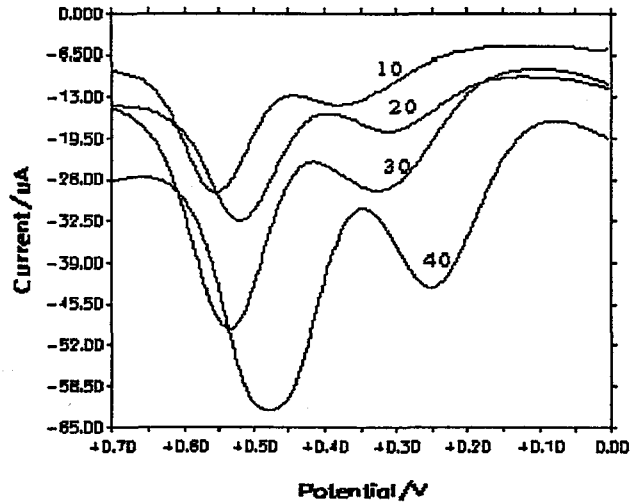
Elektrolitler: 1= NaF; 2= NaCl, 3= LiCl, 4= CaCl<sub>2</sub>; 5= NaNO<sub>3</sub>, 6= NaClO<sub>4</sub> ve 7= Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Dopamin ve askorbik asit karışımının çeşitli elektrolit tür ve pH a göre yüzey yanıtları Şekil 4.6'da verilmiştir. Burada; elektrolit tür ve pH'sına göre dopamin ve askorbik asidin davranışları daha belirgin bir şekilde görülebilmektedir.

#### 4.2.2. Film Kalınlığının Etkisi

Polimer elektrotlar üzerinde oluşturulan filmlerin kalınlıklarının yükseltgenme pik potansiyeline olan etkisini denemek amacıyla farklı kalınlıklarda BE modunda (10, 20, 30 ve 40 s) filmler büyütülmüş ve voltamogramlar alınmıştır.

Dopamin-askorbik asit karışımı için film kalınlığı etkisi, en iyi iletken polimer elektrot olarak tesbit ettiğimiz PMT elektrodunda (Şekil 4.7) incelenmiştir. Elde edilen voltamogramlarda film kalınlığı ile çok az da olsa yükseltgenme potansiyellerinin negatife kaydığı, pik akımlarının ise orantılı bir şekilde arttığı gözlenmiştir. Ancak, daha kalın filmler ile alınan voltamogramlarda ise filmlerin dayanıklılığının (çözünme ve silinip dökülme), homojenliğinin (yüzeyde çatlaklar meydana gelmesi) azalması görüldüğünden daha kalın filmlerin uygun olmadığı sonucuna varılmıştır. Film kalınlığının rezolüsyon üzerine ise hiçbir etkisi olmadığı sonucuna varılmıştır.

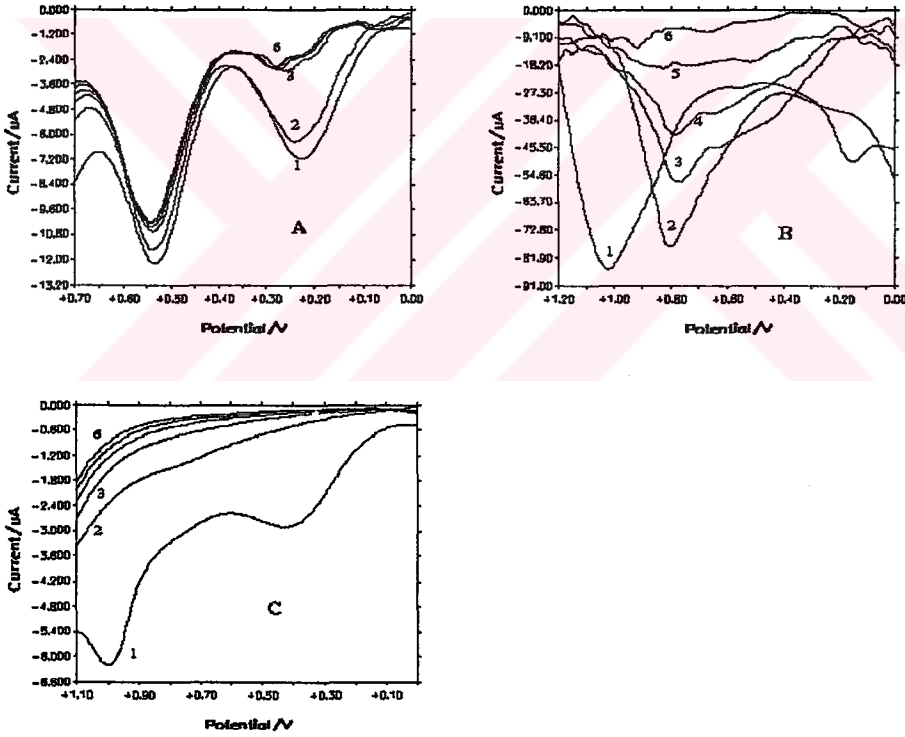


Şekil 4.7. PMT elektrodunda dopamin askorbik asit karışımına film kalınlığının etkisi. Destek elektrolit : 200 mM Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

#### 4.2.3. Polimer Filmlerin Kararlılıklarının Araştırılması:

Polimer elektrotların kararlılıklarını araştırmak üzere tek bir film kalınlığında (10 s) dopamin askorbik asit karışımı için ardarda diferansiyel puls voltamogramları alınmıştır.

Şekil 4.8'de de görüldüğü gibi aynı elektrot üzerinde ardarda alınan voltamogramlarda PMT elektrodunda kararlılığın çok iyi olduğu üstelik pik konumlarında da hiç bir kayma olmadığı görülmüştür. Oysa polipirol elektrodunda pik kaymaları oldukça fazla, polianilin elektrodunda ise kararlılığın hemen hemen hiç olmadığını görülmüştür.

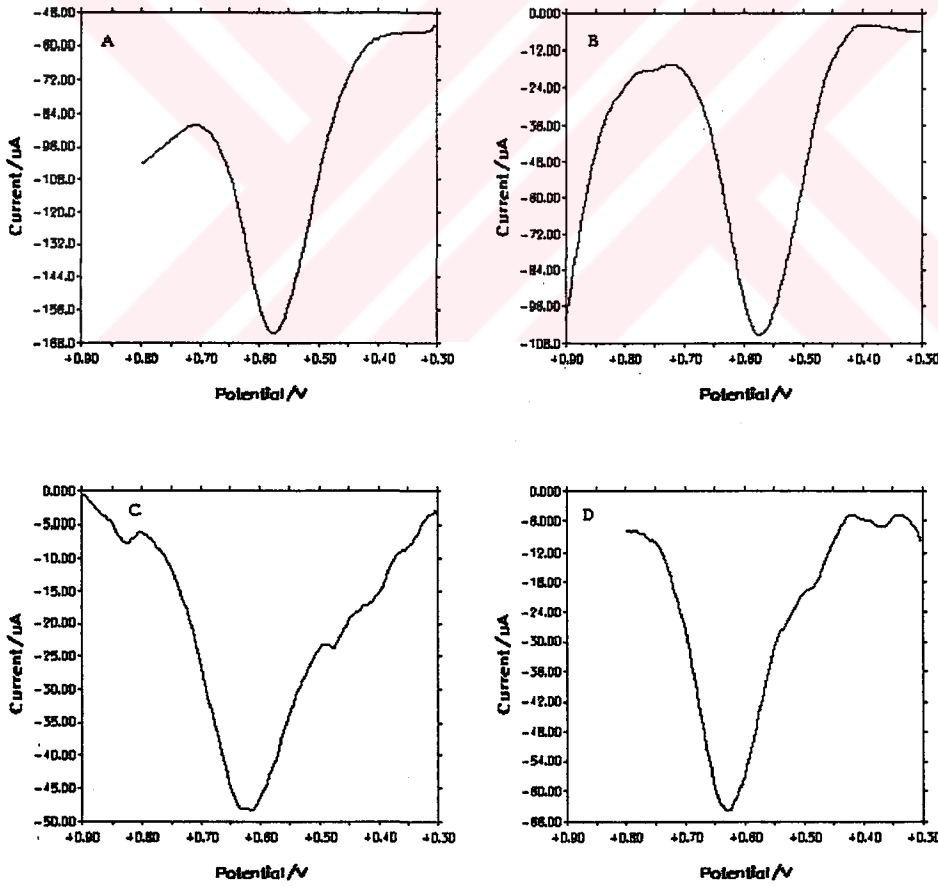


Şekil. 4.8. Dopamin askorbik asit karışımının DPV analizlerinde polimer elektrotların kararlılığı. (A) PMT, (B) PPY ve (C) PAN. Destek elektrolit: 200 mM  $MgCl_2$ ; pH:=7.

PMT elektrodunda her iki analite ait yükseltgenme potansiyellerinin pek değişmemesi PMT elektrodunun diğer elektrotlara kıyasla büyük avantaj gösterdiğinin bir sonucudur.

#### 4.3. Katekolün Voltametrik Davranışının İncelenmesi

Katekolün çeşitli elektrotlardaki diferansiyel puls voltamogramları Şekil 6.9'da verilmiştir. Katekol çıplak Au elektrot üzerinde daha yüksek potansiyellerde yükseltgenirken, PMT elektrodunda çok daha düşük potansiyellerde yükseltgenmektedir. Anodik yükseltgenme potansiyellerine karşılık gelen anodik pik akımlarının ise Au elektrotta daha düşük olduğu gözlenmiştir.

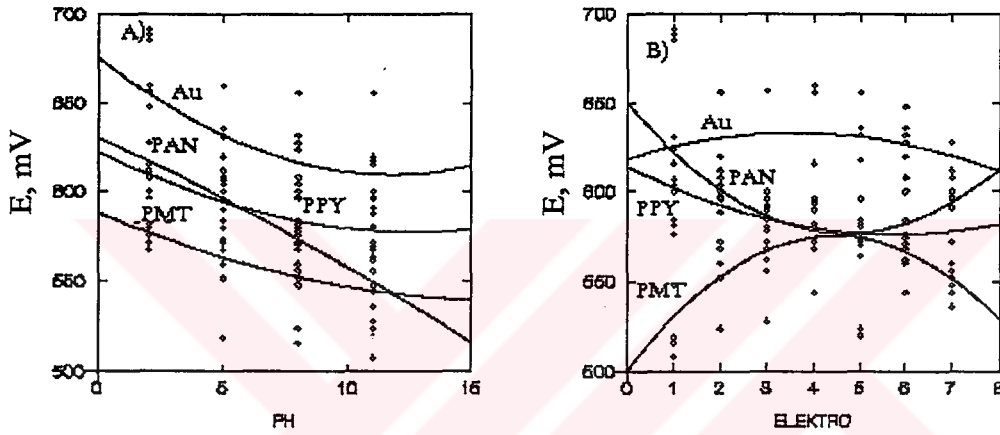


Şekil 4.9. 20 mM katekolün çeşitli elektrotlarda diferansiyel puls voltamogramları  
 A) PMT, B) PPY, C) PAN ve D) Au , destek elektrolit: 200 mM Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH=2)

Katekol için yükseltgenme potansiyelleri  $PMT \cong PPY < PAN \cong Au$  şeklinde artmaktadır.

#### 4.3.1. Katekolün Voltametik Davranışına Elektrolit tür ve pH'sının etkisi

Şekil 4.10'(A)'da görüldüğü gibi pH arttıkça pik potansiyellerinde düşme gözlenmektedir. Bu düşme PPY ve PAN elektrotlarında fazla olmasına karşın diğer elektrotlarda daha az olmaktadır.



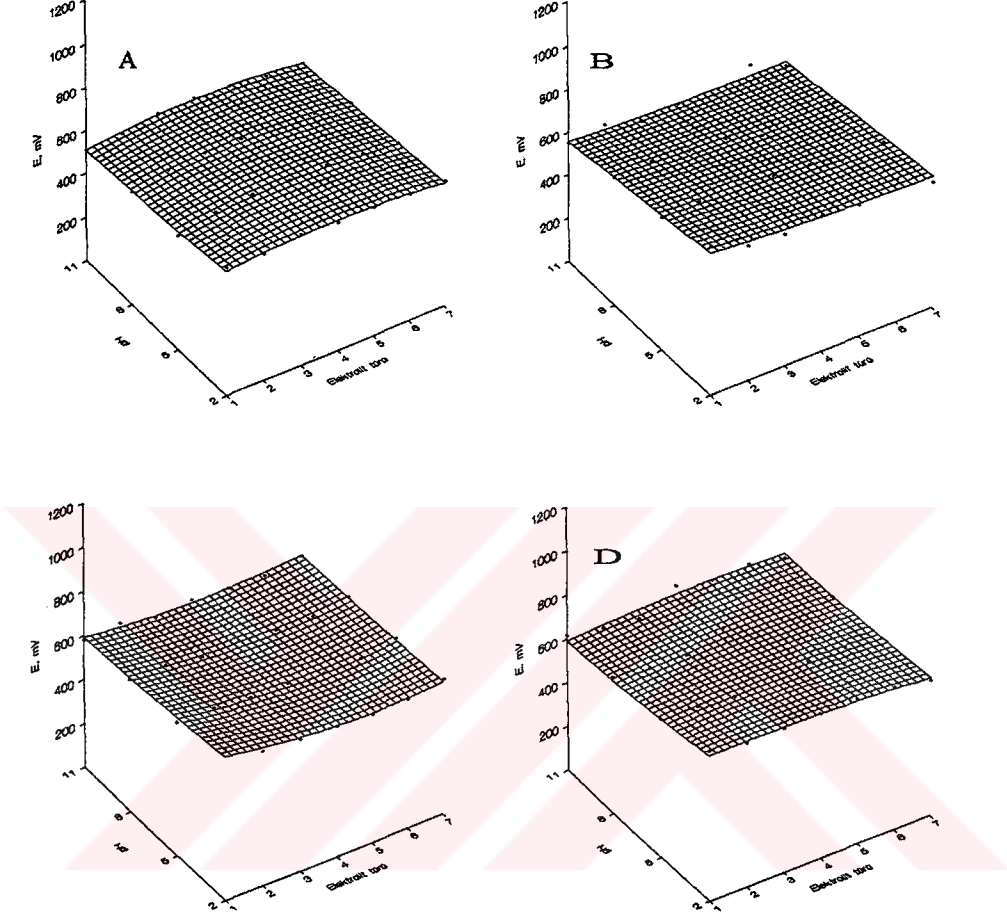
Şekil 4.10. Katekolün çeşitli elektrotlar üzerinde A) pH'a göre B) Elektrolit türlerine göre yükseltgenme potansiyelleri. Elektrolitler: 1= NaF; 2= NaCl, 3= LiCl, 4= CaCl<sub>2</sub>; 5= NaNO<sub>3</sub>, 6= NaClO<sub>4</sub> ve 7= Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Katekolün yükseltgenmesinde zemin elektrolit türü önemli bir rol oynamaktadır. Şekil 6.10'B) de görüldüğü gibi genelde polimer elektrotların hepsinde de NaF ve Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolitlerinde pikler düşük potansiyelerde gözlenirken, CaCl<sub>2</sub>, NaNO<sub>3</sub> ve NaClO<sub>4</sub> elektrolitlerinde potansiyel daha pozitif potansiyellere kaymaktadır.

Katekol polimer elektrotlarda elektrolit türlerine göre değişiklik gösterirken, Au elektrodunda elektrolit türlerine göre değişiklik göstermemektedir.

Katekolün yükseltgenme sonucunda o-kinon bileşiklerine dönüştüğü bilinmektedir [17].

Katekol için çeşitli pH ve zemin elektrolitlere göre elektrotların yüzey yanıtları Şekil 4.11’de karşılaştırılmıştır.



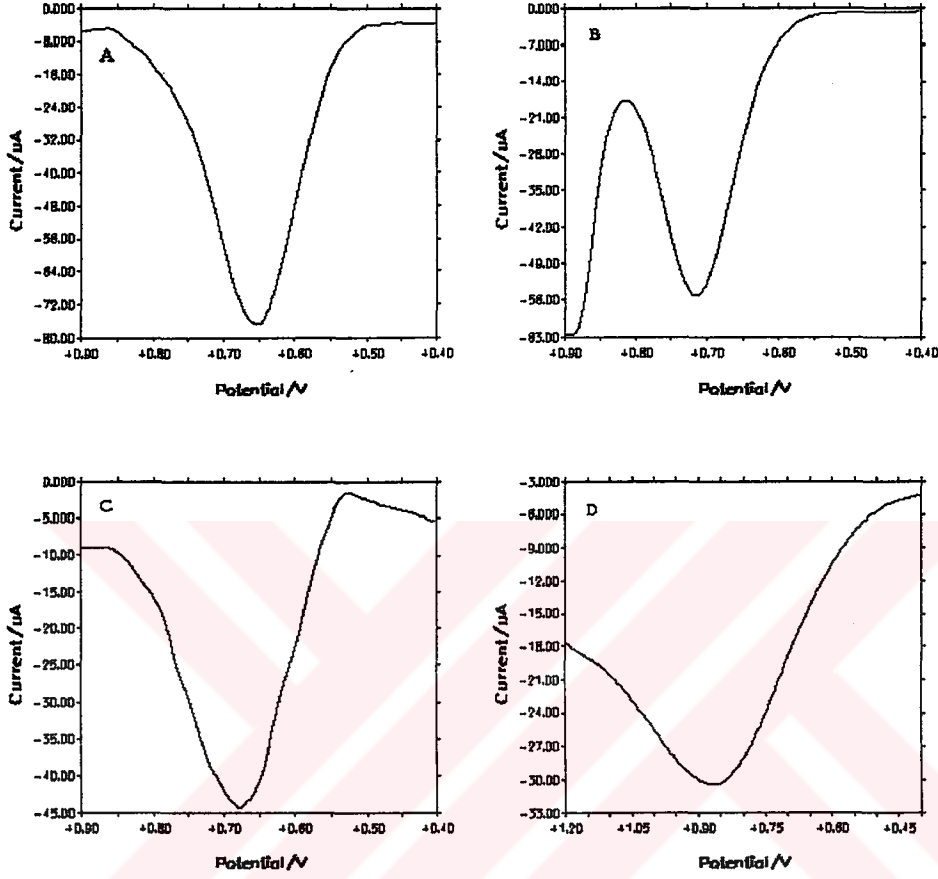
Şekil 4.11. Katekolün çeşitli elektrotlarda pH ve elektrolit türüne göre yüzey yanıtları a) PMT b) PPY c) PAN ve d) Au, Elektrolitler: 1= NaF; 2= NaCl, 3= LiCl, 4= CaCl<sub>2</sub>; 5= NaNO<sub>3</sub>, 6= NaClO<sub>4</sub> ve 7= Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

#### 4.4. Epinefrinin Voltametik Davranışının İncelenmesi

Epinefrin hem çıplak Au ve hem de polimer elektrotlarda yükseltgenme piki vermektedir. Şekil 4.12’de görüldüğü gibi epinefrin PMT elektrodunda en düşük, Au elektrotta ise en yüksek potansiyelerde yükseltgenme piki vermektedir. Bu yükseltgenme PMT < PAN < PPY < Au şeklinde sıralanabilmektedir.



Epinefrin çıplak Au ve iletken polimer elektrotlarda elektrokatalitik olarak yükseltgenme sonucunda kinonemin bileşiklerine dönüştüğü bilinmektedir [63].



Şekil 4.12. 20 mM epinefrinin çeşitli elektrotlarda diferansiyel puls voltamogramları  
A) PMT, B) PPY, C) PAN ve D) Au , destek elektrolit: 200 mM Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH=2)

#### 4.4.1. Epinefrinin Voltametrik Davranışına Elektrolit tür ve pH'sının Etkisi

Epinefrinin yükseltgenme sonucunda kinonemin bileşiklerine dönüşmesi, pH'ya bağlıdır. Gerek çıplak elektrotta ve gerekse polimer elektrotlarda elektrolitin pH'sı artarken epinefrin daha düşük potansiyellerde yükseltgenmektedir.

Epinefrin kuvvetli asidik ortamda (pH=2) 2H<sup>+</sup> ve 2e vererek yükseltgenir. Bu yükseltgenme sonucunda epinefrin-kinon bileşiği oluşur. Daha yüksek pH

değerlerinde ise (pH=8-11) 4e vererek yükseltgenir ve epinefrin-kinon bileşiği geriye dönen bir tepkime verir.

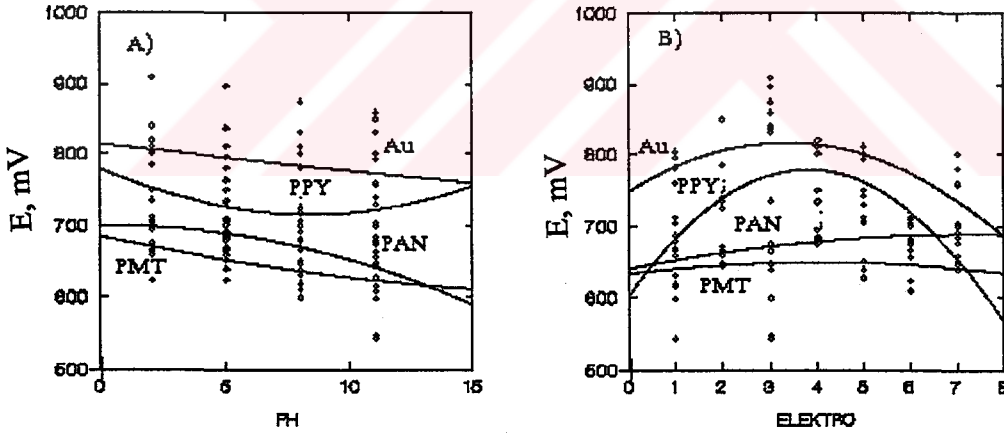
Şekil 4.13'a) da görüldüğü gibi epinefrinin bütün elektrotlarda pH'a göre pik potansiyeli değişimi katekoldekine kıyasla daha azdır. Ancak, epinefrinin yükseltgenmesinde destek elektrolit türlerinin yükseltgenme potansiyel konumlarını değiştirmede önemli rolü olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.13 (B)).

Epinefrin için PMT ve PAN elektrotlarında elektrolit türlerine göre önemli bir değişme gözlenmemektedir.

PPY elektrodunda NaF, NaClO<sub>4</sub> ve Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolitlerinde en düşük, LiCl, CaCl<sub>2</sub> ve NaNO<sub>3</sub> türlerinde ise daha yüksek potansiyellerde yükseltgenmektedir.

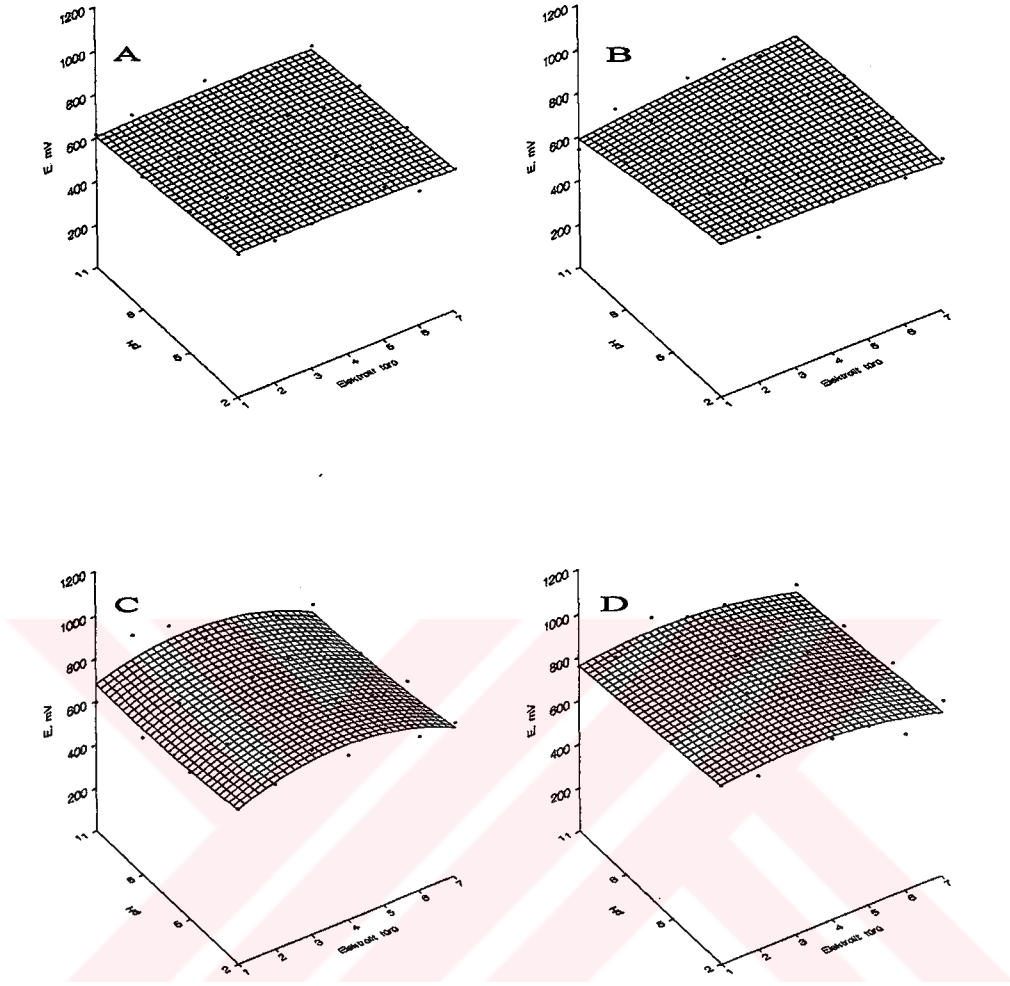
Çıplak Au elektrot üzerinde ise Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrodunda en düşük, LiCl ve CaCl<sub>2</sub> elektrolitinde ise en yüksek potansiyellerin gözlemlendiği anlaşılmıştır.

Yükseltgenme potansiyellerinin destek elektrolit türüne göre farklılıklar göstermesinde destek elektrolit türün anyonunun molekül çapı önemli olmaktadır.



Şekil 4.13. Epinefrinin çeşitli elektrotlar üzerinde A) pH'a göre B) Elektrolit türlerine göre voltametrik davranışı. Elektrolitler: 1= NaF; 2= NaCl, 3= LiCl, 4= CaCl<sub>2</sub>; 5= NaNO<sub>3</sub>, 6= NaClO<sub>4</sub> ve 7= Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Epinefrin için çeşitli elektrolit tür ve pH değerlerinde çeşitli elektrotlardan elde edilen yüzey yanıtları Şekil 4.14'de verilmiştir.



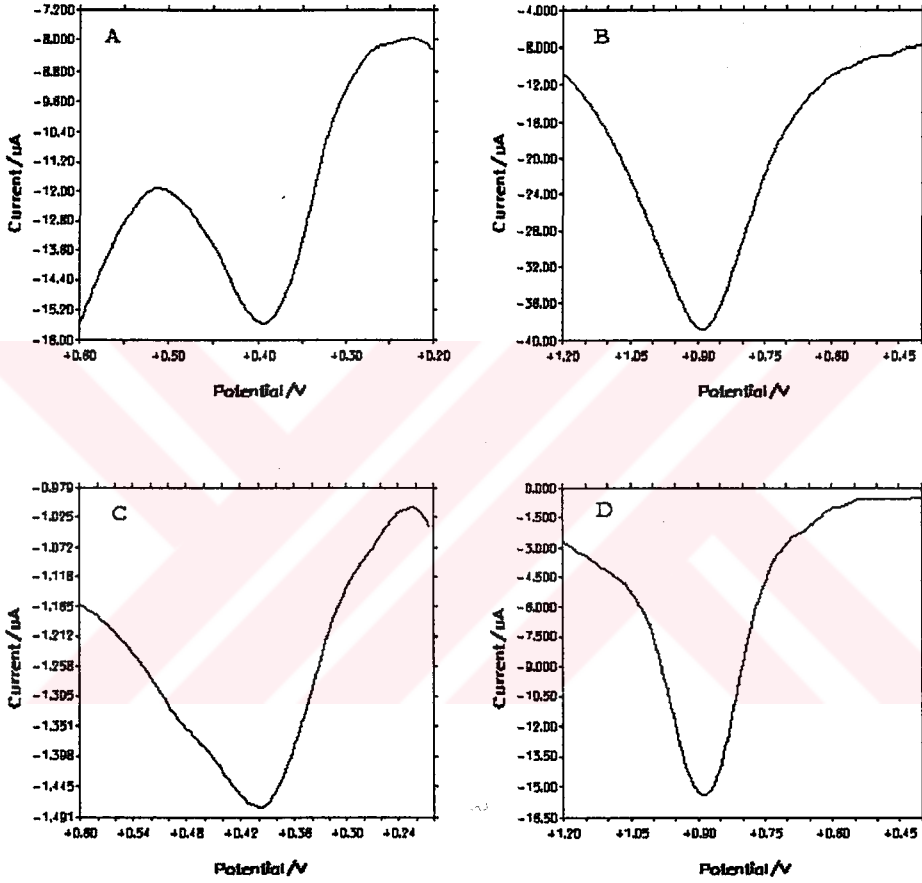
Şekil 4.14. Epinefrinin çeşitli elektrotlarda pH ve elektrolit türüne göre yüzey yanıtları a) PMT b) PPY c) PAN ve d) Au, Elektrolitler: 1= NaF; 2= NaCl, 3= LiCl, 4= CaCl<sub>2</sub>; 5= NaNO<sub>3</sub>, 6= NaClO<sub>4</sub> ve 7= Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

#### 4.5. Asetaminofenin Voltametrik Davranışının İncelenmesi

Asetaminofen de fenolik bir bileşik olup hem çıplak Au elektrodunda hem de polimer kaplı elektrotlarda yükseltgenebilmektedir. Şekil 4.15’de görüldüğü gibi asetaminofen PAN elektrodunda geniş ve yayvan bir pik verirken, diğer elektrotlarda daha keskin pikler vermektedir.

Asetaminofen PMT ve PAN elektrotlarında çok daha düşük potansiyelerde yükseltgenirken, PPY ve Au elektrotlarında daha yüksek potansiyelerde yükseltgenmektedir.

Asetaminofenin yükseltgenme potansiyelleri  $PMT \cong PAN < PPY \cong Au$  şeklinde sıralanmaktadır.



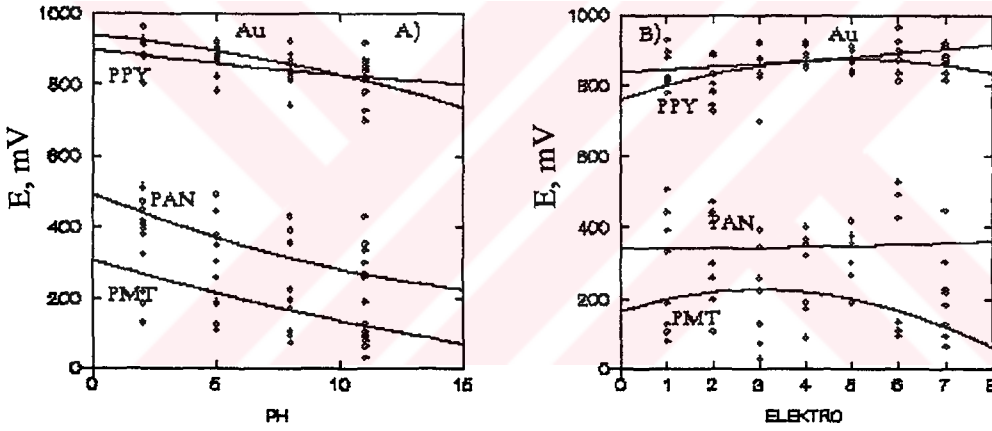
Şekil 4.15: 20 mM asetaminofenin çeşitli elektrotlarda diferansiyel puls voltamogramları A) PMT, B) PPY, C) PAN ve D) Au , destek elektrolit: 200 mM  $Na_2SO_4$  (pH=2)

#### 4.5.1. Asetaminofenin Voltametik Davranışına Elektrolit tür ve pH'sının Etkisi

Asetaminofenin yükseltgenme potansiyeli Şekil 4.16 (A)'da görüldüğü gibi pH'a bağlıdır. PMT ve PAN elektrolerinde pH arttıkça potansiyel değerleri daha çok düşmektedir.

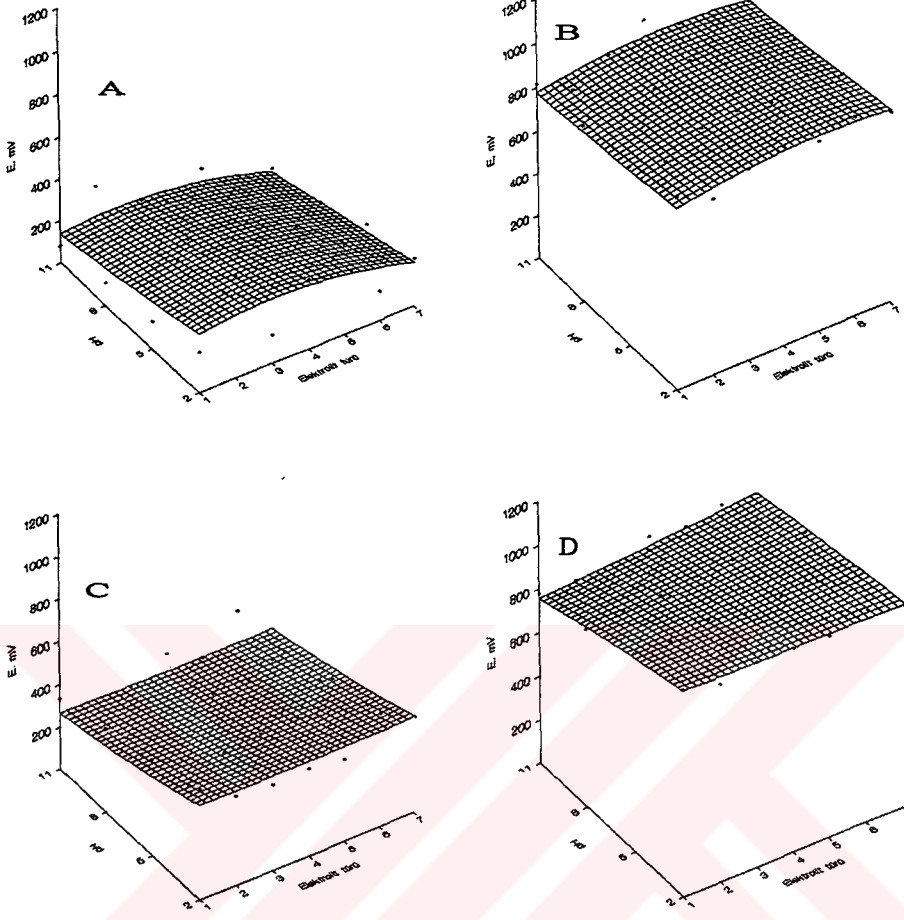
Şekil 4.16'b) de asetaminofen PAN ve Au elektrotları elektrolit türlerine göre önemli bir değişiklik göstermezken, diğer elektrot türlerinde özellikle PMT elektrodunda  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  elektrolitinde daha düşük potansiyellerde yükseltgenmektedir.

Asetaminofenin yükseltgenmesi pH'ya bağlıdır. Düşük pH değerlerinde,  $2\text{H}^+$  vererek N-asetil-p-kinonemine dönüşür. Yüksek pH değerlerinde ise ( $\text{pH} > 7$ ) asetaminofen yükseltgenme sonucunda kinon bileşiklerine dönüşür.



Şekil 4.16. Asetaminofenin çeşitli elektrotlar üzerinde A) pH'a göre B) Elektrolit türlerine göre voltametik davranışı. Elektrolitler: 1= NaF; 2= NaCl, 3= LiCl, 4=  $\text{CaCl}_2$ ; 5=  $\text{NaNO}_3$ , 6=  $\text{NaClO}_4$  ve 7=  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

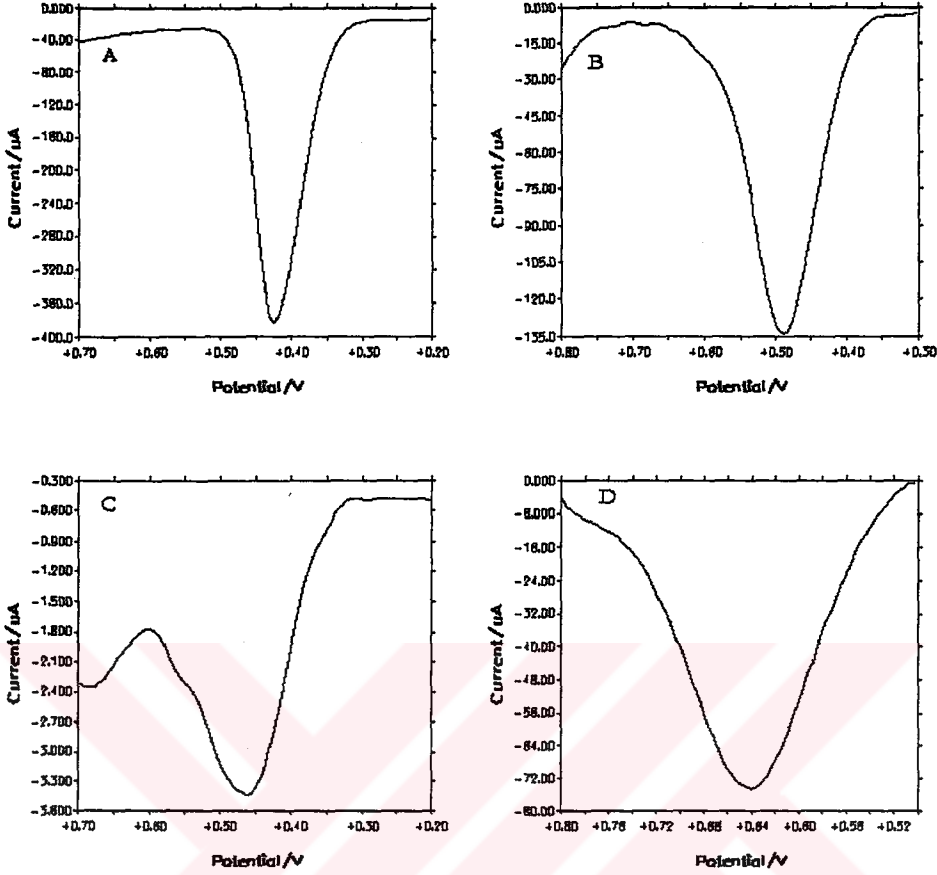
Asetaminofen için çeşitli elektrolit tür ve pH değerlerinde çeşitli elektrotlarda elde edilen yüzey yanıtları Şekil 4.17'de verilmiştir



Şekil.4.17. Asetaminofenin çeşitli elektrotlarda pH ve elektrolit türüne göre yüzey yanıtları a) PMT b) PPY c) PAN ve d) Au, Elektrolitler: 1= NaF; 2= NaCl, 3= LiCl, 4= CaCl<sub>2</sub>; 5= NaNO<sub>3</sub>, 6= NaClO<sub>4</sub> ve 7= Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

#### 4.6. Hidrokinonun Voltametrik Davranışının İncelenmesi

Hidrokinon da fenolik bir bileşik olup hem çıplak Au elektrodunda hem de polimer kaplı elektrotlarda kolaylıkla yükseltgenebilmektedir. Şekil 6.18'de görüldüğü gibi hidrokinon PMT ve PPY elektrotlarında daha keskin pikler verirken, PAN ve Au elektrot üzerinde daha geniş ve yayvan pikler vermektedir.



Şekil 4.18. 20 mM Hidrokinonun çeşitli elektrotlarda diferansiyel puls voltamogramları A) PMT, B) PPY, C) PAN ve D) Au , zemin elektrolit: 200 mM  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (pH=2)

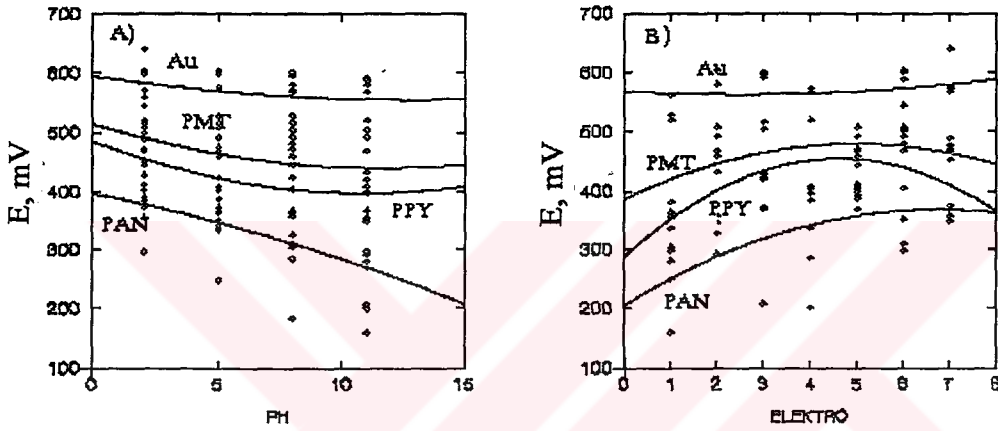
#### 4.6.1 Hidrokinonun Voltametrik Davranışına Çeşitli Elektrolit tür ve pH'nın etkisi

Hidrokinon yükseltgenme sonucunda kinonlara dönüşmektedir. Bu reaksiyon pH'a bağlı olarak gerçekleşir [17].

Şekil 4.19 (A)'da görüldüğü gibi pH artarken genelde pik potansiyellerinde bir düşme gözlenmektedir. Bu düşme PAN elektrodunda çok fazla iken diğer elektrot türlerinde daha azdır.

Hidrokinonun yükseltgenme potansiyeli PAN < PPY < PMT < Au şeklinde sıralanmaktadır.

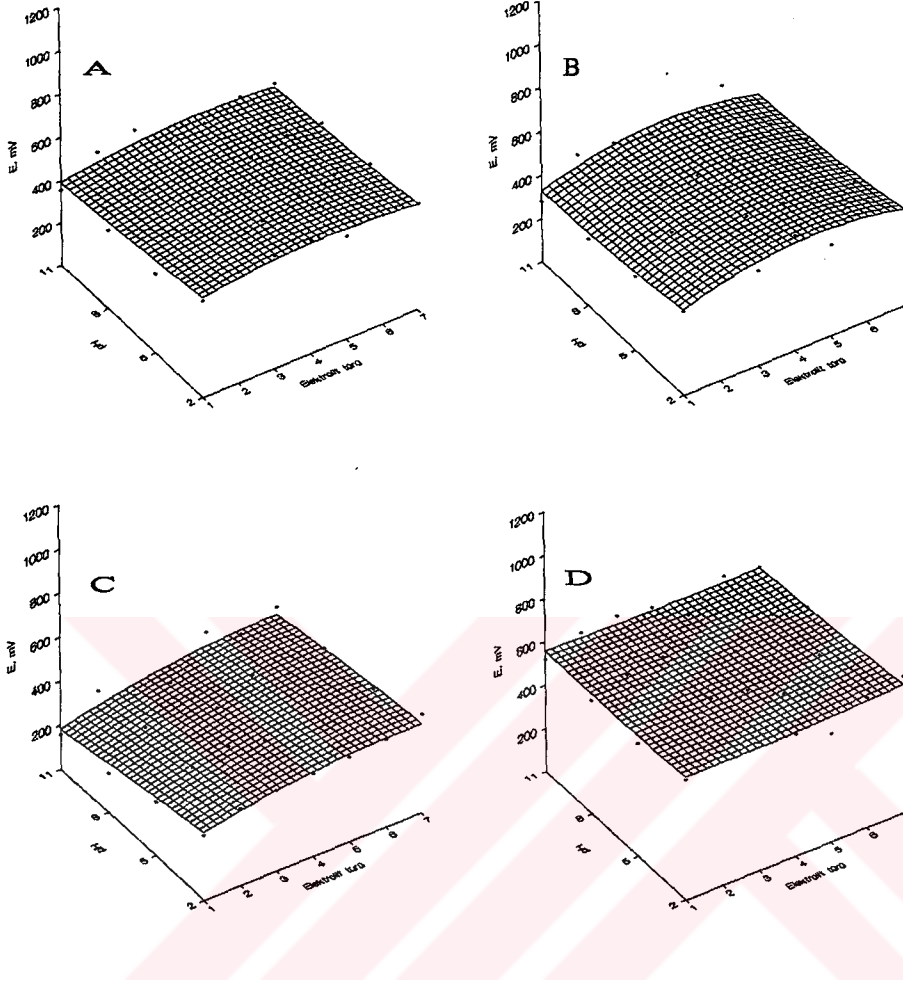
Elektrolit türlerine göre hidrokinonun davranışı incelendiğinde, (Şekil 4.19 (B)'de genelde polimer elektrotlarda NaF ve Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolitlerinde en düşük, LiCl, CaCl<sub>2</sub> ve NaClO<sub>4</sub> elektrolitlerinde daha yüksek pik potansiyelleri gözlenmektedir. Au elektrodunda ise elektrolit türlerine göre değişiklik gözlenmemektedir.



Şekil 4.19. Hidrokinonun çeşitli elektrotlar üzerinde A) pH'a göre B) Elektrolit türlerine göre voltametrik davranışı. Elektrolitler: 1= NaF; 2= NaCl, 3= LiCl, 4= CaCl<sub>2</sub>; 5= NaNO<sub>3</sub>, 6= NaClO<sub>4</sub> ve 7= Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Hidrokinon için çeşitli elektrolit tür ve pH değerlerinde çeşitli elektrotlarda elde edilen yüzey yanıtları Şekil 4.20'de verilmiştir.



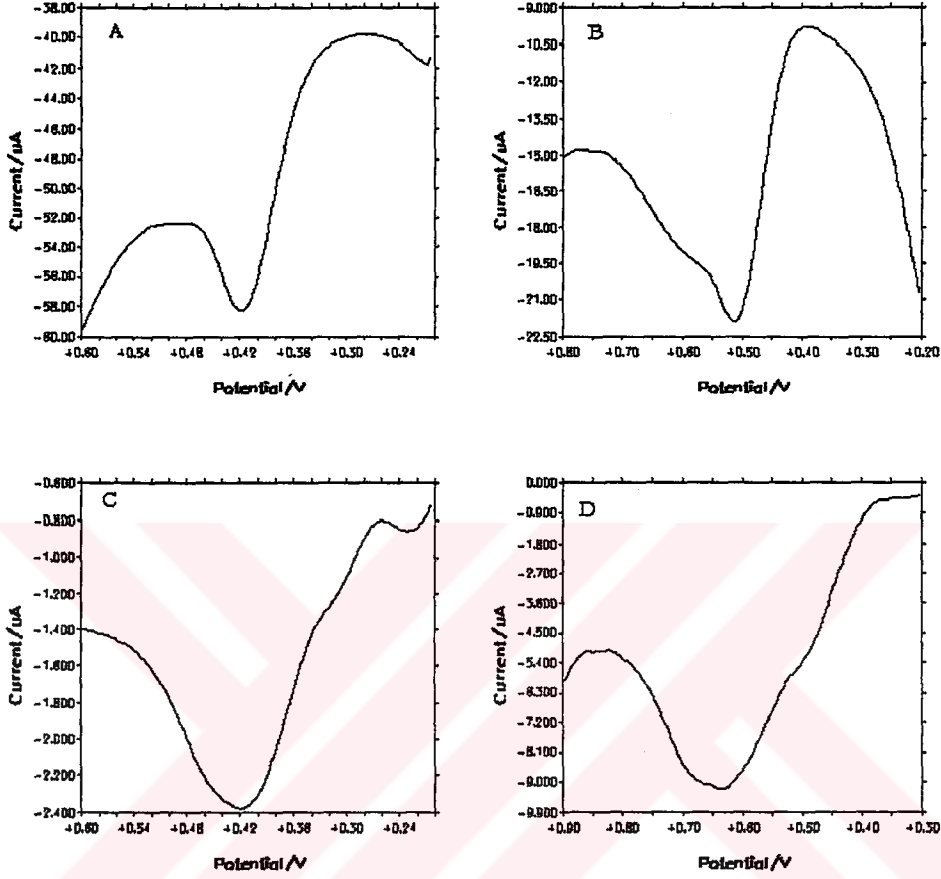


Şekil.4.20. Hidrokinonun çeşitli elektrotlarda pH ve elektrolit türüne göre yüzey yanıtları a) PMT b) PPY c) PAN ve d) Au, Elektrolitler: 1= NaF; 2= NaCl, 3= LiCl, 4= CaCl<sub>2</sub>; 5= NaNO<sub>3</sub>, 6= NaClO<sub>4</sub> ve 7= Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

#### 4.7. p-aminofenolün Voltametrik Davranışlarının İncelenmesi

p-aminofenol hem Au elektrot üzerinde hem de polimer elektrotlarda yükseltgenme piki vermektedir. Şekil 4.21’de görüldüğü gibi p-aminofenol polimer elektrotlar üzerinde daha düşük potansiyelerde yükseltgenirken, Au elektrotta daha yüksek potansiyelde yükseltgenmektedir.

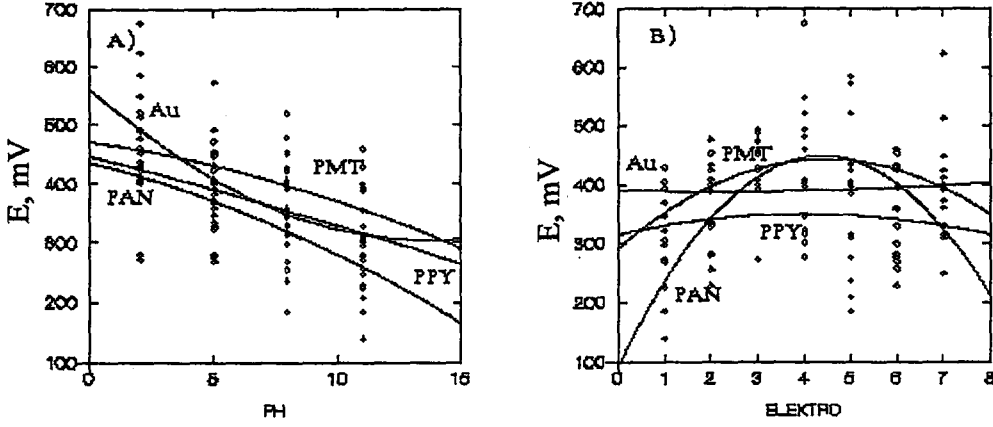
Yükseltgenme potansiyelleri  $PMT < PAN < PPY < Au$  şeklinde sıralanmaktadır.



Şekil 4.21. 20 mM p-aminofenolün çeşitli elektrotlarda diferansiyel puls voltamogramları A) PMT, B) PPY, C) PAN ve D) Au , destek elektrolit: 200 mM  $Na_2SO_4$  (pH=2)

#### 4.7.1. p-aminofenolün Voltametik Davranışına Çeşitli Elektrolit Tür ve pH'sının Etkisi

Şekil 4.22 (A)'da görüldüğü gibi p-aminofenolün yükseltgenmesi pH'a çok bağlıdır. pH artarken bütün elektrotlarda p-aminofenolün pik potansiyelinin fazlaca düştüğü gözlenmiştir.

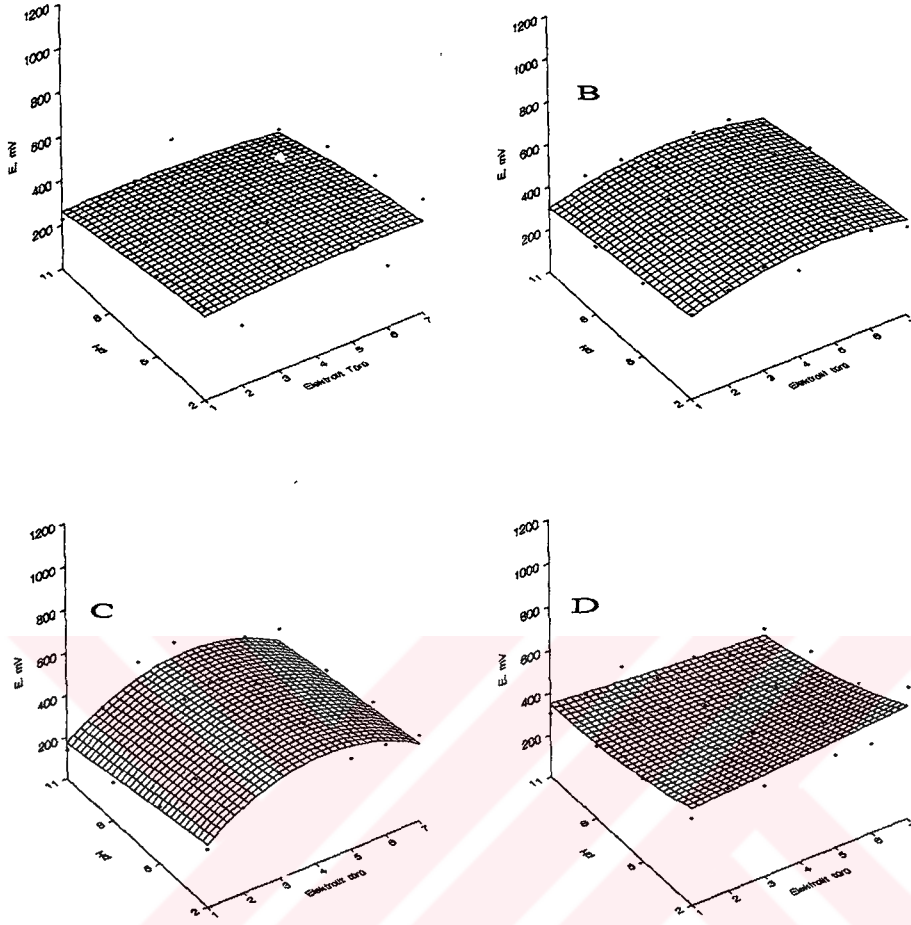


Şekil 4.22. p-aminofenolün çeşitli elektrotlar üzerinde A) pH'a göre B) Elektrolit türlerine göre voltametrik davranışı. Elektrolitler: 1= NaF; 2= NaCl, 3= LiCl, 4= CaCl<sub>2</sub>; 5= NaNO<sub>3</sub>, 6= NaClO<sub>4</sub> ve 7= Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Şekil 4. 22 (B)'de görüldüğü gibi PMT ve PAN elektrotlarında en düşük yükseltgenme potansiyelleri NaF ve Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolitlerinde rastlanırken, en yüksek potansiyellere ise LiCl, CaCl<sub>2</sub> ve NaClO<sub>4</sub> elektrolitlerinde rastlanmaktadır.

PPY ve Au elektrotlarda ise elektrolit türlerine göre potansiyellerde hiçbir değişiklik gözlenememiştir.

p-aminofenolün için çeşitli elektrolit tür ve pH değerlerinde çeşitli elektrotlarda elde edilen yüzey yanıtları Şekil 4.23'de karşılaştırılmıştır.



Şekil. 4.23. p-aminofenolün çeşitli elektrotlarda pH ve elektrolit türüne göre yüzey yanıtları a) PMT b) PPY c) PAN ve d) Au, Elektrolitler: 1= NaF; 2= NaCl, 3= LiCl, 4= CaCl<sub>2</sub>; 5= NaNO<sub>3</sub>, 6= NaClO<sub>4</sub> ve 7= Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

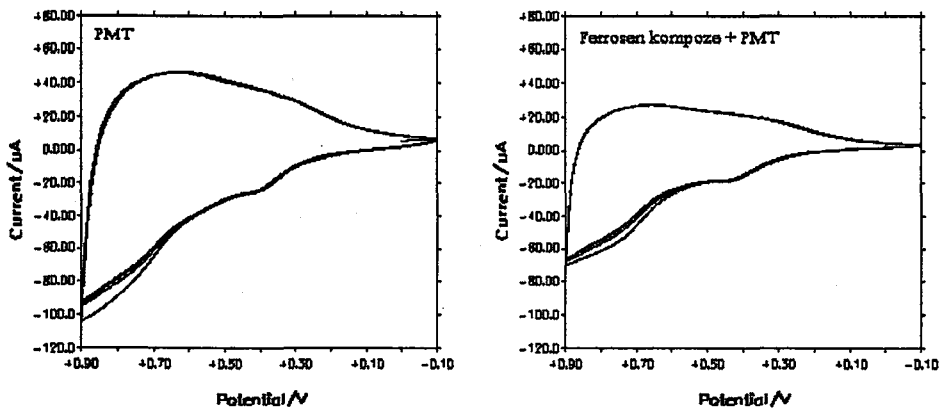
#### 4.8. Ferrosenin İletken Polimer Elektrotların Elektrokataliz Özelliklerine Katkısı

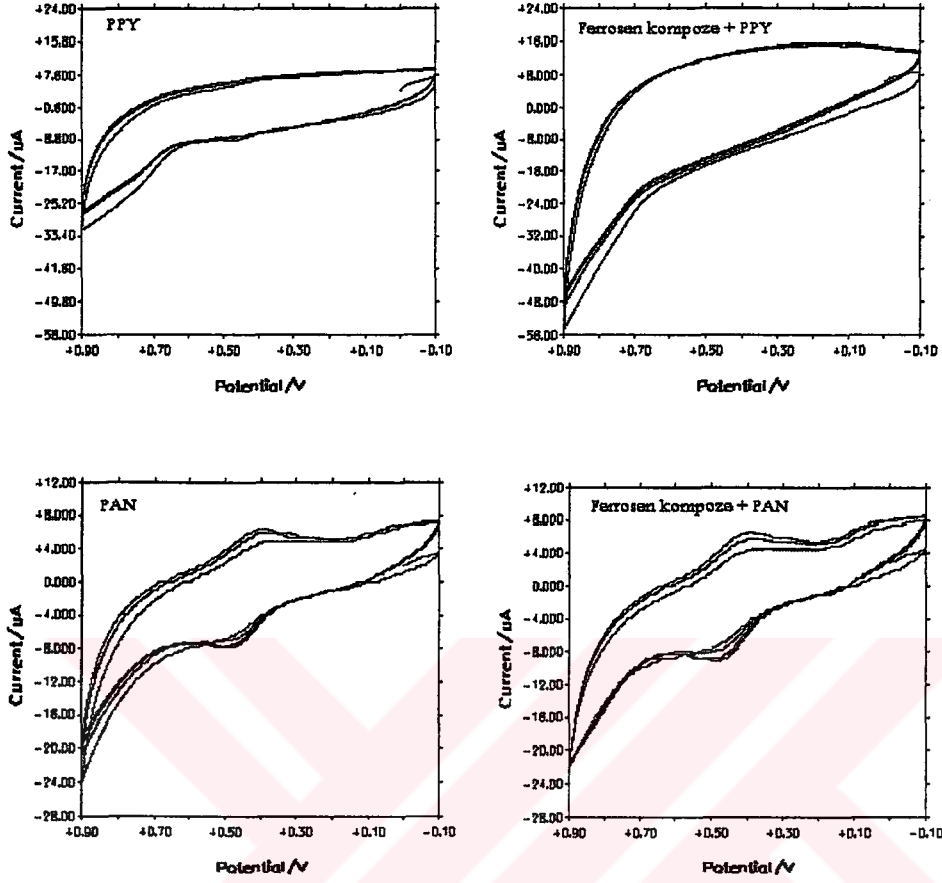
Elektrotların kimyasal modifikasyonunun en önemli amaçlarından biri elektrokataliz, yani yük transferinin hızlanmasıdır. Bu amaçla elektrotlar çeşitli elektron transfer araçlarıyla modifiye edilmektedir. Bir diğer modifikasyon türü elektrotları iletken polimerlerle kaplamaktır. Bu polimerlerin elektrot yüzey kirlenmesini engellemesi ve permselektivite özellikleri yanında kendiliğinden elektrokataliz yeteneğine sahip olduğu bilinmektedir.

Poli-3-metiltiyofen, polipirol ve polianilin iletken polimerleri ile modifiye edilmiş elektrotların elektrokataliz yeteneğinin bu filmlere elektron transfer araçlarının katılması ile nasıl etkilendiği araştırıldı. Bu amaçla elektron transfer aracı olarak en çok kullanılan bileşiklerden ferrosen anılan polimelere katılmış ve dopamin-askorbik asit analit çiftinin bu elektrotlardaki davranışları incelenmiştir.

Ferrosen ve monomer içeren karışımlarda altın elektrot üzerine sabit potansiyelde film oluşturulması esnasında ferrosenin filme katıldığı yapılan çevrimli voltametri deneyleriyle anlaşılmıştır.

Çeşitli polimer elektrotlarda ve ferrosen kompoze elektrotlarında alınan çevrimli voltamogramlar Şekil 4.24'de verilmiştir. Şekil 4.24'de görüldüğü gibi ferrosen kompoze elektrot ile alınan voltamogramlarda PMT elektrodunun elektrokataliz özelliğini hiç değiştirmedeği hatta kısıtladığı, ancak PPY ve PAN elektrotlarında ise çok az bir iyileştirme yaptığı gözlenmiştir.



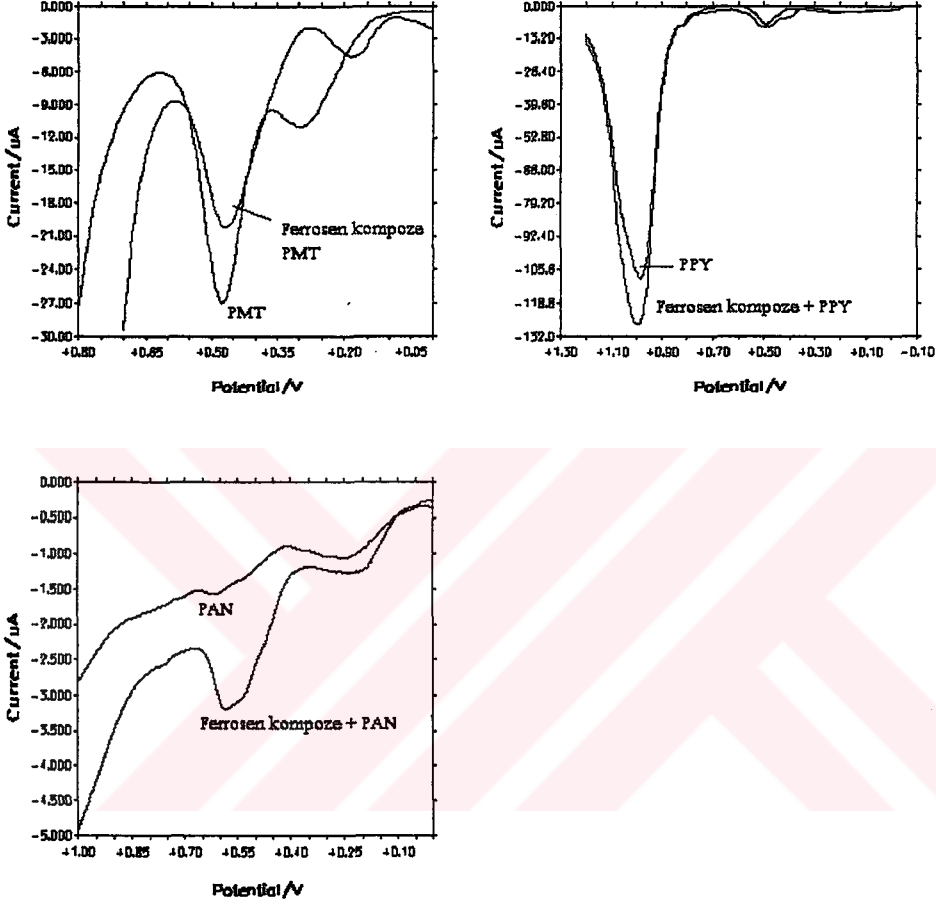


Şekil 4.24. Çeşitli polimer elektrotlar ve ferrosen kompoze polimer elektrotlar ile alınan çevrimli voltamogramlar. Destek elektrolit: 100 mM TBATFB, tarama hızı: 50 mV/s

Diferansiyel puls voltamogramlarında dopamin-askorbik asit çiftine ait yükseltgenme pik konumlarının PMT elektrodunda pratikçe değişmediği hatta, kompoze polimerlerle elde edilmiş voltamogramlarda genel olarak bozulma olduğu gözlenmiştir.

PPY ve PAN elektrotlarında ise ferrosen kompoze elektrodunun katılımıyla çok az da olsa iyileştirildiği gözlenmiş, ancak dikkate değer bir iyileştirme gözlenememiştir.

Şekil 4.25’de dopamin-askorbik asit karışımı için çeşitli polimer elektrotlarda ve ferrosen kompoze elektrotlarda alınan diferansiyel puls voltamogramları verilmiştir.



Şekil 4.25. Dopamin-askorbik asit karışımı için çeşitli polimer elektrotlarda ve ferrosen kompoze elektrotlarda alınan diferansiyel puls voltamogramları.

destek elektrolit: 200 mM NaNO<sub>3</sub>

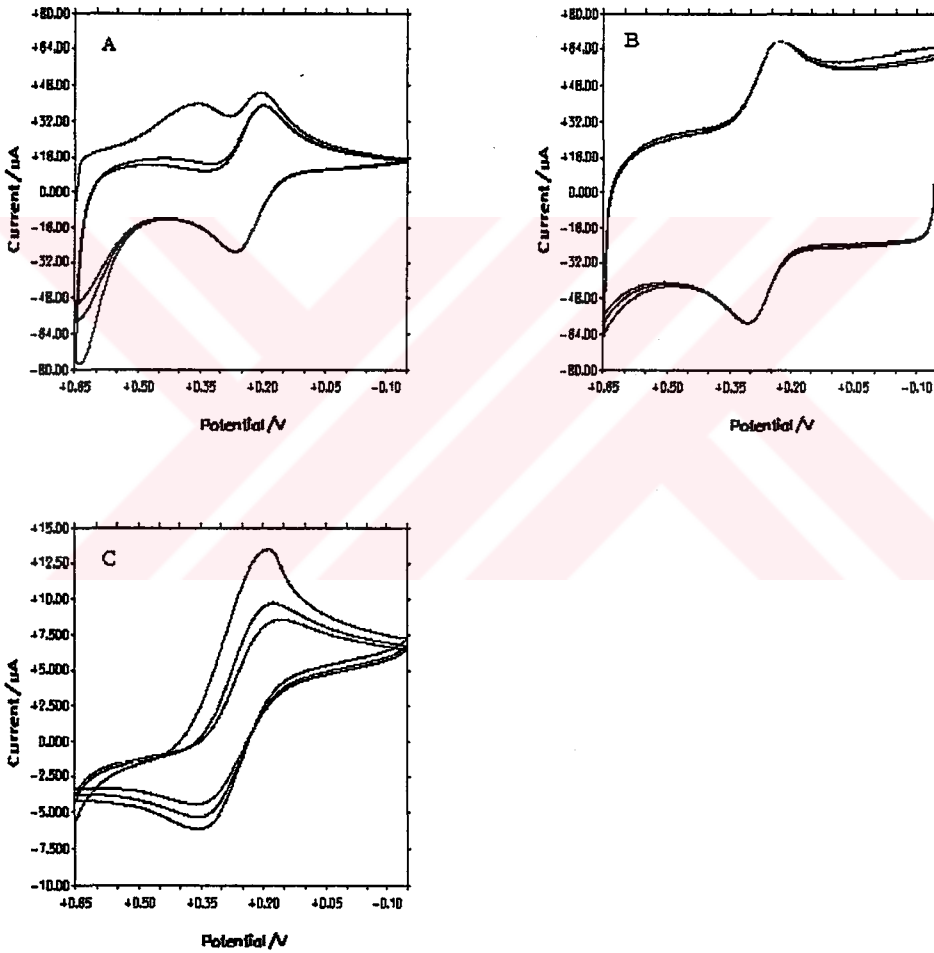
#### 4.9. Polimer Film Kalınlığının İncelenmesi

Polimer film kalınlığı daha önce sadece dopamin askorbik asit karışımı ve PMT elektrotlarda gerçekleştirilmişti. Burada ise ferri/ferrosiyanür redoks çifti örnek

alınarak film kalınlığının elektrokatalize etkisi ayrıntılı olarak araştırılmıştır.

Çalışmanın sonucu redoks çiftinin tersinirliğinin PMT elektrodunda en iyi olduğu, üstelik pik konumlarının termodinamik pik potansiyeline daha yakın olduğu gözlenmiştir. Ancak, PMT'nin bu elektrokataliz etkisini 40 s den daha uzun süre büyütülen filmlerde yavaş yavaş bozulmaya başladığı görülmüştür.

Şekil 4.25'de 30 s süre ile büyütülmüş filmlerde ferri/ferrosiyanyür redoks çiftinin çevrimli voltamogramları verilmiştir.



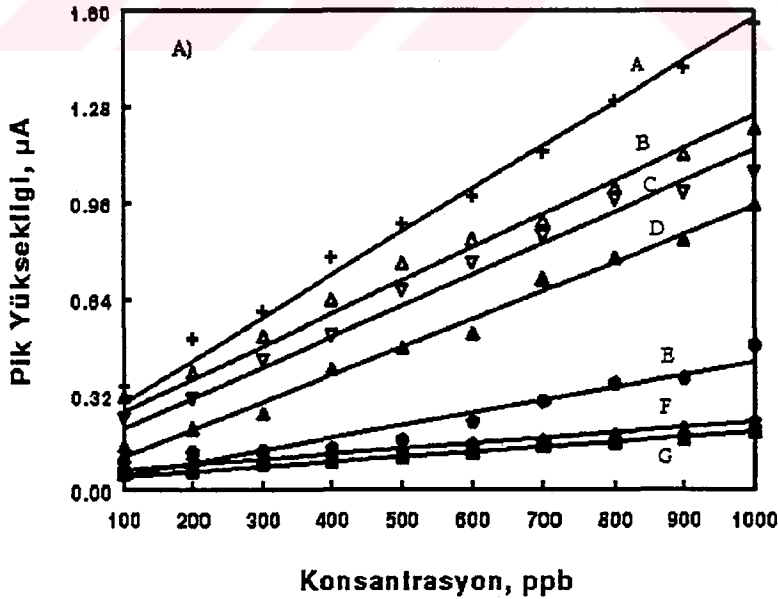
Şekil 4.26. Ferri/ferrosiyanyür redoks çiftinin 30 s film kalınlığında a) PMT b) PPY c) PAN elektrotlarında çevrimli voltamogramları.

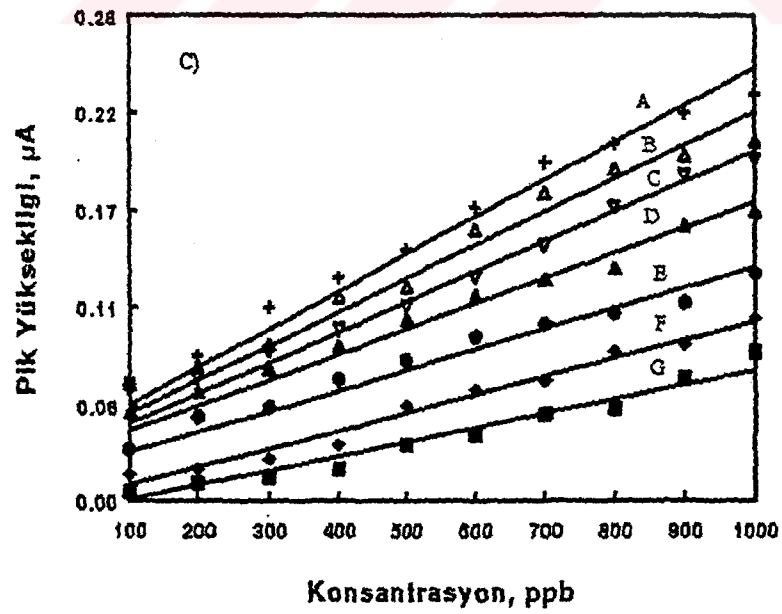
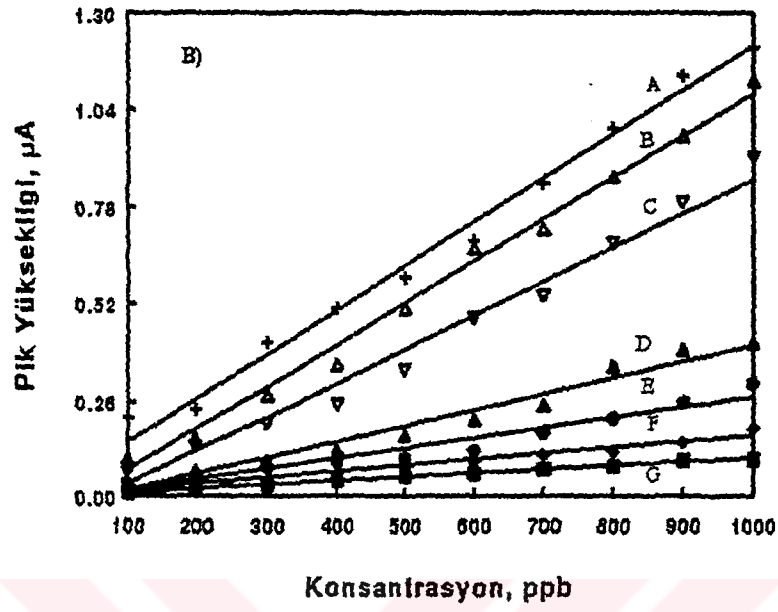


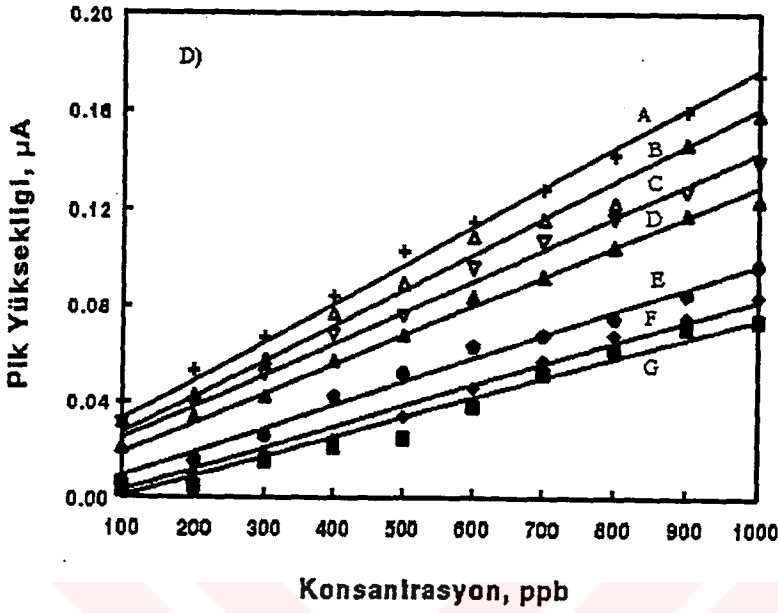
#### 4.10. Flow İnjeksiyon Analizleri

Dopamin, askorbik asit, katekol, hidrokinon, asetaminofen, epinefrin ve p-aminofenol maddelerinin en düşük tayin sınırlarını tesbit etmek amacıyla çıplak Pt ve polimer elektrotlarla amperometrik hücrede kullanarak flow injeksiyon analizleri yapıldı. Önce sabit derişimdeki (400 ppb) analitlerin her biri için 100-1000 mV arasında yükseltgenme potansiyelleri incelendi ve yükseltgenme potansiyelinin sabit kaldığı potansiyel çalışma elektrot potansiyeli olarak seçildi. Bütün analitler için 10-1000 ppb arasında elektrotların lineer bir yanıt verdiği gözlemlendi.

Şekil 6.25 de çeşitli analitlerin a) PMT b) PPY c) PAN ve d) Pt elektrotlarında flow injeksiyon analizleri verilmiştir. Şekil 6. 27’de da görüldüğü gibi elektrotların hepsinde de pik yüksekliğiyle (pik akımı) analitlerin kütle numaraları arasında bir ilişki olduğu ortaya çıkmıştır. Molekül ağırlığı en düşük olan analitlerin daha kolaylıkla elektrot yüzeyine difüzlendiği, molekül ağırlığı büyük olan analitlerin ise daha güç bir şekilde elektrot yüzeyine difüzlendiği anlaşılmıştır.







Şekil 4.27. Çeşitli maddelerin a) PMT b) PPY c) PAN ve d) Pt elektrotlarda flow injection analizleri A: p-aminofenol, B: katekol, C: hidrokinon, D: asetaminofen, E: askorbik asit, F: dopamin, G: epinefrin

Molekül ağırlığı en düşük olan p-aminofenolün pik akımının en yüksek olduğu, molekül ağırlığı en yüksek olan epinefrinin ise pik akımının en düşük olduğu gözlemlendi. Buna göre bütün elektrotlarda p-aminofenol (MA=109) > katekol (MA=110) > hidrokinon (MA=110) > asetaminofen (MA=151) > askorbik asit (MA=176) > dopamin (MA=189) > epinefrin (MA=219.7) şeklinde analitlerin sıralandığı saptandı.

Şekil 4.27'de her bir analitin polimer ve çıplak Pt elektrotta verdiği flow injection analizleri verilmiştir. Her bir elektrotta analitlerin durumları incelendiğinde pik akımlarının PMT > PPY > PAN > Pt şeklinde sıralandığı gözlemlendi.

Polimer elektrot yanıtlarının çıplak Pt elektroda kıyasla 5-15 kez daha fazla olduğu tesbit edildi.

Analitlerin herbiri için en düşük tayin sınırı PMT elektrodunda tesbit edilmiştir. Her bir elektrot için bulunan tayin sınırları Tablo 4.1’de verilmiştir.

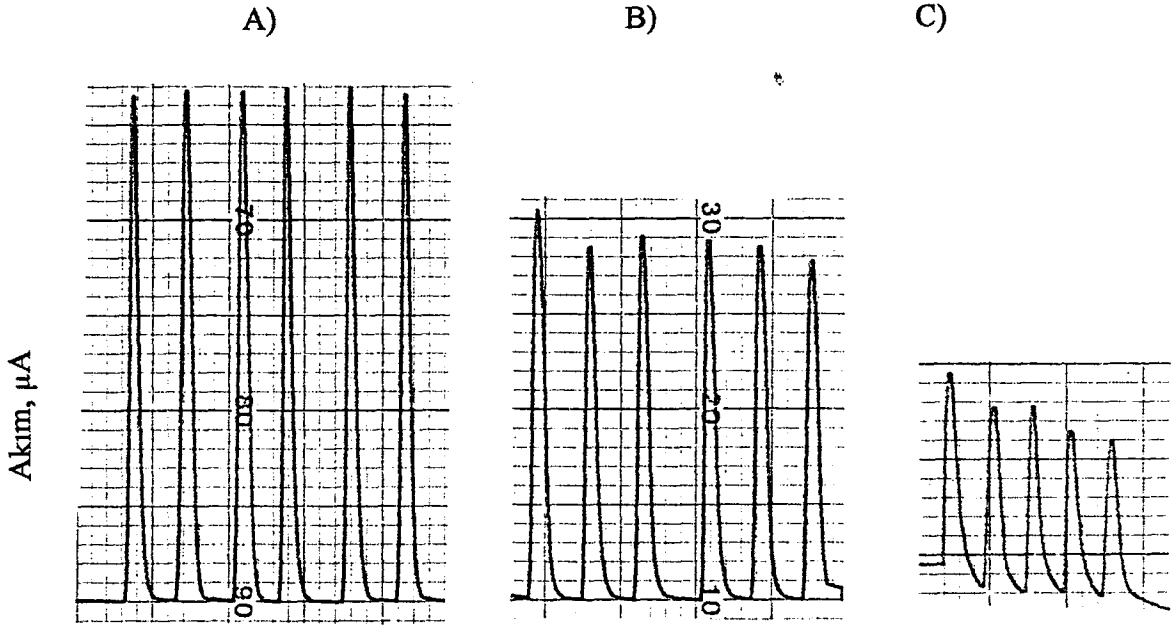
Tablo 4.1. Çeşitli analitlerin flow injection analizlerinde en düşük tayin sınırları.

Analit	PMT (ppb) ve standart sapma	PPY (ppb) ve standart sapma	PAN (ppb) ve standart sapma	Pt (ppb) ve standart sapma
p-aminofenol	$20 \pm 0.0712$	$30 \pm 0.1291$	$80 \pm 0.2159$	$100 \pm 0.24530$
Katekol	$10 \pm 0.0724$	$20 \pm 0.1380$	$60 \pm 0.2184$	$80 \pm 0.2450$
Hidrokinon	$10 \pm 0.0623$	$20 \pm 0.1320$	$50 \pm 0.2181$	$80 \pm 0.2312$
Asetaminofen	$5 \pm 0.0786$	$20 \pm 0.1410$	$50 \pm 0.2272$	$120 \pm 0.2343$
Askorbik asit	$10 \pm 0.0667$	$30 \pm 0.1340$	$80 \pm 0.2158$	$130 \pm 0.2645$
Dopamin	$10 \pm 0.0697$	$20 \pm 0.1290$	$30 \pm 0.2167$	$120 \pm 0.2713$
Epinefrin	$10 \pm 0.0739$	$30 \pm 0.1250$	$50 \pm 0.2191$	$130 \pm 0.2341$

Tablo 4.1’de görüldüğü gibi en düşük standart sapma poli-3-metiltiyofen elektrodunda, en yüksek standart sapma ise Pt elektrodunda elde edilmiştir.

#### 4.10.1. Flow İnjeksiyon Analizlerinde Polimer Elektrotların Kararlılıklarının İncelenmesi

Polimer kaplı elektrotların flow injection analizleri her bir elektrot için karşılaştırıldığında, poli-3-metiltiyofen elektrodunun kararlılığının en yüksek olduğu, polianilin elektrodunun ise flow injection analizinde kararlılığının hemen hemen olmadığı saptanmıştır. Şekil 4.28’de çeşitli elektrotların kararlılıkları verilmiştir.



Şekil 4.28. 100 ppb askorbik asidin A) PMT B) PPY ve C) PAN elektrotlarında flow injection analizleri. Akış hızı:0.209 mL/dak., hareketli faz: Sörensen tamponu (pH=6.9).

## SONUÇ

Çeşitli polimer elektrotlar ile yapılan deneylerde genel olarak gözlenen sonuçlar şunlardır:

Dopamin-askorbik asit karışımı modelinde çevrimli voltametri ve diferansiyel puls voltamogramlarında çıplak Au elektrot üzerinde tek bir pikin ortaya çıktığı ve iki analite ait piklerin üstüste çakışmış oldukları gözlemlendi. Ancak polimer elektrotlar ile bu pikler birbirlerinden farklı potansiyellerde ayırt edilebilmektedir.

Dopamin-askorbik asit karışımı polipirol elektrodunda en çok, PMT elektrodunda ise daha az bir potansiyel farkı ile ayrılmaktadır. Ancak pik rezolüsyonunun az olmasına rağmen PMT elektrot yanıtlarının tekrarlanabilir olması nedenleriyle PMT elektrodu diğer polimer elektrotlara kıyasla avantaj oluşturmaktadır.

Dopamin askorbik asit karışımının polimer elektrotlardaki pik konumları, zemin elektrolit türü ile pH'sına çok bağlı olmaktadır. Polimer elektrotların bu davranışlarını teorikte açıklamak oldukça güçtür. Ancak, farklı zemin elektrolit anyonlarının polimer filme katılması ile film elektronik iletkenliğinin veya diffüzyon özelliklerinin farklı ölçülerde değiştiği, bunun sonucu olarak elektrotların elektrokataliz yeteneğinin etkilendiği söylenebilir.

Yine dopamin-askorbik asit karışımı modelinde elektrolit türün pH'ı artarken analitlerin her ikisi de daha düşük potansiyellerde yükseltgenmektedir. Pik rezolüsyonunun ise pH ile pek etkilenmediği saptanmıştır.

Dopamin-askorbik asit karışımına ait yükseltgenme piklerinin genelde  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^{2-}$  ve  $\text{SO}_4^{2-}$  anyonları içeren zemin elektrolitlerinde daha pozitif potansiyellere kaydığı gözlenmiştir.

Film kalınlığının analit pik konum ve şiddeti üzerine etkisi incelendiğinde, dopamin ve askorbik asit karışımına ait piklerin film kalınlığı artması ile çok az da olsa negatif potansiyellere kaydığı, anodik pik akımlarının ise orantılı bir şekilde arttığı gözlenmiştir. Ancak, kesinliği çok yüksek olmayan sonuçlarla yetinilmiştir.

Bunun nedeni olarak buradaki etkili faktörün sadece film kalınlığı olmadığı, filmin büyüme ve şartlandırma koşullarının film morfolojisini etkilediği, dolayısı ile sonuçların etkilendiği ileri sürülebilir.

Film morfolojisini etkileyen değişkenler büyük olasılıkla filmin oluşturulduğu çözeltinin bileşimi, elektroliz hücresinin tasarımı ve elektrotların elektrolizden önce tabii tutulduğu fiziksel ve kimyasal işlemlerdir. Bu değişkenler büyük bir titizlikle her film büyütme işleminde sabit tutulmaya çalışıldı ise de özellikle elektrot yüzeyinin mikroskobik özelliklerini her defasında aynı duruma getirebilmek işlemsel olarak son derece güçtür. Bu nedenle mikroskobik özellikleri farklı olan yüzeylerde polimerizasyon zincir reaksiyonunun her defasında, küçük farklılıklarla da olsa, değişik mekanizmalar üzerinden ve farklı derecelerde ilerlediği öne sürülebilir.

Polimer film elektrotlarla yapılan çalışmalarda film kalınlığı ve morfolojisinin sabit tutulması için bu büyüklüklerin hangi faktörlerden ne ölçüde etkilendiğinin daha sistematik bir araştırılma ile ele alınması gerektiği sonucuna varılmıştır.

Katekol, epinefrin, asetaminofen, hidrokinon ve p-aminofenol gibi analitlerin diferansiyel puls voltametrik analizlerinde her bir analitin de polimer elektrotlarda çıplak Au elektroda kıyasla daha düşük potansiyelerde yükselttiği, polimer elektrotlarda daha keskin ve daha dar pikler gözlemlendiği saptanmıştır.

Destek elektrolit pH'ına göre pik konumlarını farklılık gösterdiği, pH'nın artması ile anodik pik potansiyellerinin gittikçe negatif potansiyellere kaydığı gözlemlenmiştir. Genelde her bir analitin NaF elektrolitinde en düşük, LiCl ve CaCl<sub>2</sub>'de en yüksek potansiyelerde yükselttiği tesbit edilmiştir.

Elektrot kararlılıkları dikkate alındığında PMT elektrodunun çok yüksek bir kararlılık gösterdiği, polipirrolün çok az, polianilin elektrodunun ise kararlılığının hemen hemen hiç olmadığı anlaşılmıştır.

Analitlerin flow injection analizlerinde ise çıplak Pt ve polimer elektrotların hepsinde de pik yüksekliğiyle analitlerin molekül ağırlığı arasında bir ilişki olduğu ortaya çıkmıştır. Molekül ağırlığı en düşük olan p-aminofenolün pik akımının

yüksek olduğu, molekül ağırlığı en yüksek olan epinefrinin ise pik akımının en düşük olduğu gözlemlendi. Molekül ağırlığı en düşük olan analitlerin elektrot yüzeyine daha kolaylıkla difüze olduğu, molekül ağırlığı büyük olan analitlerin ise daha güç bir şekilde elektrot yüzeyine difüze olduğu anlaşılmıştır.

Her bir analit için polimer elektrot yanıtları  $PMT > PPY > PAN > Pt$  şeklinde sıralanmıştır. Flow injection analizlerinde de kararlılığı en iyi olan elektrot PMT elektrodudur. En düşük tayin sınırları PMT elektrodunda gözlemlenmiş ve asetaminofen için 5 ppb, katekol, hidrokinon, askorbik asit, epinefrin ve dopamin için 10 ppb, p-aminofenol için 20 ppb olarak bulunmuştur.





## KAYNAKLAR

1. Murray, R. W., Ewing, A. G. ve Durst, R. A., *Anal. Chem.*, 59, 379A (1987).
2. Redepending, J. G., *TRAC*, 6, 18 (1987).
3. Murray, R. W., *Electroanal. Chem.* 13, 191 (1984).
4. Murray, R.W., *Acc. Chem. Res.*, 13, 315 (1980).
5. Skotheim, T. A. ve Ark., *Handbook of Conducting Polymers*, 1, 2, Marcel Dekker, New York (1986).
6. Saraceno, R. A., Pack, J. G. ve Ewing, *J. Electroanal. Chem.*, 197, 265 (1986).
7. Wang, J ve Li, R., *Anal. Chem.*, 61, 2809 (1989).
8. Atta, N. F. , Galal, A., Karagözler, A.E., Zimmer, H. ve Mark, H. B. Jr., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1347 (1990).
9. Atta, N. F. , Galal, A., Karagözler, A. E., Russel, G. C., Zimmer, H. ve Mark, H. B. Jr., *Biosensors and Bioelectronics*, 6, 333 (1991).
10. Ikariyama, Y. ve Heineman, *Anal. Chem.*, 58, 1803 (1986).
11. Lane, R.F. ve Hubbart, A.T., *Anal. Chem.*, 48, 1287 (1976).
12. Ponchon, J. L., Cespuglio, R., Jouvek, M. ve Pujo, J.F., *Anal. Chem.*, 51, 1483 (1978).
13. Ballatine, J. ve Woolfson, A.D., *Int.J.Pharm.*, 3, 239 (1979).
14. Bishop, E. ve Hussein, W., *Analyst*, 109, 627 (1984).
15. Weicker, H., Feraudi, M., Haegele, H. ve Pluto, R., *Clin. Chim. Acta.*, 141, 17 (1984).
16. Kaneda, N., Asano, M. ve Nagatsu, T., *J. Chromatogr.*, 360, 211 (1986).
17. Galal,A., Atta, N.F., Rubinson, J.F., Zimmer, H ve Mark, H.B.Jr., *Anal. Lett.*, 26(7), 1361 (1993).
18. Gupta, G. L., *Curr. Sci*, 33, 680 (1964).
19. Falkowski,A. ve Wei, R., *Anal. Lett.*, 14,1003 (1981).
20. Navarro, I., Gonzales, A.D., Roldan, E. ve Rueda, M., *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 6, 969 (1988).
21. Munson, J.W. ve Abdine, H., *J. Pharm.Sci.*,67, 1775 (1978).

22. Roston, D.A., Shoup, R.E. ve Kissinger, P.T., *Anal.Chem.*, 54, 1417A (1982).
23. Wring,S.A., Hart, J.P. ve Birch, B.J., *Analyst*, 114, 1571 (1989).
24. Petersson, M., *Anal.Chim. Acta.*, 187, 333 (1986).
25. Nagy, G.; Gerhardt, G. A.; Oke, A. F.; Rice, M. E.; Adams, R. N.;Moore, R. B.; Szentirmay, M. N. ve Martin, C. R., *J. Electroanal. Chem.*, 188, 85 (1985).
26. Tse, D. C.-S. ve Kuwana, T. *Anal. Chem.*, 50, 1315 (1978).
27. Murray, R. W. *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 14, 145 (1984).
28. Merz, A.ve Bard, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* 100, 3222 (1978).
29. Bettelheim, A.; White, B. A.; Raybuck, S: A.ve Murrey, R. W ,*Inorg. Chem.*,
30. Pickup, P. G.ve Murray, R. W. J., *Am. Chem. Soc.*, 105, 4510 (1983).
31. Umana, M.ve Waller, J., *J. Anal. Chem.*
32. Lane, R. F., Hubbard, A. T., *J. Phys. Chem.*, 77, 1401 (1973).
33. Collman,J. P., Denisevich, P., Konai, Y., Morrocco, M., Coval, C., Anson F. C., *J.Am. Chem. Soc.*, 102, 6027 (1980).
34. Tomi, T.-T., Liu, H. Y., Weaver, M. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 1233 (1984).
35. Albery, J: W., Eddowes, M. J., Hill, H. A. O., Hillman, A. R., *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 3904 (1981).
36. Lenhard, J. R., Rocklin, R., Abruna, H., Willman, K., Kuo, K., Nowak, R.,Murray, R. W., *J.Am. Chem. Soc.*, 100, 7870 (1981).
37. Wrighton, in *Catalysis and Electrocatalysis*, Miller, J. S., Ed., *ACS Symposium Series*, 192, 99 Washington, D. C. (1982).
38. Watkins, B. J., Behling, J. R., Kariv, E., Miller, L. L., *J. Am. Chem. Soc.* 97, 3549 (1975).
39. Anson, F. C., Ohsaka, T., Saveant, J.-M., *J.Am. Chem.* 4883 (1983).
40. White, H. S., Leddy, J., Bard, A. J., *J.Am. Chem. Soc.* 104 *Soc.* 105,, 4801 (1983).
41. Kanazawa, K. K., Diaz, A. F., Geiss, R. H., Gill, W. D., Kuak, J. F., Logan, J. A., Rabolt, J. F., Street, G. B., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 854 (1979).
42. Reed, R. A.; Geng, L.; Murrey, R. W., *J. Electroanal. Chem.*, 208, 185 (1986).
43. Guadalupe, A. R., Abruna, H. D., *Anal. Chem.*, 57, 142 (1985).

44. Komori, T., Nonaka, R. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 5690 (1983).
45. Krishan, M., White, J. R., Fox, M. A., Bard, A. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 7002 (1983).
46. Baldwin, R. P., Christensen, J. K., Kryger, L., *Anal. Chem.*, 58, 1790 (1983).
47. Kunter, W., Meyer, T. J., Murrey, R. W., *J. Electroanal. Chem.*, 195, 375 (1985).
48. Ghosh, P. K., Bard, A. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 5691 (1983).
49. Murray, C. G., Nowak, R. J., Rolison, D.R., 164, 205 (1984).
50. Tourillon, G., Garnier, F., *J. Elektroanal. Chem.*, 161, 51 (1984).
51. Afanas'ev, V. L., Nazarova, I. B., Khidekel, M. L., *Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser. Khim.* 1687 (1980), *Chem. Abstr.* 94, 4306 (1981).
52. Genies, E. M., Bidan, G., Diaz, A. F., *J. Electroanal. Chem.* 149, 101 (1983).
53. Chao, S.; Robbins, J. L. ve Wrighton, M. S., *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 181 (1983).
54. Bull, R. A.; Fan, F. R. ve Bard, A. J. J., *Am. Chem. Soc.*, 131, 687 (1984).
55. Oyama, N., Anson, F. C., *J. Electrochem. Soc.*, 127, 247 (1980).
56. Slater, J. M. ve Watt, E. J., *Anal. Proc.*, 26, 397-399 (1989).
57. (a) Hotta, H., Hosaka, T., Shimotsuma, W., *J. Chem. Phys.*, 80, 954 (1984).  
(b) Hotta, H., Hosaka, Soga, M., Shimotsuma, W., *Synth. Met.*, 9, 87 (1984)
58. Tourillon, G., Garnier, F., *J. Phys. Chem.* 87, 2289 (1983).
59. Tomi, T.-T., Liu, H. Y., Weaver, M. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 1233 (1984).
60. Albery, J. W., Eddowes, M. J., Hill, H. A. O., Hillman, A. R., *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 3904 (1981).
61. Slater, J. M. ve Watt, E. J., *Anal. Proc.*, 26, 397-399 (1989).
62. Foulds, N. C. ve Lowe, C. R. J., *Chem. Soc., Faraday. Trans. 1.*, 82, 1259 (1986).
63. Dubinin, A. . G., Li, F., Li, Y., ve Yu, J., *Bioelectrochem. Bioenerg.*, 25, 135 (1991).
64. Fortier, G., Beliveau, R., Leblond, E., ve Belanger, D., *Anal. Lett.*, 23, 1607 (1990).
65. Lane, R. F., Hubbard, A. T., *J. Phys. Chem.*, 77, 1401 (1973).
66. Figura, P., ve McDuffie, B., *Anal. Chim. Acta*, 51, 121 (1979).

67. Kanazawa, K.K., Diaz, A. F., Gii, W. D., Grant, P. M., Street, G. B., Gardini, G. P. and Kwak, *Synth. Meth.*, 1, 329, 1979 (1980).
68. Diaz, A., *Chem. Scr.*, 17,145 (1981).
69. Mengoli, G., Musiani, M. M., Fleischmann, M. ve Pletche, D., *J. Appl. Electrochem* 285 (1984).
70. Wang, Z., Galal, A., Zimmer, H. ve Mark, H.B., Jr., *Electroanalysis*, 4, 77 (1992).
71. Diaz, A.F., Castillo, J.I., Logan, J.A. ve Lee, W.Y., *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 149, 101 (1983).
72. Gardini, G.P., *Adv. Heterocycl. Chem.*, 15, 67(1973).
73. Angeli, a., *Gazz. Chim., Ital.*, 46, 2283 (1916).
74. Angeli, a., *Gazz. Chim., Ital.*, 46, 2283 (1918).
75. Salmon, M., Kanazawa, K.K., Diaz, A.F. ve Krounbi., M., *J. Poly.Sci., Polmer Lett. Ed.*, 20,187 (1987).
76. Burgmayer, P. ve Murray, R.W., *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 6139 (1982).
77. Diaz, A.F., Castillo, J., K.K., Kanazawa, K.K., Logan, J.A., Salmon, M., J. ve Fajardo, O., *Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 133, 233 (1982).
78. Asavapiriyantot, S., Chandler, G.K., Gunawardena, G.A. ve Pletcher, D., J. *Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 177, 229 (1984).
79. Bard, A.J., *J. Chem. Educ.*, 60, 461(1983).
80. Arca, M. ve Yıldız, A., *V. Ulusal Kimya ve Kimya Müh. Semp. Genişletilmiş Özet Kitabı, sayfa 32, Kimya seksiyonu, Hacettepe Ü., Beytepe/Ankara* (1988).
81. Hale, P. D., Boguslavsky, L. I., Inagaki, T., Karan, H. S. ve Skotheim, T., A., *Anal. Chem.*, 63, 677-682 (1991).
82. Holak, W., *Anal. Chem.*, 52, 2189 (1980).
83. Randles, J. E. B. ve Somerton, K. W., *Trans. Faraday Soc.*, 48, 937 (1952).
84. Versieck, J., Cornelis, R., *Anal. Chim. Acta.*, 116, 217 (1980).
85. Miner, D. J., Rice, J.R., Riggin, R.M. ve Kissinger, P.T., *Anal. Chem.*, 53, 2258 (1981).
86. Munson, J. W. ve Abdine, H., *J. Pharm. Sci.*, 67,1775 (1978).

87. Chaney, E.N. ve Baldwin, R.P., *Anal. Chem.*, 54, 2556 (1982).
88. Brooks, M.A., Hackman, M.R., *Anal. Chem.*, 47, 47, 2059 (1975).
89. Hackman, M.R., Brooks, M.A., de Silva, J.A.F. ve Ma, T.S., *Anal. Chem.*, 45, 263 (1973).
90. Jarbawi, T.B., Heineman, W.R., *Anal. Chim. Acta.*, 186, 11 (1986).
91. Webber, A., Shah, M., Osteryoung, J., *Anal. Chim. Acta.*, 154, 105 (1983).
92. Vrana, O., Kleinwachter, V., Brabee, V., *Talanta*, 30, 288 (1983).
93. Akman, S.A., Kusu, F., Takamura, K.T., Chlebowski, R., Block, J., *Anal. Biochem.*, 141, 488 (1984).
94. Brooks, M.A., de Silva, J.A.F., *Anal. Chem.*, 45, 263 (1973)
95. Gonon, F.G., Fombariet, C.M., Buda, M.J. ve Pujol, J.F. *Anal. Chem.*, 53, 1386 (1981).
96. Erdoğdu, G., Mark, H.B.Jr. ve Karagözler, A.E. *Anal. Lettt.* (baskıda).

EK-A (Tablo 1-3). Dopamin (DA) ve askorbik asit (AA) karışımının çeşitli elektrotlarda elektrolit tür ve pH'ya göre elde edilen diferansiyel puls voltamogram sonuçları.  $\Delta E$ = Dopamin ve askorbik aside ait yükseltgenme pik potansiyelleri farkı.

Tablo 1.

Elektrot Cinsi: Poli-3-metiltiliyofen												
		pH										
		2			5			8			11	
Elektrolit Cinsi	$E_{ox}(DA)$ (mV)	$E_{ox}(AA)$ (mV)	$\Delta E$ (mV)	$E_{ox}(DA)$ (mV)	$E_{ox}(AA)$ (mV)	$\Delta E$ (mV)	$E_{ox}(DA)$ (mV)	$E_{ox}(AA)$ (mV)	$\Delta E$ (mV)	$E_{ox}(DA)$ (mV)	$E_{ox}(AA)$ (mV)	$\Delta E$ (mV)
NaF	532	228	304	320	124	196	288	112	176	284	108	176
NaCl	472	204	268	468	188	288	464	176	280	456	168	288
LiCl	592	376	216	560	372	188	560	356	204	516	252	264
CaCl <sub>2</sub>	588	352	236	584	344	240	580	300	280	516	296	220
NaNO <sub>3</sub>	464	299	165	424	295	129	412	281	131	408	280	128
NaClO <sub>4</sub>	496	308	188	476	304	172	472	304	168	472	296	176
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	536	400	136	536	388	148	388	248	140	376	296	80



Tablo 3.

Elektrot Cinsi: Poliamilin												
pH												
	2			5			8			11		
Elektrolit Cinsi	$E_{ox}(DA)$ (mV)	$E_{ox}(AA)$ (mV)	$\Delta E$ (mV)	$E_{ox}(DA)$ (mV)	$E_{ox}(AA)$ (mV)	$\Delta E$ (mV)	$E_{ox}(DA)$ (mV)	$E_{ox}(AA)$ (mV)	$\Delta E$ (mV)	$E_{ox}(DA)$ (mV)	$E_{ox}(AA)$ (mV)	$\Delta E$ (mV)
NaF	1072	480	592	1028	284	744	944	280	664	940	271	669
NaCl	848	385	463	840	375	465	831	312	519	820	308	512
LiCl	1060	512	548	1052	480	572	1044	380	664	1036	352	684
CaCl <sub>2</sub>	1000	370	630	995	368	627	992	356	636	987	347	640
NaNO <sub>3</sub>	1096	460	636	840	312	528	816	308	508	804	304	500
NaClO <sub>4</sub>	1110	387	723	998	384	614	996	375	621	990	369	621
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1076	372	704	1064	372	692	1012	356	656	1009	312	697



## EK-B. Katekolün çeşitli elektrotlarda elektrolit tür ve pH'ya göre diferansiyel puls voltamogram sonuçları

pH																
		2			5			8			11					
Yükseltgenme Potansiyelleri (mV)																
Elekt. Cinsi	PMT	PPY	PAN	Au	PMT	PPY	PAN	Au	PMT	PPY	PAN	Au	PMT	PPY	PAN	Au
NaF	576	686	689	668	519	604	607	631	516	584	600	624	508	548	581	616
NaCl	568	608	612	656	560	608	608	620	552	596	608	600	524	572	597	588
LiCl	592	596	600	657	572	584	590	600	568	580	578	596	556	528	562	568
CaCl <sub>2</sub>	580	616	594	660	572	596	590	660	568	572	582	656	568	544	580	656
NaNO <sub>3</sub>	584	596	582	656	580	584	573	636	576	524	572	632	564	520	570	618
NaClO <sub>4</sub>	576	648	584	648	568	632	574	636	560	608	571	628	544	600	562	628
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	572	572	612	616	552	560	600	612	548	556	597	608	544	536	591	596

EK-C. Epinefrinin çeşitli elektrotlarda elektrolit tür ve pH'ya göre diferansiyel puls voltamogram sonuçları

		pH															
		2				5				8				11			
Elekt.	Cinsi	PMT (mV)	PPY (mV)	PAN (mV)	Au (mV)	PMT (mV)	PPY (mV)	PAN (mV)	Au (mV)	PMT (mV)	PPY (mV)	PAN (mV)	Au (mV)	PMT (mV)	PPY (mV)	PAN (mV)	Au (mV)
	NaF	668	712	704	804	660	688	670	795	620	680	631	782	616	544	599	760
	NaCl	664	672	750	785	660	668	735	764	648	668	726	755	644	664	700	740
	LiCl	676	736	840	910	640	666	837	897	600	648	831	875	548	544	831	860
	CaCl <sub>2</sub>	696	700	750	820	681	684	734	811	680	681	719	810	676	680	705	800
	NaNO <sub>3</sub>	708	712	800	812	652	708	750	810	640	708	742	800	628	704	730	794
	NaClO <sub>4</sub>	624	676	705	712	624	668	701	710	612	668	682	701	608	656	680	700
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	660	700	705	800	652	692	701	781	652	692	640	760	648	684	677	759

EK-D. Hidrokinonun çeşitli elektrotlarda elektrolit tür ve pH'ya göre diferansiyel puls voltamogram sonuçları

pH																
	2				5				8				11			
	PMT (mV)	PPY (mV)	PAN (mV)	Au (mV)	PMT (mV)	PPY (mV)	PAN (mV)	Au (mV)	PMT (mV)	PPY (mV)	PAN (mV)	Au (mV)	PMT (mV)	PPY (mV)	PAN (mV)	Au (mV)
NaF	444	380	296	560	364	336	248	528	364	304	184	528	356	280	160	520
NaCl	508	468	356	604	492	468	344	604	492	460	326	580	468	432	292	580
LiCl	516	428	372	600	516	424	372	600	516	424	368	596	504	420	208	592
CaCl <sub>2</sub>	520	520	384	572	408	408	335	572	404	404	284	568	396	396	200	568
NaNO <sub>3</sub>	472	412	392	508	460	404	388	492	444	404	368	492	408	400	368	468
NaClO <sub>4</sub>	500	544	404	604	492	508	352	604	480	504	304	600	468	492	296	588
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	488	452	452	640	476	374	368	576	472	368	358	572	468	348	356	568

EK-E. Asetaminofenin çeşitli elektrotlarda elektrolit tür ve pH'ya göre diferansiyel puls voltamogram sonuçları

	pH																			
	2					5					8					11				
	PMT (mV)	PPY (mV)	PAN (mV)	Au (mV)	Au (mV)	PMT (mV)	PPY (mV)	PAN (mV)	Au (mV)	Au (mV)	PMT (mV)	PPY (mV)	PAN (mV)	Au (mV)	Au (mV)	PMT (mV)	PPY (mV)	PAN (mV)	Au (mV)	
NaF	188	880	508	928	928	128	824	444	896	896	108	820	392	912	912	80	816	334	780	
NaCl	472	804	412	888	888	444	784	260	884	884	432	744	200	832	832	300	728	108	780	
LiCl	132	880	396	924	924	128	875	348	920	920	76	860	226	836	836	32	824	260	700	
CaCl <sub>2</sub>	324	916	404	920	920	192	888	368	880	880	176	924	356	860	860	92	916	352	852	
NaNO <sub>3</sub>	420	880	380	912	912	304	864	380	900	900	196	844	360	872	872	192	840	268	736	
NaClO <sub>4</sub>	136	924	528	964	964	112	924	492	900	900	112	836	428	888	888	96	812	428	872	
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	220	884	448	920	920	184	864	304	908	908	96	836	228	872	872	64	816	128	864	

EK-F. p-aminofenolün çeşitli elektrotlarda elektrolit tür ve pH'ya göre diferansiyel puls voltamogram sonuçları

	pH															
	2				5				8				11			
	PMT (mV)	PPY (mV)	PAN (mV)	Au (mV)	PMT (mV)	PPY (mV)	PAN (mV)	Au (mV)	PMT (mV)	PPY (mV)	PAN (mV)	Au (mV)	PMT (mV)	PPY (mV)	PAN (mV)	Au (mV)
NaF	428	404	272	404	368	348	268	392	348	320	184	345	225	296	140	304
NaCl	280	452	400	476	279	432	336	432	255	424	332	408	228	388	280	328
LiCl	476	488	492	424	472	472	456	400	456	408	452	400	272	400	430	392
CaCl <sub>2</sub>	520	408	548	676	408	324	492	408	404	316	480	344	396	301	460	277
NaNO <sub>3</sub>	424	584	432	436	276	572	404	384	236	520	396	314	184	400	208	310
NaClO <sub>4</sub>	281	460	432	424	276	452	360	328	268	428	356	298	228	394	356	256
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	512	412	412	624	424	392	372	448	360	392	328	400	248	308	328	314

EK-G (Tablo 1-7) Çeşitli maddelerin flow injection analiz sonuçları

Tablo 1. p-aminofenolün flow injection analiz sonuçları.

Derişim, ppb	Pik Yüksekliği, $\mu$ A ve standart sapma			
	PMT	PPY	PAN	Pt
100	0.351 $\pm$ 0.0412	0.214 $\pm$ 0.1021	0.071 $\pm$ 0.2012	0.041 $\pm$ 0.2136
200	0.512 $\pm$ 0.0445	0.241 $\pm$ 0.1028	0.084 $\pm$ 0.2032	0.053 $\pm$ 0.2154
300	0.612 $\pm$ 0.0441	0.421 $\pm$ 0.1024	0.112 $\pm$ 0.2056	0.067 $\pm$ 0.2147
400	0.778 $\pm$ 0.0432	0.511 $\pm$ 0.1029	0.129 $\pm$ 0.2045	0.084 $\pm$ 0.2120
500	0.892 $\pm$ 0.0425	0.592 $\pm$ 0.1025	0.145 $\pm$ 0.2012	0.103 $\pm$ 0.2158
600	0.980 $\pm$ 0.0412	0.693 $\pm$ 0.1021	0.169 $\pm$ 0.2036	0.115 $\pm$ 0.2136
700	1.129 $\pm$ 0.0436	0.840 $\pm$ 0.1021	0.195 $\pm$ 0.2014	0.128 $\pm$ 0.2158
800	1.301 $\pm$ 0.0436	0.991 $\pm$ 0.1029	0.206 $\pm$ 0.2058	0.142 $\pm$ 0.2178
900	1.410 $\pm$ 0.0456	1.132 $\pm$ 0.1020	0.224 $\pm$ 0.2098	0.160 $\pm$ 0.2123
1000	1.562 $\pm$ 0.415	1.210 $\pm$ 0.1032	0.235 $\pm$ 0.2045	0.175 $\pm$ 0.2130

Tablo 2. Katekolün flow injection analiz sonuçları

Derişim, ppb	Pik Yüksekliği, $\mu$ A ve standart sapma			
	PMT	PPY	PAN	Pt
100	0.321 $\pm$ 0.0461	0.104 $\pm$ 0.1098	0.068 $\pm$ 0.1945	0.032 $\pm$ 0.2231
200	0.401 $\pm$ 0.0456	0.161 $\pm$ 0.1065	0.079 $\pm$ 0.1965	0.043 $\pm$ 0.2265
300	0.521 $\pm$ 0.0462	0.281 $\pm$ 0.1065	0.091 $\pm$ 0.1978	0.058 $\pm$ 0.2254
400	0.642 $\pm$ 0.0462	0.362 $\pm$ 0.1058	0.118 $\pm$ 0.1956	0.077 $\pm$ 0.2212
500	0.761 $\pm$ 0.0463	0.512 $\pm$ 0.1045	0.124 $\pm$ 0.1987	0.091 $\pm$ 0.2265
600	0.842 $\pm$ 0.0462	0.673 $\pm$ 0.1087	0.157 $\pm$ 0.1879	0.109 $\pm$ 0.2210
700	0.912 $\pm$ 0.0461	0.724 $\pm$ 0.1048	0.178 $\pm$ 0.1948	0.116 $\pm$ 0.2203
800	1.012 $\pm$ 0.0463	0.860 $\pm$ 0.1064	0.192 $\pm$ 0.1964	0.123 $\pm$ 0.2214
900	1.123 $\pm$ 0.0462	0.973 $\pm$ 0.1058	0.201 $\pm$ 0.1954	0.147 $\pm$ 0.2268
1000	1.214 $\pm$ 0.0406	1.123 $\pm$ 0.1059	0.208 $\pm$ 0.1957	0.159 $\pm$ 0.2242

Tablo 3. Hidrokinonun flow injection analiz sonuçları

Derişim, ppb	Pik Yüksekliği, $\mu$ A ve standart sapma			
	PMT	PPY	PAN	Pt
100	0.241 $\pm$ 0.0521	0.064 $\pm$ 0.1025	0.065 $\pm$ 0.2014	0.031 $\pm$ 0.2336
200	0.312 $\pm$ 0.0524	0.139 $\pm$ 0.1023	0.072 $\pm$ 0.2025	0.039 $\pm$ 0.2315
300	0.443 $\pm$ 0.0526	0.201 $\pm$ 0.1025	0.087 $\pm$ 0.2036	0.051 $\pm$ 0.2345
400	0.521 $\pm$ 0.0531	0.253 $\pm$ 0.1023	0.099 $\pm$ 0.2025	0.068 $\pm$ 0.2387
500	0.674 $\pm$ 0.0528	0.345 $\pm$ 0.1047	0.112 $\pm$ 0.2012	0.076 $\pm$ 0.2354
600	0.761 $\pm$ 0.0529	0.480 $\pm$ 0.1054	0.129 $\pm$ 0.2017	0.096 $\pm$ 0.2369
700	0.853 $\pm$ 0.0541	0.541 $\pm$ 0.1025	0.147 $\pm$ 0.2036	0.107 $\pm$ 0.2354
800	0.994 $\pm$ 0.0531	0.678 $\pm$ 0.1067	0.169 $\pm$ 0.2056	0.116 $\pm$ 0.2312
900	0.993 $\pm$ 0.0530	0.791 $\pm$ 0.1065	0.188 $\pm$ 0.2031	0.127 $\pm$ 0.2320
1000	1.062 $\pm$ 0.0521	0.912 $\pm$ 0.1054	0.197 $\pm$ 0.2045	0.139 $\pm$ 0.2310

Tablo 4. Asetaminofenin flow injection analiz sonuçları

Derişim, ppb	Pik Yüksekliği, $\mu$ A ve standart sapma			
	PMT	PPY	PAN	Pt
100	0.151 $\pm$ 0.0712	0.042 $\pm$ 0.1125	0.052 $\pm$ 0.2201	0.021 $\pm$ 0.2345
200	0.214 $\pm$ 0.0714	0.069 $\pm$ 0.1136	0.064 $\pm$ 0.2264	0.034 $\pm$ 0.2365
300	0.263 $\pm$ 0.0721	0.099 $\pm$ 0.1154	0.078 $\pm$ 0.2235	0.042 $\pm$ 0.2345
400	0.412 $\pm$ 0.0715	0.129 $\pm$ 0.1130	0.091 $\pm$ 0.2278	0.057 $\pm$ 0.2401
500	0.483 $\pm$ 0.0714	0.169 $\pm$ 0.1125	0.105 $\pm$ 0.2210	0.068 $\pm$ 0.2356
600	0.531 $\pm$ 0.0716	0.210 $\pm$ 0.1136	0.119 $\pm$ 0.2265	0.084 $\pm$ 0.2415
700	0.714 $\pm$ 0.0714	0.251 $\pm$ 0.1245	0.128 $\pm$ 0.2214	0.093 $\pm$ 0.2319
800	0.785 $\pm$ 0.0715	0.357 $\pm$ 0.1130	0.135 $\pm$ 0.2256	0.105 $\pm$ 0.2387
900	0.842 $\pm$ 0.0716	0.401 $\pm$ 0.1147	0.159 $\pm$ 0.2231	0.118 $\pm$ 0.2356
1000	0.951 $\pm$ 0.0719	0.421 $\pm$ 0.1198	0.168 $\pm$ 0.2245	0.124 $\pm$ 0.2398

Tablo 5. Askorbik asidin flow injection analiz sonuçları

Derişim, ppb	Pik Yüksekliği, $\mu\text{A}$ ve standart sapma			
	PMT	PPY	PAN	Pt
100	0.098 $\pm$ 0.0569	0.035 $\pm$ 0.1123	0.030 $\pm$ 0.2036	0.007 $\pm$ 0.2158
200	0.126 $\pm$ 0.0562	0.059 $\pm$ 0.1125	0.049 $\pm$ 0.2014	0.015 $\pm$ 0.2147
300	0.132 $\pm$ 0.0568	0.081 $\pm$ 0.1102	0.055 $\pm$ 0.2058	0.025 $\pm$ 0.2130
400	0.139 $\pm$ 0.0563	0.094 $\pm$ 0.1141	0.071 $\pm$ 0.2036	0.042 $\pm$ 0.2167
500	0.167 $\pm$ 0.0562	0.105 $\pm$ 0.1125	0.082 $\pm$ 0.2056	0.052 $\pm$ 0.2012
600	0.231 $\pm$ 0.0569	0.124 $\pm$ 0.1136	0.095 $\pm$ 0.2014	0.063 $\pm$ 0.2016
700	0.301 $\pm$ 0.0564	0.175 $\pm$ 0.1147	0.102 $\pm$ 0.2036	0.075 $\pm$ 0.2154
800	0.345 $\pm$ 0.0560	0.215 $\pm$ 0.1168	0.109 $\pm$ 0.2058	0.085 $\pm$ 0.2025
900	0.375 $\pm$ 0.0568	0.258 $\pm$ 0.1130	0.115 $\pm$ 0.2068	0.097 $\pm$ 0.2014
1000	0.492 $\pm$ 0.0562	0.315 $\pm$ 0.1102	0.132 $\pm$ 0.2046	0.099 $\pm$ 0.2036

Tablo 6. Dopaminin flow injection analiz sonuçları

Derişim, ppb	Pik Yüksekliği, $\mu\text{A}$ ve standart sapma			
	PMT	PPY	PAN	Pt
100	0.094 $\pm$ 0.0621	0.030 $\pm$ 0.1245	0.015 $\pm$ 0.2031	0.005 $\pm$ 0.2214
200	0.106 $\pm$ 0.0625	0.044 $\pm$ 0.1236	0.018 $\pm$ 0.2054	0.011 $\pm$ 0.2264
300	0.116 $\pm$ 0.0634	0.045 $\pm$ 0.1254	0.024 $\pm$ 0.2014	0.018 $\pm$ 0.2235
400	0.127 $\pm$ 0.0639	0.064 $\pm$ 0.1223	0.032 $\pm$ 0.2035	0.024 $\pm$ 0.2213
500	0.138 $\pm$ 0.0628	0.078 $\pm$ 0.1236	0.056 $\pm$ 0.2014	0.034 $\pm$ 0.2236
600	0.159 $\pm$ 0.0654	0.094 $\pm$ 0.1247	0.065 $\pm$ 0.2036	0.046 $\pm$ 0.2201
700	0.172 $\pm$ 0.0637	0.113 $\pm$ 0.1254	0.071 $\pm$ 0.2025	0.057 $\pm$ 0.2198
800	0.186 $\pm$ 0.0697	0.123 $\pm$ 0.1245	0.087 $\pm$ 0.2036	0.068 $\pm$ 0.2258
900	0.213 $\pm$ 0.0701	0.151 $\pm$ 0.1202	0.091 $\pm$ 0.2039	0.075 $\pm$ 0.2265
1000	0.238 $\pm$ 0.678	0.187 $\pm$ 0.1203	0.105 $\pm$ 0.2041	0.084 $\pm$ 0.2214



Tablo 7.Epinefrinin flow injection analiz sonuçları

Derişim, ppb	Pik Yüksekliği, $\mu$ A ve standart sapma			
	PMT	PPY	PAN	Pt
100	0.056 $\pm$ 0.0412	0.012 $\pm$ 0.1231	0.005 $\pm$ 0.2013	0.003 $\pm$ 0.2312
200	0.064 $\pm$ 0.0423	0.021 $\pm$ 0.1223	0.012 $\pm$ 0.2018	0.005 $\pm$ 0.2345
300	0.089 $\pm$ 0.0395	0.033 $\pm$ 0.1210	0.014 $\pm$ 0.2016	0.015 $\pm$ 0.2398
400	0.099 $\pm$ 0.0352	0.045 $\pm$ 0.1245	0.019 $\pm$ 0.2041	0.021 $\pm$ 0.2354
500	0.111 $\pm$ 0.0412	0.056 $\pm$ 0.1265	0.033 $\pm$ 0.2002	0.025 $\pm$ 0.2365
600	0.128 $\pm$ 0.0420	0.064 $\pm$ 0.1287	0.039 $\pm$ 0.2087	0.038 $\pm$ 0.2398
700	0.149 $\pm$ 0.0396	0.076 $\pm$ 0.1236	0.051 $\pm$ 0.2065	0.052 $\pm$ 0.2314
800	0.159 $\pm$ 0.0392	0.084 $\pm$ 0.1249	0.054 $\pm$ 0.2037	0.062 $\pm$ 0.2401
900	0.172 $\pm$ 0.0328	0.097 $\pm$ 0.1302	0.072 $\pm$ 0.2003	0.071 $\pm$ 0.2406
1000	0.208 $\pm$ 0.0391	0.102 $\pm$ 0.1297	0.087 $\pm$ 0.2008	0.074 $\pm$ 0.2314

## ÖZGEÇMİŞ

1965 yılında Malatya doğdum. İlk ve orta öğrenimimi Malatya'da tamamladım. 1982 yılında İnönü Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Mühendislik Lisansını kazandım. Bu bölümden Haziran 1986 yılında mezun oldum. 1987 yılında Fen Bilimleri Enstitüsünün açmış olduğu yüksek lisans sınavını kazanarak, Analitik Kimya Anabilim Dalında, "Bazı Çevre Örneklerinde Çeşitli Pestisit Kalıntılarının Analizi" konulu yüksek lisans tezimi 1989 yılında tamamladım. Aynı yıl doktora sınavını kazanarak, Analitik Kimya Anabilim Dalında doktora programına başladım. 1988 yılından itibaren Eğitim Fakültesi Fen Bilimleri Eğitimi Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktayım.

### Yayınlar:

Voltammetric Resolution of Ascorbic Acid and Dopamine at Conducting Polymer Electrodes, Anal. Lett. (baskıda).

### Bildiriler:

1. İyodürün 3-metil tiyofen elektrodu ile voltametrik sıyırma analizi. X. Ulusal Kongresi, 19-21 Eylül 1994, Bursa
2. Bazı organik maddelerin çeşitli polimer elektrotlarda voltametrik davranışlarının incelenmesi. X. Ulusal Kimya Kongresi, 19-21 Eylül 1994, Bursa
3. Çeşitli polimerlerle modifiye edilmiş elektrotların elektrokataliz özelliklerinin araştırılması. X. Ulusal Kimya Kongresi, 19-21 Eylül 1994, Bursa
4. Ferrosenin iletken polimer elektrotların elektrokataliz özelliklerine etkisi. X. Ulusal Kimya Kongresi, 19-21 Eylül 1994, Bursa
5. Flow injection analysis of some organic and biological molecules at conducting polymer electrodes. 35. IUPAC Kongresi, İstanbul
6. Voltammetric resolution of ascorbic acid and dopamine at conducting polymer electrodes. 35. IUPAC Kongresi, İstanbul
7. Bazı katekolaminlerin iletken polimer elektrotlarda voltametrik analizi. 2. Ulusal Biyomedikal Bilim ve Teknoloji Sempozyumu, 21-23 Eylül 1995 O.D.T.Ü.