



T.C.
OSMANIYE KORKUT ATA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Erdem TEKEREK

**DOPAMİN TAYİNİ İÇİN MODİFİYE YÜZEY
TASARIMI VE ELEKTROKİMYASAL SENSÖR
OLARAK İNCELENMESİ**

KİMYA ANABİLİM DALI

OSMANIYE – 2016

**TC
OSMANIYE KORKUT ATA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**DOPAMİN TAYİNİ İÇİN MODİFİYE YÜZEY
TASARIMI VE ELEKTROKİMYASAL SENSÖR
OLARAK İNCELENMESİ**

Erdem TEKEREK

**KİMYA
ANABİLİM DALI**

**OSMANIYE
EYLÜL-2016**

TEZ ONAYI

DOPAMİN TAYİNİ İÇİN MODİFİYE YÜZEY TASARIMI VE ELEKTROKİMYASAL SENSÖR OLARAK İNCELENMESİ

Erdem TEKEREK tarafından Doç. Dr. Hülya KELEŞ danışmanlığında Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya** Anabilim Dalı'nda hazırlanan bu çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından oy birliği/çokluğu ile **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Doç.Dr.Hülya KELEŞ
Kimya Anabilim Dalı, OKÜ

.....

Üye: Prof. Dr. A. Ali GÜRTEN
Kimya Anabilim Dalı, OKÜ

.....

Üye: Doç.Dr. Meltem KAHYA DÜDÜKCÜ
Kimya Anabilim Dalı, MEÜ

.....

Yukarıdaki jüri kararı Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../..... tarih ve /..... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. A. Ali GÜRTEN
Enstitü Müdürü, **Fen Bilimleri Enstitüsü**

.....

Bu Çalışma OKÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.

Proje No: OKÜBAP-2015-PT3-008

Bu tezde kullanılan özgün bilgiler, şekil, çizelge ve fotoğraflardan kaynak göstermeden alıntı yapmak 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu hükümlerine tabidir.

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, bu çalışma sonucunda elde edilmeyen her türlü bilgi ve ifade için ilgili kaynağa eksiksiz atf yapıldığını ve bu tezin Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlandığını bildiririm.

Erdem TEKEREK

ÖZET

DOPAMİN TAYİNİ İÇİN MODİFİYE YÜZEY TASARIMI VE ELEKTROKİMYASAL SENSÖR OLARAK İNCELENMESİ

Erdem TEKEREK
Yüksek Lisans, Kimya Anabilim Dalı
Danışman: Doç. Dr. Hülya KELEŞ

Eylül 2016, 73 sayfa

Bu tez çalışmasında, 2-amino-3-pikolin monomeri (A3P) ile aynı grubu bulunduran paladyum kompleksinin (PdAP), camısı karbon (GC) elektrot üzerinde dönüşümlü voltametri (CV) tekniği ile elektrokimyasal polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Yüzey modifikasyonu 0,1 M LiClO₄ ve ilgili monomeri içeren asetonitril çözeltisi içerisinde gerçekleştirilmiştir. Modifiye edilen camısı karbon yüzeylerin (GC/pA3P ve GC/pPdAP) karakterizasyonu spektroskopik, mikroskopik ve elektrokimyasal yöntemlerle yapılmıştır. Modifiye yüzeyler dopaminin (DA) elektrokimyasal olarak tayininde kullanılması amaçlanmış bunun için optimum koşullar belirlenmeye çalışılmıştır. Kare dalga voltametri (SWV) yöntemi ile modifiye yüzeylerin DA tayinindeki performansları belirlenmiş ve yalın camısı karbon elektrot ile karşılaştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Dopamin, Elektrokimyasal Sensör, 2-amino-3-pikolin, Elektropolimerizasyon, Camısı Karbon Elektrot

ABSTRACT

MODIFIED SURFACE DESIGN FOR DETECTION OF DOPAMINE AND INVESTIGATION AS ELECTROCHEMICAL SENSOR

Erdem TEKEREK
M.Sc., Department of Chemistry
Supervisor: Assoc.Prof.Dr. Hülya KELEŞ

September 2016, 73 pages

In this study, the electrochemical polymerization of 2-amino-3-picoline (A3P) monomer and palladium complex that containing the same group (PdAP) were realized on glassy carbon electrode (GC) with cyclic voltammetry (CV) technique. Surface modification was performed in 0.1 M LiClO₄ and related monomer containing acetonitrile solution. Modified glassy carbon surfaces (GC/pA3P and GC/pPdAP) characterized with spectroscopic, microscopic and electrochemical techniques. The modified surfaces are intended for use in electrochemical detection of dopamine (DA) and for this purpose the optimum conditions are determined. The performances of modified surfaces in DA detection are found with square wave voltammetry (SWV) method and compared with bare glassy carbon electrode.

Key Words: Dopamine, Electrochemical Sensor, 2-amino-3-picoline, Electropolymerization, Glassy Carbon Electrode

Çok Kıymetli Anneme

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans tez konumun belirlenerek tez çalışmamın yürütölmesini üstlenen, çalışmalarım süresince değerli bilgi ve tecrübeleriyle katkılarını esirgemeyen danışman hocam Sayın Doç. Dr. Hülya KELEŞ'e,

Yüksek lisans çalışmalarım sırasında benden yardımını, ilgisini ve desteğini esirgemeyen değerli hocalarım Doç. Dr. Mustafa KELEŞ, Prof. Dr. A.Ali GÜR TEN, Arş. Gör. Mustafa Kemal YILMAZ'a,

Deneysel çalışmalarım ve tezin yazımı sırasında bana yardımcı olan hocam Arş. Gör. Murat FARSAK'a,

Beni yetiştiren, her konuda destekleyen ve hiçbir şeylerini esirgemeyen çok değerli anneme, babama, kardeşlerime ve hep yanımda olan sevgili nişanlım Metehan ARTIŞ'a,

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAYI	iii
TEZ BİLDİRİMİ	iv
ÖZET	v
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR	xv
1. GİRİŞ	1
1.1. Elektroanalitik Yöntemler	1
1.1.1. Voltametri ve Voltametrik Yöntemler:	2
1.1.2. Dönüştürümlü Voltametri:	2
1.1.3. Kare Dalga Voltametrisi (SWV)	4
1.1.4. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi	5
1.2. İletken Polimerler	6
1.2.1. İletken Polimerlerin Sentez Yöntemleri	9
1.2.2. Elektrokimyasal Yöntem	9
1.3. İletken Polimerlerin Kullanım Alanları	10
1.4. Yüzey Modifikasyonu ve Teknikleri	10
1.5. Biyosensörler:	17
1.6. Elektrokimyasal Sensörler:	18
1.6.1. Amperometrik Biyosensörler	19
1.6.2. Potansiyometrik Biyosensörler	19
1.6.3. İletkenlik / Kapasitans / İmpedans Biyosensörleri:	20
1.7. Dopamin	20
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	22
3. MATERYAL VE YÖNTEM	36
3.1. Malzeme	36
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	36
3.1.2. Elektrotlar	37
3.1.3. Kullanılan Cihazlar	38
3.2. Yöntem	38

3.2.1.	Çözeltilerin Hazırlanması	38
3.2.2.	Çalışma Elektrodunun Temizlenmesi ve Yüzeyin Modifikasyonu.....	39
3.2.3.	Kullanılan Elektrokimyasal Teknikler	40
4.	BULGULAR VE TARTIŞMA	41
4.1.	Amino-3-pikolin (A3P) İle Camsı Karbon Elektrot Yüzeyinin Modifikasyonu (GC/pA3P).....	41
4.2.	[PdCl ₂ (2-amino-3-pikolin) ₂] (PdAP) ile Camsı Karbon Elektrot Yüzeyinin Modifikasyonu (GC/pPdAP)	42
4.3.	pA3P ve pPdAP Polimerlerine Ait Spektroskopik ve Mikroskopik Bulgular	43
4.3.1.	ATR-FTIR Sonuçları:	43
4.3.2.	AFM ve SEM Sonuçları.....	46
4.4.	Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi Bulguları.....	49
4.5.	En Uygun Kalınlığının Belirlenmesi	51
4.6.	Uygun pH nın Belirlenmesi	53
4.7.	Derişim Taraması	55
4.8.	Girişim Testleri.....	59
4.9.	Tekrar Yapılabilirlik (Reproducibility)	61
4.10.	Kararlılık Testleri (Stability)	61
5.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER	64
	KAYNAKLAR	66

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Dönüşümlü voltametrde uygulanan potansiyelin a) zamanla b) akımla değişimi	3
Şekil 1.2. Bir kare dalga voltametrinde uyarma sinyalinin oluşumu	4
Şekil 1.3. Tersinir bir reaksiyon için kare dalga voltamogramı. i_1 : ileri yönlü akım, i_2 : geri yönlü akım, Δi : net akım	5
Şekil 1.4. Elektrot/çözelti arayüzeyini temsil eden basit elektronik eşdeğer devre	6
Şekil 1.5. Basit elektronik eşdeğer devreye ait Nyquist diyagramı	6
Şekil 1.6. Yaygın olarak bilinen bazı iletken polimerler	7
Şekil 1.7. Polimer iskeletinde doplama ile yaratılan elektron boşluğu ve bu boşluğa komşu elektronun atlaması	8
Şekil 1.8. Organo silanlar ile yüzeydeki hidroksil grupları arasında kovalent bağ oluşumu (a, b) []	12
Şekil 1.9. Tiyonil klorür (SOCl_2) ün amin bağlanmasında ve poliakrilik yüzeylerin aktivasyonunda kullanılması	13
Şekil 1.10. Altın üzerine kendiliğinden tutturulmuş tabaka (SAM) üzerinde komşu amit grupları arasında mümkün olan hidrojen bağları [31]	13
Şekil 1.11. Pirolün genel elektropolimerizasyon mekanizması []	16
Şekil 1.12. Bir Biyosensörün Yapısı ve Bileşenleri	18
Şekil 2.1. $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+}/\text{MWCNT}/\text{GCE}$ modifiye yüzeyi ve gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyon	22
Şekil 2.2. P-4-ABA/GCE yüzeyinin hazırlanmasını gösteren şema	23
Şekil 2.3. Polimer matriks içerisine nano parçacıklarının doplanmasını gösteren şematik diyagram	25
Şekil 2.4. MIPs/MWCNTs/GCE modifiye yüzeyinin hazırlanma şeması	26
Şekil 2.5. Poli(SNS- NH_2)/PPA/GOx modifiye yüzeyinin hazırlanması	28
Şekil 2.6. Sentezlenen Me-CoSal bileşiği	30
Şekil 2.7. MIPs-GR/GCE yüzeyinin hazırlanışı	30
Şekil 2.8. AuNCs /AGR/MWCNT nanokompozit sensörünün elde edilmesinin şematik gösterimi	32
Şekil 2.9. Ag/Ag ₂ S-CNT/ITO nasyon bağlayıcı kullanılan yüzeyde elektron aktarım mekanizması	33

Şekil 3.1. 2-amino-3-pikolin'in molekül yapısı	36
Şekil 3.2. 2-amino-3-pikolin den sentezlenen Pd(II) kompleksinin yapısı, [PdCl ₂ (2-amino-3-pikolin) ₂]	36
Şekil 3.3. Dopamin hidroklorür'ün yapısı	36
Şekil 4.1. Asetonitril + 5 mM A3P + 0,1 M LiClO ₄ içeren çözeltide GCE elektrot yüzeyi üzerinde pA3P nin CV tekniği ile sentezlenmesi (v=100 mV/s , 10 döngü).....	41
Şekil 4.2. Asetonitril + 2 mM PdAP + 0,1 M LiClO ₄ içeren çözeltide GCE elektrot yüzeyi üzerinde pPdAP nin CV tekniği ile sentezlenmesi (v=100 mV/s , 10 döngü).....	42
Şekil 4.3. A3P monomerine ait IR spektrumu	43
Şekil 4.4. GC/pA3P polimerine ait IR spektrumu	44
Şekil 4.5. PdAP monomerinin IR spektrumu.....	44
Şekil 4.6. GC/pPdAP polimerinin IR spektrumu	45
Şekil 4.7. pA3P nin önerilen polimerleşme mekanizması	45
Şekil 4.8. pPdAP nin önerilen polimerleşme mekanizması.....	46
Şekil 4.9. Grafit elektrotun (a)10x10 µm (b) 5x5 µm lik yüzeylerde herhangi bir uygulama yapılmamış halde alınmış AFM görüntüleri.....	46
Şekil 4.10. Grafit elektrodun (a) 10000 (b) 25000 kez büyütülmüş SEM görüntüleri.....	47
Şekil 4.11. pA3P sentezlenmiş Grafit elektrotun (a) 20x20 (b) 5x5 µm lik yüzeylerde elde edilen AFM görüntüleri	48
Şekil 4.12. pA3P sentezlenmiş Grafit elektrotun (a) 10000 (b) 25000 kez büyütülmüş SEM görüntüleri.....	48
Şekil 4.13. pPdAP sentezlenmiş Grafit elektrotun (a) 30x30 (b) 10x10 µm lik yüzeylerde elde edilen AFM görüntüleri	49
Şekil 4.14. pPdAP sentezlenmiş Grafit elektrotun (a) 10000 (b) 25000 kez büyütülmüş SEM görüntüleri.....	49
Şekil 4.15. 5 mM Fe(CN) ₆ ^{-3/4} + 0,1 M KCl içeren çözeltide yalın GC ile GC/pA3P yüzeylerinin elde edilen impedans spektrumları.....	50
Şekil 4.16. 5 mM Fe(CN) ₆ ^{-3/4} + 0,1 M KCl içeren çözeltide yalın GC ile GC/pPdAP yüzeylerinin elde edilen impedans spektrumları.....	50
Şekil 4.17. Yalın GC ve modifiye yüzeylerin Nyquist eğrilerinin simülasyonunda kullanılan eşdeğer devreler. (a) yalın GC (b) modifiye yüzeyler.....	51

Şekil 4.18. Farklı döngü sayılarında sentezlenen pA3P nin 1 mM DA içeren çözeltilerde elde edilen dönüşümlü voltamogramları ($v=100$ mV/s).....	52
Şekil 4.19. Farklı döngü sayılarında sentezlenen pPdAP nin 1 mM DA içeren çözeltilerde elde edilen dönüşümlü voltamogramları ($v=100$ mV/s).....	52
Şekil 4.20. pA3P nin farklı pH larda 1 mM DA içeren çözeltilerde elde edilen dönüşümlü voltamogramları ($v=100$ mV/s).....	53
Şekil 4.21. pPdAP nin farklı pH larda 1 mM DA içeren çözeltilerde elde edilen dönüşümlü voltamogramları ($v=100$ mV/s).....	54
Şekil 4.22. pH 6,5 da 1mM DA içeren çözeltide (—) GC elektrot yüzeyi (●) GC/pA3P elektrot yüzeyinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar ($v=100$ mV/s).....	54
Şekil 4.23. pH 6,5 da 1 mM DA içeren çözeltide (—) GC elektrot yüzeyi (●) GC/pPdAP elektrot yüzeyinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar ($v=100$ mV/s).....	55
Şekil 4.24. GC/pA3P yüzeyinin pH 6,5 fosfat tamponunda (a) 1×10^{-3} - 1×10^{-10} M DA (b) 1×10^{-7} - 1×10^{-10} M DA içeren çözeltilerde elde edilen kare dalga voltamogramları	56
Şekil 4.25. GC/pA3P yüzeyinin $7,0 \times 10^{-4}$ – $2,0 \times 10^{-5}$ M aralığına karşılık gelen kalibrasyon eğrisi	57
Şekil 4.26. GC/pPdAP nin pH 6,5 fosfat tamponunda (a) 1×10^{-3} - 1×10^{-10} M DA (b) 1×10^{-7} - 1×10^{-10} M DA içeren çözeltilerde elde edilen kare dalga voltamogramları	58
Şekil 4.27 GC/pPdAP yüzeyinin $1,0 \times 10^{-3}$ - $2,0 \times 10^{-5}$ M aralığına karşılık gelen kalibrasyon eğrisi	59
Şekil 4.28. GC ve GC/pA3P yüzeyi kullanılarak pH 6,5 fosfat tamponunda girişim yapan türler varlığında (sabit 1 mM AA ve UA içeren) ve farklı derişimlerde DA içeren çözeltilerin kare dalga voltamogramları	60
Şekil 4.29. GC ve GC/pPdAP yüzeyi kullanılarak pH 6,5 fosfat tamponunda girişim yapan türler varlığında (sabit 1 mM AA ve UA içeren) ve farklı derişimlerde DA içeren çözeltilerin kare dalga voltamogramları	60
Şekil 4.30. GC/pA3P yüzeyinin DA tayinindeki ilk ve pH 6,5 fosfat tamponunda 1 hafta bekletildikten sonra alınan kare dalga voltamogramları	62

Şekil 4.31. GC/pPdAP yüzeyinin DA tayinindeki ilk ve pH 6,5 fosfat tamponunda 1 hafta bekletildikten sonra alınan kare dalga voltamogramları 62

SİMGELER VE KISALTMALAR

GC	Camsı Karbon	
CV	Dönüşümlü Voltametri	
SWV	Kare Dalga Voltametrisi	
EIS	Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi	
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu	
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu	
ATR-FTIR	Azaltılmış Toplam Yansıma-Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi	
I	Akım	
Z	İmpedans	(ohm)
R	Direnç	(ohm)
C _{dl}	Çift tabaka kapasitansı	(Farad)
A3P	2-Amino-3-pikolin	
PdAP	Dikloro-bis-2-amino-3-pikolin paladyum (II)	
GC/pA3P	A3P polimeri ile kaplanmış camsı karbon elektrot	
GC/pPdAP	PdAP polimeri ile kaplanmış camsı karbon elektrot	
LiClO ₄	Lityum perklorat	
ACN	Asetonitril	
K ₃ [Fe(CN) ₆]	Potasyum Ferri Siyanür	
K ₄ [Fe(CN) ₆]	Potasyum Ferro Siyanür	
DA	Dopamin	
UA	Ürik Asit	
AA	Askorbik Asit	
mM	Milimolar	
t	Zaman	(s)
E	Potansiyel	(V)
v	Tarama hızı	

1. GİRİŞ

Dopamin, insan beyininde salgılanan ve merkezi sinir sisteminde iletimi sağlayan bir nörohormondur. Dopamin insan kanında çok düşük derişimde bulunur, buna karşılık olarak askorbik asit (AA) DA dan 100-1000 kat daha fazla bulunur. DA nın oksidasyon ürünü AA tarafından hemen indirgenir bu yüzden AA vücutta yaygın olarak bulunan bir antioksidandır. Elektrokimyasal olarak aktif olmasından dolayı elektrokimyasal yöntemlerle tayin edilebilmektedir; ancak vücutta bulunan askorbik asit ve ürik asit gibi moleküller benzer elektrokimyasal davranışlar göstermesinden dolayı metal elektrotlarla dopamin tayini zorlaşmaktadır. Bu nedenle girişim yapan çeşitli türler varlığında seçimli olarak dopaminin tayini büyük önem kazanmaktadır.

Elektrokimyada kullanılan çalışma elektrotların potansiyel aralıklarının sınırlı olması nedeniyle elektrotların kimyasal veya elektrokimyasal nitelikleri değiştirilerek daha geniş potansiyel penceresine sahip yüzeyler geliştirilmiştir. Çalışma elektrodunun yüzeyi modifiye edilerek daha kararlı ve bazı bileşikler için seçimli hale getirilmektedir. Bu işleme genel olarak “yüzey modifikasyonu” denir. Modifiye elektrotlar, elektrot yüzeyine kendiliğinden ya da dışarıdan bir etkiyle organik (polimerler) ya da inorganik (ligandlar, metaller) maddelerin tutturulmasıyla oluşturulan sistemlerdir.

Eser miktardaki iyonların veya moleküllerin seçimli ve duyarlı olarak belirlenmesini amaçlayan analitik yöntemlerin gelişmesinde kimyasal yada elektrokimyasal olarak modifiye edilmiş elektrotlar son yıllarda büyük önem taşımaktadır.

1.1. Elektroanalitik Yöntemler

Elektrokimyasal teknikler, var olan bir çözelti sistemine elektriksel bir etki uygulanarak sistemin bu etkiye verdiği tepkinin ölçülmesi esasına dayanır. Akım, potansiyel veya yük miktarlarının ölçümü ve bunların kimyasal parametrelerle ilişkilerinin incelendiği teknikleri kapsar. Bu parametreler ve alınan cevap tekniğin adını belirler.

1.1.1. Voltametri ve Voltametrik Yöntemler:

Uygulanan potansiyelinin değiştirilmesiyle elektrolitik hücreden geçen akımın ölçülmesine dayanan elektroanalitik metotlara genel olarak "Voltametri" adı verilir. Bir başka deyişle, bir çalışma ve bir karşı elektrodun polarize olduğu koşullarda gözlenen akımın, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak ölçülmesinden faydalanılarak geliştirilmiş bir grup elektroanalitik tekniğe verilen isimdir[1].

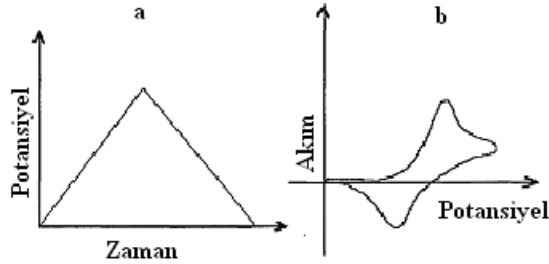
Voltametrik deneyler üç elektrot sistemi denilen sistemle yapılır ve elektrotlar sırasıyla; çalışma, karşı ve referans elektrot olarak adlandırılır.

- Çalışma elektrotu, incelenen elektrokimyasal olayın gerçekleştiği ve potansiyeli zamanla değişikliğe uğrayan elektrottur. Bu elektrotun işlevi elektrokimyasal ölçüm bölgesini oluşturmaktır. Çalışma elektrotları amaca bağlı olarak soy veya soy olmayan metallerden seçilebilir. Camsı karbon (GC), platin (Pt), altın (Au), asılı civa damla elektrot (HMDE) ve modifiye elektrotlar voltametricte genelde kullanılan çalışma elektrotlarıdır. Çalışma elektrodunun genel özellikleri: iletken, inert, kolay işlenebilir ve çalışma potansiyel aralığı geniş olmalıdır.
- Karşı elektrot olarak ise genellikle Pt tel kullanılır.
- Referans elektrot deney sırasında potansiyeli değişmeyen ve sıcaklıktan kolay etkilenmeyen elektrottur. Genellikle Ag/AgCl (1 M KCl), doymuş kalomel elektrot (SCE) veya standart hidrojen elektrot (SHE) kullanılır[2]. Referans elektrotlar polarizlenmeyen elektrot olarak da bilinir. Referans elektrodun potansiyeli yeterince sabit olup, diğer elektrotlara kıyasla bir karşılaştırma görevi görür[3].

1.1.2. Dönüşümlü Voltametri:

Elektroaktif bir tür içeren iletken çözeltilerdeki çalışma elektroduna zamana bağlı olarak potansiyel uygulandığında uygun potansiyele gelindiğinde pik şeklinde bir akım artışı gözlenir. Belirli bir noktadan sonra uygulanan potansiyel doğrusal olarak azalacak şekilde ters yöne çevrilerek uygulanan elektrokimyasal tekniğe "Dönüşümlü Voltametri" denir.

Elektroda negatif potansiyel uygulandığı zaman elektroaktif türün standart indirgenme potansiyeline yaklaşıldığında madde indirgenmeye başlar. İndirgenmenin olduğu potansiyelde elektrot yüzeyi ile çözelti derinliklerindeki elektroaktif türün derişimi arasında fark oluşmaktadır. Böylece elektrot yüzeyindeki elektroaktif türün indirgenme hızı derişime bağılı olarak değişim gösterir. İndirgenme hızı yani akım, bir süre sonra çözülden elektrot yüzeyine yeterince hızlı madde taşınmamasından dolayı difüzyon kontrollü hale gelir. Uygulanan potansiyel pozitif yöne doğru değiştirildiğinde standart indirgenme potansiyelinden (E°) daha pozitif potansiyelerde indirgenen türler yükseltgenmeye başlayacaktır. Bu nedenle ters taramada da tarama hızına bağılı olarak akım artışı ve pik gözlenecektir. Yüksek hızlı taramalarda negatif yönde uygulanan potansiyel sırasında oluşan indirgenmiş iyon veya molekül yüzeyden uzaklaşmadan, pozitif yönde potansiyele maruz kaldığından yükseltgenme akımı aynı potansiyelde gözlenir ve tersinir pikler elde edilir[4]. Bu durum elektroaktif türün adsorpsiyona ve herhangi bir kimyasal dönüşüme uğramadığı durumlarda geçerlidir (Şekil 1.1).



Şekil 1.1. Dönüşümlü voltametri de uygulanan potansiyelin a) zamanla b) akımla değişimi

Dönüşümlü voltametri tekniğinde, adsorpsiyon, difüzyon ve elektrokimyasal reaksiyonda aktarılan elektron sayısı tarama hızı değiştirilerek saptanabilmektedir. İndirgenme ve yükseltgenme piklerine ait potansiyellerden reaksiyon mekanizması ve kinetiği hakkında bilgiler edinilebilir.

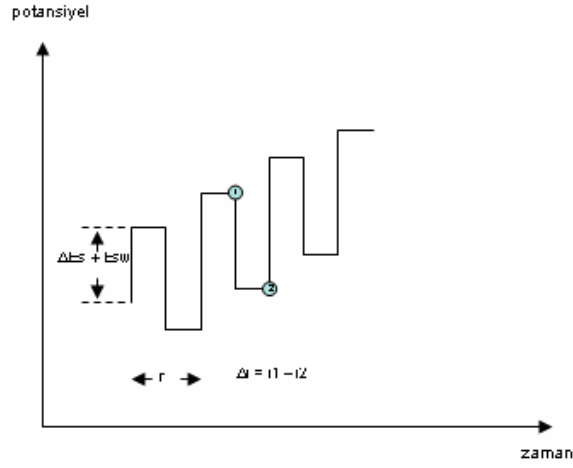
Dönüşümlü voltametri tekniği;

- ✓ yüzey modifikasyonu,
- ✓ elektrot reaksiyonlarının kinetiği,
- ✓ çeşitli sabitlerin bulunması ($D, n, i, \alpha \dots$),
- ✓ adsorpsiyon olaylarının incelenmesi,

✓ elektrot reaksiyonlarının mekanizmalarının incelenmesi gibi birçok alanda kullanılmaktadır [3].

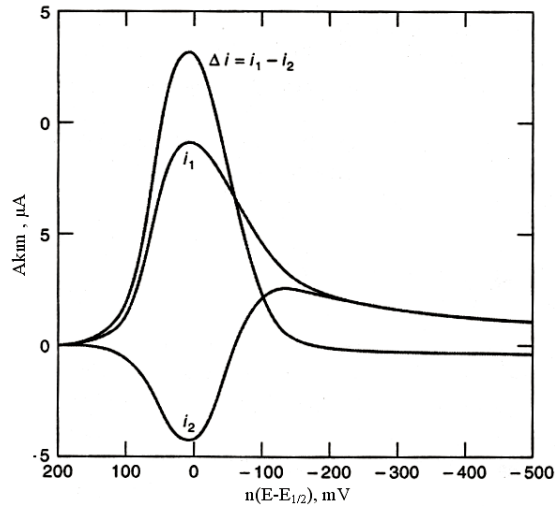
1.1.3. Kare Dalga Voltametri (SWV)

Kare dalga voltametri son derece hızlı ve duyarlı geniş genlikli bir diferansiyel-puls polarografi tekniğidir. Kare dalga voltametrisinin potansiyel-zaman, potansiyel-akım şekli Şekil 1.2 de görülmektedir. Dalgalara şeklini veren uyarma sinyali basamakların üst üste biniştirildiği simetrik bir kare dalganın birleştirilmesiyle oluşur. Uygulanan ileri yönde ve birde ters yöndeki pulsun sonunda akımın iki kez ölçülmesiyle net akım elde edilir.



Şekil 1.2. Bir kare dalga voltametrisinde uyarma sinyalinin oluşumu

Şekil 1.2. de kare dalga voltametri yönteminde uygulanan basamaklı sinyal görülmektedir. Şekil 1.3 de ise bu sinyale karşılık elde edilen kare dalga voltamogramı gösterilmiştir. Kare dalganın 1 potansiyelindeki akımının 2 potansiyelinde ölçülen akım değerinin birbirinden çıkarılmasıyla net akım saptanır ($i = i_1 - i_2$). Yani elektrot yüzeyinde yükseltgenme ile indirgenmede tepkimelerinde oluşan akım farkları alınır. Bu nedenle de duyarlık yüksektir. Belirtme alt sınırı 10^{-7} - 10^{-8} mol L⁻¹ düzeyindedir [5].



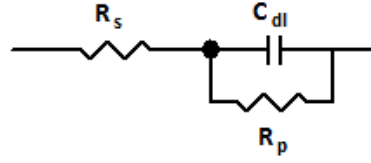
Şekil 1.3. Tersinir bir reaksiyon için kare dalga voltamogramı. i_1 : ileri yönlü akım, i_2 : geri yönlü akım, Δi : net akım

1.1.4. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi diğer bir adıyla alternatif akım impedansı (AC Impedance) bir elektrokimyasal sistemin kompleks direncini ölçmektedir. Denge de bulunan bir elektrokimyasal sisteme, düşük genlikte alternatif akım uygulanır ve sistemin direnci ölçülür. Uygulanan bu akım yüzeyin yapısını değiştirmediğinden yüzey özelliklerinin belirlenmesinde daha doğru sonuçlar verdiği düşünölmektedir.

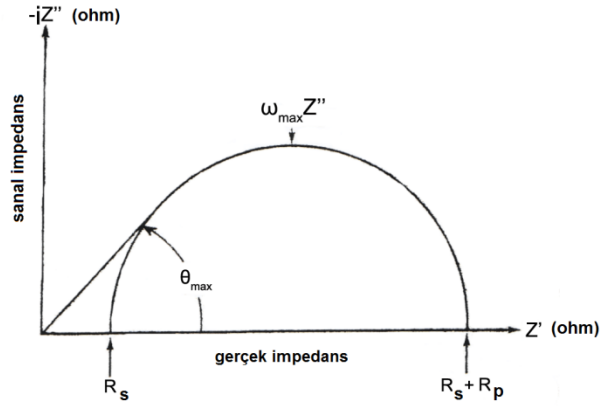
Çözelti iç erisine daldırılmış bir katının yüzeyinde oluşan çift tabakanın impedansı, uygulanan akım ve frekansın bir fonksiyonu olarak ölçölmektedir. Elektrot/çözelti arayüzeyi, frekansa bağımlı büyüklükleri olan direnç ve kapasitansları taşıyan bileşenlerden oluştuğu düşünölebilir. Bu direnç ve kapasitörler bir elektronik eşdeğer devreye benzetilerek ölçüm verileri işlenir. Bir elektrokimyasal sistemin impedansı ölçölüp cevabı ve bileşenleri detaylı bir şekilde analiz edildiğinde; çift tabaka kapasitansı, yük transfer direnci hatta moleküllerin difüzyon katsayısı dahi ayrı ayrı belirlenebilir [6]. Şekil 1.4. de basit bir elektrot/çözelti arayüzeyini temsil eden eşdeğer devre verilmiştir. Arayüzeyin yapısına göre devre elemanları daha farklı ve fazla sayıda olabilmektedir. Burada R_s çözelti direncini, C_{dl} çift tabakanın

kapasitansını eşdeğeri, R_p ise yük transfer veya polarizasyon direncini temsil etmektedir.



Şekil 1.4. Elektrot/çözelti arayüzünü temsil eden basit elektronik eşdeğer devre

Bu elektrokimyasal sistemin toplam impedansı (Z), hücrenin direnci ile kapasitansının yanında uygulanan frekansının da kullanıldığı bir kompleks bağıntı yardımı ile hesaplanır. Kompleks bağıntı gerçek (Z_{re}) ve sanal (Z_{im}) olmak üzere iki bileşenden oluşur. Bu bileşenler kompleks düzlemde çizildiğinde yarım daireye benzeyen eğriler (Nyquist eğrileri) elde edilir. Şekil 1.5. te yukarıda verilen eşdeğer devreye ait Nyquist eğrisi görülmektedir.



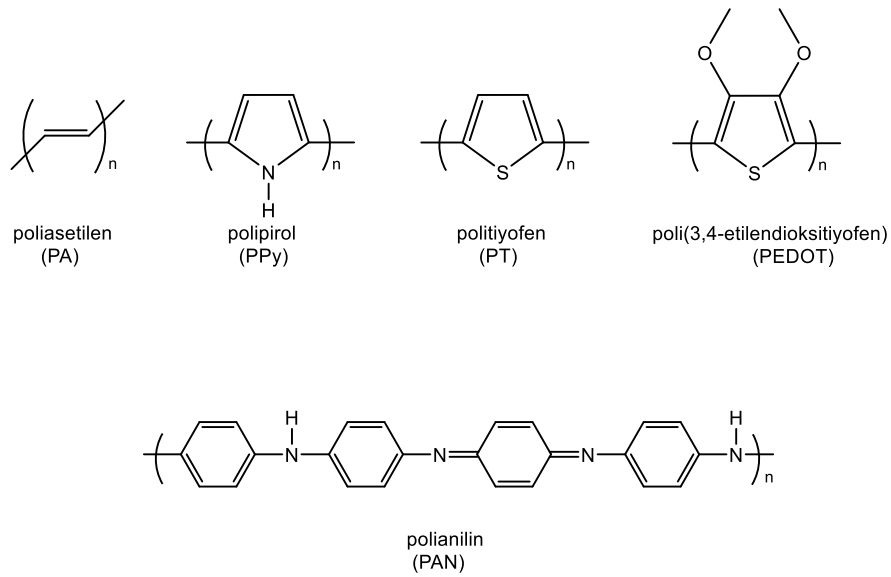
Şekil 1.5. Basit elektronik eşdeğer devreye ait Nyquist diyagramı

Sistemin yük transfer direnci (R_{ct}) yarım dairenin gerçekte impedans eksenini kestiği noktalar arasındaki farktan kolaylıkla bulunur.

1.2. İletken Polimerler

Polimer, monomerlerin polimerizasyon tepkimesi sonucu oluşturdukları büyük mol kütleli, uzun zincirli yapılara denir. 20. yüzyılın başlarından itibaren yeni malzemelere ihtiyaç duyulması farklı özelliklerinden dolayı polimerlere ilginin

artmasına yol açmıştır. Polimerler elektrik, mekanik, optik ve termal özellikleri yönünden günümüzde ilgi kaynağı olmaktadır [7]. İletken polimerler, polikonjuge, poliaromatik veya poliheterosiklik moleküllerden oluşan ve ana iskelet zincirlerinde zayıf bağlı elektronlar içeren yüksek elektriksel iletkenliğine sahip olan polimerlerdir. Günümüzde birçok iletken polimerler (Şekil 1.6) (polipirol, politiyofen, poliasetilen vb.) sentezlenmiş olmakla birlikte en yaygın olan iletken polimer anilinin yükseltgenmesiyle oluşmuş polianilindir. Poliasetilen ise en basit konjugasyon polimeridir. Polimerler iletkenlik özelliğinin kazandırılması iki yolla yapılmaktadır: Birincisi, konjugasyon, ikincisi ise doplama (doping) dir.



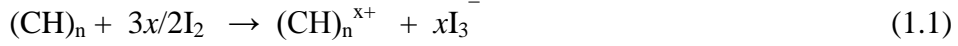
Şekil 1.6.Yaygın olarak bilinen bazı iletken polimerler

Konjugasyon polimerlerinin (poliasetilen, polipirol gibi) iletkenlik özelliği aslında polimerin kısmen yükseltgenmesiyle (nadiren indirgenmesiyle) meydana gelen bir yük değişimi reaksiyonudur. Polimer örgüsünde bulunan konjuge çift bağlar elektronların zincir boyunca taşınmasını sağlayan ve polimerlerin elektronik iletkenlik göstermesini sağlayan uygun noktalardır. İletken polimerlerin temel özelliği sırasıyla değişen tek ve çift bağlardan oluşan bir zincir yapısına sahip olmalarıdır. Bu şekilde sırayla değişen bağ yapısına; “konjugasyon” denir. Bu nedenle iletken polimerlere “konjuge polimerler” de denilmektedir [8]. Konjugasyonda karbon atomları arasında birbiri ardına dizilmiş tekli sigma (σ) ve ardından gelen çift bağlarda buna ek olarak daha zayıf olan pi (π) bağı vardır.

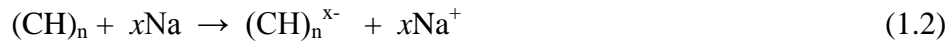
Böylece elektronlar serbest hareket etme özelliği kazandığından bazı polimerler sentetik metal olarak adlandırılırlar [7].

Polimerleri iletken hale getirmenin diğer bir yolu ise doplama (dopping) işlemidir. İletkenliği arttırmak için polimerin yapısına dopant denilen maddeler eklenir. İki türlü doplama vardır:

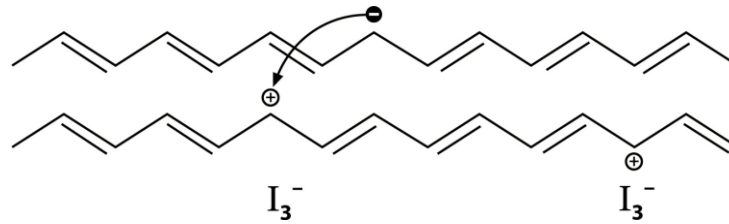
1- Halojenlerle yükseltgeyerek doplama (p-doping)



2- Alkali metallerle indirgeyerek doplama (n-doping).

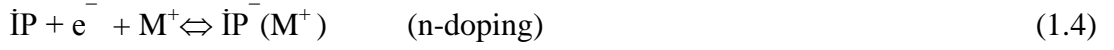
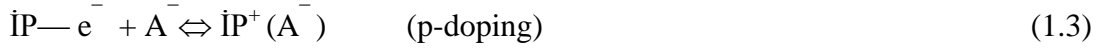


Sonuç olarak doplanmış polimer bir tuzdur. Ancak iletkenliği Na^+ ve I_3^- iyonları yerine, polimer üzerinde bulunan hareketli yükler sağlar [9]. Doplama sayesinde polimerler elektronlar kazanarak ya da yeni elektronlar kaybederek boşluklar (hole) oluşmakta böylece iletkenlik özelliği kazanmaktadırlar. Polimer iskeletinde elektron eksikliğinin bulunduğu konuma hole denir.



Şekil 1.7. Polimer iskeletinde doplama ile yaratılan elektron boşluğu ve bu boşluğa komşu elektronun atlaması

Böyle bir “hole” komşu konumdan atlayan bir elektronla doldurulduğunda atlayan elektron yeni bir hole oluşturmuş olur. Burada elektronlar yan yana dizilmiş lokalize polimer zincirleri arasında zıplar (Şekil1.7.). Elektronun polimer zincirindeki taşınımı polimerdeki yükseltgenmiş ve indirgenmiş noktaların oranının farklı olmasından kaynaklandığı yani yürütücü kuvvet olduğu bildirilmiştir[10]. Bu sayede hole oluşumu zincirleme devam ederek yükün uzun bir mesafeye göç etmesi sağlanmaktadır [8]. Bu olay elektrokimyasal yöntemle de gerçekleştirilebilmektedir. Polimerin yükseltgenmesi sonucunda oluşan pozitif yüklü noktalara eşlenik olarak, elektrolit çözeltisindeki negatif yüklü anyonlar polimere doğru difüzenerek elektronötralliği sağlamaktadırlar [11].



$\dot{\text{I}}\text{P}$: İletken Polimer

A^- : Elektrolit çözeltisindeki karşı anyonlar

1.2.1. İletken Polimerlerin Sentez Yöntemleri

İletken polimerler kimyasal, elektrokimyasal polimerizasyon veya kimyasal katalitik sentez yöntemleriyle elde edilir [11]. Bu polimerizasyon metotlarından sıkça kullanılanları elektrokimyasal polimerizasyon ve kimyasal polimerizasyondur. Tez çalışmasında elektrokimyasal yöntem kullanıldığından burada sadece elektrokimyasal yöntem üzerinde durulacaktır.

1.2.2. Elektrokimyasal Yöntem

İletken polimerlerin sentezi, genellikle uygun bir çözücü içerisinde bulunan monomerlerin sabit potansiyel, sabit akım veya bir potansiyel aralığında dönüşümlü voltametri ile oksidatif polimerizasyonu ile gerçekleştirilir. Elektropolimerizasyon tuz ve monomer içeren elektrolit çözeltisinde yapılır. Elektropolimerizasyonu etkileyen birçok faktör bulunmaktadır. Bunlar çözücü, destek elektrolit, monomer derişimi, pH, uygulanan potansiyel veya akım, sıcaklık sayılabilir. Bunlar içerisinde en önemli olanı uygulanan potansiyeldir. Düşük potansiyelerde elektropolimerizasyonun gerçekleştirilebilmesi sulu çözelti kullanımına olanak sağlar. Aksi durumda organik çözücü kullanımı ile potansiyel penceresi genişletilerek daha yüksek potansiyelerde polimer sentezi gerçekleştirilebilir [5].

Elektropolimerizasyon işlemi karşı, referans ve çalışma elektrodundan oluşan üç elektrot yöntemi ile uygulanır. Seçilen çözücü ortamının ve destek elektrolitin monomer ile reaksiyon vermemesi gereklidir. Bunun yanında çözücünün yükseltgenme ve indirgenme potansiyel aralığının sınırları monomerinkinden geniş olmalıdır. Monomer oksidasyonu; amino grubu üzerinden katyon radikali oluşumu

ve bu radikallerin eşleşmesini izleyen deprotonasyon basamaklarından oluşur [12]. Elektrokimyasal yöntemle polimerizasyonun avantajları şu şekilde sıralanabilir:

- i) Kontrollü potansiyel veya akım uygulanması sonucunda reaksiyonun başlangıç ve bitişi kontrol edilebilmektedir.
- ii) Sentez düşük akım ve potansiyellerde gerçekleştirildiğinden maliyet açısından avantaj sağlamaktadır.
- iii) Polimerizasyon sırasında parametrelerde istenildiği zaman değişiklikler yapılabilir.
- iv) Kimyasal yöntemle göre daha saf, yan ürünler ve kirlilik içermeyen sentezler elde etmek mümkündür.
- v) Elektropolimerizasyon işlemi ile elektrot yüzeyi tek basamakta kaplanabilmekte ve kalınlığı kontrol edilebilmektedir [13].

1.3. İletken Polimerlerin Kullanım Alanları

İletken polimerler çeşitli elektrokimyasal özelliklerinden dolayı elektronikte ve elektrokimyasal çalışmalarda uygulama alanı bulmaktadır. Polianilin, polipirolün elektrokimyasal yöntemlerle katkılanabilmesi ile doldurulabilir pillerde elektrot malzemesi kullanımı buna örnek verilebilir [14]. İletken polimerlerin uygulama alanlarından birisi de elektrokatalizdir. Bu alanda çok kullanılan polianilin, polipirol polimerlerinin yanında çeşitli hetero halkalı makromoleküllerin de polimerleştirilerek oksijenin indirgenme reaksiyonunun elektrokatalizinde kullanıldığı çalışmalar mevcuttur [15,16]. Gaz sensörleri ve radyasyon dedektörlerinde iletken polimerlerin iletkenliklerinin değişmesine dayanarak kullanıldığını bildiren çalışmalar bulunmaktadır [17,18]. Bu çalışmaların dışında iletken polimerler fotokimyasal hücrelerde [19], korozyon önlemede [20, 21], iyon seçici elektrot [22] yapımında ve daha birçok uygulamalarda kullanıldığı bilinmektedir.

1.4. Yüzey Modifikasyonu ve Teknikleri

Çeşitli substrat malzemelerinin iletken yüzeyler üzerine kendiliğinden ya da dışarıdan bir etki ile tutturulması ile farklı özelliklere sahip yeni bir yüzey elde etme işlemine “modifikasyon” denir. Bunun sonucunda elde edilen yüzeye ise “modifiye

yüzey” denir. Modifiye yüzeylerin hazırlanması, amaca ve şartlara göre değişik şekillerde yapılabilir. Örneğin, seçici merkezler ile modifiye edilmiş yüzeyler analitik uygulamalarda büyük ilgi görmektedir.

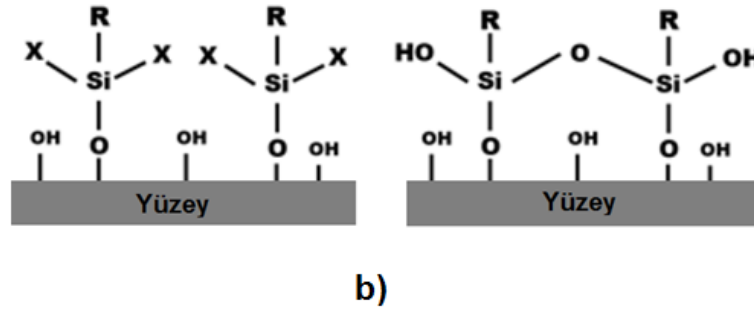
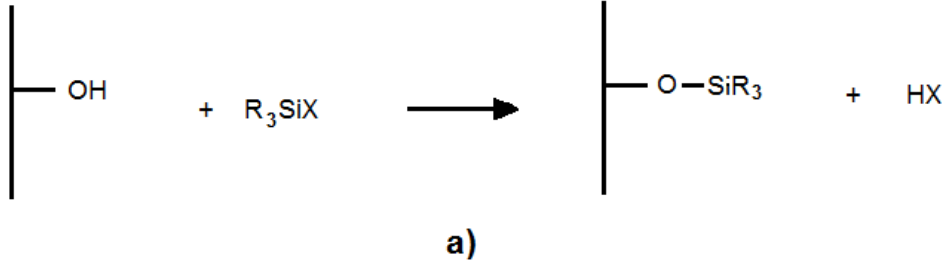
Yüzey modifikasyonu tekniği ile katı yüzeylere seçicilik ya da katalitik yüzey gibi farklı özellikler kazandırılarak çeşitli alanlarda çalışma imkânı elde edilmektedir. Böylece belirli analitlere karşı duyarlı analitik sensörlerden [23, 24], enzim tutuklanması ile enzim tabanlı biyosensörlere [25, 26] veya elektron aktarımının daha kolay gerçekleştiği elektrokatalitik yüzeyler [27] oluşturulabilmekte ve kullanım alanı bulmaktadır. Modifikasyon işleminde kullanılan maddeler polimerler gibi organik veya kompleksler ya da metal oksitleri gibi inorganik bileşikler olabilmektedir. Enzimlerin, iyon veya moleküllerin hapsedildiği polimerler, elektrot yüzeyine ilave özellikler kazandırmak ya da kullanım amacına göre olumsuz olan özellikleri ortadan kaldırmak için kullanılmaktadır. Modifikasyon işleminde kullanılan polimerin, elektrotun iletkenliğini kaybettirmemelidir. Yani modifiye edici madde iletken olmalı ya da elektrodun iletkenliğini kaybetmeyeceği şekilde uygulanmalıdır.

Modifiye yüzeylerin oluşturulmasında kullanılan teknikler çeşitli şekillerde gruplandırılabilir. Bu gruplandırma, uygulamanın kovalent ya da kovalent olmayan bağlanma içeren yöntemlerle yapılmasına göre olabileceği gibi, yüzeyde oluşturulan filmlerin kalınlıklarına (tek tabakalı veya çok tabakalı olmasına) göre de yapılabilmektedir. Genel olarak yüzey modifikasyonunda kullanılan teknikler şöyle sıralanabilir:

1. Kovalent Bağlanma
2. Kendiliğinden Tutunan Tek Tabakalar ve Adsorpsiyon
3. Polimer Kaplama
4. Elektrokimyasal Olarak Oluşturulan Filmler
5. Diğer Yüzey İşlemleri

Kovalent Bağlanma: Kovalent bağlanma ile yüzeyin modifikasyonu bazı fonksiyonel grupların yüzeye bağ yapmasını gerektirmektedir. Organosilanlar ile yüzeyde bulunan oksit ve hidroksit grupları arasında reaksiyon gerçekleştirmek

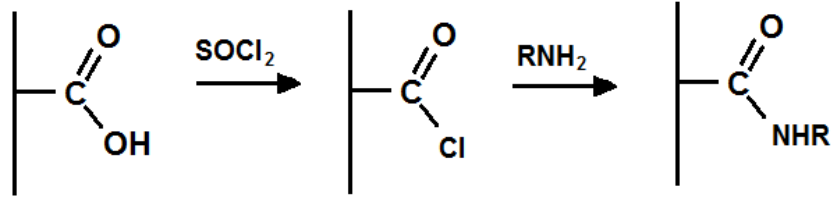
suretiyle yüzey modifikasyonu oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır (Şekil 1.8.). Oksit yüzeyleri Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , RuO_2 ve SnO_2 olabildiği gibi metal ve yarı iletkenlerin oksidasyonu sonucu oluşan yüzeylerle de olabilmektedir. Silanların dışında çeşitli reaktifler kullanılarak (siyanürik klorür, tiyonil klorür), ön işlemlerle karboksilik asit veya oksit oluşturulmuş yüzeylerde ester oluşturarak da kovalent bağlanma işlemleri gerçekleştirilebilmektedir[28].



Şekil 1.8. Organo silanlar ile yüzeydeki hidroksil grupları arasında kovalent bağ oluşumu (a, b) [29]

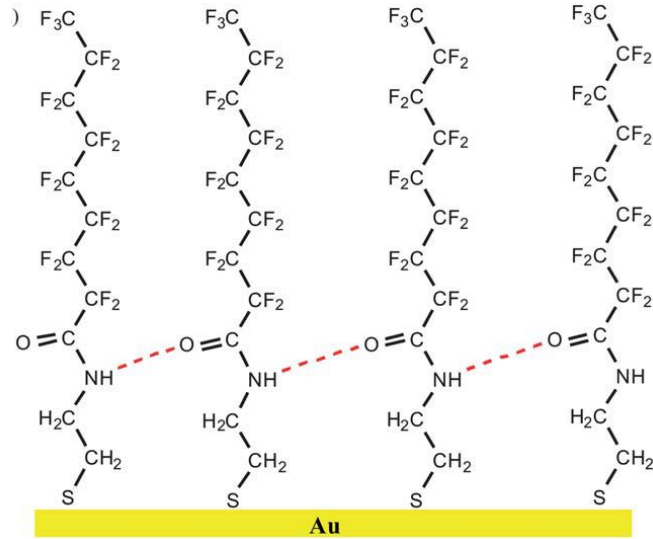
Organosilanlarla yüzeydeki polar oksit ve hidroksitlerin eşleşmesi ile arayüzeyde organik grupların yerdeğiştirmesi sağlanarak yüzeyin kapasitans özellikleri, hidrofobik/hidrofilik doğası değiştirilmiştir olmaktadır. Böylece daha farklı fonksiyonel grupların kovalent bağlanmasında kullanıldığı gibi, ince iletken polimer filmlerinin yatay olarak büyümelerinde kılavuz olarak kullanılmaktadır.

Tiyonil klorür gibi reaktifler, okside olmuş karbon yüzey üzerinde bulunan karboksilik gruplar ile amin ve esterleri bağlamak, poliakrilik yüzeylerin diazo eşleşmesi öncesinde aktive etmek için kullanılmaktadır (Şekil 1.9.). Bu sayede protein veya enzimlerin modifiye yüzey üzerine tutturulması $-NHR$ grubu ile sağlanmaktadır [28].



Şekil 1.9. Tiyonil klorür (SOCl₂) ün amin bağlanmasında ve poliakrilik yüzeylerin aktivasyonunda kullanılması

Kendiliğinden Tutunan Tek Tabakalar (Self Assembled Monolayers, SAM) ve Adsorpsiyon: Kendiliğinden tutunan tek tabakalar ile tutunma adsorblanan molekülün zayıf, bağ yapmayan elektronların yüzey ile etkileşmesi ile meydana gelmektedir. Bu oluşumda yüzeye adsorbe olan moleküller genellikle sık paketlenmiş diziler şeklinde olması avantaj olmakla beraber, yüzeyle etkileşimlerinin zayıf olması nedeniyle daha kararsız olmaları bir dezavantaj yaratmaktadır. Yüzeye tutunmuş moleküller arasındaki çeşitli yanal etkileşimler (hidrojen bağı, π - π etkileşimleri, van der Waals etkileşimleri) dipolar tek tabakanın daha sıkı olmasına neden olmaktadır [30, 31] (Şekil 1.10).



Şekil 1.10. Altın üzerine kendiliğinden tutturulmuş tabaka (SAM) üzerinde komşu amit grupları arasında mümkün olan hidrojen bağları [31]

Altın üzerinde oluşturulan alkan tiyol filmlerinin güçlü adsorpsiyonu sülfür ile altın arasındaki etkileşimin çok büyük olmasından (yaklaşık 150 kJ mol^{-1}) kaynaklanmakta ve değişik amaçlar için kullanılmaktadır. Altın elektrot üzerinde 3-amino-5-merkaptio-1,2,4-triazol SAM filmlerinin oluşturulduğu ve epinefrin ile askorbik asit tayini [32] için kullanıldığı çalışma gibi; yine altın üzerine tutturulmuş tiyol hidroksikinolin filmlerinin Al iyonlarının tayininde kullanıldığı [33] uygulamalar mevcuttur. Bunların dışında siloksan uzun zincirlerinin cam, kuartz, Al, Ge üzerine ve piridin türevlerinin Pt üzerine tutturularak değişik tiplerde modifiye elektrotlar yapıldığı bildirilmektedir [28].

Polimer Kaplama: yüzey modifikasyonunda kullanılan genel yaklaşımlardan biri de polimer kaplamadır. Polimer filmler kovalent ya da kovalent olmayan etkileşimlerle yüzeye tutturularak gerçekleştirilmektedir. Burada kovalent olmayan bağlanmaya elektrostatik ve asit baz etkileşimleri katkı sağlamaktadır. Polimerik filmlerin avantajlarından biri yüzeyin aktif bölgeler içerecek şekilde dizayn edilebilmesidir. Polimer kaplamada kullanılan yöntemlerden bazıları:

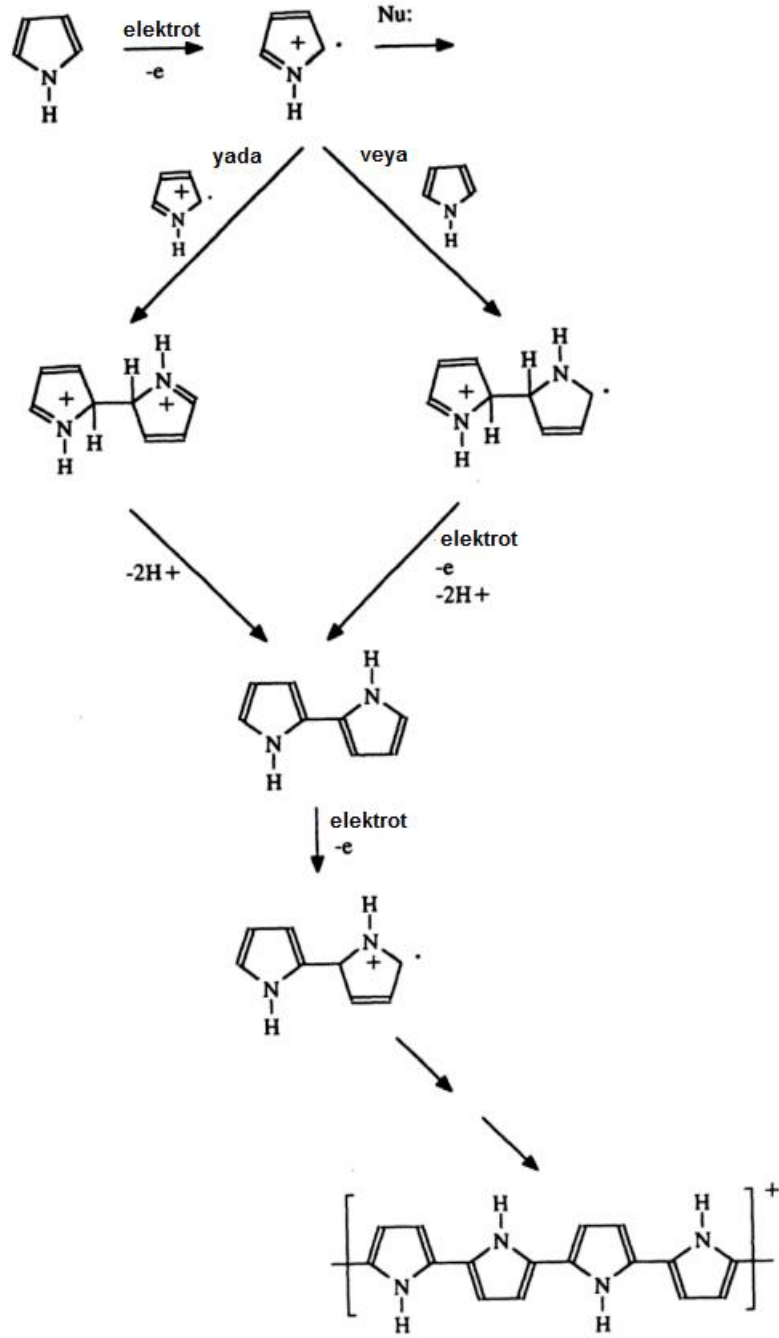
- **Spin kaplama:** Bu yöntem uygun bir çözücüde çözülmüş polimerin hızlı dönen bir yüzey üzerine damlatılması ile elde edilir. Döndürme esnasında çözeltideki polimerik film yüzeye yayılır ve kurutulması sonrasında $1 \mu\text{m}$ kalınlığında filmler elde edilir. Polimerik filmin kalınlığı polimer çözeltilisinin viskozitesi ve döndürülen yüzeyin hızından hesaplanabilmektedir.
- **Damlatma ile kaplama:** Bu yöntemde polimer uygun bir çözücüde çözülerek yüzeye damlatılarak (birkaç mikrolitre) uygulanır. Yayılıp buharlaştırma aşamalarından sonra yüzeyde ince bir film oluşturulmuş olur. Bu yöntem 1 cm^2 kadar yüzeylere uygulanması uygundur. Film kalınlığı damlatılan çözeltilinin hacminden ve konsantrasyonundan hesaplanabilir.
- **Daldırma ile kaplama :** Bu yöntem uygun bir çözücüde çözülmüş polimerin daldırılmış yüzey üzerine adsorpsiyonuna dayanmaktadır. Polimerin derişimi ve materyalin çözeltide bekletilme süresi değiştirilerek yüzey özellikleri kontrol edilir [28].

Elektrokimyasal Olarak Oluşturulan Filmler: Elektrokimyasal polimerizasyonda monomer çözeltisi yükseltgenerek veya indirgenerek elektrot üzerinde reaktif radikal

türler oluşturulur ve daha sonra bu türlerin birleşmesiyle yüzeyde yapışkan polimerik bir film meydana getirilir. Bu filmler pirol, anilin, tiyofen vs. olduğu gibi elektronik olarak iletken veya fenol, 1,2-diaminobenzen de olduğu gibi yalıtkan olabilmektedir. İletken polimer filmlerde iletkenlik, polimer zincirinde bulunan redoks bölgelerinin kendi kendine değişimi ile sağlanmaktadır. İletken polimerlerde film kalınlığı polimerizasyonun süresi ile kontrol edilebilmektedir. Bu yöntemle monomerlere farklı gruplar bağlanarak iletken polimerlerin çeşitlenmesi sağlanabilmekte ve sensör uygulamalarında büyük ilgi görmektedir. Elektrokimyasal olarak polimerleşebilen monomerlere uygun gruplar bağlanarak iletken polimerlere ek özellikler katılabilmektedir. Örneğin; taç eterler [34,35] ve alkil eter zincirleri monomere bağlanıp iletken polimerler oluşturmakta ve iyon seçici materyal olarak kullanılmaktadır.

İletken polimerlerin elektrokimyasal olarak oluşum mekanizması Şekil 1.11. de pirol monomeri için gösterilmektedir [36]. Birinci basamakta monomerin yükseltgenmesi ile radikal katyonu oluşur daha sonra bu radikal katyonu ya nötral bir monomer yada diğer bir radikalle birleşerek dimer oluşturur. İkinci basamakta dimerler yükseltgenerek radikal katyonu oluşturarak aynı yolla oligomerleri oluştururlar ve sonunda elektrot yüzeyinde çözünmeyen polimer meydana gelir. Oluşturulan polimer filminin doğası ve morfolojisi çözücü seçimine, karşı iyon ve polimerizasyonda kullanılan elektrokimyasal parametrelere bağlıdır.

Son yıllarda elektroaktif polimerler üzerine yapılan çalışmalar, dopant iyonların ve polimerin morfolojisinin elektriksel özellikleri üzerine önemli etkileri olduğunu göstermiştir. Dahası polimerin yüzey alanının büyütülmesi reaksiyona girme kabiliyetini artırdığı da bildirilmektedir. Kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle polimerizasyon işlemi uygulanarak camsı karbon elektrot üzerine grafen/PPy (PPy:polipirol) kompozit yüzeyin oluşturulduğu bir çalışmada elektriksel özellikleri incelenmiştir [37].



Şekil 1.11. Pirolün genel elektropolimerizasyon mekanizması [36]

Dopamin elektrokimyasal yöntemlerle yükseltgenebilir olduğundan, çeşitli çözeltiler içerisinde derişimi elektrokimyasal yöntemlerle tespit edilebilir. Ancak elektrokimyasal reaksiyonların hızı elektrot yüzeyinin doğasından etkilenmektedir. Çıplak elektrotlar üzerinde genellikle analitin elektron- transfer hızı düşük ve elektrokimyasal sinyal cevabı düşük derişimlerde çok belirgin olmaması, kimyasal

ve elektrokimyasal yöntemlere dayanan çeşitli modifikasyon uygulamalarının gelişmesine neden olmuştur [38].

Diğer Yüzey İşlemleri: İnorganik kafes (lattice) yapılar yüzey modifikasyonunda birçok uygulamada kullanılmaktadır. Bu materyallerin avantajları yüksek sıcaklıklarda ve oksitleyici ortamlarda kararlı olmalarıdır. Yüzey modifikasyonunda yaygın olarak kullanılan dört tip inorganik materyal vardır bunlar: metalosiyanatlar, zeolitler, killer ve fosfonatlardır. Metalosiyanatlar en geniş bileşik sınıfını oluşturmaktadır birden fazla yükseltgenme basamağına sahip Prussian mavisi ($\text{Na}[\text{FeFe}(\text{CN})_6]$) ve nikel hekzasiyanoferrat ($\text{Na}_2[\text{NiFe}(\text{CN})_6]$) en çok çalışılanlardır. Zeolitler doğal ve sentetik olarak bulunabilen kristal alüminosilikat yapılarıdır. Zeolitler yapılarında bulundukları boşluklar ile şekil ve hacim olarak seçicilik sağlamaktadırlar. Killer ise, tabakalaşmış alüminosilikat yapılarından oluşur bu tabakalar, SiO_4 tetrahedral ve AlO_6 oktahedral istiflenmesinden oluşmuş tabakalardır. Smektit ve montmorillonit buna örnek verilebilir [28]. Fosfonatlar veya fosfonik asitin metal kompleksleriyle yapılmış birçok metalik organik yapılar iyon değiştiricilerde seçici merkezler olarak kullanılmaktadır [39].

1.5. Biyosensörler:

Sensör genel olarak hedef moleküllere ait bilgileri (derişim) elektrik sinyallerine dönüştüren mekanik duyu organlarıdır. Sensörlerin ana parçalarını algılayıcı (receptor), dönüştürücü (transducer) ve hesaplayıcı elektronik kısımlar oluşturur (Şekil.1.12). Biyosensörler dönüştürücülere göre; termal, optik, akustik (kütleyle dayanan), elektrokimyasal, manyetik olarak gruplandırma yapılabilmektedir. Biyosensörler, genel olarak, biyolojik analitleri algılayan sensörler ya da algılayıcı kısmı biyomoleküler yapı içeren sensörlerdir. Buna göre biyosensör, biyolojik, veya kimyasal bir bilgiyi ölçülebilir ve işlenebilir elektrik sinyaline dönüştürebilen, kimyasal veya fiziksel bir dönüştürücü ile birleştirilmiş biyolojik algılama materyali içeren bir cihazdır [40].



Şekil 1.12. Bir Biyosensörün Yapısı ve Bileşenleri

Enzim bazlı biyosensörlerde enzimleri bağlayıcı olarak kullanılan polimerlerin enzimin katalitik etkinliğini kısıtladığı ve sinyal/gürültü oranını (S/N) düşürdüğü düşünülmektedir. Bu nedenle S/N oranını artırmak için enzim esaslı biyosensörlerin nanomateryallerle modifiye edildiği [41,42] çalışmalar yaygınlaşmaktadır. Bu sayede biyosensörün amperometrik cevabı artırılarak S/N oranı büyütülmeye çalışılmaktadır. En çok kullanılan nanomateryaller karbon nanotüpler ve metal nanomateryallerdir [43].

1.6. Elektrokimyasal Sensörler:

İlk dönemlerde biyosensörler glikoz analizi için kullanılan enzimatik sensörler iken şu anda yapılan çalışmalar daha çok elektrot tasarımları üzerine odaklanmış durumdadır. Bu çalışmalar yüzeyin küçültülmesi, elektron transferinin daha etkin hale gelmesi için katalitik yüzey oluşturulması ve biyoalgılayıcı materyalin daha iyi sabitlenmesi gibi araştırmaları içermektedir. Elektrokimyasal biyosensörler;

- Amperometrik
- Potansiyometrik
- İletkenlik / Kapasitans/ İmpedans

biyosensörleri olarak ayrılmaktadır.

1.6.1. Amperometrik Biyosensörler

Amperometrik sensörlerde, elektrokimyasal hücrelere sabit bir potansiyel uygulanarak meydana gelen akım yüzeyde gerçekleşen indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonu ile ilişkilendirilir. Amperometrik biyosensörlerde algılayıcı kısım biyolojik olarak aktif moleküller içerir ve ölçülen akım çözeltide bulunan hedef molekülün derişimine bağlıdır. Çünkü amperometrik sinyal, elektrot üzerinde gerçekleşen indirgenme veya yükseltgenme (yani elektrokimyasal reaksiyon) reaksiyonu üzerine kurulmuştur.

Elektriksel akım ve analit derişimi arasındaki ilişki Cottrell Denklemi [44] ile ifade edilir.

$$i = n F A C_0 [D(\pi.t)]^{1/2} \quad (1.5)$$

Burada i = ölçülecek akım

n = transfer olan elektron sayısı

F = Faraday sabiti,

A = Yüzey alanı

C_0 = analit derişimi

D = difüzyon sabiti

t = potansiyel uygulanan süre

1.6.2. Potansiyometrik Biyosensörler

Çözelti içerisindeki türlere net elektron aktarımı olmadan ve elektrot üzerinde önemli miktarda potansiyel fark oluşumu ile meydana gelen elektrot süreçlerine faradayik olmayan (nonfaradaic) akımlar denir. Yüzeye tutunma (adsorption) ve sıyrılma (desorption), elektrot-çözelti arayüzeyinin yapısını değiştiren potansiyel uygulamaları faradayik olmayan proseslere örnek verilebilir. Potansiyometrik sensörlerde ölçümün temeli, çözeltide bulunan analitin veya ürünün aktivitesinin potansiyelini ölçmeye dayanmaktadır. Ölçülen potansiyel Nernst eşitliği ile verilir

$$E = E_0 + [RT/(nF)] \ln a \quad (1.6)$$

Burada, E = Ölçülen potansiyel

E_0 = Standart potansiyel

R = İdeal Gaz Sabiti

T = Sıcaklık (K)

F = Faraday sabiti

n = transfer edilen elektron sayısı

a = analitin veya ürünün aktivitesi

1.6.3. İletkenlik / Kapasitans / İmpedans Biyosensörleri:

İletkenlik / kapasitans / impedans biyosensörlerin esası elektrot çözelti ara yüzeyinde meydana gelen değişikliklerin ölçümü üzerine kurulmuştur. Bu değişiklikler, çözeltinin veya elektrot yüzeyindeki algılayıcı materyalin iletkenliği olabileceği gibi kapasitans değerleri de olabilir. Bu sensörlerin temeli, hedef analitler tarafından algılayıcı materyal üzerinde meydana getirilen iletkenlik değişikliklerinin ölçümü üzerine kurulmuştur. İmpedans ve direnç, kapasitans ve indüktans arasındaki ilişki şu şekilde ifade edilebilir [40] :

$$Z = R + j X = R + j (X_L - X_C) \quad (1.7)$$

Burada Z = impedans,

R = Direnç

X = Reaktans

$X_C = \text{Kapasitif reaktans} = (2\pi f C)^{-1}$, f = frekans ve C = kapasitans

$X_L = \text{İndüktif reaktans}$

j = İmajiner birim

1.7. Dopamin

Dopamin, (DA) merkezi sinir sisteminde, hormonal, boşaltım ve kalp damar sisteminde çok önemli görevi olan katekolamin grubu içeren bir nörotransmitterdir [56]. Nörotransmitterler, beyin kimyasalı olup vücudun ürettiği hormonlardır. Nörotransmitterler, sinaps bölgesindeki boşluğa gelen iletinin, mesajın, bilginin daha kolay atlamasını, yani karşı tarafa geçmesini sağlar. DA dışında asetil kolin, epinefrin, endorfin, seratonin gibi insan vücudunda bulunan ve önemli görevleri olan başka 100 den fazla nörotransmitter bulunduğu bildirilmiştir [45]. Dopaminin insan vücudunda anormal miktarlarda bulunması sinirsel hastalıklara neden olmaktadır.

Fazla bulunması halinde şizofreni, az bulunması halinde Parkinson hastalığına yol açmaktadır.

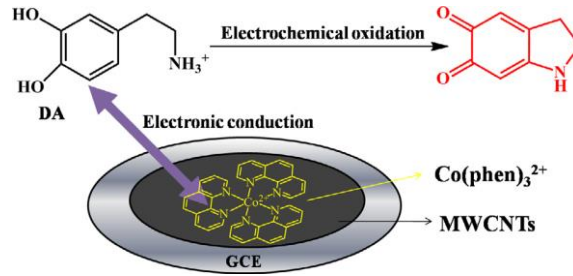
Dopamin gibi askorbik asit (AA) ve ürik asit (UA) de fizyolojik proseslerde yer alan önemli biyomoleküllerdir. AA, esansiyel vitaminlerden olan C vitaminidir ve antioksidan özelliğinden dolayı yiyecek işlemlerde ve ilaçlarda kullanılmaktadır. Vücut metabolizması C vitaminini sentezleyemez ve dışarıdan alınması zorunludur. Eksikliğinde iskorbüt hastalığı, katarakt, ateroskleroz (damar sertleşmesi) gibi çeşitli hastalıklar görülmektedir. Ürik asit (UA) pürin metabolizmasının birincil ürünüdür, pürin karaciğer, bazı balık ve fasulye gibi gıdalarda bulunur. Ürik asit, böbreklerde üreye çevrilip atılamaz ise vücutta ürik asit artmaya başlamakta ve gut, böbrek yetmezliği, hiperürisemi (ürik asit yüksekliği) gibi hastalıklara neden olmaktadır.

Bu üç biyomolekül fizyolojik sıvılarda bir arada ancak farklı seviyelerde bulunur. İnsan vücudunda normal konsantrasyonlarının DA, AA ve UA için sırasıyla 0,01-1 μM , $\sim 100 \mu\text{M}$ ve 200-430 μM olduğu bildirilmektedir. Dopaminin insan kanında ve idrarında takibi, merkezi sinir sisteminde mevcut hastalıklar hakkında erken bilgi edinmemizi sağlamaktadır. DA, AA ve UA'nın elektroaktif olması bu moleküllerin elektrokimyasal olarak tayini mümkün kılmaktadır. Ancak oksidasyon potansiyelleri birbirlerine çok yakın olduğundan dönüşümlü voltametrde (CV) karakteristik pikleri genellikle üst üste gelir. Bu yüzden DA'nın elektrokimyasal olarak hassas tayini önemli olduğu kadar seçiciliği de önem kazanmaktadır[46].

Bu tez çalışmasındaki amaç; 2-amino-3-pikolin ve paladyum kompleksinin elektropolimerizasyon yöntemiyle ayrı ayrı camı karbon elektrot üzerine kaplanarak, askorbik asit, ürik asit varlığında dopaminin pik potansiyellerine ve pik akımlarına duyarlı bir biyosensör elde etmektir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Yang ve vd. (2014), tarafından yapılan bir çalışmada, geçiş metal kompleksinin $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+}$ (phen=1,10 phenantrolin) ile çok duvarlı nanotüp (MWCNT) kullanılarak yüzey modifikasyonu yapılmış ve dopamin (DA) tayininde kullanılmıştır. Camsı karbon elektrot (GCE) yüzeyine 6 μL MWCNT süspaniyonu damlatılarak kurutulmuş bu işlem birkaç kez tekrarlanarak MWCNT/GCE yüzeyi hazırlanmış ve 5 mM $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+}$ içeren 0,1 KCl çözeltisinde elektropolimerizasyon işlemi uygulanarak $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+}$ /MWCNT/GCE modifiye yüzeyi elde edilerek DA tayininde kullanılmıştır. 0,2 M fosfat tamponunda (pH 7) 1 mM DA çözeltisinde işlem görmemiş GCE, MWCNT/GCE ve $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+}$ /MWCNT/GCE yüzeyleri kullanılarak DA'nın redoks davranışının incelenmesi sırasında; sırasıyla ilk yüzeyde yükseltgenme piki gözlenmesine rağmen indirgenme piki gözlenmemiş, ikinci yüzeyde hem oksidasyon hem de indirgenme piki gözlenmiş, üçüncü yüzeyde ise redoks çiftine ait pik akımlarında önemli artışlar gözlemlendiği bildirilmiştir

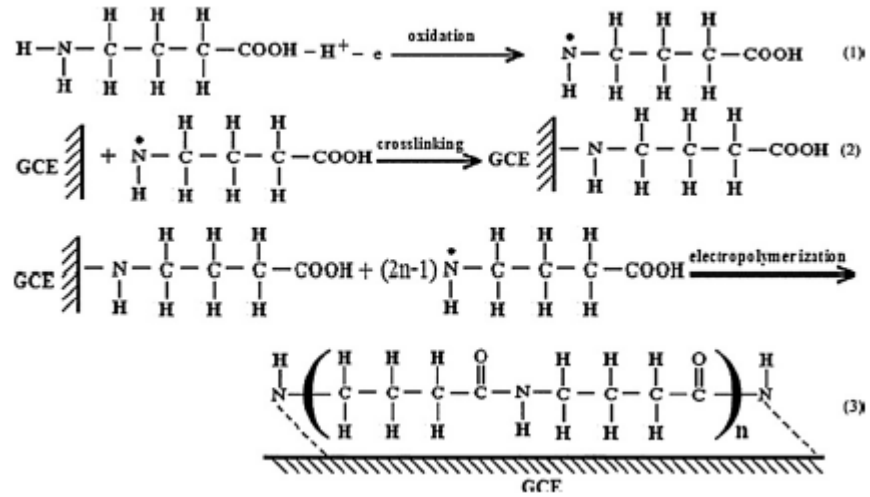


Şekil 2.1. $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+}$ /MWCNT/GCE modifiye yüzeyi ve gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyon

$[\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+}$ /MWCNT/GCE modifiye yüzeyinin DA tayininde en iyi hangi pH kullanılabileceği için pH 3,5-8 aralığında yapılan deneylerde en yüksek yükseltgenme akımının pH 7 de olduğu tespit edilmiştir. Damlatılan MWCNT miktarının DA'nın yükseltgenme pik akımına etkisini incelemek için 0,1mg/mL MWCNT çözeltisinin yüzeye damlatma sayısı değiştirilmiş ve en etkin akımın 4 kez damlatma sonucunda elde edildiği bulunmuştur. Kompleks film kalınlığının pik akımlarına etkisinin de incelendiği çalışmada 5-30 döngü ile oluşturulan $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+}$ filmlerinden en iyi sonucun 15 döngü ile elde edildiği rapor edilmiştir. Bu durum aşırı film kalınlığının elektron transferini yavaşlattığı şeklinde

yorumlanmıştır. DA nin tayini için, girişim yapan türler varlığında modifiye yüzeyin performansına bakılması amacıyla K^+ , Na^+ , Cl^- , UA ve asetaminofen 'in 100 kat, AA in 50 kat, glukozun ise 1000 kat fazla derişimde çözelti hazırlanmış ve DA nin seçimli olarak tayini denenmiş. Deney sonucunda DA tayini için herhangi bir girişim tespit edilmediği için $[Co(phen)_3]^{2+}/MWCNT/GCE$ yüzeyinin kantitatif DA ölçümlerinde kullanılabileceği bildirilmiştir [47].

Zheng ve vd. (2013), yaptıkları çalışmada 4-amino bütirik asiti (4-ABA) camısı karbon üzerinde elektrokimyasal yolla polimerleştirerek (P-4ABA/GCE) askorbik asit (AA), ürik asit (UA) ve dopamin (DA) tayininde modifiye yüzey olarak kullanmışlardır. 0,25 M 4-ABA kullanılarak pH 5 fosfat tamponunda -0,5 – 2,2 V potansiyel aralığında dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak 12 döngü ile elde edilen yüzeylerin optimum koşulları belirlenmeye çalışılmıştır.Çeşitli pH larda UA , AA ve DA içeren çözeltilerde denenen yüzeyin en iyi akım sinyallerini pH 4,5 te verdiği tespit edilmiştir. pH 4,5 çözeltisi içinde ayrı ayrı hazırlanan AA, UA ve DA çözetilerinde p-4-ABA yüzeyinde dönüşümlü voltametri (CV) yöntemi ile elde edilen pik akımlarının modifiye edilmemiş camısı karbon yüzeye (GC) göre önemli ölçüde arttığı gözlenmiştir. GC yüzeyinde gözlenemeyen yükseltgenme indirgenme piklerinin p-4-ABA yüzeyinde daha iyi gözlendiği tespit edilmiştir.



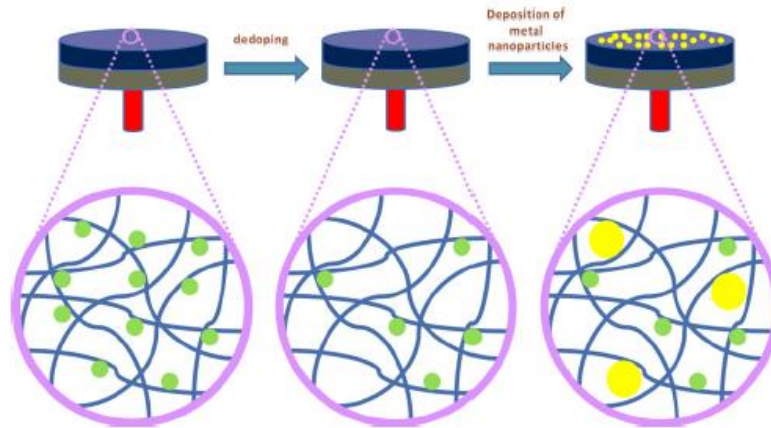
Şekil 2.2. P-4-ABA/GCE yüzeyinin hazırlanmasını gösteren şema

AA, UA ve DA nın bir arada bulunduğu çözeltiler kullanıldığında yapılan deneylerde çıplak GC elektrot üzerinde AA ve DA nın oksidasyon piklerinin üst üste çıktığı, DA ve UA ya ait piklerin de ayrılmadığı gözlenmiştir. Modifiye yüzey kullanılarak deneyler tekrarlandığında her bir türe ait pikler daha iyi gözlemlenmiş, p-4-ABA ile modifiye edilmiş GC elektrotun ayırıcılığının daha iyi olduğu ve AA, UA ve DA nın eşzamanlı tayininde kullanılabileceği bildirilmiştir. 0,2 M fosfat tamponunda 7 gün bekletilen p-4-ABA kaplı GC yüzeylerin aktivitesini koruduğu sadece AA, DA ve UA nın pik akımlarında sırasıyla %3,4, %2,7, %2,3 lük azalmalar olduğu gözlenmiştir [48].

Li ve vd. (2015) yaptıkları bir çalışmada 1,9 V anodik potansiyel uygulanmış camısı karbon (GCE) yüzeyine Chromotrope 2B (CH) azo bileşiği elektrokimyasal yolla polimerleştirilerek (PCHAGCE) modifikasyon yapılmış ve dopaminin oksidasyonunu katalizlediği bildirilmiştir. Chromotrope 2B nin (CH) anodize camısı karbon (AGCE) yüzey üzerine polimerizasyonu (PCH) -2,2 -0,6 V potansiyelleri arasında 0,1 M fosfat tamponu (pH 7) içinde farklı sayıda döngülerle (5-40) yapılmış ve DA tayini için en uygun kalınlığın 20 döngü sonrasında elde edildiği bildirilmiştir. PCHAGCE yüzeyi farklı pH larda DA nın oksidasyonu için kullanıldığında en iyi cevabın pH 7 elde edildiği bildirilmiştir. AA, UA ve DA içeren çözeltide çıplak GCE elektrot kullanılarak diferansiyel puls voltametri (DPV) tekniği ile elde edilen sonuçlarda DA ve UA ya ait oksidasyon pikleri gözlenmiş ancak A ya ait pik tespit edilmediği rapor edilmiştir. PCHAGCE yüzeyinin kullanıldığı voltamogramda her üç türe ait piklerin çok iyi bir biçimde ayrıldığı ve pik akımların daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Bu durum modifiye yüzeyin, net aktif yüzey alanını artırdığı bu yüzden elektrot reaksiyonunu katalizlediği şeklinde yorumlanmıştır.

PCHAGCE yüzeyin 35 ardışık tekrar ölçümlerinde bağıl standart sapmasının (RSD) DA için %1,82, UA için %2,68 olduğu bildirilmiştir. Üç hafta 0,1 M fosfat tamponunda 4 °C de saklanarak DA tayininde tekrar kullanılan modifiye yüzeyin, pik akımını ilk değerinin %90 nını koruduğu ve DA nın eş zamanlı tayini için karalı bir yüzey olarak kabul edilebileceğini bildirmişlerdir [49].

Atta ve vd. (2010), Poli(3-metiltiyofen) (PMT) filmleri ile modifiye edilmiş platin üzerine Pd ve Pt nanopartikülleri elektrokimyasal olarak çöktürerek askorbik asit (AA) ve dopamin (DA) sensörü olarak kullanımına bakmışlardır. Pd ve Pt parçacıklarının modifiye edilmemiş iletken polimerin katalitik özelliklerini daha da artırdığını gösterdiği çalışmada, 0,05 M 3-metiltiyofen (MT) 0,05 M Bu₄NPF₆ içeren asetonitril çözeltisinde +1,8 V sabit potansiyel (Bul electrolysis, BE) ve -0,1 -1,8 V potansiyel aralığında dönüşümlü potansiyel (CV) uygulanarak iki farklı şekilde sentezlenmiştir. Her iki yolla elde edilmiş yüzey üzerine dönüşümlü voltametri tekniği ile farklı miktarlarda Pd ve Pt metalleri çöktürülmüş ve en etkin olan metal miktarının BE de 5 dakika CV de ise 25 döngü ile elde edildiği rapor edilmiştir. Elektrokimyasal çöktürme teknikleri kıyaslandığında ise etkin yüzeyin Pt/PMT(BE)/Pd(CV) olduğu kinon/hidrokinon (Q/HQ) redoks çifti kullanılarak tespit edilmiştir. Pt ile Pd nano parçacıkları kıyaslandığında Pd un Pt göre elektrokimyasal reaksiyondaki elektron transfer reaksiyonunu katalizlediği bildirilmiştir.

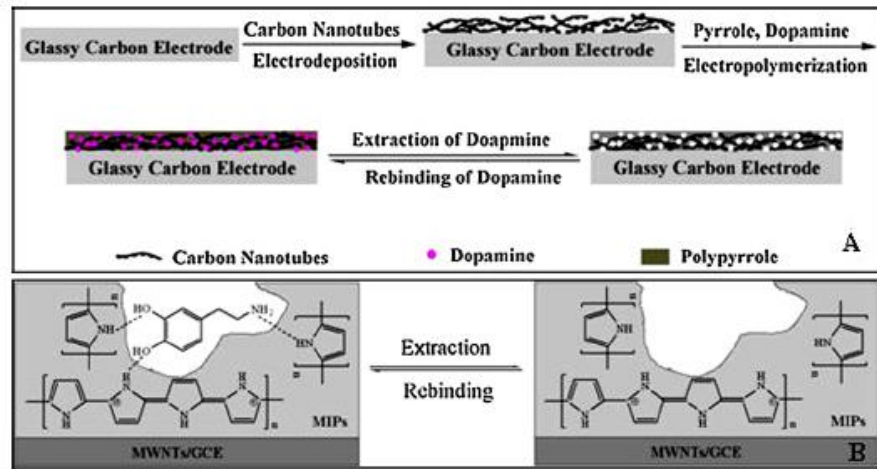


Şekil 2.3. Polimer matrisi içersine nano parçacıklarının doplanmasını gösteren şematik diyagram

Pt/PMT(BE)/Pd(CV) yüzeyi kullanılarak farklı pH larda DA tayininde kullanılmış ve pH 7 den sonra DA nın redoks reaksiyonunda önemli bir değişim gözlenmemiştir. pH 7,4 fosfat tampon 1 µM DA ve 100 µM AA karışımı içeren çözelti Pt/PMT(BE)/Pd(CV) yüzeyi kullanılarak incelendiğinde, her iki elektroaktif türün oksidasyon piklerinin üzerinde çok iyi bir şekilde ayrıldığı tespit edilmiştir. Ürik asit (UA) kullanılarak yapılan girişim deneylerinde 1 µM DA +100 µM AA + 1 µM UA

içeren çözeltilerde diferansiyel puls voltametri (DPV) alınan ölçümlerde DA ve AA eşzamanlı olarak tayin edildiği bildirilmiştir. Ölçümlerden sonra pH 10 tamponunda CV ölçümü ile temizlenen modifiye yüzeyin açık havada bekletilmesi ile 1 hafta sonra %95 oranında ilk ölçümünde elde edilen akımların gözlendiği ve Pt/PMT(BE)/Pd(CV) yüzeyinin kararlılığının iyi olduğu rapor edilmiştir [27].

Kan ve vd. (2012), yaptıkları bir çalışmada Dopamin (DA) tayini için moleküler baskılama (MIP) esaslı elektrokimyasal sensör tasarlamışlar ve camı karbon elektrot (GCE) üzerine uygulamışlardır. GCE elektrot üzerine aktive edilmiş çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) kronoamperometri tekniği ile tutturulmuş ve MWCNTs/GCE yüzeyi elde edilmiştir. Daha sonra bu yüzeye, DA içeren pirol çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri (CV) tekniği polimerizasyon işlemi uygulanmıştır. Polimer zinciri içerisinde hapsedilen DA molekülleri elektrokimyasal yolla ekstrakte edilerek moleküler baskılı yüzeyler (MIPs/MWCNTs/GCE) elde edilmiştir. Modifiye yüzeyin optimizasyonu için; pirol derişimi ve polimerin



Şekil 2.4. MIPs/MWCNTs/GCE modifiye yüzeyinin hazırlanma şeması

oluşturulması sırasındaki döngü sayıları ile hızı değiştirilmiş ve en uygun pirol derişiminin 0,026 M, döngü sayısının ise 5, çalışma hızının ise 80 mV/s olduğu bildirilmiştir. Moleküler baskılama uygulanmamış yüzey NIPs/MWCNTs/GCE ile MIPs/MWCNTs/GCE yüzeyi girişim yapan türler varlığında epinefrin (EP), askorbik asit (AA), ürik asit (UA) 0,01 mM DA tayini için kullanılmış

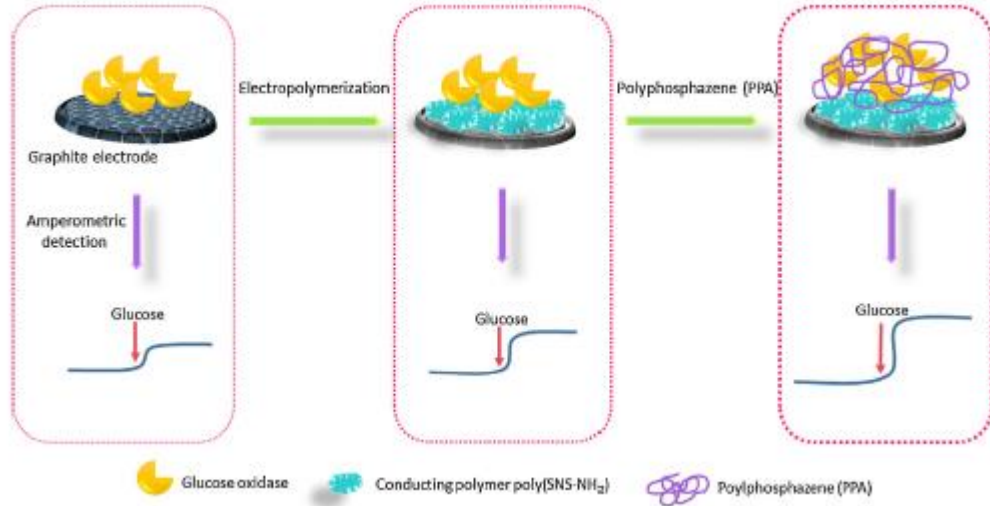
MIPs/MWCNTs/GCE yüzeyinin DA molekülünün ekstrakte edilmemiş yüzeye NIPs/MWCNTs/GCE göre çok daha iyi seçiciliğe sahip olduğu bildirilmiştir. MIPs/MWCNTs/GCE yüzeyinin DA tayin sınırının 6×10^{-8} M olduğu bildirilen çalışmada modifiye yüzeyin ardışık olarak 10 kez 0,01 mM DA tayininde kullanılabilceği rapor edilmiştir [50].

Jiang ve vd. (2015), yılında yaptığı bir çalışmada merkaptto içeren iki çekirdekli Cu(II) kompleksi, $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{mtboc})_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2]$ [mtboc=2-metiltiyo)benzo[d]oksazol-5-karboksilikasit] (Cu_2), sentezlenmiş ve Au elektrot üzerine kendiliğinden oluşan film şeklinde (SAM, self assembled monolayer) tutturulmuş ve dopamin (DA) tayininde kullanılmıştır. Bu şekilde hazırlanan modifiye yüzey ile metaloproteinlerin aktif bölgesi taklit edilmeye ve protein-enzim reaktivitesi hakkında bilgiler edinilmeye çalışılmıştır. Au elektrot, DMF içinde çözülmüş 5 mM Cu_2 kompleks çözeltisinde 24 saat bekletilmiş ve DA tayininde kullanılmıştır. Au elektrot ile modifiye elektrot Au/Cu_2 pik akımları kıyaslandığında modifiye Au yüzeyinde redoks prosesine ait pik akımları çok dah iyi gözlemlendiği rapor edilmiştir. pH 5-9 aralığında yapılan deneylerle DA nın oksidasyon potansiyelinin negatif tarafa kaydığı ve redoks prosesinde 2 e- aldığı tespit edilmiştir.

pH 7 de fosfat tamponu içinde DA tayini ile kullanılan Au/Cu_2 yüzeyinin 0,2-30 μM derişimlerinde pik akımlarının ile DA derişiminin iyi sonuçlar verdiği daha yüksek derişimlerde doğrusallıktan saptığı bildirilmiştir.

UA ve DA, AA ve DA içeren ikili karışımlarda Au/Cu_2 yüzeyinin çıplak Au yüzeyi ile kıyaslandığında DA tayininde girişime rastlanmadığı tespit edilmiştir. Au/Cu_2 yüzeyinin 5 μM DA içeren çözeltide 100 kat fazla sitrik asit, glukoz, tartarik asit, K^+ , Na^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Zn^{+2} , SO_4^{-2} , NO_3^- ve Cl^- içeren ortamlarda kullanılmasıyla herhangi bir girişim kaydedilmediği bildirilmiştir. 30 μM DA içeren çözeltide 15 ardışık ölçüm sonrasında tekrarlanabilirliğin RSD nın %3,6 olduğu, modifiye yüzeyin 4 °C de 30 gün saklanması sonrasında orijinal pik akımını %92 koruduğu rapor edilmiştir [51].

Uçan ve vd. (2014), Amperometrik glikoz biosensörü oluşturmak amacıyla grafit yüzey üzerine iletken polimer olan poli(4-(2,5-di(tiyofen-2-il)-1H pirol-1-il)-1H-benzenamin) (poli(SNS-NH₂)) 0,1 M NaClO₄ /LiClO₄/ACN ortamında -0,5 +1,2 V aralığında dönüşümlü voltametri tekniği ile sentezlenmiş ve üzerine glukoz oksidaz (GOx) enzimi immobilize edilmiştir. Enzim immobilizasyonu için esnek hidrofilik bir polifosfazen olan poli[(metoksietoksi)etoksi-co-3-formilfenoksi] fosfazen (PPA) kimyasal olarak sentezlenmiş, PPA'nın 91,5 mg/ml lık sulu çözeltisine uygun miktarda GOx eklenerek karıştırılmış ve immobilizasyon %1 lik gluteraldehit yardımıyla yapılmıştır. Bu şekilde elde edilen poli(SNS-NH₂)/PPA/GOx biosensörünün optimizasyonu için çeşitli parametrelerin değiştirildiği çalışmada; öncelikle grafit yüzeyinde 25, 40, 55, 70 döngülü poli(SNS-NH₂) sentezlenerek en uygun kalınlık belirlenmeye çalışılmış ve 40 döngü ile elde edilen film kalınlığı en uygun kalınlık (64,0 nm kalınlık) olarak seçilmiştir.



Şekil 2.5. Poli(SNS-NH₂)/PPA/GOx modifiye yüzeyinin hazırlanması

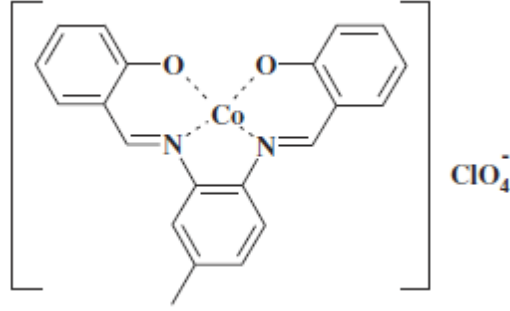
İmmobilizasyon etkisini arttırmak için polimer sentezi ile birlikte kullanılan fosfazen (PPA) miktarı da değiştirilmiş %33, %50, %60 ve %67 PPA içeren polimer kaplı yüzeylerden sinyal cevabı en yüksek kombinasyonun %50 PPA içeren çözelti olduğu bildirilmiştir. Uygun enzim miktarının tespiti için 37,24 ile 50,94 GOx içeren yüzeyler hazırlanmış biyosensör cevabı en iyi 45,0 U GOx içeren polimer matrikste elde edilmiştir. Enzimlerin tutuklanmasında çapraz bağlayıcı olarak kullanılan gluteraldehit miktarı % 0,25, %0,5 , %1,0 ve %1,3 değerleri arasında çeşitlendirilerek deneyler yapılmış en optimum değer %1 olduğu bildirilmiştir.

Biyosensörün saklanması için en uygun ortam pH sınır sodyum asetatla hazırlanmış pH 4,5 tamponu olduğu rapor edilmiştir. Biyosensörün raf ömrünün tespiti için yapılan çalışmada, 0,5 mM glukoz için sinyal cevapları 37 gün boyunca takip edilmiş ve başlangıç aktivitesini %95 oranında koruduğu bildirilmiştir[52].

Amiri ve vd. (2011), Kas ağrılarının giderilmesi için ilaç etken maddesi Sumatriptan'ın elektrokimyasal yükseltgenmesi, çok duvarlı nanotüp (MWCNT) ve kobalt metil-salofen kompleksi (Me-CoSal) ile modifiye edilmiş karbon pasta elektrot kullanılarak dönüşümlü voltametri ve polarizasyon teknikleri ile incelenmiştir.

%2 (w/w) Me-CoSal içeren karbon pasta elektrot (MCPE) ile %10 MWCNT ve %2 Me-CoSal içeren karbon pasta elektrot (MCPE) kullanılarak Sumatriptan'ın pH 5,0 asetat tamponunda oksidasyonu incelenmiş ve Co-Sal ile birlikte MWCNT içeren elektrot yüzeyinin elektrokimyasal cevabını iyileştirdiği bildirilmiştir. Bu durum MWCNT ve Me-CoSal'ın Sumatriptan'ın elektrot yüzeyinde elektrokatalitik oksidasyonuna sinerjistik etki yaptığı şeklinde yorumlanmıştır. Farklı tarama hızlarında (20-200 mV/s) pH 5 tamponunda MCPE yüzeyi kullanılarak Sumatriptan'ın CV leri alınmış, formal redoks potansiyeli $E^{\circ} = 0,950 \text{ V}$ ve transfer edilen elektron sayısının ise 1 olduğu bulunmuştur.

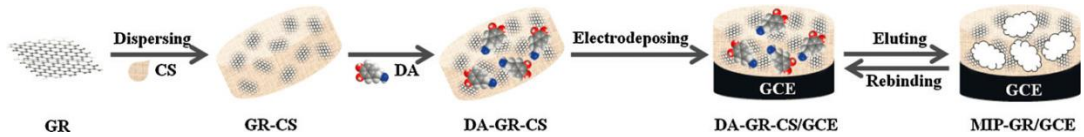
Diferansiyel pulse voltametri (DPV) tekniği ile Sumatriptan'ın derişim pik akımı kalibrasyon eğrisinden MCPE yüzeyinin gözlenebilme sınırı $3 \times 10^{-7} \text{ M}$ olduğu bildirilmiştir. Sumatriptan'ın girişim yaptığı ürik asit (UA) ve askorbik asit (AA) varlığında MCPE elektrot kullanılarak iyi bir şekilde tayin edildiği ve klinik örneklerle kullanılabileceği rapor edilmiştir [53].



Şekil 2.6. Sentezlenen Me-CoSal bileşiği

Liu ve vd.(2011), Moleküler baskılanmış polimerler (Molecularly Imprinted Polymers, MIPS) kullanılarak dopamin (DA) tayini yapılan çalışmada, grafen (GR) ve chitosan (CS) kullanılarak fonksiyonel bir matris hazırlanmış ve dopamin baskı (template) molekül olarak kullanılmıştır. Ultrasonik banyoda dağıtılarak hazırlanan DA-GR-CS çözeltisine camı karbon elektrot (GCE) daldırılmış ve 3 dakika boyunca -1,1 V potansiyel uygulanarak ve DA-GR-CS /GCE modifiye yüzeyi elde edilmiştir. Daha sonra 0,01 M KCl çözeltisinde 20 dak. 0,3 V uygulanmış ve DA'nın yüzeyden uzaklaştırılmıştır (Şekil 2.7.). Bu şekilde elde edilen yüzey ise nonimprinted polymers, NIPS-GR/GCE olarak adlandırılmış ve DA testinde kullanılmıştır.

Moleküler baskılanmış yüzeyler, DA testine tabi tutulmadan önce 6 dk örnek çözeltisinde bekletilmiş ve daha sonra ölçümler alınmıştır. Grafen içeren ve içermeyen (MIPS-GR/GCE VE MIPS/GCE) baskılanmış yüzeyler, baskılanmamış yüzeylerle kıyaslandığında (NIPs-GR/GCE ve NIPs/GCE) DA'nın oksidasyon pikinin 2 kat daha büyük görülmesi, grafenin geniş yüzey alanına sahip olmasından ve elektrokimyasal prosesi kolaylaştırdığı şekilde yorumlanmıştır.



Şekil 2.7. MIPS-GR/GCE yüzeyinin hazırlanışı

MIPS-GR/GCE yüzeyinde DA tayininin farklı hızlarda (30-170 mV/s) dönüşümlü voltametri ölçümünün yapıldığı deneylerde redoks pik akımının doğrusal arttığı gözlenmiş ve yüzey üzerinde gözlenen elektrokimyasal reaksiyonun adsorpsiyonu

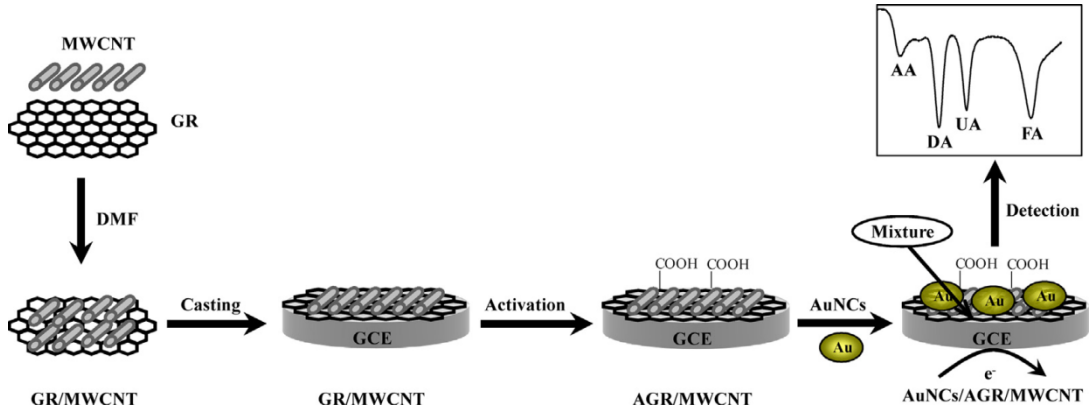
kontrollü olduğu sonucuna varılmıştır. pH'nın DA'nın oksidasyonu üzerine etkisini incelemek amacıyla pH 4,5-9,0 aralığında yapılan testlerde en uygun pH nın da 5,5 olduğu bildirilmiştir.

DA derişimine karşı oksidasyon pik akımlarının doğrusal olduğu kalibrasyon eğrisinden tayin sınırı $1,0 \times 10^{-6}$ M DA derişiminde yapılan 14 paralel deneyde yeniden yapılabilirlik açısından iyi olduğu tespit edilmiştir. MIPS-GR/GCE yüzeyinin 1 hafta sonra amperometrik cevabın %98,6 sını, 1 ay sonra %94,6 sını 2 ay sonra ise %81,0 ini koruduğu bildirilmiştir.

Girişim yapan türler varlığında elde edilen sonuçlar ise; DA tayini için MIPS-GR/GCE yüzeyinin biyolojik örneklerde hızlı cevap veren, kararlı, hassas, seçici ve yeniden yapılabilir bir elektrokimyasal sensör olarak kullanılabilereği sonucuna varılmıştır[54].

Abdelwahab ve vd. (2015) yılında yaptığı bir çalışmada, fizyolojik sıvılarda bir arada bulunan dopamin (DA), askorbik asit (AA), ürik asit (UA) ve folik asit (FA) eş zamanlı olarak tayin etmek için; aktive edilmiş grafen/ÇDKNT (ok duvarlı karbon nanötüp, MWCNT) üzerine altın parçacıkları öktürölerek modifiye yüzey hazırlamışlardır.

Grafen (GR) ve ÇDKNT uygun miktarlarda DMF içinde karıştırılarak 30 dakika sonikasyona tabi tutulmuş daha sonra camsı karbon yüzey üzere (GCE) damlatılarak kurutulmuştur. Bu şekilde hazırlanan yüzey pH 7 tamponunda +0,6- (-0,8 V) aralığında 10 döngü ile aktive edilmiş, daha sonra 0,25 mM HAuCl₄ içeren 0,5 M H₂SO₄ çözeltisine daldırılarak 0,2-(-1,0)V aralığında 15 döngü ile taranarak Au parçacıklarının yüzeye çökmesi sağlanmıştır (AuNCs/AGR/MWCNT/GCE).



Şekil 2.8. AuNCs /AGR/MWCNT nanokompozit sensörünün elde edilşinin şematik gösterimi

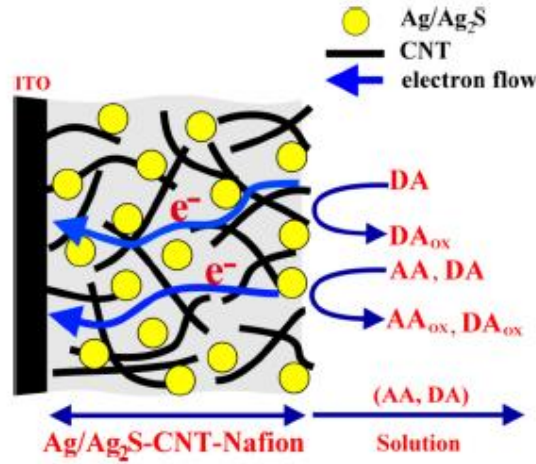
AuNCs/AGR/MWCNT/GCE yüzeyi 1 mM AA, 100 μ M UA ve 100 μ M FA çözeltilerinde ayrı ayrı tayin için kullanıldığında anodik pik akımlarından negatife kayma ve önemli artma görülmüştür. Dört türün bir arada bulunduğu çözeltide elde edilen sonuç, işlem görmemiş GCE elektrolit ile kıyaslandığında her türün anodik pikleri çıplak yüzeye göre çok daha belirgin ve üst üste örtüşmeden elde edildiği rapor edilmiştir. Yüksek hassasiyet ve seçicilikle elde edilen sonuçlar, hibrit nano malzemelerin (AuNCs/AGR/MWCNT) elektrot yüzey alanını arttırmasından ve elektron transferini kolaylaştırmasından kaynaklandığı bildirilmiştir.

AuNCs/AGR/MWCNT yüzeyinin kararlılığını test etmek için bir ay süresince alınan ölçüm ölçümlerde AA, DA, UA ve FA'nın pik akımlarının ilk ölçüme göre sırayla, %4,5, %3,7, %3,9 ve %5,2 azalma göstermiş ancak uzun süre kullanılabilirdiği rapor edilmiştir. Glukoz, sistein, glutamik asit, alanin ve glisin gibi girişim yapan türler varlığında AA, DA, UA ve FA'nın tayininde sorun yaşanmadığı bildirilmiştir.

Nanokompozit yüzeyin, gerçek örneklerde kullanılması sonucunda dört türün tayini içinde yeterli sonuçlar verdiği görülmüş ve pratik uygulamalarda kullanılabileceği rapor edilmiştir [55].

Chih ve vd. (2014) İndiyum kalay oksit (ITO) elektrot üzerine Ag/Ag₂S immobilize CNT (karbon nanotüp) kaplanmış modifiye yüzeyinin hazırlanarak dopamin (DA) tayininde kullanıldığı çalışmada, Ag/Ag₂S parçacıkları kimyasal yöntemle oluşturulmuş ve nafyon bağlayıcı kullanılarak CNT ler yüzeye tutturulmuştur. ITO

elektrot üzerine Ag/Ag₂S immobilize CNT içeren modifiye yüzeyin (Ag/Ag₂S-CNT/ITO) pH 7 fosfat tamponunda (PBS) DA ve AA içeren çözeltilerde DPV (Differential Puls Voltammetry) tekniği ile yapılan ölçümlerde pik akımlarının sadece CNT/ITO ve Ag/Ag₂S/ITO ile modifiye edilmiş elektrotlara göre çok daha iyi ayrıldığı gözlenmiştir. Bu durum Ag/Ag₂S parçacıklarının CNT içine immobilizasyonun DA ve AA'nın pik akımlarını ayırmada iyileştirici etki yaptığı şeklinde yorumlanmıştır.



Şekil 2.9. Ag/Ag₂S-CNT/ITO nafyon bağlayıcı kullanılan yüzeyde elektron aktarım mekanizması

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) tekniği ile de Ag/Ag₂S içeren yüzeyin yük transfer direncinin sadece CNT ile modifiye edilmiş yüzeye göre daha düşük olduğu bulunmuş ve Ag/Ag₂S in elektron transfer sürecini kolaylaştırdığı bu nedenle DA ve AA'nın oksidasyon pik akımlarının daha büyük ve net bir şekilde gözlemlendiği şekilde açıklanmıştır. Elde edilen sonuçlarda AA in sadece Ag/Ag₂S içeren yüzeylerde yükseltgendiği, DA'nın ise hem CNT hemde Ag/Ag₂S içeren aktif bölgelerde yükseltgendiği ve elektronların CNT ve Ag/Ag₂S üzerinden ITO elektroda aktarıldığı bildirilmiştir.

pH'nin elektrokimyasal reaksiyona etkisini belirlemek için AA ve DA içeren çözeltiler, pH 5,8-8,7 aralığında Ag/Ag₂S-CNT / ITO modifiye yüzeyi kullanılarak DPV cevaplarına bakılmış ve pik potansiyellerinin pH ya bağlı olduğu sonucuna varılmıştır. Düşük pH larda pik potansiyel ayrımlarının daha iyi olduğu rapor edilmiştir.

Ag/Ag₂S-CNT yüzeyinin 20 µM DA ve 500 µM AA içeren çözeltide ardışık 20 DPV testi sonucunda pik akımlarında sırasıyla %15,1 ve %9,3 azalma gözlenmiş, 30 gün sonrasında orijinal aktivitesini koruduğu bildirilmiştir [56].

Zhang ve dv. (2014) yılında yaptıkları bir çalışmada bir antibiyotik türü olan Ciproflaxacin (CPFX) in, askorbik asit (AA) ürik asit(UA), dopamin (DA) varlığında tayini için, camı karbon elektrot üzerine alizarin kırmızısı (AR) ve grafen (GR) kullanarak kompozit bir film oluşturmuş ve CPFX in elektroanalitik oksidasyonunu incelemiştir. Camı karbon yüzeye (GCE) elektrokimyasal olarak çöktürülen grafen ile (EGR/GCE) modifiye yüzeyi elde edilmiş, bu yüzey ayrıca (1 mg/1 ml) grafen içeren çözelti damlatılarak hazırlanan (DGR/GCE) modifiye yüzeyi ile kıyaslanmıştır. Hem elektrokimyasal olarak hem de damlatılarak oluşturulan grafen kaplı yüzeyler alizarin içeren çözeltiye daldırılmış ve dönüşümlü voltametri tekniği ile -1,4 V-(+1,8) V aralığında 100 m/s hızla 10 döngü ile polimer (PAR) kaplanmıştır. Bu şekilde elde edilen yüzeyler PAR/GCE, PAR/DGR/GCE ve PAR/EGR/GCE olarak adlandırılmıştır. pH 5,5 tamponunda CPFX içeren çözeltilerde diferansiyel puls voltametrisi (DPV) ile deneyler yapılmış ve PAR/EGR/GCE modifiye yüzeyinde iyi pik akımının gözlemlendiği ve CPFX in oksidasyonu için 2e⁻ açığa çıktığı hesaplanmıştır.

Modifiye yüzeyin optimizasyonu için AR nin polimerizasyonunda döngü sayısı 6 ile 8 arasında değiştirilmiş ve CPFX in oksidasyon pik akımının 10. döngüden sonra azalmaya başladığı rapor edilmiştir. Bu durum polimer filminin kalınlığının artmasının elektron transferini zorlaştırdığı şekilde yorumlanmıştır. pH 4-5 ile 6,5 arasında beş farklı pH da yapılan çalışmada CPFX in pH 5,5 tamponunda anodik pik potansiyelinin en büyük olduğu ve pH arttıkça pik potansiyelinin negatife kaydığı bildirilmiştir.

pH 5,5 PBS tamponunda PAR/EGR/GCE yüzeyi ile DPV tekniği kullanılarak 10-120 µM CPFX aralığında yapılan ölçümler sonucu belirleme sınırı 0,01 µM olarak rapor edilmiştir. (100-1000 µM AA + 10 µM CPFX) ile (30-270 µM + 10-50 µM + 10-100 µM CPFX) içeren çözeltilerde de CPFX in elektrokimyasal olarak oksidasyonu

incelenmiş, PAR/EGR/GCE yüzeyinin çok hassas bir şekilde her bir türü ayırdığı ve pik akımlarının gözlemlendiği bildirilmiştir.

Biyolojik sistemlerde bulunan ve girişim yapabilecek K^+ , Na^+ , Ca^{+2} ve Zn^{+2} iyonları ile 20 kat daha fazla bulunan serum albumin, L-cysteine, L-fenilalanin, glukoz ve sakkaroz varlığında yapılan testlerde CPF_X in oksidasyonuna herhangi bir girişim yapmadığı bildirilmiştir.

6 farklı yüzeyin hazırlanarak 10 μ M CPF_X çözeltisinde test edildiği PAR/EGR/GCE yüzeyinin tekrarlanabilirliğinin çok iyi, bağıl standart sapma (RSD) nin %1,89 olduğu rapor edilmiştir. PAR/EGR/GCE yüzeyinin 1 hafta buzdolabında saklanması sonrasında CPF_X pik akımında %6,6 azalma gösterdiği yani modifiye yüzeyin kararlı olduğu şeklinde yorumlanmıştır.

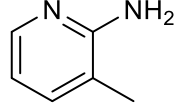
PAR/EGR/GCE yüzeyinin klinik uygulamalarda kullanılabilirliğini doğrulamak için CPF_X tabletlerinde ve insan serumunda yapılan testlerde RSD nin çok düşük olduğu ve modifiye yüzeyin farmasötik uygulamalarda ve biyolojik ortamlarda yüksek seçicilikte kullanılabileceği rapor edilmiştir [57].

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Malzeme

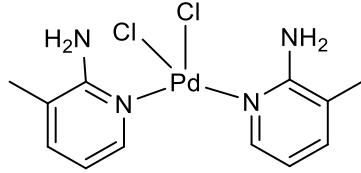
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

2-amino-3-pikolin (C₆H₈N₂) (A3P): Polimer sentezinde 2-amino-3-picoline (Fluka marka %97 saflıkta) kullanılmıştır.



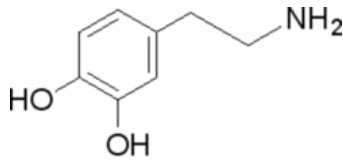
Şekil 3.1. 2-amino-3-pikolin'in molekül yapısı

[PdCl₂(2-amino-3-pikolin)₂] (PdAP): Literatürde anlatıldığı [58] şekilde sentezlenmiştir.



Şekil 3.2. 2-amino-3-pikolin den sentezlenen Pd(II) kompleksinin yapısı, [PdCl₂(2-amino-3-pikolin)₂]

Dopamin (DA): Dopamin test çözeltilerinin (Alfa Aesar marka %99 saflıkta) hazırlanmasında kullanılmıştır.



HCl

Şekil 3.3. Dopamin hidroklorür'ün yapısı

LiClO₄: Polimer sentezinde destek elektrolit olarak kullanılmıştır. (Fluka marka %98 saflıkta).

Asetonitril (ACN): Polimer sentezinde çözücü olarak kullanılmıştır (Merck marka %99,9 saflıkta).

Ürik asit (UA): Dopaminin tayininde kullanılmıştır (Alfa Aesar marka %98 saflıkta).

Askorbik Asit (AA): Dopaminin tayininde kullanılmıştır (Alfa Aesar %98 saflıkta).

KCl : Sulu ortam referans elektrot (Ag/AgCl/ KCl (1 M)) hazırlanmasında ve dopamin tayininde destek elektrolit (Merck marka) olarak kullanılmıştır.

AgNO₃: Susuz ortam referans elektrot (Ag/Ag⁺) çözeltisi hazırlamada kullanılmıştır (Carlo Erba marka analitik saflıkta).

Al₂O₃ Süspansiyonu ve Parlatma Çuhası: Mikro elektrotların yüzey temizliklerinde 1,0; 0,3 ve 0,05 µm lik alümina tozu ve parlatma çuhası kullanılmıştır.

K₂HPO₄ : Fosfat tamponu hazırlanmasında kullanılmıştır (Merck marka %99,9 saflıkta).

KH₂PO₄ : Fosfat tamponu hazırlanmasında kullanılmıştır (Merck marka %99,9 saflıkta).

K₃[Fe(CN)₆]: Yüzey karakterizasyon çalışmalarında kullanılmıştır.

K₄[Fe(CN)₆]: Yüzey karakterizasyon çalışmalarında kullanılmıştır.

Grafit Çubuk: Alfa Aesar marka %99 saflıkta grafit çubuk AFM ve SEM görüntülerinin elde edilmesinde kullanılmıştır.

3.1.2. Elektrotlar

Çalışma elektrodu: 3 mm çaplı camsi karbon elektrot (GCE) çalışma elektrodu olarak kullanılmıştır.

Referans elektrot: sulu çözeltilerde (Ag/AgCl/KCl (1 M)), susuz ortamlarda ise ACN içerisinde 10 mM AgNO₃ içeren (Ag/Ag⁺) referans elektrodu kullanılmıştır.

Karşı elektrot : 0,5 mm çaplı platin tel kullanılmıştır.

3.1.3. Kullanılan Cihazlar

Elektrokimyasal Analizör: Camsı karbon elektrot yüzeyinin modifikasyonu, karakterizasyonu (EIS) ve dopaminin elektrokimyasal tayininde (dönüşümlü voltametri (CV), kare dalga voltmetrisi (SWV)) CHI 6094D marka elektrokimyasal analizör kullanılmıştır.

ATR-FTIR Spektrofotometre: Camsı karbon elektrot üzerinde yüzeyde oluşturulan polimerik filmlerin ve monomerlerinin IR spektrumlarının elde edilmesinde kullanılmıştır (Perkin Elmer Spectrum 65 model spektrofotometre).

Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM): Grafit elektrot üzerinde sentezlenen polimerlerin incelenmesinde kullanılmıştır.(Park System model:XE-100E)

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM): Grafit elektrot üzerinde sentezlenen polimerlerin incelenmesinde kullanılmıştır.(Zeiss Supra 55 model)

3.2. Yöntem

3.2.1. Çözeltilerin Hazırlanması

A3P nin hazırlanması: Elektropolimerizasyon işleminde kullanılacak çözelti 5 mM A3P olacak şekilde 10 mM LiClO₄ destek elektroliti içeren asetonitril içerisinde çözümlenerek hazırlanmıştır.

PdAP hazırlanması: Elektropolimerizasyon işleminde kullanılacak çözelti 2 mM PdAP olacak şekilde 10 mM LiClO₄ destek elektroliti içeren asetonitril içerisinde çözümlenerek hazırlanmıştır.

Fosfat tamponu: Farklı pH larda tampon hazırlanmasında K₂HPO₄ ve KH₂PO₄ tuzları kullanılmıştır. pH nin hesaplanmasında Handerson-Hasselbalch eşitliğinden yararlanılmıştır. Asit olarak seçilen pKa değeri 7,2 olan KH₂PO₄ bileşenin derişimi

0,1 M olarak kabul edilerek K_2HPO_4 derişimi farklı pH larda hesaplanmış ve buna göre tartımlar yapılmıştır.

Dopamin (DA) çözeltisi hazırlanması: 1 mM DA olacak şekilde 0,1 M KCl destek elektroliti içeren pH 6,5 tamponu ile tamamlanarak hazırlanmıştır. Daha düşük derişimlerdeki çözeltiler yine aynı elektrolit çözeltisi ile seyreltilerek hazırlanmıştır.

Ürik Asit (UA) hazırlanması: 1 mM UA olacak şekilde 0,1 M KCl destek elektroliti içeren pH 6,5 tamponu ile tamamlanarak hazırlanmıştır.

Askorbik Asit (AA) hazırlanması: 1 mM AA olacak şekilde 0,1 M KCl destek elektroliti içeren pH 6,5 tamponu ile tamamlanarak hazırlanmıştır.

5 mM $Fe(CN)_6^{-3/4}$ çözeltisinin hazırlanması: 5 mM $Fe(CN)_6^{-3}$ ve 5 mM $Fe(CN)_6^{-4}$ olacak şekilde 0,1 M KCl çözeltisi içerisinde hazırlanmıştır.

1 mM AA ile UA ve farklı derişimlerde DA içeren çözelti karışımının hazırlanması: Farklı derişimlerde (10^{-4} M , 10^{-5} M...) DA içeren çözelti hazırlamak için sabit 1 mM AA ile UA ve 0,1 M KCl olacak şekilde tartımlar alındıktan sonra ilgili DA miktarı da tartılıp eklenerek sadece pH 6,5 tamponu ile tamamlanarak çözeltiler hazırlanmıştır.

3.2.2. Çalışma Elektrodunun Temizlenmesi ve Yüzeyin Modifikasyonu

Modifikasyon işlemlerine başlamadan önce GCE yüzeyi önce 1 μ m lik sonra 0,3 ve 0,05 μ m lik Al_2O_3 tozu ve parlatma çuhası kullanılarak parlatılmıştır. Daha sonra 5 dakika su:izopropil alkol (İPA) (1:1) karışımında 5 dakika sonikasyon işlemine tabi tutulmuştur.

A3P nin polimerizasyon işlemi GCE yüzeyde 0,0 /+2,5 V potansiyel aralığında 100 mV/s sabit tarama hızında susuz ortamda CV tekniği kullanarak 10 döngü ile gerçekleştirilmiştir (GC/pA3P).

PdAP nin organik çözücü içerisindeki çözeltisi ile GCE yüzeyde -1,0/+2,0 V potansiyel aralığında 100 mV/s hızında 10 döngü taranarak (GC/pPdAP) modifiye yüzeyi oluşturulmuştur.

Elde edilen yüzeyler farklı pH larda (6; 6,5; 7; 7,4; 8) hazırlanmış fosfat tamponu (PBS) kullanılarak 1 mM DA içeren çözeltilerde testlere tabi tutulmuştur.

3.2.3. Kullanılan Elektrokimyasal Teknikler

Dönüşümlü Voltametri Tekniği (CV): Camsı karbon yüzey üzerine polimerlerin sentezinde kullanılmıştır.

Kare Dalga Voltametri Tekniği (SWV): Elde edilen modifiye yüzeylerin DA tayini deneylerinde kullanılmıştır. Kare dalga voltametrisi tekniğinde gerilim artış basamağı 4 mV, frekans 15 Hz ve genlik ise 50 mV olarak seçilmiştir.

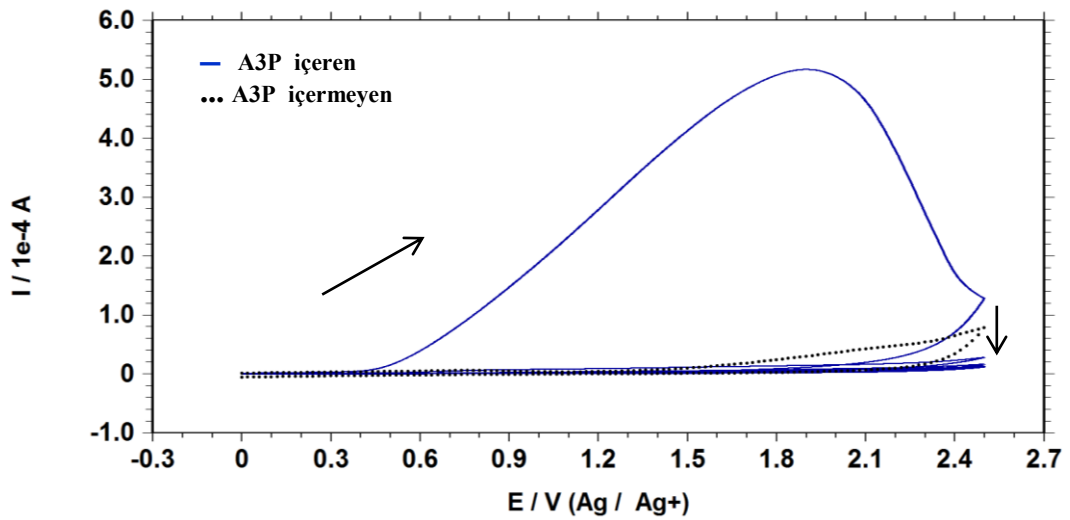
Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS): Yüzey testlerinde, yalnız GC ile modifiye yüzeylerin kıyaslanmasında kullanılmıştır. İmpedans ölçümleri 10^5 - 10^{-2} Hz aralığında 5 mV sinüzoidal voltaj uygulanarak denge potansiyelinde alınmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

A3P ve PdAP monomerleri kullanılarak susuz ortamda GC elektrot üzerinde Dönüşümlü Voltammetri (CV) yöntemi ile polimerizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen yüzeylerin karakterizasyon çalışmaları spektroskopik (ATR-FTIR), mikroskopik (AFM-SEM) ve elektrokimyasal (EIS) yöntemler kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen GC/pA3P ve GC/pPdAP modifiye yüzeyleri daha sonra dopamin (DA) tayininde kullanılmak üzere optimize edilmeye çalışılmıştır.

4.1. Amino-3-pikolin (A3P) İle Camı Karbon Elektrot Yüzeyinin Modifikasyonu (GC/pA3P)

GC elektrot üzerine 0,1 M LiClO₄ + 5 mM A3P içeren ACN çözeltisinde 0-(+2,5) V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızı kullanılarak 10 döngü pA3P polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.1. de bu polimerizasyona ait dönüşümlü voltamogram gösterilmektedir.



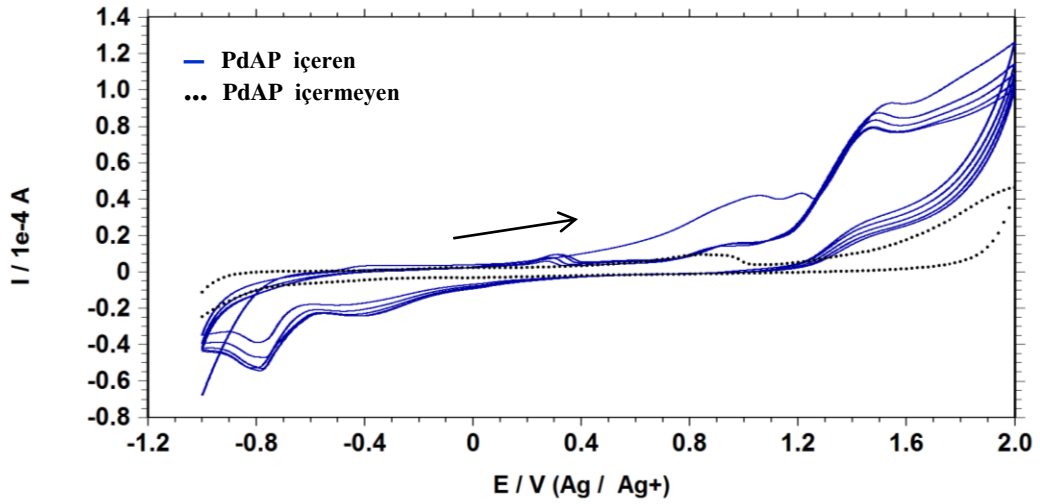
Şekil 4.1. Asetonitril + 5 mM A3P + 0,1 M LiClO₄ içeren çözeltide GCE elektrot yüzeyi üzerinde pA3P nin CV tekniği ile sentezlenmesi ($v=100$ mV/s , 10 döngü)

Voltamogram incelendiğinde, ileri yönlü taramada önemli bir akım artışı gözlenmektedir. Bu akım artışı monomerin oksidasyonuna aittir ve tersinir olmadığı

görülmektedir. Ardışık döngülerde pik gözlenmemiş ve zamanla akımlar azalarak yüzeyin tamamen kaplandığı şeklinde yorumlanmıştır [59].

4.2. $[PdCl_2(2\text{-amino-3-pikolin})_2]$ (PdAP) ile Camsı Karbon Elektrot Yüzeyinin Modifikasyonu (GC/pPdAP)

GC elektrot üzerine 0,1 M $LiClO_4$ + 2 mM PdAP içeren ACN çözeltisinde -1,0-(+2,0) V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızı kullanılarak 10 döngü pPdAP polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.2. de bu polimerizasyona ait dönüşümlü voltamogram gösterilmektedir.



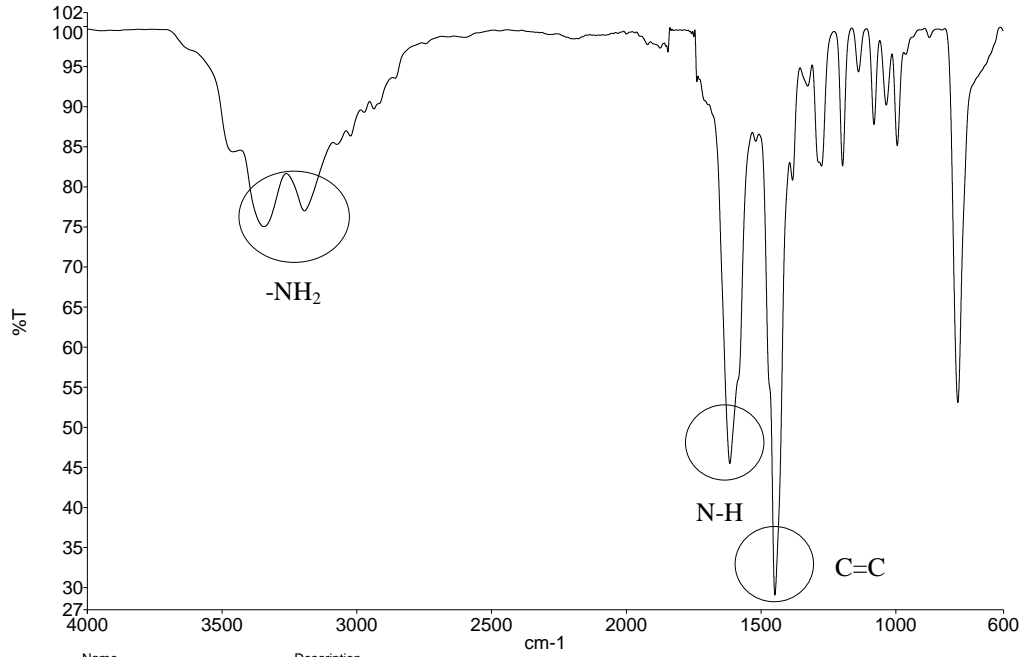
Şekil 4.2. Asetonitril + 2 mM PdAP + 0,1 M $LiClO_4$ içeren çözeltide GCE elektrot yüzeyi üzerinde pPdAP nin CV tekniği ile sentezlenmesi ($v=100$ mV/s , 10 döngü)

Şekil 4.2. deki voltamogram incelendiğinde, ileri yönlü taramada monomerin oksidasyonuna ait olduğu düşünülen pikler mevcuttur. Bu piklerin geri dönüşümsüz olduğu görülmektedir. Negatif yönlü taramada ise yine tersinir olmayan akım artışları gözlenmektedir.

4.3. pA3P ve pPdAP Polimerlerine Ait Spektroskopik ve Mikroskopik Bulgular

4.3.1. ATR-FTIR Sonuçları:

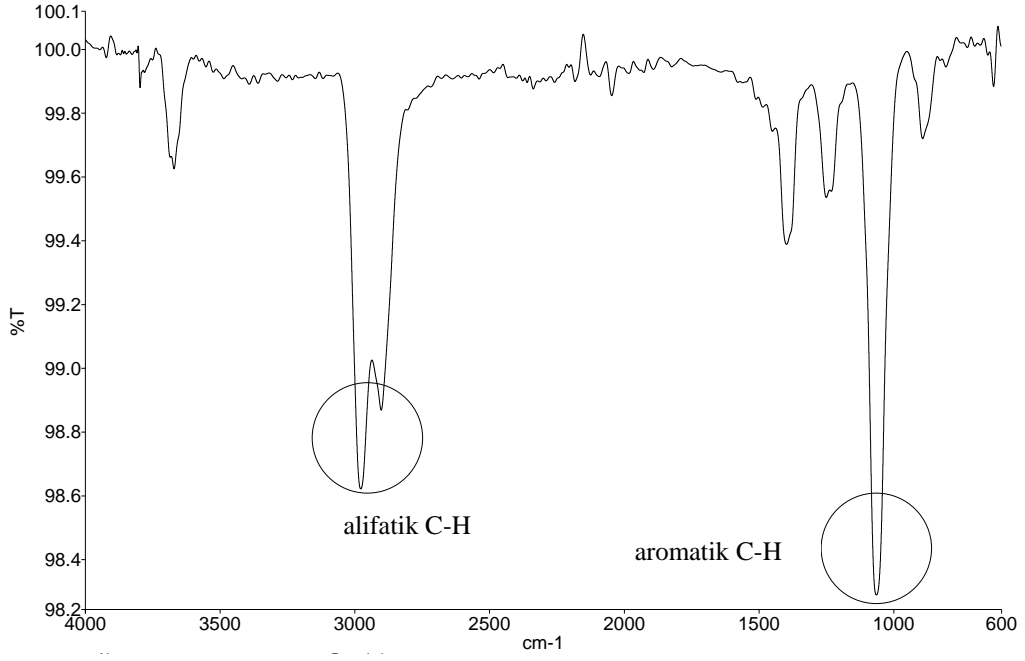
Camsı karbon yüzeyinde elektrokimyasal yolla sentezlenen polimerlerin yapısının aydınlatılması amacıyla FTIR spektrumları alınmıştır. Şekil 4.3. te Pt üzerinde A3P monomerine ait ATR-FTIR spektrum görülmektedir.



Şekil 4.3. A3P monomerine ait IR spektrumu

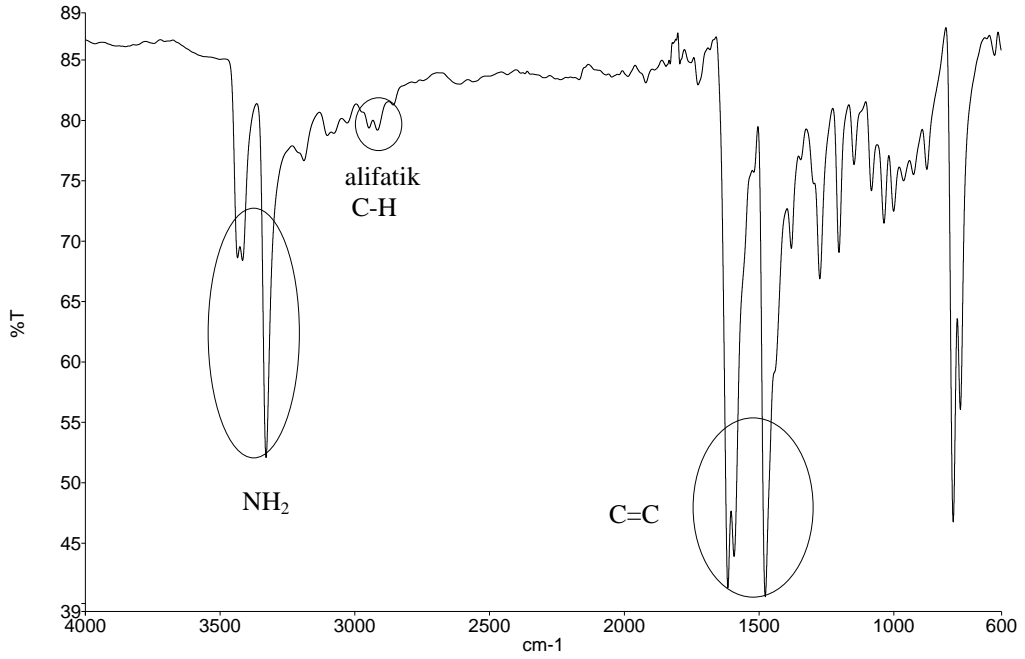
Spektrum incelendiğinde 3347 ile 3194 cm^{-1} de görülen pikler NH_2 grubunun gerilmesine ve 1614 cm^{-1} de görülen pik NH_2 grubunun eğilmesine aittir. 1450 cm^{-1} de gözlenen şiddetli pik aromatik $\text{C}=\text{C}$ gerilmesine aittir.

Şekil 4.4 deki bulgulara bakıldığında 3400-3200 cm^{-1} de $-\text{NH}_2$ grubunun gerilmesine ait olan piklerin kaybolduğu açık bir şekilde görülmektedir. Bu durum $-\text{NH}_2$ grubunun polimerleşme reaksiyonu sırasında kullanıldığını göstermektedir. Aromatik halkaya bağlı olan $-\text{CH}_3$ grubunun C-H gerilmesine ait pikler de 2978 ve 2904 cm^{-1} de görülmüştür. 1062 cm^{-1} de görülen keskin pik aromatik C-H düzlem içi eğilmesine aittir.

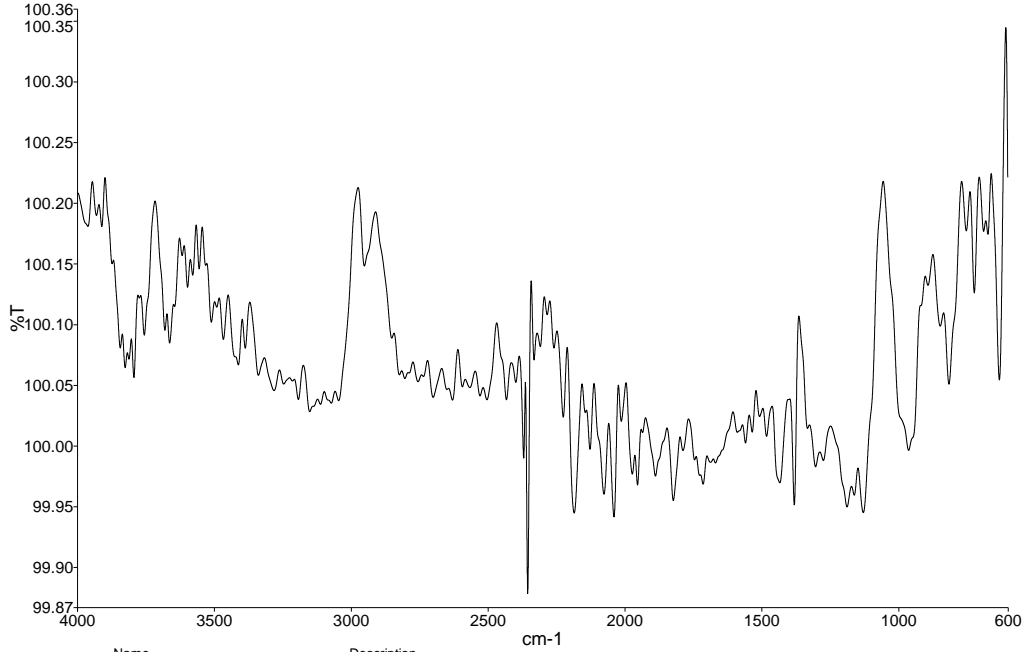


Şekil 4.4. GC/pA3P polimerine ait IR spektrumu

Şekil 4.5. te PdAP monomerine ait ATR-FTIR spektrumu verilmiştir. Spektrumda 3442 ve 3420 cm⁻¹ de görülen pikler aromatik halkaya bağlı -NH₂ grubuna ait gerilme pikleridir. 2950 ve 2918 cm⁻¹ de alifatik C-H gerilmesine, 1618 ve 1480 cm⁻¹ de görülen pikler ise aromatik C=C gerilmesine aittir [60].

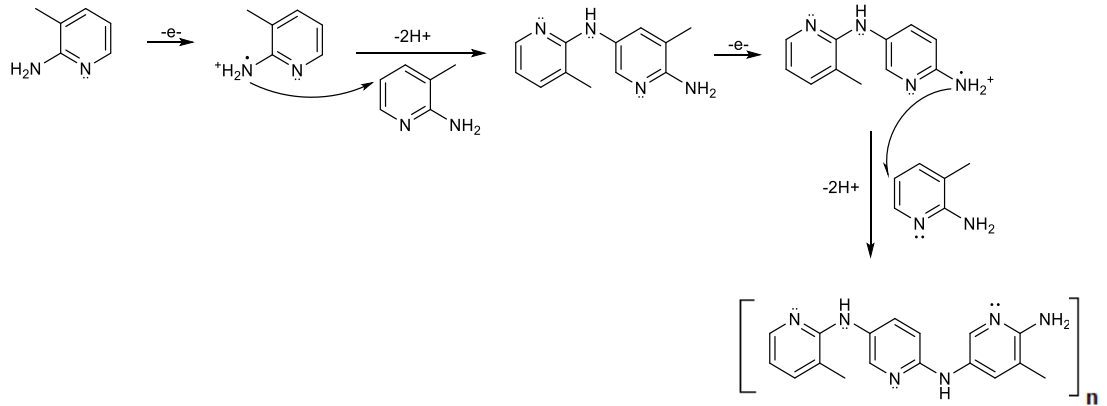


Şekil 4.5. PdAP monomerinin IR spektrumu

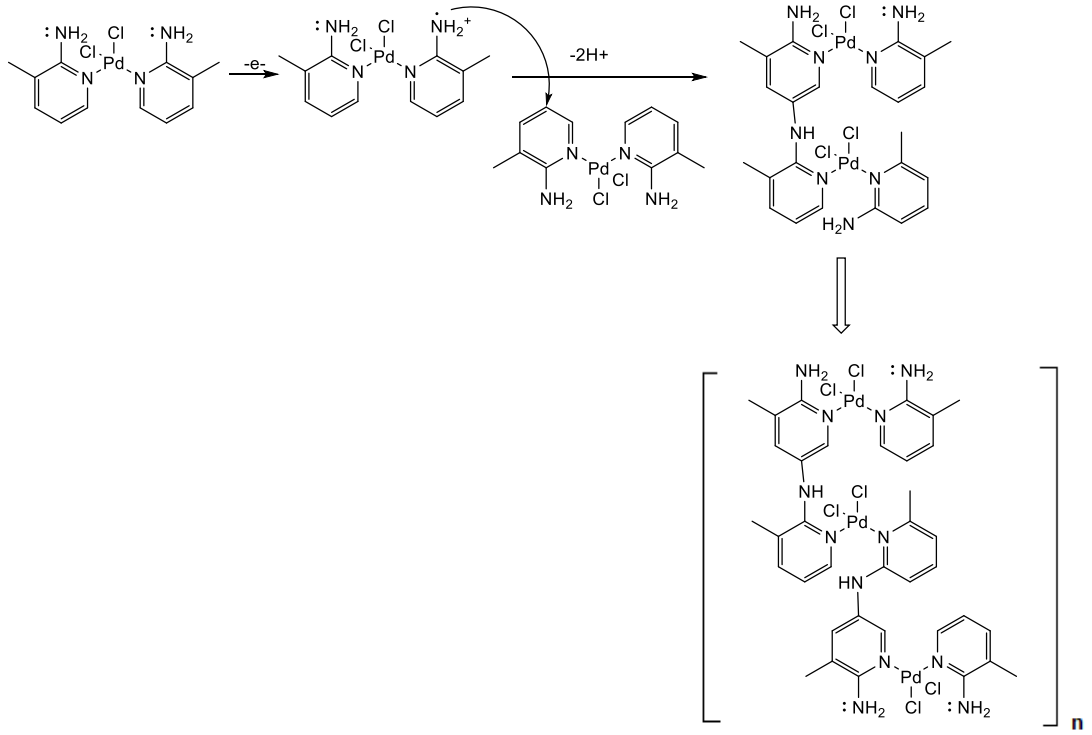


Şekil 4.6. GC/pPdAP polimerinin IR spektrumu

Şekil 4.6 da Pt elektrot üzerinde sentezlenen polimerin spektrumu incelendiğinde monomere ait spektrumda 3400 ve 3200 cm^{-1} civarlarında gözlenen $-\text{NH}_2$ gerilme piklerinin kaybolduğu görülmektedir. Bu bulguya dayanarak $-\text{NH}_2$ grubunun polimerizasyonda yer aldığını ve kullanıldığını söyleyebiliriz. Spektrumda diğer fonksiyonel gruplara ait pikler çok iyi gözlenememiştir. Elde edilen spektroskopik bulgulara dayanarak pA3P ve pPdAP polimerlerinin yapılarına ait mekanizma literatürde mevcut olan ve $-\text{NH}_2$ grubu içeren moleküllerin polimerizasyon mekanizmasına benzetilerek önerilmiştir [61] ve sırasıyla Şekil 4.7 ve Şekil 4.8 de verilmiştir.



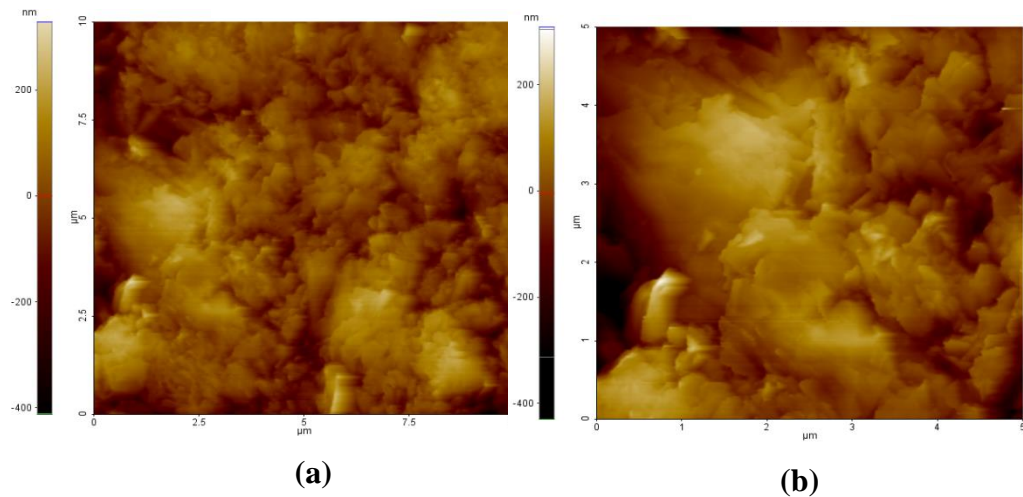
Şekil 4.7. pA3P nin önerilen polimerleşme mekanizması



Şekil 4.8. pPdAP nin önerilen polimerleşme mekanizması

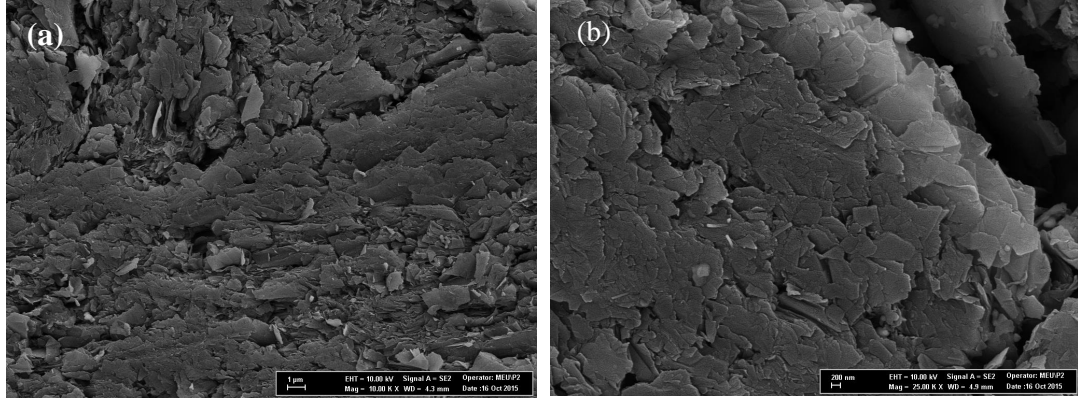
4.3.2. AFM ve SEM Sonuçları

Nano boyuttaki partiküllerin şekillerinin belirlenmesinde ve görüntülenmesinde atomik kuvvet mikroskobisi (AFM) ve taramalı elektron mikroskobisi (SEM) etkili tekniklerdir. pA3P ve pPdAP polimerleri mikroskobik incelemelerinin yapılabilmesi için grafit elektrot üzerine aynı yöntem ve şartlarda sentezlenmiştir.



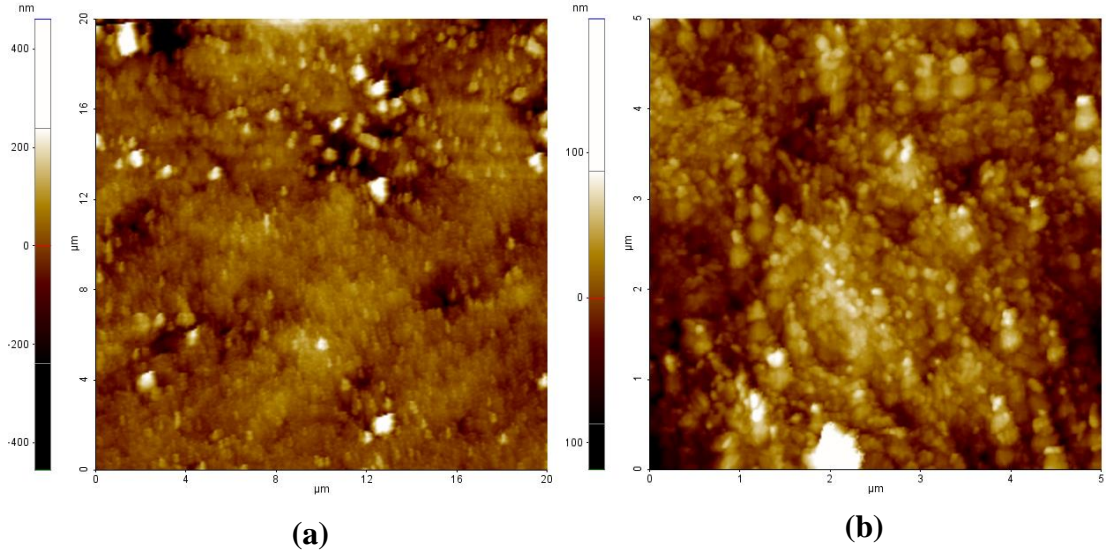
Şekil 4.9. Grafit elektrotun (a)10x10 µm (b) 5x5 µm lik yüzeylerde herhangi bir uygulama yapılmamış halde alınmış AFM görüntüleri

Grafit çubuklar kesilerek atomik kuvvet mikroskobu ile farklı mikrometrelerde 2 boyutlu görüntüleri alınmıştır. Şekil 4.9. ve Şekil 4.10. de yüzeyde herhangi bir polimer filmi olmayan grafit yüzeyinin AFM ve SEM sonuçları verilmiştir. Grafit yüzeyin pulcuklu veya mikro yapraklı yapısı açık bir şekilde görülmektedir.

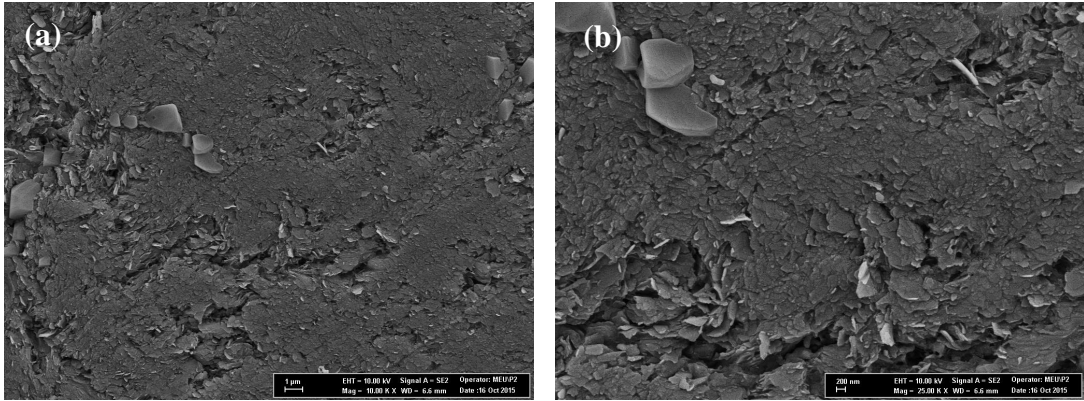


Şekil 4.10. Grafit elektrodun (a) 10000 (b) 25000 kez büyütülmüş SEM görüntüleri

Şekil 4.11. ve Şekil 4.12. da pA3P sentezlenmiş grafit elektrotun sırasıyla AFM ve SEM görüntüleri verilmiştir. SEM ve AFM görüntüleri yüzeyde sentezlenen filmlerin homojenliği, gözenekliliği ve tanecik büyüklüğü hakkında bilgiler edinmemizi sağlar [7]. Görüntülerden grafit elektrot üzerine polimer sentezi sonucunda yüzeyin daha farklı özellik kazandığı görülmektedir. AFM görüntülerinde beyaz noktalar halinde görülen yerler polimerden kaynaklanmaktadır. Grafit yüzeyinin A3P nin polimerizasyonu ile daha homojen bir görüntü aldığı gözlenmiştir. Beyaz noktaların polimerin sentezi sırasında kullanılan dönüşümlü voltametri tekniği sonucunda pA3P'nin üst üste birikmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. SEM görüntülerinde de benzer izlenimler mevcuttur.

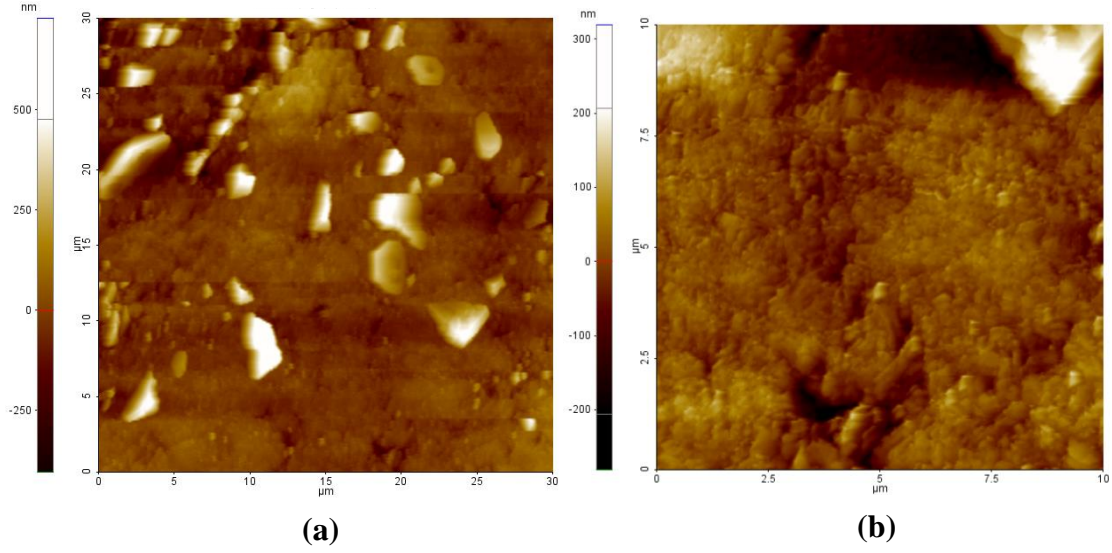


Şekil 4.11. pA3P sentezlenmiş Grafit elektrotun (a) 20x20 (b) 5x5 μm lik yüzeylerde elde edilen AFM görüntüleri

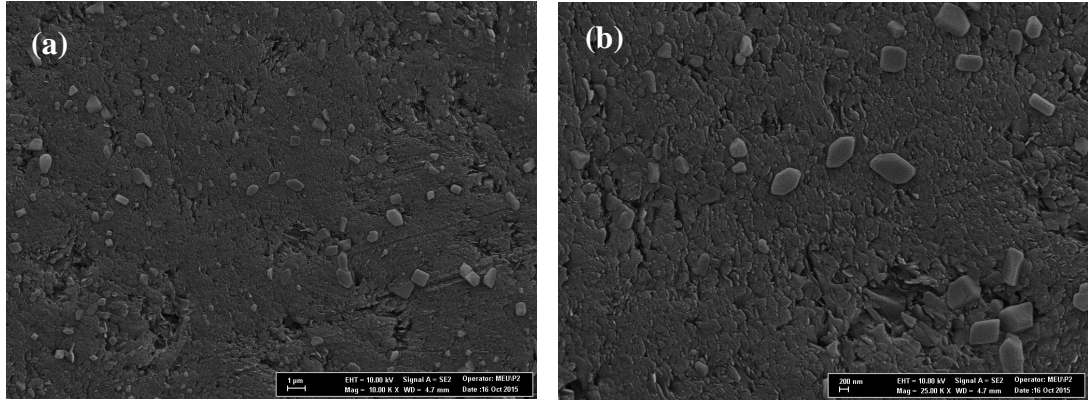


Şekil 4.12. pA3P sentezlenmiş Grafit elektrotun (a) 10000 (b) 25000 kez büyütülmüş SEM görüntüleri

Şekil 4.13. ve Şekil 4.14. de pPdAP sentezlenmiş grafit elektrotun sırasıyla AFM ve SEM görüntüleri verilmiştir. AFM görüntülerinden grafit yüzeyinin yine çıplak grafit yüzeye göre daha pürüzsüz olduğu gözlenmektedir. pPdAP polimerlerinin yüzeyde birikinti oluşturduğu SEM görüntülerinden de desteklenmektedir.



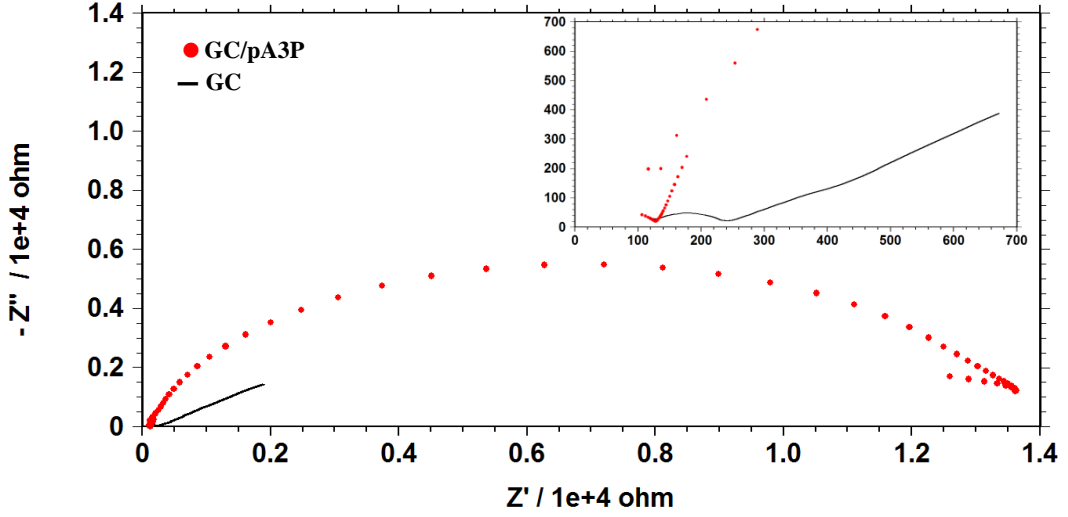
Şekil 4.13. pPdAP sentezlenmiş Grafit elektrotun (a) 30x30 (b) 10x10 μm lik yüzeylerde elde edilen AFM görüntüleri



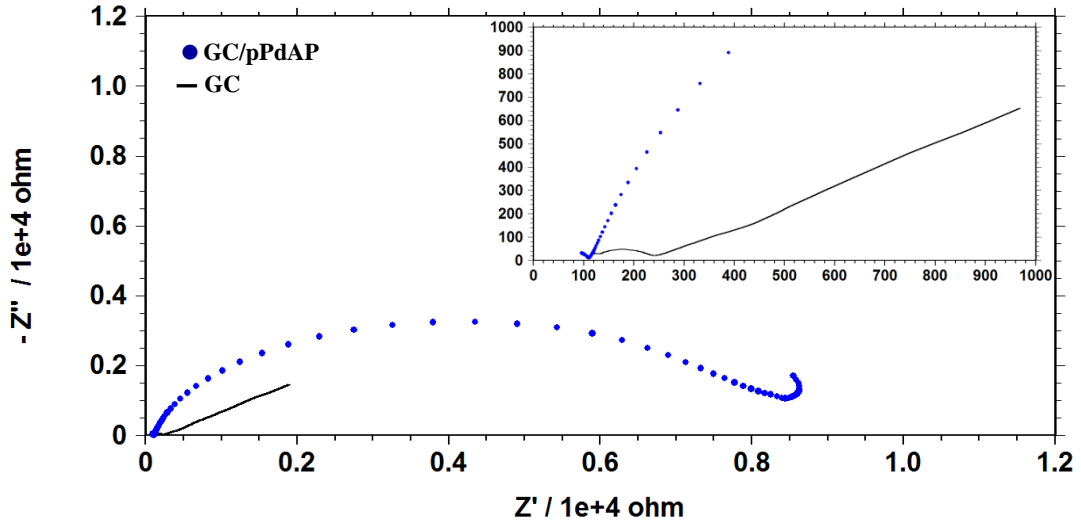
Şekil 4.14. pPdAP sentezlenmiş Grafit elektrotun (a) 10000 (b) 25000 kez büyütülmüş SEM görüntüleri

4.4. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi Bulguları

Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS), modifiye yüzeylerin karakterizasyonunda kullanılan bir tekniktir. Bu teknik, yüzeyin elektron transfer kinetiği, yoğunluğu, etkin yüzey alanı gibi özellikler hakkında bilgiler edinmemizi sağlamaktadır. Modifiye edilmiş yüzeylerin, yalın yüzeyden farklı olduğunu göstermek amacıyla 0,1 M KCl çözeltisi içinde bulunan $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ redoks probunun varlığında EIS yöntemiyle yüzey testleri yapılmıştır [62].



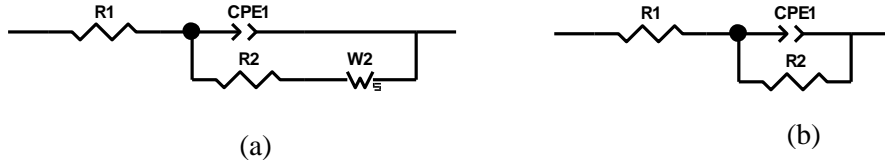
Şekil 4.15. 5 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$ + 0,1 M KCl içeren çözeltide yalnız GC ile GC/pA3P yüzeylerinin elde edilen impedans spektrumları



Şekil 4.16. 5 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$ + 0,1 M KCl içeren çözeltide yalnız GC ile GC/pPdAP yüzeylerinin elde edilen impedans spektrumları

Şekil 4.15. ve Şekil 4.16. da 5 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$ ve 0,1 M KCl içeren çözeltide sırasıyla GC/pA3P ve GC/pPdAP yüzeyleri kullanılarak elde edilmiş Nyquist eğrileri verilmiştir. Eğrilerin değerlendirilmesinde kullanılan elektronik eşdeğer devreler Şekil 4.17. de görülmektedir. Eğriler bir simülasyon programı yardımıyla uygun eşdeğer devreler tasarlanarak yorumlandığında, yalnız GC elektrota ait yük transfer

direncinin 143,6 ohm olduğu bulunmuştur. GC yüzeyin pA3P ile modifikasyonu sonucunda aynı ortamda elde edilen Nyquist eğrisinin tamamen farklı olduğu ve GC/pA3P yüzeyine ait direncin 13350 ohm a arttığı görülmektedir (Şekil 4.15.).

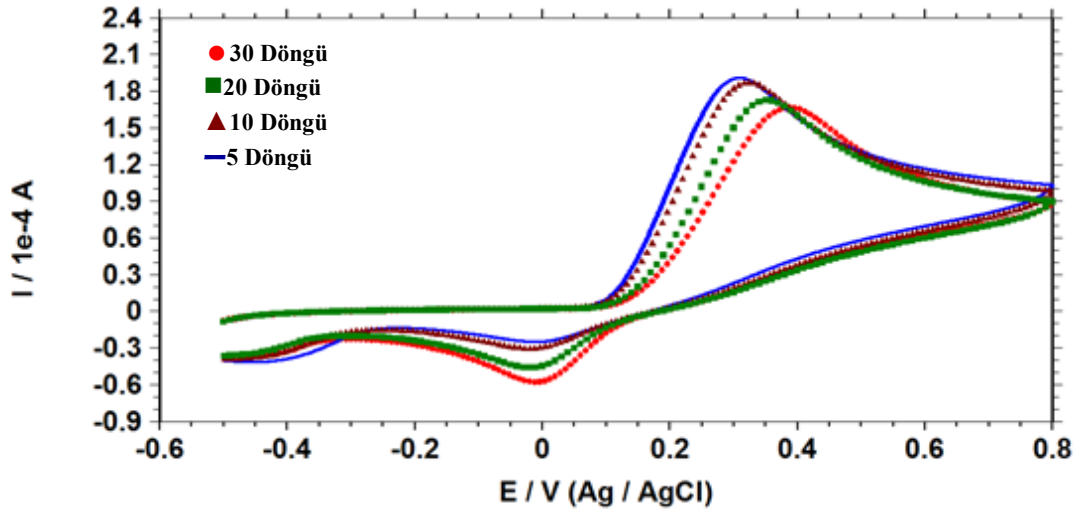


Şekil 4.17. Yalın GC ve modifiye yüzeylerin Nyquist eğrilerinin simülasyonunda kullanılan eşdeğer devreler. (a) yalın GC (b) modifiye yüzeyler

Yalın GC yüzeyinin pPdAP ile modifikasyonu sonrasında $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$ redoks çiftinin varlığında alınan impedans ölçümünde yük transfer direncinin 8393 ohm a arttığı gözlenmiştir. Bu sonuçlar GC yüzeyin modifiye edildiğini göstermektedir [63] (Şekil 4.16.).

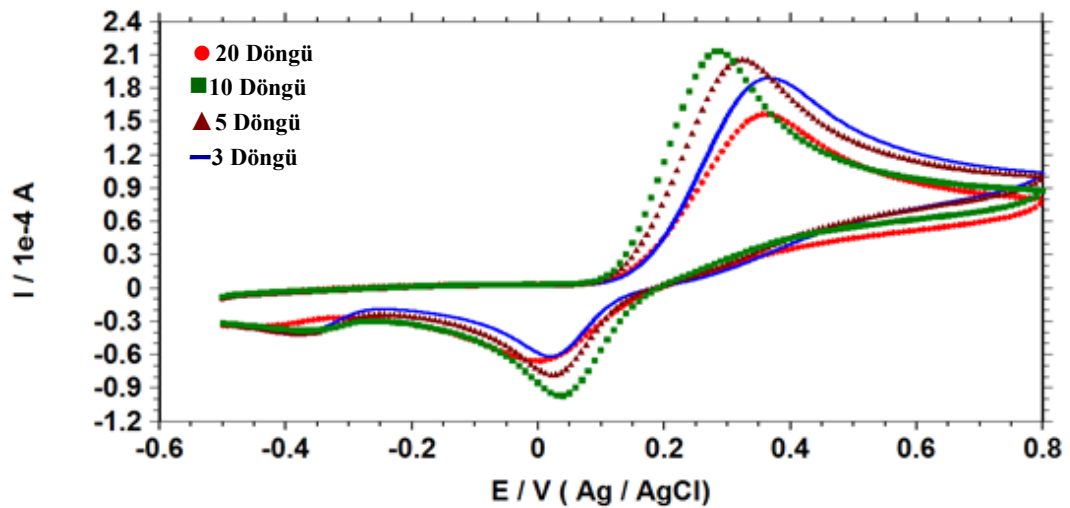
4.5. En Uygun Kalınlığının Belirlenmesi

Susuz ortamda 5 mM A3P monomeri kullanılarak GC elektrot üzerinde farklı döngü sayılarında polimer elektrokimyasal olarak sentezlenerek, DA tayininde kullanılabilecek en uygun kalınlık belirlenmeye çalışılmıştır. GC elektrot üzerine sırasıyla 5, 10, 20, 30 döngülü polimerik filmler sentezlenmiş ve 1 mM DA içeren tampon çözeltisinde pik akımları kıyaslanmıştır. Şekil 4.18. den de görüldüğü gibi en yüksek pik akımı 10 döngü ile oluşturulmuş pA3P polimerinde gözlenmektedir. Daha çok döngü ile sentezlenmiş polimerde pik akımlarının azaldığı gözlenmiştir. Bu nedenle en uygun kalınlık olarak 10 döngü ile oluşturulmuş pA3P polimerin kalınlığı seçilmiştir.



Şekil 4.18. Farklı döngü sayılarında sentezlenen pA3P nin 1 mM DA içeren çözeltilerde elde edilen dönüşümlü voltamogramları ($v=100$ mV/s)

Aynı ortamda 2 mM PdAP monomeri kullanılarak GC elektrot üzerinde farklı döngü sayılarında polimer elektrokimyasal olarak sentezlenerek DA tayininde kullanılmış ve en uygun kalınlık belirlenmeye çalışılmıştır. GC elektrot üzerine sırasıyla 3, 5, 10, 20 döngü ile oluşturulan pPdAP polimeri ile DA ya ait pik akımları kıyaslanmıştır. Bu amaçla 1 mM DA içeren tampon çözeltisinde elde edilen Şekil 4.19. de gösterilmiştir. İlgili voltamogramdan görüldüğü gibi en yüksek pik akımının 10 döngü ile oluşturulmuş pPdAP polimerinde olduğu açık bir şekilde görülmektedir.



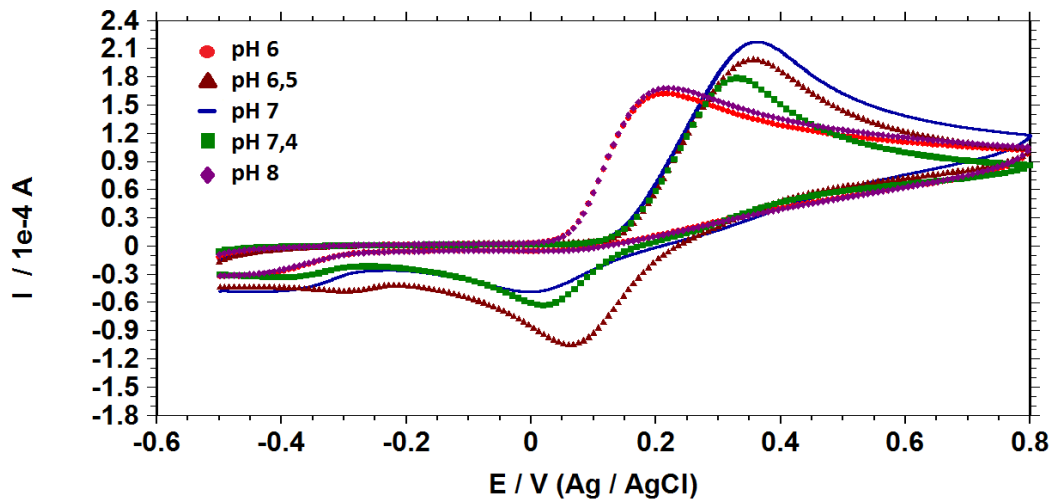
Şekil 4.19. Farklı döngü sayılarında sentezlenen pPdAP nin 1 mM DA içeren çözeltilerde elde edilen dönüşümlü voltamogramları ($v=100$ mV/s)

Döngü sayısı arttırıldığında yüzeyin aktivitesini yitirmeye başladığı görülmektedir. Bu nedenle en uygun kalınlık olarak yine 10 döngü ile oluşturulmuş pPdAP polimerin kalınlığı seçilmiştir.

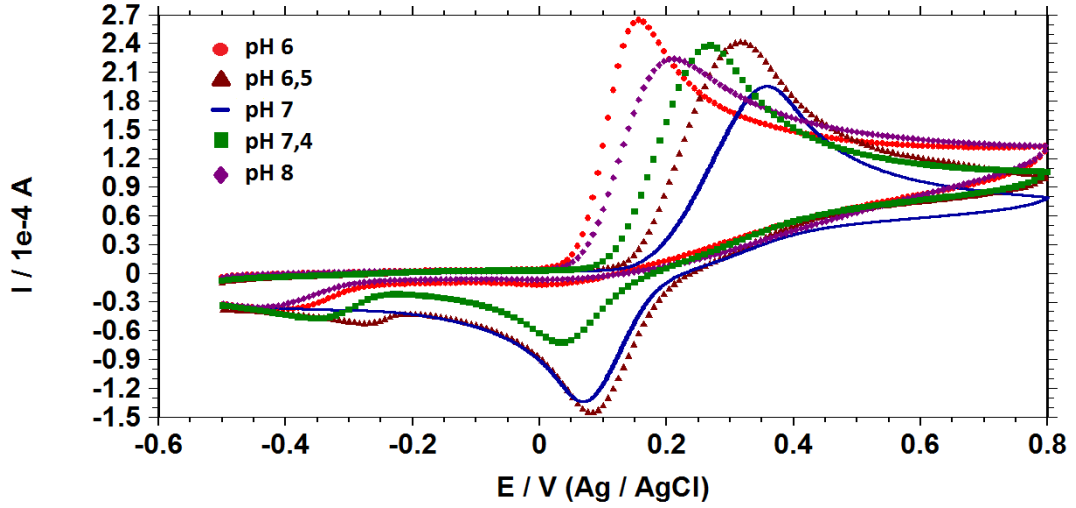
4.6. Uygun pH nın Belirlenmesi

En uygun kalınlığın belirlenmesinden sonra DA tayininde kullanılabilecek en uygun ortam pH sını belirlemek için aynı kalınlıkta pA3P ve pPdAP polimerleri GC elektrot üzerine sentezlenerek farklı pH larda DA tayininde test edilmiştir.

Bu amaçla 1 mM DA içeren pH 6; 6,5; 7; 7,4; 8 tampon çözeltileri kullanılarak dönüşümlü voltamogramlar elde edilmiş ve DA ait pik akımları kıyaslanmıştır [64]. Şekil 4.20. ve Şekil 4.21. de pA3P ve pPdAP modifiye yüzeyleri kullanılarak farklı pH larda elde edilen voltamogramlar sırasıyla verilmiştir. GC/pA3P yüzeyinde elde edilen sonuçlarda pH 7 de DA nın yükseltgenme pik akımı en yüksek değerde iken indirgenmeye ait pik akımının iyi olmadığı gözlenmiştir. Buna karşılık pH 6,5 ta DA nın hem indirgenme hem yükseltgenme pik akımları net bir şekilde gözlenmiştir. Bu nedenle çalışmanın bundan sonraki kısmına pH 6,5 te devam edilmiştir. GC/pPdAP polimer yüzeyinde elde edilen voltamogramlara bakıldığında da DA nın yükseltgenme ve indirgenme pikinin en iyi gözlendiği pH değeri 6,5 olarak gözlenmiş ve bundan sonraki deneylerde bu pH da çalışılmıştır.

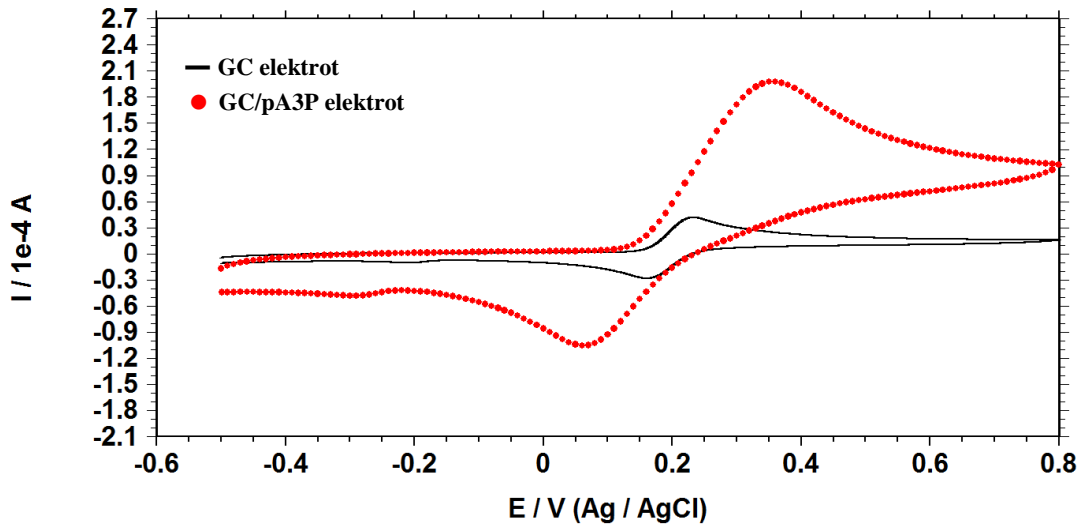


Şekil 4.20. pA3P nin farklı pH larda 1 mM DA içeren çözeltilerde elde edilen dönüşümlü voltamogramları ($v=100$ mV/s)

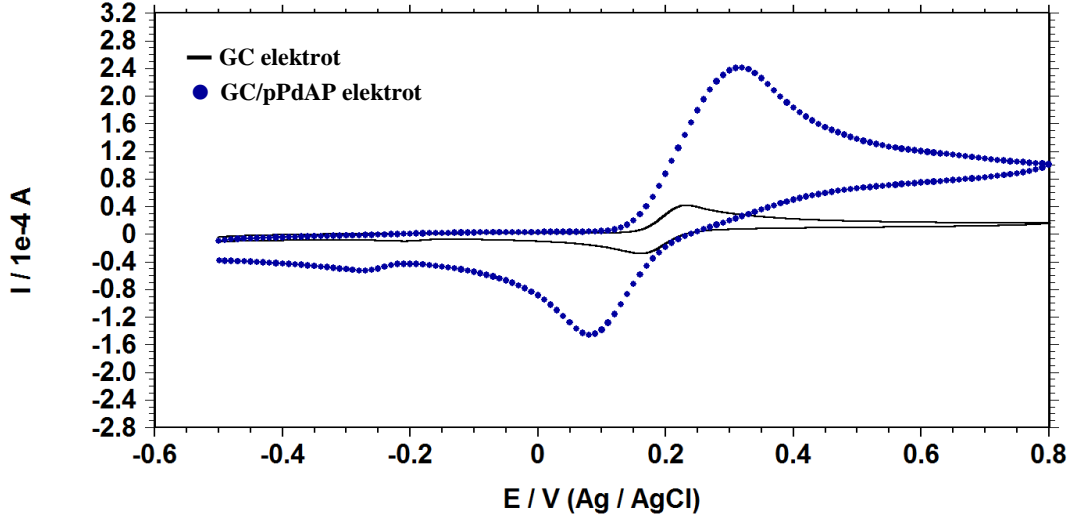


Şekil 4.21. pPdAP nin farklı pH larda 1 mM DA içeren çözeltilerde elde edilen dönüşümlü voltamogramları ($v=100$ mV/s)

Uygun kalınlığı ve pH sı belirlenen modifiye yüzeyler kullanılarak 1 mM DA içeren test çözeltisinden alınan sonuçlar Şekil 4.22. ve Şekil 4.23. de yalnız GC ile kıyaslanarak verilmiştir. Dönüşümlü voltamogramlar incelendiğinde DA ya ait indirgenme ve yükseltgenme pik akımlarının hem GC/pA3P hem de GC/pPdAP yüzeylerinde, yalnız GC yüzeyine göre belirgin bir şekilde arttığı görülmektedir.



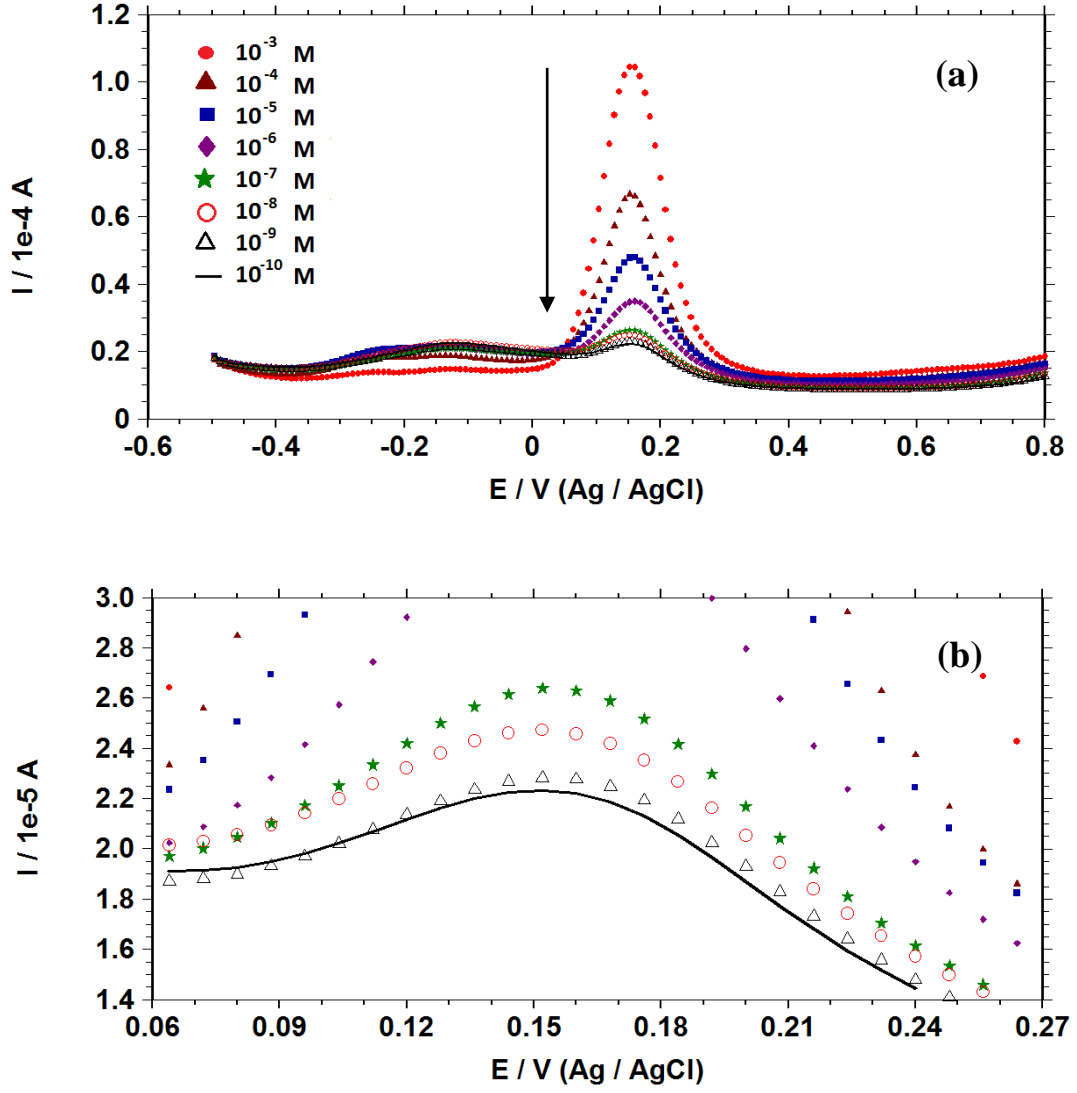
Şekil 4.22. pH 6,5 da 1mM DA içeren çözeltide (—) GC elektrot yüzeyi (●) GC/pA3P elektrot yüzeyinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar ($v=100$ mV/s)



Şekil 4.23. pH 6,5 da 1 mM DA içeren çözeltide (—) GC elektrot yüzeyi (●) GC/pPdAP elektrot yüzeyinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar ($v=100$ mV/s)

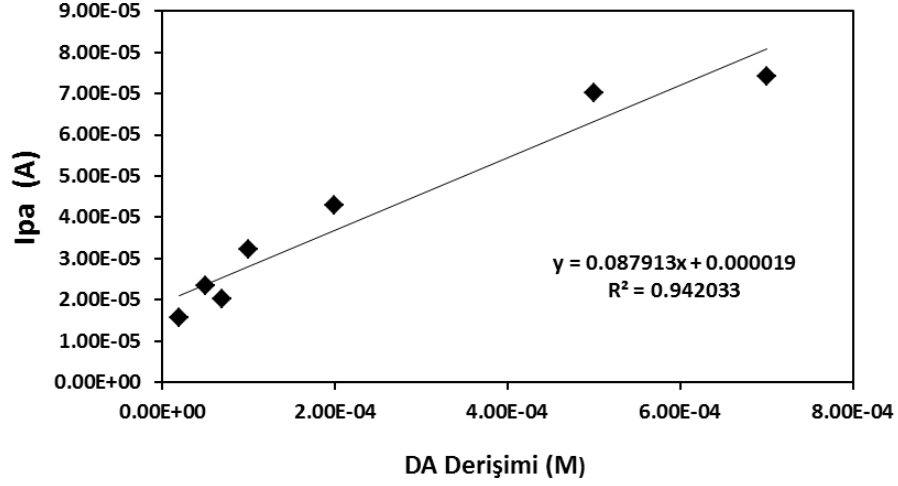
4.7. Derişim Taraması

Optimum koşullarda oluşturulan GC/pA3P ve GC/pPdAP yüzeyleri kullanılarak DA'nın $1 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-10}$ M derişim aralığında hazırlanmış çözeltilerinde kare dalga voltametri (SWV) yöntemi ile -0,6-(+0,8) V potansiyel aralığında ölçümler alınmış ve DA'nın oksidasyon pik akımlarına bakılmıştır. Kare dalga voltametri dönüşümlü voltametriden daha iyi akım hassasiyeti ve daha fazla çözünürlük sağladığından derişim taraması ve çalışmanın bundan sonraki kısmına bu teknikle devam edilmiştir. GC/pA3P yüzeyi ile 1×10^{-3} , 1×10^{-4} , 2×10^{-4} , 5×10^{-4} , 7×10^{-4} , 1×10^{-5} , 2×10^{-5} , 5×10^{-5} , 7×10^{-5} , 1×10^{-6} , 1×10^{-7} , 1×10^{-8} , 1×10^{-9} ve 10^{-10} M DA derişimlerinde kare dalga voltamogramları alınmıştır. Şekil 4.24. te bu voltamogramlardan 1×10^{-3} - 1×10^{-10} aralığında derişimin 10 kat azaltılması ile alınmış olanlar verilmiştir. Şekil 4.24. ten DA'nın oksidasyon pik akımının konsantrasyonla orantılı olarak değiştiği görülmektedir. GC/pA3P modifiye yüzeyi için voltamogramdan elde edilen pik akımları kullanılarak bir kalibrasyon grafiği oluşturulmuş ve kalibrasyon grafiğinin $7,0 \times 10^{-4} - 2,0 \times 10^{-5}$ M derişim aralığında doğrusal olduğu bulunmuştur (Şekil 4.25.). Elde edilen doğrunun denklemi $y = 0,087913x + 0,000019$ dir.



Şekil 4.24. GC/pA3P yüzeyinin pH 6,5 fosfat tamponunda (a) 1×10^{-3} - 1×10^{-10} M DA (b) 1×10^{-7} - 1×10^{-10} M DA içeren çözeltilerde elde edilen kare dalga voltamogramları

Kalibrasyon eğrisindeki en düşük derişimde gözlenen akım değerinin 3 kat fazlasının gözleendiği derişimde (1×10^{-6} M olarak tespit edildi) deneyler tekrarlanarak kantitatif değerlerin hesaplanmasında kullanılmıştır [65]. Bu amaçla 1 μ M DA içeren çözeltilerde 7 ayrı tekrar ölçümü yapılmış DA'nın oksidasyon pik akımlarının standart sapması (S) $6,0768 \times 10^{-7}$ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.25. GC/pA3P yüzeyinin $7,0 \times 10^{-4} - 2,0 \times 10^{-5}$ M aralığına karşılık gelen kalibrasyon eğrisi

Kalibrasyon grafiğinden elde edilen sonuçlara göre Gözlenebilme Sınırı (Limit of Dedection, LOD) ve Kantitatif Tayin Sınırı (Limit of Quantification, LOQ) değerleri hesaplanmıştır. Gözlenebilme sınırının hesaplanmasında aşağıda verilen eşitlik kullanılmıştır.

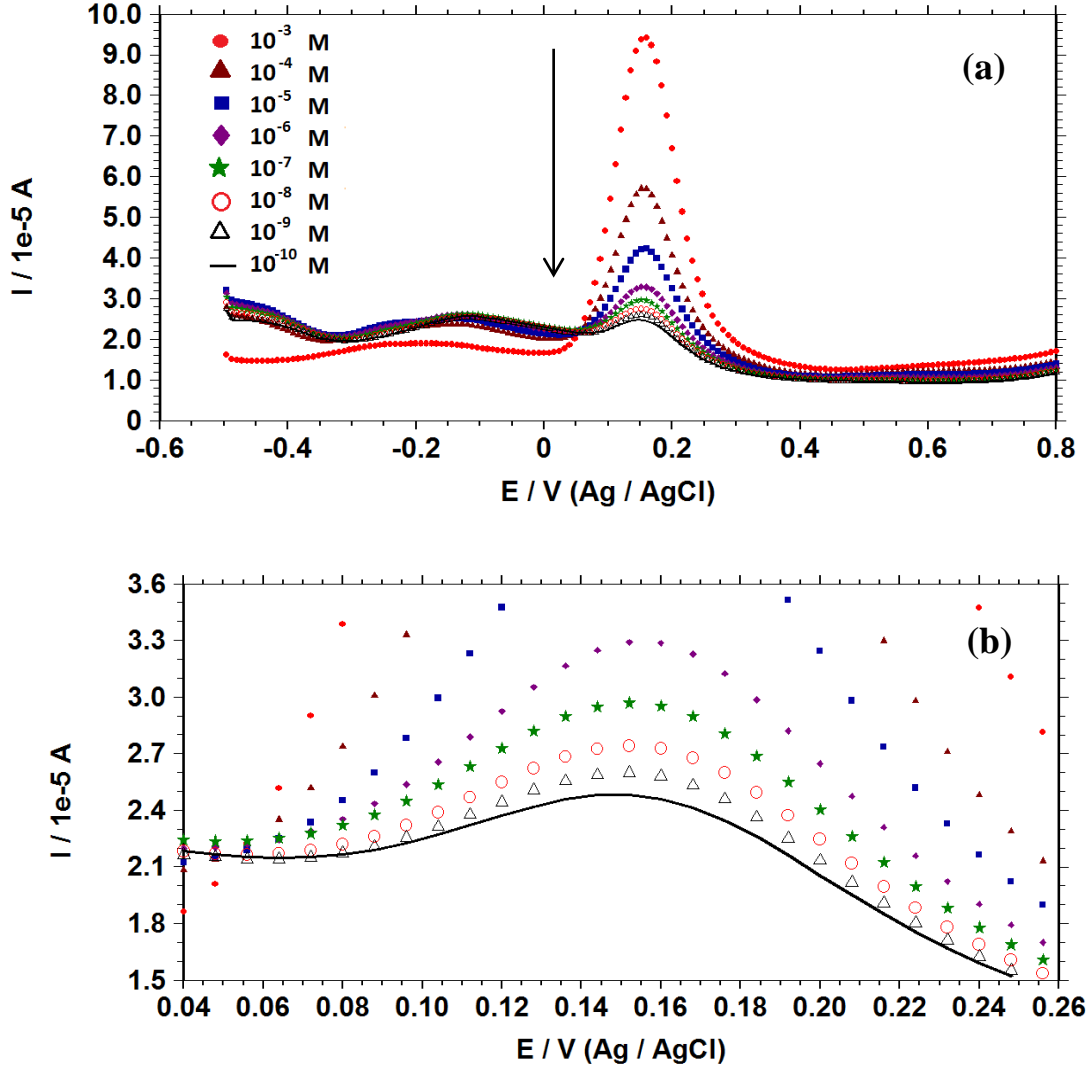
$$\text{LOD} = 3S/m \quad (4.1)$$

LOQ değerinin hesaplanmasında ise aşağıda verilen eşitlik kullanılmıştır.

$$\text{LOQ} = 10S/m \quad (4.2)$$

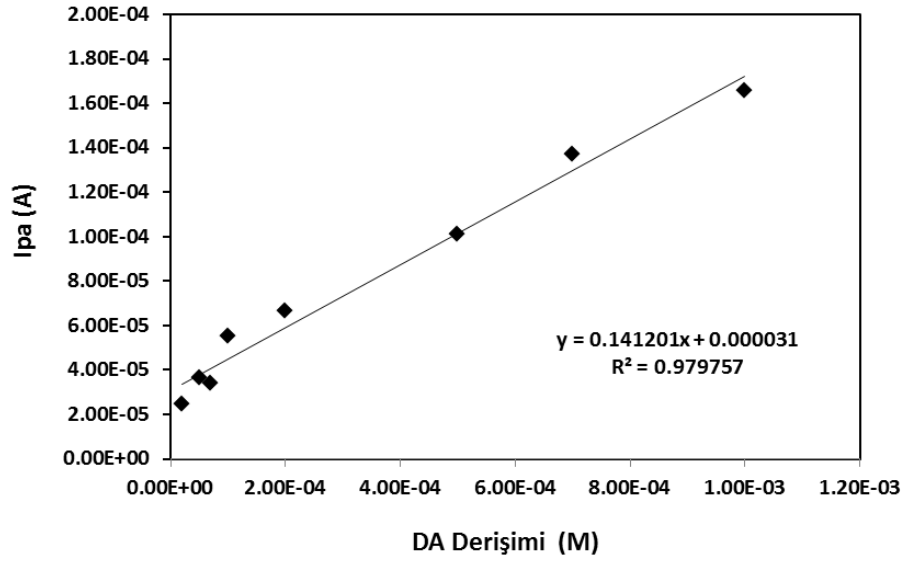
Burada S , $1 \mu\text{M}$ çözeltilerde elde edilen ölçümlerin standart sapması ve m ise kalibrasyon grafiğinin eğimidir [66].Yapılan hesaplamalara göre GC/pA3P yüzeyinin LOD değeri $20,74 \mu\text{M}$ ve LOQ değerinin ise $69,12 \mu\text{M}$ olduğu bulunmuştur.

Benzer şekilde GC/pPdAP yüzeyi kullanılarak $10^{-3} - 10^{-10}$ M aralığında DA derişiminin 10 kat değiştirilerek elde edilen kare dalga voltamogramları Şekil 4.26. da verilmiştir. DA nın oksidasyon pik akımının bu yüzeyde de konsantrasyonla orantılı olarak değiştiği görülmektedir. GC/pPdAP modifiye yüzeyi için voltamogramlardan elde edilen pik akımları kullanılarak çizilen kalibrasyon grafiğinin $7,0 \times 10^{-4} - 2,0 \times 10^{-5}$ M derişim aralığında doğrusal ve denkleminin ise $y = 0,141201x + 0,000031$ olduğu bulunmuştur (Şekil 4.27.).



Şekil 4.26. GC/pPdAP nin pH 6,5 fosfat tamponunda (a) 1×10^{-3} - 1×10^{-10} M DA (b) 1×10^{-7} - 1×10^{-10} M DA içeren çözeltilerde elde edilen kare dalga voltamogramları

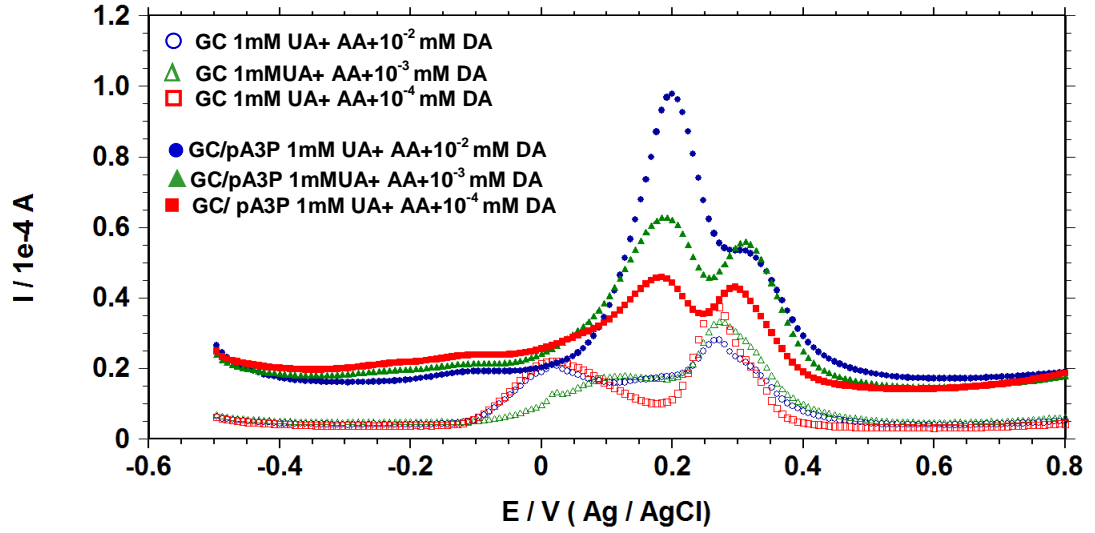
1 μ M DA içeren çözeltilerde GC/pPdAP yüzeyi ile aynı seyreltik çözeltide 7 tekrar ölçümü yapılmış ve bu ölçümlerin standart sapması $S = 7,1067 \times 10^{-7}$ olarak bulunmuştur. Kalibrasyon grafiğinin eğimi ve standart sapma değerleri ile (4.1) ve (4.2) formülleri kullanılarak yapılan hesaplamalara göre GC/pPdAP yüzeyinin LOD değeri 15,10 μ M ve LOQ değerinin 50,33 μ M olarak hesaplanmıştır.



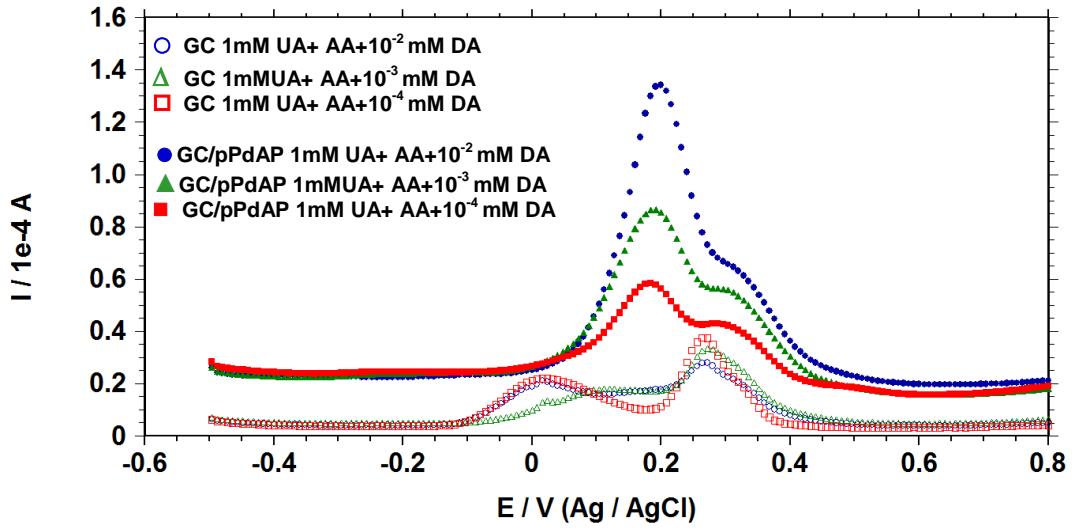
Şekil 4.27 GC/pPdAP yüzeyinin $1,0 \times 10^{-3}$ - $2,0 \times 10^{-5}$ M aralığına karşılık gelen kalibrasyon eğrisi

4.8. Girişim Testleri

DA, AA ve UA'nın oksidasyon potansiyelleri birbirlerine çok yakındır bu yüzden voltametrik tekniklerde karakteristik pikleri genellikle üst üste gelir. Bu nedenle modifiye edilen yüzeyler, girişim yapan türler varlığında DA'nın seçimli olarak tayininde nasıl performans gösterdiği incelenir. DA'nın yanında AA ve UA içeren çözeltiler hazırlanıp yalın elektrot ile modifiye edilmiş elektrot kullanılarak ölçüm yapılır ve kıyaslanır. Bu amaçla 1 mM UA ve 1 mM AA dan 100, 1000 ve 10000 kez daha az derişimde DA içeren çözeltiler hazırlanmış [27] GC, GC/pA3P ve GC/pPdAP yüzeyleri kullanılarak DA kare dalga voltametri tekniği ile tayin edilmeye çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.28. ve Şekil 4.29. da sırasıyla GC/pA3P ve GC/pPdAP yüzeyleri için görülmektedir.



Şekil 4.28. GC ve GC/pA3P yüzeyi kullanılarak pH 6,5 fosfat tamponunda girişim yapan türler varlığında (sabit 1 mM AA ve UA içeren) ve farklı derişimlerde DA içeren çözeltilerin kare dalga voltamogramları



Şekil 4.29. GC ve GC/pPdAP yüzeyi kullanılarak pH 6,5 fosfat tamponunda girişim yapan türler varlığında (sabit 1 mM AA ve UA içeren) ve farklı derişimlerde DA içeren çözeltilerin kare dalga voltamogramları

Kare dalga voltamogramlarından görüldüğü gibi, her iki modifiye yüzeyde DA'nın oksidasyon pik akımının yalnız GC elektroda göre daha iyi olduğu görülmektedir. GC elektrotun DA derişiminin değişimine duyarlı olmadığı gözlenmektedir. Modifiye yüzeylerin her ikisinin de, değişen DA derişimine duyarlı olduğu ve sabit 1 mM AA

ile UA içeren çözeltilerde DA derişiminin azalmasıyla pik akımlarının da orantılı olarak azaldığı gözlenmiştir. DA'nın oksidasyon pik akımlarının büyüklüğü kıyaslandığında GC/pPdAP yüzeyinin GC/pA3P yüzeyine göre katalitik olarak daha iyi olduğu tespit edilmiştir.

4.9. Tekrar Yapılabilirlik (Reproducibility)

Bir biyosensörün tekrar yapılabilirliği aynı örnek içerisinde, her seferinde tekrar sentezlenip ardarda ölçüm yapılarak elde edilen değerlerin standart sapması (S) ve ortalama (X_{ort}) değerinden hesaplanır ve bağıl standart sapma (RSD) ile ifade edilir. RSD değeri (4.3) ile verilen formül kullanılarak hesaplanır [65].

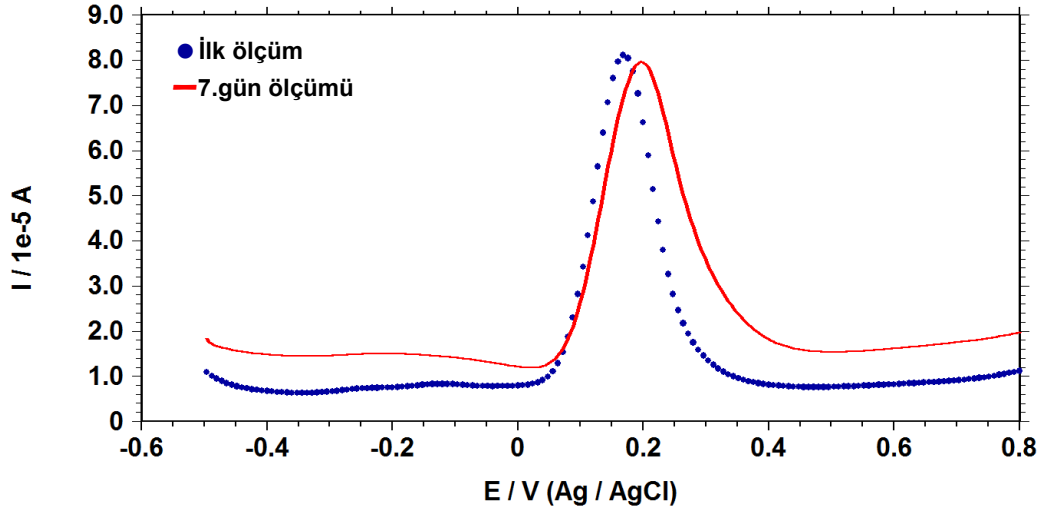
$$RSD = (S/X_{ort}) \times 100 \quad (4.3)$$

6 farklı pA3P yüzeyi sentezlenerek 1 mM DA içeren çözeltilerde yapılan tekrar ölçümlerinde okunan pik akımlarının ortalaması $1,371 \times 10^{-4}$, standart sapmasının ise $2,656 \times 10^{-5}$ olduğu bulunmuştur. 6 ölçümün bağıl standart sapması (RSD) ise %19,37 olarak tespit edilmiştir.

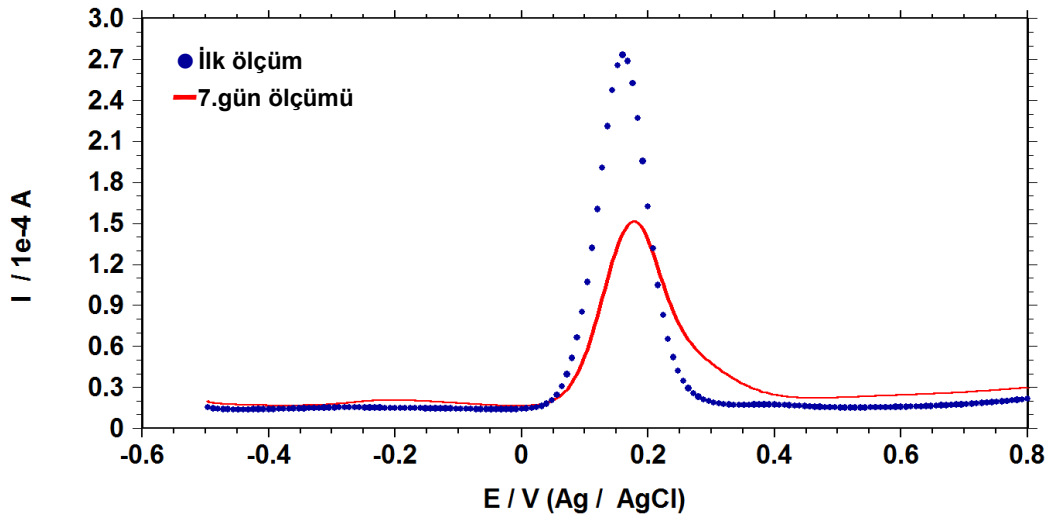
6 farklı pPdAP yüzeyi sentezlenerek 1 mM DA içeren çözeltilerde yapılan tekrar ölçümlerinde okunan pik akımlarının ortalaması $2,858 \times 10^{-4}$, standart sapmasının ise $3,684 \times 10^{-5}$ olduğu hesaplanmıştır. 6 ölçümün bağıl standart sapması (RSD) %12,89 olarak tespit edilmiştir.

4.10. Kararlılık Testleri (Stability)

Elde edilen modifiye yüzeylerin kararlılıklarının tespit edilmesi için optimum koşullarda sentezleri tekrar yapılarak fosfat tamponunda bekletilmiş ve 1 hafta sonra aynı yüzeyler 1 mM DA içeren çözeltilerde DA tayininde kullanılmıştır [67, 27]. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.30. ve Şekil 4.31. de görülmektedir.



Şekil 4.30. GC/pA3P yüzeyinin DA tayinindeki ilk ve pH 6,5 fosfat tamponunda 1 hafta bekleldikten sonra alınan kare dalga voltamogramları



Şekil 4.31. GC/pPdAP yüzeyinin DA tayinindeki ilk ve pH 6,5 fosfat tamponunda 1 hafta bekleldikten sonra alınan kare dalga voltamogramları

Yeni sentezlenmiş GC/pA3P yüzeyi ile 1 mM DA içeren çözeltide SWV yöntemi ile elde edilen pik akımı değeri ile aynı yüzeyin 1 hafta pH 6,5 fosfat tamponunda bekletilmesi sonrasında alınan ölçüme ait pik akım değerleri sırasıyla ; $7,326 \times 10^{-5}$ ve $6,592 \times 10^{-5}$ A okunmuştur. İlk gün okunan değere göre akım azalması %10,02 olarak hesaplanmıştır.

GC/pPdAP yüzeyi ile aynı şekilde kararlılık testi uygulandığında 1 mM DA içeren çözeltide SWV yöntemi ile elde edilen pik akımı $2,576 \times 10^{-4}$ A iken aynı yüzeyin 1 hafta pH 6,5 fosfat tamponunda bekletilmesi sonrasında okunan pik akımı $1,320 \times 10^{-4}$ A ya düşmüştür. GC/pPdAP yüzeyinde ilk gün okunan değere göre akım azalması %48,76 olarak hesaplanmıştır. Gözlenen bu sonuçlardan sonra GC/pPdAP yüzeyi ile teste devam edilmemiştir.

GC/pA3P yüzeyi ile devam edilen testin 26. gününde alınan voltamogramda pik akımı $5,237 \times 10^{-5}$ A olarak okunmuştur. 26 gün sonunda GC/pA3P yüzeyi ile elde edilen akımın ilk güne göre %28,5 oranında azaldığı hesaplanmıştır.

Ölçülen akım değerlerine göre pA3P nin GC elektrot üzerinde pPdAP den daha uzun süre kaldığı gözlenmiş ve GC/pA3P nin daha dayanıklı olduğu sonucuna varılmıştır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, yalın GC yüzeyleri uygun potansiyel aralıklarında 2-amino-3-pikolin (A3P) ve paladyum kompleksi $[PdCl_2(2-amino-3-pikolin)_2]$ (PdAP) ile ayrı ayrı modifiye edilmiş ve dopaminin (DA) elektrokimyasal tayininde modifiye elektrot olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Modifiye edilen yüzeylerin karakterizasyonu spektroskopik, mikroskobik ve elektrokimyasal yöntemler kullanılarak yapılmış ve sonuçlar yalın GC elektrot ile karşılaştırılmıştır.

GC elektrodun A3P ve PdAP ile modifikasyonu 5 mM ve 2 mM monomer ve 0,1 M $LiClO_4$ içeren ACN çözeltisi içerisinde gerçekleştirilmiştir. Elektropolimerizasyon işlemi; A3P monomeri için 0 - (+2,5) V; PdAP monomeri için ise -1- (+2,0) V potansiyel aralığında 100 mV/s hızla dönüşümlü voltametri tekniği ile en uygun olduğu tespit edilen 10 döngü sayısı ile yapılmıştır.

Modifiye yüzeylerin mikroskobik incelemeleri grafit elektrot üzerinde sentezlenmesiyle yapılmış ve her iki modifiye yüzeyin grafit elektrottan farklı olduğu SEM ve AFM teknikleriyle gözlenmiştir.

Modifiye GC/pA3P ve GC/pPdAP yüzeylerinin DA tayininde kullanılmak üzere en uygun pH'nın 6,5 olduğu tespit edilmiştir.

GC/pA3P ve GC/pPdAP yüzeylerinin DA tayinindeki LOD değerleri sırasıyla 20,74 μM ve 15,10 μM olarak bulunmuştur. Aynı yüzeylerin LOQ değerleri ise sırasıyla 69,12 μM ve 50,33 μM olduğu tespit edilmiştir.

Modifiye yüzeylerin girişim yapan türler varlığında DA tayini için kullanıldığında; yalın GC yüzey DA'nın derişim değişimine yanıt vermezken, GC/pA3P ve GC/pPdAP modifiye yüzeylerin her ikisinin de DA'nın derişimiyle orantılı pik akımları verdiği görülmüştür. Her iki modifiye yüzey karşılaştırıldığında ise GC/pA3P yüzeyinin pik potansiyel ayırımının daha iyi olduğu gözlenmiştir.

Modifiye yüzeylerin aynı DA tayininde kullanılarak yapılan tekrar yapılabilirlik testlerinde yüzeylerin RSD değerleri GC/pA3P için %12,89 ve GC/pPdAP için ise %19,37 olarak bulunmuştur.

Fosfat tamponunda 1 hafta bekletilen modifiye yüzeylerin DA testinde ilk güne göre akım azalması GC/pA3P için %10,02 ve GC/pPdAP için ise %48,76 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlardan pPdAP nin GC/pPdAP yüzeyinden daha çabuk uzaklaştığı ve GC/pA3P yüzeyinin daha kararlı olduğu anlaşılmaktadır.

Elde edilen sonuçlardan; DA nın pik akımlarında meydana gelen artışa göre GC/pPdAP yüzeyinin GC/pA3P yüzeyine göre daha iyi katalitik özellikte yüzey sağladığı söylenebilir. Sonuç olarak, DA nın pik akımlarına duyarlı yeni modifiye elektrotlar geliştirilmiştir.

Elde edilen modifiye yüzeyler nanoparçacıklarla veya elektrokatalitik özelliğe sahip metallerle katkılama gibi farklı işlemlerle daha da geliştirilerek kantitatif tayinlerde kullanılmak üzere hassasiyetinin artırılması önerilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Skoog, W., West, D.M., Holler, F.J., Crouch, S.R., (Editörler: Kılıç, E., Yılmaz, H.), Analitik Kimya Temel İlkeler 1, Bilim Yayınevi, 665-704, 2007.
- [2] Çekirdek, P., Voltametik Metotlarla Ditiyofosfonat Anyonlarının Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Ankara, 116, 2005.
- [3] Öztekin, Y., Camsı karbon elektrot yüzeyine çeşitli fenantrolin türevlerinin modifikasyonu, yüzey karakterizasyonu, elektrokimyasal ve spektroskopik özelliklerinin incelenmesi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 164, 2008.
- [4] Duran, T., 2-Aminopiridin'in Camsı Karbon Elektrot Yüzeyinde Temas Açısı Ölçüm Tekniğiyle Özelliklerinin İncelenmesi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Konya, 74, 2009.
- [5] Yılmaz, S., Uygulama Örnekleriyle Elektroanalitik Kimya, Kriter Yayınevi, İstanbul, 2012.
- [6] Borgmann, S., Schulte, A., Neugebauer, S., Schuhmann, W., Amperometric Biosensors, (Editors: Alkire, R.C., Kolb, D.M., Lipkowski, J.), Advances in Electrochemical Science and Engineering, Wiley, Germany, 2011.
- [7] Türkmen, H., Tiyofenin Elektrokimyasal Polimerizasyonu Karakterizasyonu Ve Biyosensör Olarak Geliştirilmesi, Nevşehir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Nevşehir, 60, 2013.
- [8] Aydın, Y., İletken Polimerlerin İçerisinde Enzim Tutuklamasıyla Yapılan Biyosensörler, Karamanoğlu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Karaman, 66, 2012.
- [9] https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/advanced-chemistryprize2000.pdf
- [10] Peerce, P.J., Bard, A.J., Polymer Films on Electrodes: Part III. Digital Simulation Model For Cyclic Voltammetry of Electroactive Polymer Film and Electrochemistry of Poly(Vinylferrocene) on Platinum, Journal of Electroanalytical Chemistry, 114 (1), 89-115, 1980.
- [11] Li, Y., Conducting Polymers , (Editör: Li, Y.), Organic Optoelectronic Materials, Springer, USA, 23-50, 2015.

- [12]Konopelnik, O.I., Aksimentyeva, O.I., Grytsiv, M.Y., Electrochromic Transitions in Polyaminoarene Films Electrochemically Obtained on Transparent Electrodes, *Materials Science*, 20, 49-58, 2002.
- [13] Ddkc, M., Paslanmaz eliğin (316) Korozyon Davranışları zerine İletken Polimer Kaplamaların Ve Organik İnhibitrlerin Katkılı Etkilerinin Belirlenmesi , ukurova niversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Adana, 141, 2004.
- [14]Hudak, N.S., Chloroaluminate Doped Conducting Polymers as Positive Electrodes in Rechargeable Aluminum Batteries, *The Journal of Physical Chemistry C*, 118 (10), 5203–5215, 2014.
- [15]Wu, Z.S., Chen, L., Liu, J., Parvez, K., Liang, H., Shu, J., Sachdev, H., Graf, R., Feng, X., Mllen, K., High-Performance Electrocatalysts for Oxygen Reduction Derived from Cobalt Porphyrin-Based Conjugated Mesoporous Polymers, *Advanced Materials*, 26, 1450–1455, 2014.
- [16] Khomenko, V.G., Barsukov, V.Z., Katashinskii, A.S., The Catalytic Activity Of Conducting Polymers Toward Oxygen Reduction, *Electrochimica Acta*, 50, 1675–1683, 2005.
- [17]Torsi, L., Pezzuto, M., Siciliano, P., Rella, R., Sabbatini, L., Valli, L., Zambonin, P.G., Conducting Polymers Doped With Metallic Inclusions: New Materials For Gas Sensors, *Sensors and Actuators B*, 48, 362–367, 1998.
- [18] Chiappelli, M.C., Ribbe, A., Hauser, A.W., Ryan, Hayward, C., Photonic Polymer Multilayers For Colorimetric Radiation Sensing, *Sensors and Actuators B* 208 85–89, 2015.
- [19] Gurunathan, K., Murugan, A.V., Marimuthu, R., Mulik, U.P., Amalnerkar, D.P., Electrochemically Synthesised Conducting Polymeric Materials For Applications Towards Technology In Electronics, Optoelectronics And Energy Storage Devices, *Materials Chemistry and Physics* 61, 173-191, 1999.
- [20] Keleş, H., Solmaz, R., zcan, M., Kardaş, G., Dehri, İ., Copper modified poly-6-amino-m-cresol (poly-AmC/Cu) coating for mild steel protection, *Surface and Coatings Technology*, 203, 1469–1473, 2009.

- [21] Düdükçü, M., The Electrochemical Synthesis of Poly(o-Phenylenediamine) on Stainless Steel And Its Corrosion Protection Ability in 3.5 % NaCl Solution, *Research on Chemical Intermediates*, 39 (8) 3641–3647, 2013.
- [22] Bobacka, J., Potential Stability of All Solid State Ion-Selective Electrodes Using Conducting Polymers as Ion to Electron Transducers, *Analytical Chemistry*, 71 (21), 4932–4937, 1999.
- [23] Wang, P., Liu, M., Kan, J., Amperometric phenol biosensor based on polyaniline, *Sensors and Actuators B*, 140, 577–584, 2009.
- [24] Wang, H.S., Li, T.H., Jia, W.J., Xu, H. Y., Highly selective and sensitive determination of dopamine using a Nafion/carbon nanotubes coated poly(3-methylthiophene) modified electrode, *Biosensors and Bioelectronics*, 22, 664–669, 2006.
- [25] Peng, B., Lu, J., Balijepalli, A.S., Major, T.C., Cohan, B.E., Meyerhoff, M.E., Evaluation of Enzyme-Based Tear Glucose Electrochemical Sensors Over A Wide Range of Blood Glucose Concentrations, *Biosensors and Bioelectronics*, 49, (15) 204-209, 2013.
- [26] Escobar, W.H., Renedon, O.D., Lomillo, M.A.A., Martínez, M.J.A., Simultaneous Determination of Cadaverine and Putrescine Using A Disposable Monoamine Oxidase Based Biosensor, *Talanta*, 117, 405–411, 2013.
- [27] Atta, N. F., El-Kady, M. F., Novel poly(3-methylthiophene)/Pd, Pt Nanoparticle Sensor: Synthesis, Characterization And Its Application to The Simultaneous Analysis of Dopamine And Ascorbic Acid In Biological Fluids, *Sensors and Actuators B*, 145 299–310, 2010.
- [28] Bartlett, P.N., Modification of sensor surfaces, (Editörler: Taylor, R.F., Schultz, J.S.), *Handbook of Chemical and Biological Sensors*, Institute of Physics Publishing, Londra, 139-165, 2003.
- [29] Reynoso, S.O., Wang, Z., Chen, J., Çınar, S., Chang, B., Thuo, M., Revisiting the Challenges in Fabricating Uniform Coatings with Polyfunctional Molecules on High Surface Energy Materials, *Coatings*, 5, 1008-1012, 2015.
- [30] Love, J.C., Estroff, L.A., Kriebel, J.K., Nuzzo, R.G., Whitesides, G.M., Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology, *Chemical Reviews*, 105, 1103–1169, 2005.

- [31] Hsu, S.H., Reinhoudt, D.N., Huskens, J., Velders, A.H., Lateral interactions at functional monolayers, *Journal of Materials Chemistry*, 21, 2428-2444, 2011.
- [32] Sun, Y.X., Wang, S.F., Zhang, X.H., Huang, Y.F., Simultaneous Determination of Epinephrine and Ascorbic Acid at The Electrochemical Sensor of Triazole SAM Modified Gold Electrode, *Sensors and Actuators B*, 113, 156–161, 2006.
- [33] Shervedani, R.K., Rezvaninia, Z., Sabzyan, H., Boeini, H.Z., Characterization of Gold-Thiol-8-Hydroxyquinoline Self-Assembled Monolayers For Selective Recognition of Aluminum Ion Using Voltammetry and Electrochemical Impedance Spectroscopy, *Analytica Chimica Acta*, 825, 34–41, 2014.
- [34] Hassan, R.Y.A., Kamel, M.S., Hassan, H.N.A., Khaled, E., Voltammetric determination of mercury in biological samples using crown ether/multiwalled carbon nanotube-based sensor, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 759, 101–106, 2015.
- [35] Singh, L.P., Bhatnagar, J.M., Tanaka, S., Tsue, H., Mori, M., Selective anion recognition: Charged diaza crown ethers based electrochemical sensors for chromate ions, *Analytica Chimica Acta*, 546, 199–205, 2005.
- [36] Ateh, D. D., Navsaria H. A., Vadgama, P., Polypyrrole-based conducting polymers and interactions with biological tissues, *Journal of The Royal Society Interface*, 3, 741–752, 2006.
- [37] Mahmoudian, M.R., Alias, Y., Basirun, W.J., The Electrical Properties of A Sandwich of Electrodeposited Polypyrrole Nanofibers Between Two Layers of Reduced Graphene Oxide Nanosheets, *Electrochimica Acta*, 72, 53– 60, 2012.
- [38] Huang, D.Q., Chen, C., Yi-Ming Wu, Y.M., Zhang, H., Sheng, L.Q., Xu, H.J., Liu, Z.D., The Determination of Dopamine Using Glassy Carbon Electrode Pretreated by a Simple Electrochemical Method, *International Journal of Electrochemical Science*, 7, 5510 – 5520, 2012.
- [39] Samanamu, C.R., Zamora, E.N., Montchamp, J.L., Richards, A.F., Synthesis of Homo and Hetero Metal-Phosphonate Frameworks From Bi-functional Aminomethylphosphonic Acid, *Journal of Solid State Chemistry*, 181, 1462–1471, 2008.
- [40] Li, Y., Biosensors, (Editör: Munack, A.), *Handbook of Agricultural Engineering*, American Society of Agricultural Engineers, USA, 52-93, 2006.

- [41] McLamore, E.S., Mohanty, S., Shi, J., Claussen, J., Jedlicka, S.S., Rickus, J.L., Porterfield, D.M., A self-referencing glutamate biosensor for measuring real time neuronal glutamate flux, *Journal of Neuroscience Methods*, 189, 14–22, 2010.
- [42] Liu, G., Guo, W., Yin, Z., Covalent fabrication of methyl parathion hydrolase on gold nanoparticles modified carbon substrates for designing a methyl parathion biosensor, *Biosensors and Bioelectronics*, 53, 440–446, 2014.
- [43] Shi, J., Porterfield, D.M., Surface Modification Approaches for Electrochemical Biosensors, (Editör: Serra, P.A.), *Biosensors- Emerging Materials and Applications*, InTech Publishing, Croatia, 209-226, 2011.
- [44] Huang, T.Y., Kung, C.W., Wang, J.Y., Lee, M.H., Chen, L.C., Chu, C.W., Ho, K.C., Graphene Nanosheets/Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Nanotubes Composite Materials for Electrochemical Biosensing Applications, *Electrochimica Acta*, 172, 61–70, 2015.
- [45] “Nörotransmitter” Erişim adresi: www.bilgiustam.com/nrotransmitter-nedir
Erişim Tarihi: 17.08.2016.
- [46] Zhang, X., Ma, L.X., Zhang, Y.C., Electrodeposition of platinum nanosheets on C60 decorated glassy carbon electrode as a stable electrochemical biosensor for simultaneous detection of ascorbic acid, dopamine and uric acid, *Electrochimica Acta*, 177, 118-127, 2015.
- [47] Yang, L., Li, X., Xiong, Y., Liu, X., Li, X., Wang, M., Yan, S., Alshahrani, L.A.M., Liu, P., Zhang, C., The Fabrication Of A Co (II) Complex and Multi-Walled Carbon Nanotubes Modified Glass Carbon Electrode, and Its Application For The Determination of Dopamine, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 731, 14–19, 2014.
- [48] Zheng, X., Zhou, X., Ji, Lin, X., R., Lin, W., Simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid using poly(4-aminobutyric acid) modified glassy carbon electrode. *Sensors and Actuators B* 178 (2013) 359– 365.
- [49] Li, X.B., Rahman, M. M., Xu, G. R., Lee, J.J., Highly Sensitive and Selective Detection of Dopamine at Poly (chromotrope 2B)-Modified Glassy Carbon Electrode in the Presence of Uric Acid and Ascorbic Acid. *Electrochimica Acta* 173 (2015) 440–447.

- [50] Kan, X., Zhou, H., Li, C., Zhu, A., Xing, Z., Zhao, Z., Imprinted electrochemical sensor for dopamine recognition and determination based on a carbon nanotube/polypyrrole film. *Electrochimica Acta* 63 (2012) 69–75.
- [51] Jiang, G., Gu, X., Jiang, G., Chen, T., Zhan, W., Tian, S., Application of a mercapto-terminated binuclear Cu (II) complex modified Au electrode to improve the sensitivity and selectivity for dopamine detection, *Sensors and Actuators B*, 209, 122-130, 2015.
- [52] Uçan, D., Kanık, F.E., Karataş, Y., Toppare, L., Synthesis and characterization of a novel polyphosphazene and its application to biosensor in combination with a conducting polymer, *Sensors and Actuators B*, 201, 545–554, 2014.
- [53] Amiri, M., Pakdel, Z., Bezaatpour, A., Shahrokhian, S., Electrocatalytic determination of sumatriptan on the surface of carbon-paste electrode modified with a composite of cobalt/Schiff-base complex and carbon nanotube, *Bioelectrochemistry*, 81, 81–85, 2011.
- [54] Liu, B., Lian, H.T., Yin, J.F., Sun, X.Y., Dopamine molecularly imprinted electrochemical sensor based on graphene–chitosan composite, *Electrochimica Acta*, 75, 108–114, 2012.
- [55] Abdelwahab, A.A., Shimb, Y. B., Simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine, uric acid and folic acid based on activated graphene/MWCNT nanocomposite loaded Au nanoclusters, *Sensors and Actuators B*, 221, 659–665, 2015.
- [56] Chih, Y.K., Yang, M.C., Simultaneous detection of dopamine and ascorbic acid using silver/ silver sulfide modified carbon nanotube electrodes, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45, 833–839, 2014.
- [57] Zhang, X., Wei, Y., Ding, Y., Electrocatalytic oxidation and voltammetric determination of ciprofloxacin employing poly(alizarin red)/graphene composite film in the presence of ascorbic acid, uric acid and dopamine, *Analytica Chimica Acta*, 835, 29–36, 2014.
- [58] Keleş, M., Keleş, H., Emir, D.M., Pd(II) complexes of Schiff bases and their application as catalysts in Mizoroki–Heck and Suzuki–Miyaura cross-coupling reactions, *Applied Organometallic Chemistry*, 29, 543–548, 2015.

- [59] Turan, Ş., Ornizadol'un Elektrokimyasal Davranışı ve Adsorptif Sıyırma Yöntemleriyle Tayini, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 73, 2008.
- [60] Erdik, E., Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler, Gazi Kitabevi, Ankara, 2008.
- [61] Keleş, H., Dehri, İ., Electrochemical synthesis of poly-6-amino-m-cresol (poly-AmC), Applied Surface Science, 252, 7545–7552, 2006.
- [62] Zhang, F., Gu, S., Ding, Y., Zhang, Z., Li, L., A novel sensor based on electropolymerization of β -cyclodextrin and l-arginine on carbon paste electrode for determination of fluoroquinolones, Analytica Chimica Acta, 770, 53– 61, 2013.
- [63] Amiri, M., Amali, E., Nematollahzadeh, A., Poly-dopamine thin film for voltammetric sensing of atenolol, Sensors and Actuators B, 216, 551–557, 2015.
- [64] Baycan, F., Zopiklon'un Voltametrik Metotlar İle Elektrokimyasal Davranışının İncelenmesi ve İlaçlarda Kantitatif Tayini, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Çanakkale, 61, 2006.
- [65] Gündüz, T., Kimyacılar İçin İstatistik, Gazi Kitabevi, Ankara, 2010.
- [66] Sadıkoğlu, M., Camsı Karbon ve Modifiye Edilmiş Camsı Karbon Elektrotlar Kullanılarak Bazı Schiff Bazlarının Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Ankara, 123, 2005.
- [67] Kutluay, A., Aslanoğlu, M., An Electrochemical Sensor Prepared by Sonochemical One-Pot Synthesis of Multi-Walled Carbon Nanotube-Supported Cobalt Nanoparticles For The Simultaneous Determination of Paracetamol and Dopamine, Analytica Chimica Acta, 839, 59–66, 2014.

ÖZGEÇMİŞ

1. Adı Soyadı: Erdem TEKEREK

2. Doğum Tarihi: 10.04.1990

3. Ünvanı: Kimya -Lisans

4. Öğrenim Durumu:

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Bitirme Yılı
Lisans	Kimya	Mustafa Kemal	2013

5. İş Tecrübesi:

Görev Unvanı	Görev Yeri	Yıl
Kimya Öğretmen	Osmaniye Özel Ender Koleji	2015
Kimya Öğretmeni	Yahya Mazlum Halk Eğitim	2016