



GİRESUN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

POLİ(METİLEN MAVİSİ) KAPLI ALTIN ELEKTROT İLE
ASETİLSALİSİLİK ASİTE DUYARLI POTANSİYOMETRİK SENSÖR
GELİŞTİRİLMESİ

AHMET KARAÇELİK

TEMMUZ 2015

GİRESUN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

POLİ(METİLEN MAVİSİ) KAPLI ALTIN ELEKTROT İLE ASETİLSALİSİLİK
ASİTE DUYARLI POTANSİYOMETRİK SENSÖR GELİŞTİRİLMESİ

AHMET KARAÇELİK

TEMMUZ 2015

Fen Bilimleri Enstitü Müdürünün Onayı.

.../.../.....

Doç. Dr. Kültiğın ÇAVUŞOĞLU

Müdür

Bu tezi Yüksek Lisans tezi olarak Kimya Anabilim Dalı standartlarına uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Birsen Şengül OKSAL

Anabilim Dalı Başkanı

Bu tezi okuduğumu ve Yüksek Lisans tezi olarak bütün gerekliliklerini yerine getirdiğini onaylarım.

Doç. Dr. Saim TOPÇU

Danışman

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Saim TOPÇU (Danışman, Üye)

Prof. Dr. Murat TAŞ (Başkan)

Doç. Dr. Temel ÖZTÜRK (Üye)

ÖZET

POLİ(METİLEN MAVİSİ) KAPLI ALTIN ELEKTROT İLE ASETİLSALİSİLİK ASİTE DUYARLI POTANSİYOMETRİK SENSÖR GELİŞTİRİLMESİ

KARAÇELİK, Ahmet

Giresun Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Saim TOPÇU

TEMMUZ 2015, 92 sayfa

Bu çalışmada altın elektrot metilen mavisinin elektropolimerizasyonu ile modifiye edilmiştir. Elektropolimerizasyon asetilsalisilik asit (aspirin) içeren ortamda yapılarak asetilsalisilik asit molekülünün iletken polimer film içerisinde moleküler baskılanması yapılmıştır. Poli(Metilen mavisini) ve asetilsalisilik asit baskılanmış poli(Metilen mavisini) modifiye elektrotların elektrokimyasal özellikleri dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal empedans spektroskopisi ve potansiyometri teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Asetilsalisilik asit çözeltilerinde asetilsalisilik asit baskılanmış modifiye elektrotun empedans spektrumunun ve potansiyelinin değiştiği belirlenmiştir. Modifiye elektrodun asetilsalisilik asite karşı potansiyometrik cevabının doğrusal olduğu belirlenmiş olup sensör olarak kullanılabileceği gösterilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Elektropolimerizasyon, Metilen Mavisini, Voltametri, Potansiyometri, Moleküler Baskılama, Asetilsalisilik asit

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF ACETYLSALICYLIC ACID-SENSITIVE POTENTIOMETRIC SENSOR WITH POLY (METHYLENE BLUE) COATED GOLD ELECTRODE

KARAÇELİK, Ahmet

University of Giresun

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry, Master Seminar

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Saim TOPÇU

JULY 2015, 92 pages

In this study a gold electrode modified by the electropolymerization of methylene blue. Molecular imprinting of acetylsalicylic acid in the conductor film was done by electropolymerization in an acetylsalicylic acid containing media. Electrochemical properties of Poly(Methylene blue) and acetylsalicylic acid imprinted poly(Methylene blue) modified electrodes were studied by cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy and potentiometry techniques. Changes in impedance spectra and potentials of acetylsalicylic acid imprinted poly(Methylene blue) modified electrode have been determined in acetylsalicylic acid solutions. The potentiometric response of the modified electrode has a linear characteristic thus it is shown that it can be used as a sensor for acetylsalicylic acid.

Keywords: Electropolymerization, Methylene Blue, Voltammetry, Potentiometry, Molecular Imprinting, Acetylsalicylic acid

TEŞEKKÜR

Tez alıŐmalarım sũresince fedakarane desteğiyle; bilgi aktarımı ve tecrũbe paylaŐımıyla tezi yœnlendiren saygıdeğer danışman hocam Sayın Do. Dr. Saim TOPÇU'ya, potansiyometri çalışmalarında yardımını esirgemeyen değerli hocam Sayın Yrd. Doç Dr. Murat YOLCU'ya saygılarımla teŐekkũrlerimi sunarım.

Deneyssel çalıŐmalarıma yardımlarından dolayı değerli arkadaŐlarım Őzgũr ERKAN ve Őzgũr KARAYAKA'ya teŐekkũrlerimi sunarım.

Hayatım boyunca maddi ve manevi her konudaki desteklerinden dolayı kıymetvari aileme ve lũtufkar tutumuyla yanımda olan sevgili eŐim Ayça AKTAŐ KARAÇELİK'e tũm içtenliğimle teŐekkũr ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER	IV
TABLolar DİZİNİ	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VII
SİMGELER DİZİNİ.....	XI
1. GİRİŞ	12
1.1. İletken Polimerler	13
1.2. İletkenlik Mekanizması	15
1.3. Katkılama (Doplama) İşlemi	19
1.4. Sentez Yöntemleri	20
1.4.1. Kimyasal Yöntem.....	20
1.4.2. Elektrokimyasal Yöntem.....	21
1.5. Elektrokimyasal Teknikler	23
1.5.1. Dönüşümlü Voltametri (CV)	23
1.5.2. Potansiyometri	25
1.5.3. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)	25
1.6. Modifiye Elektrotlar	28
1.6.1. Moleküler Baskılama	29
1.7. Litaratür Özeti	30
1.7.1. Azin Türevleri ve Elektrokimyasal Özellikleri	30
1.7.2. Asetilsalisilik Asitin Yapısı ve Önemi	37
2. MATERYAL VE METOT	43
2.1. Kullanılan Cihazlar.....	43
2.1.1. Potanstiyostat	43
2.1.2. Potansiyometre	44
2.1.3. pH Metre	45
2.2. Kullanılan Kimyasallar.....	45
2.3. Deneysel Teknik.....	45
2.3.1. Asetilsalisilik Asit Sentezi Ve Saflık Kontrolü.....	46

2.3.2. Metilen Mavisi ve ASA'nın Elektroaktivitesi.....	46
2.3.3. Modifiye Elektroda Asetilsalisilik Asit'in Baskılanması.....	46
2.3.4. Elektropolimerizasyona Monomer Konsantrasyonun Etkisi	47
2.3.5. Modifiye Elektrodun pH ve Potansiyometrik Sensör Davranışının İncelenmesi	47
3. ARAŞTIRMA BULGULARI	48
3.1. Asetilsalisilik Asitin Saflık Kontrolü	48
3.2. Metilen Mavisi'nin Elektrokimyası.....	48
3.3. ASA'nın Voltametrik Davranışı.....	49
3.4. PMM Sentezi	50
3.5. Monomer Konsantrasyonunun PMM Sentezine Etkisi	52
3.6. Tarama Hızının PMM Sentezine Etkisi.....	55
3.7. Dönüş Noktası Potansiyelinin PMM Sentezine Etkisi	60
3.8. Polimerik Filmin pH Davranışının İncelenmesi.....	66
3.9. Potansiyometrik Sensör Çalışmaları	66
4. TARTIŞMA VE SONUÇ	73
KAYNAKLAR	83
5. ÖZGEÇMİŞ	92

TABLULAR DİZİNİ

Tablo 1.1 Bazı iletken polimerler	15
Tablo 1.2 Doplanmış polimerler ve iletkenlikleri	20
Tablo 3.1 Sensör potansiyelinin ASA konsantrasyonu ile değişimi	71

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Konjuge çift bağ	14
Şekil 1.2 Bağ ve anti bağ orbitalleri oluşumu.....	15
Şekil 1.3 İletkenlik ve enerji bandları arasındaki ilişki	16
Şekil 1.4 Poliasetilenin soliton, polaron ve bipolaron yapılarının gösterimi.....	17
Şekil 1.5 Bir iletken polimerin band yapısı oluşumunun şematik diyagramı	18
Şekil 1.6 Solitonlar arası hopping.....	18
Şekil 1.7 Konjuge polimerlerin bağlı iletkenliği.....	19
Şekil 1.8 PPy'nin oksidatif polimerizasyon mekanizması.....	21
Şekil 1.9 Pirolün elektrokimyasal yükseltgenme ile polimerleşme mekanizması.....	22
Şekil 1.10 Potansiyometrik ölçüm sistemi.....	25
Şekil 1.11 Empedans spektrumunun Nyquist gösterimi	27
Şekil 1.12 Empedans spektrumunun Bode gösterimi	27
Şekil 1.13 Biyosensörün çalışma mekanizması	29
Şekil 1.14 Moleküler baskılama tekniğinde basamakların şematize gösterimi.	30
Şekil 1.15 Bazı azin bileşiklerinin açık yapıları	31
Şekil 1.16 Metilen mavisinin redoks reaksiyonu	32
Şekil 1.17 Poli(Metilen Mavisi).....	33
Şekil 1.18 ASA sentez reaksiyonu	37
Şekil 1.19 ASA'nın pH 2-8 arası elektrooksidasyon şeması	39
Şekil 1.20 ASA'nın pH 8,0-12,5 arası elektrooksidasyon şeması	39
Şekil 1.21 ASA'nın pH 8'den küçük iken indirgenme şeması.	40
Şekil 1.22 ASA'nın pH 8'den büyük iken indirgenme şeması.	40
Şekil 2.1 Autolab 128N model potansiyostat ve empedans analizörü.....	43
Şekil 2.2 Kullanılan Elektrokimyasal Hücre	44
Şekil 2.3 Potansiyometrik Sistem	44
Şekil 3.1 ASA kromatogramı.....	48
Şekil 3.2 MM'nin farklı konsantrasyonlardaki adsorpsiyon CV'leri	49
Şekil 3.3 1.10^{-4} M aspirinin -600 – +1300 mV aralığındaki CV'si.....	49
Şekil 3.4 ASA-PMM sentezi (10-50 döngü) (5.10^{-3} M MM ⁺)	50
Şekil 3.5 PMM sentezi (10-50 döngü) (5.10^{-3} M MM ⁺).....	50
Şekil 3.6 ASA-PMM'nin 10-50 döngü empedans spektrumları (5.10^{-3} M MM ⁺)	51

Şekil 3.7 PMM'nin 10-50 döngü empedans spektrumları (5.10^{-3} M MM ⁺)	51
Şekil 3.8 ASA-PMM sentezi (10-50 döngü) (1.10^{-5} M MM ⁺)	52
Şekil 3.9 ASA-PMM sentezi (10-50 döngü) (1.10^{-4} M MM ⁺)	52
Şekil 3.10 ASA-PMM sentezi (10-50 döngü) (1.10^{-3} M MM ⁺)	53
Şekil 3.11 ASA-PMM sentezi (10-50 döngü) (5.10^{-3} M MM ⁺)	53
Şekil 3.12 ASA-PMM'nin 10-50 döngü empedans spektrumları (1.10^{-5} M MM ⁺) ...	54
Şekil 3.13 ASA-PMM'nin 10-50 döngü empedans spektrumları (1.10^{-4} M MM ⁺) ...	54
Şekil 3.14 ASA-PMM'nin 10-50 döngü empedans spektrumları (1.10^{-3} M MM ⁺) ...	55
Şekil 3.15 ASA-PMM'nin 10-50 döngü empedans spektrumları (5.10^{-3} M MM ⁺) ...	55
Şekil 3.16 ASA-PMM sentezi (5.10^{-3} M MM ⁺ 10mV tarama hızı, 15 döngü).....	56
Şekil 3.17 ASA-PMM'nin potansiyometrik cevabı (5.10^{-3} M MM ⁺ 10mV tarama hızı, 15 döngü, 1.10^{-7} - 1.10^{-2} M aspirin).....	56
Şekil 3.18 ASA-PMM sentezi (5.10^{-3} M MM ⁺ 25mV tarama hızı, 15 döngü).....	57
Şekil 3.19 ASA-PMM'nin potansiyometrik cevabı (5.10^{-3} M MM ⁺ 25mV tarama hızı, 15 döngü, 1.10^{-7} - 1.10^{-2} M aspirin).....	57
Şekil 3.20 ASA-PMM sentezi (5.10^{-3} M MM ⁺ 50mV tarama hızı, 15 döngü).....	58
Şekil 3.21 ASA-PMM'nin potansiyometrik cevabı (5.10^{-3} M MM ⁺ 50mV tarama hızı, 15 döngü, 1.10^{-7} - 1.10^{-2} M aspirin).....	58
Şekil 3.22 ASA-PMM sentezi (5.10^{-3} M MM ⁺ 100mV tarama hızı, 15 döngü).....	59
Şekil 3.23 ASA-PMM'nin potansiyometrik cevabı (5.10^{-3} M MM ⁺ 100mV tarama hızı, 15 döngü, 1.10^{-7} - 1.10^{-2} M aspirin)	59
Şekil 3.24 ASA-PMM'nin empedans spektrumları (● = 10mV, ■ = 25mV, ◆ = 50mV, □ = 100mV tarama hızları).....	60
Şekil 3.25 ASA-PMM sentezi (5.10^{-3} M MM ⁺ 1,1V dönüş potansiyeli, 15 döngü) .	60
Şekil 3.26 ASA-PMM'nin potansiyometrik cevabı (5.10^{-3} M MM ⁺ 1,1V dönüş potansiyeli, 15 döngü, 1.10^{-7} - 1.10^{-2} M aspirin).....	61
Şekil 3.27 ASA-PMM sentezi (5.10^{-3} M MM ⁺ 1,2V dönüş potansiyeli, 15 döngü) .	61
Şekil 3.28 ASA-PMM'nin potansiyometrik cevabı (5.10^{-3} M MM ⁺ 1,2V dönüş potansiyeli, 15 döngü, 1.10^{-7} - 1.10^{-2} M aspirin).....	62
Şekil 3.29 ASA-PMM sentezi (5.10^{-3} M MM ⁺ 1,3V dönüş potansiyeli, 15 döngü) .	62
Şekil 3.30 ASA-PMM'nin potansiyometrik cevabı (5.10^{-3} M MM ⁺ 1,3V dönüş potansiyeli, 15 döngü, 1.10^{-7} - 1.10^{-2} M aspirin).....	63
Şekil 3.31 ASA-PMM sentezi (5.10^{-3} M MM ⁺ 1,4V dönüş potansiyeli, 15 döngü) .	63

Şekil 3.32 ASA-PMM'nin potansiyometrik cevabı ($5 \cdot 10^{-3}$ M MM^+ 1,4V dönüş potansiyeli, 15 döngü, $1 \cdot 10^{-7}$ - $1 \cdot 10^{-2}$ M aspirin).....	64
Şekil 3.33 ASA-PMM sentezi ($5 \cdot 10^{-3}$ M MM^+ 1,5V dönüş potansiyeli, 15 döngü) .	64
Şekil 3.34 ASA-PMM'nin potansiyometrik cevabı ($5 \cdot 10^{-3}$ M MM^+ 1,5V dönüş potansiyeli, 15 döngü, $1 \cdot 10^{-7}$ - $1 \cdot 10^{-2}$ M aspirin).....	65
Şekil 3.35 ASA-PMM'nin empedans spektrumları (● = 1,1V, ○ = 1,2V, ■ = 1,3V, □ = 1,4V, ◆ = 1,5V dönüş noktaları)	65
Şekil 3.36 PMM'nin empedans spektrumları (● = pH2, ○ = pH3, ■ = pH4, □ = pH5, ◆ = pH6, ◇ = pH7, ↑ = pH8, ↓ = pH9, Δ = pH10, + = pH11, x = pH12).....	66
Şekil 3.37 ASA-PMM'nin potansiyometrik cevabı (10 döngü $1 \cdot 10^{-5}$ M MM^+) ($1 \cdot 10^{-7}$ - $1 \cdot 10^{-2}$ M aspirin).....	67
Şekil 3.38 ASA-PMM'nin potansiyometrik cevabı (10 döngü $1 \cdot 10^{-4}$ M MM^+) ($1 \cdot 10^{-7}$ - $1 \cdot 10^{-2}$ M aspirin).....	67
Şekil 3.39 ASA-PMM'nin potansiyometrik cevabı (10 döngü $5 \cdot 10^{-4}$ M MM^+) ($1 \cdot 10^{-7}$ - $1 \cdot 10^{-2}$ M aspirin).....	68
Şekil 3.40 ASA-PMM'nin potansiyometrik cevabı (10 döngü $1 \cdot 10^{-3}$ M MM^+) ($1 \cdot 10^{-7}$ - $1 \cdot 10^{-2}$ M aspirin).....	68
Şekil 3.41 ASA-PMM'nin potansiyometrik cevabı (10 döngü $5 \cdot 10^{-3}$ M MM^+) ($1 \cdot 10^{-7}$ - $1 \cdot 10^{-2}$ M aspirin).....	69
Şekil 3.42 ASA-PMM'nin potansiyometrik cevabı (20 döngü $5 \cdot 10^{-3}$ M MM^+) ($1 \cdot 10^{-7}$ - $1 \cdot 10^{-2}$ M aspirin).....	69
Şekil 3.43 ASA-PMM'nin potansiyometrik cevabı (30 döngü $5 \cdot 10^{-3}$ M MM^+) ($1 \cdot 10^{-7}$ - $1 \cdot 10^{-2}$ M aspirin).....	70
Şekil 3.44 ASA-PMM'nin potansiyometrik cevabı (40 döngü $5 \cdot 10^{-3}$ M MM^+) ($1 \cdot 10^{-7}$ - $1 \cdot 10^{-2}$ M aspirin).....	70
Şekil 3.45 ASA-PMM'nin potansiyometrik cevabı (50 döngü $5 \cdot 10^{-3}$ M MM^+) ($1 \cdot 10^{-7}$ - $1 \cdot 10^{-2}$ M aspirin).....	71
Şekil 3.46 Sensör potansiyelinin konsantrasyona bağılılığı.....	72
Şekil 4.1 Doğrusal olmayan regresyonda kullanılan eşdeğer devre modeli	75
Şekil 4.2 PMM R_{ct} (▲ ASA-PMM, ■ saf).....	76
Şekil 4.4 R_{ct} -konsantrasyon ilişkisi (30 döngü).....	77
Şekil 4.5 C_{dl} -konsantrasyon ilişkisi (30 döngü).....	77
Şekil 4.6 Tarama hızı ile R_{ct} değişimi.....	78

Şekil 4.7 Tarama hızı ile C_{dl} değişimi.....	78
Şekil 4.8 Dönüş potansiyeli ile R_{ct} değişimi.....	79
Şekil 4.9 Dönüş potansiyeli ile C_{dl} değişimi.....	79
Şekil 4.10 pH ile R_{ct} değişimi.....	81
Şekil 4.11 pH ile C_{dl} değişimi.....	82

SİMGELER DİZİNİ

Ac	Asetat tamponu
BRT	Britton-Robinson tamponu
CNT	Karbon nanotüp
CV	Dönüşümlü voltametri
DKE	Doymuş kalomel elektrot
E	Potansiyel
ECE	Elektrokimyasal-kimyasal-elektrokimyasal mekanizma
E_{p_a}	Anodik pik potansiyeli
E_{p_k}	Katodik pik potansiyeli
L-MM	Leuco metilen mavisi
M	Molarite
MM^+	Metilen mavisi
MIPs	Moleküler baskılanmış polimerler
mV	Milivolt
NADH	Nikotinamid adenin dinükleotid
ASA-PMM	Asetilsalisilik asit baskılanmış poli(Metilen mavisi)
PANI	Polianilin
PBS	Fosfat tamponu çözeltisi
PMM	Poli(Metilen Mavisi)
PPy	Polipirol
PT	Politiyofen
V	Volt
ASA	Asetilsalisilik asit
SA	Salisilik asit
GC	Camsı Karbon Elektrot

1. GİRİŞ

Günümüz endüstrisinde kullanılan en önemli malzemelerden biri olan polimerler, birbirine kovalent bağla bağlı yapısal birimlerden oluşmuş makro moleküllerdir. Polimerler yapısal özelliklerinden dolayı büyük bir çeşitliliğe sahiptirler ve yaygın bir kullanım alanları mevcuttur. Polimerler evsel kullanım alanı dahil olmak üzere tıp, ziraat, otomotiv endüstrisi, elektronik ve uzay araştırmaları dahil yaygın bir kullanım ağına sahiptir. Polimerler doğal olarak bulunmaları yanısıra sentetik olarakta üretilmektedir. Protein, nükleik asit, ipek ve selüloz doğal polimerlere örnek olup sentetik kauçuk, bakalit, neoplen, naylon, polivinil klörür (PVC), polistren (PS), polietilen (PE), polipropilen (PP), poliakrilonitril (PAN) ve silikon birer sentetik polimerdir. Özellikle sentetik polimerlerdeki çevresel kararlılık, hafiflik ve iyi işlenebilirlik özellikleri bu malzemelerin çok faydalı ve kullanışlı olmalarını sağlamıştır.

1970'li yıllara kadar yalıtkan malzeme olarak bilinen polimerlerin de iletken olarak kullanılabileceği anlaşıldıktan sonra iletkenlik sadece metallerle sınırlı bırakılmamış ve birçok alanda metallerin yerini alabilecek metallerden daha kolay kullanıma sahip organik ve polimerik iletken malzemelerin sentezi için çok yoğun çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalarda elektronik iletken polimerlerin ilki poliasetilen olarak kabul edilmesine rağmen elektroaktif polimerler olan polipirol ve polianilin'in elektrokimyasal polimerizasyonunun keşfi ile bu alandaki çalışmalar ivme kazanmıştır.

Elektroaktif polimerlerin kendilerini oluşturan monomerlerden farklı ve kendilerine özgü özellikler sergilemeleri özellikle elektrot modifikasyonunda essiz bir değere sahip olduklarını ortaya çıkarmıştır. Değişik organik bileşiklerin indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları ile elektroaktif polimerlerin sentezi modern elektrokimyanın ana konularından biri haline gelmiştir. Biyokimyada ve biyoelektrokimyada redoks indikatörü ve medyatör olarak kullanılan organik bileşiklerden azinlerin elektropolimerizasyonu ile polimer türevleri elde edilmiş, bu polimer türevlerinin çeşitli organik bileşiklerin elektrokimyasal süreçlerinde elektrokatalizör rolüne sahip oldukları tespit edilmiş ve elektrokimyasal sensör yapımında kullanılmışlardır. Azinlerden elde edilen elektroaktif polimer türevleri son yıllarda yaygın olarak kullanılan moleküler baskılama tekniği ile daha etkin kılınmış,

eser miktarlardaki organik bileşiklerin seçimli tayinlerinde ve biyokimyasal moleküllerin zenginleştirilmesinde kullanılmıştır.

İletken polimerler sahip oldukları yüksek iletkenlik ve metallere nazaran rahat işlenilebilirlik özelliklerinden dolayı, elektronik ya da elektro-optik aletlerin yapımı, organik transistör yapımı (1), ışık saçan diyot yapımı (2, 3), hafıza cihazlarının yapımı (4, 5), biyosensörlerin yapımı ve uygulamaları (6, 7), modifiye elektrotların hazırlanması (8), radar sinyallerine karşı görünmez araçlar kalkanları yapımı (uçak, denizaltı) (9), elektrokromik cihazların yapımı (10) ve korozyon önleyici uygulamalar dahil yaygın bir kullanım ağına sahiptir.

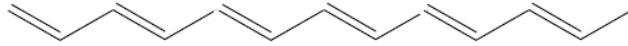
1.1. İletken Polimerler

Elektropolimerizasyon ilk olarak 1900 yılında Szarvasy tarafından yapılmıştır (11). Fakat konuya uzun bir süre ilgi duyulmamıştır. 1947 yılında metilmetakrilatın elektropolimerizasyonu Rambold tarafından doktora çalışması olarak ele alındıktan sonra 1950-70 arası dönemde konuya ilgi artmış ve birçok çalışma yapılmıştır (12). Shirakawa ve Chiang 1970'li yıllarda poliasetilenin iletkenliğini yükseltgen dopantlarla artırmayı başararak iletken polimer çalışmalarının ön plana çıkmasını sağlamıştır (13). Önemli bir çalışma olan polipirolün elektrokimyasal polimerizasyonu ilk kez 1968'de Bocchi tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada "siyah pirol" olarak bilinen maddenin iletkenliği 8 Scm^{-1} 'e yükseltilmiştir (14). 1979 yılında Diaz ve arkadaşları hava neminden etkilenmeyen ve iletkenliği 100 Scm^{-1} olan PPy free-standing filmler (ayrılabilir ince film) sentezlemeyi başarmışlardır (15). 1982 yılında Tourillon ve Garnier tiyofenin anodik oksidasyonu ile politiyofeni elde etmişlerdir (16). İletken polimer çalışmaları 1970'lerden günümüze kadar yoğun bir çalışma alanı olmuş ve geliştirilerek devam etmektedir. Günümüzde ise iletkenliği 1000 Scm^{-1} olan PPy filmler hazırlanabilmektedir.

Ayrıca iletken polimer alanında yaptıkları çalışmalarla bu alanda tek kelimeyle çağ atlanılmasını sağlayan Shirakawa, Heeger ve MacDiarmid 2000 yılı kimya Nobel ödülünü almışlar (17).

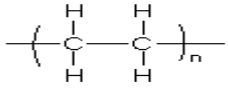

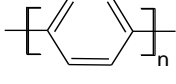

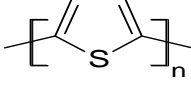
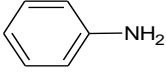
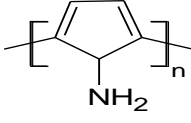

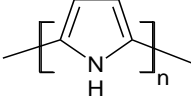
İletken polimerlerde iletkenlik örgü boyunca elektron transferinin yeterli düzeyde sağlanabilmesi anlamına gelmektedir. Temelde elektron transferi ana zincirdeki karbon atomlarının sp^2 hibritleşmesi sonucunda meydana gelen çift bağ-

tek bağ–çift bağ şeklindeki moleküler konjugasyon ile sağlanmaktadır (Şekil 1.1). Polimerler yapısında sadece sp^3 hibritleşmesi ile oluşan C-C bağı varsa elektronlar bu bağlarda lokalize oldukları için bu yapılar yalıtıktır. Buna karşın sp^2 hibritleşmesinin görüldüğü C=C bağlı bileşiklerde hibritleşmeye katılmayan p orbitalleri düşey örtüşme ile π bağları meydana getirirler ve π bağındaki π elektronlar daha oynaktır ve polimerik yapıda iletkenlik meydana gelmesine yol açar (18). Ancak konjuge çift bağ yapılı iletken polimerler zayıf elektron iletimi sağlayabildiklerinden neredeyse yalıtıkanlık sınırında bir iletkenliğe sahiptirler. Bu nedenle polimerlerde elektriksel iletkenlik için konjuge çift bağ koşulu tek başına yeterli değildir. Bu sorun polimer yapısına elektron ekleme veya çıkarma olarak bilinen katkılama ile çözülmüştür. Katkılama (dop etme) işlemi ile polimer yapısına elektronlar verilerek veya alınarak örgüde negatif veya pozitif yüklü boşluklar oluşturulmaktadır. Oluşturulmuş olan bu boşluklara yine polimer içerisinden elektron atlaması ile geldiği yerde de yük boşluğu oluşturarak elektrik yüklerinin yapı içindeki hareketliliği sağlanmış olur. Bazı iletken polimerlerin yapısı Tablo 1.1’de verilmiştir.



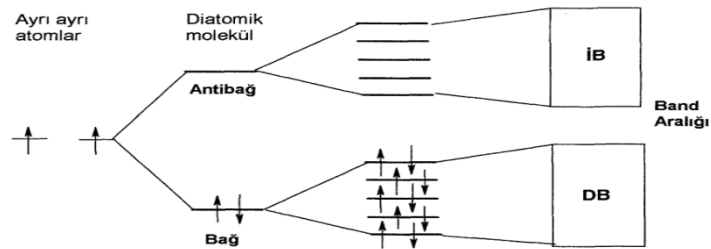
Şekil 1.1 Konjuge çift bağ

Tablo 1.1 Bazı iletken polimerler

Monomer formülü	Polimer adı	Polimer yapısı
$\text{HC}\equiv\text{CH}$	Poliasetilen	
	Poli(p-fenilen)	
	Politiyofen	
	Polianilin	
	Polipirol	

1.2. İletkenlik Mekanizması

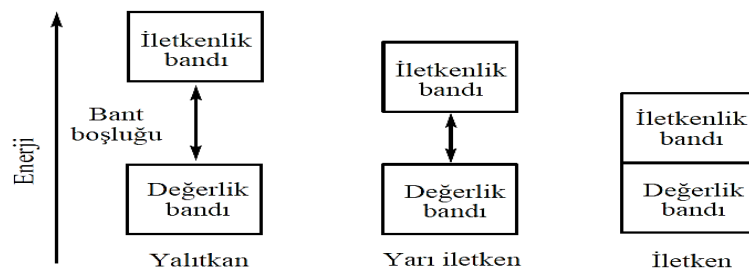
Poliasetilen, polianilin, polipirol gibi elektronik iletkenlik özelliğine sahip polimerlerin iletkenlik mekanizmaları henüz tam anlamıyla aydınlatılmamıştır. Bu mekanizmalar kuramsal yaklaşımlardan biri olan band teorisi ile açıklanmaktadır. Tek elektronlu bağ yapabilen benzer iki atomun bir araya gelerek oluşturduğu bileşiğin (örneğin H_2), bağ yapmadan önceki ve bağ yaptıktan sonraki elektron enerji düzeyleri incelenerek band teorisi basite indirgenerek açıklanmıştır (Şekil 1.2).

**Şekil 1.2** Bağ ve anti bağ orbitalleri oluşumu

Bağ oluşumu sırasında iki elektronun bulunduğu bağ enerji düzeyi (bağ orbitali) ve boş olan antibağ enerji düzeyi (antibağ orbitali) olmak üzere iki yeni

enerji düzeyi oluşur. Isı veya ışık etkisiyle enerjileri artan bağ enerji düzeyindeki elektronlar yüksek enerjili antibağ enerji düzeyine çıkabilirler. Bu durum daha karmaşık moleküllerde de aynı şekilde açıklanabilir. Yani moleküle katılan her yeni atom molekülün elektronik yapısına yeni bir bağ ve anti bağ enerji düzeyleri ekler. Bu durum, yine Şekil 1.2’de orta büyüklükte bir molekül için gösterilmiştir.

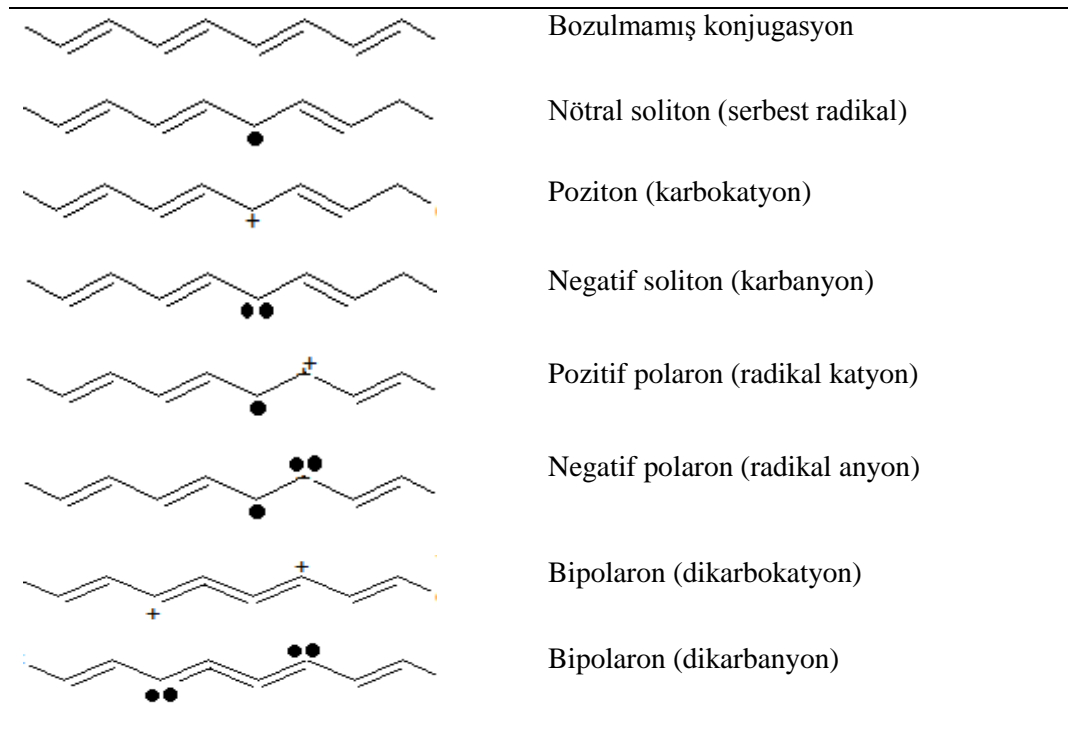
Band teorisine göre oda sıcaklığında malzemeler iletkenlik özelliklerine göre yalıtkanlar, yarı iletkenler ve iletkenler olmak üzere üç sınıfta incelenirler. Bu üç sınıftaki tüm malzemelerin, kendi moleküler elektronik hallerinin üst üste sıralanmasıyla bantlar oluşur. Daha açık bir ifadeyle anlatmak gerekirse, değerlik elektron seviyeleri üst üste binerek değerlik bandını, bu bandın üst kısmında yer alan elektronik seviyelerinin üst üste sıralanmasıyla da iletkenlik bandı meydana gelir. İki band arasında yer alan ve band boşluğu olarak adlandırılan boşluk büyükse, değerlik bandındaki elektronları iletkenlik bandına uyarlamak çok zordur ve bu özellikteki malzemeler yalıtandır. Band boşluğu küçük ise değerlik bandındaki elektronlar termal, titreşimsel ve fotonsal uyarılma ile iletkenlik bandına uyarılabileceğinden elektronlara kısıtlı da olsa bir hareketlilik imkanı sağlanmış olur ve bu özelliğe sahip malzemeler yarı iletken olarak ifade edilir. Band boşluğu yoksa değerlik ve iletkenlik bandları bitişiktir ve elektron iletimi kolaydır. Bu tür malzemeler iletken olarak nitelendirilir. Bu sınıflandırmada malzemelerin iletkenlikleri enerji bandlarına göre Şekil 1.3’te gösterilmiştir.



Şekil 1.3 İletkenlik ve enerji bandları arasındaki ilişki

İletken polimerlerde elektronik iletkenlik her ne kadar kuramsal bir teori olan band teorisine dayandırılrsa da iletken polimerlerin iletkenlik mekanizmasına tam anlamıyla cevap verememektedir. Dolayısıyla iletken polimerlerde elektronik iletkenlik dop etme sonucunda konjuge π bağına sahip sistem içinde yer alan soliton,

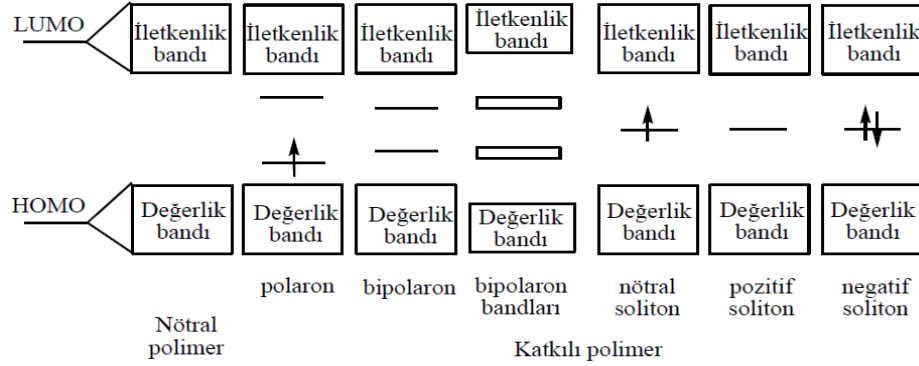
polaron ve bipolaron gibi hareketli yük taşıyıcılardan kaynaklanmaktadır. Soliton, polaron ve bipolaron terimleriyle tanımlanan yük taşıyıcıları olarak kavramsallaşmış olan bu değişimler iletken polimerlerde iletkenlik mekanizmasının daha iyi anlaşılmasına olanak tanımaktadır. Nötral parçacıklar halinde solitonlar, radikal kation olarak adlandırılan ve aynı zincirdeki biri nötral diğeri yüklü polaronlar ve ikinci kez yükseltgendikten sonra çiftleşmiş iki nokta halindeki bir dikasyon formu bipolaronlar iletkenlik mekanizmasının temel yük taşıyıcıları olarak ele alınmaktadır (Şekil 1.4).



Şekil 1.4 Poliasetilenin soliton, polaron ve bipolaron yapılarının gösterimi

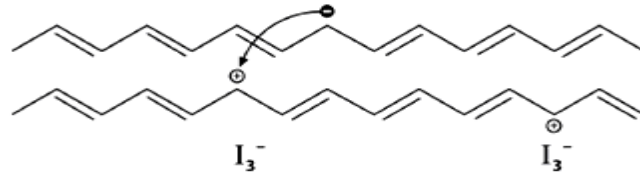
İletken polimerlere katkılama (yükseltgenme veya indirgenme) ile hareketli yük taşıyıcıları eklenmediği sürece genellikle zayıf iletkenlik gösterirler. Polimerizasyon, monomerin en yüksek dolu molekül orbitalinin (HOMO) ve en düşük boş molekül orbitalinin (LUMO), π ve π^* bandlarına ayrılmasına neden olur. Bunlar sırasıyla, değerlik ve iletkenlik bandıdır. Basit olarak, p -tipi katkılama (yükseltgenme) değerlik bandında hareketli bir boşluk oluşumu olarak ve n -tipi katkılama iletkenlik bandına hareketli elektronun ilavesi olarak görülebilir. Ancak, katkılama işlemleri gerçekte band boşluğunda çeşitli ara enerji düzeyleri oluşturur ve

band yapısını değiştirir. Bu, Şekil 1.5'te gösterilen band diyagramıyla Şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.5 Bir iletken polimerin band yapısı oluşumunun Şematik diyagramı

İletken polimerlerde iletkenliğin (farklı zincirler arası yük transferi) uzun konjuge yapı haricinde farklı bir faktörle daha gerekteştiği belirlenmiş ve atlama (hopping) olarak tanımlanmıştır ve Şekil 1.6'da Şematize edilmiştir.



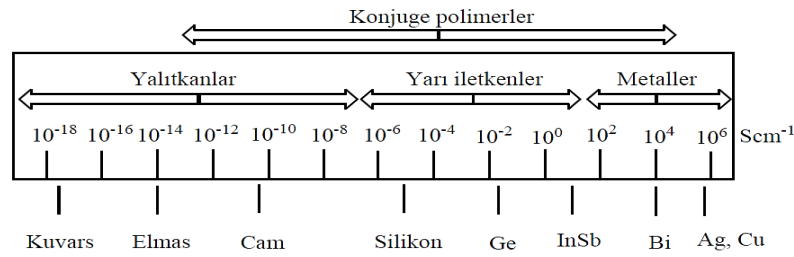
Şekil 1.6 Solitonlar arası hopping

İletken polimerlerde iletkenlik polimer zinciri üzerinde oluşan polaron, bipolaron ve soliton oluşumlarıyla gerçekleşmektedir. Ancak yığın halinde elektriksel iletim olabilmesi için yk taşınımının zincirden zincire de olması gerekmektedir. Polimerlerde zincir üzerinde elektronik yükün taşınımı; kristal yapıda zincir üzerinden, kristal ve amorf bölgede zincirden zincire olabilmektedir (19). Bu Őekildeki elektron hareketlerine “hopping” denilmektedir. Polimer zincirinin bir bölgesinde yer alan soliton, kendisine en yakın farklı bir zincirdeki solitonla eşleşerek yk atlamalarını sağlar.

İletken polimerlerde görülen atlama (hopping) olayının temel sebeplerinden biri de, yapının amorf olmasındandır. Kristalite yapının dzgnlyęnden dolayı yük

transferi homojen bir potansiyelde gerçekleşir. Amorf yapıda yük taşıyıcılar lokalize durumdadırlar. Dolayısıyla amorf yapı kristaldeki homojenize yük transferini sağlayamakta ve lokalize kısımlar arası yük atlamaları gerçekleşmektedir (20).

Katkı maddesinin (dopand) büyüklüğüne ve doğasına bağlı olarak katkılama işlemi, polimerlerin elektronik iletkenliğini arttırmanın yanısıra ayrıca işlenebilirlik, çevresel kararlılık, katalitik, optik, spektroskopik veya redoks özellikleri gibi niteliklerinin gelişmesini de sağlamaktadır. İletken polimerlerin iletkenlik değerlerinin diğer malzemelerle karşılaştırılması Şekil 1.7’de verilmiştir.

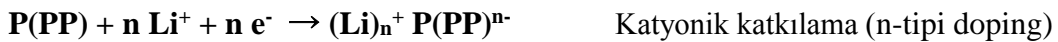
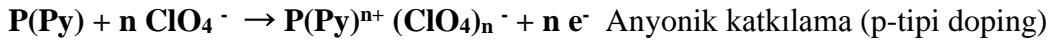


Şekil 1.7 Konjuge polimerlerin bağıl iletkenliği

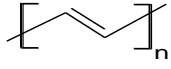
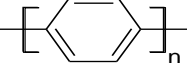
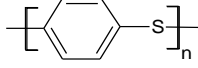
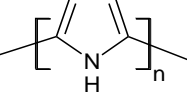
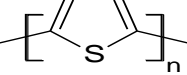
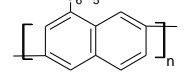
1.3. Katkılama (Doplama) İşlemi

Konjuge π bağlarına sahip polimerlerin, yapılarına uygun birer reaktiflerle indirgenerek ya da yükseltgenerek iletkenliklerinin arttırılması amacıyla tabi tutuldukları işleme katkılama (doping) denilmektedir. Tablo 1.2’de doplanmış bazı konjuge polimerlerin yapıları ve iletkenlikleri verilmiştir. Bu işlem gaz fazında katkılama, çözelti ortamında katkılama, elektrokimyasal katkılama, radyasyon kaynaklı katkılama ve iyon değişimi katkılaması teknikleriyle yapılabilmektedir.

Çalışma gereği sadece elektrokimyasal katkılama üzerinde durulmuştur. Yükseltgenme ile karşıt anyonun polimerik yapıya eklenmesine anyonik veya p-tipi katkılama, indirgenme ile karşıt kationun polimerik yapıya katılmasına ise kationik veya n-tipi katkılama denir. Aşağıdaki indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları p-tipi ve n-tipi katkılamaya birer örnek olarak verilebilir.



Tablo 1.2 Doplanmış polimerler ve iletkenlikleri

Polimer	Yapısı	Doping Metodu	İletkenliği (Scm ⁻¹)
Poliasetilen		Kimyasal Elektrokimyasal (AsF ₅ , I ₂ , Li, K)	1000
Polifenilen		Kimyasal(AsF ₅ , Li, K)	500
Poli(fenilen sülfür)		Kimyasal (AsF ₅)	1
Polipirol		Elektrokimyasal	600
Politiyofen		Elektrokimyasal	100
Poli(fenil-kinotin)		Elektrokimyasal Kimyasal (Sodyum naftalür)	50

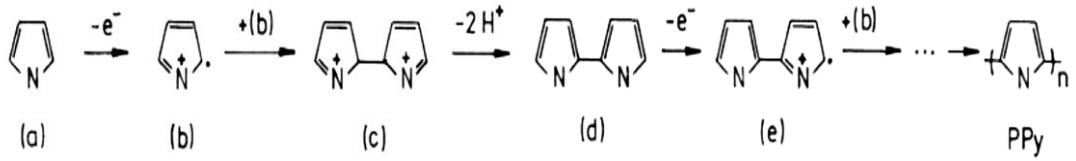
1.4. Sentez Yöntemleri

İletken polimerlerin sentezi genellikle monomerik yapıların kimyasal veya elektrokimyasal yükseltgenmesi ile yapılmaktadır. Ayrıca iletken polimer sentezi; fotokimyasal polimerleşme, emülsiyon polimerizasyonu gaz fazı yöntemi, metal bileşikleri ile yapılan polimerleşme, piroliz gibi teknikler kullanılarak da yapılabilmektedir.

1.4.1. Kimyasal Yöntem

Amonyum peroksidisülfat, demir (III) iyonları, permanganat, bikromat veya hidrojen peroksit gibi güçlü yükseltgenler kullanılarak, iletken polimerler kimyasal yöntemle sentezlenir. Belirtilmiş olan bu yükseltgenler çözelti içindeki monomerik yapıları yükseltgeyerek katyonik radikalleri oluşturur. Bu radikaller diğer monomer, dimer veya trimerlerle reaksiyona girerek oligomer veya polimer oluştururlar. Fazla miktarda iletken polimer sentezlenebilmesi kimyasal sentezin başlıca avantajıdır. Polimerlerin kimyasal sentezi tekniğinde, kimyasal yükseltgeyicilerin az sayıda olması bu tekniğe iki ana sınırlama getirmektedir. Polimerizasyon sonunda yükseltgeyicinin karşıt iyonu polimere dopand ya da kodopand olarak katılır.

Bundan dolayı, iletken polimerlerin farklı dopandlarla hazırlanması çok zordur. Yükseltgeyici maddenin sınırlı sayıda olması, sentez sırasında yükseltgenme gücünü kontrolü zorlaştırır ve polimer aşırı yükseltgenebilir. İletken polimerlerin sentezinde dopandın yapısı ve doping seviyesi, polimerlerin hem molekül ağırlığı hem de iletkenliği üzerinde ciddi etkilere sahiptir. Ayrıca kimyasal yöntemde, kullanılacak olan dopand ve katalizörün sentezlenecek iletken polimerin elektriksel iletkenliği üzerinde çok büyük etkisi olmaktadır.



Şekil 1.8 PPy'nin oksidatif polimerizasyon mekanizması

Şekil 1.8'de Py'ün kimyasal polimerizasyonu süreçleri sematik gösterimi verilmiştir. Nötral Py monomerleri (a) kendiliğinden yükseltgenmiş katyon radikalleri (b) ile etkileşerek (tekrarlı olay) ardışık bipirol katyonlarını (c) oluştururlar. Oluşmuş bu yapılar deprotonasyonla (H iyonu uzaklaşması) nötral bipirole (d) dönüşür. Yükseltgenme ikinci kez tekrarlanarak (e) ve tekrar birleşme aşamalarından sonra PPy'ün oksidatif polimerizasyonu kimyasal yöntemle gerçekleşmiş olur.

1.4.2. Elektrokimyasal Yöntem

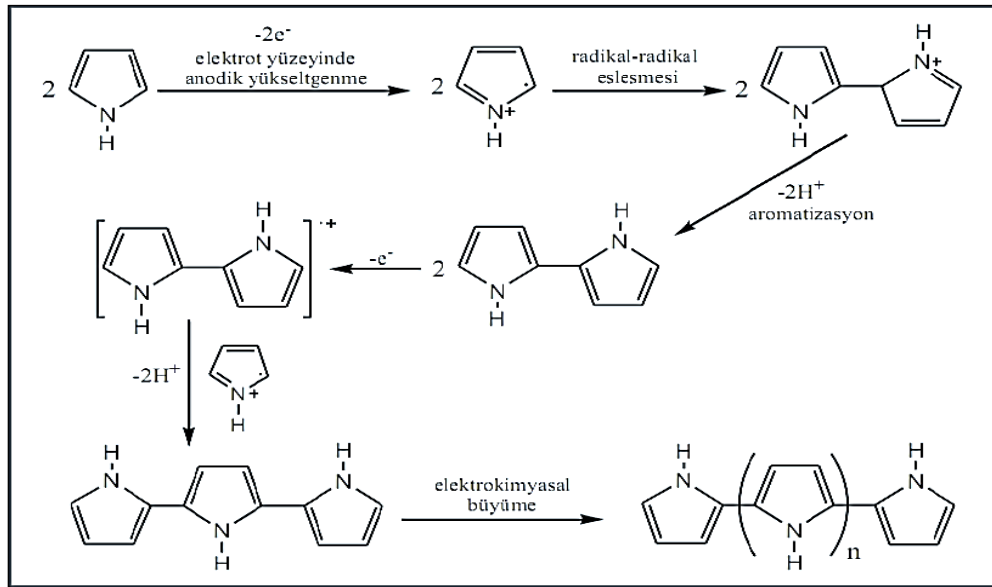
Katkı maddesi (dopand) olarak kullanılacak anyon ve katyon sayısının fazlalığı ve uygun elektrolitin kolay seçimi elektrokimyasal polimerizasyonun başlıca avantajlarındanıdır. Bu yöntemde doplama ve polimerizasyon işlemleri eş zamanlı gerçekleşmektedir. Elektrokimyasal polimerizasyonda, elektrot potansiyeli ve akımı isteğe bağlı olarak değiştirilebildiğinden; film kalınlığı, katkılama derecesi ve polimerizasyon hızı kontrollü yapılabilmektedir. İletken polimerlerin hemen hemen hepsinde aşağıdaki basamaklar anodik elektropolimerizasyon basamaklarıdır:

1) Başlama basamağında, monomerin elektrokimyasal yükseltgenmesiyle radikal katyonlar oluşur.

2) Büyüme basamağında; (a) iki radikal katyonun birleşir ve yapıdan iki proton ayrılarak dimer meydana getirilir. (b) Dimerlerin elektrokimyasal yükseltgenmesiyle dimer radikal katyonları oluşur. (c) Dimer radikal katyonları ile monomer radikal katyonlar birleşerek ve yapıdan iki protonun ayrılmasıyla trimerler oluşur. (b) ve (c) basamakları tekrarlanarak oligomerler ve polimer oluşturulur.

3) Sonlanma basamağında, elektrot çevresindeki reaktif radikal türlerin tükenmesi sonucu zincir büyümesi sonlanır.

Yukarıdaki basamaklar Şekil 1.9'da Py'nin elektropolimerizasyonunun elektrot yüzeyindeki yükseltgenme reaksiyonları sonucunda polimer eldesi gösterilmiştir.



Şekil 1.9 Pirolün elektrokimyasal yükseltgenme ile polimerleşme mekanizması

Elektrokimyasal yöntemde sentez genellikle potansiyostatik ve galvanostatik elektrolizlerle gerçekleştirilir. Akım değişimli çalışmalarda, sabit potansiyel elektrolizi (CPE/Potansiyostatik) kullanılan yöntemdir. Ayrıca potansiyel değişimli çalışmalarda ise sabit akım elektrolizi (CCE/Galvanostatik) yöntemi kullanılmaktadır.

Bu yöntemlerin uygulamasında, çalışma ve referans elektrodun yanısıra karşıt elektrot kullanılır. Referans ve çalışma elektrodu arasına potansiyel uygulanarak

işlem yapılır. Akım akışı referans elektroda doğru olmadığından, karşıt elektrot çalışma elektrodunun ihtiyacı olan akım akışını sağlar. Dolayısıyla akım akışı karşıt elektrotta elektroliz olayıyla gerçekleşir. Bu durum akımın aşırı potansiyele ihtiyacı olmaksızın akışını gerçekleştirir. Bu işlemin sorunsuz gerçekleşmesi için karşıt elektrot çalışma elektrodundan daha büyük yüzey alanına sahip olmalıdır. Uygulama aşamasında, uygulama potansiyeli hatalarını en aza indirmek amacıyla referans elektrot çalışma elektroduna oldukça yakın konumlandırılmalıdır (21).

1.5. Elektrokimyasal Teknikler

1.5.1. Dönüşümlü Voltametri (CV)

Çalışma elektroduna üçgen dalga potansiyel taraması uygulanmak suretiyle kullanılan bu yöntemde, potansiyel doğrusal olarak maksimum değerine kadar artar ve aynı hızda başlangıç noktasına geri döner.

Döngüsel voltametrimin başlıca kullanım alanı, elektrokimyasal işlemlerde kantitatif bilgiler sağlayan temel çalışmalardır. Ayrıca sıradan kantitatif analizlerde kullanımı yanısıra, özellikle organik ve metal-organik sistemlerin yükseltgenme-indirgenme reaksiyon mekanizmaları ve reaksiyon hızlarının belirlenmesinde büyük önem taşımaktadır.

Bu yöntemle tarama hızı değişimi ile pik yüksekliği tarama hızı etkileşimi incelenir. Bunun yanısıra adsorpsiyon, difüzyon ve elektron aktarım tepkimelerine eşlik eden kimyasal reaksiyonların doğası incelenerek belirlenir. Döngüsel voltamogramlardan elde edilen pik akımı değeri (I_p) için tarama hızı göz önüne alınarak belirli sınır şartlarında, Randles-Sevcik matematiksel denklemi türetilmiştir.

$$I_p = 0.4463 nF (nFRT)^{1/2} C_o D^{1/2} v^{1/2}$$

Bu denklemde, I_p : akım şiddeti, n : elektron sayısı, F : Faraday sabit, R : gaz sabiti, D : difüzyon katsayısı, v : tarama hızı ve C : elektroaktif maddenin konsantrasyonudur. Eşitlikte de görüleceği üzere pik akımı, elektroaktif maddenin derişimi ile tarama hızının kareköküyle doğru orantılıdır. Sistemin tersininir olması için I_p - $v^{1/2}$ grafiğin doğrusal olması ve orjinden geçmesi gerekmektedir. Bunlar

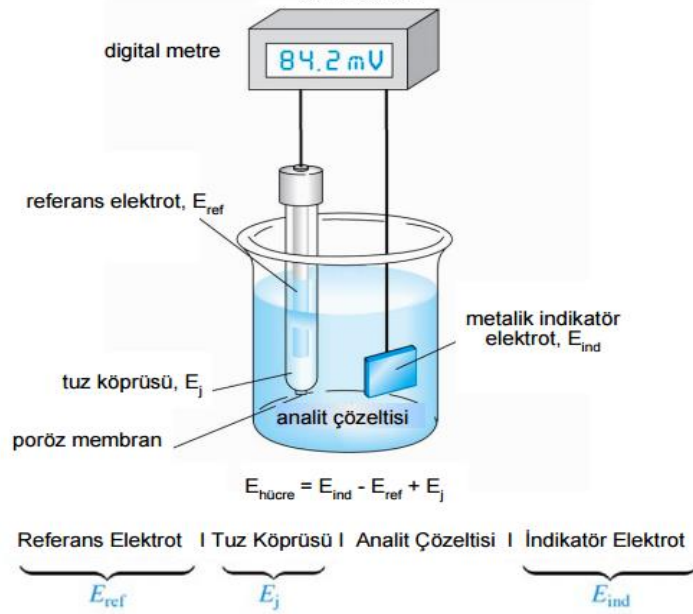
dışında, bir sistemin tersinirliğinin olması için anodik ve katodik pik potansiyelleri arası 59 mV fark olmalı, pik potansiyeli tarama hızına bağımlı olmamalı ve anodik pik akımının katodik pik akımına oranı 1 olmalıdır. Bir sistemin tersinirliğinin olması için bahsi geçen bütün şartlar sağlanmış olmalıdır. Yani şartlardan biri veya birkaçı geçerli değilse tersinirlikten bahsedilemez, dolayısıyla elektrot reaksiyonu tersinmez veya kabul görmüş daha komplike bir mekanizma ile gerçekleşir. Tersinir sistemlerde bütün potansiyellerde elektron aktarım hızı kütle aktarım hızından büyük olduğundan Nernst eşitliği elektrot yüzeyinde geçerlidir, fakat tersinmez sistemlerde elektron aktarım hızı yeteri kadar büyük değildir ve Nernst eşitliği elektrot yüzeyinde geçerli değildir. Dolayısıyla tersinmez sistemlerin dönüşümlü voltamogramlarının şekli tersinir sistemlerinkinden farklıdır.

Tersinmez sistemlerde potansiyel tarama hızı çok düşükken elektron aktarım hızı kütle aktarım hızından büyük olacağından sistem tersinir gibi gözünebilir. Tarama hızı artırıldıkça kütle aktarım hızı ile elektron aktarım hızı eşitlenir dolayısıyla anodik ve katodik pik potansiyelleri birbirinden uzaklaştığından tersinmez bir sistem olduğunu gösterir.

Tersinmez bir sistemin en bariz belirtisi ters tarama pikinin gözlemlenmemesidir. Ancak bunun tersi olan durum, yani ters tarama pikinin gözlemlenmemesi tersinmezliğin kesin kanıtı değildir. Örneğin elektron aktarım basamağını çok hızlı bir kimyasal tepkimenin takip ettiği EC mekanizmasında oluşan ürün, hızlı bir şekilde başka bir maddeye dönüşebildiğinden, ters taramada yükseltgenme piki gözlenmeyebilir. Bu mekanizmayla gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlarda, elektrokimyasal bir reaksiyon sonucu oluşan ürün homojen kimyasal bir reaksiyon ile harcanıyorsa, düşük tarama hızında dönüşümlü voltamogramlarda ürünün yükseltgenmesine ait anodik pik ya hiç gözlenmez ya da katodik pik akımından çok küçük olur. Tarama hızının artması ile ürünün homojen bir tepkime gerçekleştirilmeden tekrar elektrokimyasal tepkime ile yükseltgenir. Bu yüzden i_{pa}/i_{pk} oranı tarama hızı arttıkça büyüyor ise homojen bir tepkime var demektir.

1.5.2. Potansiyometri

Potansiyometrik ölçüm sistemi, bir analit çözeltisi, analit çözeltisine bağlantılı olan indikatör elektrot ve referans elektrot ile kararlı bir potansiyometreden oluşmaktadır. Ayrıca bu sisteme “potansiyometrik hücre elemanları” da denilmektedir. Şekil 1.10’ da basit bir potansiyometrik ölçüm sistemi verilmiştir.



Şekil 1.10 Potansiyometrik ölçüm sistemi

Bu sistemle, analit çözeltisine daldırılan indikatör elektrotta referans elektrotta karşı mevcut iyon ya da iyonların derişimine bağlı olan bir potansiyel fark meydana gelmektedir. Bu potansiyel farkın ölçülmesi ile iyonların derişimleri tayin edilebilmektedir.

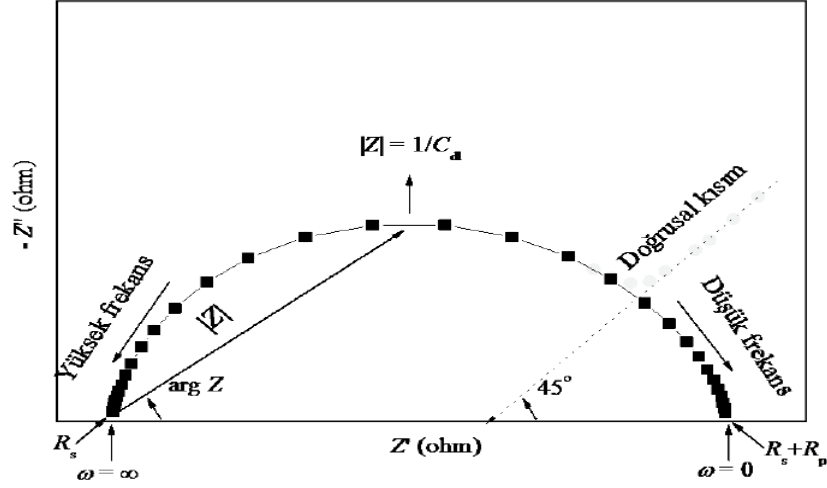
1.5.3. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)

EIS, kaplamaları ve kaplama sistemlerini değerlendirmede, elektrokimyasal sistemdeki yük taşınım olaylarını aydınlatmada, korozyon mekanizmalarını ve hızlarını belirlemede çok yararlıdır (22). Empedans, akım geçen bir devrede direnç, kapasitör veya indüktörlerin oluşturduğu toplam kompleks dirence karşılık gelmektedir. Bu sistem elektrokimyasal bir hücreye uygulandığında; elektrot-çözelti

arayüzeyinde meydana gelen elektrokimyasal dönüşümler deneysel empedans spektrumuna karşılık gelen elektronik eşdeğer devrenin bileşenleriyle modellenebilir. Burada arayüzey olgusunu modellemek için özellikle Randles ve Ershler elektronik eşdeğer devre modeli yararlıdır. Bu model, çift tabaka kapasitansını (C_{dl}), elektrolit çözeltisinin ohmik direncini (R_s), elektron veya yük transfer direncini (R_p veya R_{ct}) ve iyonların bulk çözeltiden elektrot yüzeyine difüzyonuyla oluşan Warburg empedansını (W) içerir. Ohm yasasının uygulamasından türetilen arayüzeyin empedansı; biri gerçek (Z'), diğeri sanal (Z'') olmak üzere iki bileşenden oluşur. Aşağıdaki eşitikte verilmiştir. (23).

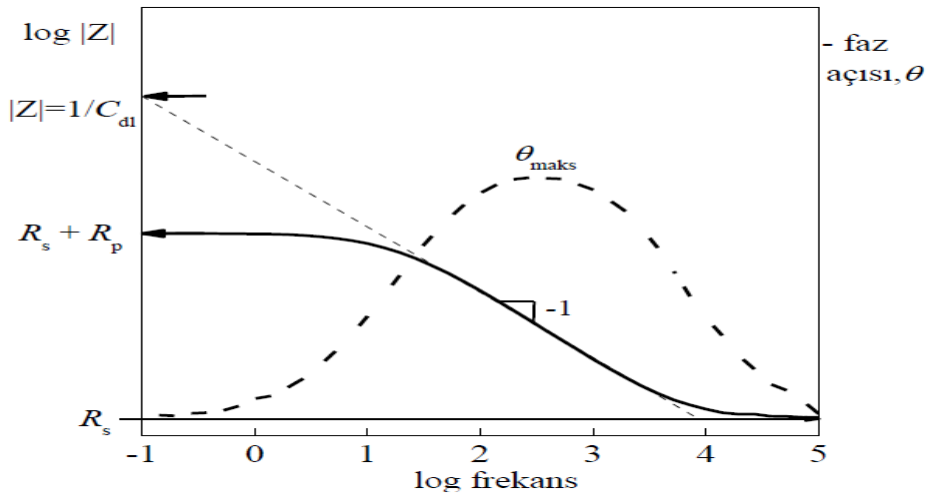
$$Z_{(\omega)} = R_s + \frac{R_p}{1 + \omega^2 R_p^2 C_{dl}^2} - \frac{j\omega R_p^2 C_{dl}}{1 + \omega^2 R_p^2 C_{dl}^2} = Z' + jZ'' \quad j = \sqrt{-1}$$

Empedans spektroskopisi, küçük genlikli salınım yapan bir sinüzoidal voltaj sinyalinin (ω frekansta) elektrokimyasal hücreye uygulaması ile akım cevabını ölçülmesi prensibini içerir. Nyquist eğrisi olarak tanımlanmış Faradaik empedans spektrumu, gerçek sayılar üzerindeki sanal sayılara bağımlıdır. Bu spektrum, arayüzey ve elektron transfer reaksiyonlarıyla ilgili bilgi vermektedir. Nyquist eğrileri (Şekil 1.10), genellikle düz bir çizgiyi takip eden eksen üzerinde uzanan bir yarım daire şeklindedir (22, 23). Yüksek frekanslarda gözlenen yarı döngü kısmı elektron-transfer-sınırlı olaylara karşılık gelmektedir, buna karşın düşük frekans aralığındaki düz çizgi difüzyon-sınırlı olayları gösterir. Dolayısı ile bu tür bir spektrum elektron transfer kinetiklerini ve difüzyonla ilgili özellikleri açıklamak için kullanılabilir. Elektron transfer işlemi çok yavaş olduğunda empedans spektrumu büyük bir yarım daire ile karakterize edilirken, çok hızlı olduğunda yalnızca doğrusal kısım içerir. Dairenin çapı, elektron transfer direncine (R_p) eşittir ve yüksek frekansta yarı döngünün Z' eksenine kesim noktası R_s 'ye karşılık gelmektedir (23).



Şekil 1.11 Empedans spektrumunun Nyquist gösterimi

Nyquist formunda gösterilen Faradaik empedans spektrumu yanısıra EIS ile elde edilen deneysel veriler, Bode eğrisi (Şekil 1.12) şeklinde de ifade edilebilir. Bu eğri, frekansın (ω veya f) fonksiyonu olarak faz açısını (θ) ve mutlak empedansı $|Z|$ gösterir. Log frekansa karşı $\log |Z|$ eğrisinde yüksek frekanslarda, R_s ve düşük frekanslarda $R_s + R_p$ değerleri belirlenebilir. Ara frekanslarda, eğimin -1 olduğu düz çizginin $\log |Z|$ 'ye ekstrapolasyonundan C_{dl} bulunabilir ($|Z| = 1/C_{dl}$). Bode eğrisi, log frekans ile θ 'nın değişimini de gösterir. Yüksek ve düşük frekanslarda, faz açısı neredeyse sıfırdır. Ara frekans aralığında, faz açısı empedansın sanal bileşeni arttıkça artar (22).



Şekil 1.12 Empedans spektrumunun Bode gösterimi

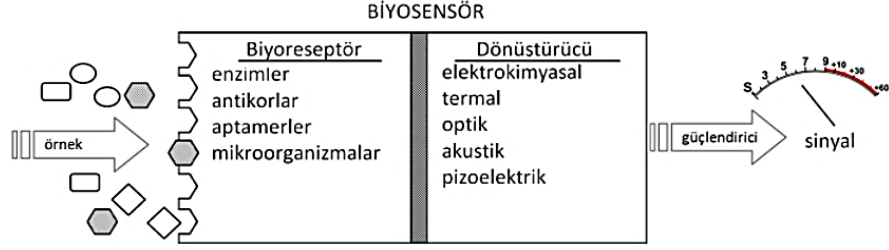
1.6. Modifiye Elektrotlar

Çeşitli çalışmalarda elektrot yüzeyine tutturulmuş ajanlar elektrot yüzeyinin ajanların taşıdığı özellikleri taşımasına imkan tanımıştır. Modifiye elektrotların temel çalışma prensibi bu sisteme dayanmaktadır. Kimyasal maddeler modifiye edilecek elektrotların yüzeyine ya kendiliğinden ya da dışarıdan bir etki ile tutturulur. Kimyasalların elektrot yüzeyine tutunmasıyla yeni bir tabaka oluşabileceği gibi mevcut olan tabaka üzerine de yapışmaları söz konusu olabilmektedir. Bu durumda elektrot yüzeyi farklı bir çalışma aralığı sunduğu gibi seçicilik veya katalizör özelliği de gösterebilir (24). Organik veya inorganik maddeler elektrot modifikasyonunda modifiye edici malzemeler olarak kullanılabilir. Genellikle organik maddeler olarak polimerler kullanılırken, inorganik maddeler, metal oksitleri ve kompleks bileşikler kullanılmaktadır.

Son zamanlarda, metal ya da yarıiletken materyaller üzerinde fotoaktif boyar maddelerin ince filmleri kullanılarak elektrokimyasal olarak modifiye edilen elektrotlar; fotoelektrokimyasal ve optoelektrokimyasal cihazlar, solar hücreler, biyosensör ve biyokataliz gibi birçok uygulamalarda geniş kullanım alanı bulmuştur. Bazı enzim reaksiyonlarında elektron verici/alıcı olarak kullanılan boyar madde-modifiye elektrotlar elektropolimerizasyon ile hazırlanmaktadır. Bu şekilde hazırlanmış boyar madde modifiye elektrotlar elektrot yüzeyinde kararlı redoks-aktif tabakalar oluşturmaktadır (25).

Sensör yapımı çalışmalarında iletken polimerlerin asidik ve bazik ortamlardaki akım, direnç gibi iletken özellikleri takip edilmiş, ayrıca bazı iletken polimer çözeltilerinin iletkenliğine pH'ın etkisi, üç elektrotlu bir sistemde incelenmiş ve bu sistemin bir pH sensörü olarak kullanılabilmesi belirtilmiştir (26).

Biyosensörler IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) tarafından, "kimyasal bir bileşiğe karşı verilen biyolojik yanıtı optik, termal ya da elektriksel sinyallere dönüştüren cihazlar" olarak tanımlanmıştır (27). İleri teknoloji ve mikroelektronik alanlarındaki gelişmeler ile biyolojik moleküllerin olağanüstü duyarlılıktaki yanıt verme kapasitelerinin keşfedilmesi ile son yıllarda biyosensör teknolojisinin hızla gelişmesini sağlamıştır (27-31). Bu gelişmeler ışığında; tıp, eczacılık, gıda güvenliği, çevre kirliliği, askeri uygulamalar gibi birçok alanda kullanılmak üzere farklı tipte ve özellikte biyosensörler geliştirilmiştir.



Şekil 1.13 Biyosensörün çalışma mekanizması

Birçok biyosensör temelde iki kısımdan meydana gelmektedir. Birinci kısım; biyoreseptör (ligand) olarak adlandırılan, hedef molekülün yakalandığı biyolojik bağlanma bölgesidir. İkincisi ise, bağlanmadan meydana gelen, biyokimyasal ve fizikokimyasal etkileşimleri ölçülebilir elektronik sinyallere çeviren dönüştürücü kısımdır (Şekil 1.13). Ligantın ve dönüştürücünün tipi biyosensörün sınıfını belirlemede temel kriterdir.

1.6.1. Moleküler Baskılama

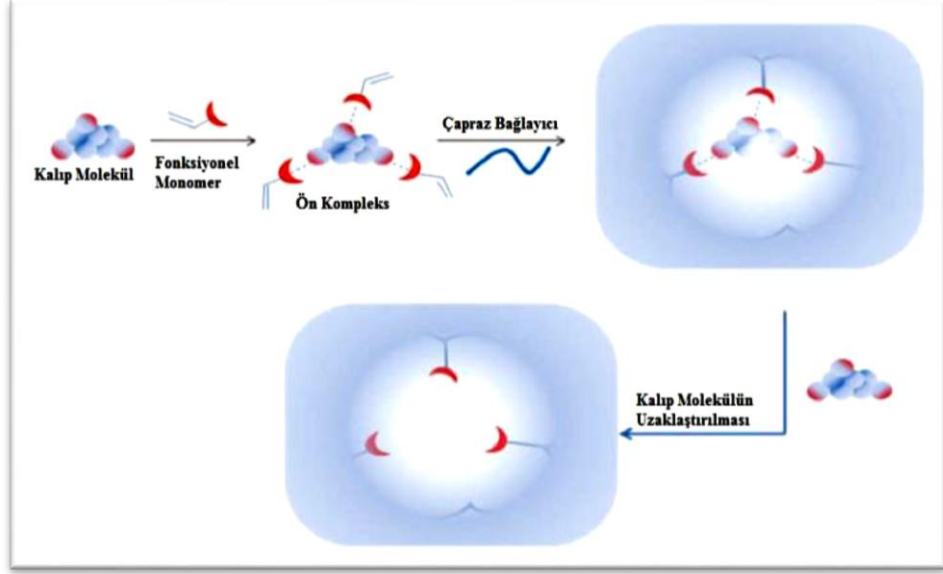
Moleküler baskılamada bir hedef molekül etrafında çapraz bağlı polimerik bir yapı oluşturulur. Hedef molekülün şekline ve fizikokimyasal özelliğine uygun bir yuva benzeri bir tabaka oluşturarak polimerleşir. Polimerizasyondan sonra hedef molekül uzaklaştırılarak kompleks yapıda hedef molekülün yerleşimine uygun bağlanma bölgeleri meydana getirilmektedir.

Yüksek mekanik dayanıklılıkları, ısıya ve basınca olan dirençleri, fiziksel sağlamlıkları, asitler, bazlar ve organik çözücüler gibi zorlayıcı şartlarda yüksek kararlılıkları nedeniyle moleküler baskılanmış polimerler oldukça dayanıklı olmaları yanısıra yaygın bir kullanım alanına da sahiptirler (47, 56, 68). Molekül baskılama tekniği temel olarak üç basamaktan oluşmaktadır. Bunlar ;

Birinci basamakta, fonksiyonel grup/gruplar içeren polimerleşmeye uygun monomer/monomerler, kalıp (hedef) moleküle kovalent veya non-kovalent etkileşimlerle bağlanarak bir ön kompleks oluşturur.

İkinci basamakta, monomer-kalıp ön kompleksi, uygun bir çapraz bağlayıcı eşliğinde fonksiyonel monomer üzerinden polimerleştirilir.

Üçüncü basamakta ise, yapıdaki kalıp molekülünün yapı bünyesinden uzaklaştırılması amacıyla, baskılanmış polimer uygun bir çözücü sistemi ile temizlenir. Temizlenmiş olan polimerik yapı uygun koşullar sağlandığında, yapıda meydana gelen bu boşluklar kalıp molekülün boyutunu, yapısını ve fizikokimyasal özelliklerini tanıır, seçici ve etkin olarak kalıp molekülün tekrar yapıya bağlanması sağlar. Şekil 1.14'te bu üç basamak şematize edilmiştir (32).



Şekil 1.14 Moleküler baskılama tekniğinde basamakların şematize gösterimi.

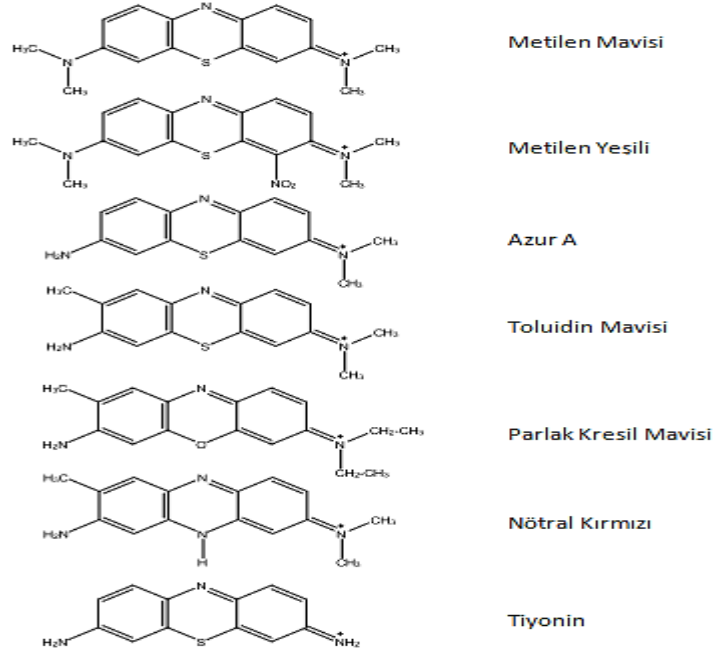
1.7. Litaratür Özeti

1.7.1. Azin Türevleri ve Elektrokimyasal Özellikleri

Azin türevlerinden fenazin, fenoksazin ve fenotiazinler sahip oldukları elektrokatalitik özellikler son yıllarda büyük ilgi görmüş olup araştıma çalışmalarında yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Bu tür boyalar; suda kolaylıkla çözünmeleri, metal yüzeyine rahatlıkla adsorbe olmaları ve anyonik polimerlerin içine katılabilmelerinden dolayı biyomedikal, çevresel ve biyoteknolojik analiz alanlarında sıklıkla kullanılmaktadırlar.

Amino gruplu azin türevlerinden tiyonin, toluidin mavisi, metilen mavisi, azur A ve nötral kırmızısı sulu ortamda tersinmez olarak okside olduklarından

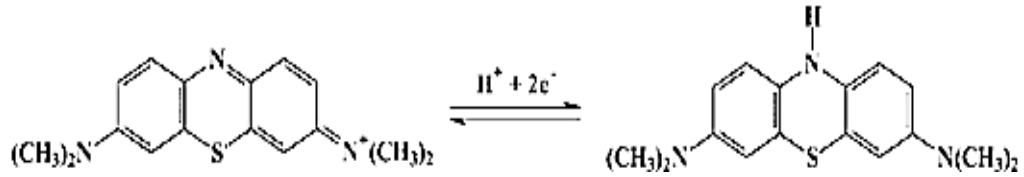
elektrot üzerinde polimerik film oluştururlar. Bu azin türevlerinin yüksek oksidasyon potansiyellerinden dolayı polianilin ve polipirol gibi iletken polimerlere göre polimerizasyonda akım verimleri daha düşüktür (33-37).



Şekil 1.15 Bazı azin bileşiklerinin açık yapıları

Metilen mavisi ve tiyonin moleküllerinin adsorpsiyon davranışı, dönüşümlü voltametri tekniği ile pH 7,9 olan fosfat tamponunda, 1 M NaF ve 1 M KNO₃ destek elektroliti kullanılarak damlayan civa elektrot yüzeyinde Kontrec tarafından çalışılmıştır (1997). Konsantrasyonu 1.10⁻⁶ M olan metilen mavisi ile yapılmış çalışmada -172 mV'da kaydedilen pik akımının doğrusal değişimi 10-200 mVs⁻¹ tarama hızı aralığında belirlenmiştir. Bu davranış redoks reaksiyonunun yüzey kontrollü olduğunun kanıtı olarak belirtilmiştir. MM⁺ konsantrasyonu artırılması (1.10⁻⁵ M) ile pik akımının arttığı ve -147 mV'a kaydığı gözlemlenmiştir. Ayrıca daha negatif potansiyelde yeni pik oluşumu gözlenmiştir. MM⁺ konsantrasyonu dahada artırıldığında (1.10⁻⁴ M) orijinal pikin yeni oluşan pik yanında çok küçük kaldığı ve yeni pikin anodik tarama pik akımının katodik olandan daha yüksek, sivri bir pik olarak elde edildiği görülmüştür. Konsantrasyon değişimi ile elde edilen bu sonuç MM⁺ elektrot yüzeyine kuvvetlice adsorbe olduğunu göstermiştir (38).

Spektroelektrokimyasal yöntemle metilen mavisinin ITO elektrot yüzeyindeki elektrokimyasal davranışını Matsuda ve arkadaşları incelemişlerdir (2003). 0,1 M KCl ortamında 1 mM derişime sahip metilen mavisinin 0,2 ile -0,6 V aralığındaa çekilmiş dönüşümlü voltamogramında -0,30 V'ta bir indirgenme piki ve -0,20 ile -0,09 V'da iki anodik pik gözlemlenmişlerdir. Tek pikli indirgenme pikinin 2 elektronlu bir indirgenme, 2 ayrı pikli yükseltgenmenin ise adsorbe olmuş ve olmamış türün ayrı potansiyellerde yükseltgenmesi olarak açıklamışlar. Literatürde verilmiş metilen mavisinin katyonik halinin 2 elektron ve 1 proton alarak *leuco*-metilen mavisine dönüştüğünü belirtmişler (Şekil 1.16). Metilen mavisinin yansımali UV-Vis spektroskopisi (SOWG) ile elde edilen adsorpsiyon spektrumlarının klasik spektroskopi ile elde edilen verilerle uyumlu olduğu görülmüştür. 0 Volt elektrot potansiyelinde metilen mavisinin elektrot üzerinde dimerik türler halinde adsorbe olduğu ve negatif potansiyel uygulandığında (-0,6 V) dimerik türün monomer ve yüksek agregatlara dönüştüğü gözlenmiştir (39-41).

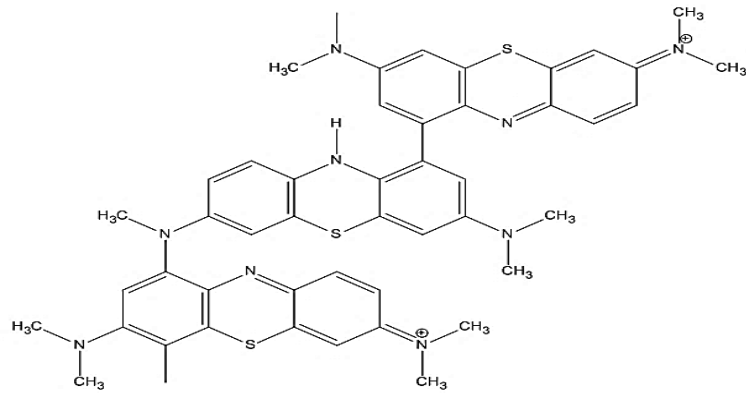


Şekil 1.16 Metilen mavisinin redoks reaksiyonu

İletken polimer ile modifiye edilen elektrotta NADH'ın elektrokatalitik oksidasyonunun okside olmuş koenzim ve indirgenmiş polimerin yük-transfer kompleksi oluşturması ile devam ettiğini açıklamışlardır. İndirgenmiş polimerin protonlanması ile kompleks oksidasyon ürünlerine daha çabuk ayrıştığını böylece pH'ın azalması ile yük değişim reaksiyonu için hız sabitinin arttığını görmüşlerdir. NADH'ın oksidasyonu için polimerin ikincil okside formunun güçlü oksitleyici kuvvetinden dolayı polielektrolitin monomerik boyadan daha elektrokatalitik aktivite gösterdiğini belirlemişlerdir (42).

İlk olarak Karyakin ve arkadaşları tarafından poli(Metilen mavisi) (Şekil 1.17) biyokimyasal moleküllere yönelik sensör hazırlama çalışmalarında kullanılmıştır (1993). İlerleyen yıllarda aynı çalışma ekibi camı karbon elektrotlar üzerinde poli(Metilen mavisi) tabanlı bir amperometrik dehidrojenaz biyosensörü

yapmışlardır. Elektropolimerizasyon reaksiyonu bir miktar monomerin elektrot yüzeyine adsorbe olmasından sonra oldukça yüksek potansiyelerde reaktif bir kation radikal türünün oluşumu ile başlamaktadır. Karyakin nötral monomerden proton ayrıldıktan sonra kation radikalinin oluştuğunu göstermiştir ayrıca tersiyer amino grubu içeren monomerlerin primer amino grubu içeren monomerlerin elektropolimerizasyonundan daha yüksek pozitif potansiyelerde olduğunu belirlemiştir. Ayrıca bu mekanizma metilen mavisindeki iki tersiyer amino grubu yerine iki primer amino grubu içeren tiyonin molekülünün elektropolimerizasyonu için Baultrey tarafından da önerilmiştir (1983). Teorik düşünceler ışığında politiyonin yapısı içerisinde monomer birimlerinin -NH- köprüleri vasıtasıyla diğer monomer birimin aromatik pozisyonundaki alfa veya beta pozisyonuna (her ikisi de -NH₂ ye göre orto pozisyonundadır) bağlanmış olabileceğini önermişlerdir (43-47).



Şekil 1.17 Poli(Metilen Mavisi)

Yapılan çalışmalarda fenotiazin ve fenoksazinlerin sulu çözeltilerinde optik özelliklerinin birbirine oldukça benzer olduğu, ancak fenazin türevlerinden nötral kırmızının optik özelliklerinden farklı olduğu tespit edilmiştir. Fenotiazin ve fenoksazin türevlerinde pH 3-11 aralığında görünen ana pikin pH'dan bağımsız olduğu belirlenmiştir. Metilen mavisinde çalışmalarda 664 nm'de maksimum absorpsiyon, 612 nm'de bir omuz piki belirlenmiştir. Geçirgen altın elektrot ile elektropolimerizasyonda fenotiazin ve fenoksazin polimerlerinin 601 nm'de merkezlenen geniş bir pik maksimumu gözlemlendiği belirtilmiştir. Bu spektroeletrokimya çalışması ile metilen mavisinde ve metilen yeşili monomerlerinin polimerik yapı içerisinde adsorbe olarak kaldığı belirlenmiştir (48).

Toluidin mavisi modifiye elektrodu -0,3 ile +1,3'de (DKE) sulu çözeltisinde derişimli 5.10^{-3} M olan toluidin mavisi kullanılarak dönüşümlü voltametri tekniğiyle Zhou ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir(2010). Polimerle modifiye edilmiş elektrodun fosfat ortamında NADH ın katalitik oksidasyonu için medyatör olarak kullanılabileceğini belirlemişlerdir. Ayrıca aynı çalışma grubu polimerizasyon ile glukozdehidrojenaz enzimini poli(toluidin mavisi) yapısına immobilize ederek bir glukoz enzim elektrodu elde etmişlerdir. 5.10^{-5} ile 3.10^{-3} M'lık D-glukoz konsantrasyonunda doğrusal cevaba sahip amperometrik ölçümler elde etmişlerdir (49).

Camsı karbon elektrot üzerine kaplanan poli(Metilen mavisi)'nin NADH koenziminin oksidasyonuna karşı elektrokatalitik aktivitesi tayini Komura ve arkadaşları tarafından yapılmış ve ayrıca polimer filmin elektrokimyasal karakteristik özellikleri belirlenmiştir. (2004). Bu çalışmada polimerizasyon 0,1 M Na_2SO_4 içeren pH'sı 8 olan analit çözeltisinde MM^+ derişimi 1,3 mM olacak şekilde 100 mVs^{-1} tarama hızında $0,071 \text{ cm}^2$ 'lik camsı karbon elektrot üzerine dönüşümlü voltametri ile yapılmıştır. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi çalışmaları azot atmosferinde platin kafes karşı elektrodu ve Ag/AgCl elektrodu kullanılarak 0,2 M NaCl çözeltisinde 8 mV'luk sinüzoidal bir pertürbasyon potansiyeli uygulanarak 10^5 - 10^4 Hz aralığında yapılmıştır. pH 8'de tamponlanmış sulu çözeltide 1 V'u aşan potansiyellerde MM^+ 'nin camsı karbon elektrot üzerinde elektroaktif polimer oluşturduğu bildirilmiştir. 0,2 M NaCl ortamında (pH=7) alınan dönüşümlü voltamogramı iki redoks çiftinden oluşan geniş bir bant göstermiştir. 1. pik -0,06 V'da (omuz) ve 0 V'da anodik piki ile -0,20 V'da 2. katodik pik ve -0,15 V'da anodik piki belirlenmiştir. 2. potansiyeller 0,5 mM MM^+ içeren çıplak elektrotta gözlenen potansiyellere ($E_{p_k}=-0,19 \text{ V}$ ve $E_{p_a}=-0,16 \text{ V}$) yaklaşık eşittir. Monomerik boyar maddenin keskin oksidasyon piki tarama hızına doğrusal olarak bağlı pik akımı göstermesi indirgenme ürünü olan L-MM'nin elektrot yüzeyine kuvvetli adsorpsiyonuna atfedilmiştir. Çözelti asitlendirilerek pH düşürüldüğünde polimer piki ile monomer piki daha pozitif potansiyellere kayarak 0,5 M HCl çözeltisinde birleşmiştir. pH 1-5 aralığında polimer 55 mV/pH birimi ile pozitive kayarken diğeri 30 mV/pH birimi ile kaymıştır. Bu değişimde MM^+ 'nin 2 elektron 1 proton alarak L-MM dönüşümüne ait olduğu öne sürülmüştür. Görünür bölge spektroskopisi çalışmasından MM^+ adsorpsiyon piki 615 nm'de yaklaşık 660 nm'de bir omuzla

beraber görülmüştür. Bu pikler MM^{+} 'nin sulu çözeltideki maksimum adsorpsiyon yaptığı 665 nm ve 610 nm'deki omuz pikinden daha kısa dalga boyundadır. Ayrıca poli(Metilen mavisi) adsorpsiyon spektrumlarının elektrot potansiyeline bağlı olduğunda belirlenmiştir. Polimer indirgendikçe görünür adsorpsiyon bandının kaybolduğu indirgenmiş leuco formu olan 10-Hidro-Fenotiazin yapısında konjugasyon bozulmaktadır. Poli(Metilen mavisi) filmlerinin empedans spektrumlarında yüksek frekanslarda yaklaşık 45 derecelik bir eğimle bir doğrusal çizgi ve düşük frekanslarda neredeyse dikey bir çizgi elde edilmiştir. 45 derecelik çizginin film içindeki yük taşıyıcılarının difüzyonundan kaynaklandığı dikey çizginin ise sonlu film kalınlığından dolayı yük doygunluğundan kaynaklandığını açıklamışlardır. Nötral çözeltiler içerisinde yüksek frekanslarda bir yarı dairenin oluştuğu bu yarı dairenin ara yüzey çift tabaka kapasitansı ve ara yüzey yük transfer direncinin paralel bir kombinasyonundan kaynaklandığını bildirmişlerdir. Elde edilen bu filmin 1 mM NADH çözeltisinde (pH=7 ve 0,2 M NaCl) NADH oksidasyonunun aşırı gerilimini 0,5 V düşürdüğü belirlenmiştir (50).

Poli(Metilen mavisi)'nin elektrot yüzeyindeki oluşumu ve redoks dönüşümü elektrokimyasal kuartz mikrobals kullanılarak İnzelt ve arkadaşları tarafından incelenmiştir (1995). Poli(Metilen mavisi)'ni (pH=8,2) fosfat tamponunda Na_2SO_4 destek elektroliti eşliğinde -0,6 ve 1,0 V (DKE) aralığında potansiyel çevrim ile altın elektrot yüzeyine sentezlemişlerdir. Katyonların işlemin içinde yer almadığı polimerin redoks dönüşümü sırasında anyonların sorpsiyonunun ve desorpsiyonun oluştuğu belirlenmiştir. Polimerde oksidasyon gerçekleştiği sırada Cl^- , NO_3^- ve ClO_4^- anyonlarının film içine difüzyonları kuartz kristalinin frekans değişiminden ispat edilmiştir (51).

Metilen mavisinin platin folyo elektrot yüzeyinde elektropolimerizasyonu Mu ve Liu tarafından 1999 yılında gerçekleştirilmiştir. 0,76 mM metilen mavisi ile 0,05 M $Na_2B_4O_7$ ve 0,5 M KCl destek elektrolitinin kullanıldığı elektropolimerizasyon çalışmalarında pH 6'dan düşük değerlerde polimerleşmenin gerçekleşmediği belirlenmiştir. pH 12'de yapılan çalışmalarda polimerleşmenin gerçekleştiği ancak oluşan filmin iyi elektrokimyasal özellikler göstermediği belirlenmiştir. Bundan dolayı en iyi polimerizasyonun ve en iyi elektrokimyasal özelliklerin elde edildiği pH 9,19 optimum seçilmiştir. Ayrıca -0,4 ile +1,1 V aralığındaki elektropolimerizasyon ile -0,4 ile +0,9 V aralığındaki elektropolimerizasyonu kıyasladıklarında +1,1'de

polimerin aşırı oksidasyona uğradığı ve ilk basamaklardan sonra polimerizasyon hızının oldukça düşmesine karşılık +0,9 V sınırı kullanıldığında polimerizasyon hızının başlangıçta düşük olmasına rağmen döngü sayısı arttıkça daha yüksek akımlı daha kalın polimer filminin elde edildiği belirlenmiştir. Raman spektroskopisi ile yapılan çalışmada elektropolimerizasyon sonucunda halka açılmasının olmadığını belirlemişlerdir. Ayrıca oluşan poli(Metilen mavisi)'nin 0,5 M KCl 0,5 M borik asit (pH=3) deki farklı tarama hızlarında alınan CV'leri ile anodik ve katodik pik potansiyelinin 25-600 mVs⁻¹ tarama hızı aralığında çok az değiştiğini bununda poli(Metilen mavisi)'nin iyi bir elektrokimyasal tersinirliğe sahip olduğunu gösterdiğini belirtmişlerdir. Anodik ve katodik pik akımlarının tarama hızının karekökü ile doğrusal olarak değiştiği görülmüştür. 0,5 M KCl ve 0,5 M borik asit ortamında pH 2'den 8'e kadar 48 mVs⁻¹ tarama hızı ile alınan dönüşümlü voltamogramlarında pik potansiyellerinin pH arttıkça (pH 6'ya kadar) negatife doğru kaydığı görülmüştür. Bu durum poli(Metilen mavisi) redoks prosesinin proton konsantrasyonu ile ilişkili olduğunu göstermiştir. Oksidasyon sırasında protonlar polimerden çözültüye indirgenme sırasında çözültüden polimere doğru hareket ettiği şeklinde yorumlanmıştır (52).

Metilen mavisinin gümüş elektrot yüzeyindeki indirgenmesinin civa, platin, altın ve grafit elektrotlar yüzeyindeki indirgenmesinden farklı olduğu Nicolai ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada belirtilmiştir (2002). Civa, platin, altın ve grafit elektrotlar üzerinde heterojen bir indirgenme mekanizması ile gerçekleşen metilen mavisinin L-MM'ne dönüşümü iki ardışık elektron transferinin hızlı bir proton transferi (ECE mekanizması) ile birlikte gerçekleştiğini göstermiştir. Gümüş elektrotta ise iki ayrı katodik ve iki ayrı anodik pikler görülmüştür. Bu durum elektron aktarım hızlarının diğer mekanizmadan farklı olarak daha yavaş olduğunu ve indirgenmenin iki ayrı basamakta gerçekleştiğini göstermektedir (53).

Poli(Metilen mavisi)'nin elektrokimyasal sentezinde Ortiz ve arkadaşları EQCM ve spektroelektrokimya çalışmaları yapmışlardır (2009). Bu çalışmada pH 7 fosfat tamponunda metilen mavisinin elektropolimerizasyonunun yüksek çözünürlüğe sahip düşük molekül ağırlıklı oligomerler nedeniyle çöktürme veriminin %100'den daha düşük olduğunu belirlemişlerdir. Bununla birlikte EQCM çalışmasında özellikle düşük pH'lar da polimerin protonlanma derecesinin yapıya katılan anyonlara bağlı olduğunu belirlemişlerdir (54).

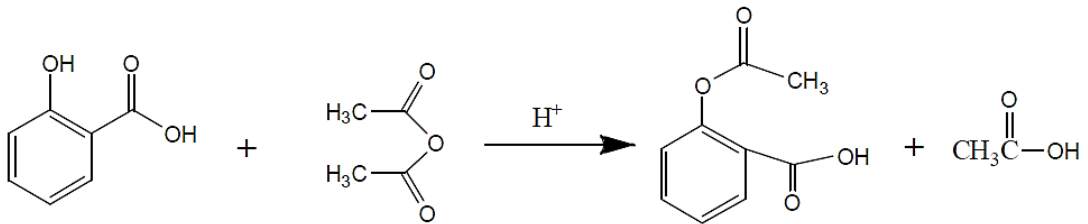
Umasankar ve Shen-Ming poli(nötral kırmızı)sı ile camsı karbon elektrot yüzeyinde fonksiyonlu çok duvarlı karbon nanotüp içeren iletken bileşik film sentezlemişlerdir (2007). Polimerizasyonda elektrot yüzeyinde biriktirilen çok duvarlı karbon nanotüp miktarı artığında elektrokatalitik aktivitenin yükseldiğini göstermişlerdir. Ayrıca askorbik asit, dopamin ve ürik asit ile yaptıkları elektrokataliz çalışmalarında iletken film sentezli elektrodun çıplak camsı karbon elektroda göre çok daha fazla elektrokatalitik aktivite gösterdiğini bulmuşlardır (55).

Galvanostatik, potansiyostatik ve döngüsel voltametri metotları kullanılarak moleküler baskılı iletken polimerlerin elektrosentezi yapılmaktadır. İletken polimer film kalınlığı bu basit ve oldukça hızlı yöntemler ile kontrol edilmekte, ayrıca film kalınlığı ve kaplama yoğunluğu polarizasyon şartları ile düzenlenmektedir (56).

Dopamin tayini için Jianping ve arkadaşları o-aminofenol moleküler baskılı elektropolimer temelli bir seçici sensör yapmışlardır (2009). Altın elektrot kullanılarak 0,01 M dopamin, 0,02 M o-aminofenol ve 0,1 M NaClO₄ içeren çözeltide döngüsel voltametri ile 30 döngülük elektropolimerizasyon işlemi 100mVs⁻¹ tarama hızında gerçekleştirmişler. Altın elektrot yüzeyinde oluşturulan polimere baskılanmış dopamin moleküllerini yapıdan uzaklaştırmak için 12 saat 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde bekletmişlerdir. Kuvvetli asidik ortamda moleküler baskılı membran ile dopamin arasındaki hidrojen bağlarının kopmasıyla polimer yüzeyinde dopamine ait boşlukların oluştuğunu ve bu boşlukların dopamine duyarlı olduğunu ispatlamışlardır (56).

1.7.2. Asetilsalisilik Asitin Yapısı ve Önemi

Kimyasal adı asetilsalisilik asit olan aspirin, salisilik asitin fenolik hidroksil grubunun asetillenmesiyle sentezlenir. Aspirinin sentez reaksiyonu şekil 1.17'de verilmiştir.



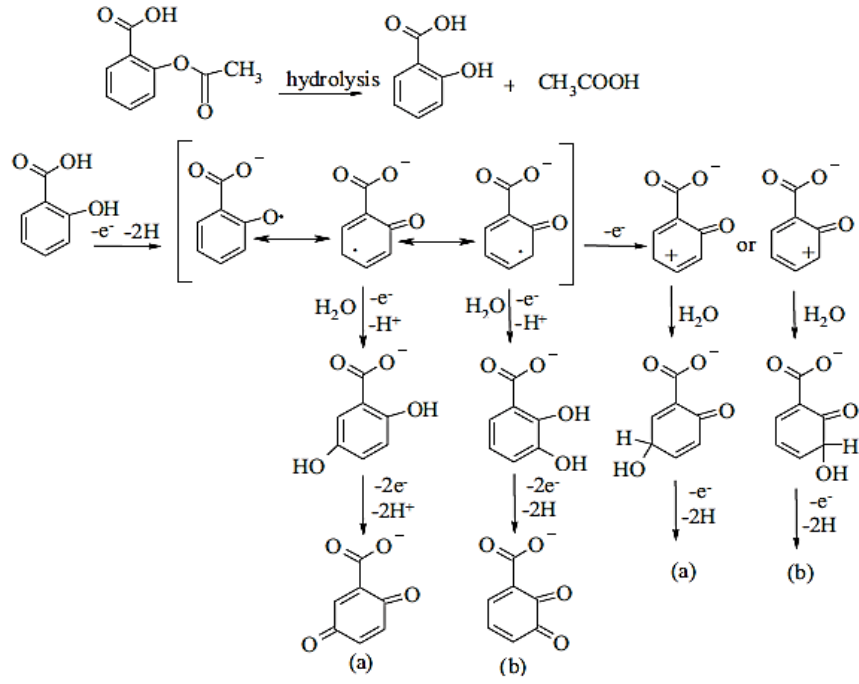
Şekil 1.18 ASA sentez reaksiyonu

Hammaddesi dünyanın hemen hemen her yerinde yetişen söğüt ağacı olan aspirin, kimyager Felix Hoffmann'ın 1897'de saf asetil salisilik asiti (ASA) sentezlemesi ile ortaya çıkmıştır. Salisilat ailesinin üyesi olan aspirin, ağrı kesici ve ateş düşürücü amaçlı kullanılmaktadır. Aspirin mide ve bağırsakta emiliminden sonra hidrolize olarak, karaciğer ve kanda aktif metaboliti salisilik asite dönüşür ve burada plazma proteinlerine bağlanarak bütün vücuda dağılır (57).

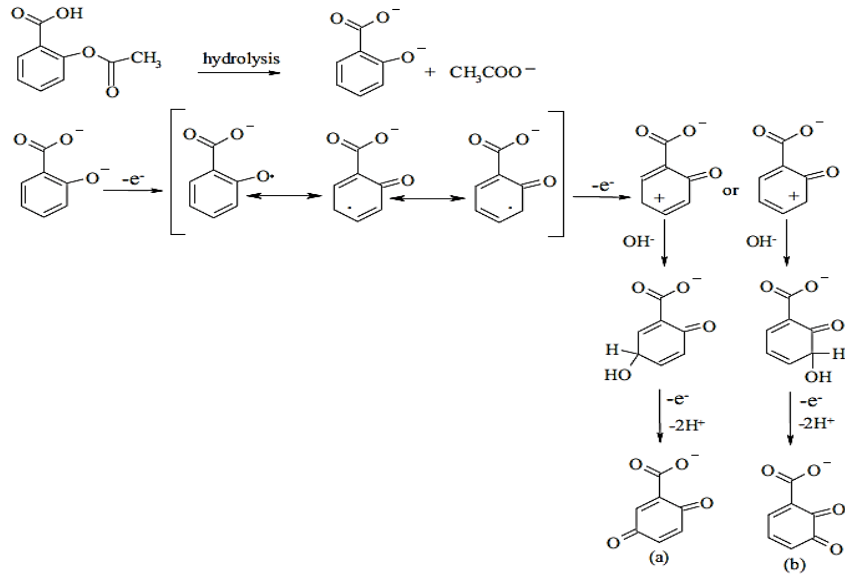
Düşük dozajlarda kullanımı ile aspirinin kalp krizi ve beyin trombozunu önleyebildiğinin tespitinden sonra son yıllarda yeniden kullanımını yaygınlaştırmıştır. Amerikan Gıda ve İlaç Dairesi tarafından 1996 yılında, ilacın akut kalp krizi kuşkusu taşıyan kişilerde kullanımı tavsiye edilmiştir. Yüksek dozlarda kullanıldığında ise (günde 4-8 g) romatizmal ateş, gut hastalığı ve romatoid artrit gibi enflamatuar hastalıkları azalttığı gözlemlenmiş; 'preeklempsi'yi önlemede yardımcı özelliği olan nadir ilaçlardan olup; gözün retina tabakası ve böbreklerdeki kılcal damar tıkanıklıklarında faydası gösterilmektedir (58,59).

Literatürde bazı kanser türlerindeki önleyici etkisi konusunda yayınlar artmaktadır (60-62). 1988'de Kune ve ark., genel nüfus istatistiklerine dayanarak, ilaç düzenli kullanıldığında kalın bağırsak (kolon) kanserini önlemede etkili olduğunu, söz konusu kanser riskinin %40'ların altına gerilediğini kanıtlamışlardır. Amerikan Kanser Derneği'nce yapılan araştırmalarda, bulguları doğrulanmıştır. Sonuçta, aspirin ve benzeri ilaçların prostoglandin sentezini bloke ederek bu etkiyi gösterdiği belirtilmektedir (62).

ASA elektroksidasyonunu Wudarska ve ark. tarafından platin elektrot ile sulu çözeltiler içinde araştırılmıştır. Oksidasyonun proses ve kinetiğini döngüsel ve diferansiyel puls voltametrilerini kullanılarak araştırmışlardır. Hız sabiti, elektron transfer katsayısı ve difüzyon katsayılarını belirlemişlerdir. pH'sı 8'e kadar olan çözeltilerde ilk basamakta tersinmez bir elektron ve iki proton transferi içerdiği tespit edilmiştir. Ayrıca 8'den büyük pH'larda bir elektronun protonlar olmaksızın oksidasyona katıldığı ve çalışılan bütün pH'larda sistemin difüzyon kontrollü bir proses olduğu tespit edilmiştir (63). Şekil 1.19, 20'de ASA'nın sırasıyla pH 2-8 ve pH 8,0-12,5 arası elektroksidasyon şemaları verilmiştir. Şemalarda (a) -3,6 dioxocyclohexa-1,4-dienecarboxylate ve (b) -5,6-dioxocyclohexa- 1,3-dienecarboxylate olarak tanımlanmıştır.



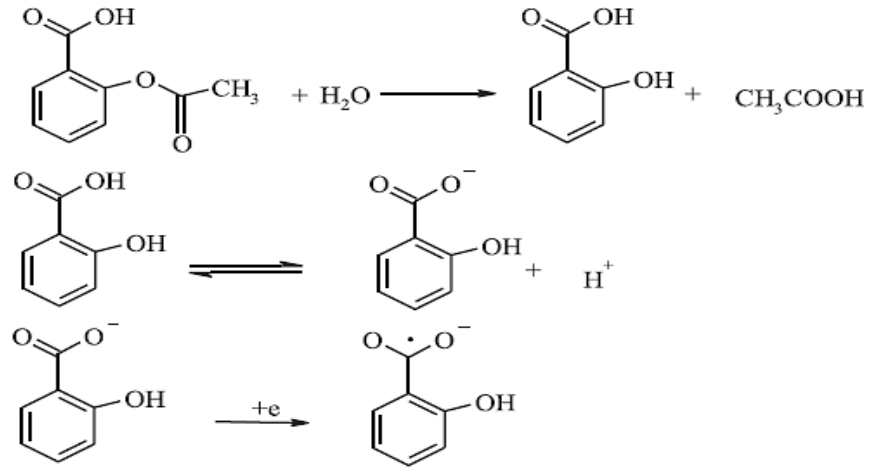
Şekil 1.19 ASA'nın pH 2-8 arası elektrooksidasyon şeması



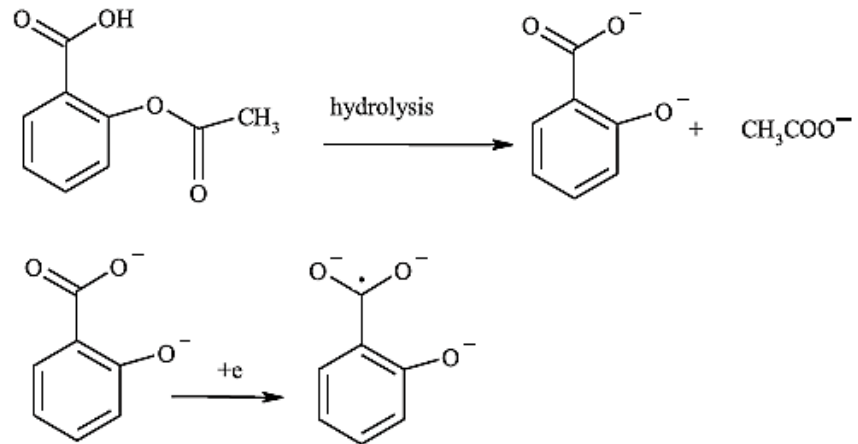
Şekil 1.20 ASA'nın pH 8,0-12,5 arası elektrooksidasyon şeması

Chrzescijanska ve ark. ASA'nın indirgenme davranışını platin elektrotta döngüsel voltametri yöntemi kullanarak incelemiştir. Elektrot yüzeyinde

gerçekleşen reaksiyonlara tarama hızı, ASA konsantrasyonu ve pH'ın etkisi incelenmiştir. Elektrot reaksiyonu difüzyon kontrollüdür. ASA'nın yük transfer katsayısı, difüzyon katsayısı gibi indirgenme parametreleri hesaplanmıştır. ASA indirgenme reaksiyonunun yarı tersinir olduğunu ve iki adımda ilerlediğini belirlemişlerdir. Bu işlem salisilik (SA) ve asetik asit (AA) oluşumuna yol açan substrat hidrolizi sırasında gerçekleşmektedir. Hidroliz ürünleri elektrokimyasal olarak indirgenmektedir. Birinci ve ikinci adımda, SA ve AA sırası ile indirgenmektedir. Bu çalışmalar sonucunda ASA için uygun indirgenme mekanizmasını tanımlamışlardır (64).



Şekil 1.21 ASA'nın pH 8'den küçük iken indirgenme şeması.



Şekil 1.22 ASA'nın pH 8'den büyük iken indirgenme şeması.

Supalkova ve ark. 2006 yılında asetilsalisilik asitin dolaylı yoldan tayini ile ilgili çalışmayı kare dalga voltametri (SWV) tekniğiyle karbon pasta elektrot (CPE) ve grafit kalem elektrot (GPE) kullanarak yapmışlardır. Bu çalışmada asetilsalisilik asitin hidrolizi için optimum şartların belirlenmesi ve salisilik asitin tespiti yapılarak kaydedilmiştir. Tarama aralığı 0,7 - 1,5 V olan kare dalga için ideal frekans, puls genliği ve potansiyel adımı sırasıyla 260 Hz, 50 mV ve 10 mV olarak belirlenmiştir. Çalışmalar BR tamponunda pH 1,81'de ve 0,4 M H₃PO₄, 0,4 M CH₃COOH, and 0,4 M H₃BO₃ destek elektrolitleri kullanılarak yapılmıştır. Salisilik asitin algılama sınırı (S/N = 3) 1,3 ng/ml olarak tespit edilmiştir. Ayrıca sıcaklığın ve pH'nın ASA hidrolizi verimine etkisini incelemiş ve %100 verimin 80 dakikada pH 1,81'de ve 90°C elde edildiğini bulmuşlar (65).

Sartori ve ark. kare dalga voltametri tekniğiyle bor kaplı elmas elektrot (BDD) kullanarak ASA'yı 0,01 mol L⁻¹ H₂SO₄ çözeltisinde zaman alan alkali hidroliz basamaklarına gerek kalmaksızın direkt olarak tayin etmeyi başarmışlardır. Bu çalışmada 1,97 V civarında tersinmez bir yükseltgenme piki elde edilmiştir. Pikin 2,50.10⁻⁶-1,05.10⁻⁴ mol L⁻¹ konsantrasyon aralığında, konsantrasyondaki 2,0 µmol L⁻¹ artışı oranı ile doğrusal olarak değişimini gözlemlemişler. Ayrıca 45 µmol L⁻¹ ASA çözeltisi için elde edilen bağıl standart sapma oranının %1,4'ten küçük olduğunu hesaplamışlardır (66).

Lu ve Tsai ASA'nın elektrokatalitik yükseltgenme davranışını çok duvarlı karbon nanotüp ve alümina kaplı silika (MWCNT-ACS) nanokompoziti ile modifiye edilmiş GC ile dönüşümlü voltametri ve kare dalga voltametri kullanarak incelemişler. MWCNT-ACS nanokompozitinin morfolojisini alan emisyon taramalı elektron mikroskopu ile karakterize etmişler. Döngüsel voltametri yanıtları, artan akım tepkisi ve düşük yükseltgenme potansiyeli ASA'nın yükseltgenmesinde MWCNT'nin etkin elektrokatalitik yeteneği olduğu ispatlanmıştır. Ayrıca anodik pikin 0,025-0,3 V.s⁻¹ aralığında tarama oranlarının karekökü ile doğrusal olarak değişim gösterdiğini böylece elektrokimyasal reaksiyonun difüzyon kontrollü olduğunu belirtmişlerdir. Bu çalışmada ASA'nın MWCNT-ACS nanokompoziti modifiye edilmiş GC üzerinde kare dalga voltametri ile tayinini 81,4 A.M⁻¹cm⁻² hassasiyet ve 3,77 µM (S/N = 3) gibi düşük bir saptama sınırı ile yapmışlardır. Sonuç olarak modifiye edilmiş elektrodun ASA tayininde GC elektroda göre 100 kat kadar daha hassas davrandığını bulmuşlardır (67).

Wang ve ark. aspirin tespiti için moleküler baskılama tabanlı yeni bir elektrokimyasal sensör polimer filmi sentezlemişlerdir. Bu hassas filmi p-aminotiofenol (p-ATP) ve HAuCl₄ kullanılarak altın elektrot yüzeyinde kopolimerizasyonla elde etmişlerdir. İlk olarak p-ATP kendinden çökme işlemi ile Au-S bağ oluşumu sayesinde Au elektrot yüzeyine tutturulmuştur. Sonraki adımda ASA elektrot yüzeyindeki tek tabaka halindeki p-ATP'nin amino grupları ile ASA'nın oksijenleri arası hidrojen bağı etkileşimi gerçekleştirilerek moleküler baskılama yapmışlardır. Son olarak yüzey p-ATP, HAuCl₄ ve ASA içeren çözelti ortamında kopolimerizasyon ile iletken hibrid bir membran ile kaplanmıştır. ASA molekülünün poli-aminotiyofenol modifiye altın nanopartikül (PATP-AuNPs) içine moleküler baskılaması yapılmıştır. Sensör elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), diferansiyel puls voltametri (DPV) ve döngüsel voltametri (CV) ile karakterize edilmiştir. Logaritmik konsantrasyon ve akım arasındaki ilişki 1 nmol.L⁻¹'den 0,1 µmol.L⁻¹'e ve 0,7 µmol.L⁻¹'den 0,1 mmol.L⁻¹'e olacak oranlarda ölçülmüştür. Algılama sınırı 0,3 nmol.L⁻¹ olarak elde edilmiştir. Moleküler baskılama ile elde etmiş oldukları sensörle biyolojik sıvılar içinde yapılmış testler sonucunda, sensörün yüksek hassasiyete, iyi seçiciliğe ve tekrarlanabilirliğe sahip olduğunu kanıtlamışlardır (68).

ASA alkali hidroliz olmaksızın ve kafeinin (CF) basit, hızlı ve düşük maliyetli bir yöntem ile eşzamanlı tayinlerini yapmak amacıyla Faria ve ark. diferansiyel puls voltametri ile bor kaplı elmas elektrotu (BDD) kullanarak çalışmışlardır. Bu çalışmada % 1'den daha düşük bir bağıl standart sapma ile 20 ölçümde iyi bir tekrarlanabilirlik elde etmişlerdir. Kalibrasyon eğrilerinden her iki ilaç içinde doğrusal bir korelasyon katsayısı (R = 0.999) elde edildi. Ayrıca CF'yi 1,6.10⁻⁷ mol.L⁻¹ ve ASA'yı 2,3.10⁻⁷ mol.L⁻¹ alt limitine kadar tespit edebilmişler (69).

Bu çalışmada PMM'nin elektrokimyasal olarak sentezlenmesi, karakteristik özelliklerinin belirlenmesi ve bu elektroaktif polimerin bir ilaç etken maddesinin kantitatif tayininde kullanılabilirliğinin araştırılması hedeflenmiştir. İlaç etken maddesi olarak yaygın kullanım alanına sahip ASA seçilmiştir. ASA seçilmesinin temel nedeni ise suda rahatlıkla çözünebilir bir yapıya sahip olması ve sentezlenecek olan elektroaktif PMM'nin amin grupları ile güçlü hidrojen bağı yapabileceği düşünülerek moleküler baskılamada etkili olması hedeflenmiştir.

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Kullanılan Cihazlar

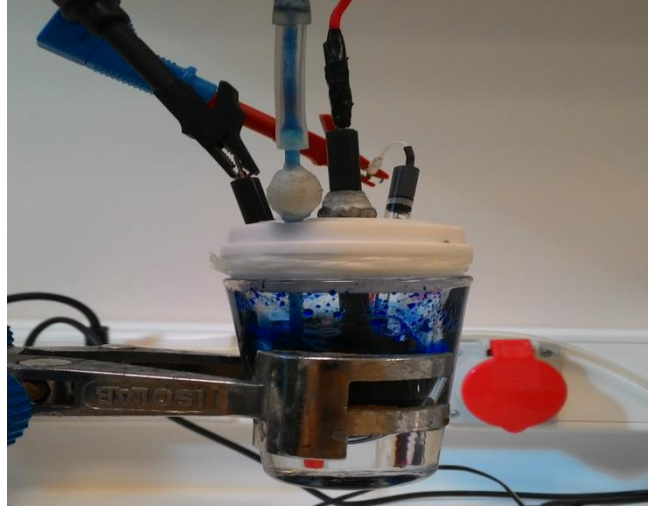
DeneySEL bütÜN çalışmalarda kullanılan ultra saf su Sartorius Stedim (Arium 611UV) marka ultra deiyonize su cihazından temin edilmiştir. Hassas tartım işlemlerinde Shimadzu (model AUX220) marka analitik terazi kullanılmıştır.

2.1.1. Potanstiyostat

Elektrokimyasal ölçümler, metilen mavisinin elektropolimerizasyonu işlemlerinde Autolab 128N model potanstiyostat cihazı kullanılmıştır (şekil 2.1). Kullanılan 3 elektrotlu çalışma hücresinde (şekil 2.2), 1,6mm çaplı altın elektrot (BASi MF-2004) çalışma elektrodu, platin tel karşıt elektrot ve Ag/AgCl (3M KCl) elektrodu referans elektrot olarak kullanılmıştır.



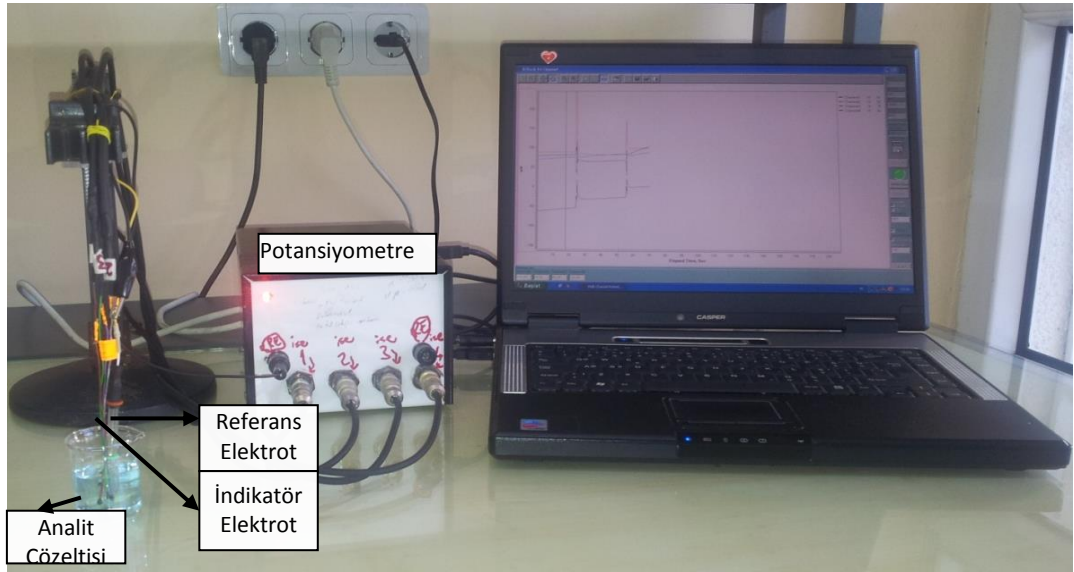
şekil 2.1 Autolab 128N model potanstiyostat ve empedans analizörü



Şekil 2.2 Kullanılan Elektrokimyasal Hücre

2.1.2. Potansiyometre

Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Prof. Dr. Ömer ANDAÇ ve sensör araştırma laboratuvarımızın ortak projesi (Giresun Üniversitesi FEN-BAP-A-160512-36 nolu) ile tasarlanan ve bilgisayar programı ile desteklenmiş çok kanallı potansiyometre cihazı ile (Şekil 2.3) potansiyel ölçümleri yapılmıştır. Basi-MF-2079-RE-5B marka Ag/AgCl elektrot potansiyometrik ölçümlerde referans elektrot olarak kullanılmıştır.



Şekil 2.3 Potansiyometrik Sistem

2.1.3. pH Metre

pH ölçümleri, kalibrasyonu pH 4,00 ve 7,00 tabletlerinin 100 mL'lik çözeltileri hazırlanarak yapılmış olan Eutech Cyberscan 500 model pH metre ile yapılmıştır.

2.2. Kullanılan Kimyasallar

Metilen mavisi, mutlak etanol, fosforik asit, borik asit, asetik asit, hidroklorik asit, sodyum hidroksit, dimetilsülfoksit, salisilik asit ve asetik anhidrit Merck firmasının analitik saflıktaki ürünleri kullanılmıştır.

Britton-Robinson (BR) Tamponunun Hazırlanışı:

Destek elektroliti olarak pH=2,00-12,00 arasında kullanılan BR tamponu kullanılmıştır. BR tamponunun hazırlanışı şöyledir: 50 mL 0,5 M Borik asit (Merck), 50 mL 0,5 M Fosforik asit (Merck) ve 50 mL 0,5 M Asetik asit (Merck) karıştırılıp su ile 500 mL'ye tamamlanır. Derişik NaOH (Merck) çözeltisinden mikropipetle gereği kadar ilave edilerek pH'sı istenilen değere ayarlanır.

Fosfat Tamponunun Hazırlanışı:

$\text{KH}_2(\text{PO}_4)$ 'ten 6,80 g alınarak 500 mL suda çözülür ve 0,1 M'lık çözeltisi balon jodede hazırlanır. pH'sı istenen değere derişik NaOH çözeltisi ilavesi ile ayarlanır.

2.3. Deneysel Teknik

Elektrokimyasal ölçümlere başlamadan önce altın elektrodun yüzeyi 50 nm'lik alümina süspansiyonu ile düz bir zemin üzerinde parlatıldı. Bu işlem için BASi PK-4 polishing kit kullanıldı. Elektrot saf sudan geçirildikten sonra 30 saniyelik sonikasyon işlemine tabi tutuldu. Uygulanan bu işlemlerle elektrot yüzeyindeki organik ve inorganik kirlilikler uzaklaştırılarak temiz ve parlak bir yüzey elde edildi. Kullanılan hücre, karşıt elektrot ve referans elektrot 3 kez ultra saf sudan geçirildikten sonra elektrotlar hücreye yerleştirildi.

2.3.1. Asetilsalisilik Asit Sentezi Ve Saflık Kontrolü

Bir behere 10 g salisilik asit ve 20 ml asetik anhidrit alınarak üzerine yaklaşık olarak 30 damla %85'lik fosforik asit ilave edildi ve ağzı saat camı ile kapatılarak 75°C'yi geçmeyecek şekilde sıcak su banyosunda 10 dk çalkalanma işlemi uygulandı ve üzerine 200 ml ultra saf su eklenerek buz banyosuna alındı. Kristallenme gerçekleşinceye kadar bekletildi. Kristallenme işlemi sonrası süzme işlemine uygulanarak aspirin elde edildi. Elde edilen aspirinin saflaştırılması için 3 defa saf sudan kristallendirme işlemi uygulandı. Asetilsalisilik asitin saflık analizi Agilent marka 1260 infinity model HPLC cihazı ile gerçekleştirildi. Bu analiz 275 nm dalga boyu ve 1 ml/dk akış hızıyla çözücü olarak ultra safsu kullanılmış olup Agilent Zorban C18 (3,5 µm, 4,6x100 mm) kolonu ile ayırma işlemi gerçekleştirilmiştir.

2.3.2. Metilen Mavisi ve ASA'nın Elektroaktivitesi

Altın elektrotta metilen mavisinin elektrokimyasal davranışını incelemek amacıyla pH 8,1 olan 10 mL 0,1 M fosfat tamponunda metilen mavisi konsantrasyonları 1.10^{-3} , 5.10^{-4} , 1.10^{-4} ve 5.10^{-5} M olacak şekilde, 100 mVs^{-1} sabit tarama hızıyla -600 ile +300 mV aralığında dönüşümlü voltamogramları alınmıştır.

10 ml pH 8,1 fosfat tamponunda aspirin derişimi 1.10^{-4} M olacak şekilde çözelti hazırlanarak, 100 mVs^{-1} sabit tarama hızıyla -600 ile +1300 mV aralığında dönüşümlü voltamogramı ile voltametrik davranışı incelenmiştir.

2.3.3. Modifiye Elektroda Asetilsalisilik Asit'in Baskılanması

Aspirin derişimi 1.10^{-3} M olacak şekilde pH 8,1 olan 10 ml fosfat tamponu ile farklı derişimlerdeki (1.10^{-5} , 1.10^{-4} , 1.10^{-3} ve 5.10^{-3}) metilen mavisi çözeltileri hazırlanmıştır. Bu farklı metilen mavisi derişimlerine sahip her çözelti için ayrı ayrı elektropolimerizasyon gerçekleştirilerek elde edilmiş aspirin baskılı PMM filminin empedans spektrumları çekilmiştir. Hazırlanan elektrodun aspirine karşı duyarlılığı aspirin konsantrasyonu 1.10^{-8} – 1.10^{-2} M olan çözeltilerde 10 katlık konsantrasyon artış adımları için modifiye elektrodun referans elektroda karşı potansiyeli

ölçülmüştür. Her çalışma sonrasında elde edilen döngüsel voltamogramlar, empedans spektrumları ve potansiyometrik ölçüm sonuçları dikkate alınarak en ideal çalışma koşulları belirlenmiştir.

2.3.4. Elektropolimerizasyona Monomer Konsantrasyonun Etkisi

PMM elektropolimerizasyonu farklı monomer konsantrasyonlarında gerçekleştirilmiştir. Çalışmada döngü sayısı ve aspirin derişimi sabit tutularak 100 mVs⁻¹ sabit tarama hızın ve sabit potansiyel aralığında 1.10⁻⁵, 1.10⁻⁴, 1.10⁻³ ve 5.10⁻³ M'lık metilen mavisi çözeltilerinden elektrodepozisyon gerçekleştirilmiştir. Ayrıca sabit konsantrasyonda farklı döngü sayıları kullanılarak (10, 20, 30, 40 ve 50 adımlık döngülerde) CV voltamogramları, empedans spektrumları ve potansiyometrik ölçümleri alınmıştır.

2.3.5. Modifiye Elektrodun pH ve Potansiyometrik Sensör Davranışının İncelenmesi

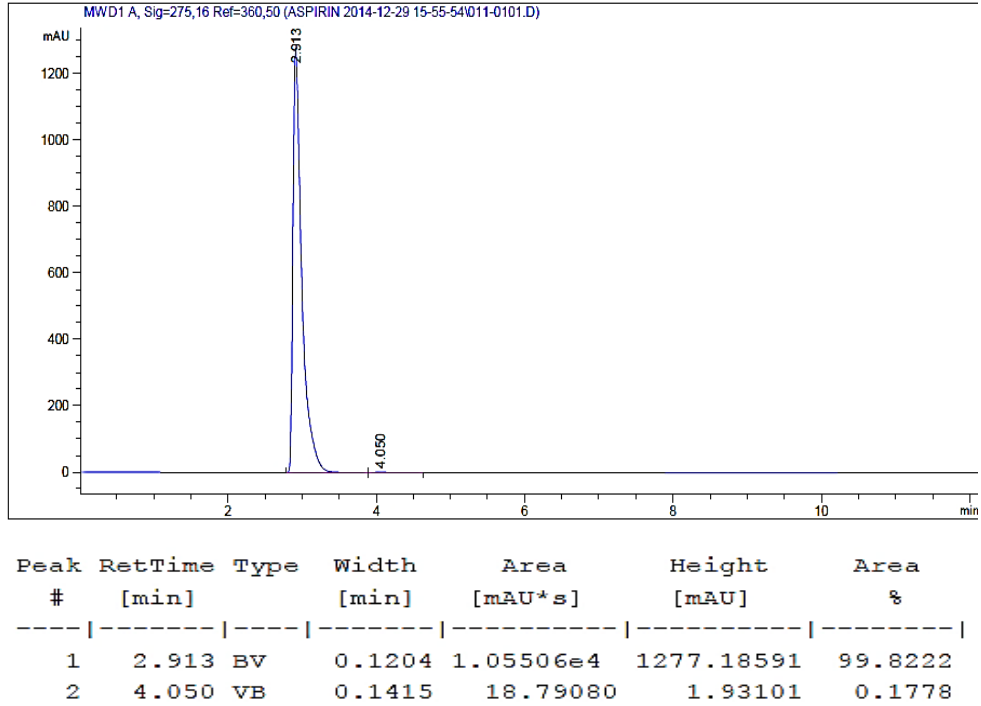
5.10⁻³ M'lık MM⁺ ortamında 100 mV/s tarama hızı ile kaplanmış PMM kaplı elektrot, BR tamponunun farklı pH'larında (pH 2-12) impedimetrik ve pH duyarlılığını araştırmak üzere 0,1 ile 100000 Hz aralığında 10 mV pertürbasyon potansiyeli uygulanarak empedans spektrumları kaydedilmiştir.

Aspirin baskılanmış modifiye altın elektrodun aspirine karşı potansiyometrik sensör davranışını incelemek üzere farklı aspirin derişimine (1.10⁻⁸ – 1.10⁻² M) sahip saf su ortamında potansiyeller Ag/AgCl (3M KCl) elektroduna karşı ölçülmüştür. 1.10⁻⁸, 1.10⁻⁷, 1.10⁻⁶, 1.10⁻⁵, 1.10⁻⁴, 1.10⁻³ ve 1.10⁻² M aspirin çözeltilerinde potansiyel ölçümleri yapılmıştır.

3. ARAŞTIRMA BULGULARI

3.1. Asetilsalisilik Asitin Saflık Kontrolü

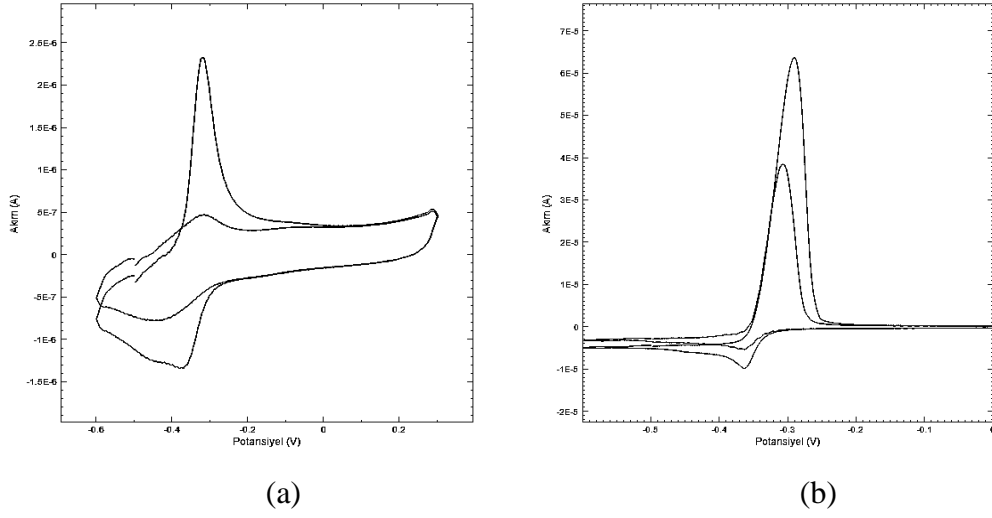
Bölüm 2.3.1'deki uygulama sonucu elde edilen asetilsalisilik asit % 99,822 saflıkta sentezlenmiş ve Şekil 3.1'de HPLC sonucu verilmiştir.



Şekil 3.1 ASA kromatogramı

3.2. Metilen Mavisi'nin Elektrokimyası

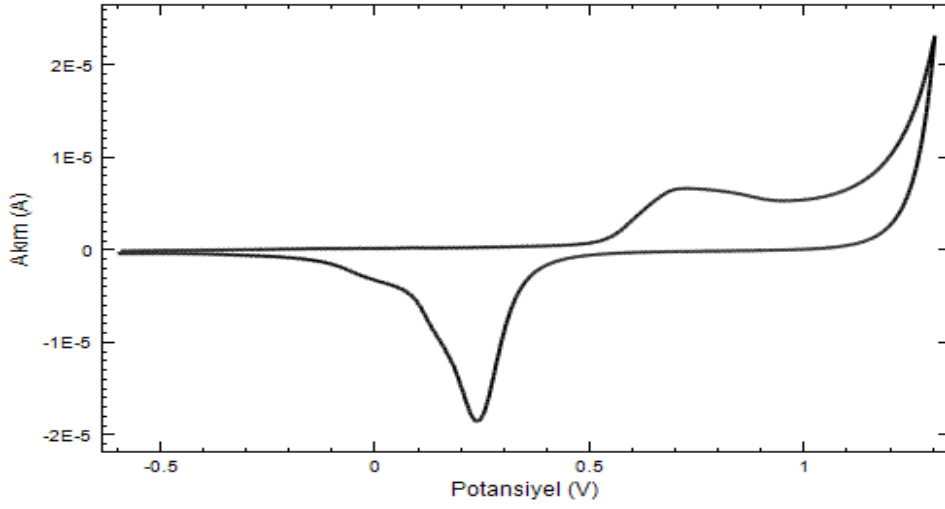
Monomerik yapıdaki metilen mavisi'nin elektrokimyasal davranışını göstermek üzere bölüm 2.3.2'de belirtilen şartlarda alınan dönüşümlü voltamogramları Şekil 3.2'de gösterilmiştir.



Şekil 3.2 MM'nin farklı konsantrasyonlardaki adsorpsiyon CV'leri

3.3. ASA'nın Voltametrik Davranışı

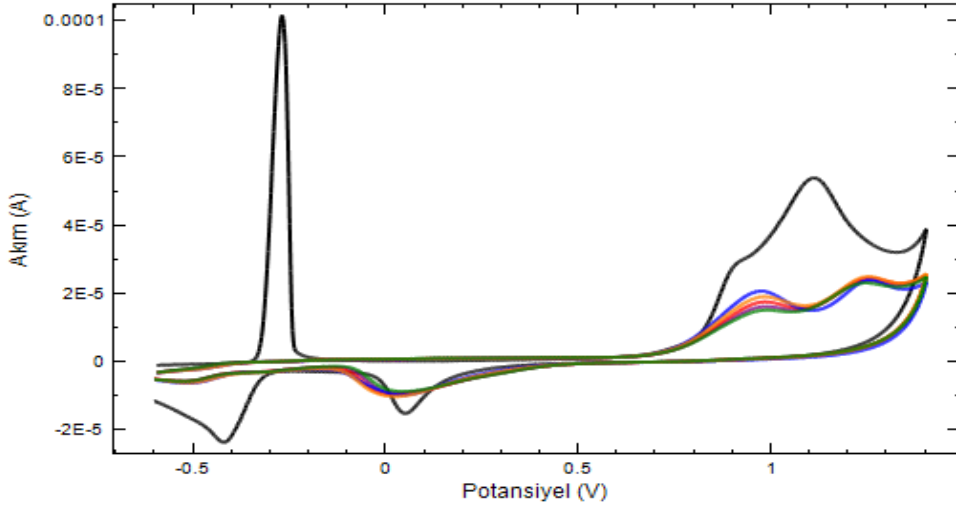
Bölüm 2.3.2'te belirtilmiş koşullarda alınmış aspirinin voltametrik davranışı dönüşümlü voltamogramları Şekil 3.3'de gösterilmiştir.



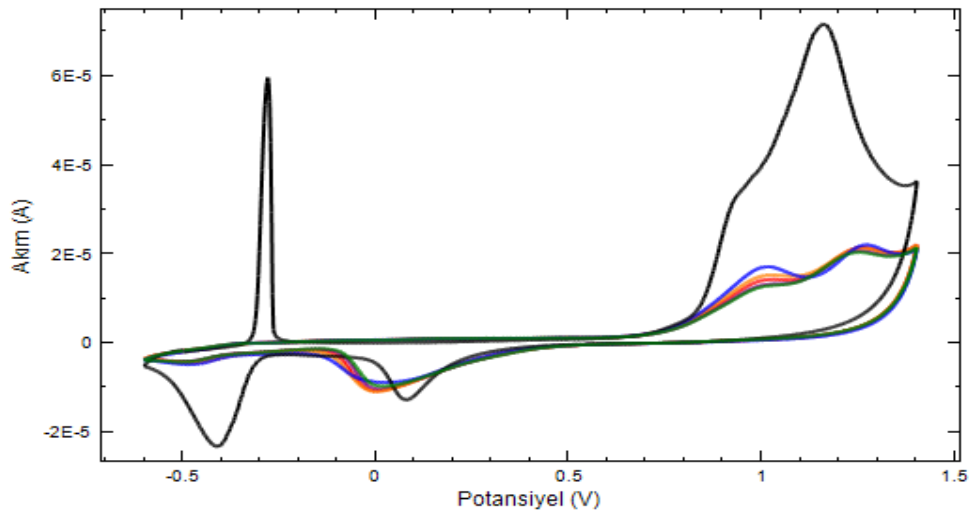
Şekil 3.3 1.10^{-4} M aspirinin -600 – +1300 mV aralığındaki CV'si

3.4. PMM Sentezi

Bölüm 2.3.3'te belirtilmiş koşullarda aspirinli ve aspirinsiz olarak sentezlenen PMM'nin 10'ar döngülük artışlarla empedans ölçümleri alınarak 50 döngü tamamlanmıştır. Şekil 3.4, 5'te sırasıyla üst üste bindirilmiş olarak 100 mVs^{-1} tarama hızı ve $-0,6$ ile $+1,4$ V tarama aralığında elde edilmiş 50 döngülük CV voltamogramları gösterilmektedir.

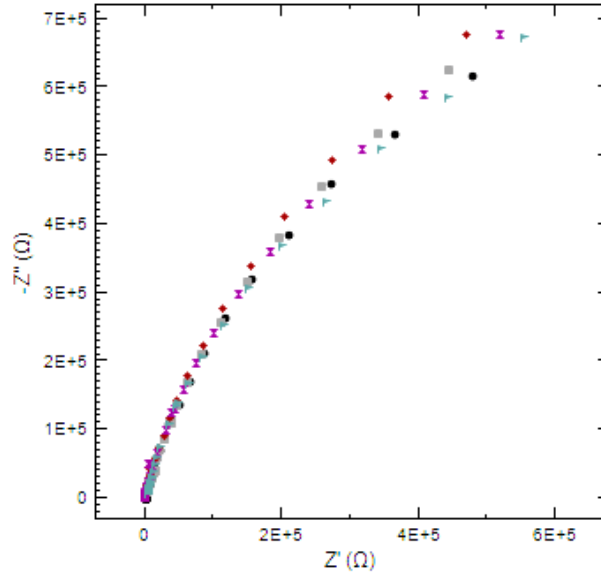


Şekil 3.4 ASA-PMM sentezi (10-50 döngü) ($5 \cdot 10^{-3}$ M MM^+)

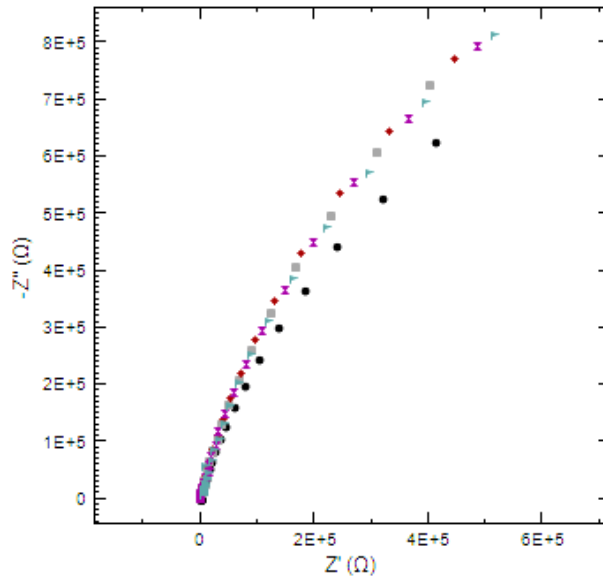


Şekil 3.5 PMM sentezi (10-50 döngü) ($5 \cdot 10^{-3}$ M MM^+)

Şekil 3.4 ve 3.5'te sırasıyla üst üste bindirilmiş olarak CV voltamogramları verilmiş çalışmalardan aspirinli ve aspirinsiz ortamda sentezlenerek elde edilmiş olan 10'ar döngülük aralıklarla çekilmiş ve üst üste bindirilmiş empedans spektrumları karşılaştırılmak amacıyla Şekil 3.6 ve 3.7'de gösterilmiştir.



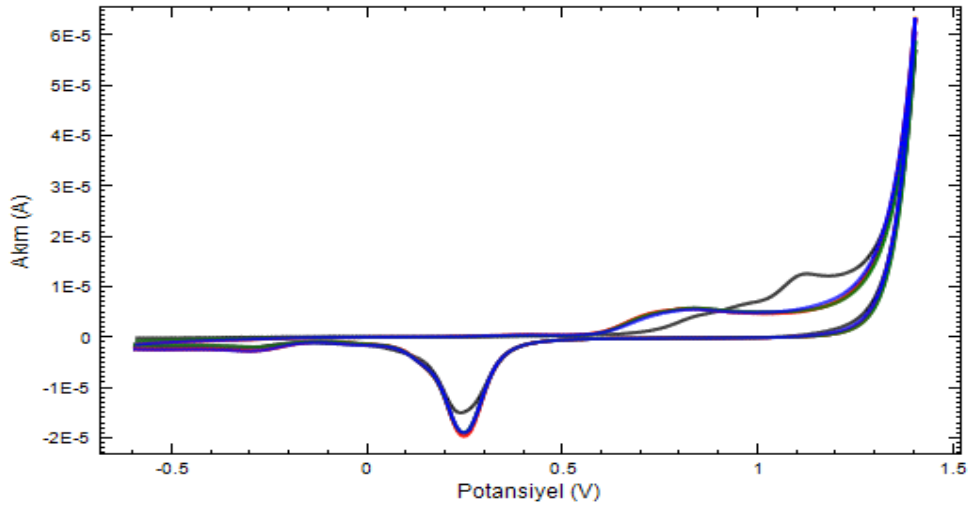
Şekil 3.6 ASA-PMM'nin 10-50 döngü empedans spektrumları (5.10^{-3} M MM^+)



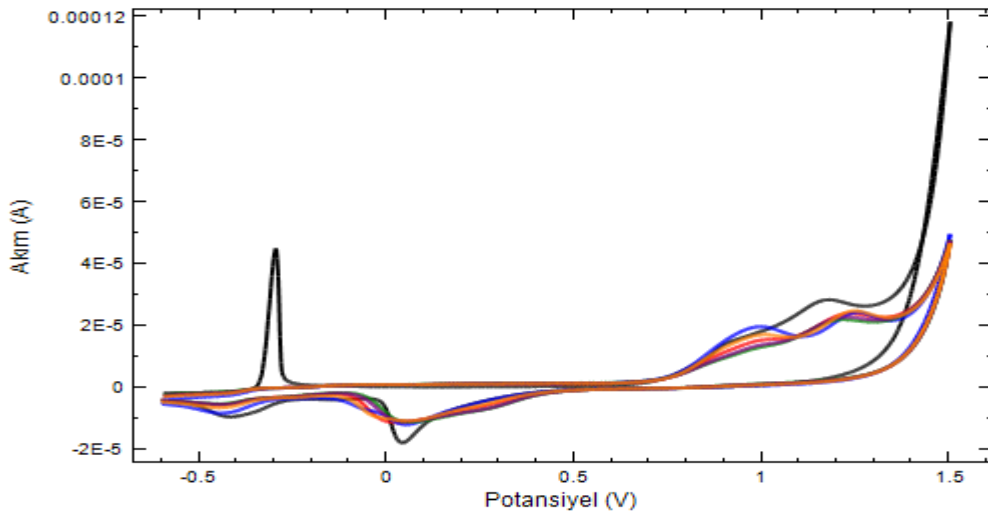
Şekil 3.7 PMM'nin 10-50 döngü empedans spektrumları (5.10^{-3} M MM^+)

3.5. Monomer Konsantrasyonunun PMM Sentezine Etkisi

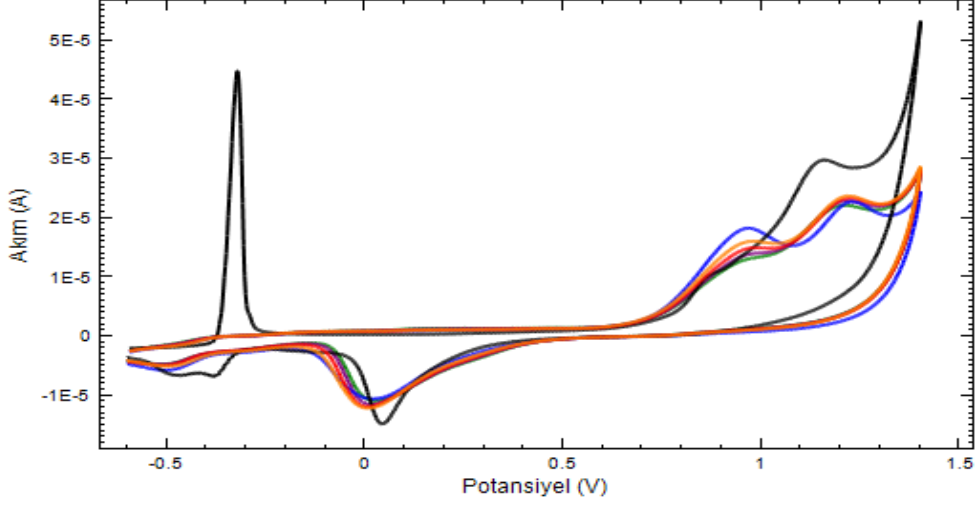
Bölüm 2.3.4’da belirtilen çalışmalardan elde edilmiş olan dönüşümlü voltamogramlar (Şekil 3.8-11) ve empedans spektrumları (Şekil 3.12-15) sentezlendikleri farklı monomer konsantrasyonlarının etkilerini göstermek üzere aşağıda verilmiştir.



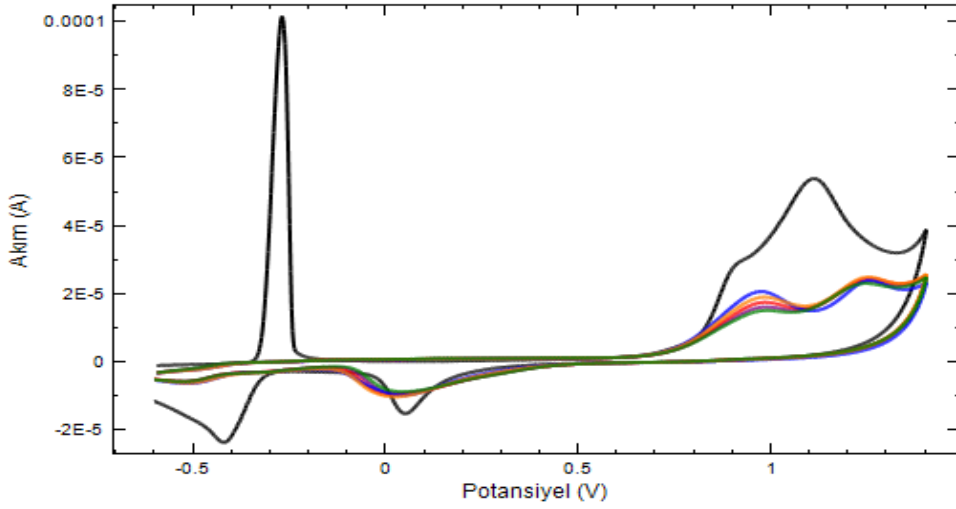
Şekil 3.8 ASA-PMM sentezi (10-50 döngü) (1.10^{-5} M MM^+)



Şekil 3.9 ASA-PMM sentezi (10-50 döngü) (1.10^{-4} M MM^+)

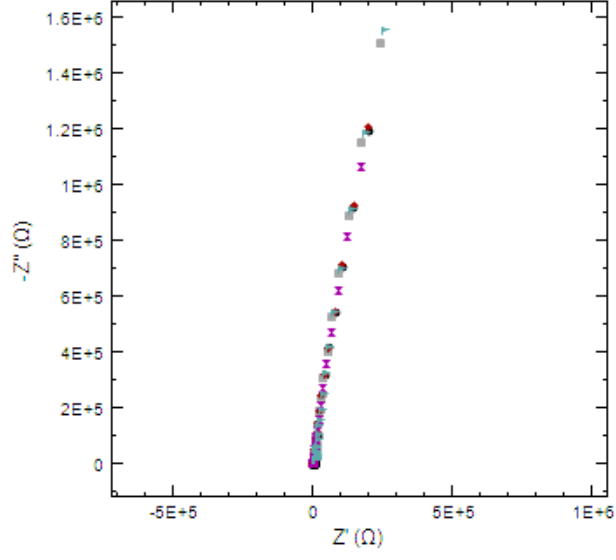


Şekil 3.10 ASA-PMM sentezi (10-50 döngü) (1.10^{-3} M MM^+)

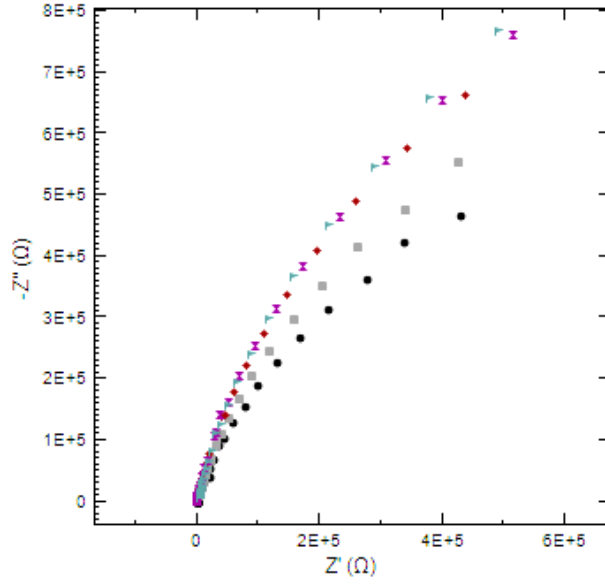


Şekil 3.11 ASA-PMM sentezi (10-50 döngü) (5.10^{-3} M MM^+)

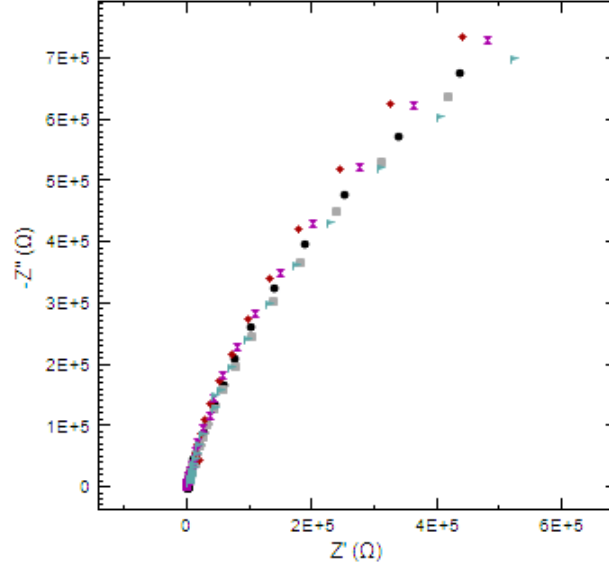
Şekil 3.12-15'de metilen mavisi ile çalışma elektrodu üzerinde oluşan elektropolimerin 10'ar döngülük ilerleyen adımlar sonrasında alınan empedans spektrumları üst üste bindirilerek gösterilmiştir.



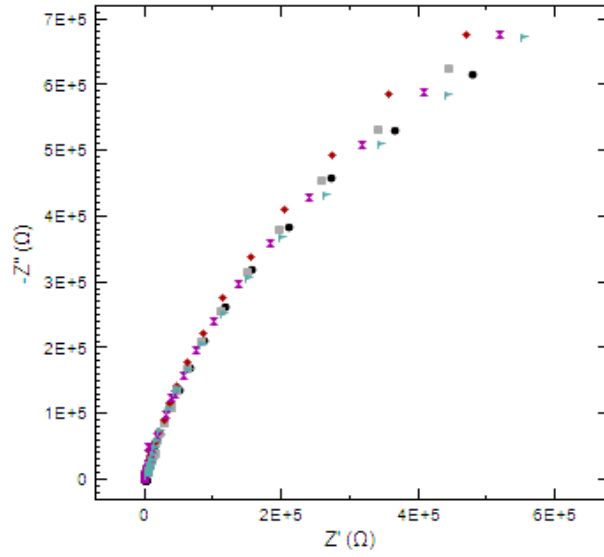
Şekil 3.12 ASA-PMM'nin 10-50 döngü empedans spektrumları (1.10^{-5} M MM^+)



Şekil 3.13 ASA-PMM'nin 10-50 döngü empedans spektrumları (1.10^{-4} M MM^+)



Şekil 3.14 ASA-PMM'nin 10-50 döngü empedans spektrumları (1.10^{-3} M MM^+)

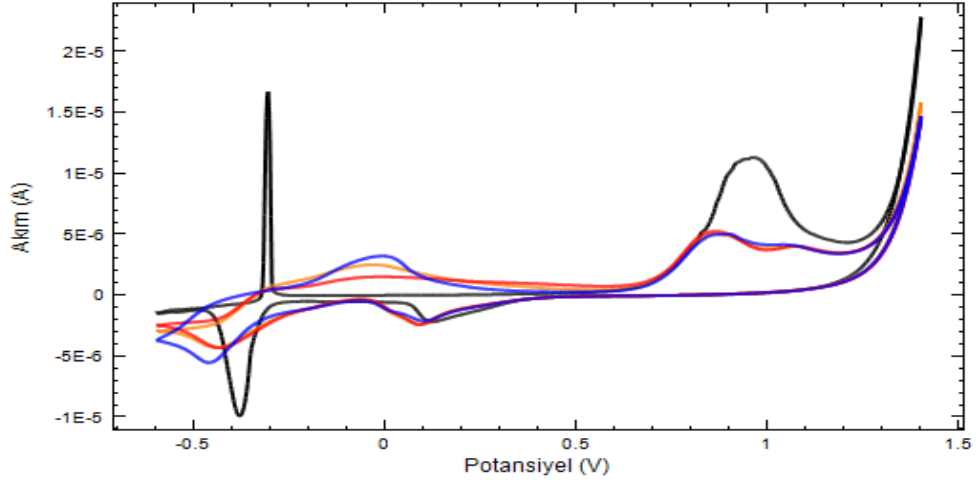


Şekil 3.15 ASA-PMM'nin 10-50 döngü empedans spektrumları (5.10^{-3} M MM^+)

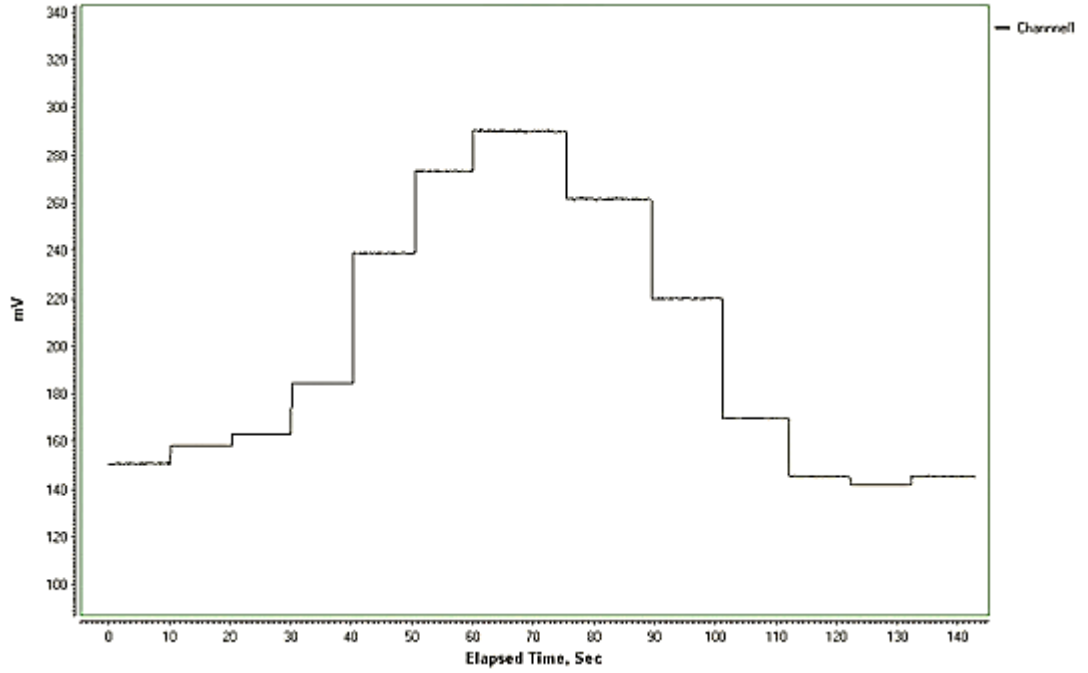
3.6. Tarama Hızının PMM Sentezine Etkisi

Bu çalışmada döngü sayısı, analit çözeltisi bileşimi gibi parametreler sabit tutulmuştur. Şekil 3.16, 18, 20, 22'de karşılaştırılmak amacıyla CV voltamogramları,

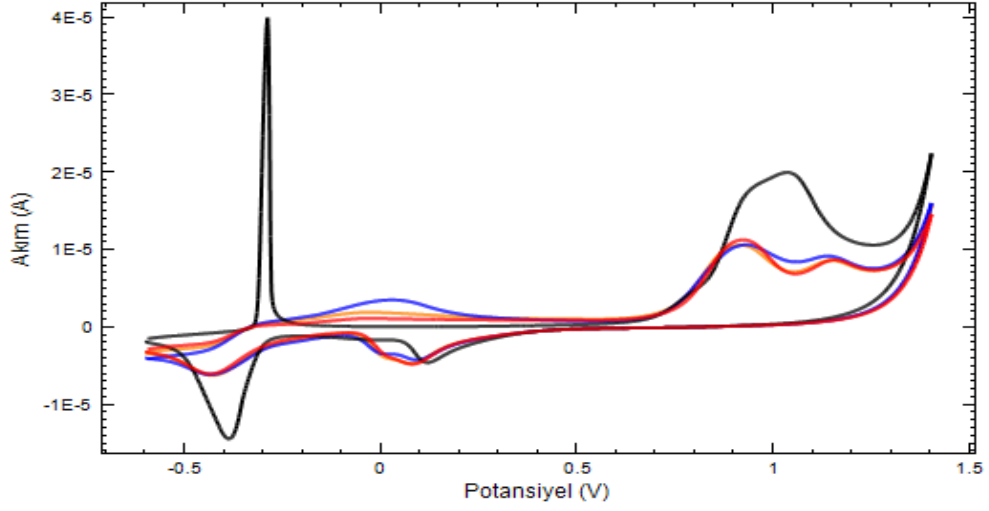
Şekil 3.17, 19, 21, 23'te potansiyometrik sinyalleri ve Şekil 3.24'te empedans spektrumları üst üste bindirilerek verilmiştir.



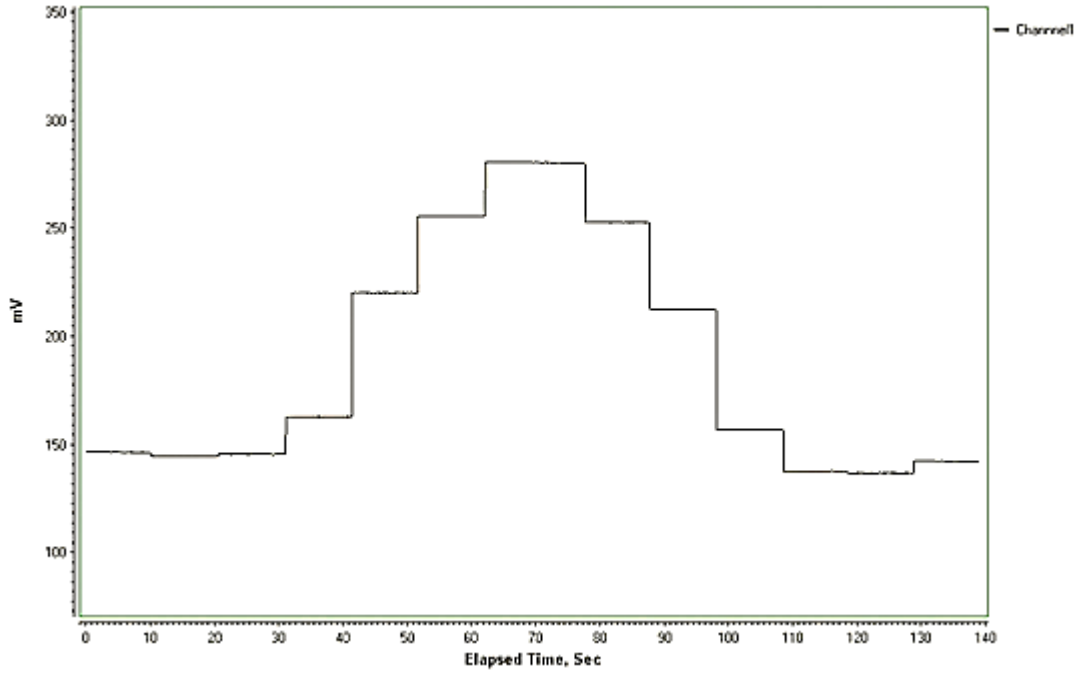
Şekil 3.16 ASA-PMM sentezi ($5 \cdot 10^{-3}$ M MM^+ 10mV tarama hızı, 15 döngü)



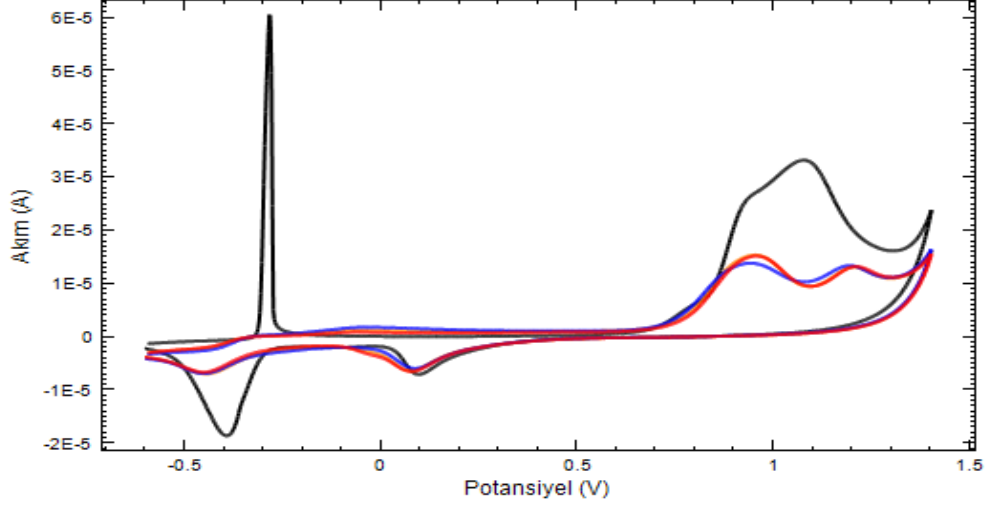
Şekil 3.17 ASA-PMM'nin potansiyometrik cevabı ($5 \cdot 10^{-3}$ M MM^+ 10mV tarama hızı, 15 döngü, $1 \cdot 10^{-7}$ - $1 \cdot 10^{-2}$ M aspirin)



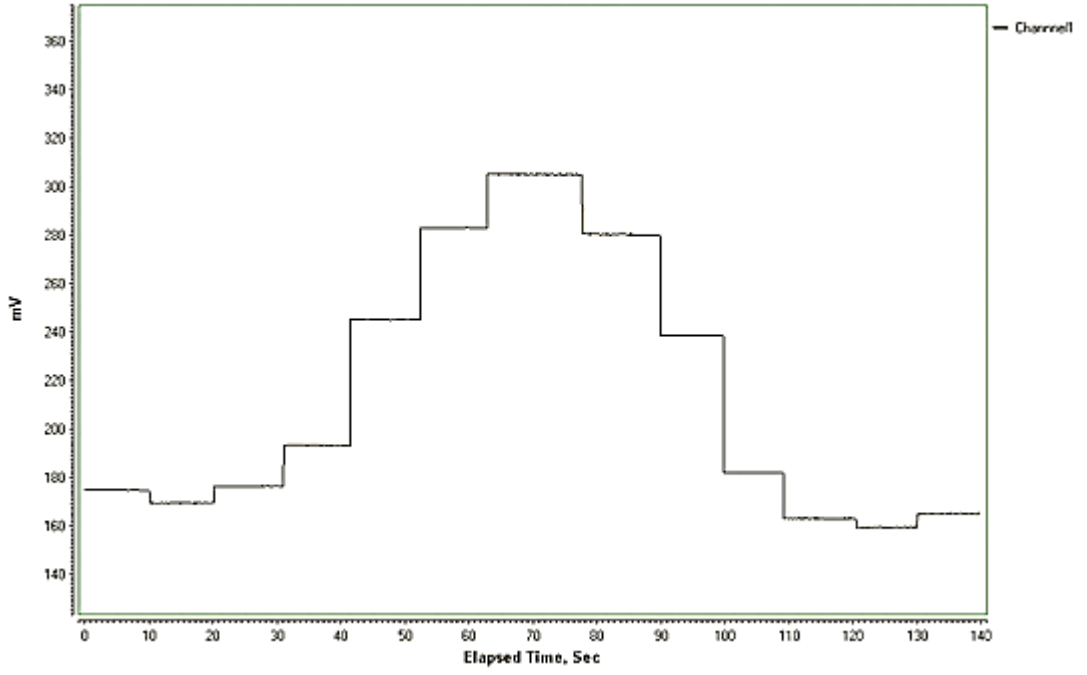
Şekil 3.18 ASA-PMM sentezi ($5 \cdot 10^{-3}$ M MM^+ 25mV tarama hızı, 15 döngü)



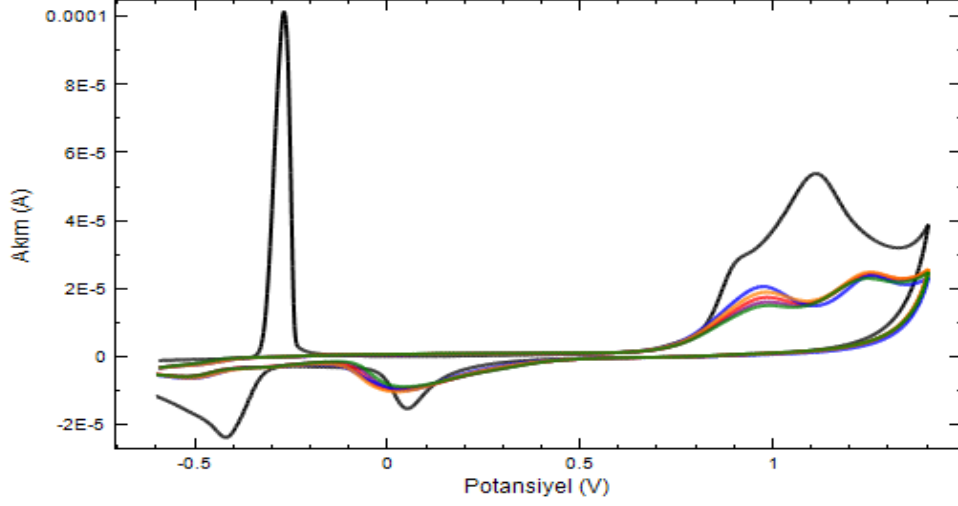
Şekil 3.19 ASA-PMM'nin potansiyometrik cevabı ($5 \cdot 10^{-3}$ M MM^+ 25mV tarama hızı, 15 döngü, $1 \cdot 10^{-7}$ - $1 \cdot 10^{-2}$ M aspirin)



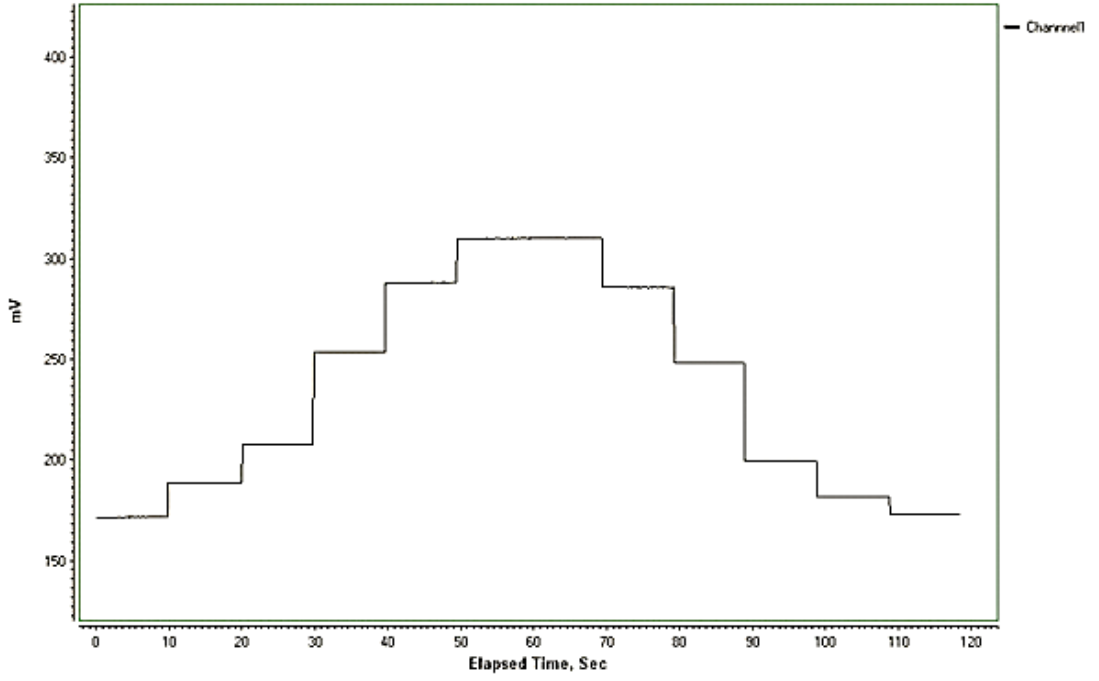
Şekil 3.20 ASA-PMM sentezi ($5 \cdot 10^{-3}$ M MM^+ 50mV tarama hızı, 15 döngü)



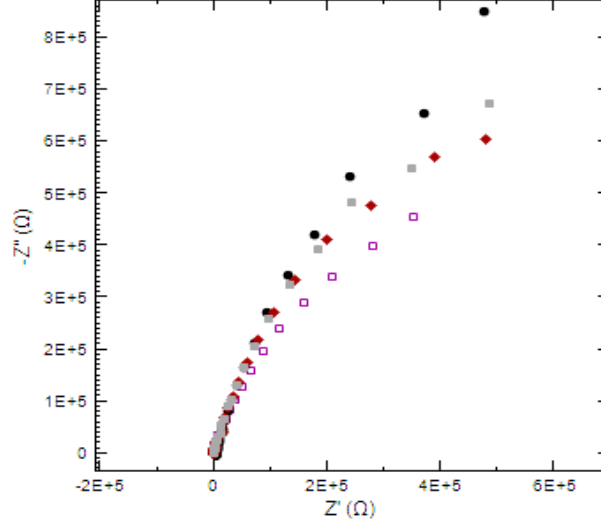
Şekil 3.21 ASA-PMM'nin potansiyometrik cevabı ($5 \cdot 10^{-3}$ M MM^+ 50mV tarama hızı, 15 döngü, $1 \cdot 10^{-7}$ - $1 \cdot 10^{-2}$ M aspirin)



Şekil 3.22 ASA-PMM sentezi ($5 \cdot 10^{-3}$ M MM^+ 100mV tarama hızı, 15 döngü)



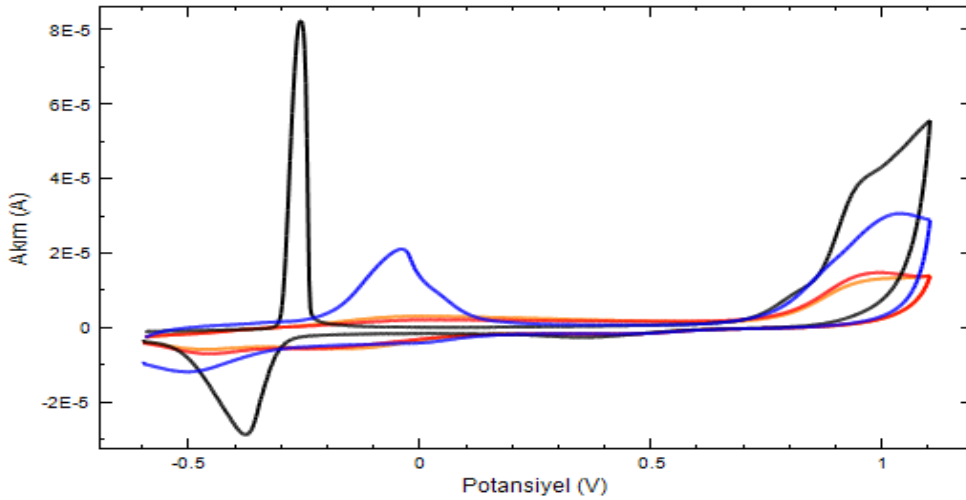
Şekil 3.23 ASA-PMM'nin potansiyometrik cevabı ($5 \cdot 10^{-3}$ M MM^+ 100mV tarama hızı, 15 döngü, $1 \cdot 10^{-7}$ - $1 \cdot 10^{-2}$ M aspirin)



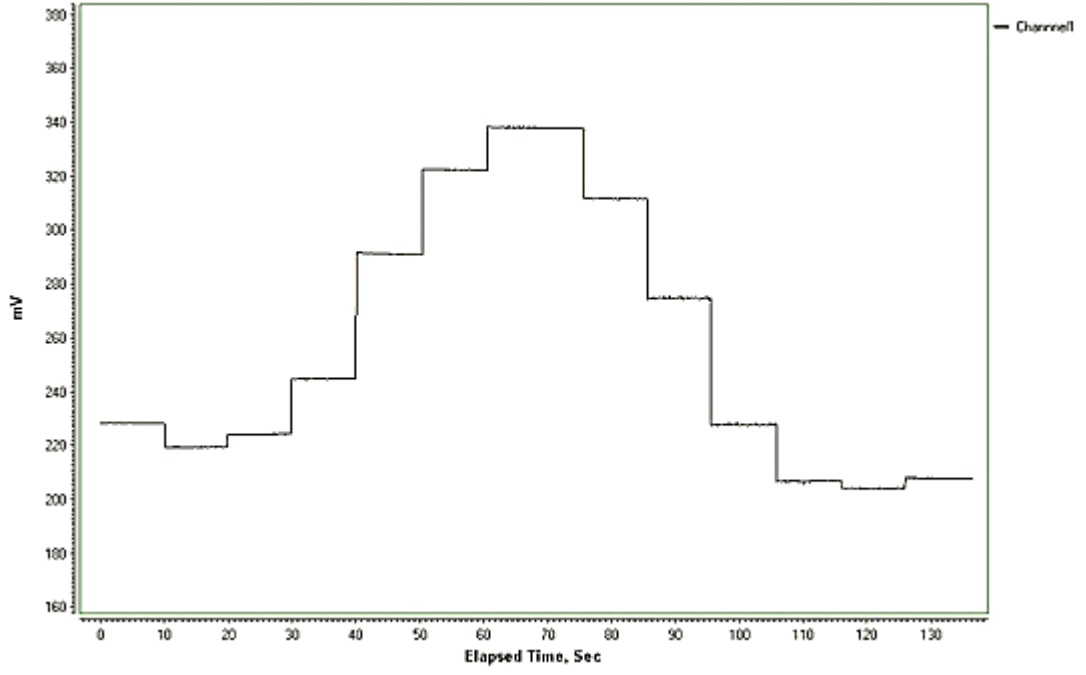
Şekil 3.24 ASA-PMM'nin empedans spektrumları (● = 10mV, ■ = 25mV, ◆ = 50mV, □ = 100mV tarama hızları)

3.7. Dönüş Noktası Potansiyelinin PMM Sentezine Etkisi

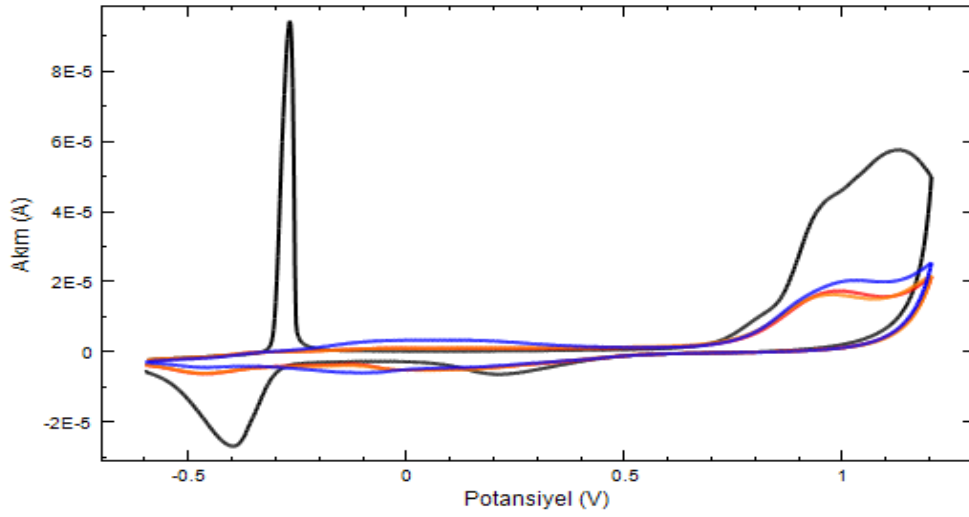
Dönüş noktası potansiyeli değişikliğinin elektropolimerizasyonla sentezlenecek olan ASA-PMM'ye etkisini araştırmak amacıyla 1,1, 1,2, 1,3, 1,4 ve 1,5 V'luk dönüş potansiyellerinde ayrı ayrı PMM sentezlenmiştir. Şekil 3.25, 27, 29, 31, 33'te karşılaştırılmak amacıyla CV voltamogramları, Şekil 3.26, 28, 30, 32, 34'te potansiyometrik sinyalleri ve Şekil 3.35'te empedans spektrumları üst üste bindirilerek verilmiştir.



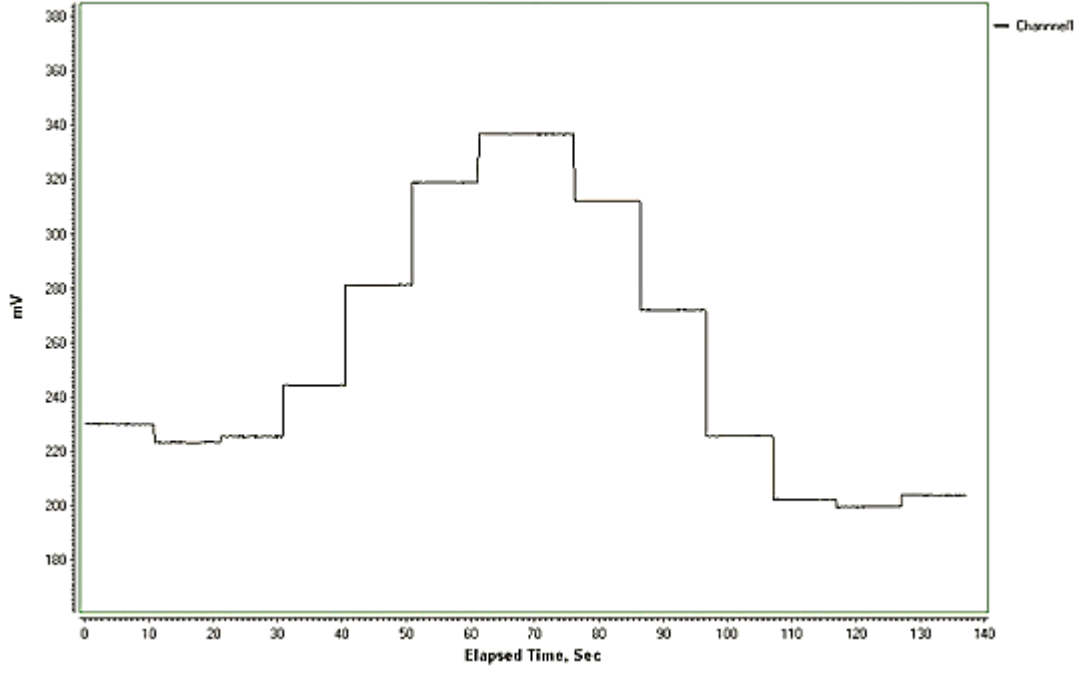
Şekil 3.25 ASA-PMM sentezi ($5 \cdot 10^{-3}$ M MM^+ 1,1V dönüş potansiyeli, 15 döngü)



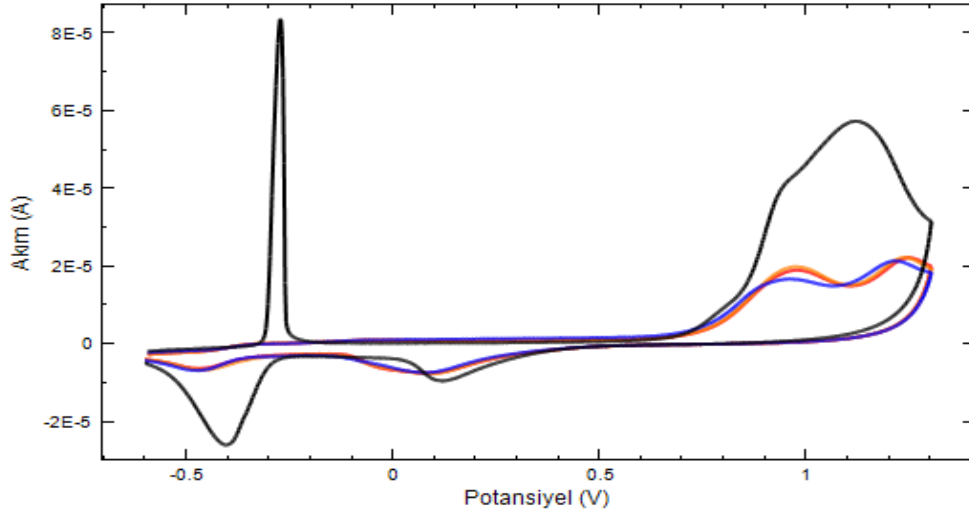
Şekil 3.26 ASA-PMM'nin potansiyometrik cevabı ($5 \cdot 10^{-3}$ M MM^+ 1,1V dönüş potansiyeli, 15 döngü, $1 \cdot 10^{-7}$ - $1 \cdot 10^{-2}$ M aspirin)



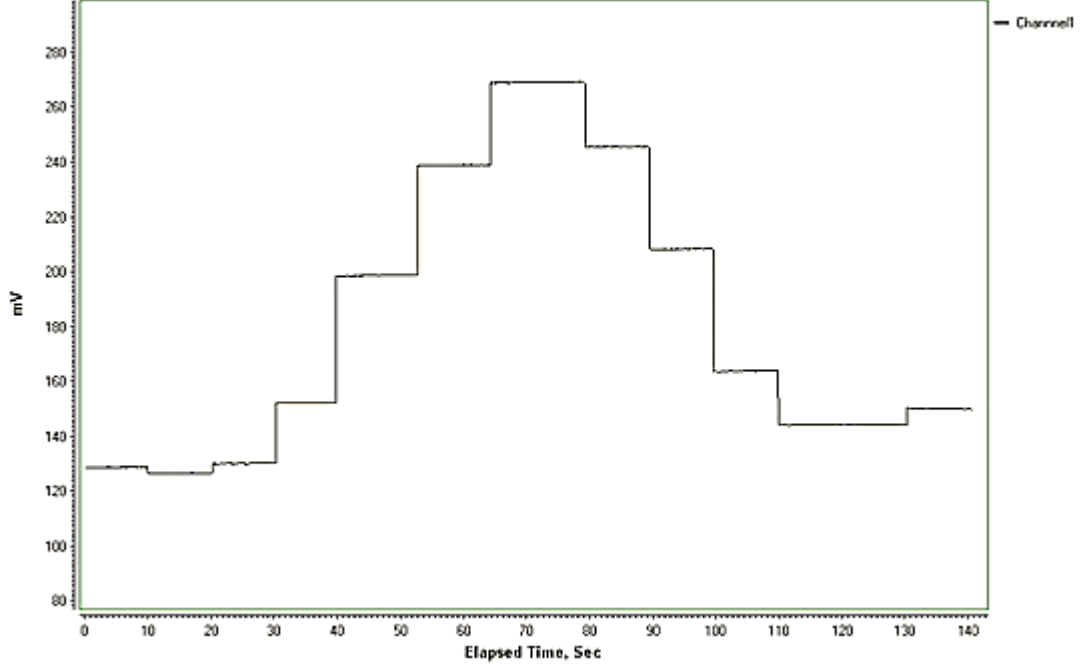
Şekil 3.27 ASA-PMM sentezi ($5 \cdot 10^{-3}$ M MM^+ 1,2V dönüş potansiyeli, 15 döngü)



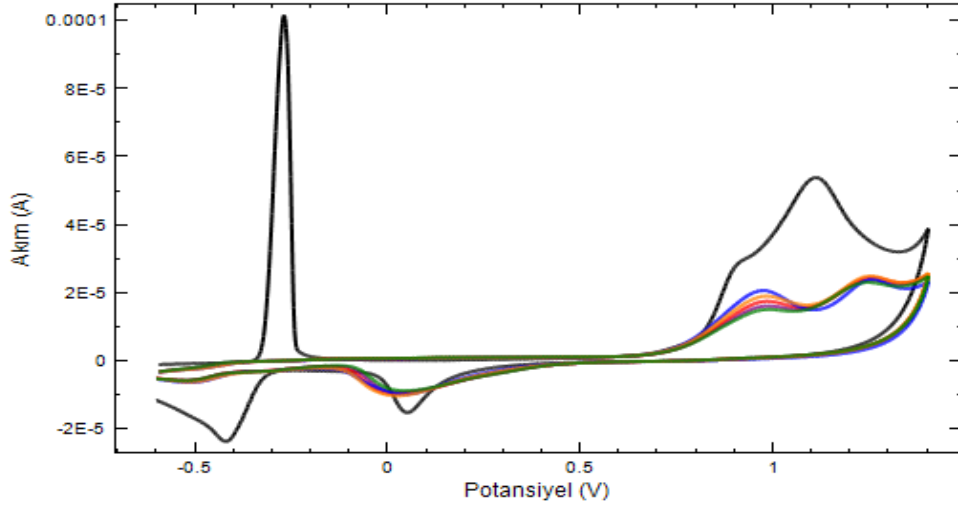
Şekil 3.28 ASA-PMM'nin potansiyometrik cevabı ($5 \cdot 10^{-3}$ M MM^+ 1,2V dönüş potansiyeli, 15 döngü, $1 \cdot 10^{-7}$ - $1 \cdot 10^{-2}$ M aspirin)



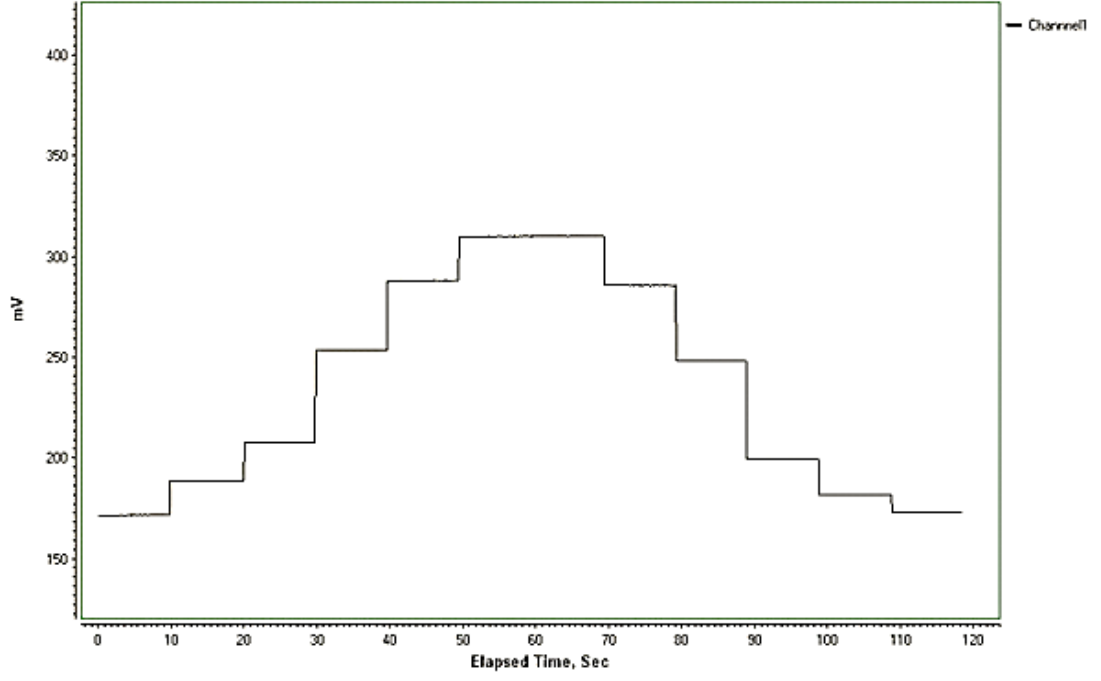
Şekil 3.29 ASA-PMM sentezi ($5 \cdot 10^{-3}$ M MM^+ 1,3V dönüş potansiyeli, 15 döngü)



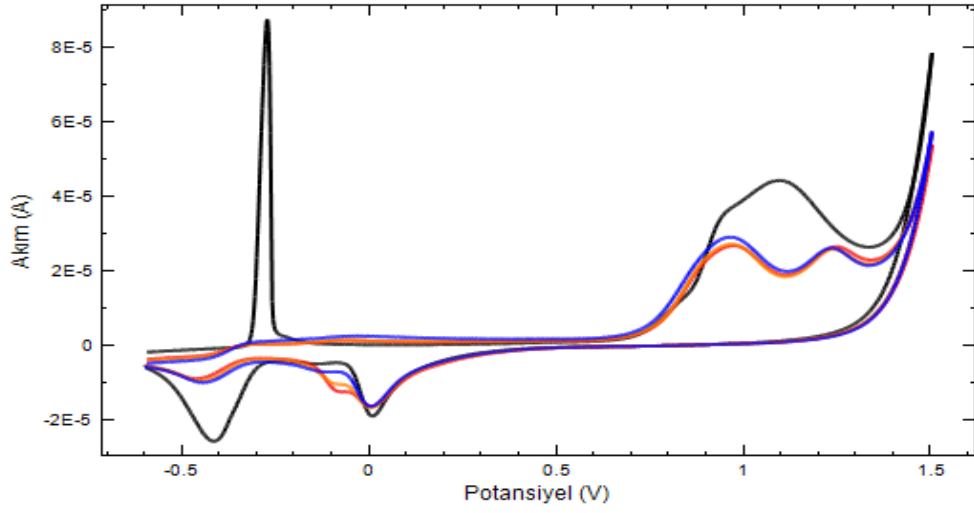
Şekil 3.30 ASA-PMM'nin potansiyometrik cevabı ($5 \cdot 10^{-3}$ M MM^+ 1,3V dönüş potansiyeli, 15 döngü, $1 \cdot 10^{-7}$ - $1 \cdot 10^{-2}$ M aspirin)



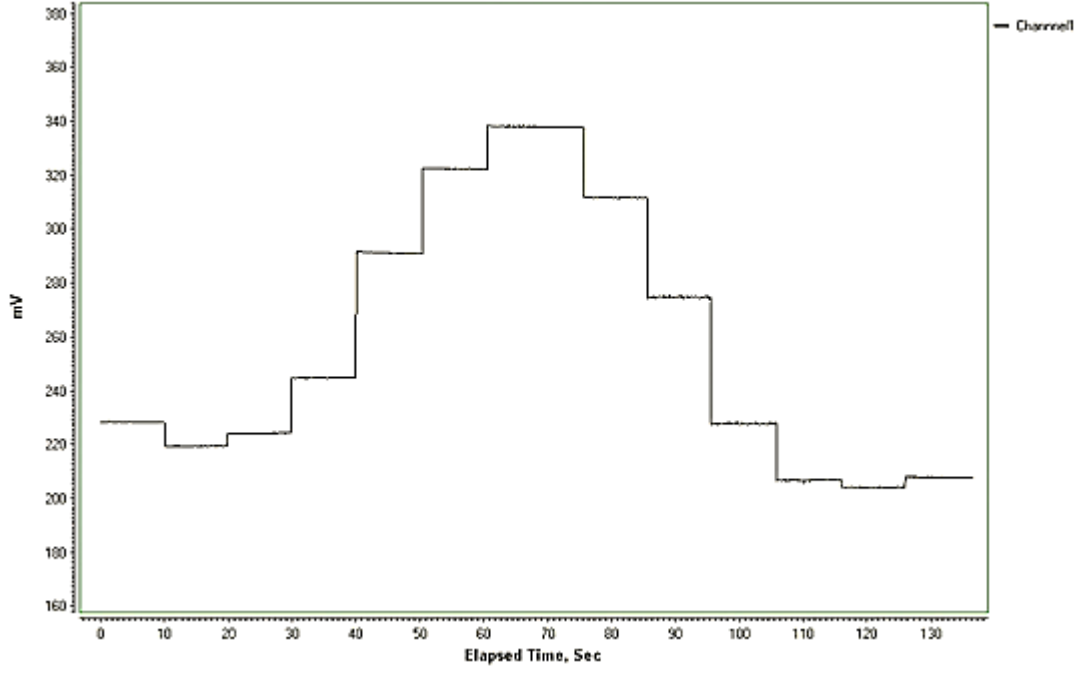
Şekil 3.31 ASA-PMM sentezi ($5 \cdot 10^{-3}$ M MM^+ 1,4V dönüş potansiyeli, 15 döngü)



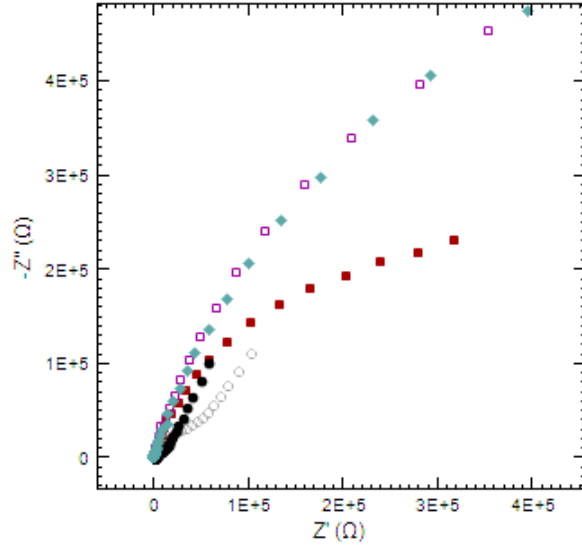
Şekil 3.32 ASA-PMM'nin potansiyometrik cevabı (5.10^{-3} M MM^+ 1,4V dönüş potansiyeli, 15 döngü, 1.10^{-7} - 1.10^{-2} M aspirin)



Şekil 3.33 ASA-PMM sentezi (5.10^{-3} M MM^+ 1,5V dönüş potansiyeli, 15 döngü)



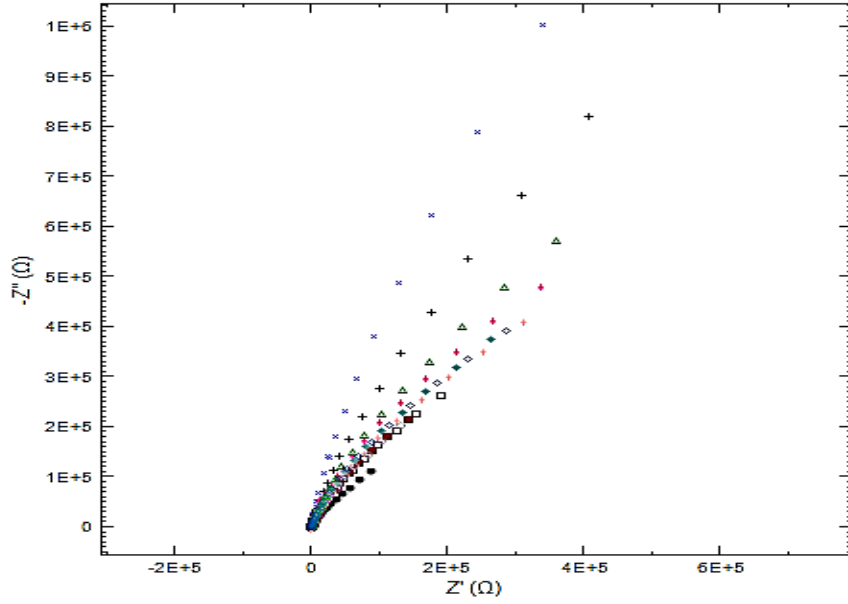
Şekil 3.34 ASA-PMM'nin potansiyometrik cevabı ($5 \cdot 10^{-3}$ M MM^+ 1,5V dönüş potansiyeli, 15 döngü, $1 \cdot 10^{-7}$ - $1 \cdot 10^{-2}$ M aspirin)



Şekil 3.35 ASA-PMM'nin empedans spektrumları (● = 1,1V, ○ = 1,2V, ■ = 1,3V, □ = 1,4V, ◆ = 1,5V dönüş noktaları)

3.8. Polimerik Filmin pH Davranışının İncelenmesi

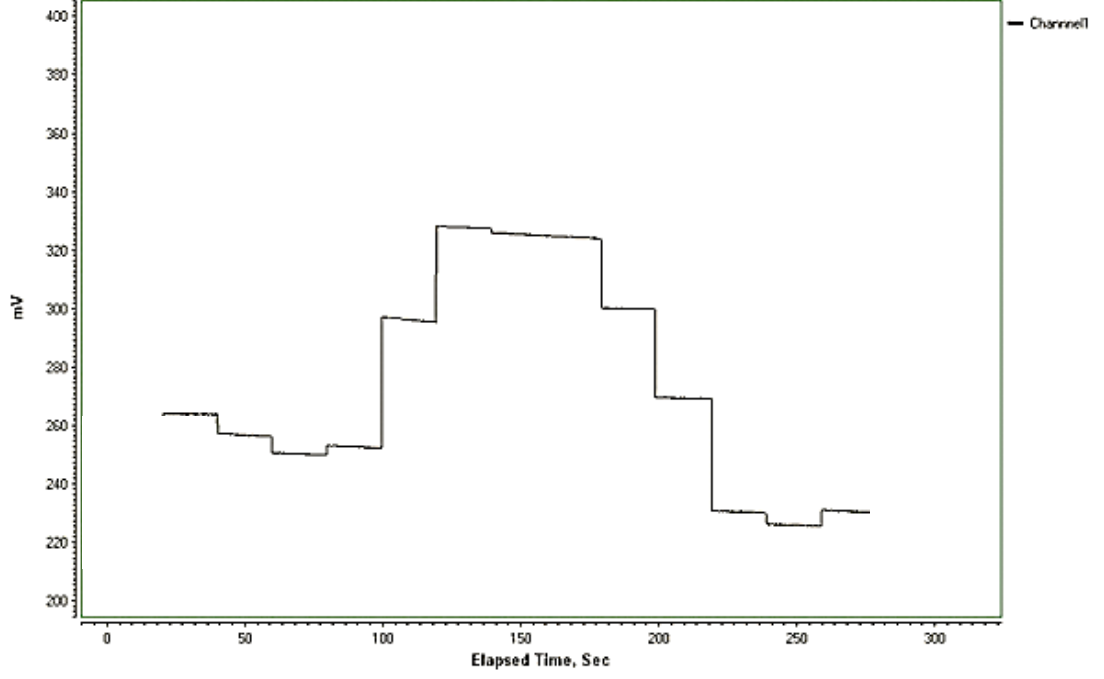
Bölüm 2.3.5'de verilen çalışma şartlarında $5 \cdot 10^{-3}$ M MM^+ ile 20 döngü ile pH 8,1 fosfat tamponu ortamında sentezlenen PMM'sinin pH 2–12 aralığında BRT (0,05 M) çözeltilerindeki empedans spektrumları alınarak Şekil 3.36'de gösterilmiştir.



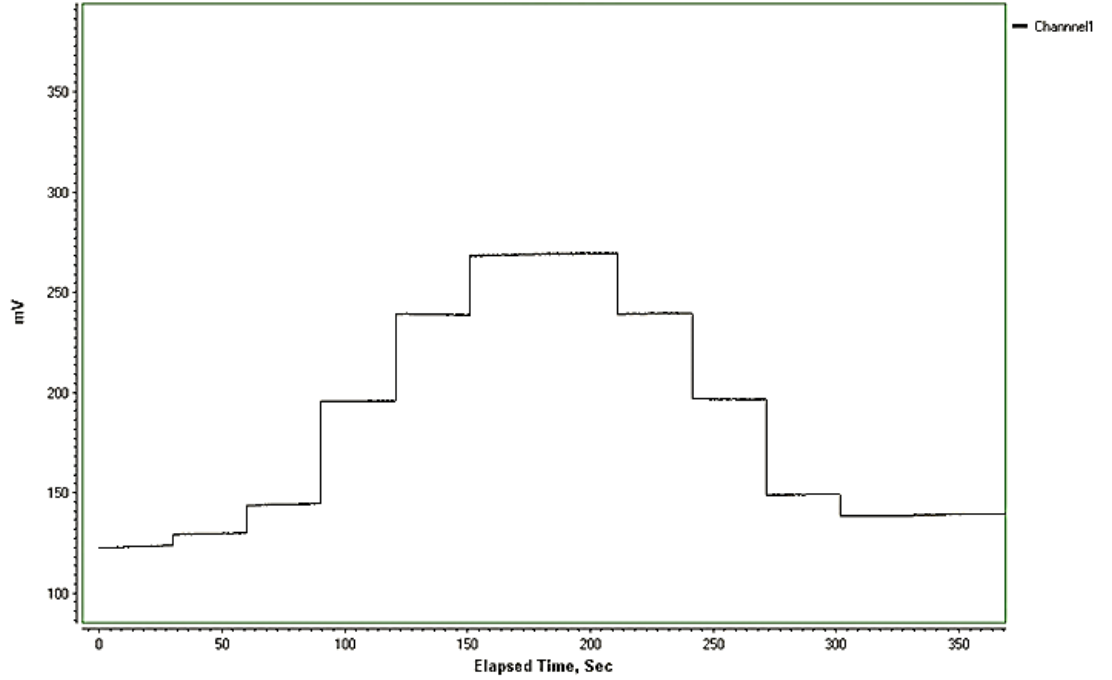
Şekil 3.36 PMM'nin empedans spektrumları (● = pH2, ○ = pH3, ■ = pH4, □ = pH5, ◆ = pH6, ◇ = pH7, ↑ = pH8, ↓ = pH9, Δ = pH10, + = pH11, x = pH12)

3.9. Potansiyometrik Sensör Çalışmaları

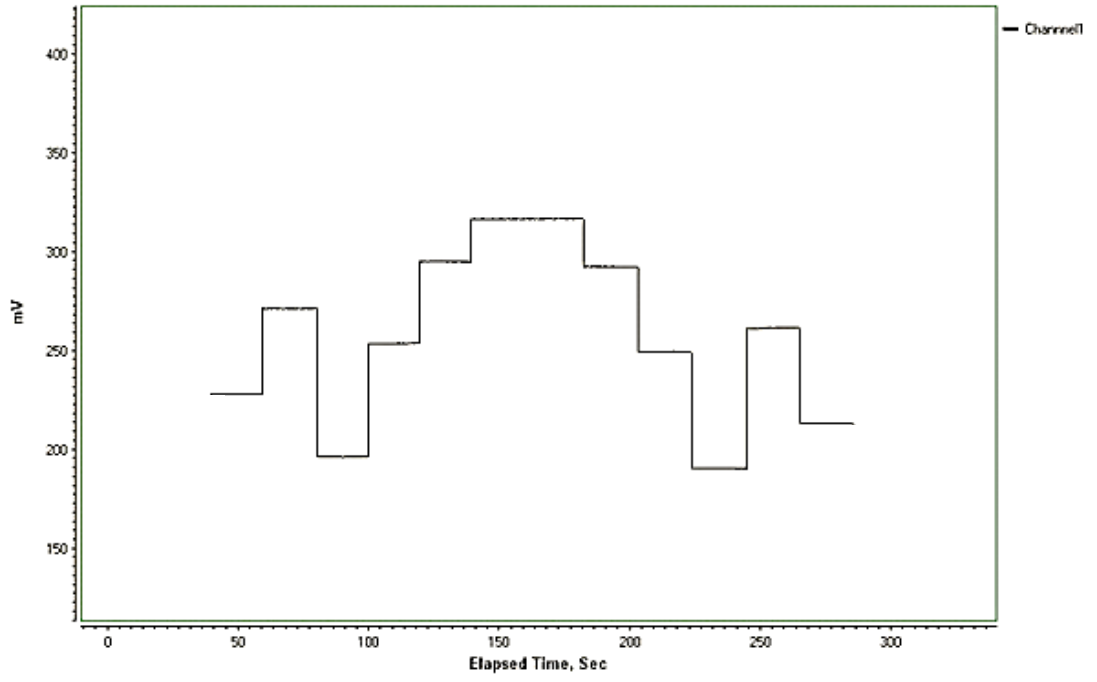
Bölüm 2.3.4'de verilen çalışma şartlarında farklı monomer derişimlerinde elektropolimerizasyon sonucu aspirinli PMM kaplı altın elektrot farklı konsantrasyonda aspirin içeren çözeltiler içindeki potansiyometrik ölçümleri Şekil 3.37–45'de verilmiştir. Şekil 3.37–41 aralığında verilmiş olan potansiyometrik basamak grafikleri altın elektrotta farklı MM^+ konsantrasyonlarında sentezlenmiş 10 döngülü aspirinli PMM varken alınmış ölçümlerdir. Ayrıca Şekil 3.42–45 aralığında verilmiş olan potansiyometrik basamak grafikleri ise altın elektrotta sırasıyla 20, 30, 40 ve 50 döngü aspirinli PMM kaplı halin sonuçlarıdır.



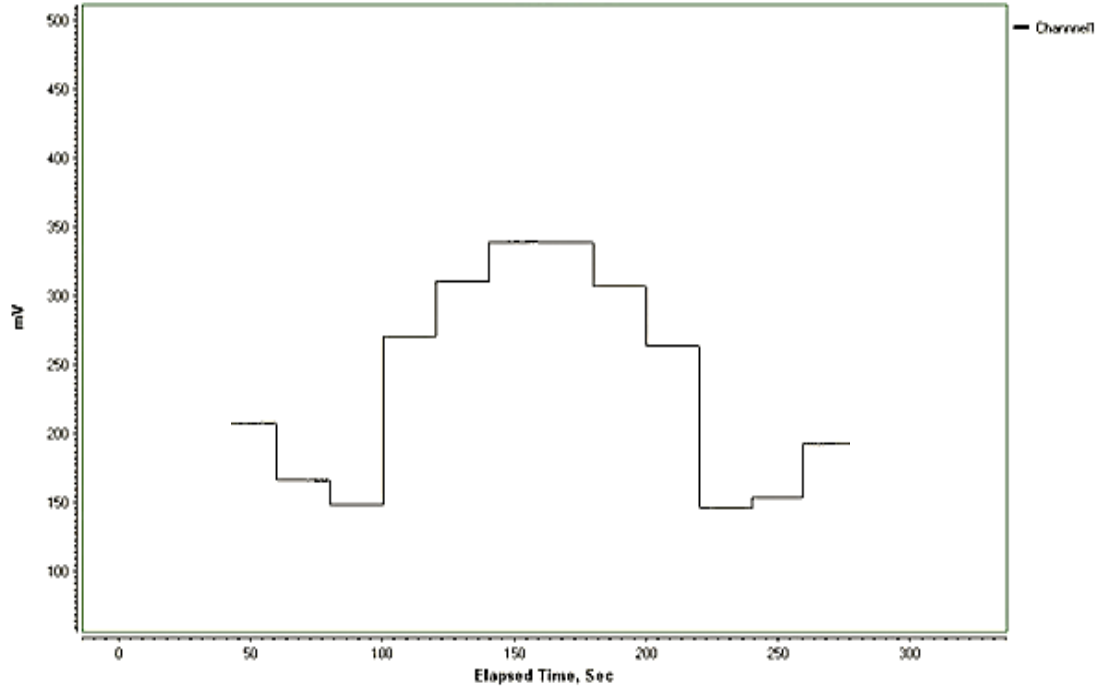
Şekil 3.37 ASA-PMM'nin potansiyometrik cevabı (10 döngü 1.10^{-5} M MM^{+}) (1.10^{-7} - 1.10^{-2} M aspirin)



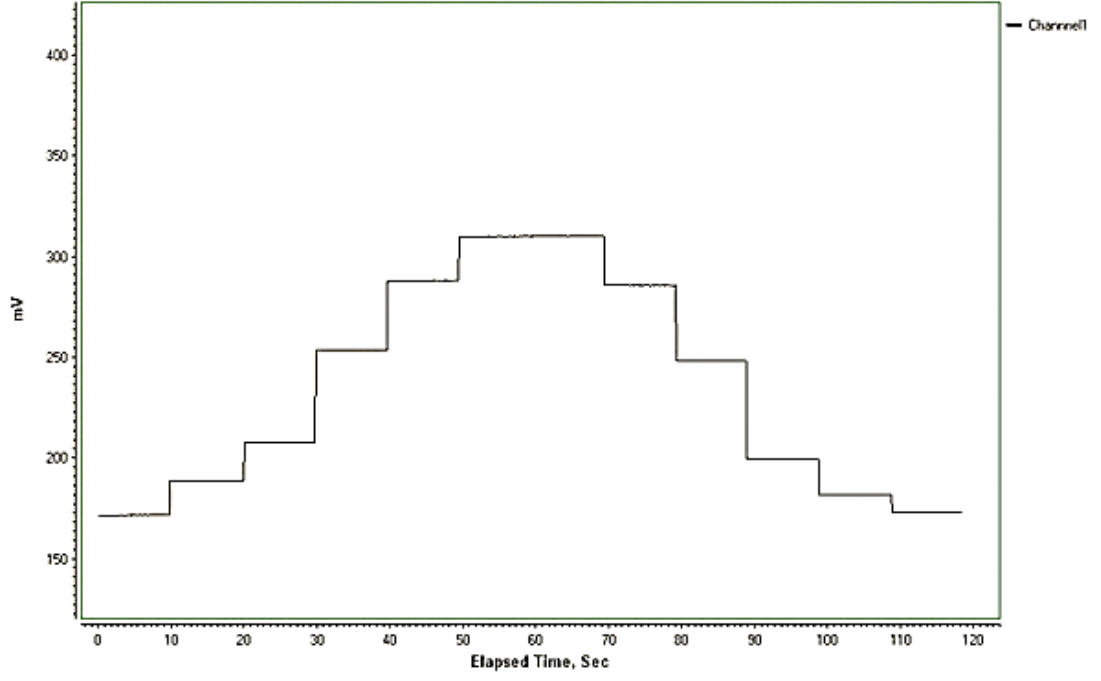
Şekil 3.38 ASA-PMM'nin potansiyometrik cevabı (10 döngü 1.10^{-4} M MM^{+}) (1.10^{-7} - 1.10^{-2} M aspirin)



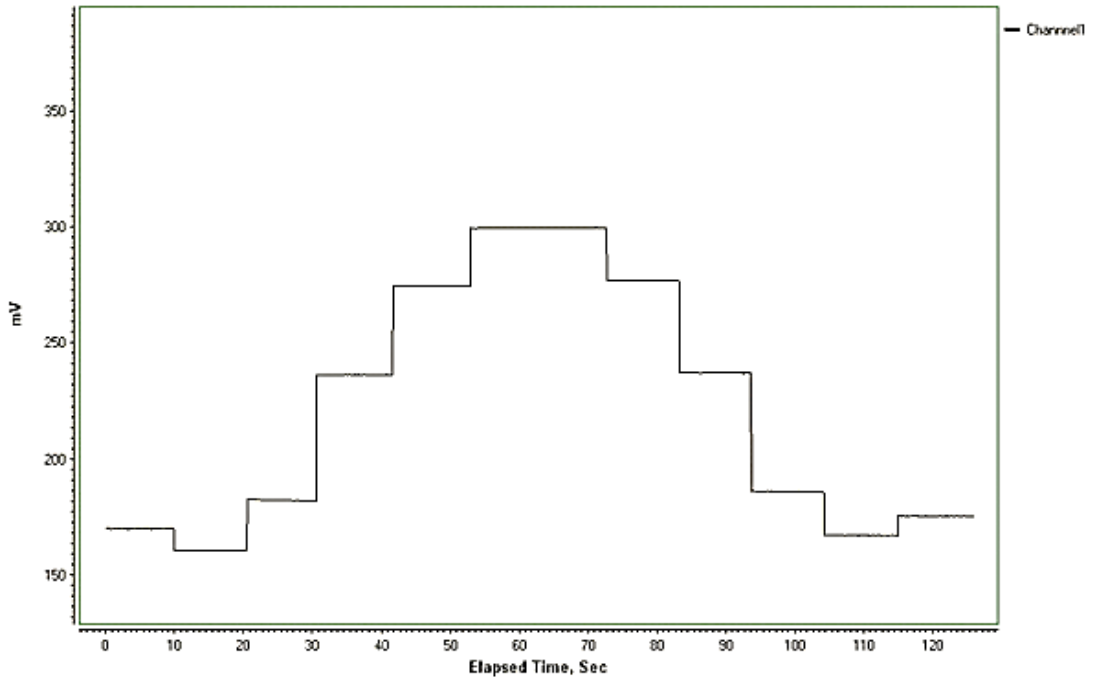
Şekil 3.39 ASA-PMM'nin potansiyometrik cevabı (10 döngü 5.10^{-4} M MM^+) (1.10^{-7} - 1.10^{-2} M aspirin)



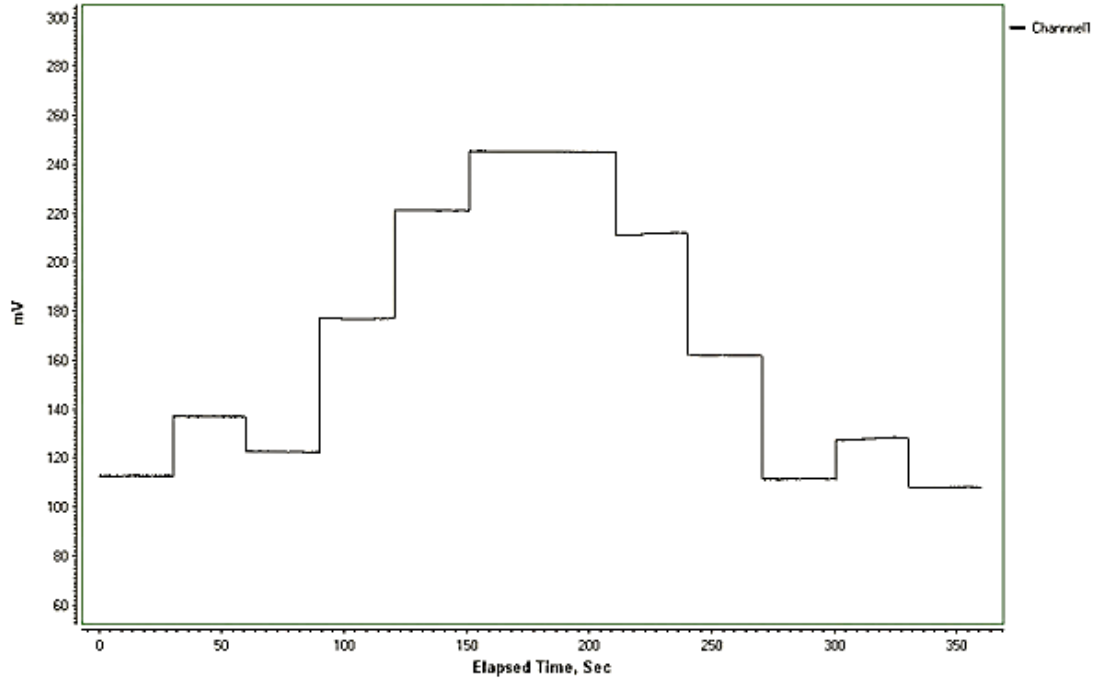
Şekil 3.40 ASA-PMM'nin potansiyometrik cevabı (10 döngü 1.10^{-3} M MM^+) (1.10^{-7} - 1.10^{-2} M aspirin)



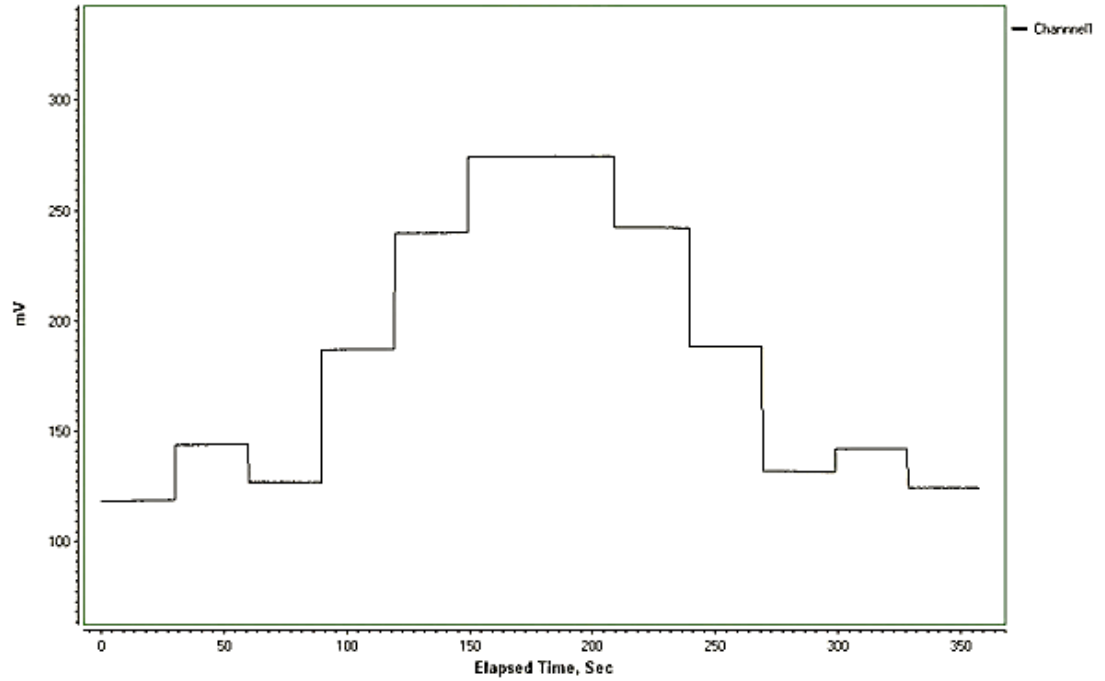
Şekil 3.41 ASA-PMM'nin potansiyometrik cevabı (10 döngü $5 \cdot 10^{-3}$ M MM^+) ($1 \cdot 10^{-7}$ - $1 \cdot 10^{-2}$ M aspirin)



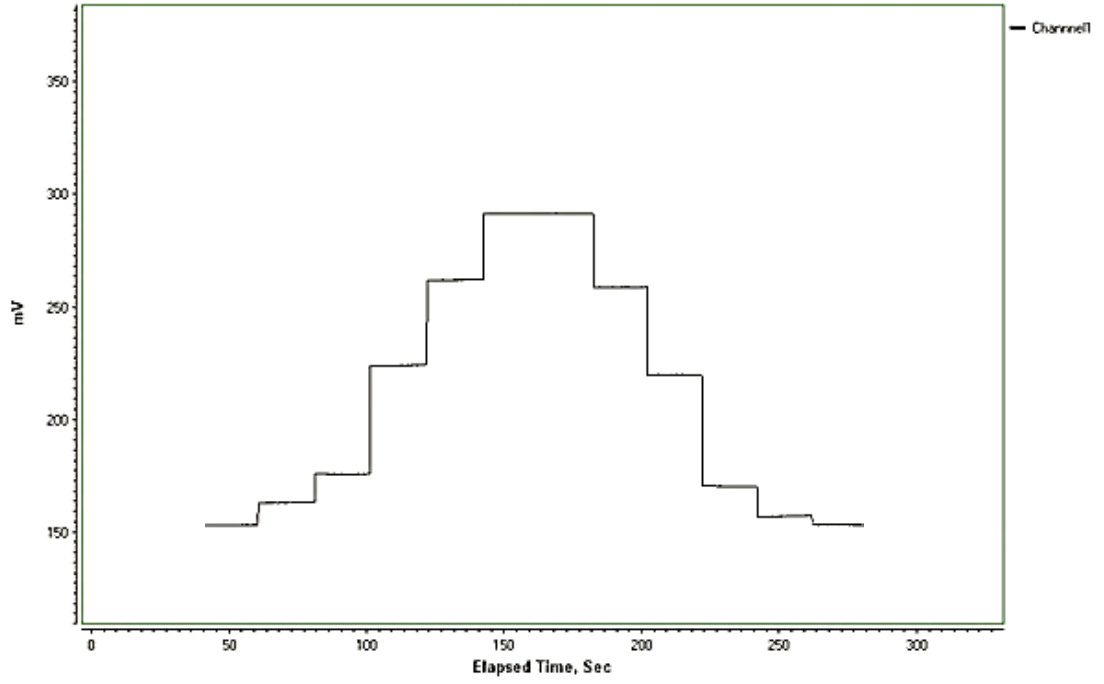
Şekil 3.42 ASA-PMM'nin potansiyometrik cevabı (20 döngü $5 \cdot 10^{-3}$ M MM^+) ($1 \cdot 10^{-7}$ - $1 \cdot 10^{-2}$ M aspirin)



Şekil 3.43 ASA-PMM'nin potansiyometrik cevabı (30 döngü 5.10^{-3} M MM^{+}) (1.10^{-7} - 1.10^{-2} M aspirin)



Şekil 3.44 ASA-PMM'nin potansiyometrik cevabı (40 döngü 5.10^{-3} M MM^{+}) (1.10^{-7} - 1.10^{-2} M aspirin)

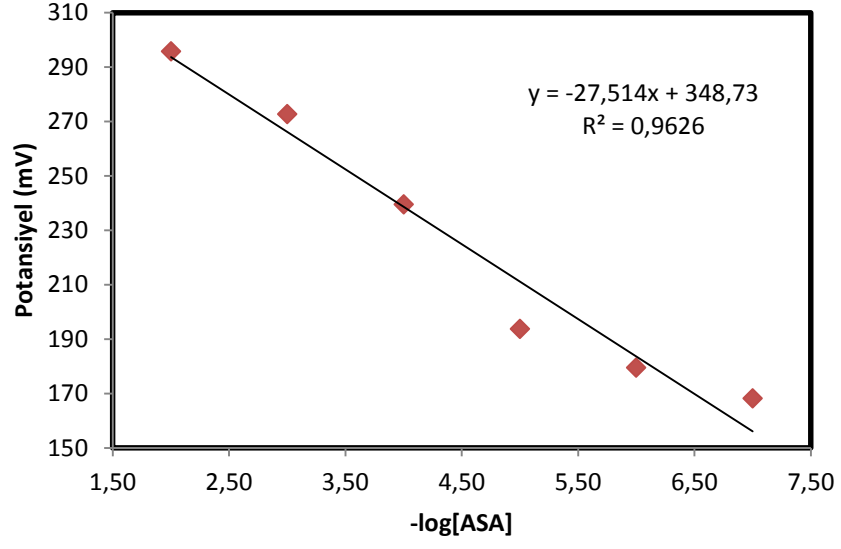


Şekil 3.45 ASA-PMM'nin potansiyometrik cevabı (50 döngü $5 \cdot 10^{-3}$ M MM^+) ($1 \cdot 10^{-7}$ - $1 \cdot 10^{-2}$ M aspirin)

$5 \cdot 10^{-3}$ M MM^+ konsantrasyonunda 100 mV/s tarama hızı, 1,4 V dönüş potansiyelinde 10 döngü ile sentezlenen sensörün ASA konsantrasyonuna karşı potansiyometrik cevap değerleri tablo 3.1'de verilerek Şekil 3.46'da gösterilmiştir.

Tablo 2.1 Sensör potansiyelinin ASA konsantrasyonu ile değişimi

Potansiyel (mV)	$-\log(M)$, mol/L
295,75	2,00
272,75	3,00
239,5	4,00
193,75	5,00
179,5	6,00
168,25	7,00



Şekil 3.46 Sensör potansiyelinin konsantrasyona bağlılığı

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Metilen mavisinin altın elektrot üzerinde fosfat tamponundaki indirgenme davranışı Şekil 3.2'de gösterilmiştir. Metilen mavisi -0,6 ve 0,3 V aralığında dönüşümlü voltamogramında -0,36 V'da bir katodik pik -0,29 V'da bir anodik pik görülmüştür. Literatür bilgileri ışığında -0,36 V'daki katodik pik metilen mavisinin iki elektron ve bir proton alarak indirgenmiş formu olan 10-hidro-fenoksiazine (*leuco*) dönüşümüne ve anodik pikinde bu dönüşümün tersi reaksiyonuna ait olduğu düşünülmektedir. Literatürdeki redoks potansiyelinin kullanılan çözücü ortamı ve pH değerine bağlı olarak farklı olarak değiştiği bilinmesine rağmen Şekil 3.2'de görülen katodik ve anodik piklerin pek çok çalışma ile uyum içerisinde olduğu bulunmuştur (43-48). Şekil 3.2.a ve 3.2.b'de $5 \cdot 10^{-5}$ - $1 \cdot 10^{-4}$ ve $5 \cdot 10^{-4}$ - $1 \cdot 10^{-3}$ molar konsantrasyondaki MM^{+} 'nin en düşük konsantrasyonda anodik/katodik akım oranının bire yakinen artan konsantrasyonla birlikte oranın bozularak yaklaşık 10 kata çıkması yüksek konsantrasyonlarda çalışma elektroduna adsorbe olduğunu göstermektedir (52).

Deneysel çalışmalarda kullanılan ASA'nın yüksek performanslı sıvı kromatografisi ile alınan kromatogramına bakıldığında % 99,822 oranında saflaştırılabildiği anlaşılmıştır. Çalışma potansiyel aralığında ASA'nın dönüşümlü voltamogramı alınmış ve Şekil 3.3'te gösterilmiştir. ASA'nın 718 mV'da bir yükseltgenme piki ve 232 mV'da bir indirgenme piki veren bir yarı-tersinir redoks reaksiyonuna sahip olduğu görülmüştür. Elde edilen pik değerleri literatürdeki ASA'nın elektrooksidasyon çalışmalarıyla uyum içindedir (64, 65).

PMM sentezinde $5 \cdot 10^{-3}$ M metilen mavisinin -0,6 ile +1,4 V aralığında 50 döngülük dönüşümlü voltamogramı Şekil 3.4'te verilmiştir. Bu voltamogramda 0 V'da negatif yönde tarama başlatılmış ve -0,42 V'da monomerik metilen mavisinin indirgenme piki, -0,29 V'da indirgenmiş halde bulunan L-MM'nin yükseltgenme piki görülmüştür. Potansiyel pozitif yönde taranmaya devam edildiğinde +0,90 V'da yeni bir pik oluşumu görülmüştür. Taramaya devam edildiğinde +1,11 V'ta yeni bir pikin yükseldiği görülmektedir. Pozitif sınır potansiyel olan +1,4 V'dan geriye döndüğünde +0,11 V'da bir indirgenme piki elde edilmiştir. Bu pik Şekil 3.5'te görülmemiştir. Bu yeni pik +0,97 V'dan daha pozitif potansiyelerde MM^{+} 'sinin radikal katyonuna dönüşerek dimerleşmesi ile oluşan polimerik ürünlerin indirgenmesine aittir. Taramaya negatif yönde devam edildiğinde -0,49 V ve -0,40 V

civarında monomere ait indirgenme ve yükseltgenme çifti oluşmaktadır. Döngü sayısı artırıldığında +0,96 ve +1,24 V'da iki yükseltgenme piki görülmüş ve +0,5 v'daki pikin negatife kayarak +0,01 V'da merkezlendiği ve karşılık gelen yükseltgenme pikinin +0,20 V'da oldukça yayvan olduğu belirlenmiştir.

Elektropolimerizasyon sırasında çözültide ASA moleküllerinin bulunması MM^+ 'sinden radikal katyon oluşumunu kolaylaştırmış ve yükseltgenme pikini +0,96 V'dan +0,87 V'a çekmiştir. PMM'sinin indirgenmesi daha negatif bir potansiyel olan +0,05 V'a getirmiştir (Şekil 3,4).

Elektropolimerizasyona konsantrasyonun etkisini incelemek için aynı pH, ortam, voltaj penceresi ve tarama hızında 1.10^{-5} , 1.10^{-4} , 1.10^{-3} ve 5.10^{-3} M'lık konsantrasyonlarda alınan dönüşümlü voltamogramlar Şekil 3.8-11'de gösterilmiştir. En düşük konsantrasyonda yapılan elektropolimerizasyonun başarısız olduğu ve dönüşümlü voltamogramın ASA'nın voltamogramı ile aynı olduğu belirlenmiştir (Şekil 3.3). Konsantrasyonun 1.10^{-4} M'a çıkarılmasıyla birlikte elektropolimerizasyonun başladığı belirlenmiştir. Konsantrasyonunun daha fazla artırılmasının dönüşümlü voltamogramları etkilemediği belirlenmiştir (Şekil 3.9-11).

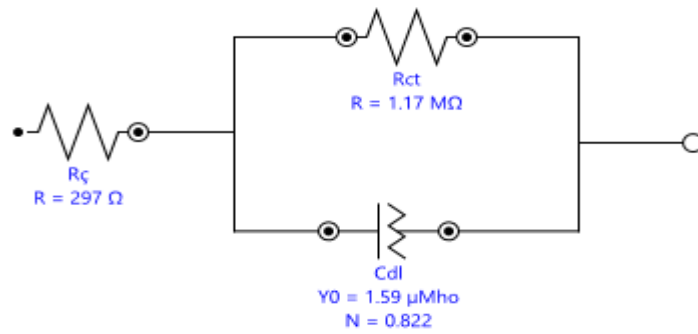
Elektropolimerizasyona tarama hızının etkisi araştırılırken konsantrasyon ve dönüşümlü voltamogramlardaki döngü sayısı sabit tutulmuştur. 5.10^{-3} M ve 15 döngü sayısında tarama hızı 10, 25, 50 ve 100 mV/s olacak şekilde değiştirilmiştir. Tarama hızı artırıldıkça voltamogramlardaki pik akımlarının azaldığı ve MM^+ 'nin radikal katyona dönüşümünün daha pozitif potansiyele kaydığı belirlenmiştir (Şekil 3.16, 18, 20, 22). Bu tarama hızlarında elde edilen aspirin sensörlerinin aspirine duyarlılıkları Şekil 3.17, 19, 21, 23'te gösterilmiştir. En duyarlı elektrodun en yüksek tarama hızında elde edildiği Şekil 3.23'te görülmektedir.

Elektropolimerizasyona voltaj penceresinin etkisini değerlendirmek için 5.10^{-3} M MM^+ 'nin 15 döngülük dönüşümlü voltamogramlarında pozitif potansiyel dönüş noktası olarak 1,1; 1,2; 1,3; 1,4 ve 1,5 V seçilerek voltamogramlar katedilmiştir. Dönüş potansiyeli 1,1 V olduğunda oluşan polimerik yapının indirgenme ve yükseltgenme çifti için ölçülen redoks değerleri -0,20 ve 0,00 V'tur. 1,2 V'tan dönüldüğünde +1,2 V'da radikal katyon oluşumunda yeni bir yükseltgenme piki oluşumu gözlemlenmiş ve polimerin indirgenme potansiyeli -0,20 V'dan 0,00 V'a değişmiştir. 1,3 V'da yapılan deneyde +1,20 V'da yükseltgenme piki tamamen geçilmiş ve polimerin indirgenme piki 0,00 V'dan +0,1 V'a kaymaya devam etmiştir.

1,4 v ve 1,5 V'da dönüş gerçekleştirildiğinde önce 0 V'da merkezlenen pik elde edildiği ve 1,5 V için ikiye yarıldığı belirlenmiştir (Şekil 3.25, 27, 29, 31, 33). Bu değişimler elektropolimerizasyonla elde edilen polimetilen mavisi'nin yapısının ve özelliklerinin dönüş potansiyeline yakından bağımlı olduğunu göstermektedir. Daha yüksek potansiyellerden dönüş polimerik yapının daha fazla oksidasyonuna yol açmaktadır.

Sentezlen PMM filmlerinin karakteristik özelliklerinin film sentezinde kullanılan parametrelere bağımlılığı araştırmak ve potansiyometrik sensör özellikleriyle bu parametreler arasında ilişki olup olmadığını görmek amacıyla farklı şartlarda hazırlanan PMM filmlerinin empedans spektrumları sentezlendikleri tamponda ortamda metilen mavisi monomerleri olmadan alınmıştır.

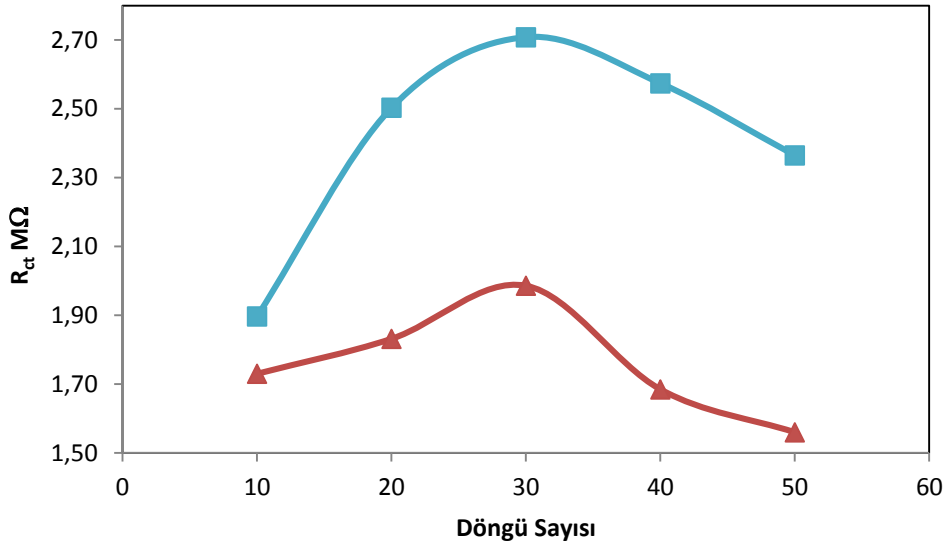
Polimerik filmlerin empedans spektrumlarından karakteristik parametrelerinin eldesi için her bir spektrumun eşdeğer bir devreye ait teorik empedans değerleri ile karşılaştırılması gerekmektedir. Filmlerin analizinde kullanılan devre bir direnç ve bu dirence seri olarak bağlanmış kendi içinde paralel vaziyette bir direnç ve kapasitör çifti ile oluşturulmuştur. Polimerik film yapılarının homojen olmaması nedeniyle devrede kapasitörü temsilen bir sabit faz elementi (CPE) kullanılmıştır. Şekil 4.1'de gösterilmiş devre ile doğrusal olmayan regresyon analizi yapılarak elde edilen sonuçlar tablo ve grafikler halinde verilmiştir. Devrede gösterilen R_c direnci çözelti direncini, R_{ct} filmin yük transfer direncini, C_{dl} polimerik film ile çözelti arayüzeyi arasındaki kapasitansı temsil etmektedir (70).



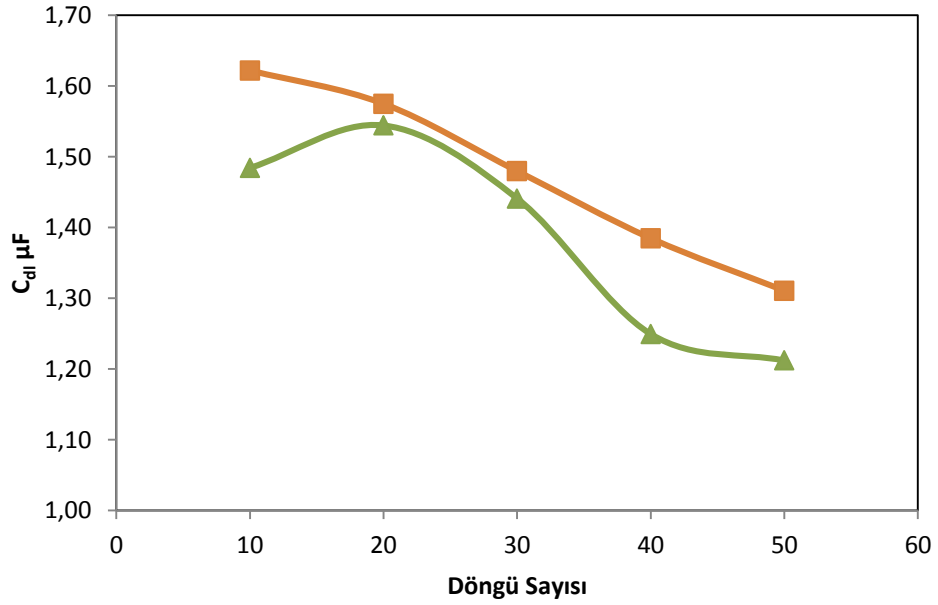
Şekil 4.1 Doğrusal olmayan regresyonda kullanılan eşdeğer devre modeli

ASA'lı ve ASA'sız olarak sentezlenen ve Şekil 3.4-5'te dönüşümlü voltamogramları verilen iletken filmlere ait Şekil 3.6-7'deki empedans

spektrumlarının 10, 20, 30, 40 ve 50 döngüleri için doğrusal-olmayan regresyon yöntemi ile elde edilen devre elemanlarının değerleri Şekil 4.2-3'te gösterilmiştir.

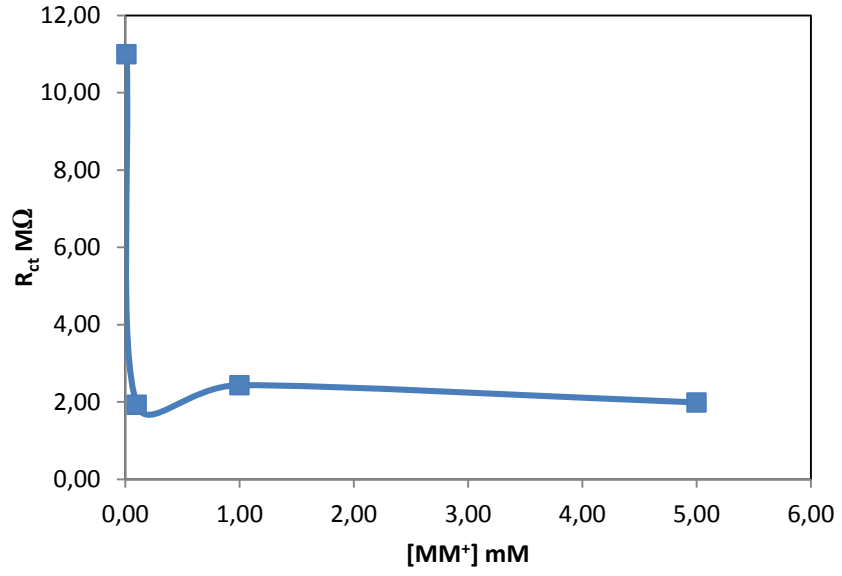


Şekil 4.2 PMM R_{ct} (▲ ASA-PMM, ■ saf)

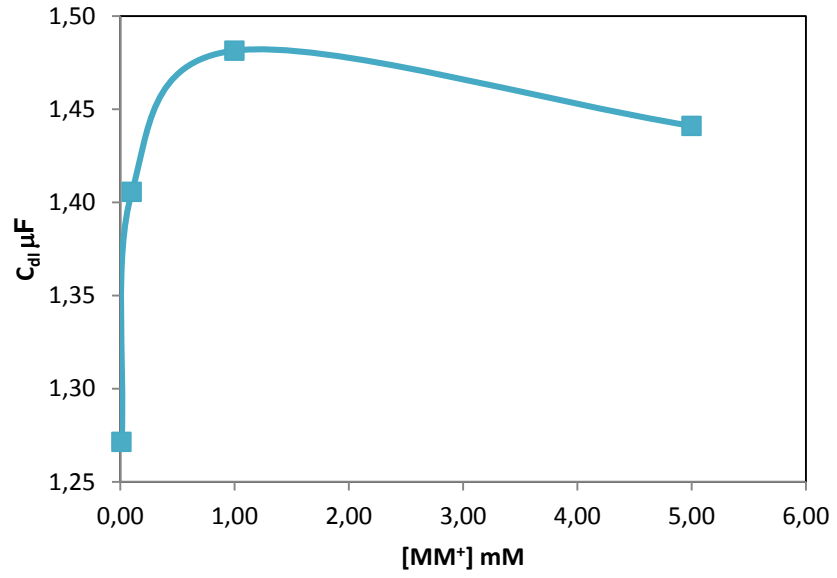


Şekil 4.3 PMM C_{dl} (▲ ASA-PMM, ■ saf)

Farklı konsantrasyonlarda sentezlenen PMM filmlerinin empedans spektrumlarının regresyonuyla elde edilen yük transfer dirençleri ve çift tabaka kapasitansları Şekil 4.4 ve Şekil 4.5'te verilmiştir.

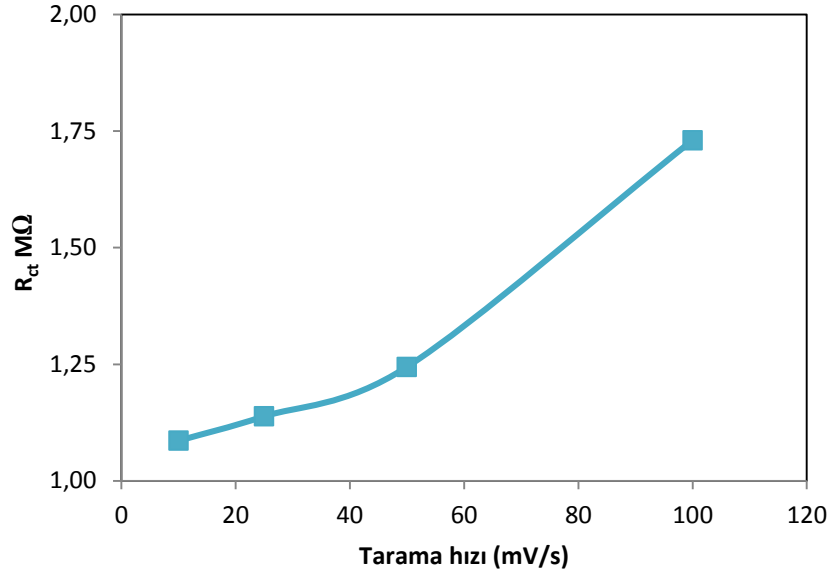


Şekil 4.4 R_{ct}-konsantrasyon ilişkisi (30 döngü)

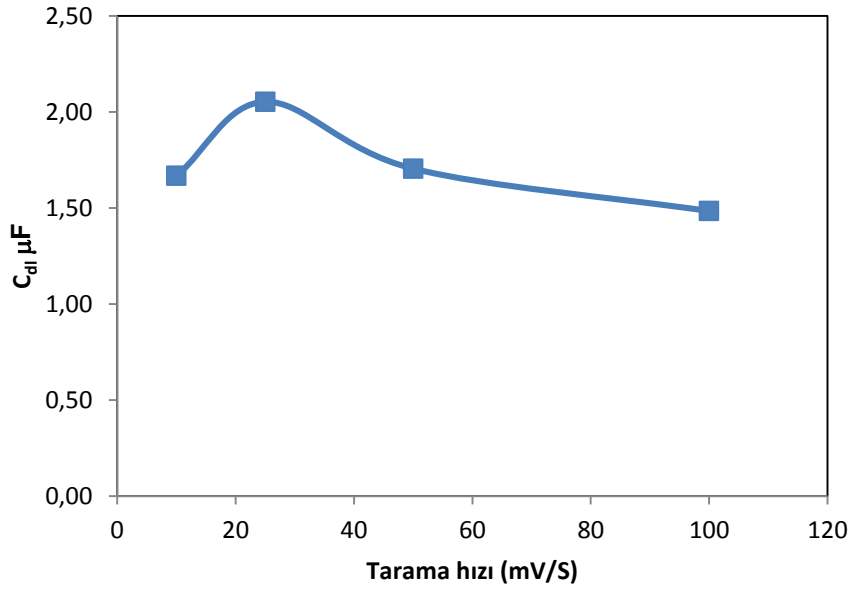


Şekil 4.5 C_{dl}-konsantrasyon ilişkisi (30 döngü)

5.10⁻³ M MM⁺ konsantrasyonunda 10 döngülük sentezlerde farklı tarama hızlarının filmlerin empedans spektrumlarının regresyonuyla elde edilen yük transfer dirençleri ve çift tabaka kapasitansları Şekil 4.6 ve Şekil 4.7'de verilmiştir.

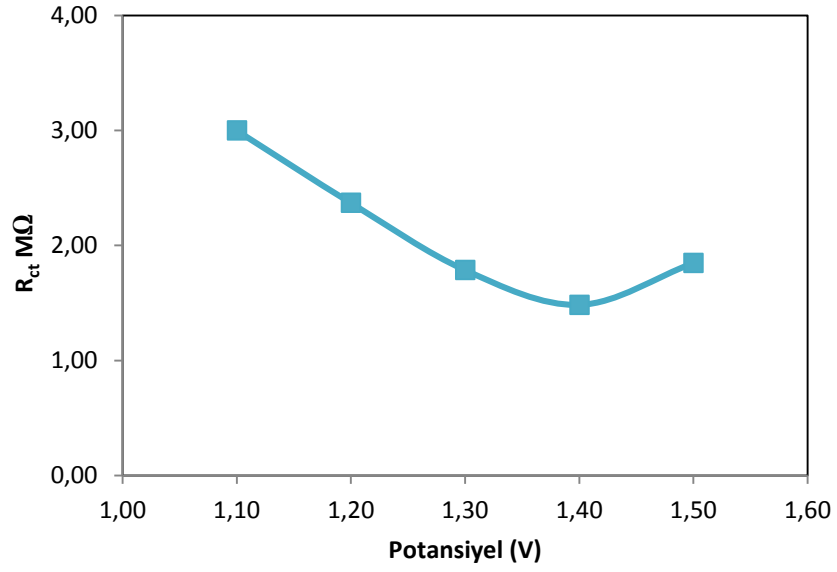


Şekil 4.6 Tarama hızı ile R_{ct} değişimi

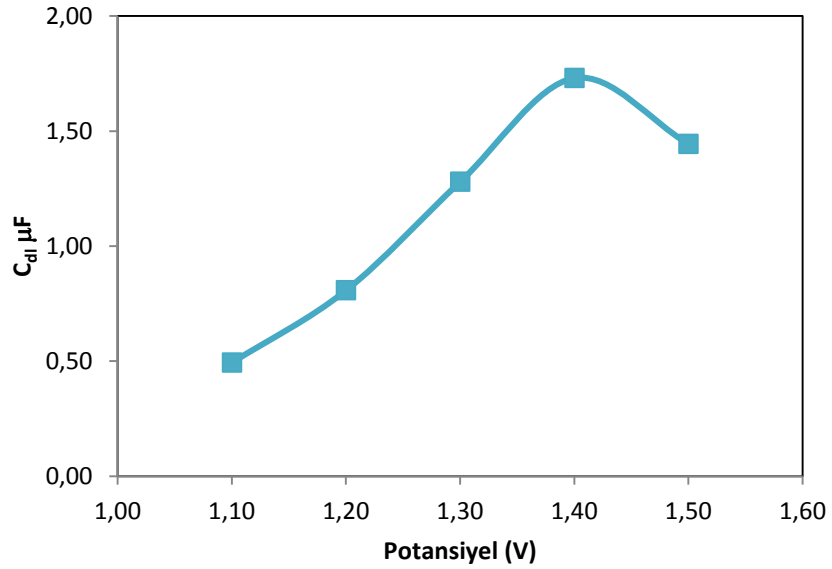


Şekil 4.7 Tarama hızı ile C_{dl} değişimi

Son olarak sentez sırasında uygulanan pozitif dönüş potansiyelinin film karakteristiği üzerine etkisi Şekil 4.8 ve Şekil 4.9’da gösterilmiştir.



Şekil 4.8 Dönüş potansiyeli ile R_{ct} değişimi



Şekil 4.9 Dönüş potansiyeli ile C_{dl} değişimi

ASA'lı ve ASA'sız olarak sentezlenen iletken filmlerin basit devre modeli ile analizi sonucunda elde edilen yük transfer dirençleri (R_{ct}) karşılaştırıldığında ASA'lı filmlerin bütün döngü sayılarında daha düşük olduğu Şekil 4.2'de görülmektedir. Benzer şekilde Şekil 4.3'te çift tabaka kapasitanslarının da düşük olduğu belirlenmiştir. Bu veriler elektrokimyasal PMM sentezi sırasında aspirin moleküllerinin polimerin iç yapısına nüfuz ettiğini ve filmin özelliklerinde belirgin

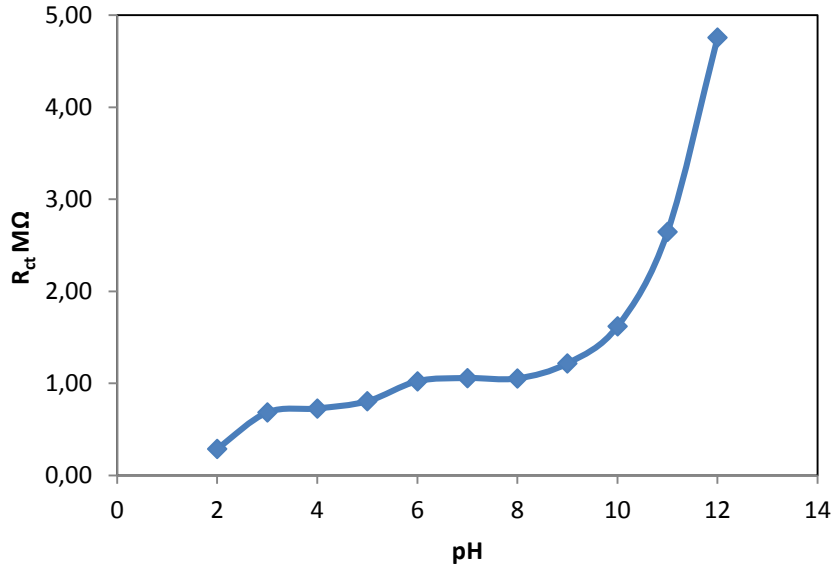
değişimler meydana getirdiğini açıkça ortaya koymaktadır. Şekil 4.4 ve Şekil 4.5'te PMM sentezi için optimum monomer konsantrasyonu belirlemek ve sabit döngü sayısında monomer konsantrasyonunun polimerik filmin özellikleri üzerine etkisi incelendiğinde 1.10^{-5} M monomer konsantrasyonunun polimerik film oluşumu için yetersiz olduğu çift tabaka kapasitansının 1.10^{-3} M konsantrasyona kadar artışında ve direncin bu konsantrasyona kadar azalmasından anlaşılmaktadır. Çift tabaka kapasitansının artışı oluşan polimerik filmin yüzey alanının artması anlamına gelmektedir. Bir maksimumdan geçtikten sonra bu değerdeki azalış yüksek konsantrasyonda PMM sentezinin yüzey morfolojisini değiştirdiğini ve hatta filmin elektrot yüzeyindeki birikme şeklini değiştirerek daha kaba partiküllerden oluşan bir yapı oluşturduğuna işaret etmektedir (71). Bu nedenlerden ötürü film sentezi için optimum monomer konsantrasyonunun 0,1-5 mM arası olması gerektiği sonucuna varılmıştır. Bu bulgu da poliazin türevlerinin sentezinde pekçok çalışmada monomer konsantrasyonu olarak 1 mM'ın tercih edilmesi ile uyum içerisindedir.

Film karakteristiği üzerine tarama hızının etkisi Şekil 4.6 ve Şekil 4.7'de verilmiştir. 5 mM ve 10 döngü ile hazırlanan PMM filminin tarama hızı arttırıldığında yük transfer direncinin arttığı buna karşılık çift tabaka kapasitansının 25 mV/s tarama hızında en yüksek değere ulaşarak daha yüksek tarama hızlarında azaldığı belirlenmiştir. Bu değişimler dikkate alındığında film hazırlanmasında kullanılması gereken optimum tarama hızının 25 mV/s olması gerektiği düşünülebilir. Ancak 10, 25, 50 ve 100 mV/s tarama hızlarında sentezlenen filmlerin aspirin çözeltilerindeki potansiyometrik davranışları sırasıyla Şekil 3.17, 19, 21 ve 23'te verilmişti. Potansiyometrik cevapların konsantrasyona karşı doğrusallığı karşılaştırıldığında en iyi cevabın 100 mV/s tarama hızında alınmasından dolayı optimum koşullarda bu tarama hızının tercih edilmesine neden olmuştur.

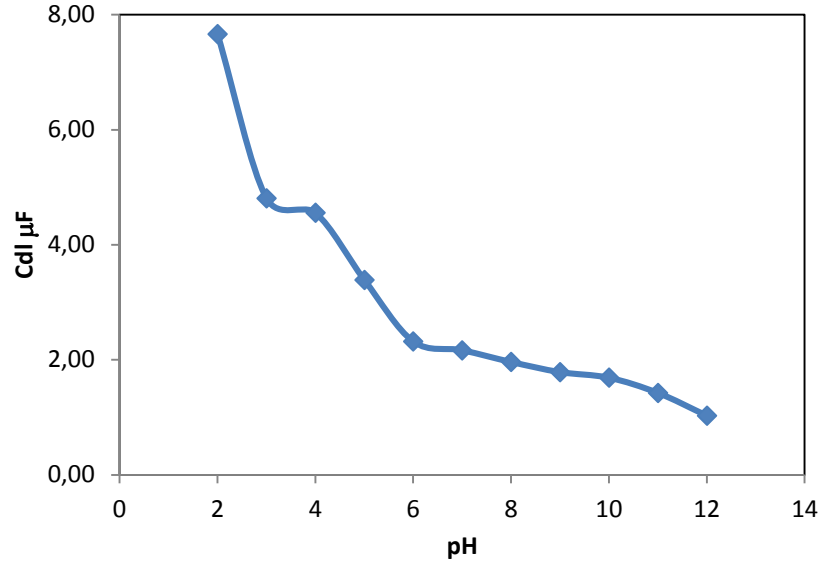
Radikalik monomer katyonunun oluşumuna yol açan 0,87 V ve üzerindeki pozitif potansiyelin polimerik filmin yapısına ve aspirin sensörü olarak kullanımı üzerindeki etkisini değerlendirmek amacıyla yapılan pozitif dönüş potansiyeli değişimi sonuçları Şekil 4.8 ve Şekil 4.9'da gösterilmiştir. PMM sentezi için optimum dönüş potansiyeli belirlemek amacıyla 1,1, 1,2, 1,3, 1,4 ve 1,5 V dönüş potansiyelleri belirlenerek uygulanmıştır. Kullanılan dönüş potansiyellerinde yük transfer direnci (R_{ct}) ve kapasitans (C_{dl}) değerlerinin değişimi belirgin olarak gözlemlenmiştir. R_{ct} değişimi azalan bir eğilim ile 1,4 V'ta minimum, C_{dl} değişimi ise dirence karşı artış

eğiliminde 1,4 V'ta maksimum vermiştir. Aspirin sensörü olarak kullanılacak olan PMM'nin hassas ölçümlerde iyi sonuç verebilmesi için iletkenliğinin yüksek olması gerekmektedir. 1,4 V'ta elde edilen PMM'nin direnci 1,1 V elde edileninkinden yarı yarıya daha düşük ve kapasitansı yaklaşık üç katına denk olduğu görülmektedir. İletkenliğin ve yüzey alanının büyük olması arzu edildiğinden 1,4 V optimum dönüş potansiyeli olarak belirlenmiştir.

ASA'sız olarak 5.10^{-3} M MM^+ ile 20 döngü ile pH 8,1 fosfat tamponu ortamında sentezlenen elektrot filminin pH'a bağlı olarak iletkenliğindeki değişimi tespit etmek için pH 2–12 aralığında empedans spektrumları alınmıştır (Şekil 3.36). R_{ct} ve C_{dl} 'nin pH ile değişimleri sırasıyla Şekil 4.10 ve Şekil 4.11'de verilmiştir. Şekil 4.10'da yük transfer direncinin (R_{ct}) pH artışı ile artış göstermesi filmin iletkenliğinin pH artışı ile belirgin bir şekilde azaldığını göstermektedir. Şekil 4.11'de gösterilen kapasitans değerinin (C_{dl}) pH ile azalması film kapasitansının proton konsantrasyonuna bağlı olarak değiştiğini göstermektedir. Bu veriler iletkenlik mekanizmasında proton konsantrasyonunun önemli bir katkısının olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.10 pH ile R_{ct} değişimi



Şekil 4.11 pH ile C_{dl} değişimi

Farklı koşullarda hazırlanmış ASA-PMM elektrotlarının saf sudaki ASA konsantrasyonlarına karşı duyarlılıkları ölçülerek Şekil 3.37-45'te gösterilmiştir. Bu grafikler incelendiğinde $5 \cdot 10^{-3}$ M monomer konsantrasyonunda, 100 mV/s tarama hızı, 1,4 V dönüş potansiyelinde ve 10 döngü ile sentezlenen ASA-PMM'nin aspirine karşı en geniş konsantrasyon aralığında 10 katlık konsantrasyon artışlarına en düzenli cevabı verdiği belirlenmiştir (Şekil 3.41). $1 \cdot 10^{-7}$ - $1 \cdot 10^{-2}$ M aralığında logaritmik konsantrasyona karşı ölçülen potansiyel değerleri doğrusal olarak değiştiğinden regresyon analizi sonucunda R^2 değeri 0,9626 olan doğru için -27,514 mV'luk eğim değeri bulunmuştur.

Bu değişimler ışığında

- 1) ASA-PMM elektrodun saf su ortamında aspirin konsantrasyonuna bağlı olarak potansiyometrik tayinlerde 150 mV'luk potansiyel değişimi meydana getirebildiği ve aspirine duyarlı bir elektrot yapılabildiği anlaşılmıştır.
- 2) Moleküler baskılama yapılmamış PMM elektrodun ASA konsantrasyonuna karşı herhangi bir cevap oluşturmadığı belirlenmiştir.
- 3) ASA-PMM elektrodun PMM elektroda göre özelliklerinin farklı olduğu empedans spektrumu ölçümlerinden elde edilen verilerle ortaya konulmuştur.

KAYNAKLAR

1. Horowitz, G. 1998. Organic field-effect transistors, *Advanced Materials* 10 365-377.
2. Kim, S. R., Choi, S. A., Kim, J. D., Kim, K. J., Lee, C. & Rhee, S. B. 1995. Preparation of Polythiophene LB films and their gas sensitivities by the quartz crystal microbalance, *Synth. Met.* 71 2027-2028.
3. Chan, H. S. O., Toh, C. S. & Gan, L. M.. 1995. Use of Polythiophene and Poly(thiophene-3 acetic acid) as charge-selective films for amperometric flow-cell detectors, *J. Mater. Chem.* 5 631-637.
4. Ma, D., Aguiar, M., Freire, J. A. & Hummelgen, I. A. 2000. Organic reversible switching devices for memory applications. *Adv. Mater.* 12 1063-1066.
5. Mushrush, M., Facchetti, A., Lefenfeld, M., Katz, H. E. & Marks, T. J. 2003. Easily processable phenylene-thiophene-based organic field-effect transistors and solution-fabricated nonvolatile transistor memory elements, *J. Am. Chem. Soc.* 125 9414-9423.
6. Meruvia, S., Freire, J. A., Hummelgen, I. A., Gruber, J. & Graeff, C. F. O. 2007. Magnetic field release of trapped charges in poly(fluorenylenevinylene)s, *Org. Elect.*, 8 695-701.
7. Barta, P., Santra, J. & Zagorska, M. 1998. Efficient electroluminescence in regioregular polyalkylthiophene light-emitting diodes, *Synth. Metals* 94 119.
8. Liu, Y., Xu, Y. & Zhu, D. 2001. Synthesis and characterization of Poly(3-alkylthiophene)s for light-emitting diodes, *Macromol. Chem. And Phys.* 202 1010.

9. Boehme, J. L., Mudigonda, D. S. K. & Ferraris, J. P. 2001. Electrochromic properties of laminate devices fabricated from Polyaniline, Poly(ethylenedioxythiophene) and Poly(N-methylpyrrole), *Chem. Mater.* 13 4469.
10. Schwendeman, I., Hickman, R., Sonmez, G., Schottland, P., Zong, K., Welsh, D. M. & Reynolds, J. R. 2002. Enhanced contrast dual polymer electrochromic devices, *Chem. Mater.* 14 3118.
11. Szarvasy, E. C. 1900. *J. Chem. Soc.*, 77 20.
12. Rembold, E. A. 1947. Ph.D. Thesis, Ohio State University 45 3551.
13. Shirakawa, H, Louis, E. J., MacDiarmid, A. G., Chiang, C. K., Heeger, A. J. 1977. Synthesis of electrically conducting organic polymers: Halogen derivatives of polyacetylene, (CH) x. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* (16): 578.
14. Dall'Olio, A., Dascola, Y., Varacca, V. Bocchi, V. 1968. *Comptes Rendus. C* 267- 433.
15. Diaz, A. F., Kanazawa, K. K., Gardini, G. P.. 1979. *J. Chem. Soc. Chem. Commun* 635-2110.
16. Sığircık, G. 2011. İyonik Sıvıda Poliselenofen, Politiyofen Sentezi ve Karakterizasyonu. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, pp. 83, Adana.
17. Zeybek, B. 2010. Bazı İletken Polimerlerin Elektrokimyasal Sentezi ve Uygulamaları. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, pp. 188, Ankara.

18. Aydın, Z. 2007. İletken Poli(Etilen Teraftalat)/Polipirol Kompozit Liflerinin Kimyasal Polimerizasyonla Hazırlanması ve Karakterizasyonu. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, pp. 136, Ankara.
19. Sarı, B., 1998. Anilin ve Türevlerinin Elektrokimyasal Polimerleşmesi, Bazı Kompozitlerin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, pp. 12 Ankara.
20. Fahlman, M., Salaneck, W. R., 2002. Surfaces And Interfaces in Polymer-Based Electronics, *Surface Science* (500): 904-922.
21. Wang, J. 2000. *Analytical Electrochemistry*, (2nd ed., 105), Wiley-VCH, New York
22. Lu, W. K., Basak, S. and Elsenbaumer, R.L. 1998. Corrosion inhibition of metals by conductive polymers. Handbook of conducting polymers, Skotheim, T.A., Elsenbaumer, R.L. and Reynolds, J.R. (Eds). Marcel Dekker Inc., 2.nd edition, pp. 885-889, New York.
23. Wang, J. 2006. *Analytical Electrochemistry*. John Wiley&Sons Inc., 3.rd edition, pp. 58- 60, New Jersey.
24. Baytak A.K. 2009. “ Elektrokimyasal sensörlerin analitik uygulamaları” Harran Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Şanlıurfa.
25. Murray, R.W. 1984. *Molecular design of electrode surfaces*, Electroanalytical Chemistry, Marcel Dekker, vol.13, s.192-368, New York.
26. Alva, S. and Phadle, R.S. 1994. Conducting polymers in the fabrication of effect biosensors. *Ind. J. Chem.* 33(A): 561-564.
27. Rasooly, A. 2005. Biosensor technologies. *Methods* 37(1):1-3.

- 28.** Bhunia, A. K. 2008. Biosensors and bio-based methods for the separation and detection of foodborne pathogens. *Adv Food Nutr Res* (54): 1-44.
- 29.** Jennifer, Q. 1998. Biosensors: microelectronics marries biology. *The Industrial Physicist*. 11-14.
- 30.** Lazcka, O. Del Campo, F.J. Munoz, F.X. 2007. Pathogen detection: a perspective of traditional methods and biosensors. *Biosens Bioelectron* 22(7):1205-1217.
- 31.** Chambers, J.P., Arulanandam, B.P., Matta L.L., Weis A., Valdes J.J.. 2008. Biosensor recognition elements. *Curr Issues Mol Biol* 10(1-2): 1- 12.
- 32.** Komiyama M., Takeuchi, T., Mukawa, T., Asanuma, H. 2003. Molecular imprinting: from fundamentals to applications. Wiley, Weinheim.
- 33.** Hepel, M., Janusz W., 2000. Study of Leuco-Methylene Blue Film Growth and Its Reoxidation on Sulphur-Modified Au-EQCN Electrode. *Electrochimica Acta* 45 3785-3799.
- 34.** Ganesan, V., Ramaraj, R., 2000. In Situ Spectroelectrochemical Studies of Phenothiazine Dyes at Clay Coated Electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 490 54-61.
- 35.** Kalyoncu, E., Alanyalı, M.. 2011. Chronoamperometric and morphological investigation of nucleation and growth mechanism of poly(azure A) thin films. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 660 133-139.
- 36.** Inzelt, G.. 2008. *Conducting Polymers*. Springer, Germany.
- 37.** Xiao, X., Zhou, B., Tan, L., Tang, H., Zhang, Y., Xie, Q., Yao, S.. 2011. Poly(methylene blue) doped silica nanocomposites with crosslinked cage structure: Electropolymerization, characterization and catalytic activity for reduction of dissolved oxygen. *Electrochimica Acta* 56 10055-10063.

- 38.** Kontrec, J., Svetlicic, V.. 1997. The Redox Change and Phase Transformation in Monolayer Films of Phenothiazines. *Electrochimica Acta* 43 589-598.
- 39.** Naoki, M., Jose, H. S., Akiko, T., Kenji, K.. 2003. In situ observation of absorption spectra and adsorbed species of methylene blue on indium-tin-oxide electrode by slab optical waveguide spectroscopy. *Thin Solid Films* 445 313-316.
- 40.** Silber, A., Hampp, N., Schuhmann, W.. 1995. Poly(Methylene Blue)-Modified Thick-Film Gold Electrodes for The Electrocatalytic Oxidation of NADH and Their Application in Glucose Biosensors. *Biosensors & Bioelectronics* 11 215-223.
- 41.** Yogeswaran, U., Chen, S.. 2007. Multi-walled Carbon Nanotubes with Poly(Methylene blue) Composite Film for the Enhancement and Separation of Electroanalytical Responses of Catecholamine and Ascorbic Acid. *Sensors and Actuators B* (130): 739-749.
- 42.** Komura, T., Niu, G.Y., Yamaguchi, T., Asano, M., Matsuda, A.. 2004. Coupled Electron-Proton Transport in Electropolymerized Methylene Blue and the Influences of Its Protonation Level on the Dinucleotide. *Electroanalysis* 16 No:21.
- 43.** Karyakin, A.A., Strakhova, A.K., Karyakina, E.E., Varfolomeyev, S.D., Yatsimirsky, A.K.. 1993. The Electrochemical Polymerization of Methylene Blue and Bioelectrochemical Activity of the Resulting Film. *Synthetic Metals* 60 289-292.
- 44.** Karyakin, A.A., Karyakina, E.E., Schuhmann, W., Schmidt, H.-L. & Varfolomeyev, S.D. 1994. New Amperometric Dehydrogenase Electrodes Based on Electrocatalytic NADH-Oxidation at Poly(Methylene Blue)-modified Electrodes. *Electroanalysis* 6 821-829.
- 45.** Baultreay, J.M., Arvher M.D.. 1983. Dye- Modified Electrodes for Photogalvanic Cells. *Electrochimica Acta* 28 1515-1522.

- 46.** Creager, S.E., Marks, G.T., Aikens, D.A., Richtol, H.H.. 1983. Linear Sweep Voltammetry of Adsorbed Neutral Red. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 152 197-209.
- 47.** Hutchinson, K., Ronald, E. Hester, W. John Albery, Hillman, A. R.. 1984. Raman Spectroscopic Studies of a Thionine-modified Electrode. *Journal of the Chemical Society* 80 2053-2071.
- 48.** Daniela, D., Schlereth, A., Karyakin, A.. 1995. Electropolymerization of Phenothiazine, Phenoxiazine and Phenazine Derivatives: Characterization of the Polymers by UV-visible Difference Spectroelectrochemistry of the Fourier Transform IR Spectroscopy. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 395 221-232.
- 49.** Zhou, Y. et al. 2010. Construction of Hybrid Nanocomposites Containing Pt Nanoparticles and Poly(3-methylthiophene) Nanorods at a Glassy Carbon Electrode: Characterization, Electrochemistry and Electrocatalysis. *Electrochimica Acta* 55 5905-5910.
- 50.** Komura, T. G., Niu, Y., Yamaguchi, T., Asano, M., Matsuda, A.. 2004. Coupled Electron-Proton Transport in Electropolymerized Methylene Blue and the Influences of Its Protonation Level on the Rate of Electron Exchange with β -Nicotinamide Adenine Dinucleotide. *Electroanalysis* 16 1791-1800.
- 51.** Kertesz, V., Bacskai, J., Inzelt, G.. 1995. Monitoring of Formation and Redox Transformations of Poly(Methylene Blue) Films Using an Electrochemical Quartz Crystal Microbalance. *Electrochimica Acta* 41 2877-2881.
- 52.** Liu, J., Mu S.. 1999. The Electrochemical Polymerization of Methylene Blue and Properties of Polymethylene Blue. *Synthetic Metals* 107 159-165.
- 53.** Nicolai, Silvia Helena de A., Rodrigues, Paulo R.P., Agostinho, Silvia M.L. Rubim, Joel C. 2002. Electrochemical and Spectroelectrochemical (SERS) Studies

of the Reduction of Methylene Blue on a Silver Electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 527 103-111.

54. Ortiz, P.I., Pfaffen, V., Cordoba de Torresi, S.I., Torresi, R.M.. 2009. On the pH Dependence of Electroactivity of Poly(methylene blue) Films. *Electrochimica Acta* 55 1766-1771.

55. Yogeswaran, U., Chen S.. 2007. Separation and Concentration effect of f-MWCNTs on Electrocatalytic Responses of Ascorbic Acid, Dopamine and Uric Acid at f-MWCNTs Incorporated with Poly (neutral red) Composite Films. *Electrochimica Acta* 52 5985-5996.

56. Li, J., Zhao, J., Wei, X.. 2009. A Sensitive and Selective Sensor for Dopamine Determination Based on a Molecularly Imprinted Electropolymer of o-aminophenol. *Sensors and Actuators B* (140): 663-669.

57. Drew, J.E., Arthur, J.R., Farquharson, A.J., Russell, W.R., Morrice, P.C., Duthie, G.G.. 2005. Salicylic acid modulates oxidative stress and glutathione peroxidase activity in the rat colon. *Biochem Pharmacol* 70 (6): 888-93.

58. Weissmann, G.. 1991. Aspirin. *Sci Am* 264 (1): 84- 90.

59. Jeffrey, D.. 2004. Aspirin. Palimpsest book production, polmont, stirlinshire printed. Great Britain by Clays Ltd.

60. Chan, A.T., Ogino, S., Fuchs, C.S.. 2009. Aspirin use and survival after diagnosis of colorectal cancer. *JAMA* 302 (6): 649-58.

61. Holmes, MD., Chen, W.Y., Li, L., Hertzmark, E., Spiegelman, D., Hankinson, S.E.. 2010. Aspirin intake and survival after breast cancer. *J Clin Oncol* 28 (9): 1467-72.

- 62.** Kune, G.A., Kune, S., Watson, L.F.. 2007. Colorectal cancer risk, chronic illnesses, operations and medications: case control results from the Melbourne Colorectal Cancer Study. 1988. *Int J Epidemiol* 36 (5): 951-7.
- 63.** Wudarska, E., Chrzescijanska, E., Kusmierk, E., Rynkowski, J.. 2013. Voltammetric studies of acetylsalicylic acid electrooxidation at platinum electrode. *Electrochimica Acta* (93): 189– 194.
- 64.** Chrzescijanska, E., Wudarska, E., Kusmierk, E., Rynkowski J.. 2014. Study of acetylsalicylic acid electroreduction behavior at platinum electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry* (713): 17–21.
- 65.** Supalkova, V., Petrek, J., Have,l L., Krizkova, S., Petrlova, J., Adam, V., Potesil, D., Babula, P., Beklova, M., Horna, A. ve Kizek, R.. 2006. Electrochemical Sensors for Detection of Acetylsalicylic Acid. *Sensors* (6): 1483-1497.
- 66.** Sartori, E. R., Medeiros, R. A., Rocha-Filho, R. C. and Fatibello-Filho, O.. 2009. Square-Wave Voltammetric Determination of Acetylsalicylic Acid in Pharmaceutical Formulations using a Boron-Doped Diamond Electrode without the Need of Previous Alkaline Hydrolysis Step. *J. Braz. Chem. Soc.* 20 (2): 360-366.
- 67.** Lu, T., Tsai, Y.. 2010. Electrocatalytic oxidation of acetylsalicylic acid at multiwalled carbon nanotube-alumina-coated silica nanocomposite modified glassy carbon electrodes. *Sensors and Actuators B* (148): 590–594.
- 68.** Wang, Z., Li H., Chen, J., Xue, Z., Wu, B., Lu X.. 2011. Acetylsalicylic acid electrochemical sensor based on PATP–AuNPs modified molecularly imprinted polymer film. *Talanta* (85): 1672–1679.
- 69.** Faria, E. O., Junior, A., Souto, D. E. P., Leite, F. R. F., Damos, F, Luz, R., Santos, A, Franco, D., Santos, W.. 2012. Simultaneous Determination of Caffeine and Acetylsalicylic Acid in Pharmaceutical Formulations Using a Boron-Doped

Diamond Film Electrode by Differential Pulse Voltammetry. *Electroanalysis* 24 (5): 1141 – 1146.

70. Barsan, M. M., Pinto, E. M., Brett, C. M.A.. 2008. Electrosynthesis and electrochemical characterisation of phenazine polymers for application in biosensors, *Electrochimica Acta* (53): 3973–3982.

71. Dağcı, K., Alanyalıoğlu, M. 2011. Surface-Confined Electropolymerization of Methylene Blue on Gold Electrodes, *Electroanalysis* 23 (3): 777 – 783.

5. ÖZGEÇMİŞ

1982 Yılında Iğdır'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Tuzluca Atatürk İlköğretim okulunda tamamladı. Lise öğrenimini 2000 yılında Iğdır Tuzluca 100. Yıl Lisesinde tamamladı. 2003 yılında girdiği Abant İzzet Baysal Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nden 2009 yılında mezun oldu. 2013 yılında Giresun Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek-Lisans programında öğrenimine başladı.