



**T.C.**  
**SELÇUK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**1-AMİNOİNDANIN CAMSI KARBON (GC)  
ELEKTROT YÜZEYİNDE  
ELEKTROKİMYASAL  
YÜKSELTGENMESİYLE BİR YENİ  
ELEKTRODUN HAZIRLANMASI**

**Esra Bilici**

**YÜKSEK LİSANS**

**KİMYA**

**Temmuz-2012**  
**KONYA**  
**Her Hakkı Saklıdır**

## TEZ KABUL VE ONAYI

Esra BİLİCİ tarafından hazırlanan “1-Aminoindan’ın Camı Karbon (GC) Elektrot Yüzeyinde Elektrokimyasal Yükseltgenmesiyle bir Yeni Elektrodun Hazırlanması” adlı tez çalışması 12/07/2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS olarak kabul edilmiştir.

### Jüri Üyeleri

#### Başkan

Doç. Dr. Haluk BİNGÖL

#### Danışman

Doç. Dr. Zafer YAZICIGİL

#### Üye

Doç. Dr. Ahmet KOÇAK

### İmza



Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr.Aşır GENÇ  
FBE Müdürü

Bu tez çalışması Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından 10201153 nolu proje ile desteklenmiştir.

## **TEZ BİLDİRİMİ**

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

## **DECLARATION PAGE**

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

Esra BİLİCİ

Tarih: 12/07/2012

## ÖZET

### YÜKSEK LİSANS

#### 1-AMİNOİNDANIN CAMSI KARBON (GC) ELEKTROT YÜZEYİNDE ELEKTROKİMYASAL YÜKSELTGENMESİYLE BİR YENİ ELEKTRODUN HAZIRLANMASI

**Esra BİLİCİ**

**Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı**

**Doç. Dr. Zafer YAZICIGİL**

**2012, 83 Sayfa**

**Jüri**

**Doç. Dr. Zafer YAZICIGİL**

**Doç. Dr. Haluk BİNGÖL**

**Doç. Dr. Ahmet KOÇAK**

Bu tez çalışmasında, 1-Aminoindan (1AIn) maddesinin dönüşümlü voltametri tekniği ile camsı karbon (GC) elektrot yüzeyinde elektrokimyasal yükseltgenmesi sonucu 1-Aminoindan-modifiye camsı karbon (1AIn/GC) elektrot yüzeyi hazırlanmıştır. Yüzey modifikasyon deneyleri 1-Aminoindan maddesinin 100 mM tetrabütülamonyum tetrafloroborat içeren asetonitril ortamında hazırlanan 10,0 mM'lık çözeltisinde, +0,9/+1,5 V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızında 30 döngü tarama ile Ag/Ag<sup>+</sup> referans elektroduna karşı gerçekleştirilmiştir. Bu şekilde hazırlanan modifiye elektrot yüzeyi; redoks problemler varlığında dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi teknikleriyle, temas açısı ölçüm tekniği ile karakterize edilmiş, elde edilen karakterizasyon sonuçları yalnız GC elektrot yüzeyine ait verilerle karşılaştırılmıştır. 1AIn/GC elektrot yüzeyine ait uygulama alanı bulabilmek amacıyla metal ve biyosensör çalışmaları yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde 1AIn/GC elektrot yüzeyinin Cu(II) metal iyonlarına ve glukoz oksidaz enzimi varlığında glukoz moleküllerine karşı yüksek hassasiyette olduğu tespit edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Aminoindan, Biyosensör, Elektrokimya, Elektrokimyasal modifikasyon, Metal sensör, Yüzey karakterizasyon

## **ABSTRACT**

## **MS THESIS**

**Esra BILICI**

### **THE PREPARATION OF A NEW ELECTRODE BASED ON ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF 1-AMINOINDAN ON GLASSY CARBON ELECTRODE SURFACE**

**Assoc. Prof. Dr. Zafer YAZICIGIL**

**2012, 83 Pages**

**Jury**

**Assoc. Prof. Dr. Zafer YAZICIGIL**

**Assoc. Prof. Dr. Haluk BINGOL**

**Assoc. Prof. Dr. Ahmet KOCAK**

In this study, 1-Aminoindane-modified glassy carbon (1AIn/GC) electrode surface was prepared *via* electrochemical oxidation of 1-Aminoindane (1AIn) at the glassy carbon (GC) electrode by cyclic voltammetry technique. Surface modification experiments were performed in 10.0 mM solution of 1-Aminoindane that was prepared in acetonitrile including 100 mM tetrabutylammonium tetrafluoroborate, between the potential range of +0,9/+1,5 V at the scan rate of 100 mV/s as 30 cycles *vs.* Ag/Ag<sup>+</sup>.reference electrode. The modified electrode surface prepared in this way was characterized by cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy techniques in the presence of redox probes and contact angle measurements, the obtained results were compared with the results of bare GC. In order to find an application area for 1AIn/GC electrode surface, metal and biosensor investigations were performed. When the obtained results were evaluated, high sensitivity of 1AIn/GC electrode surface to the Cu(II) ions and in the presence of glucose oxidase to the glucose molecules was observed.

**Keywords:** Aminoindane, Biosensor, Electrochemistry, Electrochemical modification, Metal sensor, Surface characterization

## ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden Doç. Dr. Zafer YAZICIGİL danışmanlığında tamamlanarak, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur.

Yüksek lisans tezimi yöneten ve çalışmalarım süresince yardımlarını esirgemeyen değerli danışman hocam Doç. Dr. Zafer YAZICIGİL'e sonsuz saygılarımı sunarım.

Tez çalışmam boyunca ve her zaman yanımda olan destekleriyle güç veren sevgili hocam Yrd. Doç. Dr. Yasemin ÖZTEKİN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışma sürecimde manevi desteklerinin yanı sıra her türlü soruma yanıt bulmamda yardımcı olan Yüksek Lisans öğrencisi ve çalışma arkadaşım Mutahire TOK'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Gerek çalışmamda yer alan yüzey temas açısı ölçümlerinin alınması konusunda gerekse bu süreçte çeşitli alanlarda yardımlarını benden esirgemeyen sayın hocam Arş. Gör. Dr. Mustafa ÖZMEN'e teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışmasını 10201153 numaralı proje ile maddi olarak destekleyen S. Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğüne teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, tez çalışmalarım süresince maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Esra BİLİCİ  
KONYA-2012

## İÇİNDEKİLER

|   |            |
|---|------------|
| <b>ÖZET .....</b>   | <b>iv</b>  |
| <b>ABSTRACT.....</b>  | <b>v</b>   |
| <b>ÖNSÖZ .....</b>  | <b>vi</b>  |
| <b>İÇİNDEKİLER .....</b>  | <b>vii</b> |
| <b>SİMGELER VE KISALTMALAR .....</b>  | <b>ix</b>  |
| <b>1. GİRİŞ .....</b>   | <b>1</b>   |
| 1.1. Elektrokimya.....  | 2          |
| 1.2. Voltametri .....   | 4          |
| 1.2.1. Dönüşümlü voltametri (CV) .....  | 10         |
| 1.2.2. Kronoamperometri (CA).....   | 13         |
| 1.2.3. Kronokulometri (CC).....   | 13         |
| 1.2.4. Doğrusal taramalı voltametri (LSV) .....   | 14         |
| 1.2.5. Puls teknikleri .....  | 14         |
| 1.2.6. Sıyırma voltametrisi.....  | 16         |
| 1.2.7. Polarografi .....  | 16         |
| 1.3. Yüzey Modifikasyon.....  | 17         |
| 1.3.1. Yüzey modifikasyon teknikleri.....   | 18         |
| 1.3.2. Yüzey karakterizasyon teknikleri .....   | 21         |
| 1.4. Sensörler .....  | 22         |
| <b>2. KAYNAK ARAŞTIRMASI .....</b>  | <b>28</b>  |
| <b>3. MATERYAL VE YÖNTEM.....</b>   | <b>32</b>  |
| 3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Çözeltilerin Hazırlanması .....                                  | 32         |
| 3.2. Kullanılan Cihaz ve Malzemeler .....   | 33         |
| 3.3. Çalışmada Kullanılan GC Elektrot Yüzeyinin Temizlenmesi .....                                    | 34         |
| 3.4. GC Elektrot Yüzeyinin Modifiye Edilmesi .....  | 36         |
| 3.5. Yalın ve Modifiye Yüzeylerin Karakterizasyonu .....  | 37         |
| 3.6. Uygulama Çalışmaları .....   | 38         |
| 3.6.1. Metal sensör uygulamaları.....   | 38         |
| 3.6.2. Biyosensör uygulamaları .....  | 39         |
| <b>4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....</b>  | <b>40</b>  |
| 4.1. GC Elektrot Yüzeylerinin Elektrokimyasal Modifikasyonu .....                                     | 41         |
| 4.2. Elektrot Yüzeylerinin Dönüşümlü Voltametri Tekniği ile Karakterizasyonu .....                    | 47         |
| 4.3. Elektrot Yüzeylerinin Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi Tekniği ile Karakterizasyonu ..... | 53         |
| 4.4. Elektrot Yüzeylerinin Temas Açısı Ölçüm Tekniği ile Karakterizasyonu .....                       | 55         |
| 4.5. 1Aln/GC Elektrot Yüzeyine Ait Uygulama Çalışmaları .....   | 56         |
| 4.5.1. Metal Sensör Uygulamaları .....  | 57         |

|                                      |           |
|--------------------------------------|-----------|
| 4.5.2. Biyosensör Uygulamaları ..... | 58        |
| <b>5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....</b> | <b>60</b> |
| 5.1. Sonuçlar .....                  | 60        |
| 5.2. Öneriler .....                  | 62        |
| <b>KAYNAKLAR .....</b>               | <b>64</b> |
| <b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>                | <b>73</b> |



## SİMGELER VE KISALTMALAR

### Simgeler

|                   |  |
|-------------------|--|
| $\Delta I_{\max}$ | : Maksimum akım değışimi                               |
| $A$               | : Elektrodun yüzey alanı                               |
| $C_0$             | : Analit konsantrasyonu                                |
| $D_0$             | : Difüzyon katsayısı                                   |
| $E_{1/2}$         | : Yarı dalga potansiyeli                               |
| $E_{pa}$          | : Anodik pik potansiyeli                               |
| $E_{pc}$          | : Katodik pik potansiyeli                              |
| $F$               | : Faraday sabiti                                       |
| $I$               | : Faradaik akım  |
| $I_p$             | : Pik akımı  |
| $I_{pa}$          | : Anodik pik akımı                                     |
| $I_{pc}$          | : Katodik pik akımı                                    |
| $k_s$             | : Transfer hız sabiti                                  |
| $n$               | : Elektron sayısı                                      |
| $Q$               | : Kaplanmanın yüzde olarak oranı                       |
| $Q_{(t)}$         | : İndirgenen maddenin yük miktarı                      |
| $Q_d$             | : Çift tabakada biriken yük miktarı                    |
| $R_p$             | : Camsı karbon elektrot yüzeyine ait direnç            |
| $v$               | : Tarama hızı  |
| $\alpha$          | : Yük transfer katsayısı                               |
| $\Gamma_o$        | : Elektrot yüzeyine adsorbe olmuş maddenin derişimi    |
| $\Delta E_p$      | : Katodik ve anodik pik potansiyelleri arasındaki fark |

## Kısaltmalar

|                               |  |
|-------------------------------|--|
| 1AIn                          | : 1-Aminoindan   |
| 1AIn/GC                       | : Camsı karbon elektrodun 1-Aminonindan maddesi ile modifikasyonu sonucu elde edilen yüzey |
| AF tampon çözelti             | : Asetat-Fosfat tampon çözeltisi   |
| BR tampon çözelti             | : Britton–Robinson tampon çözeltisi  |
| CA                            | : Kronoamperometri   |
| CC                            | : Kronokulometri   |
| CV                            | : Dönüşümlü voltametri   |
| $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ | : Ferrisiyanür   |
| $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ | : Ferrosiyanür   |
| GC                            | : Camsı karbon elektrot  |
| GOD                           | : Glukoz oksidaz   |
| GOD/1AIn/GC                   | : Glukoz oksidaz enzimi immobilize edilmiş 1AIn/GC yüzey                                   |
| HIV                           | : İnsan bağışıklık yetmezlik virüsü  |
| LB                            | : Langmuir-Blodgett  |
| LOD                           | : Tayin sınırı   |
| LSV                           | : Doğrusal taramalı voltametri   |
| Pt                            | : Platin tel   |
| RSD                           | : Göreceli standart sapma  |
| SAM                           | : Kendiliğinden oluşan tek tabaka  |
| TBATFB                        | : Tetrabütilamonyum tetrafloroborat  |

## 1. GİRİŞ

Geleneksel olarak bilim hakkındaki temel görüş, insanların bilimle ilgilenip ilgilenmemesine ya da bilime önem verip vermemesine bakmaksızın bilimin var olduğu esasına dayanmakta iken, bilimsel bilgi ile ilgili fikirler XX. yy'ın ilk yarısında bilim adamlarının çalışmalarıyla birlikte büyük oranda değişmiştir. Bu değişimle günümüzde bilim, bir insan aktivitesi olarak dikkate alınmaktadır. Buna göre bilim, kabul edilen bilimsel prensiplerden hareket ederek doğal ve tasarlanan olaylarla ilgili tahminler yapmak, bu tahminlere bağlı olarak yaşamı kolaylaştıracak olanakları araştırmak ve insanlığa sunmak için bilim adamları tarafından oluşturulmaktadır. Buna dayalı olarak gerek doğa bilimleri gerekse uygulamalı bilimler arasında, uygarlığı en derinden etkileyen bilim alanı içinde sayılabilen kimya, uzun yıllardır çeşitli gelişim evreleri geçirerek kavramları ve yöntemleri ile meteorolojiden kozmolojiye, psikolojiden paleontolojiye, felsefeden müziğe kadar geniş bir araştırma ve uygulama alanının sahibi olmuştur. Kimya, pek çok alt bilim dalına ayrılmasına rağmen kimyasal proseslerin bilimsel veya teknik amaçlar için kullanıldığı her yerde karşılaşılan sorulara yanıt bulabilmesinden dolayı analitik kimya, bilim uygulamaları açısından diğer alt bilim dallarına kıyasla daha önemli bir yer tutmaktadır. Bu durum analitik kimyanın çevremizde gördüğümüz birçok alanda nicel ve nitel ölçüm sonuçlarını değerlendirerek, yaşam kalitesini arttırmaya yönelik gelişmelere açık, ekonomik gelişmelere de cevap verebilen bir bilim haline gelmesini sağlamaktadır (Skoog, 2004).

Yaşamın her anında bilim ve teknoloji karşılıklı etkileşim içerisindeyler. Bu nedenle bilimdeki gelişmeler teknolojiye gelişmeyi, teknolojiye gelişmeler de bilimsel gelişmeyi etkilemektedir. Aynı zamanda teknolojiye gelişmeler endüstri, malzeme bilimi, tıp ve fen bilimlerinin tüm alanlarında araştırma ve uygulamalarıyla yer alan Analitik Kimyaya ait tayin ve kontrol yöntemlerinin gelişimine de yön vermektedir. Dolayısıyla artan nüfusun taleplerini karşılamaya çalışan teknolojik gelişmelerin neden olduğu sağlık ve de çevre sorunlarının ekonomik ve etik değerlere uygun araştırılması günümüzde ön plana çıkmıştır (German ve ark., 2010; German ve ark., 2011; Öztekin ve ark., 2010a; Öztekin ve ark., 2010b; Öztekin ve ark., 2011a). Günümüzde, dünyada en çok şaşırtan, en hızlı gelişen ve liderliğe oynayan ülkelerin bir statü sembolü olarak kabul ettiği nanoteknoloji, pek çok şeyin imkânsızlığını ortadan kaldırmakta ve ülkeler arası rekabet gücünü artırmaktadır. Nanoteknoloji çağında bilim ve teknolojiye gelişmelere bağlı olarak sanayinin geldiği düzey, bir yandan toplumun

gereksinimini karşılayacak çok büyük ölçekli üretim, öte yandan yüksek kaliteli, gittikçe küçülen, nanometrik boyutlarda ileri teknoloji ürünleri ile hücre altı moleküler düzeyde işlemleri yapma, bunları teknolojiye aktarma noktasına ulaşmış ve elde edilen sonuçlar nanometre boyutlarında malzemelerin teknolojiye ne kadar büyük olanaklar kazandırabileceğini göstermiştir. Son yıllarda bilim adamlarının nanoteknikleri kullanmaya başlamasıyla katı yüzeylerde filmlerin oluşturulması ve bu yüzeylerin moleküler elektronikten analitik uygulamalara kadar kullanımının sağlanması en yaygın konular arasında yerini almıştır. Bunun sonucu olarak bu gelişmeler, kısıtlı olan elektrot malzemelerinin modifikasyonları sonucu çeşitli amaçlar doğrultusunda kullanılmasına olanak sağlamıştır (Öztekin ve ark., 2011b; Öztekin ve ark., 2011c). Bu gelişime ayak uydurabilmek amacıyla elektrokimyacıların modifiye yüzeylere artan ilgisi sonucu çeşitli modifikasyon tekniklerinin geliştirilmesi mümkün olmuş ve bu alanda pek çok çalışma literatürler aracılığıyla bilim insanlarına ulaşmıştır. Ancak birçok çalışmada yüzeylerin modifiye edilmesine ve modifiye yüzeylerin özelliklerinin araştırılmasına dair incelemeler yapılmış olmasına rağmen bu yüzeylerin uygulama alanlarının araştırıldığı çalışma sayısının çok fazla olmadığı tespit edilmiştir. Bütün bu gelişmeler, yöntemler ve literatürlerdeki eksiklikler dikkate alınarak özellikle tıp alanında uygulamalara sahip olan 1-Aminoindan maddesinin elektrokimyasal bir teknikle camı karbon elektrot yüzeyinde birikmesi sağlanmış, modifiye yüzey yalın yüzey ile karşılaştırılmalı olarak karakterize edilmiş ve hazırlanan yüzeye ait sensör uygulamaları yapılmıştır.

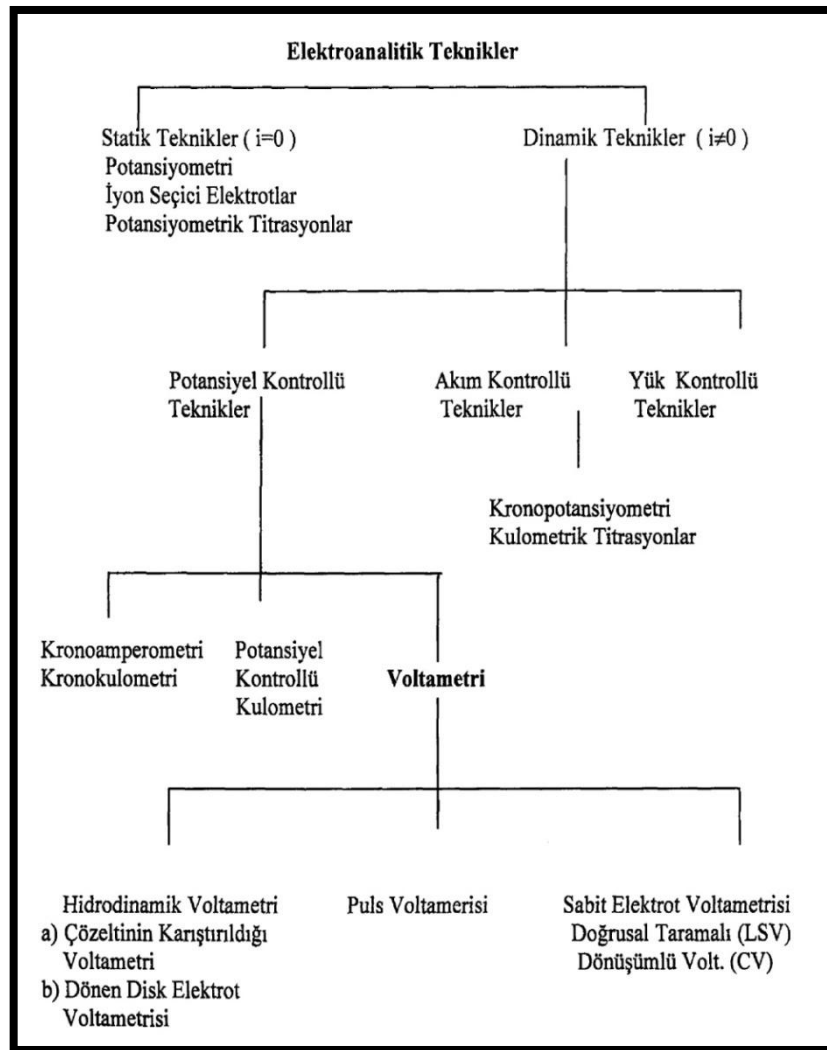
### **1.1.Elektrokimya**

Günümüzde bilim ve teknolojinin yeni alanlarının geliştirilmesinde rol oynayan elektrokimya uzun bir geçmişe sahip olup Volta'nın yaklaşık 200 yıl önce elektrik pilini keşfi ile başlar. Elektrokimyada piller, kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren düzeneklerdir ve günlük hayatımızda çok çeşitli amaçlar için elektrik enerjisi kaynağı olarak kullanılmaktadırlar. Ayrıca Elektrokimya bazı metallerin saf eldesinde veya yüzeylerinin başka bir metalle kaplanmasında da tercih edilmekte ve elektrik enerjisinin kimyasal enerjiye dönüştürüldüğü bu işlemler elektroliz olarak tanımlanmaktadır (Izutsu, 2002).

Elektrokimyasal tekniklerin diğer analitik tekniklere kıyasla ucuz olması, seçici olması, çok az numune ile çalışılabilmesi, alt tayin sınırının düşük olması (LOD), doğrusallık aralığının geniş olması ve çok farklı elektrotlarla çalışılabilmesi gibi bazı

avantajları vardır. Belirtilen bu üstünlüklerinden dolayı elektroanalitik teknikler; kalitatif ve kantitatif analizlerin gerçekleştirilmesi, standart indirgenme potansiyellerinin ve elektrot reaksiyonlarının mekanizmalarının belirlenmesi, adsorpsiyon olaylarının ve reaksiyonların kinetiklerinin incelenmesi ve denge sabitlerinin hesaplanması gibi pek çok alanda uygulamalara sahiptir (Öztekin, 2008).

Elektrokimyasal teknikler; var olan bir çözelti sistemine elektriksel bir etki uygulanması sonucu, sistemin verdiği cevabın ölçülmesi temeline dayanır. Elektrokimyasal tekniklerin sınıflandırılması çeşitli şekillerde yapılabilir. En yaygın sınıflandırma; net akımın sıfır olduğu denge durumundaki statik metotlar ve denge durumunda net akımın gözlemlendiği dinamik metotlar olmak üzere yapılan sınıflandırma şeklindedir. Sınıflandırılan tekniklerin büyük bir kısmı akımın ve potansiyelin kontrol edilebildiği tekniklerdir. Bu şekilde yapılan sınıflandırma şematik olarak Şekil 1.1.'de verilmiştir.



Şekil 1.1. Elektroanalitik Tekniklerin Sınıflandırılması

Elektroanalitik teknikler, hücre potansiyel değişimini temel alan *potansiyometri tekniği* ve uygulanan anodik veya katodik potansiyelle, akım değişimini inceleyen *voltametri tekniği* olmak üzere temelde iki alt tekniği kapsamaktadır.

## 1.2.Voltametri

Voltametri tekniği, Çekoslovak kimyacı Jaroslav Heyrovsky tarafından XX. yy'ın ilk yarısında voltametrinin özel bir tipi olan polarografi tekniği temel alınarak geliştirilmiştir. Bu buluş kendisine 1959 yılında Kimya Nobel Ödülünü kazandırmıştır.

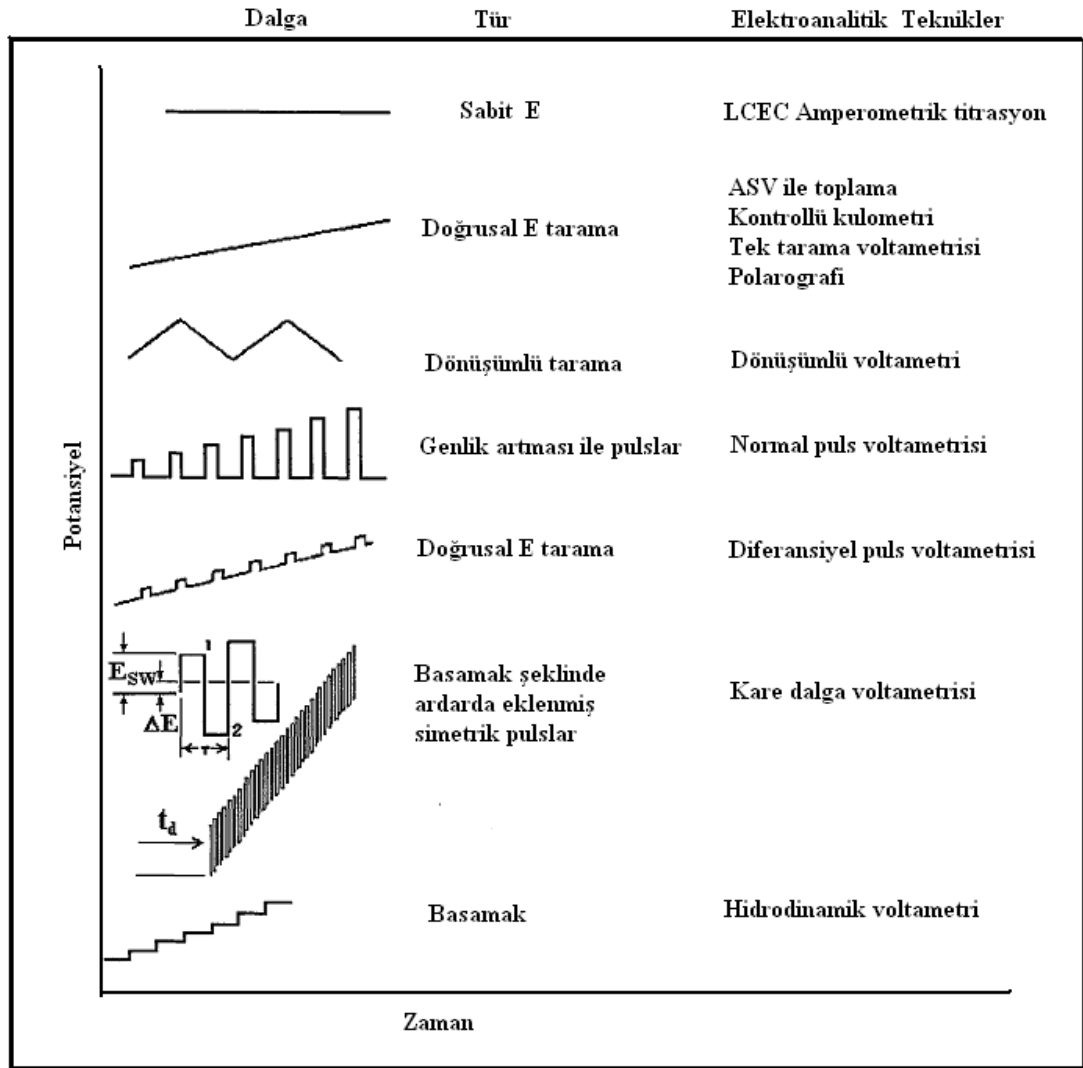
Voltametri, elektrot potansiyelinin değiştirilmesi sonucu elektrolitik hücreden geçen akımın değişimine dayanan elektroanalitik metotların genel adıdır. Bu nedenle, bir indikatör ya da çalışma elektrodunun polarize olduğu şartlar altında akımın, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak ölçülmesinden faydalanarak, analit hakkında bilgi edinilmesine yardımcı olmaktadır (Skoog, 2004).

Günümüzde voltametrik ve polarografik teknikler; çeşitli ortamlarda meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme işlemlerinin incelenmesi, yüzeydeki adsorpsiyon işlemlerinin araştırılması ve kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrot yüzeylerinde cerayan eden elektron aktarım mekanizmalarının aydınlatılması gibi analitik olmayan amaçlar için oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra eczacılık alanında ve klinik çalışmalarda da; düşük konsantrasyonlarda farmasötik analizlerin yapılabilmesi, numunelerin kolayca ve çok kısa sürede hazırlanabilmesi, analiz süresinin kısa olması, ortamda bulunan katkı maddelerinin veya safsızlıkların analiz sonucunu etkilememesi, bu tekniklerin ürün kalite kontrolünde kullanılabilmesi sebebiyle sıklıkla tercih edilmektedir (D'Orazio, 2011; Li ve ark., 2011; Woertz ve ark., 2011; Yang ve ark., 2011).

Amaca uygun elektrotlar içeren bir elektrokimyasal hücrenin kullanıldığı voltametri tekniğinde, çalışma elektrodunun potansiyeli, sistematik olarak değiştirilirken akım ölçülmekte, zamanla değişen potansiyel sonucu elde edilen potansiyel-zaman fonksiyonlarına uyarma sinyali adı verilmektedir. Doğrusal taramalı, diferansiyel puls, kare dalga ve üçgen şeklindeki uyarma sinyalleri voltametride en çok kullanılan uyarma sinyalleri olup tekniğin temelini teşkil eden karakteristik akım cevaplarını oluşturmaktadır.

Uyarma sinyallerinin en basiti çalışma elektrodunun potansiyelinin zamanla doğrusal olarak değiştiği doğrusal taramadır. Doğrusal taramaya örnek olarak

polarografi ve de hidrodinamik voltametri teknikleri verilebilir. Kare dalga voltametrisi ve diferansiyel puls voltametri tekniklerinde uyarma sinyali puls tipidir. Voltametri çalışmalarında sıklıkla kullanılan ve uygulanan potansiyele karşı akımın değişiminin incelendiği dönüşümlü voltametri tekniğine ait uyarma sinyali ise üçgen şeklinde olup dalga iki potansiyel değeri arasında devretmektedir. Çalışma elektroduna uygulanan potansiyelin ani olarak değiştirilmesi ile durgun ortamda akım-zaman ilişkisinin incelenmesine dayanan tekniğe kronoamperometri tekniği adı verilmektedir. Kronokulometri tekniğinde ise, elektrot yüzeyindeki yük miktarı ile zaman ilişkisi incelenmektedir. Elde edilen akım zamana karşı grafiğe geçirildiğinde oluşan eğrinin altında kalan alanın integrali alınır, elektrot yüzeyindeki toplam yük miktarı hesaplanabilmektedir. Voltametride en çok kullanılan uyarma sinyallerinin dalga şekli, Şekil 1.2.'de verilmiştir (Öztek, 2008; Skoog, 2004).



Şekil 1.2. Uyarma Sinyalleri

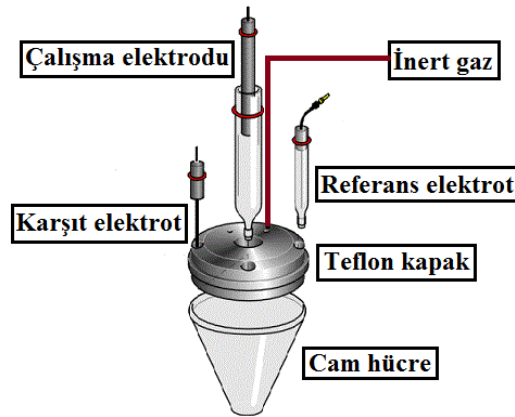
Voltametri tekniğinde potansiyelin uygulanması sonucu oluşan kimyasal değişime bağlı olarak hücreden geçen akımın ölçülmesiyle elde edilen akım-potansiyel eğrisine *voltamogram* adı verilir. Genellikle elektrokimyasal hücreler üç elektrottan oluşmaktadır. Bu elektrotlardan biri potansiyeli zamanla doğrusal olarak değişen ve üzerinde incelenen elektrokimyasal olayın gerçekleştiği çalışma elektrodudur. Çalışma elektrodu üzerinde maddelerin indirgenmesinden dolayı oluşan akıma *katodik akım*, yükseltgenmesinden dolayı oluşan akıma *anodik akım* denir. Çalışma elektrotları kullanım amacına bağlı olarak soy veya soy olmayan metallerden seçilebilir. Bu doğrultuda seçilen bir çalışma elektrodu iletken ve çalışılan potansiyel aralığında inert olmalıdır. Ayrıca negatif potansiyel sınırı yüksek olmalı, istenilen geometrik şekil kolaylıkla verilebilir ve kolay işlenebilir olma özelliğini taşımalıdır. Genellikle Teflon ya da Kel-F gibi içine bir bağlantı teli yerleştirilmiş olan inert bir malzemeden yapılmış çubuğa preslenerek tutturulmuş olan küçük, düz iletken disklerdir. Bu iletken malzeme platin ya da altın gibi inert bir metal; grafit ya da camsı karbon; kalay oksit ya da indiyum oksit gibi bir yarı iletken veya bir civa filmi ile kaplanmış bir metal olabilir. Voltametride en çok tercih edilen çalışma elektrotları camsı karbon, platin, altın, asılı civa damla ve civa film elektrotlarıdır. Elektrokimyasal hücrede kullanılan ikinci elektrot referans elektrottur. Referans elektrotların en önemli özelliği, potansiyelinin deney süresince sabit kalmasıdır. Böylece potansiyeli akım, zaman ve diğer parametrelerdeki değişimlerden minumum ölçüde etkilenerek, pil hücresinde potansiyeli ölçülen elektrotlara karşı bir karşılaştırma görevi görür. İdeal bir referans elektrot tersinir olmalı ve Nernst eşitliğine uymalı, potansiyeli zamanla değişmemeli, az miktarda akım geçmesi ile potansiyelinde değişme olmamalı ve potansiyeli sıcaklık değişiminden fazla etkilenmemelidir. Genellikle referans elektrot olarak  $Ag/Ag^+$ ,  $Ag/AgCl/KCl_{doy}$ , standart hidrojen elektrodu ve doygun kalomel elektrot tercih edilmektedir. Üçüncü elektrot ise elektriğin kaynağından hücredeki çalışma elektroduna aktarılmasını, böylece elektronlar için kaynak veya havuz oluşturarak pilden akımın geçmesini sağlayan ancak ölçülen potansiyelin büyüklüğünün tayininde rol oynamayan karşıt elektrottur. Çoğunlukla potansiyeli ölçülmeyen ve bilinmeyen bu elektrodun yapımında genellikle soy metaller tercih edilmektedir (Skoog, 2004).

Bunun yanı sıra elektrokimyasal hücreler bir çalışma elektrodu ile referans elektrottan oluşan iki elektrotlu sistemler de olabilmektedir. Referans elektrot uygun yapılmışsa potansiyeli, çözeltilen akım geçişiyle değişmez. Ancak bazı durumlarda



çalışma elektrodunun potansiyeli özellikle çözelti direncinden dolayı değişmektedir. Bu nedenle direnci düşük çözeltinin kullanılmaması veya elektrodun birbirine çok yakın yerleştirilmesi gerekmektedir. Bu tür problemlerin ortadan kaldırılması amacıyla çalışma elektrodu ve referans elektrodun yerleştirilmelerinin oldukça esnek olduğu, akımın referans elektrot üzerinden geçmediği, çalışma elektrodu ile referans elektrot arasında ek bir devreyle potansiyelin kontrol edildiği, çalışma elektrodu ile karşıt elektrot arasındaki hücre akımının ölçüldüğü üç elektrotlu hücreler geliştirilmiştir.

Elektrokimyasal analizlerde kullanılan hücreler genel olarak 5-50 mL çözelti ile çalışabilecek şekilde farklı hacimlerde, hücre yüzeyinde adsorpsiyon yapmayan bir camdan yapılmaktadır. Teflondan yapılmış kapağın özel tasarımı sonucu elektrotların hücreye yerleştirilmesi ve gerektiği takdirde sistemden inert gazın geçirilmesi mümkün olabilmektedir. Sıcaklık kontrolü gerektiren analizlerde hücrenin dış kısmında suyun dolaşmasına izin veren özel hücreler kullanılmaktadır. Basit bir elektrokimyasal sisteme ait hücrenin şematik gösterimi Şekil 1.3.'te verilmiştir.



**Şekil 1.3.** Elektrokimyasal sisteme ait hücrenin şematik gösterimi

Elektrokimyasal analizlerde elektrolit olarak çok basit bir sulu çözücü, tuz karışımlarının çözeltisi, bir pasta veya bir katı hatta bir gaz dahi kullanılabilir. Genel olarak bir elektrolitte temel olan çözücünün varlığı olsa da destek elektrolit, tampon çözelti ve gerekli olan ek maddeler gibi bir kaç bileşen de bulunmakta ve bu bileşenlerin her biri analiz sonucunu etkilemektedir. Çözücülerde aranan en önemli özellik yüksek dielektrik sabitine ( $\geq 10$ ) sahip olmasıdır. En çok kullanılan çözücüler ve dielektrik sabitleri Tablo 1.1.'de verilmiştir. Elektrokimyasal analizlerde Tablo 1.1.'de verilen çözücüler dışında polaritesi daha düşük çözücüler de kullanılmaktadır. Sulu ortamda çeşitli tuzlar, asitler ve bazlar; susuz ortamda ise erimiş tuzlar, alkoller, organik

ve inorganik asitler çözücü olarak tercih edilmektedir. Susuz ortamda kullanılan çözücülerin çözücülük açısından sulu veya karışık çözücülere göre avantaj getirmedikleri halde kullanılmalarının nedeni; bu çözücülerdeki reaksiyon mekanizmalarının sudakinden çok farklı ve istenilen mekanizmada olması ve bunun yanı sıra bazı elektrokimyasal türlerin sadece bu tür çözücülerde çözünebilmesidir. Buna karşılık, susuz ortam çözücülerinin saflaştırılması, suyun saflaştırılması işlemlerine kıyasla çok daha zordur. Ayrıca atmosferdeki su ve oksijenle reaksiyon vermeleri veya bozunma gibi olumsuzlukları da söz konusudur.

**Çizelge 1.1.** Bazı çözücülerin dielektrik sabitleri

| <b>Çözücü</b>    | <b>Dielektrik sabiti</b> |
|------------------|--------------------------|
| Su               | 80,0                     |
| Dimetilformamid  | 36,7                     |
| Dimetilsülfoksit | 46,7                     |
| Asetonitril      | 37,5                     |

Elektrokimyasal analizlerde çözücü ortamında iletkenliği ve elektroaktif maddenin elektrot yüzeyine yalnızca difüzyonla taşınmasını sağlamak için destek elektrolit kullanılmaktadır. Bazı uygulamalarda ortamın pH'ını ayarlayan bir tampon ya da ortamda bazı iyonları kompleksleştiren bir ligand görevini de üstlenmektedir.

Normal şartlarda havayla dengede olan bir çözeltide çözünmüş olarak bulunan elektroaktif oksijen molekülünün konsantrasyonu 0,2 mM'dır. Bu konsantrasyondaki oksijen molekülünün hem asidik hem de bazik ortamda kaydedilen voltamogramlarında iki ayrı indirgenme reaksiyonuna tekabül eden oldukça belirgin pikler gözlemlenmektedir. İlgili reaksiyonlar aşağıda Eşitlik 1.1.-1.4'de verilmiştir.

Asidik ortamda



Nötral veya bazik ortamda



Geniş bir aralıkta indirgenme dalgaları vermesi ve güçlü bir yükseltgen olarak davranması nedeniyle oksijen molekülü elektrokimyasal çalışmalarda bazı sorunlara

neden olmaktadır. Bunlar: (1) indirgenme nedeniyle ek bir faradaik akım oluşturarak artık akımı yükseltmesi, (2) indirgenme dalgaları geniş bir potansiyel aralığını kapsadığı için analite ait dalgalarla örtüşmesi sonucu girişim etkisi yapması, (3) bazı analitleri yükseltgemesi ve (4) oksijenin indirgenme ürünlerinin incelenen elektrokimyasal analize ait süreci etkilemesidir. Bütün bunlara bağlı olarak elektrokimyasal analizde oksijen molekülünün indirgenmesinin analiz sonuçlarını etkilemesinin istenmediği durumlarda inert bir gaz analiz öncesinde çözücü ortamına, analiz esnasında ise çözücü atmosferine uygulanmalıdır.

Elektrokimyasal analizlerde maddenin elektrot yüzeyine aktarımı elektriksel göç (migrasyon), difüzyon ve karıştırma (konveksiyon) olmak üzere üç şekilde gerçekleşmektedir. Elektrokimyasal hücredeki katot ile anot arasındaki potansiyel farkı elektriksel bir alan oluşturmaktadır. Bu alanın etkisiyle iyonların ters yüklü elektrotlara doğru hareket etme eğilimi içine girmesi sonucu madde aktarımı gerçekleşmekte ve meydana gelen bu olaya *elektriksel göç* adı verilmektedir. Çoğu elektrokimyasal yöntemde analit türün göçü istenmemekte ve destek elektrolit kullanarak, göç azaltılabilmektedir. İyonların elektriksel alandaki hareket hızları, iyonun yüküne ve büyüklüğüne ve çalışılan ortamdaki yönlenme biçimine bağlıdır. Deneysel koşullara bağlı olarak bu olaylardan birisi veya bir kaçısı kütle aktarımına katkıda bulunabilmektedir.

Hücredeki elektrotta tüketilen elektroaktif maddenin ara yüzeyde azalan derişimini arttırmak üzere, çözeltiden madde aktarımı sonucu meydana gelen olaya *difüzyon* adı verilmektedir. Difüzyonla kütle aktarımının hızı, ara yüzeyle çözeltinin iç kesimleri arasındaki derişim farkına ve elektroaktif madde ile çözücünün türlerine bağlıdır. Her maddeye özgü difüzyon hızını belirten bir difüzyon katsayısı ( $D$ ) vardır.

Maddelerin bir elektroda veya elektrottan aktarımı mekanik yollarla da olabilmektedir. İyonların veya moleküllerin karıştırma, sarsma veya sıcaklık değişimi nedeniyle bir çözeltide mekanik taşınması olayına *konveksiyon* denir. Karıştırma veya sarsma gibi olaylarla meydana getirilen zorlamalı konveksiyon, elektrot yüzeyindeki difüzyon tabakasının kalınlığının azalmasına, sıcaklık ve yoğunluk farkından kaynaklanan doğal konveksiyon ise elektroda doğru veya elektrottan dışarıya moleküllerin taşınmasına sebep olmaktadır (Öztekin, 2008).

### 1.2.1. Dönüşümlü voltametri (CV)

İletken bir maddeyi içeren durgun bir çözeltideki çalışma elektroduna zamanla doğrusal olarak artan bir potansiyel uygulandığında akım–potansiyel eğrisinin bir pik şeklinde çıktığı görülür. Bu uygulamada potansiyel taraması ileri yönde belli bir potansiyel değerine ulaştıktan sonra yine doğrusal olarak azalacak biçimde ters çevrilmesi durumunda uygulanan tekniğe *dönüşümlü voltametri* denir. Bir dönüşümlü voltamogramın önemli parametreleri, katodik pik potansiyeli ( $E_{pc}$ ), anodik pik potansiyeli ( $E_{pa}$ ), katodik pik akımı ( $i_{pc}$ ) ve anodik pik akımı ( $i_{pa}$ )’dır. Tersinir bir elektrot reaksiyonu için anodik ve katodik pik akımları mutlak değer olarak yaklaşık eşit, fakat zıt işaretlidir ve pik potansiyellerinin farkı  $0,0592/n$ ’dir. Burada  $n$ , yarı-reaksiyonda yer alan elektron sayısıdır.

Elektrot çözelti ara yüzeyinden akım iki tip işlemle iletilir. Birincisinde, elektrotlardan birinde yükseltgenme reaksiyonu olurken diğerinde indirgenme reaksiyonu olur, bu sırada elektronların doğrudan aktarımı ile akım iletilir. Bu tip işlemlere, bir elektrottaki kimyasal reaksiyon miktarının geçen akım ile orantılı olduğunu ifade eden Faraday yasalarına uygun olması nedeniyle, *faradaik işlemler* adı verilir, bu şekilde oluşan akımlara *faradaik akımlar* denir.

Bazı koşullarda bir hücre termodinamik veya kinetik nedenlerden dolayı, faradik işlemlerin elektrotlardan birinde veya her ikisinde de engellendiği bir potansiyel aralığı gösterecektir. Burada sürekli alternatif akımların iletimi hala mümkün olacaktır. Bu tür akımlarla, yük ilişkisini her yarı döngüde tersine dönüşü nedeniyle, önce negatif sonra pozitif iyonlar alternatif olarak elektrot yüzeyine çekileceklerdir. Elektrik enerjisi tüketilir ve bu iyonik hareketin ortaya çıkardığı sürtünme nedeniyle ısıya dönüştürülür. Böylece her elektrot yüzeyi, kapasitansı büyük olabilen ( $\text{cm}^2$  başına birkaç yüzden birkaç bin mikrofara kadar) bir kapasitörün bir tabakası gibi davranabilir. Kapasitif akım frekansla ve elektrot alanı ile artar; bu değişkenleri kontrol ederek bir hücredeki tüm alternatif akımı bu faradaik olmayan işlemle elektrot ara yüzeyinden taşıyacak şekilde koşulları düzenlemek mümkündür (Skoog, 2004).

Dönüşümlü voltametri tekniğinin bir araç olarak başlıca kullanım alanı, çeşitli şartlar altında elektrokimyasal işlemler hakkında kantitatif bilgiler sağlayan temel ve teşhise ait çalışmalardır. Bunun yanı sıra, yüzeylerin çeşitli amaçlar doğrultusunda modifiye edilmesinde, elektrot reaksiyonlarının kinetiklerinin ve mekanizmalarının,

ayrıca elektrot yüzeyindeki adsorpsiyon olaylarının incelenmesinde, çeşitli fizikokimyasal sabitlerin bulunmasında ve kompleks yapılarının belirlenmesinde de kullanılmaktadır (Hezared ve ark., 2012; Latus ve ark.; 2011; Öztekin ve ark., 2011a). Dönüşümlü voltametri tekniğinin, nicel amaçla kullanımı yaygın olmamasına rağmen elektrokimyasal reaksiyonlar hakkında nitel bilgi edinilmesinde daha çok tercih edilen bir teknik olmasının nedeni, redoks olaylarının termodinamiği, heterojen elektron-transfer reaksiyonlarının kinetiği ve takip eden kimyasal reaksiyonlar ve adsorpsiyon olaylarıyla ilgili güvenilir bilgileri hızlı bir şekilde sağlamasıdır. Elektroanalitik çalışmalarda genellikle ilk olarak uygulanan deneysel basamaktır. Özellikle, elektroaktif türlerin redoks potansiyellerinin yerinin hızlı bir şekilde belirlenmesini ve ortamın redoks reaksiyonuna etkisinin değerlendirilmesini sağlar (Wang, 2000).

Bir reaksiyonun tersinir ya da tersinmez olma durumunun belirlenmesinde, dönüşümlü voltametri tekniğinden faydalanılır. Bir dönüşümlü voltamogram, aşağıdaki parametre değerlerini sağlıyorsa tersinirdir:

- Bütün tarama hızlarında ve 25°C’de, katodik ve anodik pik potansiyelleri arasındaki fark ( $\Delta E_p$ )  $59/n$  mV olmalıdır.
- Bütün tarama hızlarında pik akımları oranı 1 olmalıdır.
- Pik akımı fonksiyonu ( $I_p/v^{1/2}$ ), tarama hızından bağımsızdır.

Bir sistemin tersinir olması için yukarıdaki kriterlerin hepsinin geçerli olması gerekmektedir. Bir veya bir kaç özellik geçerli değilse sistem tersinir değildir. Kabul edilenden daha kompleks bir mekanizmaya sahiptir. Genellikle sistemler, özellikle organik sistemlerle ilgili olanlar, genişlemiş ve daha az belirgin dalgaların elde edilmesine sebep olacak şekilde tersinmez sistemlerdir. Elektron transferinin yavaş olduğu tersinmez sistemler için, piklerin boyutu tersinir sistemlere göre daha azdır ve pikler birbirinden farklıdır (Wang, 2000). Tersinir sistemlerde bütün potansiyellerde elektron aktarım hızı kütle aktarım hızından büyüktür ve Nernst eşitliği elektrot yüzeyinde geçerlidir. Tersinmez sistemlerde ise elektron aktarım hızı yeteri kadar büyük olmadığından Nernst eşitliği geçerli değildir. Bu durumda voltamogramın şekli tersinir durumdan farklıdır. Tersinmez durumlarda potansiyel tarama hızı çok düşük ise elektron aktarım hızı kütle aktarım hızından daha yüksektir ve sistem tersinir gibi gözlenebilir. Tarama hızı arttıkça kütle aktarım hızı artar ve elektron aktarım hızı ile aynı seviyeye gelir. Bu durum tarama hızı arttıkça anodik ve katodik pik

potansiyellerinin birbirinden uzaklaşması ile kendini belli eder. Tersinmez sistemlerde, tarama hızıyla pik potansiyelinde kayma olur. Tamamen tersinmez bir sistemde katodik bir pikin ters tarama piki (anodik pik) gözlenmemektedir. Anodik pikin gözlenmeyişi mutlaka elektron aktarım basamağının tersinmez olduğunu göstermez. Elektron aktarım basamağını takip eden çok hızlı bir kimyasal reaksiyonda; meydana gelen ürün hızlı bir şekilde başka bir maddeye dönüşeceği için ters taramada yükseltgenme piki gözlenmeyebilir. Tersinirlik, standart heterojen elektron transfer hız sabiti ( $k_s$ ) ve tarama hızına ( $v$ ) bağlıdır.  $k_s/v$  oranı Nernst derişimlerini sabit tutamayacak kadar küçükse, böyle elektrot prosesleri yarı tersinir olarak adlandırılır. Bir reaksiyonun yarı tersinir olduğunun belirlenmesinde de dönüşümlü voltametri tekniğinden faydalanılır. Yarı tersinir reaksiyonlarda akım difüzyon hızı ve elektron aktarım hızı ile birlikte kontrol edilir. Yarı-tersinir bir sistem için aşağıdaki kriterler geçerlidir:

- Pik akımı fonksiyonu ( $I_p/v^{1/2}$ ), tarama hızına bağımlı değildir.
- Pik akımları oranı yaklaşık 1 olmalıdır ( $\alpha_c = \alpha_a = 0,5$  ise)
- Katodik pik potansiyeli tarama hızı ile değişir. Genellikle bu değişim katodik ve anodik pik potansiyeli için tarama hızının artması ile negatif potansiyel değerlerine kayma yönündedir.
- Katodik ve anodik pik potansiyelleri arasındaki fark ( $\Delta E_p$ ) düşük tarama hızlarında  $59/n$  değerine yaklaşır, yüksek tarama hızlarında bu değerden daha büyüktür ve tarama hızı ile artar.
- Tarama hızı arttıkça pik genişlemesi olur.

Elektrokimyasal çalışmalarda, sonuçların değerlendirilmesi amacıyla Fick yasalarından türetilen eşitliklerden faydalanılabilmekte ve bu şekilde elektrokimyasal analizde elektrot yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonun difüzyon kontrollü mü yoksa adsorpsiyon kontrollü mü olduğu tespit edilebilmektedir. Bir elektrokimyasal çalışmada analit veya ürün elektrot yüzeyine adsorbe oluyorsa elektrot reaksiyonları bu durumdan farklı şekillerde etkilenebilir. Elektrokimyasal davranışları incelenen maddenin dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak alınan voltamogramlarından olayda bir adsorpsiyon olup olmadığı anlaşılabilir. Difüzyon pikinden önce veya sonra gözlenen bir pik olayda kuvvetli bir adsorpsiyonun varlığına işarettir. Adsorpsiyonun şiddetli olmaması halinde adsorpsiyon piki, difüzyon piki ile çakışacağından dolayı adsorpsiyon olup olmadığını anlamak için başka bir yönteme başvurulur. Bu yönteme göre, farklı

tarama hızlarında yapılan potansiyel taramasına ait voltamogramdan elde edilen  $\log I_p$  değerleri,  $\log v$ 'ye karşı grafiğe geçirilir. Ürün veya analit, elektrot yüzseyine adsorbe oluyorsa, voltamogramda pik akımı tarama hızının karekökü ile orantılı olarak değişmez ve  $\log I_p$ 'nin  $\log v$  ile değişiminin eğimi 0,5'den farklı olur.

### 1.2.2.Kronoamperometri (CA)

Kontrollü potansiyel tekniklerinden biri olan kronoamperometri, karıştırılmayan bir çözeltide, çalışma elektrodunun potansiyelini, faradaik bir reaksiyonun gerçekleşmediği bir potansiyelden elektroaktif türün elektrot yüzeyindeki derişiminin neredeyse sıfır olduğu potansiyele kadar basamaklandırmaya dayanmaktadır. Kronoamperometri tekniği ile gerçekleştirilen ölçüm sonucunda, zamanın bir fonksiyonu olarak akımın ölçüldüğü, akım-zaman grafikleri elde edilmektedir. Akımın zamanla değişimi Cottrell eşitliği (Eşitlik 1.5.) ile verilmektedir.

$$I = nFAD^{1/2}C_o/\pi^{1/2} t^{1/2} \quad \text{Eşitlik 1.5.}$$

Eşitlik 1.5.'de  $I$ ; ölçülen Faradaik akım,  $n$ ; elektron sayısı,  $F$ ; Faraday sabiti,  $C_o$ ; analit konsantrasyonu ve  $A$ ; elektrodun yüzey alanını ifade etmektedir. Cottrell eşitliğinde akım;  $t^{1/2}$  ile ters orantılı olarak değişmekte, bu eşitliğe göre akım,  $t^{1/2}$ 'ye göre grafiğe geçirildiği zaman orijinden geçen bir doğru elde edilmektedir. Bu grafik yardımıyla bir elektrokimyasal reaksiyonun difüzyon kontrollü olup olmadığı tespit edilebilmekte, iletken maddenin difüzyon katsayısı ve aktarılan elektron katsayısı bulunabilmektedir (Öztekin ve ark., 2011d; Seghir ve ark., 2011; Wang ve ark., 2011).

### 1.2.3.Kronokulometri (CC)

Kronokulometri de kronoamperometri gibi potansiyelin basamaklandırıldığı tekniklerden bir diğeridir (Suman ve ark., 2011; Tani ve ark., 2011; Shen ve ark., 2012). Çalışma elektroduna uygulanan potansiyelin zamana karşı grafiği kronoamperometride olduğu gibidir ve bu grafiğin integralinin alınmasıyla toplam yük bulunabilmektedir. Toplam yük ile zaman arasındaki ilişki için Eşitlik 1.6. kullanılmaktadır.

$$Q(t) = \frac{2nFAD_o^{1/2} C_o t^{1/2}}{\pi^{1/2}} \quad \text{Eşitlik 1.6.}$$

$Q-t^{1/2}$  grafiğinin eğiminden elektrot reaksiyonunda aktarılan elektron sayısı ve difüzyon katsayısı hesaplanabilmektedir.

Elektrot yüzeyine iletken madde adsorplanmış ise, elektrot yüzeyine adsorbe olmuş madde ve çift tabakada biriken yüklerinin de göz önüne alınması gerekmektedir. Böyle bir durumda Eşitlik 1.6.'daki toplam yük ile zaman arasındaki ilişki Eşitlik 1.7.'deki gibi yeniden düzenlenmelidir.

$$Q(t) = \frac{2n FAD_o^{1/2}C_o t^{1/2}}{\pi^{1/2}} + Q_d + nFA\Gamma_o \quad \text{Eşitlik 1.7.}$$

Eşitlik 1.6. ve 1.7.'de,  $Q(t)$ ; difüzyonla elektrot yüzeyine ulaştıktan sonra indirgenen maddenin yük miktarı,  $Q_d$ ; çift tabakada biriken yük miktarı,  $n$ ; aktarılan elektron sayısı,  $F$ ; Faraday sabiti,  $A$ ; elektrodun yüzey alanı,  $C_o$ ; analit konsantrasyonu,  $D_o$ ; difüzyon katsayısı,  $\Gamma_o$ ; elektrot yüzeyine adsorbe olmuş maddenin derişimini ifade etmektedir.

#### 1.2.4. Doğrusal taramalı voltametri (LSV)

İlk ve en basit voltametrik metotlar, çalışma elektrodunun potansiyelinin 2-5 mV/s'lik hızla arttırıldığı ya da azaltıldığı doğrusal taramalı metotlardır. Elektroaktif bir madde içeren ve karıştırılmayan çözeltide bir çalışma elektrodu ile referans elektrot arasında doğrusal olarak artan bir potansiyelin uygulandığı ve bu sırada geçen akımın ölçüldüğü tekniğe *taramalı voltametri* adı verilmektedir. Doğrusal taramalı voltametri tekniğinde potansiyel tarama hızı 0.01–1000 V/s arasında değiştirilebilen önemli bir deneysel değişkendir (Gu ve ark., 2012; Laborda ve ark., 2011; Molina ve ark., 2011).

#### 1.2.5. Puls teknikleri

1960'lı yıllarda, çok daha kullanışlı spektroskopik tekniklerin ortaya çıkmasıyla birlikte, doğrusal taramalı voltametri düşük tayin sınırı, yavaş olması ve zor kullanımına bağlı olarak analitik çalışmalarda önemini kaybetmiştir. Analitik metotlardaki bu açık, puls tekniklerinin gelişmesiyle büyük ölçüde aşılmıştır. İlerleyen zamanlarda elektrokimyasal hücreye uygulanan potansiyelin farklı dalga biçimleri ile uygulanması ve böylece yeni elektrotların geliştirilmesiyle puls tekniklerinin üstünlükleri ortaya konulmuştur. Günümüzde, yüksek duyarlılığı, kolaylığı ve seçiciliğinden dolayı, puls teknikleri, klasik yöntemlerin yerini almış, bu durum özellikle tıp, eczacılık, biyokimya ve çevre çalışmalarındaki geniş ve giderek artan uygulama alanlarıyla önem kazanmıştır.

Puls teknikleri içinde en önemlileri; diferansiyel puls ve kare dalga voltametri teknikleridir. Bunun yanı sıra normal puls voltametri tekniği de az da olsa kullanılan



puls teknikleri arasındadır. Normal puls voltametri tekniğinde pulsun sonunda zamanla genliği artan ve yaklaşık 40-60 s süreyle sınırlı olan pulslar uygulanmaktadır. Fakat pulslar arasındaki potansiyel daima başlangıç değerine geri dönmektedir. Damlayan civa elektrodunun yüzeyi damlama sürecinde değişmesine rağmen, pulslar daima damla sonunda uygulandığından sabit elektrot yüzeyi korunmuş olmaktadır. Akım ölçümü her puls süresinin sonuna doğru yapıldığından kapasitif akımın etkisi minimumdur. Ancak pulsun sonunda saptanan akım az da olsa sığasal bileşen içermektedir. Bu bileşenin ölçülen akımdaki etkisini daha da azaltmak ve seçiciliğini arttırmak için pulsun başında ve sonundaki akımları ölçüp, farklarını alma yoluna gidilmiştir. Bu tekniğe *diferansiyel puls voltametrisi* adı verilmektedir. Doğrusal bir potansiyel artışına göre ayarlanmış sabit büyüklükte pulsların, çalışma elektroduna belli bir süre uygulandığı, bu süreçte tam pulsun başladığı anda potansiyelde bir artış olmadan önce ve pulsun bitmesine yakın bir bölgede akımın ölçüldüğü bir teknik olan diferansiyel puls voltametri tekniği, organik ve anorganik türlerin eser miktarlarının tayininde sıklıkla tercih edilmektedir. Diferansiyel puls voltametri tekniği, normal puls voltametri tekniği ile karşılaştırıldığında her bir analitin analitik piklerinin birbirinden kolayca ayrılabilmesi sebebiyle tek bir voltamogramda pek çok analitin tayin edilmesini sağlaması ve diferansiyel akımla çalışılmasına bağlı olarak voltametrik bir pikin elde edilmesiyle analitik duyarlılığının artması şeklinde iki üstünlüğe sahiptir (Demirel, 2007). Bir diğer puls tekniği olan kare dalga voltametri tekniği, son derece hızlı ve duyarlı olma üstünlüğüne bağlı olarak diferansiyel puls voltametri tekniğinden daha çok tercih edilmektedir. Bunun yanı sıra kare dalga yoluyla toplam akıma kapasitif katkıların minimuma indirilmiş olması ve buna bağlı olarak tarama hızının etkin bir şekilde arttırılabilmesiyle 1 V/s'lik tarama hızına kolaylıkla ulaşılabilmesi bu tekniğin bir diğer üstünlüğüdür. Kare dalga voltametri tekniğinde çalışma elektroduna uygulanan potansiyel, büyük genişlikli bir diferansiyel teknik olmasını sağlayan simetrik kare dalgalar şeklindedir. Etkin tarama hızı kare dalganın frekansı ve basamak yüksekliği değiştirilerek belirlenmekte ve böylece voltamogramın tamamı 10 ms'den daha az sürede kaydedilebilmektedir. Her bir kare dalga dönüşümü için bir ileri yöndeki pulsun sonunda ve bir de ters yöndeki pulsun sonunda olmak üzere akım iki kez ölçülmektedir (Laborda ve ark., 2011; Wang ve ark., 2012; Zhong ve ark., 2012).

### 1.2.6. Sıyırma voltametrisi

Eser elementlerin tayininde duyarlı metotlara duyulan ihtiyacı karşılamak amacıyla son 20 yılda sıyırma teknikleri geliştirilmiştir. Karışım analizlerine uygulanabilirliği, cihazların ucuzluğu ve ölçüm kolaylığı sebebiyle araştırmacıların dikkatleri bu voltametri tekniği üzerine yoğunlaşmıştır. Sıyırma voltametrisi tekniği uygulanarak analizi yapılacak madde seyreltik çözeltisinden indirgenme veya yükseltgenme suretiyle alınarak elektrot yüzeyinde biriktirilmektedir. Bu basamakta yapılan işlem elektrokimyasal ön deriştirme işlemi adı verilmektedir. Daha sonra elektroda anodik veya katodik yönde potansiyel taraması uygulanmakta ve bu tarama esnasında elektrot yüzeyinde yoğunlaşmış madde indirgenmesi veya yükseltgenmesi sonucu elektrot yüzeyinden sıyrılarak tekrar çözeltiye geçmektedir. Bu metodun sıyırma voltametrisi olarak tanımlanmasının sebebi son basamakta meydana gelen maddenin sıyrılarak tekrar çözeltiye geçmesidir. Bu esnada oluşan akım ölçülerek madde miktarı tayin edilebilmektedir. Anodik sıyırma tekniğinde, biriktirme basamağı sırasında elektrot bir katot olarak; analitin ilk haline tekrar yükseltgendiği sıyırma basamağında, bir anot olarak davranırken katodik sıyırma yönteminde ise sırasıyla anot ve katot gibi davranmaktadır. Bir diğer sıyırma voltametri tekniği olan adsorptif sıyırma voltametri tekniğinin diğer iki sıyırma tekniğine kıyasla iki önemli üstünlüğü; metalin herhangi bir değerliğinin toplanabilir olması ve analitin elektrot yüzeyinde monomoleküler olarak toplanabilmesidir (Lo ve ark., 2012; Osipova ve ark., 2000; Xu ve ark., 2008).

### 1.2.7. Polarografi

Polarografi tekniği, analitik kimyada indirgenebilen ya da yükseltgenebilen maddelerin çözömlenmesinde kullanılan elektrokimyasal bir tekniktir. Voltametrinin ilk ve hala önemli bir dalı olan polarografi, diğer voltametri tekniklerinden konveksiyonun önlenmiş olması ve çalışma elektrodu olarak damlayan cıva elektrodun kullanılması bakımından ayrılmaktadır. Bu farklılıklara bağılı olarak polarografik sınır akımları hem difüzyon hem konveksiyon yerine sadece difüzyon ile kontrol edilmekte, konveksiyon olmamasından dolayı polarografik sınır akımları, hidrodinamik sınır akımlarından genellikle bir veya birkaç mertebe daha küçük olmaktadır. Damlayan cıva elektrodu içeren bir hücredeki akım damlama hızının frekansına karşılık gelen periyodik iniş ve çıkışlar göstermektedir (Gökçe, 2004).

Maddelerin indirgenmesi veya yükseltgenmesi sonucunda çalışma elektrodu üzerinde akım meydana gelmektedir. Yükseltgenmeden dolayı oluşan akıma *anodik akım*, indirgenmeden dolayı oluşan akıma *katodik akım*, belli bir potansiyelden sonra akımın sabit kaldığı bir plato bölgesine ulaşılması sonucu ölçülen akıma *sınır akımı* ve reaksiyon gerçekleşmeden önce elektrot üzerinde küçük de olsa gözlenen akıma ise *artık akım* adı verilmektedir. Polarografide artık akımlar elektroaktif bir türün bulunmadığı zaman gözlenen küçük yükleme akımıdır. Bu akımın iki sebebi vardır. Bunlardan ilki, hemen hemen bütün tanık çözeltilerde bulunan eser miktardaki safsızlıkların indirgenmesidir. Az miktarda çözünmüş oksijen, damıtık sudan gelen ağır metal iyonları ve destek elektrolit olarak kullanılan tuzdaki safsızlıklar bu safsızlıklar arasında sayılabilmektedir. İkinci sebebi ise, civa damlacıklarının çözeltilere göre yüklü olmasına sebep olan elektronların akışından kaynaklanan *yükleme akımı*dir. Bu akım negatif veya pozitif olabilir.

Artık akım ile sınır akımı arasındaki yükseklik dalga yüksekliğidir. İletken maddenin derişimi ile dalga yüksekliği doğrusal olarak artmaktadır. Buna bağlı olarak polarografi tekniği kantitatif analizlerde kullanılabilmektedir. Bunun yanı sıra, standart hücre potansiyeliyle ilişkili ancak madde derişiminden bağımsız bir potansiyel değeri olan ve akımın sınır akımı değerinin yarısına eşit olduğu potansiyel değerine tekabül eden yarı dalga potansiyelinin ( $E_{1/2}$ ) her madde için karakteristik olmasına bağlı olarak polarografi tekniği aynı zamanda kalitatif analizlerde de kullanılabilmektedir. Polarografi tekniğinde difüzyon kontrollü sınır akımından başka kinetik ve adsorpsiyon kontrollü akımlar da mevcuttur. Kinetik akım, iletken maddenin bir kimyasal reaksiyonu sonucu oluşmaktadır. İletken maddenin derişimi, kimyasal reaksiyonun hızı ile kontrol edildiği için bu akıma *kinetik akım* denmektedir. Elektrot yüzeyine iletken maddenin, ürünün veya ortamda bulunan diğer maddelerin adsorpsiyonu gibi faktörlerle de bazen akım kontrol edilebilmektedir. Bu akıma da *adsorpsiyon akımı* adı verilmektedir (Baş ve ark., 2010).

### 1.3. Yüzey Modifikasyon

Son yıllarda yüzey kimyası, çok çeşitli amaçlarla kullanılan yüzeylerin elde edilmesi açısından önemi giderek artan bir araştırma alanı haline gelmiştir. Ancak bu konuda elektrot malzemelerinin kullanım alanlarının ve amaçlarının genişliğine kıyasla sınırlı miktarda olması bir sorunmuş gibi görülürken, mevcut yüzeylerin modifiye edilerek yeni elektrotlar elde edilmesi sorunu ortadan kaldırmakla birlikte yüzey

modifikasyon teknikleri ve modifiye yüzeylerin hazırlanması ile ilgili çalışmaların ve de uygulamaların son yılların oldukça popüler konularından biri olmasına neden olmuştur (Kullapere ve ark., 2010; Morita ve ark., 2004; Niu ve ark., 2007). Yüzeylerin modifiye edilmesi sonucu sınırlı miktardaki elektrot materyallerinin çeşitliliğinin artırılmasının yanı sıra elektrot yüzeyindeki elektron aktarım hızları değiştirilebilmekte, elektrokatalitik özelliği yüksek, belirli bir türe duyarlı yüzeyler elde edilebilmekte, materyalin korozyon ve dış etkenlere karşı dayanıklılığı artırılabilen ve elektron aktarım mekanizmaları açıklanabilmektedir. Yüzey modifikasyonunda temel amaç, substratın özelliklerinden tamamen farklı özelliklerde yüzeyler elde etmektir. Bu amaçla, reaktif doğrudan substrat yüzeyine ya da daha önce modifiye edilmiş bir yüzeye de bağlanabilmektedir (Öztekin ve ark., 2010c; Öztekin ve ark., 2011a; Öztekin ve ark., 2011e; Öztekin ve ark., 2011f; Öztekin ve ark., 2011g). Farklı tekniklerin uygulanması ile çeşitli şekillerde hazırlanmış modifiye yüzeyler katalitik, analitik ve biyoteknolojik uygulamalarda kullanılabilmektedir (Demirel, 2007; Duran, 2009; Muhammet, 2008; Öztürk, 2008).

### 1.3.1. Yüzey modifikasyon teknikleri

Yüzey modifikasyonunda kullanılan maddeler organik ya da inorganik olabilir. Organik madde olarak genellikle polimerler ve ligandlar kullanılmasına karşılık, inorganik madde olarak ligandlar, kompleksler ya da metal oksitleri tercih edilmektedir. Bu maddelerin kullanıldığı pek çok modifikasyon tekniği bulunmaktadır. Modifikasyon işleminde kullanılacak maddenin ve de tekniğin doğru seçimi amaçlanan yüzeyin eldesi açısından önemlidir. Bu tekniklerin birbirlerine kıyasla avantajları ve de dezavantajları bulunmaktadır. Yeni yüzeylerin hazırlanması; genellikle diazonyum tuzu indirgenmesi, amin oksidasyon, alkol oksidasyon, kendiliğinden tek tabaka oluşumu (SAM) ve langmuir-blodgett (LB) film oluşumu gibi modifikasyon tekniklerinin uygulanması sonucu mümkündür.

***Diazonyum tuzu indirgenmesi:*** XX. yy'ın ilk yıllarında Delamar ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmayla gündeme gelen diazonyum tuzu modifikasyonu günümüzde de üzerinde çalışılan ve modifiye elektrot eldesinin kolaylığı, kesin sonuç alınabilmesi ve elde edilen yüzeylerin oldukça kararlı olması nedeniyle yeni elektrot yüzeylerinin hazırlanması konusunda araştırmacılar tarafından sıklıkla tercih edilen ve hala gelişmekte olan bir modifikasyon tekniğidir (Civit ve ark., 2010; Delamar ve ark., 1992; Kullapere ve ark., 2009). Elektrokimyasal indirgenme sonucu yeni yüzeylerin

hazırlanmasında kullanmak üzere diazonyum tuzları iki farklı metotla sentezlenebilmektedir: (1) Bir aril aminin, tetrabütillamonyum tetrafloroborat ortamında sodyum nitrit yardımıyla katı diazonyum tuzu elde edilmekte ve elde edilen diazonyum tuzu susuz ortamda elektrokimyasal bir teknikle elektrot yüzeyine modifiye edilmektedir. (2) Sulu ortamda aril amin, HCl ortamında kısmen veya tamamen çözülmekte, sodyum nitrit yardımıyla diazolama reaksiyonu yapılmakta, böylece sulu ortamda çözünmüş diazonyum tuzu elde edilmektedir. Bu şekilde uygulanan ikinci teknikte modifikasyon doğrudan elde edilen çözeltiden yapılmaktadır (Adenier ve ark., 2006a; Adenier ve ark., 2006b; Morita ve ark., 2004). Diazonyum tuzunun elektrokimyasal indirgenmesiyle yüzeylerin modifiye edilmesine dair bazı detayların açıklanması zor olmasına rağmen, kararlı modifiye tabakalara neden olan tekniğin verimliliği ve de çok amaçlı kullanımlara açık olması çeşitli uygulamalarda yer almasına neden olmaktadır (Griveau ve ark., 2007; Pinson ve Podvorica, 2005; Üstündağ ve Solak, 2009). Hazırlanan bu yüzeyler doğrudan kullanılabileceği gibi, çeşitli ligandlarla elektrokimyasal yükseltgenmeye maruz bırakılarak da yeni yüzeylerin hazırlanmasıyla değerlendirilebilmektedirler.

**Amin oksidasyon:** Elektrokimyasal indirgenmenin yanı sıra elektrokimyasal yükseltgenme ile de yeni yüzeylerin hazırlanması mümkündür. Bu amaçla amin grubu içeren bileşiklerin modifikasyonu ile yeni yüzeylerin eldesi; işlemin kolaylığı, en az sorunla kararlı yüzeylerin hazırlanabilmesi ve yüzeylerin kendilerine rahatlıkla uygulama alanı yaratabilmeleri sebebiyle amin oksidasyon araştırmacılar tarafından tercih edilen bir diğer modifikasyon tekniğidir (Kim ve ark., 2010; Öztekin ve ark., 2010c; Öztekin ve ark., 2011f). Dönüşümlü voltametri tekniği ile çok döngülü pozitif tarama yapılarak uygulanan bu teknikte amin bileşiğinin yüzeye tutunma piki ilk döngüde oldukça belirgin bir şekilde görülebilmektedir. Çok döngülü yapılmasına rağmen molekül amin grubunun yükseltgenmesi sonucu elektrot yüzeyine genellikle ilk döngüde bağlanmakta ve daha sonraki döngülerde amin grubuna ait herhangi bir yükseltgenme piki gözlenmemektedir. Ancak pik gözlenmese de döngü sayısı arttıkça elektrot üzerinde çoklu tabakalar oluşabilmektedir.

Amin oksidasyon tekniği ile kaplanan elektrot diazonyum tuzu indirgenmesi tekniği ile modifiye edilmiş elektrot ile karşılaştırıldığında bu elektrodun kararlılığının düşük olduğu görülmektedir. Bu yüzden amin oksidasyon yöntemi ile modifiye edilen elektrodun, kaplandıktan hemen sonra kullanılması gerekmektedir. Bu iki metot

arasındaki bir diğer fark ise amin grubu içeren aynı bileşiğin kullanılması halinde dahi farklı karakterde yüzeylerin elde edilmesidir. Söyle ki; diazonyum tuzu sentezi ile amin grubu içeren molekülün amin grubu,  $N_2^+$  grubuna dönüşmekte, modifikasyon sırasında  $N_2^+$  grubu yapıdan ayrılmakta ve molekül elektroda karbon atomundan, amin oksidasyon tekniğinin uygulanması halinde ise molekül elektroda amin grubuna ait azot atomundan bağlanmaktadır.

**Alkol oksidasyon:** Amin oksidasyon tekniği ile gerçekleştirilen modifikasyona ilaveten yükseltgenme sonucu yüzey hazırlamada kullanılan bir diğer teknik ise alkol grubu içeren bileşiklerin yükseltgenmesidir. Alkol oksidasyon tekniği ile yüzeylerin modifikasyonu, hidroksil grubu bağlı bir molekülün sulu ortamda, camı karbon, platin veya altın gibi metal bir çalışma elektroduna, dönüşümlü voltametri tekniği uygulanarak bağlanması ile gerçekleşmektedir. Diazonyum tuzu indirgenmesi ve amin oksidasyon teknikleri kadar sıklıkla tercih edilmese de yeni yüzeylerin hazırlanmasında kullanılan bir modifikasyon tekniğidir.

**Kendiliğinden oluşan tek tabakalar (SAM):** Organik veya inorganik grubun, bir yüzeye kimyasal veya fiziksel olarak tutunması sonucunda da yeni yüzeyler hazırlanabilmektedir. Kendiliğinden oluşan tek tabakalar olarak tanımlanan bu yüzeyler; altın, gümüş, silisyum-silisyum oksit, silikon, zeolit, indiyum-titanyum oksit gibi yüzeylerin genellikle -SH grubu içeren organik bileşiklere ait çözelti içerisinde 10-12 saat bekletmesiyle elde edilmektedir (Niu ve ark., 2007; Öztekin ve ark., 2011e; Zhao ve ark., 2009). Bu tekniğin, uygulamasının kolay ve de hızlı olmasına karşılık moleküllerin yüzeye diğer tekniklere göre daha zayıf bağlarla bağlanması, bağlanmada kullanılacak bileşiğin seçimindeki sınırlamalar ve hazırlanan yüzeylerin kararsızlığı sebebiyle kullanımı çok yaygın değildir. Bu teknik özellikle biyosensör ve biyomalzemeler konusunda çalışan araştırmacılar tarafından tercih edilmektedir (Asav ve Akyılmaz, 2010; Campuzano ve ark., 2008).

**Langmuir-Blodgett (LB) yüzeyler:** XX. yy'ın ilk yıllarında keşfedilen bir diğer modifikasyon tekniği ise Langmuir-Blodgett yüzeylerin hazırlanmasıdır. Bu modifikasyon tekniğinde LB filmleri organik bir maddenin çözeltisi içerisine katı bir substratın daldırılmasıyla basit bir şekilde oluşturulabilmektedir. Temel prensibi bakımından SAM yöntemi ile benzerlik göstermesine rağmen LB yüzeyleri hazırlanması için özel bir düzeneğin kullanımı bu iki tekniğin arasındaki en belirgin farktır (Honeychurch ve ark., 2001; Zheng ve ark., 2006).

### 1.3.2. Yüzey karakterizasyon teknikleri

Çeşitli modifikasyon teknikleri ile hazırlanan modifiye yüzeyleri, modifikasyon işleminden sonra modifiye yüzey hakkında, elektroaktivite, iletkenlik, elektron transfer hızı, kalınlık, pürüzlülük, homojenlik, hidrofilik-hidrofobik karakter, seçicilik, duyarlılık, kararlılık, yüzeydeki fonksiyonel gruplar, yüzeye bağlanma şekli,  $pK_a$  değeri gibi bilgileri edinebilmek amacıyla karakterize etmek gerekmektedir. Karakterizasyon teknikleri; elektrokimyasal, spektroskopik ve mikroskopik karakterizasyon teknikleri olmak üzere başlıca 3'e ayrılmaktadır.

Elektrokimyasal karakterizasyon teknikleri, yalın elektrot yüzeyi ile modifiye edilmiş elektrot yüzeyi arasındaki farklılıkların ortaya çıkarılması amacıyla elektrot yüzeylerinin karakterizasyonunda oldukça fazla tercih edilmektedir. En önemli elektrokimyasal karakterizasyon teknikleri arasında dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi teknikleri sayılabilir. Dönüşümlü voltametri tekniğinin diğer tekniklere göre daha çok tercih edilmesinin nedeni; değerlendirilmesinin kolay olması ve çeşitli redoks problemler varlığında modifiye yüzeyin farkının hemen anlaşılabilmesidir. Bu teknikte, aktif tür içeren bir elektrolit çözelti içerisindeki çalışma elektroduna, zamanla doğrusal olarak artan bir potansiyel uygulandığında ortaya çıkan akım ile uygulanan potansiyel arasındaki ilişkiye bağlı olarak bir voltamogram elde edilmektedir. Bu voltamogram yardımıyla tarama hızı, derişim, sıcaklık gibi çeşitli parametreleri değiştirmek suretiyle aktif türün davranışı hakkında ayrıntılı bilgiler elde etmek, aktif türün elektrot yüzeyinde adsorbe olup olmadığını, tersinirlik derecesini, elektrokimyasal reaksiyonun difüzyon kontrollü olup olmadığını, difüzyon katsayısını ve elektron aktarım katsayısını tespit etmek mümkündür (Cruickshank ve ark., 2007; Özmen ve ark., 2009; Pinson ve Podvorica 2005).

Frekans değişimleri uygulanarak yapıldığı için spektroskopi ismini almış ancak temelde elektrokimyasal bir teknik olan elektrokimyasal impedans spektroskopisi, elektrokimyasal sistemleri ve yöntemleri araştırmak için kullanılan bir diğer elektrokimyasal karakterizasyon tekniğidir. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi tekniği biyosensörlerde, metal kaplama çalışmalarında,  $pK_a$  tayininde biyolojik sistemlerde, iletken polimerlerin özelliklerinin incelenmesinde, ince organik filmlerin özelliklerinin tespitinde, korozyon çalışmalarında, bataryalarda, yarı iletken elektrotlarda ve yarı iletken polimerlerin özelliklerinin incelenmesinde kullanılmaktadır.

Bu tekniğin uygulanması halinde sisteme gönderilen sinyalin düşük genlikli AC potansiyeli olması ve bu nedenle sistemin denge durumunun bozulmaması sebebiyle modifiye yüzeylere zarar vermeyen hassas bir tekniktir (Lan ve ark., 2009; Öztekin ve ark., 2010c; Park ve ark., 2011). Bu durum elektrokimyasal impedans spektroskopisi tekniğinin en önemli avantajıdır.

Çeşitli kimyasal ya da fiziksel verilerle yüzey hakkında önemli bilgiler elde etmemizi sağlayan spektroskopik ve mikroskopik karakterizasyon teknikleri, elektrokimyasal karakterizasyon tekniklerine ilaveten yüzey karakterizasyonunda kullanılan diğer önemli tekniklerdir. Elipsometri, temas açısı ölçümü, infrared ve raman spektroskopileri, X-ışını fotoelektron spektroskopisi ve taramalı prob mikroskopisi gibi teknikler önemli ve de çok tercih edilen spektroskopik ve mikroskopik karakterizasyon teknikleri arasında sıralanabilir (Baldrich ve ark., 2011; Öztekin ve Yazıcıgil, 2009; Shahrokhian ve ark., 2009).

Temas açısı ölçümü, katı yüzeylerin yüzey özelliklerini belirlemek amacıyla kullanılan bir karakterizasyon tekniğidir. Temas açısı ölçüm tekniğinin en çok kullanıldığı uygulama türü, yüzeye damlatılan sıvıya göre yüzeyin nasıl tepki verdiğidir. Ayrıca yüzeye çeşitli pH'larda tampon çözeltiler damlatılarak, yüzeyin  $pK_a$ 'sı da hesaplanabilmektedir. Bu şekilde yalın bir yüzey ile modifiye bir yüzey özellikleri bakımından karşılaştırılabilmektedir. Temas açısının büyüklüğü, sıvının kendi molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri yani kohezyon kuvvetleri ile sıvı-katı arası çekim kuvvetlerinin yani adezyon kuvvetlerinin karşılıklı büyüklüğüne bağlıdır. Kohezyon kuvvetlerinin büyüklüğü adezyon kuvvetlerinin büyüklüğünden fazla ve bu fazlalık ne kadar büyük ise sıvı-katı arasındaki temas açısı da o kadar büyük olmaktadır. Temas açısının değerlendirilmesi  $90^\circ$  üzerinden yapılmaktadır. Açının  $90^\circ$ 'ye olan yakınlığı yüzeyin hidrofobik ve hidrofilikliğı hakkında bilgi vermektedir.  $90^\circ$ 'ye ne kadar yakınsa yüzey o kadar hidrofobiktir. Temas açısının sıfır olması, yüzeyin sıvı tarafından tamamen ıslatıldığını ve yüzey ile sıvının karşılıklı olarak uyumlu olduğunu göstermektedir (Öztekin, 2008).

#### **1.4. Sensörler**

Son yıllarda küreselleşme ve bunun sonucu olarak ortaya çıkan yenilik ve gelişmeler sosyo-ekonomik ve toplumsal değişimler ve rekabetin yoğunlaşması modern bilim anlayışının yaygınlık kazanmasına yol açmıştır. Bu gelişmelere paralel olarak,

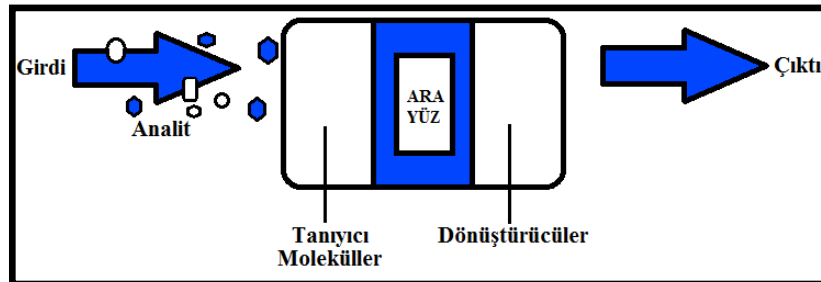


bilgi toplama, bilgiyi değerlendirme ve tüm bunları günlük hayata taşıyabilmenin önemi her geçen gün artmakta, bilimin konumu ve üstlendiği görevler önem kazanmaktadır. Daha doğru, güncel, tutarlı, karşılaştırılabilir ve erişilebilir bilgi üretmeyi amaçlayan bilim, daha sağlıklı kitleye sahip, kaynaklarını en etkin biçimde kullanabilme yetisini kazanmış ve gelecekteki risk unsurlarına karşı tedbirli bir topluma sahip olabilmek için somut hedeflere dayalı uzun dönemli bilimsel çalışmaları geleceğe taşıyacak hedefleri belirleme ve yönetme çerçevesinde araştırmacılara öncülük etmektedir. Bu nedenle, insanlığın ortak ürünü olan bilimin ve de teknolojinin ilişkisinden faydalanarak, bilim ve teknolojinin toplum yararına kullanımlarını sağlamak gerekmektedir. Buradan yola çıkılarak insanın doğa ile baş etme tarzını ve hayatını sürdürmesi için gerekli üretim sürecini yansıtan aynı zamanda insanın toplumsal ilişkilerinin oluşum tarzını ve bu ilişkilerden kaynaklanan zihinsel kavrayışlarını ortaya koyan teknolojinin, bilimle olan işbirliği sonucu günümüzde klasik bilimsel uygulamalar yerini modern, daha hassas, güvenilir ve hızlı metotlara bırakmıştır. Bu doğrultuda son yıllarda oldukça fazla çalışmanın yapıldığı bu tür gelişmelerden bir tanesi de, analizdeki hedef molekülün tanınmasına imkân sağlayan, diğer tekniklere göre daha hızlı, hassas, güvenilir ve maliyeti düşük bir teknoloji olan sensör teknolojisidir (Gomathi ve ark., 2011; Kalimuthu ve John, 2009; Muhammet, 2008; Niu ve ark., 2007; Öztekin, 2008; Öztekin ve ark., 2010b; Öztekin ve ark., 2010c; Öztekin ve ark., 2010d; Öztekin ve ark., 2011a; Öztekin ve ark., 2011b; Öztekin ve ark., 2011c; Öztekin ve ark., 2011d). Sahip oldukları avantajlarından dolayı sensörler, endüstri alanında; proseslerin araştırılması, çevre alanında; kimyasal kirliliğin tespit edilmesi, atık suların kontrol edilmesi, çevre koruma ve klinik kontrollerin yapılması, medikal alanda; hayati önem taşıyan yapıların kalitatif ve kantitatif tayini, ilaçların hücre içi etkileşimlerinin incelenmesi ve hastane koşullarının gözlenmesi, savunma alanında; herhangi bir biyoterör ve biyosaldırı sonrası erken tespit ve analizlerin yapılması amacıyla kullanılmaktadırlar. Kullanım alanları içinde en dikkat çeken sektör çevre ve medikal sektörü olup kimya, malzeme mühendisliği ve biyoteknoloji anabilim dalları bu uygulamalarıyla metal sensör ve biyosensörler için büyük bir pazar oluşturmaktadırlar. Kullanıldıkları alana bağlı olarak farklı şekillerde isimlendirilebilen sensörlere ait genel bir sınıflandırma Tablo 1.2.'de verilmiştir.

Çizelge 1.2. Sensörlere ait genel bir sınıflandırma

| SENSÖRLER                                    |                               |                       |
|--|-------------------------------|-----------------------|
| Elektrokimyasal sensörler                    | Biyosensörler                 | Fiber-Optik Sensörler |
| Potansiyometrik sensörler                    | Enzim sensörleri              | pH Sensörleri         |
| Yarı iletken aygıtlarla kullanılan sensörler | Bağışıklık sistemi sensörleri | Metal-iyon Sensörleri |
| Amperometrik sensörler                       | Sabitlenme sensörleri         | Gaz Sensörleri        |

Genel anlamda sensörler, bulundukları ortamdaki fiziksel veya kimyasal değişimi elektrik sinyaline dönüştürebilen aygıtlardır. Sensör teknolojisi uzun bir geçmişe sahiptir ve ilk sensör 1860 yılında bakır bir iletken telin sıcaklığa bağlı olan direncinin kullanılmasıyla sıcaklık ölçümleri yapılarak, Wilhem von Siemens tarafından gerçekleştirilmiştir. Bir sensör; reseptör ve dedektör olmak üzere iki temel bileşenden oluşmaktadır. Reseptör, duyarlılığı test edilmek üzere hazırlanmış olan bir malzeme veya enzim, antikor, lipid olabilen seçici; dedektör ise, transdüserden gelen elektrik sinyallerini tayin eden kısımdır. Transdüser de sensör sisteminin bir parçasıdır ve kimyasal veya fiziksel etkileşimleri elektrik sinyallerine dönüştürebilen kısım olarak tanımlanabilir. Sensörlerin genel yapısını ve çalışma prensibini gösteren şematik bir tasarım Şekil 1.4.'te verilmiştir.



Şekil 1.4. Sensörün yapısı

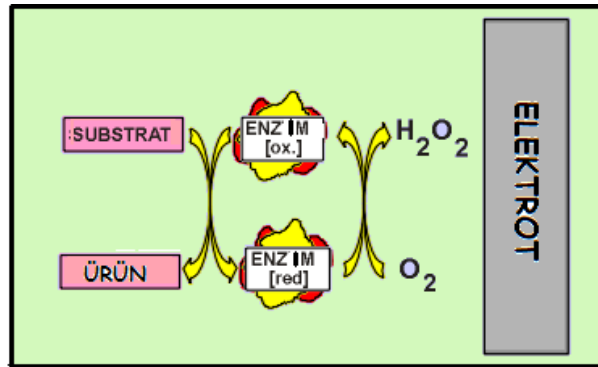
İdeal bir sensörün; analitteki konsantrasyon değişimine birebir cevap vermesi (*duyarlılık*), sadece analite özgün olması (*seçicilik*), aynı koşullar altında ard arda yapılan ölçümlerde aynı ya da en yakın elektrokimyasal yanıt vermesi (*tekrarlanabilirlik*), elde edilen sonuçların birbirine yakın olması (*tutarlılık*), sensörün ölçebildiği analit konsantrasyon aralığının geniş olması (*ölçüm aralığı*), tayin edebileceği en düşük analit konsantrasyonuna sahip olması (*tayin sınırı*), zamanla ya da dış etkenlere bağlı olarak performansında gözle görülür bir azalma olmaması (*ömrü*), kararlılığının yüksek olması (*kararlılık*) ve hızlı yanıt zamanına sahip olması

gerekmektedir (Öztekin, 2008). Bunun yanı sıra metal sensörlerden farklı olarak biyosensörlerin tasarımında dikkat edilmesi gereken bazı ek hususlar bulunmaktadır. Öncelikle biyosensörün hangi analiti tanıyacağı tespit edilmeli ve tayini yapılacak analite uygun biyoreseptörün (tanıyıcı molekülün) seçimi yapılmalıdır. Biyoreseptörü dönüştürücüye sabitlemede kullanılacak uygun ve verimli immobilizasyon yönteminin ve biyoreseptörün analiti tanımasıyla oluşacak olan kimyasal veya fiziksel sinyali anlaşılabilir sinyal formuna dönüştürecek olan dönüştürücünün seçimi yapılmalıdır.

Medikal alanında uygulama olanağı bulan ve ticari olarak üretilen ilk biyosensör şeker hastalığı teşhisi için kan ve idrarda glukoz tayininde kullanılan glukoz oksidaz elektrodunun bir uygulaması olan glukoz biyosensördür. Daha sonra biyosensör teknolojisindeki gelişmeler klinik açıdan önemli türler olan glukoz, laktoz, okzalat ve kolesterol gibi maddelerin kalitatif ve kantitatif analizi için özellikle amperometrik ve potansiyometrik temelli enzim elektrotlarının tasarımı ile devam etmiştir. Biyosensörlerin tasarımında analiti tanıyıcı molekül olarak genellikle tercih edilen enzimlerin katalitik aktivitelerini bozmamak koşuluyla yüzeylere bağlanmaları için farklı immobilizasyon teknikleri uygulanmaktadır. Bu tekniklerin seçimi; enzimin türüne, kullanılan dönüştürücü tipine, analitin fizikokimyasal özelliklerine ve biyosensörün kullanıldığı ortam şartlarına bağlıdır. Enzimleri yüzeye bağlama işleminde fiziksel adsorpsiyon, kovalent bağlama, tutuklama ve çapraz bağlama gibi çeşitli yöntemler kullanılabilir. Elektrot ile enzim arasındaki Van der Waals çekim kuvvetlerine dayalı, enzim immobilizasyonu için bilinen en eski ve basit bir yöntem olan katı bir yüzeyde *fiziksel adsorpsiyon* yöntemi, belirli bir miktarda enzim çözeltisinin elektrot yüzeyine damlatılması ve yüzeyden çözücünün buharlaştırılması şeklinde uygulanmaktadır. Bu işleminde enzim ile elektrot arasındaki bağ kuvvetinin kolaylıkla kontrol edilememesi dezavantaj olarak görülmektedir. Bunun sonucunda enzimin yüzeye zayıf bir bağ ile bağlanmasıyla kullanım esnasında pH, iyonik göç, sıcaklık ve çözücü tipine bağlı olarak yüzeye adsorbe olan enzim kolaylıkla ayrılabilir. Bir diğer immobilizasyon tekniği olan *kovalent bağlama* ile immobilizasyon, destek yüzeylerde uygun bir yöntemle etkin bölgeler oluşturarak enzim molekülleri ile destek yüzeyler arasında kovalent bağın oluşması esasına dayanmaktadır. Bağlanmada dikkat edilecek nokta, bağlanmanın enzim aktivitesi için aktif merkezdeki aminoasitler üzerinden gerçekleşmemesi ve bu grupların sterik olarak rahatsız edilmemesidir. Ancak destek materyali ile enzim arasındaki sıkı etkileşim enzimin doğal konformasyonunu bozabilmekte, bu ise yöntemin bir dezavantajı olarak görülmektedir. *Tutuklama*

yönteminde çözeltide enzim aktivitesi hızla düştüğünden bu yöntem yerine kimyasal kovalent bağlama tercih edilse de enzimler yanında organeller, hücreler ve antikolarlar için de uygulanabilen bir yöntem olması sebebiyle uygulamaları mevcuttur. *Çapraz bağlama* yöntemi ise küçük molekülü bi- ve multi- fonksiyonel reaktifler ile enzim molekülleri arasında suda çözünmeyen kompleks yapıların oluşmasına dayanmaktadır. Gluteraldehit, hekzametilen diizosiyanat ve diflorodinitrobenzen daha çok tercih edilen çapraz bağlayıcı reaktifler arasındadır.

Redoks enzimlerinin elektrotlarla elektriksel bağlantısı; biyosensörlerin, biyoelektrokatalizlenmiş kimyasal çeviricilerin ve biyoyakıt sistemlerinin her bir üyesinin gelişiminde yapılan çalışmaların performansını doğrudan etkileyen etmenler arasındadır. Bu nedenle elektrot yüzeyi ile enzim içerisindeki redoks merkezi arasında meydana gelecek elektron transfer işleminin en uygun elektron transfer yolu ile hızlı bir şekilde sağlanması bir biyosensörün tasarımında temel amaçlardan biridir (Bilge, 2010; German ve ark., 2010; German ve ark., 2011; Öztekin ve ark., 2010d; Öztekin ve ark., 2011a).

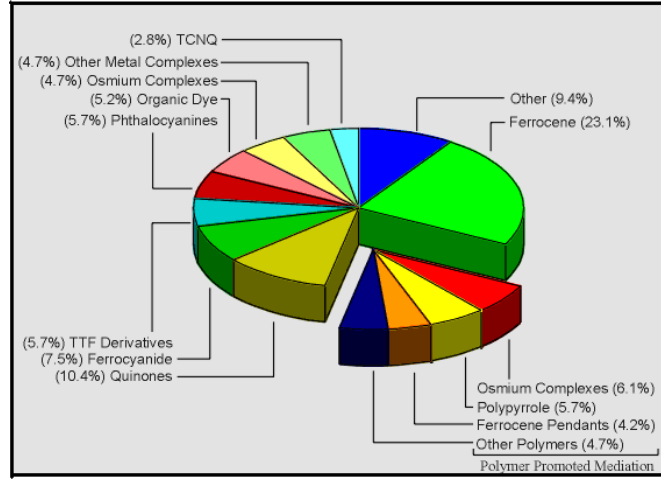


**Şekil 1.5.** Enzim elektrot üzerinde işleyen reaksiyonların şematik gösterimi

Şekil 1.5.'te şematik olarak gösterilen reaksiyonun yalın elektrot yüzeyinde gerçekleşmesi neredeyse imkânsızdır. Bu yüzden elektrot ile enzim arasına mediatörler yerleştirilmektedir. Mediatörlere elektronların elektrot ve koenzim arasında taşınması için ihtiyaç duyulur. Mediatörün tatmin edici bir fonksiyon gösterebilmesi için aşağıdaki özellikleri de sağlaması gerekir:

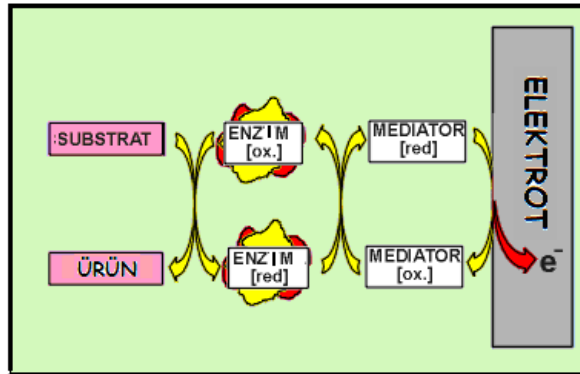
- Kolay indirgenip yükseltgenebilmesi,
- Yükseltgenmiş ve indirgenmiş şeklinin kararlı olması,
- Çözeltideki oksijen ile tepkime vermemesi,
- Hücre içi uygulamalar için zararlı olmaması gerekir.

Mediatörler inert veya elektroaktif bir polimer ile immobilize edilir. İyon değiştirici polimerler ve iletken polimerler bu amaçla kullanılırlar (Muhammet, 2008). Enzim mediatör olarak davranabilen pek çok bileşik ve enzim elektrodun yapımında sıklıkla kullanılan gruplar Şekil 1.6.'da verilmiştir.



Şekil 1.6. Enzim elektrot hazırlanmasında kullanılabilen mediatörler

Şekil 1.6.'da görüldüğü gibi kullanılan mediatörlerin önemli bir kısmı ferrosen ve türevleri üzerine kurulmuştur. Bu dağılımın nedeni; ferrosenin geniş bir redoks potansiyel aralığına sahip olması ve redoks potansiyelinin pH'dan bağımsız olmasıdır. Mediatörlü enzim elektrot üzerinde işleyen reaksiyonların şematik gösterimi Şekil 1.7.'de verilmiştir.



Şekil 1.7. Mediatörlü enzim elektrot üzerinde işleyen reaksiyonların şematik gösterimi

## 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Gao ve arkadaşları (2011) “*A biosensor prepared by co-entrapment of a glucose oxidase and a carbon nanotube within an electrochemically deposited redox polymer multilayer*” başlıklı çalışmalarında tek duvarlı karbon nanotüp ve glukoz oksidaz enzimi içeren çoklu tabaka üzerine redoks polimerin tabaka tabaka elektrokimyasal olarak biriktirilmesiyle yeni bir yüzeyin hazırlanmasını ve glukoz tayininde kullanılmasını amaçlamışlardır. Çalışmada yüzeyin elektrokimyasal olarak incelenmesi dönüşümlü voltametri tekniği ile yapılmıştır. Elde edilen sensörün kararlı olduğu ve glukoz tayininde tekrarlanabilir ölçümler sunduğu, bunun yanı sıra glukoz oksidasyonunda yüzeyin elektrokatalitik etkisinin tabaka sayısı ile artırılabilirdiği tespit edilmiştir.

German ve arkadaşları (2010) “*Glucose biosensor based on graphite electrodes modified with glucose oxidase and colloidal gold nanoparticles*” başlıklı çalışmalarında altın nanopartiküllerle (Au-NPs) modifiye edilmiş grafit rod elektrot yüzeyinde glukoz oksidaz (GOx) enziminin elektrokimyasını incelemişlerdir. Bu amaçla Au-NPs/GOx/grafit ve GOx/Au-NPs/grafit tabanlı iki farklı amperometrik glukoz sensör tasarlamışlar, sensörün yanıtını ölçüm anında elektrokimyasal hücredeki tampon çözeltide N-metilfenazoniyum metil sülfatın varlığında ve yokluğunda incelemişler ve Au-NPs içermeyen benzer elektrotlarla (GOx/grafit) karşılaştırmışlardır. Elde edilen sonuçlar Au-NPs uygulamasının elektron transfer hızını arttırdığını göstermiştir. Enzim tabanlı amperometrik glukoz biyosensörün lineer konsantrasyon aralığı 0,1-10 mmol/L ve tayin sınır aralığı 0,1-0,08 mmol/L olarak tespit edilmiş, 0,1-100 mol/L aralığındaki göreceli standart sapma değerleri %0,04-0,39 olarak hesaplanmıştır. Yapılan değerlendirme sonucunda hazırlanan yüzeyin gerçek numune analizlerinde kullanılabileceği düşünülmüştür.

Gomathi ve arkadaşları (2011) “*Multiwalled carbon nanotubes grafted chitosan nanobiocomposite: A prosperous functional nanomaterials for glucose biosensor application*” başlıklı çalışmalarında faz ayırma metodu ile çok duvarlı karbon nanotüp bağlanmış kitosan nanoteller hazırlamışlar ve bu yüzeye glukoz oksidaz enzimi immobilize etmişlerdir. Hazırlanan yüzey +0.34 V sabit potansiyelde glukoz tayininde kullanılmış, 5,03  $\mu\text{A}/\text{mM}$  gibi yüksek hassasiyete, 3,0 s gibi düşük bir yanıt zamanına ve 0,9988 korelasyon katsayısıyla 1,0-10,0 mM değerinde geniş bir konsantrasyon aralığına sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu olumlu özelliklerin yanı sıra yüksek

tekrarlanabilirlik, kararlılık ve girişimlerden etkilenmeme durumları da hazırlanan yüzeye ait diğer karakteristik özellikler olarak belirtilmiştir.

Kalimuthu ve John (2009) “*Electropolymerized film of functionalized thiadiazole on glassy carbon electrode for the simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid*” başlıklı çalışmalarında 5-amino-2-merkapt-1,3,4-tiyadiazolün (AMT) elektropolimerizasyonu sonucu elde etmiş oldukları modifiye camı karbon (GC) elektrot yüzeyinde, 0,20 M fosfat tamponu ortamında (pH 5,0) askorbik asidin, dopaminin ve ürik asidin eş zamanlı tayinini gerçekleştirmişlerdir. Yalın GC elektrot yüzeyinde türlere ait piklerin ayrımı gözlenemezken, elektropolimerizasyon sonucu hazırlanmış yüzeylerde (p-AMT/GC) askorbik asit, dopamin ve ürik asite ait piklerdeki ayrımın net bir şekilde gözlemlendiği ayrıca pik akımlarında da yalın GC elektrot yüzeyine kıyasla belirgin bir fark olduğu tespit edilmiştir. Voltamogramlara ait pik akımlarındaki değişimin türlerin kendi aralarında ve polimer filmiyle olan elektrostatik etkileşimlerine bağlı olduğu rapor edilmiştir. Yüzeye ait uygulama dopamin hidroklorür enjeksiyonu ile dopamin tayini şeklinde gerçekleştirilmiştir.

Kullapere ve arkadaşları (2010) “*Electrochemical behavior of glassy carbon electrodes modified with aryl groups*” başlıklı çalışmalarında diazonyum tuzunun indirgenmesi metodunu uygulayarak camı karbon elektrot yüzeyini bifenil, 1-naftil, 2-naftil, 4-bromofenil, 4-desilfenil ve 4-nitrofenil grupları ile modifiye etmişler ve yüzeylerin etkinliğini oksijenin indirgenmesini katalizlemesi bakımından karşılaştırmışlardır. Oksijenin indirgenmesi bakımından en yüksek bloke etki 4-bromofenil ile hazırlanan yüzeyde gözlenmiştir. Aril gruplarıyla modifiye edilmiş camı karbon elektrot yüzeylerin bloke etkileri 0,1 M  $K_2SO_4$ 'deki 1,0 mM  $Fe(CN)_6^{3-}$  ve 0,1 M  $H_2SO_4$ 'deki dopamin çözeltileri kullanılarak dönüşümlü voltametri tekniğiyle de gösterilmiştir. Sonuçlar değerlendirildiğinde değişen bloke etme özelliğinin yüzeylerin hazırlanmasında kullanılan modifiye edici maddeye ve de redoks problemlerin hazırlanmasında kullanılan çözücünün türüne bağlı olduğu tespit edilmiştir.

Öztekin ve arkadaşları (2010c) “*Electrochemical modification of glassy carbon electrode by poly-4-nitroaniline and its application for determination of copper(II)*” başlıklı çalışmalarında camı karbon elektrot (GC) yüzeyini poli-4-nitroanilin (P4NA) maddesi ile susuz ortamda modifiye etmişler, modifiye yüzeydeki P4NA tabakasına ait nitro gruplarını asidik ortamda elektrokimyasal olarak indirgemişler ve bütün yüzeyleri

karşılaştırmalı olarak Cu(II) iyonlarının tayini için kullanmışlardır. Elektrokimyasal yüzey modifikasyonu için optimum şartları  $+0,9/+1,4$  V potansiyel aralığı, 100 mV/s tarama hızı ve 100 döngü sayısı olarak belirlemişlerdir. Yüzeydeki nitro gruplarının indirgenmesi dönüşümlü voltametri tekniği ile  $-0,1/-0,8$  V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızında, Ag/AgCl/KCl<sub>doy</sub> referans elektroduna karşı gerçekleştirilmiştir. Yüzeyler nitrilotriasetik asit çözeltisi ile muamele edilmiş ardından bütün elektrotların karşılaştırmalı olarak Cu(II) iyonlarına karşı hassasiyeti incelenmiştir. Bu amaçla elektrokimyasal metotlardan biri olan potansiyometrik generik puls tekniği ile analitik sinyaller kaydedilmiştir. Sonuçlar bu şekilde hazırlanmış yüzeylerin atık sulardaki Cu(II) tayini için uygun olduğunu göstermiştir.

Öztekin ve arkadaşları (2010d) “*1,10-phenanthroline derivatives as mediators for glucose oxidase*” başlıklı çalışmalarında grafit rod elektrot yüzeylerini amperometrik glukoz biyosensör tasarımında kullanmak üzere 5 farklı fenantrolin yapısının ligand formları ve glukoz oksidaz enzimi ile modifiye etmişlerdir. Hazırlanan yüzeylerin asetat-fosfat karışımı olan bir tampon çözeltide (pH 6,0), Ag/AgCl/KCl<sub>doy</sub> referans elektroduna karşı,  $+0,6$  V sabit potansiyel değerinde farklı glukoz konsantrasyonlarıyla değişen elektrokimyasal yanıtları kaydedilmiştir. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde 5 farklı fenantrolin türevlerinden yapısında amin bulunan türevlerin; yapısında nitro bulunan türevlerden daha yüksek akım cevabı verdiği, yapısında hiçbir fonksiyonel grup bulunmayan türevin ise nitro bulunan türevlerden bile daha düşük yanıtı sahip olduğu tespit edilmiştir. Buna bağlı olarak aromatik halkada bulunan fonksiyonel grupların halkadaki elektron yoğunluğunu arttıran gruplar olması durumunda enzim ile elektrot arasındaki elektron transferinde daha etkili olduğu sonucuna varılmıştır.

Öztekin ve arkadaşları (2011c) “*Polphenol-modified glassy carbon electrodes for copper detection*” başlıklı çalışmalarında camı karbon (GC) elektrot yüzeylerini polifenol türevlerinden luteolin ve kaemferolün sulu ortamda elektrokimyasal polimerizasyonu sonucu modifiye etmişler ve elde edilen yüzeyleri sırasıyla PoliLut/GC ve PoliKae/GC elektrot olarak tanımlamışlardır. GC elektrot yüzeyinde luteolinin dönüşümlü voltamogramında,  $+475$  mV potansiyel değerinde luteolin molekülünün B halkasındaki 3' ve 4'-hidroksil gruplarına atfedilen bir oksidasyon piki gözlenmiştir. Aynı şartlarda kaemferole ait voltamogramın ilgili molekülün B halkasındaki 4'-hidroksil ve C halkasındaki 3-hidroksil gruplarına ve ayrıca A halkasındaki 7-hidroksil



grubuna atfedilen sırasıyla +390 ve +710 mV potansiyel değerlerinde iki oksidasyon pikine sahip olduğu tespit edilmiştir. PoliLut/GC ve PoliKae/GC elektrot yüzeylerinin Cu(II) iyonları ile etkileşimini diferansiyel puls voltametri tekniği ile incelemişlerdir. Elde edilen sonuçlardan her iki yüzeyin yüksek tekrarlanabilirlik ve kararlılıkla Cu(II) iyonlarına karşı hassasiyet gösterdiği ve girişim yapan iyonlardan diğer çalışmalara kıyasla en az düzeyde etkilendiği belirtilmiştir.

Öztekin ve arkadaşları (2011d) “*1,10-phenanthroline modified glassy carbon electrode for voltammetric determination of cadmium (II) ions*” başlıklı çalışmalarında camı karbon elektrot (GC) yüzeyini 1,10-fenantrolin monohidrat (PMH) maddesi ile elektrokimyasal olarak modifiye etmişler ve elde ettikleri yüzeyi Cd(II) iyonlarının elektrokimyasal tayininde kullanmışlardır. PPMH/GC elektrot yüzeyi dönüşümlü voltametri, kronoamperometri ve atomik kuvvet mikroskobu ile karakterize edilmiştir. PPMH/GC elektrodunun ağır metal iyonlarına karşı hassasiyeti kare dalga voltametri tekniği ile incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara bağlı olarak hazırlanan yüzeyin ağır metal karışımı içeren çözeltilerde Cd(II) iyonlarının tayininde yüksek kararlılık ve seçicilikle kullanılabileceği sonucuna varılmıştır. Bunun yanı sıra ilgili çalışmada gerçek numune uygulaması da gerçekleştirilmiştir.

Öztekin ve arkadaşları (2011e) “*Electrochemical copper(II) sensor based on self-assembled 4-amino-6-hydroxy-2-mercaptopyrimidine monohydrate*” başlıklı çalışmalarında altın elektrot yüzeyinde çok amaçlı kullanımlar için 4-amin-6-hidroksi-2-merkaptoprimidin monohidrat (AHMP) maddesine ait bir film oluşturmuşlardır. Bu filmin oluşumunu elipsometrik ölçümler sonucunda doğrulamış ve yüzeyin özelliklerini dönüşümlü voltametri tekniği ile incelemişlerdir. Elektrokimyasal ölçümler, hazırlanan yüzeyin kararlı olduğu, ancak AHMP-tabanlı yüzeyde ferrosen ve  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  redoks problemlerine ait reaksiyonların tamamen bloke olmadığı, buna karşılık hazırlanan yüzeyin 1,4-dioksandaki 4-formilfenilboronik asit çözeltisi ile mualemesi sonucu elde edilen yeni yüzeyde bu reaksiyonların tamamen bloke olduğu tespit edilmiştir. Hazırlanan yüzeylerin Cu(II) iyonlarının tayininde sıklıkla karşılaşılan Cd(II), Co(II), Fe(II), Ni(II) ve Pb(II) gibi girişim yapan iyonlar varlığında seçici olduğu belirtilmiştir.

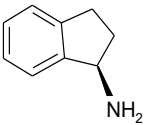
### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Çözeltilerin Hazırlanması

Bu tez çalışmasında kullanılan kimyasal maddeler ilgili firmalardan temin edilmiş, herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan temin edildikleri şekilde kullanılmışlardır. Çalışma süresince 1-Aminoindan (Acros, %98,0), asetonitril (JT-Baker, min %99,8), izopropil alkol (Riedel, %99,9), sodyum hidroksit (Merck, pure), borik asit (Merck, %99,5-100,5), fosforik asit (Merck, %85,0), asetik asit (Riedel, %100,0), hidroklorik asit (Merck, %37,0), sülfürik asit (Merck, %98,0), sodyum asetat (AppliChem, %99,0), potasyum dihidrojen fosfat (Riedel-deHaën, %98,0-100,5), sodyum monohidrojen dodekahidrat (Carl Roth GmbH,  $\geq$ %99,0), potasyum klorür (Riede, %99,0-100,5), potasyum ferrisiyanür (Merck,  $\geq$ %99,0), potasyum ferrosiyanür (Sigma-Aldrich, %99,9), ferrosen (Aldrich, %98,0), tetrabütilamonyum tetrafloroborat (Sigma-Aldrich, %99,0), gümüş nitrat (Merck, extra pure), bakır (II) sülfat (Sigma-Aldrich) glukoz oksidaz (*Aspergillus niger*; E.C.1.1.3.4.; 295 U/mg), glutaraldehit (AppliChem GmbH, %25,0) ve D (+)-Glukoz (Carl Roth GmbH) kimyasal maddeleri, bunun yanı sıra pH metrenin kalibrasyonunda pH'ı 4,0; 7,0 ve 10,0 olan ticari tampon çözeltiler (WTW) ve gerek elektrokimyasal analizlerde gerekse çözeltilerin hazırlanmasında Asetat-Fosfat ve Britton-Robinson tampon çözeltileri kullanılmıştır.

Elektrokimyasal olarak incelenecek olan ve Tablo 3.1.'de hakkında çeşitli bilgiler verilen 1-Aminoindan (1AIn) maddesinin 10,0 mM konsantrasyona sahip çözeltisi sulu ve susuz olmak üzere iki farklı ortamda hazırlanmıştır. Sulu ortam çalışmalarında pH'ı 2,0–12,0 aralığında değiştirilebilen Britton–Robinson (BR) tampon çözeltileri, susuz ortam çalışmalarında ise 100 mM tetrabütilamonyum tetrafloroborat (TBATFB) içeren asetonitril ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) çözeltisi kullanılmıştır.

**Çizelge 3.1.** 1-Aminoindan maddesinin kimyasal özellikleri

|                                  |   |
|----------------------------------|---|
| <b>Maddenin Adı</b>              | 1-Aminoindan  |
| <b>Maddenin IUPAC Adı</b>        | 1-Indanamine  |
| <b>Maddenin Kısa Adı</b>         | 1AIn  |
| <b>Maddenin Molekül Ağırlığı</b> | 133,19 gr/mol   |
| <b>Elde edilişi</b>              | Ticari  |
| <b>Maddenin Kapalı Formülü</b>   | $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}$   |
| <b>Maddenin Molekül Formülü</b>  |  |

Britton–Robinson (BR) tampon çözeltisi hazırlanırken 2,29 mL saf asetik asit, 2,69 mL %85’lik fosforik asit ve 2,472 g borik asit karıştırılıp hacim saf su ile litreye tamamlanmış ve ortamın iyonik şiddetinin sabit tutulması amacıyla ortama konsantrasyonu 0,1 M olacak şekilde potasyum klorür eklenmiştir. Hazırlanan BR tampon çözeltisi üzerine uygun hacimlerde 0,2 M sodyum hidroksit ilave edilerek farklı pH değerlerine ayarlamalar yapılmıştır.

Asetat-Fosfat (AF) tampon çözeltisi hazırlanırken 2,051 gram sodyum asetat, 3,402 gram potasyum dihidrojen fosfat, 8,954 gram sodyum monohidrojen dodekahidrat ve 3,725 gram potasyum klorür karıştırılıp hacim saf su ile litreye tamamlanmış ve pH’ı 1,0 M’lık hidroklorik asit çözeltisi ile 6,0 değerine ayarlanmıştır.

Dönüşümlü voltametri tekniği ile yapılan elektrokimyasal karakterizasyonda kullanmak üzere; ferrosen çözeltisi 1,0 mM olacak şekilde 100 mM TBATFB içeren  $\text{CH}_3\text{CN}$  çözeltisinde ve potasyum ferrisiyanür ( $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ) çözeltisi 1,0 mM olacak şekilde pH’ı 2,0 olan BR tampon çözeltisinde hazırlanmıştır. Yüzeye ait pH uygulamalarında BR ortamındaki potasyum ferrisiyanür çözeltisinin pH’ı farklı değerlere ayarlanarak elektrokimyasal ölçümler alınmıştır.

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi tekniği ile yapılan elektrokimyasal karakterizasyonda kullanmak üzere potasyum ferrisiyanür/ferrosiyanür ( $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ) kimyasallarının 1,0 mM olacak şekilde 100 mM KCl ’de çözeltileri hazırlanmıştır.

Hazırlanan yüzeye ait metal sensör uygulamasını yapmak üzere farklı pH değerlerindeki BR tampon çözeltisinde 1,0 mM olacak şekilde  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  çözeltisi hazırlanmıştır. Bir diğer sensör uygulaması olarak sunulan biyosensör çalışmasında kullanmak üzere 1,0 M Glukoz çözeltisi saf suda,  $\alpha$ - ve  $\beta$ - formlarının dengeye ulaşması açısından kullanımdan 24 saat önce hazırlanmıştır. Glukoz tayininde yüzey immobilizasyonunda kullanmak üzere mL’de 10,0 mg glukoz oksidaz (GOD) enzimi içeren enzim çözeltisi pH’ı 6,0 olan AF tampon çözeltisinde hazırlanmıştır.

### 3.2. Kullanılan Cihaz ve Malzemeler

Çalışmanın elektrokimyasal işlem basamakları Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Araştırma Laboratuvarında ve Vilnius Üniversitesi Kimya Fakültesi Nanoteknoloji Araştırma Laboratuvarında, yüzeylerin karakterizasyonunu yapmak üzere temas açısı ölçümleri Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü

Fizikokimya Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada yapılan yüzey hazırlama, elektrokimyasal karakterizasyon ve elektrokimyasal uygulama deneylerinde dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi tekniklerinin uygulanması amacıyla PHE 200 ve EIS 300 yazılımları içeren Gamry Reference 600 ve Series G 750 potantiyostat/galvonastat/ZRA cihazları kullanılmıştır. Deney verileri grafik şeklinde görülebildiği gibi, Windows tabanlı Echem Analyst yazılımı ile üst üste karşılaştırılarak veriler arası karşılaştırmalar da yapılabilmektedir. Amperometri tekniğinin uygulanmasında GPES-ECO Chemie yazılımı eşliğinde Autolab PGSTAT 30 potantiyostat/galvonastat cihazı kullanılmıştır. Her iki sistemde de bilgisayar ortamında dosyalar olarak kaydedilen deneyler istenildiği zaman tekrar görülebilmektedir. Hücre sistemi olarak; çalışma, referans ve karşıt elektrodu bünyesinde bulunduran üç elektrotlu Bioanalytical System (BAS) C3 hücre sistemi kullanılmıştır. BAS hücre sisteminin özelliği sayesinde deneyler esnasında adsorpsiyonu engellemek ve oksijeni uzaklaştırarak inert bir ortam sağlamak için %99,99 saflıkta Argon gazının geçirilmesi otomatik olarak yapılabilmektedir. C3 hücre sisteminde BAS Model MF-2012 GC çalışma elektrodu, platin tel (Pt) yardımcı elektrot, sulu ortamlarda  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{doy}}$  (BAS model MF-2052) ve susuz ortamlarda ise içerisinde  $\text{CH}_3\text{CN}$ 'de 0,010 M  $\text{AgNO}_3$  ve 100 mM TBATFB olacak şekilde hazırlanmış dolgu çözeltisiyle doldurulmuş  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  elektrotları (BAS model MF-2062) referans elektrot olarak kullanılmışlardır.

Yüzeyleri karakterize etmek amacıyla temas açısının ölçülmesinde KSV-CAM 200 temas açısı ölçüm cihazı kullanılmıştır.

Deneyler için kullanılacak olan çözeltilerin hazırlamasında tartım işlemleri AND GR Analytical Balance marka tartı cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Camsı karbon elektrot yüzeyini temizlemek ve bazı maddeleri çözmek için BANDELIN marka RK 100 model sonikatör kullanılmıştır. pH ölçümleri, JENWAY 3010 model pH metre ile yapılmıştır.

Yapılan işlemler süresince çalışmada kullanılan cihazların kalibrasyonuna özen gösterilmiştir.

### 3.3. Çalışmada Kullanılan GC Elektrot Yüzeyinin Temizlenmesi

Elektrokimyasal analizlerde, karbon esaslı katı elektrotlar yaygın olarak kullanılmaktadır. Karbon elektrotlar; inertliğine, düşük elektrikselleşme direncine, düşük zemin akımına, geniş potansiyel aralığına, kolay üretimine, yenilenebilen yüzeyine ve

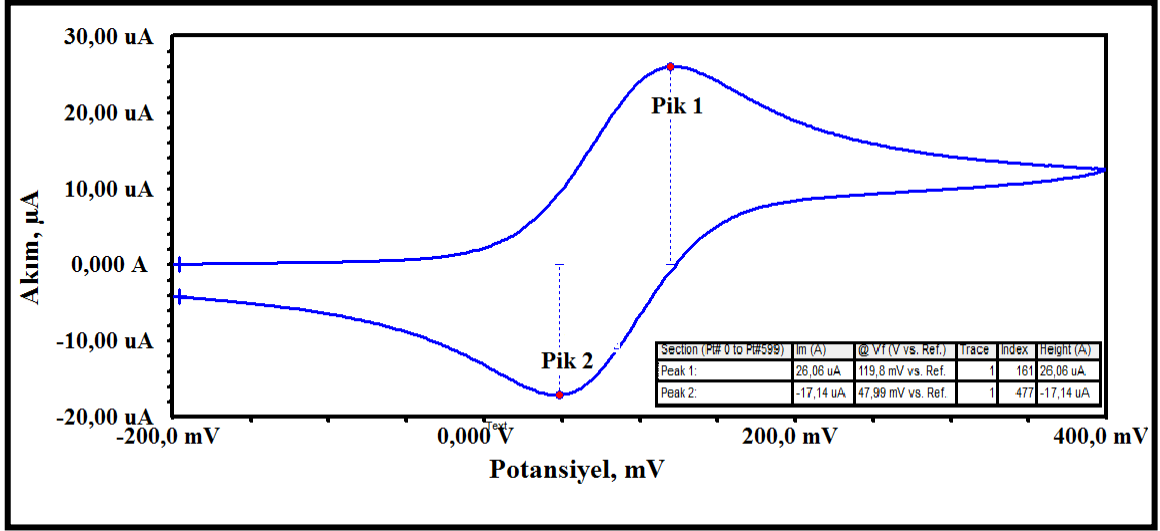
düşük maliyetine bağlı olarak birçok avantaja sahiptir. Karbon elektrotlar arasında yer alan camı karbon elektrot mükemmel mekanik ve elektriksel özellikleri, geniş potansiyel aralığı, kimyasal inertliği ve tekrarlanabilir performansı ile son yıllarda daha çok tercih edilmektedir.

Elektrokimyasal analizlerde işlemden önce elektrotların temiz olması oldukça önemlidir. Bu işlemdeki amaç elektron transferini engelleyen adsorplanmış maddelerin yüzeyden uzaklaştırılması ve elektrot yüzeyinin mikro yapısının değiştirilmesi olarak açıklanabilir. Elektrot yüzeyinin yeteri kadar temiz olmaması, voltamogramlara ait pik akımında azalma ve pik potansiyelinde negatif ya da pozitif kaymalar sebebiyle olumsuz sonuçlar doğurabilir. Bu nedenle bu çalışmada kullanılan camı karbon elektrodun yüzeyi modifikasyon işlemine başlamadan önce kadife yüzeylere sırasıyla uygulanmış 0,3 ve 0,05  $\mu\text{m}$  boyutlarındaki süspansiyon şeklindeki alümina tozları varlığında, saat yönünde ve saat yönünün tersi yönde dairesel hareketlerle parlak ve düzgün hale getirilmiş ve bu işlem her deneyden önce tekrar edilmiştir. Alümina tozu ile temizlenen elektrotların yüzeyindeki alümina tozları yüzeyin saf su ile yıkanmasıyla uzaklaştırılmış, yüzey saf suda ve asetonitrilde 3'er dakika sonikasyon işlemine tabi tutulmuştur.

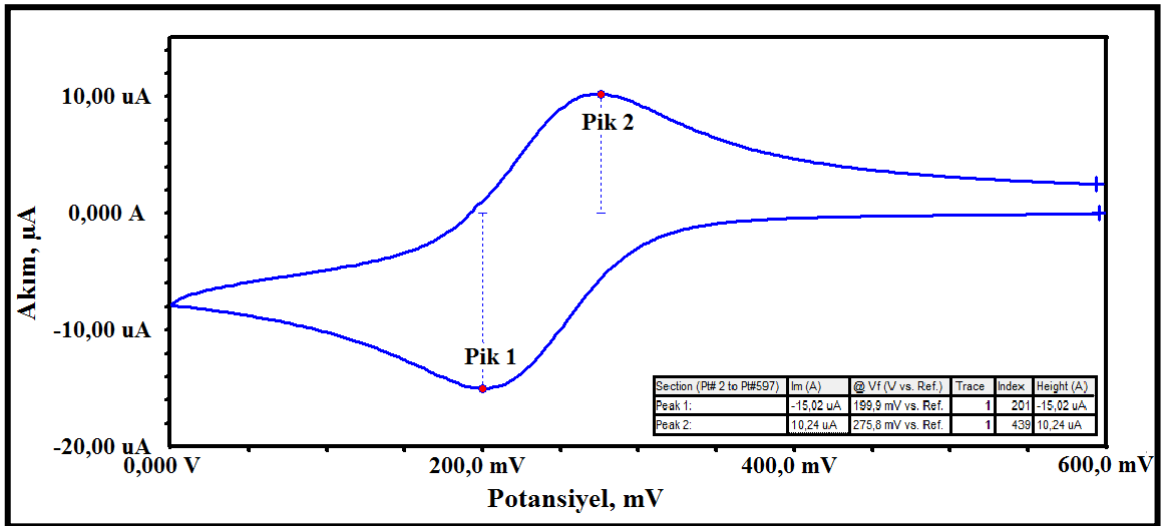
Elektrot temizliğinin kontrol edilebilmesi için yukarıda belirtildiği şekilde temizlenmiş GC elektrot yüzeyleri elektrokimyasal olarak (i) 100 mM TBATFB içeren  $\text{CH}_3\text{CN}$ 'de hazırlanmış 1,0 mM ferrosen çözeltisinde -0,2/+0,4 V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızında ve (ii) pH'ı 2,0 olan BR tampon çözeltisinde hazırlanmış 1,0 mM  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  çözeltisinde +0,6/0,0 V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızında sırasıyla  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  ve  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{doy}}$  referans elektrotlarına karşı dönüşümlü voltametri tekniği ile karakterize edilmiş ve redoks reaksiyonlarına ait piklerin potansiyel farkları değerlendirilmiştir. İlgili testlere ait voltamogramlar Şekil 3.1. ve 3.2.'de verilmiştir.

Şekil 3.1. ve 3.2.'de verilen voltamogramlara ait pik potansiyelleri farkı ( $\Delta E_p$ ) ferrosen ve  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  çözeltileri için sırasıyla 71,8 ve 75,9 mV olarak hesaplanmıştır. Tersinir bir elektrot reaksiyonu için pik potansiyelleri farkının  $59/n$  olması gerektiği göz önüne alındığında 71,8 ve 75,9 mV olarak hesaplanmış sonuçlar her iki redoks probun da temizlenmiş yalın GC elektrot yüzeyinde elektrokimyasal olarak aktif olduğunu ve indirgenme-yükseltgenme reaksiyonlarının olması gereken şekilde meydana geldiğini dolayısıyla elektrot yüzeyinin yeteri kadar temiz olduğunu göstermiştir. Yapılan

işlemlerden sonra çalışma elektrodu olarak GC elektrot elektroanalitik ölçümler için hazır hale getirilmiştir.



Şekil 3.1. Yalın GC elektrodun  $Ag/Ag^+$  referans elektroduna karşı ferrosen ile yüzey testi



Şekil 3.2. Yalın GC elektrodun  $Ag/AgCl/KCl_{day}$  referans elektroda karşı  $Fe(CN)_6^{3-}$  ile yüzey testi

### 3.4. GC Elektrot Yüzeyinin Modifiye Edilmesi

Elektrot yüzeyine, kimyasal maddeler kendiliğinden ya da dışarıdan bir etkiyle tutunabilir ve bu tutunma sonucunda elektrot üzerinde veya önceden var olan başka bir tabaka üzerinde yeni bir tabaka meydana getirilebilir. Böylece elektrot yüzeyi farklı bir çalışma alanı sunduğu gibi seçicilik ya da katalizörlük gibi özellikler de kazanabilir. Buna bağlı olarak elektrot türlerinde bir çeşitlilik sağlanmış olup yeni uygulama alanları oluşturulabilir. Bu çalışma dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak pozitif tarama ile

camsı karbon elektrot yüzeyinde 1AIn maddesine ait bir film oluşumu sonucu sensör uygulamalarında kullanmak üzere yeni bir yüzeyin hazırlanmasını içermektedir.

1AIn maddesinin sulu ve susuz olmak üzere iki farklı ortamda 10,0 mM çözeltisi hazırlanmıştır. Sulu ortamda yapılacak denemeler için pH'ı 2,0; 7,0 ve 12,0 olan BR tampon çözeltileri kullanılırken susuz ortamda yapılacak denemeler için 100 mM TBATFB içeren CH<sub>3</sub>CN çözeltisi kullanılmıştır. Çalışma elektrodu olarak GC elektrot, referans elektrot olarak Ag/Ag<sup>+</sup> ve karşıt elektrot olarak Pt tel varlığında çeşitli potansiyel aralıklarında denemeler yapılarak 1AIn maddesinin GC elektrot yüzeyinde oksidasyonu için en iyi potansiyel aralığı belirlenmiştir. Sonuç olarak GC yüzeyi susuz ortamda, 1AIn maddesi ile +0,9/+1,5 V potansiyel aralığında, 100 mV/s sabit tarama hızında, dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak 30 döngü tarama sonucu modifiye edilmiştir. Bu şartlar altında elde edilen modifiye yüzey 1AIn/GC olarak tanımlanmıştır.

### 3.5. Yalın ve Modifiye Yüzeylerin Karakterizasyonu

Bölüm 3.3. ve 3.4.'te anlatıldığı şekilde temizlenmiş ve modifiye edilmiş olan GC elektrot yüzeylerinin çeşitli tekniklerle karakterizasyonları yapılmıştır. Elektrokimyasal karakterizasyon için redoks problemler varlığında dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi teknikleri kullanılmıştır. Elektrokimyasal karakterizasyona ilaveten modifiye yüzeyler temas açısı ölçüm cihazı ile karakterize edilmiş ve tüm karakterizasyon sonuçları yalın GC elektrot yüzeyine ait sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

Yukarıda belirtildiği şekilde temizlenmiş yalın GC ve temizlenme sonrası modifiye edilmiş GC (1AIn/GC) elektrot yüzeylerini dönüşümlü voltametri tekniği ile karakterize etmek amacıyla (i) 100 mM TBATFB içeren CH<sub>3</sub>CN'de hazırlanmış 1,0 mM ferrosen çözeltisinde, -0,2/+0,4 V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızında ve (ii) pH'ı 2,0 olan BR tampon çözeltisinde hazırlanmış 1,0 mM Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup> çözeltisinde, +0,6/0,0 V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızında sırasıyla Ag/Ag<sup>+</sup> ve Ag/AgCl/KCl<sub>doy</sub> referans elektrotlarına karşı voltamogramlar kaydedilmiştir. Bunun yanı sıra modifikasyon ertesinde elde edilmiş yüzeyde 1AIn molekülünün GC elektrot yüzeyine bağlanma şekline dair fikirler yürütülebilmesi amacıyla dönüşümlü voltametri tekniği kullanılmış, bunun için 1AIn/GC elektrotta +0,6/0,0 V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızında, farklı pH'lardaki (2,0-11,0) BR tampon çözeltisinde hazırlanmış 1,0 mM Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup> çözeltisinin, Ag/AgCl/KCl<sub>doy</sub> referans

elektroduna karşı voltamogramları kaydedilmiştir. Ayrıca 1AIn molekülünün elektrot yüzeyine transferi hakkında yorumlar yapılabilmesi amacıyla yalın GC elektrotta +0,9/+1,5 V potansiyel aralığında, farklı tarama hızlarında (10-800 mV/s), dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak tek döngü tarama sonucu 10,0 mM 1AIn ve 100 mM TBATFB içeren CH<sub>3</sub>CN çözeltisinin Ag/Ag<sup>+</sup> referans elektroduna karşı kaydedilen voltamogramları akım-tarama hızı verileri bakımında değerlendirilmiştir.

Dönüşümlü voltametri tekniği ile yapılan elektrokimyasal karakterizasyona ek olarak yüzeyler elektrokimyasal impedans spektroskopisi tekniği ile de karakterize edilmiş ve bu amaçla 75000-0,05 Hz frekans aralığında, 1,0 mM Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup>/Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup> karışımı içeren 100 mM KCl çözeltisinde, Ag/AgCl/KCl<sub>doy</sub> referans elektroduna karşı Nyquist eğrileri kaydedilmiştir.

Temas açısı ölçümleri; yüzeylerin hidrofobik mi hidrofilik mi olduğunun belirlenmesi için KSV-CAM 200 model temas açısı ölçüm cihazı ile bu çalışmada uygulanmış bir diğer karakterizasyon tekniğidir. Yapılan ölçümlerde optimum şartlarda 1AIn ile modifiye edilmiş GC elektrot yüzeylerinin 1,5 µL su ile temas açıları ölçülmüştür. Veriler sağ ve sol açı değerlerinin ortalaması olarak 4 farklı ölçüm sonucunda elde edilmiş ve istatistiksel hesaplamaları yapılarak değerlendirilmiştir.

### 3.6. Uygulama Çalışmaları

#### 3.6.1. Metal sensör uygulamaları

GC elektrot yüzeyinin, susuz ortamda 1AIn maddesi ile modifikasyonu sonucu elde edilen 1AIn/GC elektrot yüzeyine uygulama alanı bulabilmek amacıyla yeni yüzeyin Cu(II) iyonlarına karşı elektrokimyasal yanıtı incelenmiştir. Uygulamayı gerçekleştirebilmek amacıyla öncelikle metal çözeltisinin optimum pH değerinin belirlenmesinin uygun olduğu düşünülerek pH'ı 3,0; 7,0 ve 11,0 olan BR tampon çözeltisinde 1,0 mM'lık CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O çözeltisi hazırlanmıştır. 1AIn/GC elektrot yüzeylerinin -0,4 V sabit potansiyel değerinde, Ag/AgCl/KCl<sub>doy</sub> referans elektroduna karşı, farklı konsantrasyonlarda Cu(II) iyonlarının ilavesiyle amperometrik cevapları kaydedilmiş, veriler Cu(II) iyonu konsantrasyonuna karşı oluşan akım farklarının grafiğe geçirilmesiyle değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar yalın GC elektrot yüzeyine ait sonuçlarla karşılaştırılmıştır.



### 3.6.2. Biyosensör uygulamaları

1AIn/GC elektrot yüzeyine bir başka uygulama alanı bulabilmek amacıyla yeni yüzeyin glukoz molekülüne karşı hassasiyeti incelenmiştir. Bu amaçla oksidatif bir enzim olan ve mevcut oksijenle glukozun oksidasyonunu katalizleyen glukoz oksidaz (GOD) enzimini içeren enzim elektrotlar hazırlanmıştır. Enzim elektrot hazırlamak üzere enzim immobilizasyon işlemi; temizlenmiş ve optimum şartlarda 1AIn maddesine ait çözelti ile modifiye edilmiş GC elektrot yüzeyine 5,0  $\mu\text{L}$  GOD (10,0 mg/mL) enziminin 3 defa damlatılmasına ve her damlanın bir önceki damlanın oda sıcaklığında kurummasının ardından yapılmasına dikkat edilerek gerçekleştirilmiştir. Bu şekilde hazırlanmış olan enzim elektrot yüzeyleri çapraz bağlanmayı sağlamak amacıyla  $+4^\circ\text{C}$ 'de %5'lik glutaraldehit çözeltisinin atmosferinde 20 saat bekletilmiş ve elde edilen yeni yüzey GOD/1AIn/GC elektrot olarak tanımlanmıştır. Bu yeni yüzeyin çalışma elektrodu olarak kullanılmasıyla  $+0,8/+0,5$  V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızında, pH'ı 6,0 olan AF tampon çözeltisine farklı glukoz konsantrasyonlarının ilavesi sonucu Ag/AgCl/KCl<sub>doy</sub> referans elektroduna karşı voltamogramlar kaydedilmiş ve sonuçlar değerlendirilmiştir.

#### 4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, GC elektrot yüzeyi; +0,9/+1,5 V potansiyel aralığında, 100 mV/s sabit tarama hızında, 100 mM TBATFB içeren CH<sub>3</sub>CN çözeltisinde, 1-Aminoindan (1AIn) maddesinin 10,0 mM konsantrasyona sahip çözeltisi kullanılarak, dönüşümlü voltametri tekniği ile 30 döngü tarama sonucu modifiye edilmiştir. Modifiye edilen GC elektrot yüzeyi 100 mM TBATFB içeren CH<sub>3</sub>CN çözeltisindeki 1,0 mM ferrosen ve pH'ı 2,0 olan BR tampon çözeltisindeki 1,0 mM Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup> redoks probolar varlığında dönüşümlü voltametri tekniği ile ve 100 mM KCl çözeltisindeki 1,0 mM Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup>/Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup> redoks çifti varlığında elektrokimyasal impedans spektroskopisi tekniği ile elektrokimyasal olarak karakterize edilmiştir. Bunun yanı sıra temas açısı ölçüm tekniği de yüzeyin karakterizasyon işleminde kullanılmıştır. Elde edilen veriler yalın GC elektrot yüzeyine ait verilerle karşılaştırılmış ve bu sonuçlardan faydalanılarak elektrot yüzeyinde oluşan reaksiyonlar yorumlanmaya ve bunlara ait reaksiyon mekanizmaları türetilmeye çalışılmıştır. GC elektrot yüzeyinin modifikasyonu sayesinde hızlandırılmış ya da tamamen engellenmiş elektron transferiyle glukoz biyosensörün ve metal seçici bir yüzeyin tasarımına ait uygulamalar da içeren ve gelecekte gelişmelere ön olabileceğine inanılan bu çalışma 3 ana bölümden oluşmaktadır:

- Birinci bölüm; GC elektrot yüzeyinin farklı ortamlarda 1AIn maddesi ile modifikasyonunun yapılmasını,
- İkinci bölüm; yalın ve modifiye elektrot yüzeylerinin yüzey karakterizasyonlarının yapılmasını,
- Üçüncü bölüm ise, modifiye elektrot yüzeyine ait uygulama alanlarının araştırılmasını içermektedir.

Çalışmada kullanılan ve ticari olarak temin edilmiş olan 1AIn; yapısında siklopentan ve benzen halkaları bulunduran, 8,0 mmHg atmosfer basıncındaki donma ve kaynama noktaları sırasıyla 15°C, 96-97°C ve 25°C'deki yoğunluğu 1,038 g/mL olan 133,19 gr/mol molekül ağırlığına sahip bir bileşiktir. Günümüzde aminoindan ve türevlerinin insan bağışıklık yetmezlik virüsü (HIV) proteaz inhibitörleri ve nöroprotektif ajanlar olarak kullanımı gibi çok önemli biyolojik aktivitelere sahip olduğu bilinmektedir (Wu, 2006). Ayrıca tıp ve kimya alanında yapılan çalışmalarda, bu türevlerin; demansın (bilişsel kayıp), epilepsinin ve konvülsiyonların (kasılma), çeşitli nöbetlerin ve nörolojik travmatik bozuklukların tedavisinde ve parkinson hastalığının

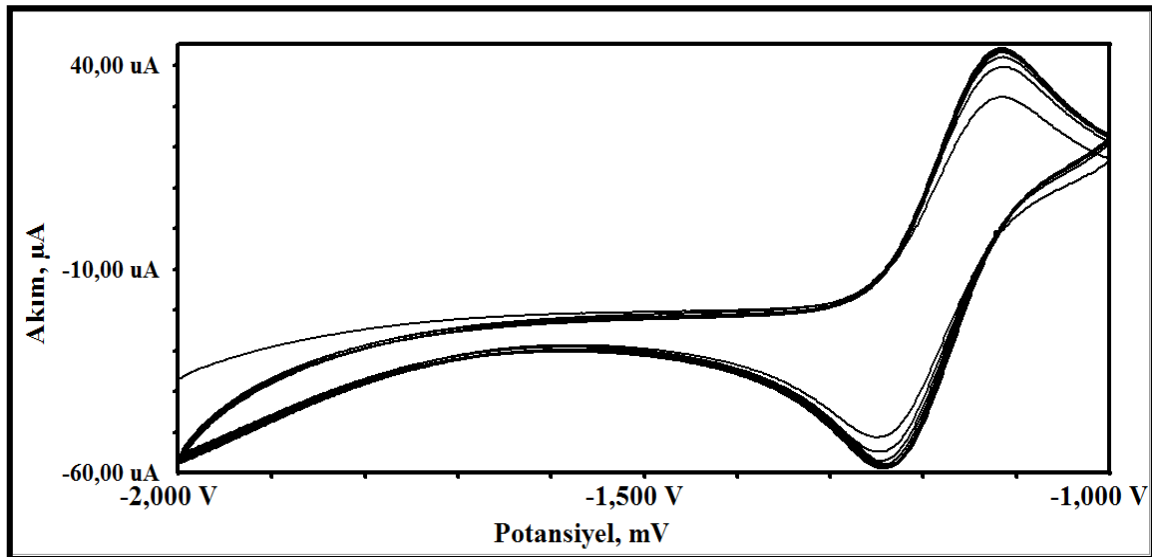
klirik deneylerinde üçüncü fazda kullanıldığı görülmektedir. Bunun yanı sıra 1AIn maddesinin de içinde bulunduğu indanonlar grubu çok sayıda tabi ürünün yapısında bulunmaktadır. Alzheimer ve çeşitli akıl hastalıklarının önlenmesinde tedavi için kullanılan Aricept maddesinin indanon türevinden çıkılarak elde edilmesi bu grubun biyolojik aktivite gösteren bileşiklerin sentezinde de anahtar rol oynamalarına verilebilecek en bilinen örneklerden biridir (Galatsis, 1998). Aminoindan ve türevlerinin tıp dünyasında bu denli yaygın kullanımını teknolojik cihazların gelişimini içeren moleküler sistemlerle birleştirerek, elektrokimyanın hızlı yanıt süresi, yüksek tekrarlanabilirlik, hassasiyet, kararlılık ve seçicilik gibi avantajlarından faydalanarak tıp, endüstri, çevresel denetim ve savunma alanı başta olmak üzere bu türevlere ait daha geniş alanlarda uygulama imkânı oluşturulabileceği düşünülmektedir. Buradan yola çıkılarak gerçekleştirilen bu çalışmada biyosensör uygulaması ile medikal, metal seçiciliği ile de endüstriyel ve çevresel denetim alanında kullanılabilecek yeni bir elektrot yüzeyi oluşturulmuştur.

#### 4.1. GC Elektrot Yüzeylerinin Elektrokimyasal Modifikasyonu

Elektrokimyasal işlemlere başlamadan önce, GC elektrot yüzeyleri Bölüm 3.3.'te anlatıldığı şekilde temizlenmiştir. Çalışma elektrotlarının yeterince temizlenip temizlenmediğini, ayrıca sulu ve susuz ortam referans elektrotlarının ölçümlerinin doğruluğunu kontrol etmek amacıyla sulu ortamda 1,0 mM  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  çözeltisi ile negatif tarama yapılarak, susuz ortamda ise 1,0 mM ferrosen çözeltisi ile pozitif tarama yapılarak yüzey testleri gerçekleştirilmiştir. Elektrotların kalibrasyonu olarak tanımlanan bu işlem çalışmada belirli aralıklarla tekrarlanmıştır.

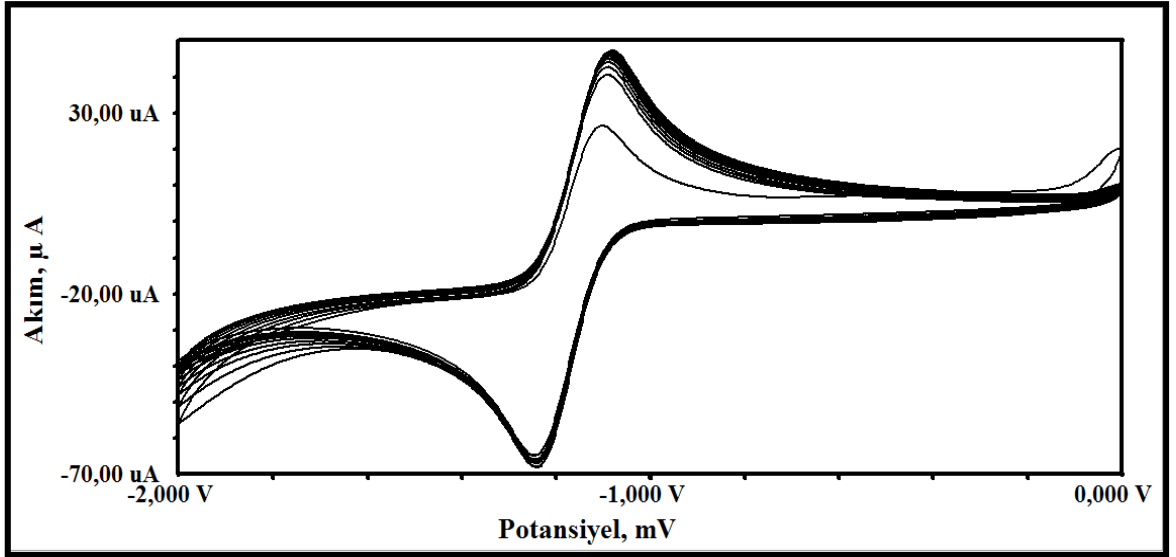
GC elektrot yüzeyinin elektrokimyasal modifikasyonunda kullanmak amacıyla 1AIn maddesinin sulu ve susuz olmak üzere iki farklı ortamda çözeltisi hazırlanmıştır. Sulu ortam çözücüsü olarak pH'ı 2,0; 7,0 ve 12,0 olan BR tampon çözeltileri tercih edilirken susuz ortam çözücüsü olarak 100 mM TBATFB içeren  $\text{CH}_3\text{CN}$  çözeltisi kullanılmıştır. Ancak 1AIn maddesinin sulu ortamda çözünmemesi sebebiyle çalışmalara susuz ortamda hazırlanmış çözeltisiyle devam edilmesine karar verilmiş ve GC elektrot yüzeyinin dönüşümlü voltametri tekniği ile modifiye edilmesi amacıyla farklı potansiyel aralıklarında 100 mV/s tarama hızında, 30 döngü tarama sonucu  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  referans elektroduna karşı voltamogramları kaydedilmiştir. 1AIn bileşiğinin yapısında amin grubunun bulunması sebebiyle susuz ortamda amin oksidasyon sonucu yüzeyde bir filmin oluşacağı düşünüldüğünden potansiyel taramaları negatif potansiyel

değerinden pozitif potansiyel değerine doğru farklı potansiyel aralıklarında (-2,0/-1,0 V; 0,0/+1,0 V; +1,0/+2,0 V; -2,0/0,0 V; 0,0/+2,0 V; +0,7/+2,1 V ve +0,9/+1,5 V) yapılmıştır (Ghilane ve ark., 2010; Kim ve ark., 2010; Öztekin ve ark., 2010c; Öztekin ve ark., 2011f). Yapılan bu denemeler sonucunda elde edilen voltamogramlar Şekil 4.1.-4.7.'de verilmiştir.



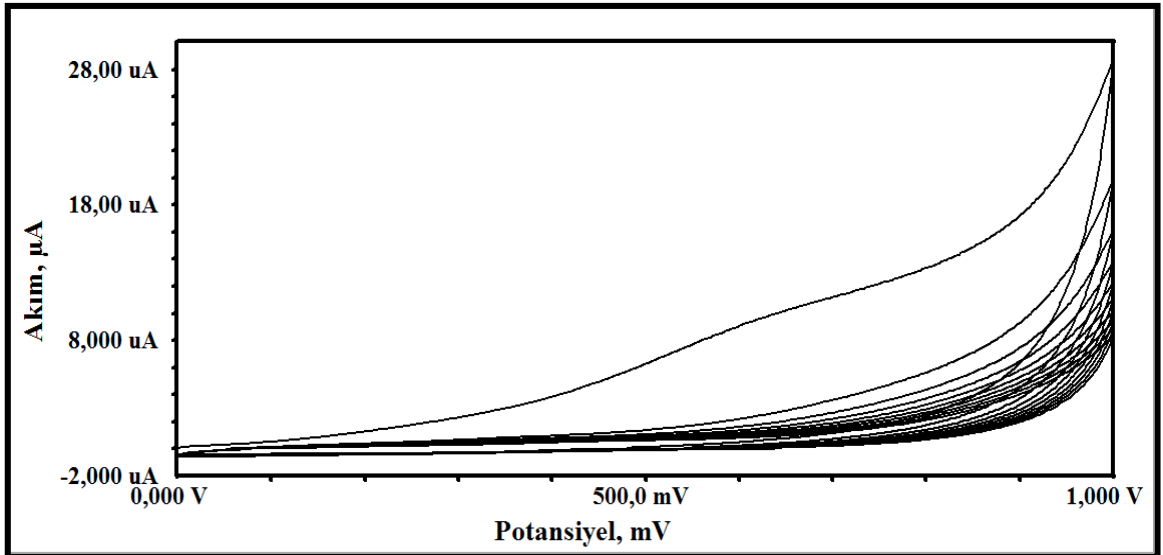
**Şekil 4.1.** 1Aln'nın 100 mM TBATFB içeren  $\text{CH}_3\text{CN}$  ortamında, GC elektrot yüzeyindeki -2,0/-1,0 V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızında,  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  referans elektroduna karşı 10 döngü taramalı voltamogramı

Negatif potansiyel bölgesinde -2,0/-1,0 V potansiyel aralığında yapılan tarama sonucu elde edilen ve Şekil 4.1.'de verilen voltamogram değerlendirildiğinde -1,116 V potansiyel değerinde bir indirgenme piki olduğu gözlenmiştir. Kaydedilen bu pikin, bölgesi itibariyle ortamda eser miktarda bulunan oksijenin elektrokimyasal indirgenmesine ait olabileceği düşünülmüştür. Oksijenin elektrokimyasal indirgenmesi her biri 2 elektronlu ve 2 protonlu olmak üzere iki basamakta gerçekleşmektedir. İlk basamak hidrojen peroksit oluşumuna ve ikinci basamak ise oluşan hidrojen peroksidin suya indirgenmesine karşılık gelmektedir. Bu basamakların yarı dalga potansiyelleri, doygun kalomel elektroduna karşı sırasıyla yaklaşık -0,1 ve -0,9 V'dur. Dolayısıyla Şekil 4.1.'de verilen voltamogramda -1,116 V değerinde görülen ve oksijen indirgenmesine atfedilen pikin potansiyelindeki -0,9 V değerinden -1,116 V değerine bir kayma olmasının sebebi bu çalışmada  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  referans elektrodunun kullanılması olarak düşünülmüştür. Oksijenin elektrokimyasal indirgenmesinde birinci basamağa ait herhangi bir indirgenme pikinin bu voltamogramda gözlenememesinin nedeni ise daha pozitif potansiyelle geçilmemiş olmasıdır.



**Şekil 4.2.** 1AIn'nın 100 mM TBATFB içeren  $\text{CH}_3\text{CN}$  ortamında, GC elektrot yüzeyindeki -2,0/0,0 V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızında,  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  referans elektroduna karşı 10 döngü taramalı voltamogramı

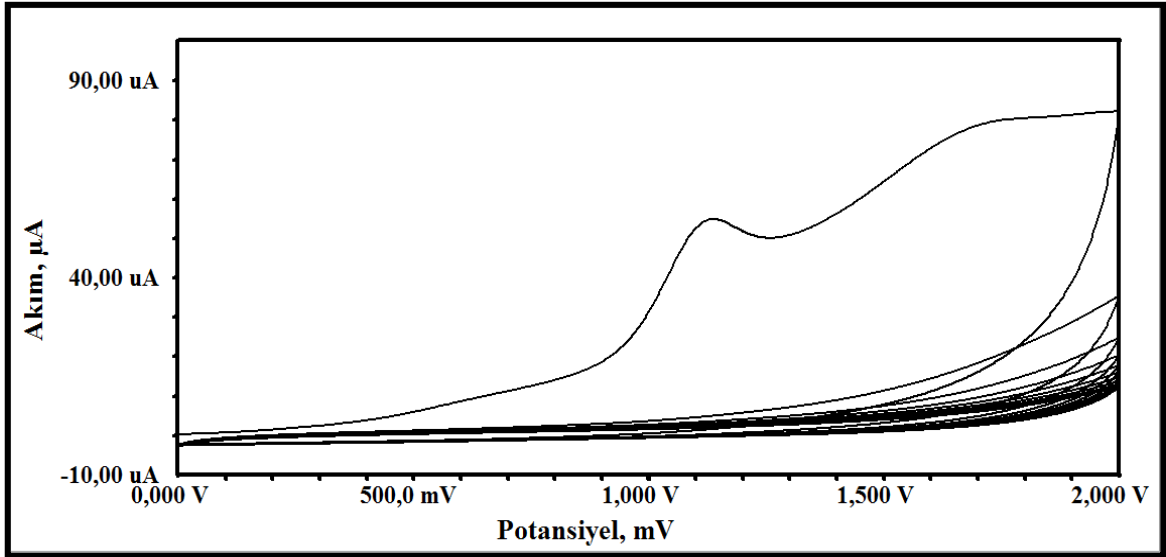
-2,0/-1,0 V potansiyel aralığında kaydedilen ve Şekil 4.1.'de verilen voltamogramda -1,116 V potansiyel değerinde görülen ve ortamda bulunan oksijenin indirgenmesine atfedilen pik; -2,0/0,0 V potansiyel aralığında kaydedilen ve Şekil 4.2.'de verilen voltamogramda 0,012 V'luk çok az bir kayma ile -1,104 V potansiyel değerinde gözlenmiştir.



**Şekil 4.3.** 1AIn'nın 100 mM TBATFB içeren  $\text{CH}_3\text{CN}$  ortamında, GC elektrot yüzeyindeki 0,0/+1,0 V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızında,  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  referans elektroduna karşı 10 döngü taramalı voltamogramı

Pozitif potansiyel bölgesinde 0,0/+1,0 V potansiyel aralığında yapılan tarama sonucu elde edilen ve Şekil 4.3.'de verilen voltamogram değerlendirildiğinde görsel olarak yaklaşık +0,7 V potansiyel değerinde belirgin olmasa da bir oksidasyon pikinin

olduğu düşünölmüş ancak cihaza ait Echem Analyst veri değeriendirme programında herhangi bir pik tespit edilememiştir. Bu nedenle çalışmada bu potansiyel aralığı değeriendirme dışı tutulmuştur.

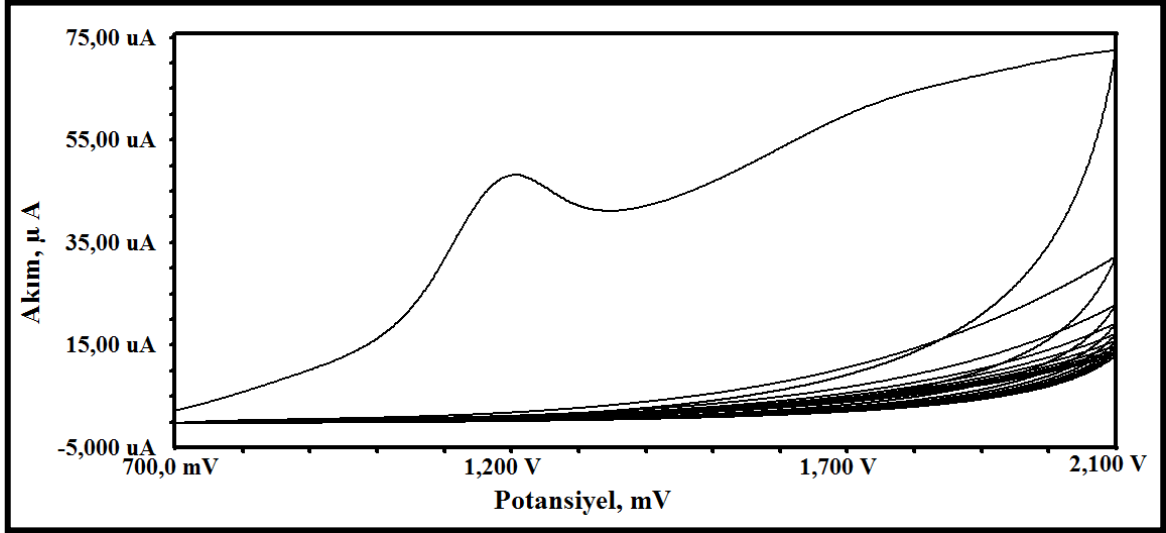


**Şekil 4.4.** 1AIn'nın 100 mM TBATFB içeren CH<sub>3</sub>CN ortamında, GC elektrot yüzeyindeki 0,0/+2,0 V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızında, Ag/Ag<sup>+</sup> referans elektroduna karşı 10 döngü taramalı voltamogramı

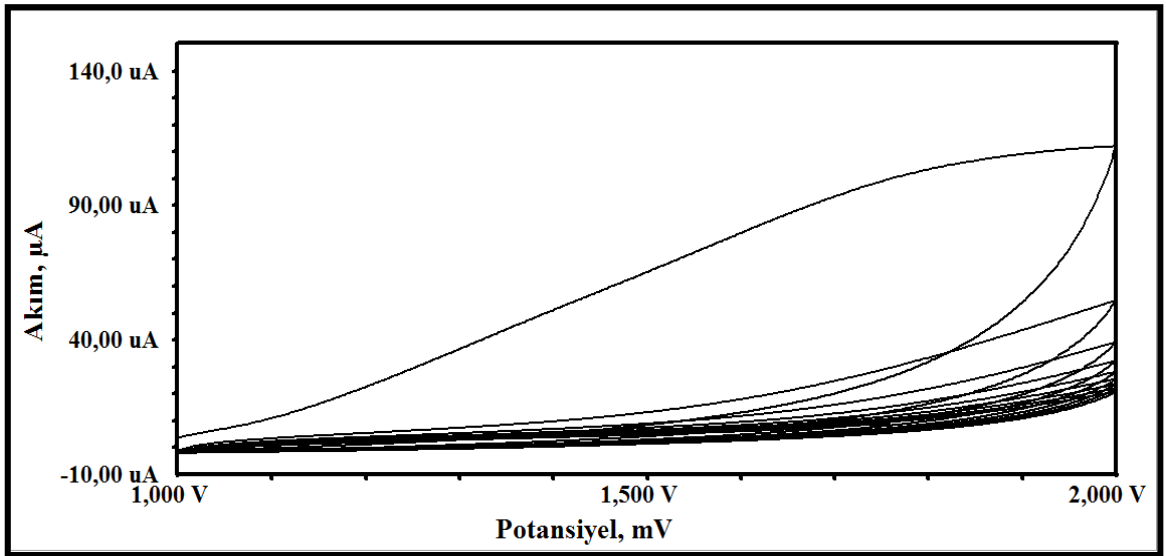
Bir diğer pozitif potansiyel bölgesi olarak 0,0/2,0 V potansiyel aralığında yapılan tarama sonucu elde edilen voltamogram Şekil 4.4.'te verilmiştir. İlgili voltamogram değeriendirildiğinde görsel olarak >+1,0 V potansiyel değeriinde tek pik gözlenmesine rağmen cihaza ait Echem Analyst veri değeriendirme programında +1,137 ve +1,257 V potansiyel değeriinde iki pik tespit edilmiştir. Ancak +1,257 V potansiyel değeriinde tespit edilen pike kıyasla +1,137 V potansiyel değeriindeki pikin daha belirgin olması sebebiyle GC elektrot yüzeyinin susuz ortamda 1AIn maddesi ile Ag/Ag<sup>+</sup> referans elektroduna karşı modifiye edilmesi amacıyla optimum potansiyel aralığının belirlenmesinde +1,137 V potansiyel değeriini kapsayan bir potansiyel aralığının kullanılması uygun görölmüştür.

Şekil 4.4.'te verilmiş olan voltamogramda +1,137 V potansiyel değeriinde tespit edilen pikin daha belirgin görölebilmesi ve uygun potansiyel aralığının tespit edilebilmesi amacıyla +0,7/+2,1 V potansiyel aralığında 10 döngü tarama sonucu elde edilen ve Şekil 4.5.'te verilen voltamogramda +1,207 V potansiyel değeriinde bir yükseltgenme piki tespit edilmiştir. Dolayısıyla iki farklı potansiyel aralığında (sırasıyla 0,0/+2,0 V ve +0,7/+2,1 V) 0,070 V'luk bir potansiyel fark ile aynı yükseltgenme pikinin gözlenmesi GC elektrot yüzeyinin susuz ortamda 10,0 mM 1AIn maddesine ait

çözeltiyle modifiye edilmesinin tekrarlanabilirliği yüksek voltamogramlar sunduğunu göstermiştir.



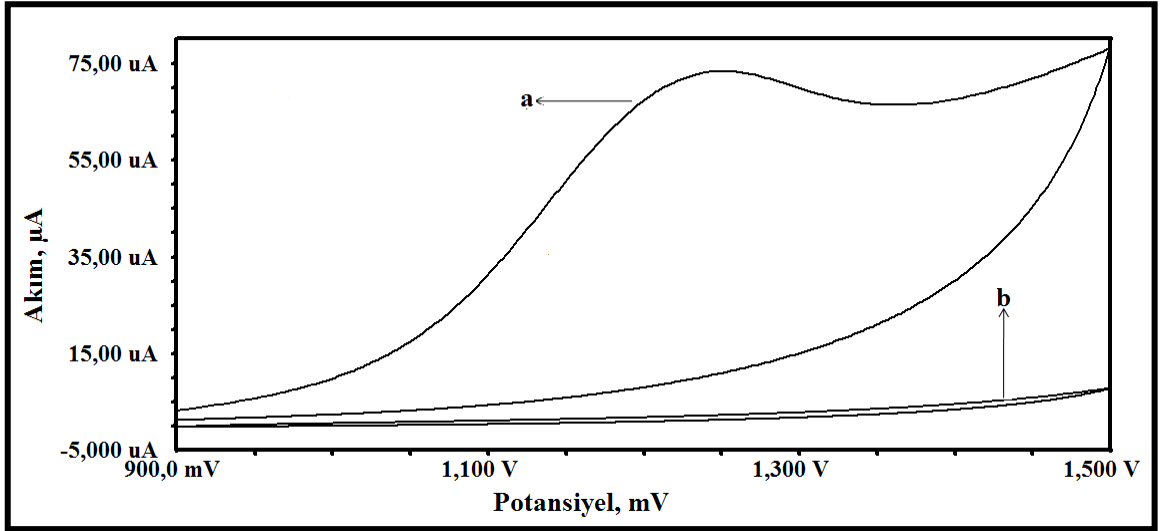
**Şekil 4.5.** 1AIn'nın 100 mM TBATFB içeren  $\text{CH}_3\text{CN}$  ortamında, GC elektrot yüzeyindeki +0,7/+2,1 V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızında,  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  referans elektroduna karşı 10 döngü taramalı voltamogramı



**Şekil 4.6.** 1AIn'nın 100 mM TBATFB içeren  $\text{CH}_3\text{CN}$  ortamında, GC elektrot yüzeyindeki +1,0/+2,0 V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızında,  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  referans elektroduna karşı 10 döngü taramalı voltamogramı

Şekil 4.4. ve 4.5.'te verilen voltamogramlara ait potansiyel aralıklarında görülen yükseltgenme pikinin değerlendirilmesine bağlı olarak +1,0/+2,0 V potansiyel aralığında kaydedilen voltamogram Şekil 4.6.'da verilmiştir. Şekil 4.6. incelendiğinde Şekil 4.4. ve 4.5.'te sırasıyla +1,137 ve +1,207 V potansiyel değerlerinde gözlenen yükseltgenme pikinin görülemediği tespit edilmiştir. Bu piklere ait potansiyel değerlerinin +1,0 V potansiyel değerinden büyük olmasına, Şekil 4.6.'da verilen voltamogramın potansiyel taramasının +1,0/+2,0 V potansiyel aralığına sahip olmasına

ve bu aralığın ilgili yükseltgenme pikinin potansiyel aralığına tekabül etmesine rağmen Şekil 4.6.'da görülen voltamogramda herhangi bir pik gözlenememiştir. Bunun nedeni Şekil 4.4. ve 4.5.'te sırasıyla +1,137 ve +1,207 V potansiyel değerlerinde görülen piklere ait yükseltgenmenin +1,0 V'dan daha küçük potansiyel değerlerinde başlaması olarak düşünülmüştür.



**Şekil 4.7.** 1AIn'nın 100 mM TBATFB içeren  $\text{CH}_3\text{CN}$  ortamında, GC elektrot yüzeyindeki +0,9/+1,5 V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızında,  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  referans elektroduna karşı 30 döngü taramalı voltamogramı: (a) 1. döngü; (b) 30. döngü

Negatif ve pozitif potansiyel bölgelerinde yapılan pozitif taramalar sonucu elde edilen ve Şekil 4.1.-4.6.'da verilen voltamogramların değerlendirilmesi sonucu GC elektrot yüzeyinin 1AIn maddesinin susuz ortamdaki çözeltisinde, +0,9/+1,5 V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızında  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  referans elektroduna karşı modifiye olduğu tespit edilmiştir. İlgili voltamogram Şekil 4.7.'de verilmiştir. Şekil 4.4. ve 4.5.'teki sırasıyla +1,137 ve +1,207 V potansiyel değerlerindeki yükseltgenme piki +0,9/+1,5 V potansiyel aralığında kaydedilen ve Şekil 4.7.'de verilen voltamogramda sırasıyla %6,57 ve 0,82'lik bir pozitif kaymanın olması sonucu +1,217 V potansiyel değerinde gözlenmiştir. Şekil 4.4. ve 4.5.'te verilen voltamogramlardaki sırasıyla 54,87 ve 48,13  $\mu\text{A}$  akım değerlerine sahip yükseltgenme pikinin akım değerindeki artış sonucu Şekil 4.7.'de 69,67  $\mu\text{A}$  değerine ulaştığı tespit edilmiştir. Şekil 4.7. incelendiğinde 1. döngüde görülen yükseltgenme pikinin 2. döngüden itibaren artan döngü sayısı ile pik akımının azalması ve ilerleyen döngülerde tamamen sıfırlanması sonucu GC elektrot yüzeyinde 1AIn maddesine ait bir filmin oluştuğu ve oluşan filmin daha fazla 1AIn maddesinin yükseltgenmesine izin vermediği düşünülmüştür. Bu işlem sonrası elde edilen yüzey 1AIn/GC olarak tanımlanmıştır.

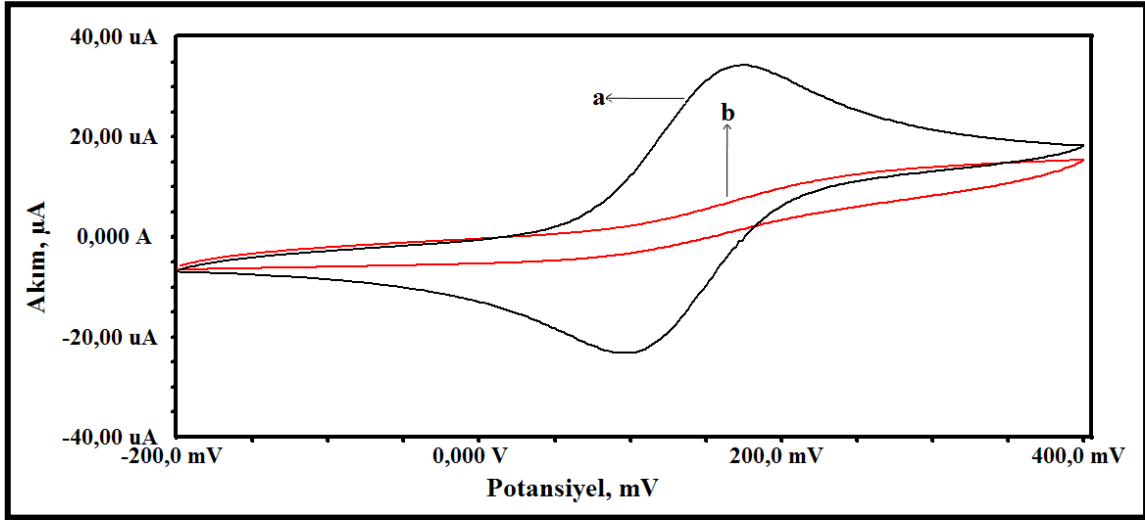


1AIn/GC elektrodunun hazırlanmasına ait voltamogramda (Şekil 4.7.) 1,217 V potansiyel değerinde tersinmez bir yükseltgenme pikinin gözlenmesi ve bu pike ait akım değerinin artan döngü sayısı ile azalması sonucu yüzeyde 1AIn bileşiğinin yapısındaki amin grubunun elektrokimyasal oksidasyonu ile bir filmin oluştuğuna dair düşüncelerimiz bugüne kadar yapılmış çalışmalarda elde edilen sonuçlarla desteklenmiştir. Öztekin ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada 4-nitroanilin maddesinin susuz ortamdaki çözeltisinin GC elektrot yüzeyindeki modifikasyon voltamogramında +1,050 V potansiyel değerinde gözlenen tersinmez oksidasyon pikinin varlığı ve artan döngü sayısı ile akımındaki azalma yüzeyde 4-nitro aniline dair bir filmin oluşması şeklinde rapor edilmiştir (Öztekin ve ark., 2010c). Benzer durum aynı yazarlar tarafından gerçekleştirilen; amin grubu içeren iki farklı fenantrolin ve fenol türevlerinin GC elektrot yüzeyinde elektrokimyasal oksidasyonu sonucu sırasıyla metal ve glutatyon tayininde kullanılmak üzere yeni yüzeylerin hazırlanmasına dair çalışmalarda da gözlenmiştir (Öztekin ve ark., 2011b; Öztekin ve ark., 2011f). Bu alandaki düşüncelerimiz başka yazarlara ait çalışmalarla da desteklenmiştir (Ghilane ve ark., 2010; Tran ve ark., 2011).

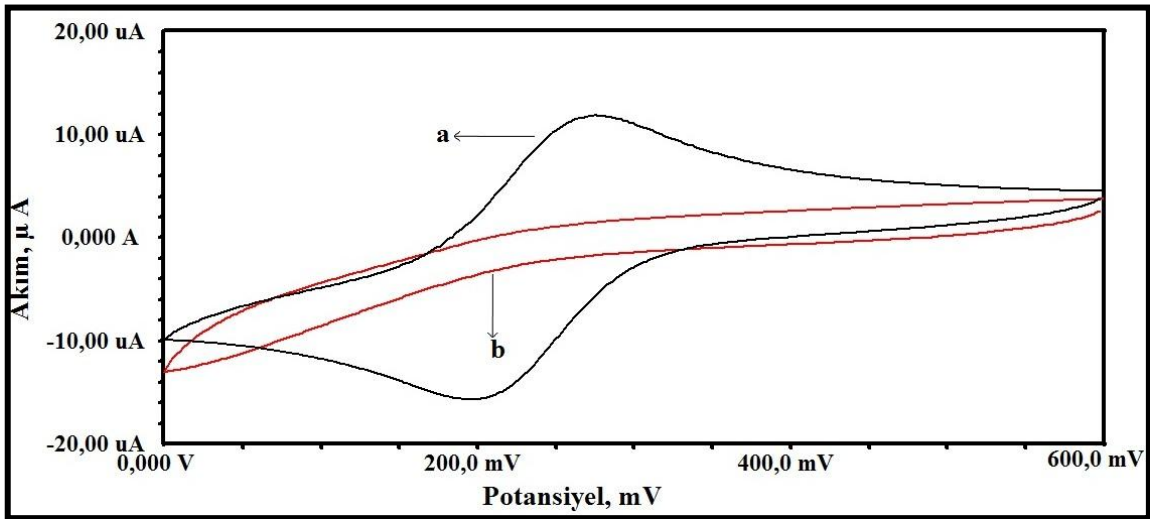
#### 4.2. Elektrot Yüzeylerinin Dönüşümlü Voltametri Tekniği ile Karakterizasyonu

Bölüm 4.1.'de anlatıldığı şekilde +0,9/+1,5 V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızında,  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  referans elektroduna karşı 100 mM TBATFB içeren  $\text{CH}_3\text{CN}$  ortamındaki 10,0 mM 1AIn maddesi ile modifiye edilen GC elektrot yüzeyi dönüşümlü voltametri tekniği ile karakterize edilmiş, elde edilen sonuçlar yalın GC elektrot yüzeyinin elektrokimyasal karakterizasyon sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Bu amaçla yalın GC ve 1AIn/GC elektrotlarında ferrosen ve  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  redoks problemlerinin sırasıyla  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  ve  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{doy}}$  referans elektrotlarına karşı voltamogramları kaydedilmiş ve ilgili voltamogramlar her iki elektroda ait verilerin karşılaştırılması şeklinde Şekil 4.8. ve 4.9.'da verilmiştir. Şekil 4.8. ve 4.9.'da verilen voltamogramlar değerlendirildiğinde ferrosen ve  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  redoks problemlerine ait indirgenme-yükseltgenme reaksiyonları için elektron transferine yalın GC elektrot yüzeyi izin verirken, 1AIn/GC elektrot yüzeyinin izin vermediği gözlenmiştir. Bunun nedeni olarak Şekil 4.7.'deki voltamogramın 1.döngüsünde görülen yükseltgenme pikinin artan döngü sayısı ile yüzeyde bir filmin oluşması ve yüzeyin elektron transferine izin vermemesi sonucu filmin oluştuğu yüzeyde daha fazla 1AIn maddesinin yükseltgenememesi durumu Şekil 4.8. ve 4.9.'da verilen ferrosen ve  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  redoks problemlerine ait

voltamogramlarda da gözlenmiştir. Dolayısıyla yapılan modifikasyon sonucunda yüzeyde bir filmin oluşması ile yalın GC elektrot yüzeyinden farklı bir yüzey elde edildiği düşünülmüştür. Elde edilen sonuçlara ait düşüncelerimiz daha önce yapılan ilgili çalışmalarla uyum içeresindedir (Öztekin ve Yazıcıgil, 2009; Öztekin ve ark., 2010c; Öztekin ve ark., 2011c; Öztekin ve ark., 2011e).



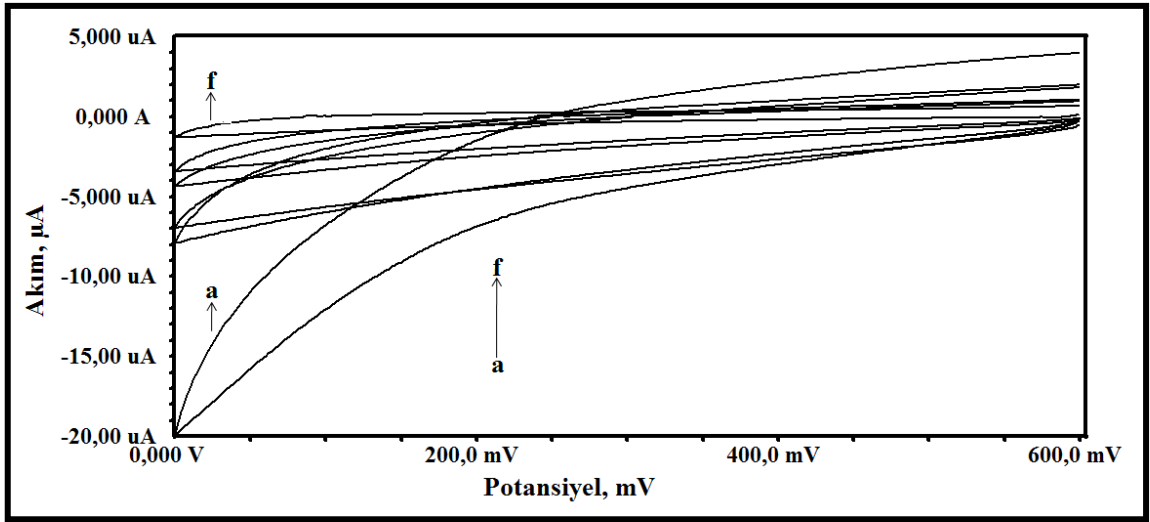
**Şekil 4.8.** Yalın GC ve +0,9/+1,5 V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızında, 100 mM TBATFB içeren  $\text{CH}_3\text{CN}$  ortamındaki 10,0 mM 1AIn maddesi ile modifikasyon sonucu elde edilen 1AIn/GC elektrot yüzeylerinde  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  referans elektroduna karşı 100 mM TBATFB içeren  $\text{CH}_3\text{CN}$  ortamındaki ferrosen redoks probuna ait voltamogramlar: (a) Yalın GC, (b) 1AIn/GC



**Şekil 4.9.** Yalın GC ve +0,9/+1,5 V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızında, 100 mM TBATFB içeren  $\text{CH}_3\text{CN}$  ortamındaki 10,0 mM 1AIn maddesi ile modifikasyon sonucu elde edilen 1AIn/GC elektrot yüzeylerinde  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{doy}}$  referans elektroduna karşı pH'ı 2,0 olan BR ortamındaki  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  redoks probuna ait voltamogramlar: (a) Yalın GC, (b) 1AIn/GC

Şekil 4.7.'de verilmiş olan modifikasyon voltamogramında 1,217 V potansiyel değerinde gözlenen yükseltgenme pikine ait akımın artan döngü sayısına bağlı olarak azalmasıyla, Şekil 4.8. ve 4.9.'da verilen ferrosen ve  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  redoks problemlerine ait

voltamogramlarda elektron transferinin modifiye yüzeyde engellenmesiyle yüzeyde bir filmin varlığı tespit edilmiş ancak film oluşum mekanizmasına dair herhangi bir fikir edinilememiştir. Bu amaçla, +0,9/+1,5 V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızında, 30 döngü tarama sonucu Ag/Ag<sup>+</sup> referans elektroduna karşı 100 mM TBATFB içeren CH<sub>3</sub>CN ortamındaki 10,0 mM 1AIn maddesi ile modifiye edilen GC elektrot yüzeyinde 2,0-11,0 aralığındaki farklı pH değerlerine sahip BR ortamında hazırlanan 1,0 mM Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup>'in Ag/AgCl/KCl<sub>doğ</sub> referans elektroduna karşı voltamogramları kaydedilmiş ve ilgili voltamogramlar karşılaştırmalı olarak Şekil 4.10.'da verilmiştir.



**Şekil 4.10.** +0,9/+1,5 V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızında, 100 mM TBATFB içeren CH<sub>3</sub>CN ortamındaki 10,0 mM 1AIn maddesi ile modifikasyon sonucu elde edilen 1AIn/GC elektrot yüzeylerinde Ag/AgCl/KCl<sub>doğ</sub> referans elektroduna karşı pH'ı (a) 2,0; (b) 4,0; (c) 6,0; (d) 7,0; (e) 9,0 ve (f) 11,0 olan BR ortamındaki Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup> redoks probuna ait voltamogramlar

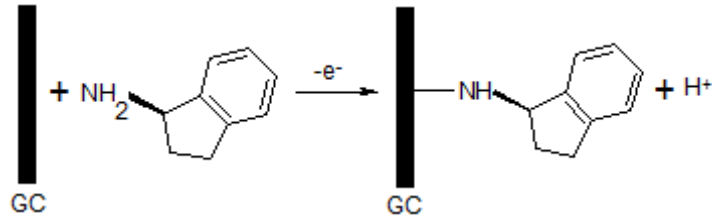
Şekil 4.9.'da verilen 1AIn/GC elektrot yüzeyine ait voltamogramda gözlemlendiği gibi farklı pH değerlerinde kaydedilen voltamogramlarda da (Şekil 4.10.) yüzeydeki oluşan filmin Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup> redoks probuna ait indirgenme-yükseltgenme reaksiyonlarına izin vermediği görülmüştür. Bu durum yüzeyin pH'a bağımlı olmaması ile açıklanabilir. Şöyle ki; 1AIn'ın yapısındaki amin grubu pH'a bağımlı olması nedeniyle çözelti ortamından etkilenebilir. Dolayısıyla 1AIn maddesi yüzeye elektrokimyasal olarak amin oksidasyon yöntemi ile bağlanmamışsa 1AIn/GC elektrot yüzeyinde amin grubunun serbest olması beklenir. Bu durumda düşük pH değerlerinde yüzeydeki serbest amin grubunun protonlanması sonucu pozitif yüklü yüzeyde negatif yüklü olan Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup> iyonlarının tersinir bir redoks reaksiyonu vermesi söz konusu olur. Yüksek pH değerlerinde yüzeyde serbest olan amin grubunun protonlanması söz konusu olmadığından ve ortamda bulunan hidroksil iyonlarıyla sarılacağından dolayı bu durum yüzeyin negatif yükle yüklenmesine ve böylece negatif yüklü olan Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup> iyonlarının

tersinir bir redoks reaksiyonu vermemesine neden olur. 1AIn maddesinin susuz ortamda GC elektrot yüzeyine elektrokimyasal olarak bağlanmasının amin oksidasyon yöntemi ile olmaması durumunda 1AIn/GC elektrot yüzeyinde +0,9/+1,5 V potansiyel aralığında çoklu tarama ertesi film oluşumunun şematik gösterimi Şekil 4.11.'de verilmiştir.



**Şekil 4.11.** 1AIn'ın GC elektrot yüzeyine bağlanmasının şematik gösterimi

Buna karşın 1AIn maddesinin susuz ortamda GC elektrot yüzeyine elektrokimyasal olarak amin oksidasyon yöntemi ile bağlanması durumunda 1AIn/GC elektrot yüzeyinde Şekil 4.12.'de verilen mekanizmaya bağlı bir film oluşumu söz konusu olacağından amin grubunun serbest olması söz konusu değildir.

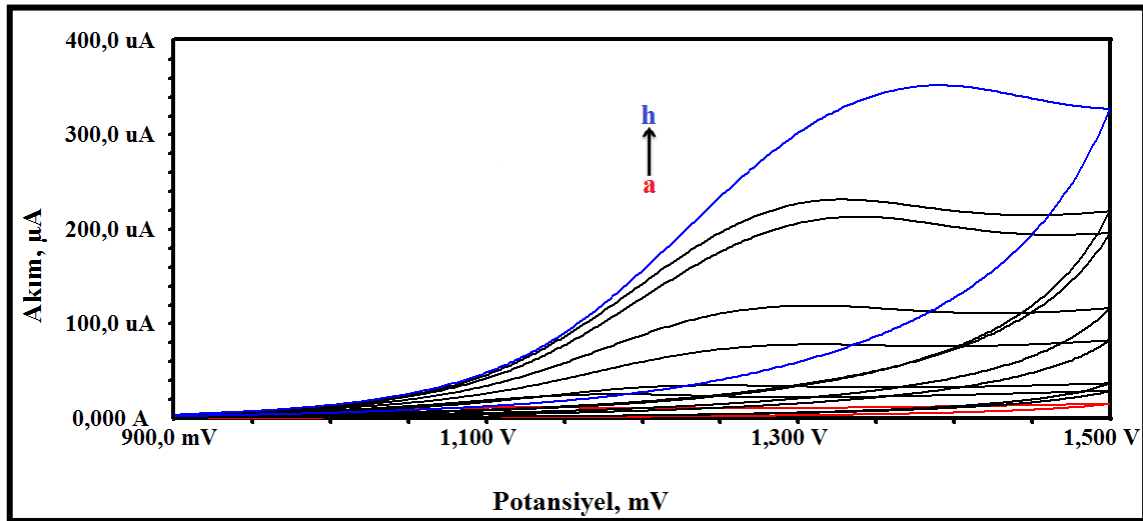


**Şekil 4.12.** 1AIn'ın yapısındaki, amin grubunun elektrokimyasal oksidasyonu sonucu GC elektrot yüzeyine bağlanmasının şematik gösterimi

Buna bağlı olarak 1AIn/GC elektrot yüzeyi serbest halde pH'a duyarlı grup içermediğinden 2,0-11,0 aralığındaki farklı pH değerlerine sahip BR tampon çözeltisinde hazırlanan 1,0 mM  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  çözeltisiyle herhangi bir etkileşime girmeyecek ve voltamogramlarında herhangi bir pik gözlenmeyecektir. Şekil 4.10'da verilen farklı pH değerlerindeki karşılaştırmalı voltamogramlar değerlendirildiğinde 1AIn/GC elektrot yüzeyinin farklı pH'larda BR ortamındaki  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  redoks probuna karşı duyarlı grup içermediği dolayısıyla 1AIn/GC elektrot yüzeyinde amin grubunun serbest olmadığı düşünülmüştür. Modifiye edilen GC elektrot yüzeyinde amin oksidasyon yöntemi ile bir filmin meydana geldiği sonucuna varılmıştır (Holm ve ark., 2007; Öztekin ve ark., 2010c).

Farklı tarama hızlarında elektrokimyasal ölçümlerin alınması sonucu pik akımı ve tarama hızına ait bazı parametreler incelenerek araştırılan elektrokimyasal

değişiminin mekanizması ve elektrot yüzeyinde gerçekleşmesi muhtemel bazı değişikliklerle ilgili bilgiler elde edilebilmektedir (Yılmazgüç, 2008).



**Şekil 4.13.** 1AIn'nın 100 mM TBATFB içeren  $\text{CH}_3\text{CN}$  ortamında, GC elektrot yüzeyindeki +0,9/+1,5 V potansiyel aralığında (a) 10; (b) 20; (c) 50; (d) 100; (e) 200 (f) 400 (g) 600 (h) 800 mV/s tarama hızlarında  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  referans elektroda karşı tek döngü taramalı voltamogramları

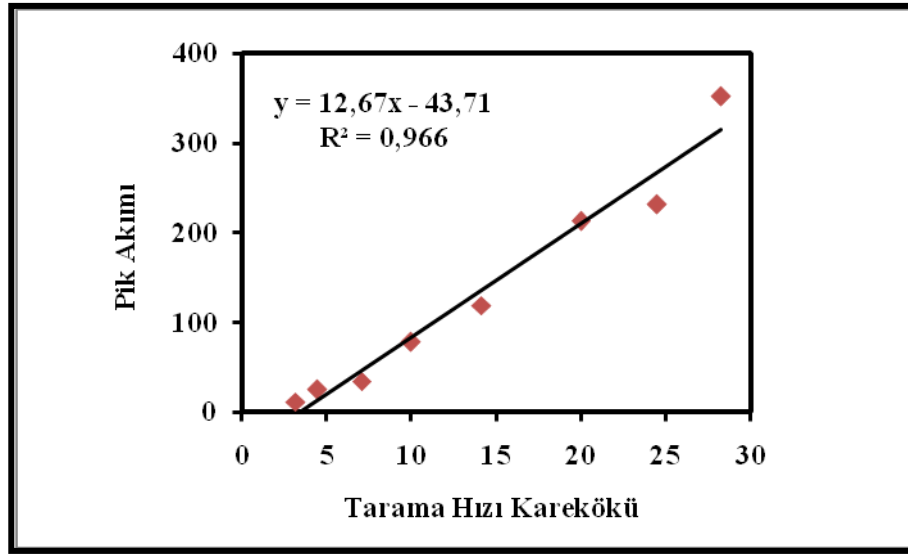
+0,9/+1,5 V potansiyel aralığında, farklı tarama hızlarında (10-800 mV/s), 100 mM TBATFB içeren  $\text{CH}_3\text{CN}$  ortamındaki 10,0 mM 1AIn maddesinin GC elektrot yüzeyinde,  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  referans elektroduna karşı tek döngü taramalı voltamogramlarının karşılaştırmaları Şekil 4.13.'te verilmiştir. Elde edilen voltamogramların pik akımları ve potansiyelleri Tablo 4.1.'de, ilgili verilere ait grafikler ise Şekil 4.14. ve 4.15.'te sunulmuştur.

**Çizelge 4.1.** 1AIn'nın 100 mM TBATFB içeren  $\text{CH}_3\text{CN}$  ortamında, GC elektrot yüzeyindeki +0,9/+1,5 V potansiyel aralığında (a) 10; (b) 20; (c) 50; (d) 100; (e) 200 (f) 400 (g) 600 (h) 800 mV/s tarama hızlarında  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  referans elektroda karşı tek döngü taramalı voltamogramlarına pik potansiyel ve akım değerleri

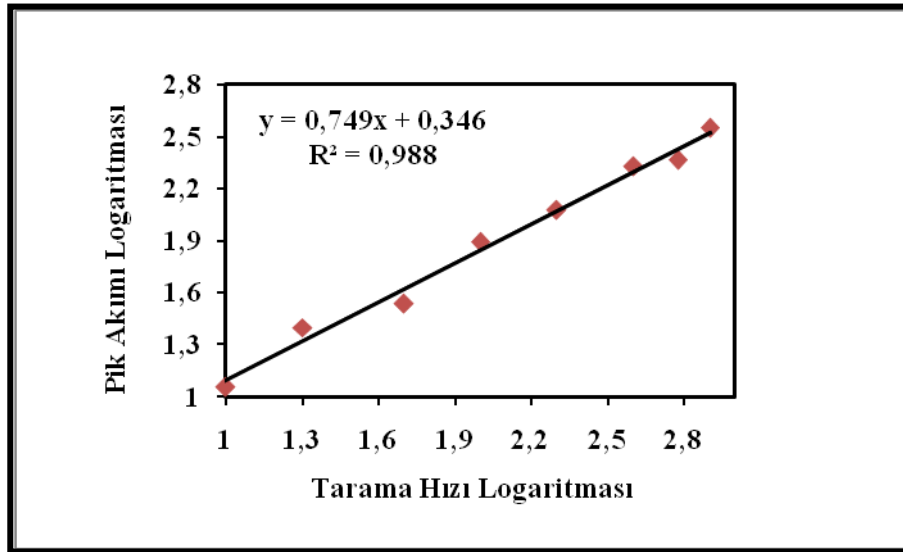
| Tarama Hızı, (mV/s) | Potansiyel, (V) | Akım, ( $\mu\text{A}$ ) |
|---------------------|-----------------|-------------------------|
| 10                  | 1,135           | 11,39                   |
| 20                  | 1,185           | 25,22                   |
| 50                  | 1,249           | 34,61                   |
| 100                 | 1,313           | 77,97                   |
| 200                 | 1,309           | 119,10                  |
| 400                 | 1,335           | 213,10                  |
| 600                 | 1,327           | 231,40                  |
| 800                 | 1,389           | 352,10                  |

Tarama hızının kareköküne karşı pik akımı verilerinin grafiğe geçirilmesi sonucu elde edilen grafiğe ait eğrinin doğrusal olması ( $R^2=0,966$ ) bu esnada gerçekleşen

reaksiyonun difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir (Şekil 4.14.). Tarama hızının logaritmasına karşı pik akımının logaritmasının grafiğe geçirilmesi sonucu elde edilen grafiğe ait eğrinin eğiminin 0,5 ya da 0,5'e yakın bir değer olması transferin difüzyon kontrollü olduğunu, bu değer 1,0'a yakın olması adsorpsiyon kontrollü olduğunu göstermektedir. Şekil 4.15.'te görüldüğü gibi ilgili eğrinin eğiminin 0,749 olması yani 0,5'ten büyük olarak hesaplanması yüzeyde meydana gelen yükseltgenme reaksiyonunun difüzyon kontrollü olmasının yanı sıra adsorpsiyon kontrollü olduğunu da düşündürmektedir.



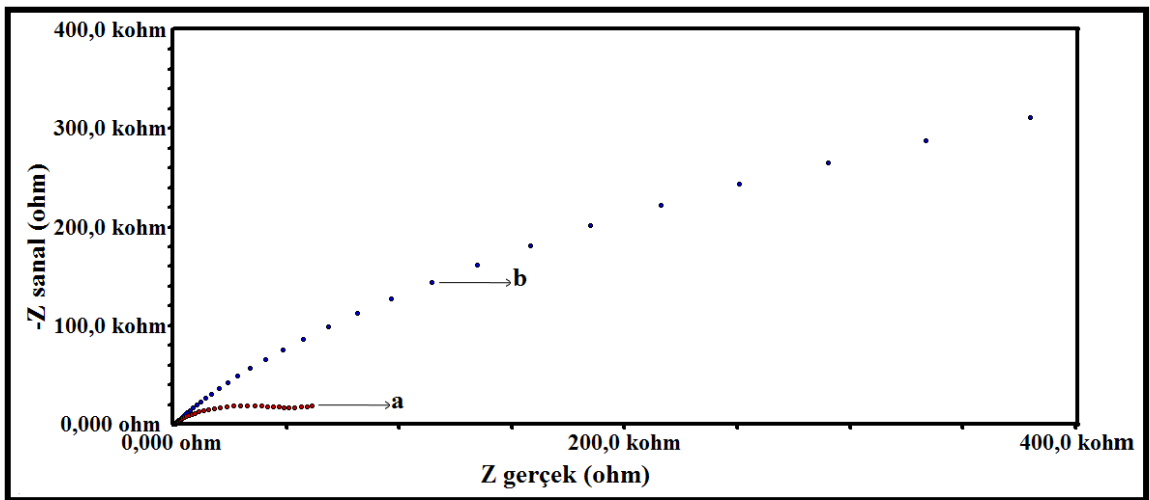
**Şekil 4.14.** Susuz ortamda 10,0 mM 1Aln çözeltisinin GC elektrot yüzeyindeki +0,9/+1,5 V potansiyel aralığında, 10-800 mV/s tarama hızlarında, Ag/Ag<sup>+</sup> referans elektroduna karşı tek döngü taramalı voltamogramlarına ait pik akımlarının kareköküne karşı tarama hızları grafiği



**Şekil 4.15.** Susuz ortamda 10,0 mM 1Aln çözeltisinin GC elektrot yüzeyindeki +0,9/+1,5 V potansiyel aralığında, 10-800 mV/s tarama hızlarında, Ag/Ag<sup>+</sup> referans elektroduna karşı tek döngü taramalı voltamogramlarına ait pik akımlarının logaritmasına karşı tarama hızlarının logaritmaları grafiği

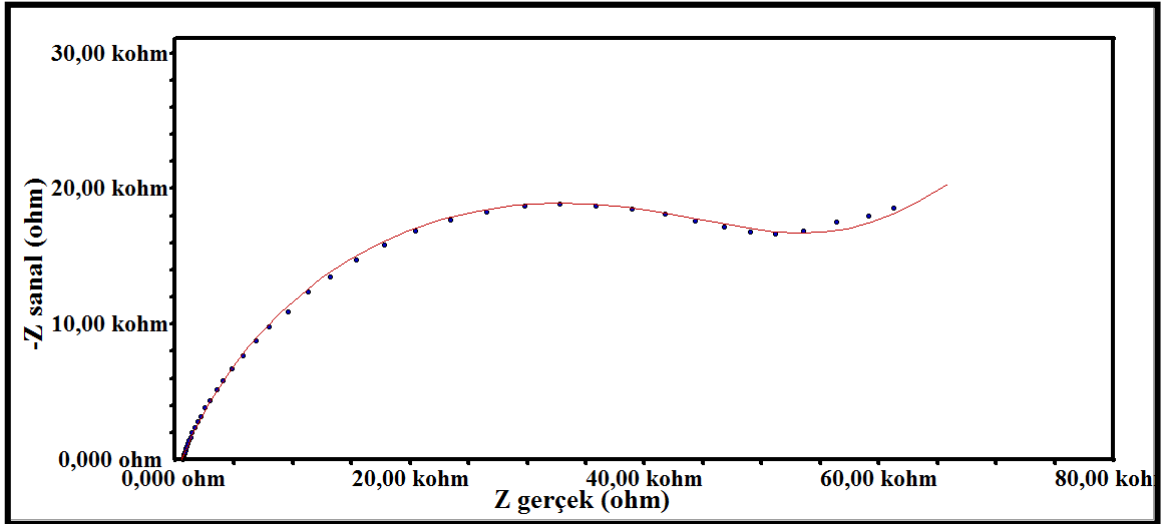
#### 4.3. Elektrot Yüzeylerinin Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi Tekniği ile Karakterizasyonu

Optimum şartlarda 1AIn maddesi ile  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  referans elektroduna karşı modifiye edilen GC elektrot yüzeyi 75000-0,05 Hz frekans aralığında,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  çözeltisinde  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{doy}}$  referans elektroduna karşı elektrokimyasal impedans spektroskopisi tekniği ile karakterize edilmiş ve elde edilen sonuçlar yalın GC elektrot yüzeyinin karakterizasyon sonuçları ile karşılaştırılmıştır. İlgili Nyquist eğrileri her iki elektroda ait verilerin karşılaştırılması şeklinde Şekil 4.16.'da verilmiştir. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi tekniği ile yapılan karakterizasyon sonrası elde edilen veriler değerlendirildiğinde yalın GC elektrot yüzeyi  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  redoks çiftinin elektron transferine karşı herhangi bir direnç göstermezken 1AIn ile modifiye edilen GC elektrot yüzeyinin elektron transferine karşı bir direnç gösterdiği tespit edilmiştir. Benzer durum Şekil 4.8. ve 4.9.'da verilen ferrosen ve  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  redoks problemlerine ait voltamgramlarda da gözlenmiştir. Dolayısıyla dönüşümlü voltametri tekniği ile yapılan karakterizasyon sonuçlarında sahip olduğumuz düşünce elektrokimyasal impedans spektroskopisi tekniği ile yapılan karakterizasyon sonuçları ile de desteklenmiştir. Böylece GC elektrot yüzeyinde modifikasyon sonrası bir filmin oluştuğu bir kez daha ispatlanmıştır. Yapılan çalışmada elde edilen sonuçlar ve sonuçlara dair yapılan yorumlar ilgili çalışmalarla uyum içerisindedir (Öztekin ve Yazıcıgil, 2009; Öztekin ve ark., 2011b; Öztekin ve ark., 2011c; Öztekin ve ark., 2011g; Park ve ark., 2011; Pauliukaite ve ark., 2010).

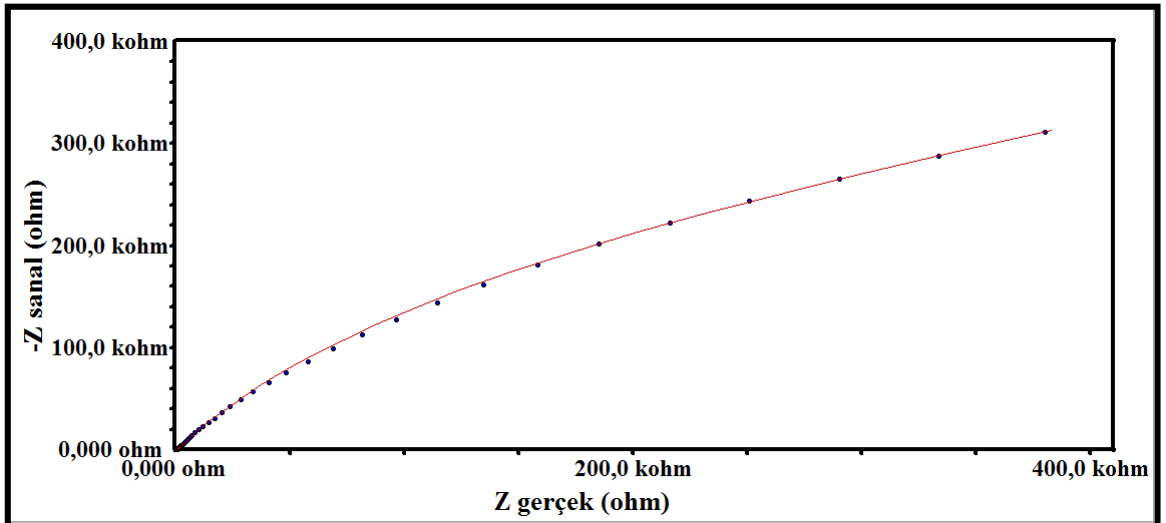


**Şekil 4.16.** Yalın GC ve +0,9/+1,5 V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızında, 100 mM TBATFB içeren  $\text{CH}_3\text{CN}$  ortamındaki 10,0 mM 1AIn maddesi ile modifikasyon sonucu elde edilen 1AIn/GC elektrot yüzeylerinde 100 mM KCl çözeltisindeki  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  redoks çiftinin  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{doy}}$  referans elektroduna karşı Nyquist eğrileri: (a) Yalın GC, (b) 1AIn/GC

Şekil 4.16.'da verilen Nyquist eğrilerinin simülasyonları sonucunda elde edilen veriler Tablo 4.2.'de ve her iki yüzeye ait Nyquist eğrileri Şekil 4.17. ve 4.18.'de verilmiştir. Böylece Şekil 4.16.'da görsel olarak Nyquist eğrileri üzerinde yapılan yorumlarımız Şekil 4.17. ve 4.18.'de sunulan simülasyon eğrilerinin rakamsal değerlerini kapsayan Tablo 4.2.'deki verilerin çeşitli eşitliklere uygulanması sonucunda yalın GC ve 1AIn/GC elektrot yüzeyleri arasındaki farklılığın gösterilmesiyle rakamsal bir anlam kazanmıştır.



**Şekil 4.17.** Yalın GC elektrot yüzeyinde 100 mM KCl çözeltisindeki  $\text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-}$  redoks çiftinin Ag/AgCl/KCl<sub>doy</sub> referans elektroduna karşı Nyquist eğrisinin simülasyonu



**Şekil 4.18.** +0,9/+1,5 V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızında, 100 mM TBATFB içeren  $\text{CH}_3\text{CN}$  ortamındaki 10,0 mM 1AIn maddesi ile modifikasyon sonucu elde edilen 1AIn/GC elektrot yüzeyinde 100 mM KCl çözeltisindeki  $\text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-}$  redoks çiftinin Ag/AgCl/KCl<sub>doy</sub> referans elektroduna karşı Nyquist eğrisinin simülasyonu



**Çizelge 4.2.** Yalın GC ve +0,9/+1,5 V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızında, 100 mM TBATFB içeren CH<sub>3</sub>CN ortamındaki 10,0 mM 1AIn maddesi ile modifikasyon sonucu elde edilen 1AIn/GC elektrot yüzeyinde 100 mM KCl çözeltisindeki Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup>/Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup> redoks çiftinin Ag/AgCl/KCl<sub>doğ</sub> referans elektroduna karşı Nyquist eğrilerinin simülasyon değerleri

| <b>Simülasyon verileri</b> | <b>Yalın GC</b>        | <b>1AIn/GC</b>         |
|----------------------------|------------------------|------------------------|
| <b>Ru (ohms)</b>           | 500,0                  | 709,0                  |
| <b>Y0 (S*s^a)</b>          | 3,350x10 <sup>-6</sup> | 2,609x10 <sup>-6</sup> |
| <b>Alpha (m)</b>           | 720,0x10 <sup>-3</sup> | 728,9x10 <sup>-3</sup> |
| <b>Wd (S*s^(1/2))</b>      | 79,10x10 <sup>-6</sup> | 5,802x10 <sup>-6</sup> |
| <b>Rp (ohms)</b>           | 54,72x10 <sup>3</sup>  | 610,0x10 <sup>3</sup>  |

Yalın GC ve 1AIn/GC elektrot yüzeylerinin elektrokimyasal impedans spektroskopisi tekniğiyle karakterizasyonu sonucu elde edilen Nyquist eğrilerine ait ve Tablo 4.2.'de verilen simülasyon verilerinden  $R_p$  değerinin Eşitlik 4.1.'e uygulanması sonucu GC elektrot yüzeyinin 1AIn maddesi ile kaplanma yüzdesi hesaplanmıştır.

$$\%Q = \left[ 1 - \left( \frac{R_p}{R_p'} \right) \right] * 100 \quad \text{Eşitlik 4.1.}$$

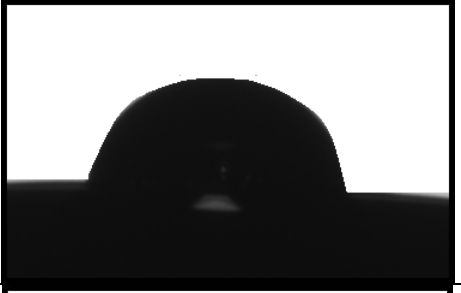

İlgili eşitlikte  $R_p$  ve  $R_p'$  sırasıyla yalın ve modifiye GC elektrot yüzeylerine ait direnç değerlerini ve  $Q$  ise kaplanmanın yüzde olarak oranını ifade etmektedir. Her iki yüzeye ait simülasyon verilerinin Eşitlik 4.1.'de uygulanması sonucu yüzeyin yüzde kaplanma oranı %91,03 olarak hesaplanmıştır.

#### 4.4. Elektrot Yüzeylerinin Temas Açısı Ölçüm Tekniği ile Karakterizasyonu

Yalın GC ve 1AIn/GC elektrot yüzeylerinin elektrokimyasal karakterizasyonuna ek olarak temas açısı ölçüm tekniği de bu çalışmada yüzeylerin hidrofobik/hidrofilik özelliklerinin tespiti yolu ile karakterizasyonda kullanılan bir diğer tekniktir. Temas açısı ölçümleri 4 farklı elektrot yüzeyinde 4 ayrı ölçümün alınması, verilerin sağ ve sol açı değerlerinin ortalamasının hesaplanması, verilere istatistiksel analizlerin uygulanması ve uygun olmayan verilerin değerlendirme dışı tutulması ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler ve yüzeylerin su damlası ile etkileşimine dair görüntüler Tablo 4.3.'te verilmiştir. Temas açısı değerleri incelendiğinde, yalın GC elektrot yüzeyinin su damlası ile arasındaki temas açısının ( $81,16^\circ \pm 4,25^\circ$ ) 1AIn/GC elektrot yüzeyininkine kıyasla ( $52,99^\circ \pm 3,80^\circ$ ) daha büyük olduğu görülmektedir. Bu durum ise 1AIn/GC elektrot yüzeyinin, yalın GC elektrot yüzeyinden farklı bir karakterde olduğunu ve yalın yüzeyin modifikasyonunun ardından hidrofobik özelliğini kaybettiğini göstermektedir. Yeni yüzeyin hidrofilik özellik kazanmasının nedeni olarak, GC elektrot yüzeyinin yapısında amin grubu bulunan bir madde ile modifiye edilmesi sonucu elde edilen

yüzeydeki fonksiyonel gruplarla su damlası arasında hidrojen bağının oluşabilme ihtimali olabileceği düşünülmüştür (Öztekin ve ark., 2010c).

**Çizelge 4.3.** Yalın GC ve 1AIn/GC elektrot yüzeylerine ait su temas açısı ölçüm sonuçları

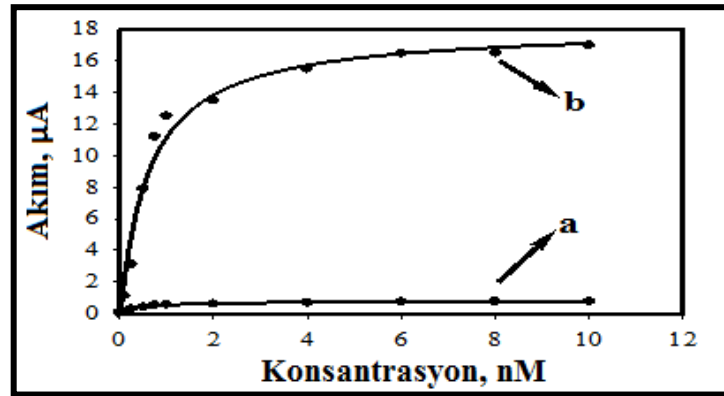
| <b>Yüzey</b>   | <b>Temas Açısı<br/>(°)</b> | <b>Standart<br/>Sapma</b> | <b>Görüntü</b>  |
|----------------|----------------------------|---------------------------|---|
| <b>GC</b>      | 81,16                      | $\pm 4,25$                |   |
| <b>1AIn/GC</b> | 52,99                      | $\pm 3,80$                |  |

#### 4.5. 1AIn/GC Elektrot Yüzeyine Ait Uygulama Çalışmaları

Bilimsel ve teknolojik gelişmelerin kalkınma ve büyüme üzerinde yarattıkları olumlu etkilerin sanayi devrimi ile ortaya çıkmasıyla beraber bütün ülkeler dikkatlerini bilim ve teknoloji üzerine yoğunlaştırmışlardır. Günümüzde temel ve uygulamalı bilimlerin verilerinin yaratıcı süreçler içerisinde üretime dönüştürülmesini, kullanımını ve toplumsal etkilerinin çözülmesini kapsayan bir süreç olarak tanımlanan teknolojinin; insan hayatının kalitesini ve böylece hayatın refah düzeyini artırmak amacıyla yaratıcılık ve zekânın etkisi altında bilim, sanat, mühendislik, ekonomi ve sosyal çalışmaların bütünleştirilmesi sonucu değerlendirilmesi önemlidir. Bu nedenle bilimsel alanda yapılan çalışmaların kendilerine uygulama alanları yaratabilecekleri düzeyde organize edilmeleri ve bilim-teknoloji ilişkisinden faydalanılarak üretime dönüştürülme amacı ile teknolojiye aktarımı önem arz etmektedir. Buradan yola çıkılarak bu çalışmada hazırlanmış olan 1AIn/GC elektroduna ait uygulama çalışmaları da yapılmıştır. Bu amaçla yapılan uygulamalar 2 ayrı grupta gerçekleştirilmiştir. Birinci grupta; çevremizde bulunan ve limitinin üzerinde olması durumunda insan sağlığı açısından tehlike arz eden metallerden biri olan Cu(II) iyonlarının tayinine; ikinci grupta ise gıda işlemleri ve fermantasyonda olduğu kadar klinik, biyolojik ve kimyasal örneklerde de tayini önem arz eden glukozu ait bir sensörün tasarımı temel alınmıştır.

#### 4.5.1. Metal Sensör Uygulamaları

Modifikasyon sonucu elde edilen 1AIn/GC elektrot yüzeyine uygulama alanı olarak yüzeyin Cu(II) iyonlarına karşı elektrokimyasal yanıtları amperometri tekniği ile farklı konsantrasyonlarda Cu(II) iyonlarının ortama ilavesi sonucu incelenmiştir. -0,4 V sabit potansiyel değerinde Ag/AgCl/KCl<sub>doy</sub> referans elektroduna karşı pH'ı 7,0 olan BR tampon çözeltisinde kaydedilen amperomogramlardan elde edilen Cu(II) iyonlarının konsantrasyonuna karşı akımdaki değişmeyi gösteren grafik Şekil 4.19.'da verilmiştir. Şekil 4.19.'daki grafik değerlendirildiğinde modifiye yüzeyde maksimum akım değişiminin ( $\Delta I_{max}$ ) yalın GC yüzeyine kıyasla yaklaşık 40 defa daha yüksek olduğu görülmüştür. Dolayısıyla farklı konsantrasyonlardaki Cu(II) iyonlarının ilavesine çok zayıf bir elektrokimyasal yanıt veren yalın GC elektrot yüzeyine karşılık 1AIn/GC elektrot yüzeyinin geniş lineer konsantrasyon aralığına sahip olması ve hiperbolik bir eğri oluşturması sonucu iyi bir seçicilik gösterdiği tespit edilmiştir (Öztekin ve ark., 2010d; Öztekin ve ark., 2011a; Öztekin ve ark., 2011b).



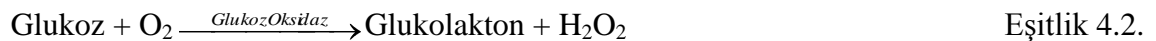
**Şekil 4.19.** Yalın GC ve 1AIn/GC elektrot yüzeylerinin -0,4 V sabit potansiyel değerinde farklı konsantrasyonlarda Cu(II) iyonlarının ilavesiyle Ag/AgCl/KCl<sub>doy</sub> referans elektroduna karşı akım değerindeki değişim: (a) Yalın GC, (b) 1AIn/GC

Sensörlerin ilgili iyonlara olan hassasiyetinin araştırılmasının önemli olmasının yanı sıra; kararlılık, tekrarlanabilirlik ve seçicilik özellikleri de önemlidir. Bu nedenle 1AIn/GC elektrot yüzeyinin 2, 8, 16, 24 ve 48 günlük zaman dilimlerinde -0,4 V sabit potansiyel değerinde, Ag/AgCl/KCl<sub>doy</sub> referans elektroduna karşı farklı konsantrasyonlarda Cu(II) iyonlarının ilavesiyle akım değerindeki değişimin takibi sonucu 1AIn/GC elektrot yüzeyine ait kararlılık çalışmaları yapılmıştır. Bu süre içerisinde elektrotlar pH'ı 7,0 olan BR tampon çözeltisi atmosferinde oda sıcaklığında bekletilmiştir. Sonuçlar değerlendirildiğinde en uzun saklama süresi olan 48 günün sonunda bile 1AIn/GC elektrodun Cu(II) iyonlarına karşı elektrokimyasal cevabının

%55,0 oranında korunabildiği gözlenmiştir. 1AIn/GC elektrodun kararlılığının yanı sıra Cu(II) iyonlarının tayininde tekrarlanabilir sonuçlar vermesinin de önemli olduğu düşünüldüğünden 0,1 nM Cu(II) iyonlarına karşı amperometrik yanıtlarının tekrarlanabilirliği hazırlanan 1AIn/GC elektrot ile 5 ölçüm sonucu incelenmiş ve elde edilen veriler istatistiksel olarak değerlendirilmiştir. Artan ölçüm sayısı sonucunda 1AIn/GC elektrodun Cu(II) iyonlarına karşı cevabında azalma olduğu tespit edilmiş ve 5 ölçüm sonrasında göreceli standart sapma (RSD) değeri %1,9 olarak hesaplanmıştır. Aynı şartlarda hazırlanan 5 ayrı 1AIn/GC elektrodun Cu(II) iyonlarına karşı elektrokimyasal yanıtlarının birbirine yakınlığını incelemek amacıyla farklı konsantrasyonlarda Cu(II) ilavesinde akım değişimleri incelenmiş, veriler istatistiksel olarak değerlendirilmiş ve RSD değerinin %3,1 olduğu tespit edilmiştir. Yapılan bu testlerin yanı sıra Cd(II), Ni(II), Pb(II) ve Zn(II) gibi Cu(II) iyonlarının tayininde girişim yaparak tayini güçleştiren ya da tayinin yapılmasına imkan tanımayan iyonlar varlığında 1AIn/GC elektrodunun Cu(II) iyonlarına karşı seçiciliği araştırılmıştır. Sonuçlar incelendiğinde 1000 kat daha yüksek konsantrasyonda olmaları durumunda dahi Cd(II), Ni(II), Pb(II) ve Zn(II) iyonlarından hiçbirinin Cu(II) iyonlarının tayininde önemli derecede bir girişim yapmadığı tespit edilmiştir. Hazırlanan yüzeyin metal tayini için yüksek hassasiyete, kararlılığa, tekrarlanabilirliğe, tutarlılığa ve seçiciliğe sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

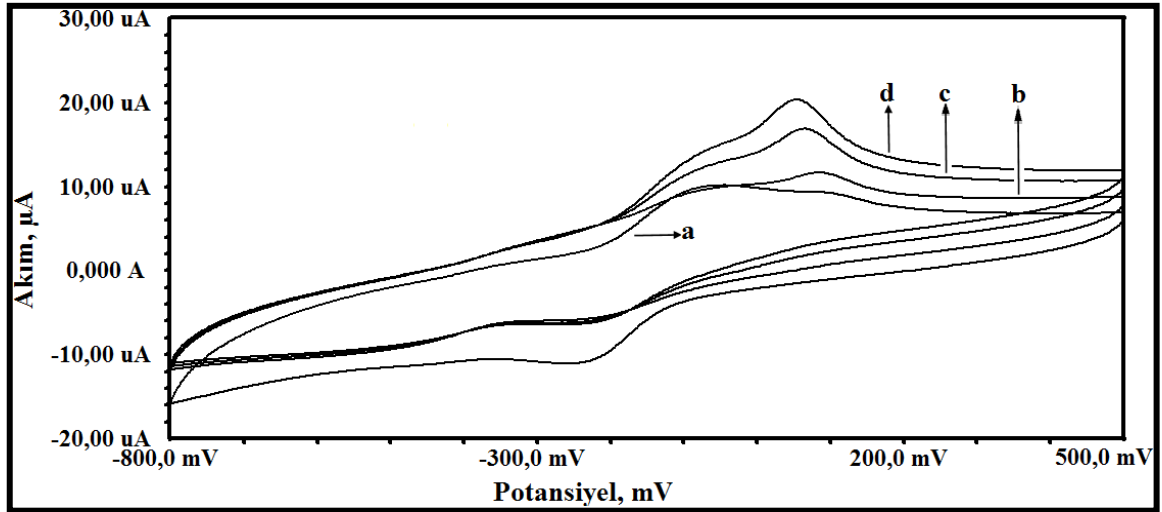
#### 4.5.2. Biyosensör Uygulamaları

Modifikasyon sonucu elde edilen 1AIn/GC elektrot yüzeyine ait yeni bir uygulama alanı bulmak amacıyla yüzeyin glukozu karşı elektrokimyasal yanıtları dönüşümlü voltametri tekniği ile farklı konsantrasyonlarda glukozun ortama ilavesi sonucu incelenmiştir. Kan veya idrardaki glukoz konsantrasyonunun tespitinde kullanılan glukoz biyosensörlerinde, glukoz analit iken glukoz oksidaz enzimi biyoreseptör olarak kullanılmaktadır. Her iki bileşik arasında Eşitlik 4.2. ve 4.3.'te verilen reaksiyonlar gerçekleşmektedir.



Eşitlik 4.2. incelendiğinde ortamda bulunan çözünmüş oksijen ve glukoz varlığında GOD enziminin hidrojen peroksit, Eşitlik 4.3.'te verilen reaksiyonda ise 1. reaksiyonda oluşan glukolaktonun hidrolizinin glukonik asit oluşumlarına neden olduğu

görülmektedir. Dolayısıyla glukozun miktarı ortamda oluşan hidrojen peroksit konsantrasyonunun elektrokimyasal takibi ile tespit edilebilmektedir (Kausaite ve ark., 2009; Öztekin ve ark., 2010a; Öztekin ve ark., 2011d; Ramanavicius ve ark., 2006). Ancak enzimin redoks merkezinin çok derinlerde bir yerde olması sebebiyle yalnız yüzeyde bu elektrokimyasal tayinin çok net tespit edilememesinden dolayı bu çalışmada glukozun tayininde kullanılmak üzere tasarlanan elektrotta yüzey ile enzimin redoks aktif merkezi arasındaki elektron transferini hızlandırmak amacıyla mediatör uygulaması yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar mediatör olarak kullanılan ve ticari olarak temin edilmiş 1AIn maddesinin elektrot yüzeyi ve GOD enzimi arasında elektron transferini gerçekleştirdiğini ve enzim elektrot yüzeyinin glukozun oksidasyonunu katalizlediğini göstermiştir. pH'ı 6,0 olan AF tampon çözeltisi ortamındaki GOD/1AIn/GC elektrodun  $-0,8/+0,5$  V potansiyel aralığında ve 100 mV/s tarama hızında farklı glukoz konsantrasyonlarının ilavesi ile Ag/AgCl/KCl<sub>doy</sub> referans elektroduna karşı elektrokimyasal yanıtları kaydedilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.20.'de verilmiştir. Şekil 4.20. incelendiğinde artan glukoz konsantrasyonu ile GOD enziminin glukozun oksidasyonu üzerindeki katalitik etkisini simgeleyen anodik pik akımının arttığı gözlenmektedir.



**Şekil 4.10.** GOD/1AIn/GC elektrot yüzeyinin pH'ı 6,0 olan AF tampon çözeltisinde, 100 mV/s tarama hızında, farklı konsantrasyonlarda glukoz çözeltisinin ilavesi ile Ag/AgCl/KCl<sub>doy</sub> referans elektroduna karşı voltamogramlarındaki değişim: (a) 0,0 mM; (b) 10,0 mM; (c) 50,0 mM, (d) 100,0 mM

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

### 5.1. Sonuçlar

Son yıllarda artan nüfusun ihtiyaçlarını karşılamak ve bunun yanı sıra çevrede ve insan sağlığında meydana gelen sorunları gidermek ya da minimum seviyede tutmak amacıyla sanayide yapılan gelişmeler malzeme bilimi ve ileri malzeme teknolojisinin oldukça önemli bilim dalları haline gelmesine neden olmuştur. Çevre ve klinik uygulamalarının yaygın olması sebebiyle özellikle mühendislik ve temel bilimler alanları oldukça fazla ilgi görmüştür. Bu gelişmelere dair uygulamaların geneli yüzey kimyası ve elektrokimyada çeşitli yeniliklerin yapılması şeklinde olmuştur. Bu teknolojik gelişmeler; daha hızlı, düşük maliyetli ve temiz üretim sistemi getirmekle birlikte yenilikçi, güçlü ve potansiyel olarak da faydalı ya da zararlı olduğu bilinmeksizin hayatımıza sunduğu olanaklarla yaşamımızın ve araştırmalarımızın bir parçası haline gelmiştir. Geline bu noktada elektrokimyasal esaslı sensör seçimi, tasarımı, bu amaçla yüzeylerin modifikasyonu, biyomolekül kombinasyonu, yeni ve farklı immobilizasyon, modifikasyon ve karakterizasyon tekniklerinin geliştirilmesi sonucu gerek çevre gerekse insan sağlığındaki öneminden dolayı metallerin ve çeşitli biyomoleküllerin kalitatif ve/veya kantitatif olarak tayin edilmesi ve izlenmesi amacıyla sistemlerin kurulmasına dair çalışmalar yapılmakta ve üretim aşamasına geçebilmeleri sonucu günlük hayatta yerlerini almaktadırlar.

Buradan yola çıkılarak bu çalışma; tıp ve kimya alanlarında yaygın kullanım imkânına sahip 1AIn maddesinin şimdiye kadar yapılan çalışmalardan farklı bir şekilde, camsı karbon elektrot yüzeyinde elektrokimyasal yükseltgenmesi sonucu yeni bir elektrot yüzeyinin hazırlanmasına, karakterize edilmesine ve uygulama alanlarının araştırılmasına dair analiz, veri ve sonuçları içermektedir. Dolayısıyla bu çalışma sonuçları itibariyle 3 basamakta değerlendirilebilir. Çalışmada elektrot yüzeyinin hazırlanmasına dair işlemlerden elde edilen sonuçlar 1. basamak, hazırlanan elektrot yüzeyinin karakterizasyonuna dair işlemlerden elde edilen sonuçlar 2. basamak ve uygulama alanlarının bulunmasına dair işlemlerden elde edilen sonuçlar 3. basamak olarak açıklanabilir.

➤ **1. Basamak-Elektrot yüzeyinin hazırlanması:** Yalın GC elektrot yüzeyi, +0,9/+1,5 V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızında, 30 döngü tarama sonucu CH<sub>3</sub>CN ortamında hazırlanmış 1AIn maddesi ile elektrokimyasal oksidasyon sonucu modifiye edilmiştir. GC elektrot yüzeyinde 1AIn'ın modifikasyon voltamogramında ilk

döngüde görülen oksidasyon pikinin diğer döngülerde görülmemesi yalın GC elektrot yüzeyinde 1AIn maddesine ait bir filmin oluştuğu ve oluşan bu filmin daha fazla 1AIn maddesinin yükseltgenmesine izin vermediği şeklinde açıklanabilir. Bu durum bu alanda yapılan ilgili çalışmalarla da çok döngülü tarama sonrası yüzeyde film oluşması, buna bağlı olarak artan döngü sayısı ile yükseltgenme pik akımlarında azalma ve amin türevlerinin elektrokimyasal oksidasyona uğradığı pik potansiyel değerine yakın değerlerin çalışmada gözlenmiş olması bakımından uyum içerisindedir.

➤ **2. Basamak-Hazırlanan elektrot yüzeyinin karakterizasyonu:** Yalın GC elektrot yüzeyinde optimum şartlarda pozitif tarama sonrası bir filmin varlığını göstermek amacıyla redoks proplar varlığında elektrokimyasal karakterizasyonlar yapılmıştır. Elde edilen veriler incelendiğinde 1AIn/GC elektrot yüzeyinin yalın GC elektrot yüzeyine kıyasla farklı özelliklere sahip olduğu, ilgili redoks proplara ait elektron transferine yalın yüzey izin verirken modifiye yüzeyin bu transfere bloke etki yapması yüzeyde bir filmin oluşması ile açıklanmıştır. Modifiye yüzeyde Ag/AgCl/KCl<sub>doy</sub> referans elektroduna karşı farklı pH değerlerinde alınan voltamogramlarda yüzeyin pH'dan bağımsız olması yüzeyde pH'a duyarlı herhangi bir fonksiyonel grubun olmadığını göstermiştir. Bunun yanı sıra yüzeyde gerçekleşen reaksiyon mekanizmalarını inceleyebilmek amacıyla farklı tarama hızlarında voltamogramlar kaydedilmiş ve bu voltamogramlara ait tarama hızı, pik akımı ve potansiyeli verilerinin değerlendirilmesi sonucu 1AIn maddesinin elektrot yüzeyine transferinin hem difüzyon ve hem de adsorpsiyon kontrollü olduğu tespit edilmiştir. Dönüşümlü voltametri tekniği ile yapılan elektrokimyasal karakterizasyona ilaveten elektrokimyasal impedans spektroskopisi tekniği ile de 1AIn/GC elektrot yüzeyi karakterize edilmiş ve sonuçlar yalın yüzeye ait verilerle karşılaştırılmıştır. Yalın GC elektrot yüzeyi elektrokimyasal impedans spektroskopisi tekniğinde kullanılan redoks proba ait elektron transferine bir direnç göstermezken 1AIn ile modifiye edilen GC elektrot yüzeyinde elektron transferine karşı bir direnç olduğu gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlar dönüşümlü voltametri tekniği ile uyumludur. Yalın GC ve 1AIn/GC elektrot yüzeylerine ait, elektrokimyasal impedans spektroskopisi tekniğiyle elde edilen Nyquist eğrilerinin simülasyonu sonucunda belirlenen  $R_p$  değerleri kullanılarak yüzeyin 1AIn maddesi ile kaplanma yüzdesi hesaplanmıştır. Bu hesaplama sonucunda elde edilen % 91,03'lük değer oluşturulan yeni yüzeyin 1AIn maddesi ile kaplanma işleminin başarıyla gerçekleştirildiğinin bir diğer ispatı olmuştur. Elektrokimyasal karakterizasyona

ilaveten yüzeyin hidrofilik/hidrofobik özelliklerinde ki değişimleri belirlemek ve buna bağlı olarak yüzeye ait yorumlar yapabilmek amacıyla temas açısı ölçüm tekniği de bu çalışmada kullanılan bir diğer karakterizasyon tekniği olmuştur. Elde edilen temas açısı verileri incelendiğinde, yalın GC elektrot yüzeyinin su ile temas açısının GC yüzeyinde bir filmin oluşması ile elde edilen 1AIn/GC elektrot yüzeyine kıyasla daha büyük olduğu görülmüş ve bunun sonucu olarak GC elektrot yüzeyinde hidrofobik özelliğin azaldığı tespit edilmiştir. Bunun nedeni olarak elektrokimyasal oksidasyonun ardından yüzeyde oluşan film ile su damlası arasında meydana gelen hidrojen bağlarının olabileceği düşünülmüştür.

➤ **3. Basamak-Elektrot yüzeyinin uygulama alanlarının bulunması:** Son yıllarda modifiye elektrotlarla, organik, inorganik ve biyokimyasal numunelerin oldukça rahat analiz edilebilmesi ve buna bağlı olarak modifiye yüzey çalışmalarının artmasıyla birlikte çeşitli modifikasyon tekniklerinin ve bu tekniklerin uygulamasıyla modifiye edilmiş yüzeylerin geliştirilmesi söz konusu olmuştur. Ancak birçok çalışmada modifiye yüzeylerin hazırlanması ve karakterizasyonları sonucu yüzey özelliklerine dair bilgiler verilmesine rağmen bu yüzeylerin uygulamalarına dair yapılmış araştırma sayıları yeterli değildir. Bu nedenle bu çalışmada hazırlanan yeni yüzeye ait bir uygulama alanı sunabilmek amacıyla metal seçiciliği ve biyomateryallere karşı hassasiyeti araştırılmıştır. Yeni yüzeyin metal iyonlarına olan hassasiyeti sabit potansiyelde amperometri tekniği ile incelenirken biyosensör uygulamasında belli bir potansiyel aralığında dönüşümlü voltametri tekniği kullanılmıştır. Her iki teknikle yapılan uygulamalar sonucunda elde edilen veriler yeni modifiye yüzeyin hem Cu(II) iyonlarına hem de enzim immobilizasyon ertesi glukoz molekülüne karşı hassas olduğunu göstermiştir. Bu uygulamalar sonucunda modifiye yüzeye ait 2 farklı uygulama sunulmasının yanı sıra yalın GC elektrot yüzeyinden farklı olarak modifiye yüzeyde böyle bir hassasiyetin oluşması bir filmin varlığını göstermesi bakımından bir diğer karakterizasyon sonucu olarak sunulabilir.

## 5.2. Öneriler

Bilim ve teknoloji alanında son yıllarda meydana gelen gelişmeler ekonomik ve toplumsal yapıyı derinden etkilemiştir. Küreselleşen dünyada daha fazla rekabet gücüne sahip olmak, istikrarlı ve sürdürülebilir bir kalkınma sürecini gerçekleştirmek isteyen ülkelerin bilim, teknoloji ve yenilik içerikli tüm tasarımları bağlantılı bir biçimde ele almaları gerekmektedir. Bu düşünceden yola çıkılarak gerçekleştirilen bu çalışmada



ileride teknolojik bir ürüne dönüşmesi planlanan iki farklı alanda iki yeni sensörün tasarımı elektrokimyasal tekniklerin kullanılması sonucu bilimsel bir sürecin uygulaması olarak yenilikçi bir fikirle bilim dünyasına sunulmuştur. Bugüne kadar yapılmış çalışmalarda uygulamalarının çoğunluğuna tıp alanında rastlanılmış olan indan türevlerinden biri ile gerçekleştirilen bu çalışma sonrasında 1AIn maddesinin daha yaygın bir alanda uygulamalara hakim olabileceği görüldüğünden bu maddeye ait çalışmaların günümüzde büyük öneme sahip nano yapılarla geliştirilmesi ve bilim-teknoloji ilişkisinden faydalanılarak kullanımlarıyla hayata aktarılması çalışmaya ait gelecek önerilerimiz arasındadır.

## KAYNAKLAR

- Adem Ş., 2011, Sıçan Kalp ve Akciğer Dokularından Glukoz-6-Fosfat Dehidrogenaz, 6-Fosfoglukonat Dehidrogenaz, Glutasyon Redüktaz Enzimlerinin Saflaştırılması, Karakterizasyonu, Kotinin ve Bazı İlaçların Enzimlerin Aktiviteleri Üzerine Etkilerinin İncelenmesi. Doktora Tezi. Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Adenier, A., Barré, N., Cabet-Deliry, E., Chaussé, A., Griveau, S., Mercier, F., Pinson J., Vautrin-UI, C., 2006a, Study of the spontaneous formation of organic layers on carbon and metal surfaces from diazonium salts, *Surface Science*, 600, 4801-4812.
- Adenier, A., Combellas, C., Kanoufi F., Pinson, J. Podvorica, F.I., 2006b, Formation of polyphenylene films on metal electrodes by electrochemical reduction of benzenediazonium salts, *Chemical Materials*, 18, 2021-2029.
- Asav, E., Akyılmaz, E., 2010, Preparation and optimization of a bienzymic biosensor based on self-assembled monolayer modified gold electrode for alcohol and glucose detection, *Biosensors and Bioelectronics*, 25, 1014-1018.
- Baldrich, E., Gomez, R., Gabriel, G., Munoz, F.X., 2011, Magnetic entrapment for fast, simple and reversible electrode modification with carbon nanotubes: Application to dopamine detection, *Biosensors and Bioelectronics*, 26, 1876-1882.
- Baş, B., Baş, S., 2010, Rapidly renewable silver amalgam annular band electrode for voltammetry and polarography, *Electrochemistry Communications*, 12, 816-819.
- Bilge, G., 2010, Glukoz Oksidaz Bazlı Enzim Elektrotlarda Elektriksel İletkenliğin Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi. Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Campuzano, S., Gomez, Escamilla, V., Herranz, M.A., Pedrero, M., Pingarron, J.M., 2008, Development of amperometric biosensors using thiolated tetrathiafulvalene-derivatised self-assembled monolayer modified electrodes, *Sensors and Actuators B-Chemical*, 134, 974-980.
- Civit, L., Fragosa, A., O'Sullivan, C.K., 2010, Thermal stability of diazonium derived and thiol-derived layers on gold for application in genosensors, 2010, *Electrochemistry Communications*, 12, 1045-1048.
-

- Cruickshank, A.C., Tan, E.S.Q., Brooksby, P.A., Downard, A.J., 2007, Are redox probes a useful indicator of film stability? An electrochemical, AFM and XPS study of electrografted amine films on carbon, *Electrochemistry Communications*, 9, 1456-1462.
- Delamar, M., Hitmi, R., Pinson, J., Saveant, J.M., 1992, Covalent modification of carbon surfaces by grafting of functionalized aryl radicals produced from electrochemical reduction of diazonium salts, *Journal of American Chemical Society*, 114, 5883-5884.
- Demirel, A., 2007, Bazı hidrazonların elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi ve analitik amaçlı kullanılması, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- D’Orazio, 2011, Biosensors in clinical chemistry-2011 update, *Clinica Chimica Acta*, 412, 1749-1761.
- Duran, T., 2009, 2-Aminopridin’in camı karbon elektrot yüzeyinde temas açısı ölçüm tekniğiyle özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Galatsis, P., 1998, Trends and Perspectives, *Annual Reports in Medicinal Chemistry*, 33, 327-353.
- Gao, Q., Guo, Y., Liu, J., Yuam, X., Qi, H., Zhang, C., 2011, A biosensor prepared by co-entrapment of a glucose oxidase and a carbon nanotube within an electrochemically deposited redox polymer multilayer, *Bioelectrochemistry*, 81, 109-113.
- German, N., Ramanaviciene, A., Voronovic, J., Ramanavicius, A., 2010, Glucose biosensor based on graphite electrodes modified with glucose oxidase and colloidal gold nanoparticles, *Microchimica Acta*, 169, 221-229.
- German, N., Ramanavicius, A., Voronovic, J., Öztekin, Y., Ramanaviciene, A., 2011, The effect of gold nanoparticle colloidal solution on performance of glucose oxidase modified carbon electrode, *Microchimica Acta*, 172, 185-191.
- Ghilane, J., Martin, P., Randriamahazaka, H., Lacroix, J.C., 2010, Electrochemical oxidation of primary amine in ionic liquid media: Formation of organic layer attached to electrode surface, *Electrochemistry Communications*, 12, 246-249.
-

- Gomathi, P., Kim, M. K., Park, J.J., Ragupaty, D., Rajendran, A., Lee, S.C., Kim, J.C., Lee, S.H., Ghim, H.D., 2011, Multiwalled carbon nanotubes grafted chitosan nanobiocomposite: A prosperous functional nanomaterials for glucose biosensor application, *Sensors and Actuator B-Chemical*, 155, 897-902.
- Gökçe, G., 2004, Trifenilformazan ve bazı türevlerinin elektrokimyasal davranışlarına kompleks oluşumunun etkisinin incelenmesi, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Griveau, S., Mercier, D., Vautrin-Ul, C., Chausse, A., 2007, Electrochemical grafting by reduction of 4-aminoethylbenzenediazonium salt: Application to the immobilization of (bio)molecules, *Electrochemistry Communications*, 9, 2768-2773.
- Gu, W., Wang, Y., Wu, T., Li, W., Wang, H., Xia, W., 2012, Linear sweep voltametric studies on the complex of alizarin red s with aloe polysaccharide and determination of aloe polysaccharide, *Carbohydrate Research*, 349, 82-85.
- Hezard, T., Fajerwerg, K., Evrard, D., Collière, V., Behra, P., Gros, P., 2012, Gold nanoparticles electrodeposited on glassy carbon using cyclic voltammetry: Application to Hg(II) trace analysis, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 664, 46-52.
- Holm, A.H., Vase, K.H., Jensen, B.W., Pedersen, S.U., Daasbjerg, K., 2007, Evaluation of various strategies to formation of pH responsive hydroquinone-terminated films on carbon electrodes, *Electrochimica Acta*, 53, 1680-1688.
- Honeychurch, K.C., Hart, J.P., Cowell, D.C., Arrigan, D.W.M., 2001, Voltammetric studies of lead at calixarene modified screen-printed carbon electrodes and its trace determination in water by stripping voltammetry, *Sensors and Actuators B Chemical*, 77, 642-652.
- Izutsu, K., 2002, Electrochemistry in non-aqueous solutions, Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, Weinheim, Germany.
- Kalimuthu, P., John, S.A., 2009, Electropolymerized film of functionalized thiadiazole on glassy carbon electrode for the simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid, *Bioelectrochemistry*, 77, 13-18.
-

- Kausaite, A., Ramanaviciene, A., Ramanavicius, A., 2009, Polyaniline synthesis catalysed by glucose oxidase, *Polymer*, 50, 1846-1851.
- Kim, H.T., Choi, S.H., Go, R.B., Kim, J., 2010, Modification of glassy a carbon surface with amine-terminated dendrimers and its application to electrocatalytic hydrazine oxidation, *Electrochemistry Communications*, 12, 788-791.
- Kullapere, M., Marandi, M., Sammelselg, V., Menezes, H.A., Maia, G., Tammeveski, K., 2009, Surface modification of gold electrodes with anthraquinone diazonium cations, *Electrochemistry Communications*, 11, 405-408.
- Kullapere, M., Mirkhalaf, F., Tammeveski, K., 2010, Electrochemical behaviour of glassy carbon electrodes modified with aryl groups, *Electrochimica Acta*, 56, 166-173.
- Laborda, E., Molina, A., Martinez-Ortiz, F., Compton, R.C., 2011, Electrode modification using porous layers. Maximising the analytical response by choosing the most suitable voltammetry: Differential Pulse vs Square Wave vs Linear sweep voltammetry, *Electrochimica Acta*, 10.1016/j.electacta.2011.07.107.
- Lan, G., Liu, Y., Zeng, X., Liu, Y., Wei, W., 2009, Carbon nanotubes on low resistance monolayer-modifies glassy carbon electrode as chemo/biosensor, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 634, 98-103.
- Latus, A., Enache, M., Volanschi, E., 2011, Drug-GSH interction on GSH-Au modified electrodes: A cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy study, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 661, 120-129.
- Li, Y., Liu, X.R., Ning, X.H., Huang, C.C., Zheng, J.B., Zhang, J.C., 2011, An ionic liquid supported CeO<sub>2</sub> nanoparticles-carbon nanotubes composite-enhanced electrochemical DNA-based sensor for the detection of Pb<sup>+2</sup>, *Journal of Pharmaceutical Analysis*, 1, 258-263.
- Lo, T.W.B., Aldous, L., Compton, R., 2012, The use of nano-carbon as an alternative to multi-walled carbon nanotubes in modified electrodes for adsorptive stripping voltammetry, *Sensors and Actuators B:Chemical*, 162, 361-368.
- Molina, A., Gonzalez, J., Henstridge, M.C., Compton, R.G., 2011, Analytical expressions for transient diffusion layer thicknesses at non uniformly accessible electrodes, *Electrochimica Acta*, 56, 4589-4594.
-

- Morita, K., Yamaguchi, A., Teramae, N., 2004, Electrochemical modification of benzo-15- crown-5 ether on a glassy carbon electrode for alkali metal cation recognition, *Journal of Analytical Chemistry*, 563, 249–255.
- Muhammet, S.M., 2008, Kolesterol Tayini İçin Biyosensör Hazırlanması, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Niu, L.M., Luo, H.Q., Li, N.B., Song, L., 2007, Electrochemical detection of copper(II) at a gold electrode modified with a self-assembled monolayer of Penicillamine, *Journal of Analytical Chemistry*, 62, 470-474.
- Osipova, E.A., Sladkov, V.E., Kamenev, A.I., Shkinev, V.M., Geckeler, K.E., 2000, Determination of Ag(I), Hg(II), Cu(II), Pb(II), Cd(II) by stripping voltammetry in aqueous solutions using complexing polymers in conjunction with membrane filtration, *Analytica Chimica Acta*, 404, 231-240.
- Özmen, M., Can, K., Ersöz, M., 2009, Immobilization of albumin on indium-tin oxide (ITO) surface via isocyanate linkage, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 633, 228-234.
- Öztekin, Y., 2008, Camsı Karbon Elektrot Yüzeyine Çeşitli Fenantrolin Türevlerinin Modifikasyonu, Yüzey Karakterizasyonu, Elektrokimyasal ve Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Öztekin, Y., Yazıcıgil, Z., 2009, Preparation and characterization of a 1,10-phenanthroline-modified glassy carbon electrode, *Electrochimica Acta*, 54, 28, 7294-7298.
- Öztekin, Y., Yazıcıgil, Z., Ata, N., Karadayı, N., 2010a, The comparison of two different electro-membrane processes' performance for industrial applications", *Clean Soil, Air, Water*, 38, 5-6, 478-484.
- Öztekin, Y., Yazıcıgil, Z., Duran, T., Dumrul, H., Güler, E., Koçyiğit, Ö., 2010b, Development of new electrochemical surfaces for the detection of metals in waste water, *Clean Soil, Air, Water*, 38, 921-926.
- Öztekin Y., Tok M., Nalvuran H., Kıyak S., Göver T., Yazıcıgil Z., Ramanaviciene A., Ramanvicius A., 2010c, Electrochemical Modification of Glassy Carbon

- Electrode by Poly-4-nitroaniline and its Application for Determination of Copper(II), *Electrochimica Acta*, 56, 387-395.
- Öztekin Y., Krikstolaityte V., Ramanaviciene A., Yazıcıgil Z., Ramanavicius A., 2010d, 1-10-Phenanthroline Derivates as Mediators for Glucose Oxidase, *Biosensors and Bioelectronics*, 26, 267-270.
- Öztekin, Y., Ramanaviciene, A., Yazıcıgil, Z., Solak, A. O., Ramanavicius, A., 2011a, Direct electron transfer from glucose oxidase immobilized on polyphenanthroline modified-glassy carbon electrode, *Biosensors and Bioelectronics*, 26, 2541-2546.
- Öztekin, Y., Ramanaviciene, A., Ramanavicius, A., 2011b, Electrochemical glutathione sensor based on electrochemically deposited poly-*m*-aminophenol, *Electroanalysis*, 23, 701-709.
- Öztekin, Y., Yazıcıgil, Z., Ramanaviciene, A., Ramanavicius, A., 2011c, Polyphenol-modified glassy carbon electrodes for copper detection, *Sensors and Actuators B-Chemical*, 152, 37-48.
- Öztekin, Y., Ramanaviciene A., Ryskevici, N., Yazıcıgil, Z., Üstündağ, Z., Solak, A.O., Ramanavicius A., 2011d, 1-10-Phenanthroline modified glassy carbon electrode for voltammetric determination of cadmium(II) ions, *Sensors and Actuators B-Chemical*, 157, 146-153.
- Öztekin, Y., Ramanaviciene, A., Ramanavicius, A., 2011e, Electrochemical copper(II) sensor based on self-assembled 4-amino-6-hydroxy-2-mercaptopyrimidine monohydrate, *Sensors and Actuators B-Chemical*, 155, 612-617.
- Öztekin, Y., Yazıcıgil, Z., Solak, A. O., Üstündağ, Z. Kılıç, Z., Bilge, S., 2011f, Surface modification and characterization of phenanthroline nanofilms on carbon substrate, *Surface and Interface Analysis*, 43, 923-930.
- Öztekin, Y., Ramanaviciene, A., Ramanavicius, A., 2011g, Electrochemical determination of Cu(II) ions by 4-formylphenylboronic acid modified gold electrode, *Electroanalysis*, 23, 1645-1653.
- Öztürk, F.Ö., 2008, Bazı benzo[c]sinnolin türevlerinin spektroskopik ve elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
-

- Park, B.W., Yoon, D.Y., Kim, D.S., 2011, Formation and modification of a binary self-assembled monolayer on a nano-structured gold electrode and its structural characterization by electrochemical impedance spectroscopy, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 661, 329-335.
- Pauliukaite, R., Ghica, M.E., Filho, O.F., Christopher, M.A.B., 2010, Electrochemical impedance studies of chitosan-modified electrodes for application in electrochemical sensor and biosensors, *Electrochimica Acta*, 55, 6239-6247.
- Pinson, J., Podvorica, F., 2005, Attachment of organic layers to conductive or semiconductive surfaces by reduction of diazonium salts, *Chemical Society. Reviews*, 34, 429-439.
- Ramanavicius, A., Kausaite, A., Ramanaviciene, A., Acaite, J., Malinauskas, A., 2006, Redox enzyme-glucose oxidase-initiated synthesis of polypyrrole, *Synthetic Metals*, 156, 409-413.
- Seghir, S., Stein, N., Boulanger, C., Lecuire, J.M., 2011, Electrochemical determination of the diffusion coefficient of cations into Chevrel phase-based electrochemical transfer junction by potential step chronoamperometry and impedance spectroscopy, *Electrochimica Acta*, 56, 2740-2747.
- Shahrokhian, S., Ghalkhani, M., Adeli, M., Amini, M.K., 2009, Multi-walled carbon nanotubes with immobilised cobalt nanoparticle for modification of glassy carbon electrode: Application to sensitive voltammetric determination of thioridazine, *Biosensors and Bioelectronics*, 24, 3235-3241.
- Shen, M., Yang, M., Li, H., Liang, Z., Li, G., 2012, A novel electrochemical approach for nuclear factor kappa B detection based on triplex DNA and gold nanoparticles, *Electrochimica Acta*, 60, 309-313.
- Skoog, D.A., Donald, M.W., Holler F.J., Crouch, S.R., 2004, Fundamentals of Analytical Chemistry, 8<sup>th</sup> Edition, USA.
- Suman, O'Reilly, E., Kelly, M., Morrin, A., Smyth, M.R., Killard, A.J., 2011, Chronocoulometric determination of urea in human serum using an inkjet printed biosensor, *Analytica Chimica Acta*, 697, 98-102.
- Tani, Y., Nohira, T., Enomoto, T., Kazuhiko, M., Hagiwara, R., 2011, Solubility and diffusion coefficient of oxygen in 1-ethyl-1-methylpyrrolidinium



- fluorohydrogenate room temperature ionic liquid at 298-373 K, *Electrochimica Acta*, 56, 3852-3856.
- Tran, T.Q., Bergamini, J.F., Mangeney, C., Lagrost, C., Pellon, P., 2011, Grafting of borane-protected aliphatic and aromatic aminophosphine ligands to glassy carbon electrodes, *Electrochemistry Communications*, 13, 844-847.
- Üstündağ, Z., Solak, A. O., 2009, EDTA modified glassy carbon electrode: Preparation and characterization, *Electrochimica Acta*, 54, 6426-6432.
- Xu, H., Zeng, L., Huang, D., Xian, Y., Jin, L., 2008, A nafion-coated bismuth film electrode for the determination of heavy metals in vegetable using differential pulse anodic stripping voltammetry: An alternative to mercury-based electrodes, *Food Chemistry*, 109, 834-839.
- Wang, J., 2000, Analytical Electrochemistry. 2<sup>nd</sup> edition. John Wiley and Sons. Inc. New York.
- Wang, Y., Peterson-Limon, J.G., Compton, R.G., 2011, Measurement of the diffusion coefficients of  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  and  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  in aqueous solution using microelectrode double potential step chronoamperometry, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 652, 13-17.
- Wang, Y., Laborda, E., Compton, R.G., 2012, Electrochemical Oxidation of Nitrite. Kinetic, mechanistic and Analytical study by Square Wave Voltammetry, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 10.1016/j.jelechem.2012.02.016.
- Woertz, K., Tissen, C., Kleinebudde, P., Breitreutz, J., 2011, Taste sensing systems (electronic tongues) for pharmaceutical applications, *International Journal of Pharmaceutics*, 417, 256-271.
- Wu, Y.J., 2006, Micheal addition of 3-bromoinden-1-one: on expedient synthesis of 5-bromo-3-trifluora acetamidoindan-1-one, *Tetrahedron Letters*, 47, 8459-8461.
- Yang, G., Chen, Y., Li, L., Yang, Y., 2011, Direct electrochemical determination of morphine on a novel gold nanotube arrays electrode, *Clinica Chimica Acta*, 412, 1544-1549.
- Yılmazgüç, B., 2008, Telmisartan'ın Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi ve Voltametrik Yöntemle Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
-

- Zhao, Y.Q., Luo, H.Q., Li, N.B., 2009, Electrochemical characterization of situ functionalized gold p-aminothiophenol self-assembled monolayer with 4-formylphenylboronic acid for recognition of sugars, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 137, 722-726.
- Zheng, H., Dong, H., Yan, Z., Wen, L., Zhang, S., Ye, B., 2006, Determination of copper at a glassy carbon electrode modified with langmuir-blodgett film of *p*-tert-butylthiacalix[4]arene, *Electroanalytical Chemistry*, 18, 2115-2120.
- Zhong, Y.S., Yong, N.N., Kokot, S., 2012, Application of differential pulse stripping voltammetry and chemometrics for the determination of three antibiotic drugs in food samples, *Chinese Chemical Letters*, 23, 339-342.
-

## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

**Adı Soyadı** : Esra BİLİCİ  
**Uyruğu** : Türkiye Cumhuriyeti  
**Doğum Yeri ve Tarihi** : Isparta-1984  
**Telefon** : +90 555 6234297  
**Faks** : +90 332 2412499  
**e-mail** : [biliciesra32@gmail.com](mailto:biliciesra32@gmail.com)

### EĞİTİM

| Derece        | Adı, İlçe, İl   | Bitirme Yılı |
|---------------|---|--------------|
| Lise          | : Meram Anadolu Lisesi, Meram, Konya  | 2002         |
| Üniversite    | : Selçuk Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Selçuklu, Konya          | 2007         |
| Yüksek Lisans | : Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı, Selçuklu, Konya | 2012         |
| Doktora       | :   |              |

### YABANCI DİLLER

İngilizce

### YAYINLAR

Oztekin, Y., Tok, M., **Bilici, E.**, Mikoliunaite L., Yazicigil, Z., Ramanaviciene, A., Ramanavicius, A., 2012, “Copper nanoparticle modified carbon electrode for determination of dopamine”, *Electrochimica Acta*, 76, 201-207.