

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI MONOMER KARIŞIMLARININ ELEKTROPOLİMERİZASYONU VE
HAZIRLANAN POLİMERLERİN ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARININ
İNCELENMESİ

Osman AYGÜN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

MALATYA

Haziran-2011

Tezin Başlığı: Bazı Monomer Karışımlarının Elektropolimerizasyonu ve Hazırlanan
Polimerlerin Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi

Tezi Hazırlayan: Osman AYGÜN

Sınav Tarihi : 30.06.2011

Yukarıda adı geçen tez, jürimizce değerlendirilerek KİMYA Anabilim Dalında Yüksek Lisans
Tezi olarak kabul edilmiştir.

Sınav Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Engin şENER (Jüri Başkanı)

Prof. Dr.Ergun EKİNCİ (Danışman)

Prof. Dr. Gamze ERDOğDU (Üye)

İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Onayı

Prof. Dr. Asım KÜNKÜL

Enstitü Müdürü

ONUR SÖZÜ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Bazı Monomer Karışımlarının Elektropolimerizasyonu ve Hazırlanan Polimerlerin Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Osman AYGÜN

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BAZI MONOMER KARIŞIMLARININ ELEKTROPOLİMERİZASYONU VE HAZIRLANAN POLİMERLERİN ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

Osman AYGÜN

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

68+XI

2011

Danışman: Prof. Dr. Ergun EKİNCİ

Bu çalışmada; 3-aminofenol, 1,2-fenilendiamin, 4-klorofenol ve 4-metoksifenol monomerlerinden yararlanarak elektropolimerizasyon boyunca geçen yük miktarını değiştirmek suretiyle farklı kalınlıklarda homopolimer, poli (3-aminofenol-ko-1,2-fenilendiamin) ve poli(4-klorofenol-ko-4-metoksifenol) kopolimerleri hazırlandı.

Hazırlanan polimerik filmlerin, askorbik asit, okzalik asit, sistein, dopamin, epinefrin, laktoz, sukroz ve üre gibi interferantlar varlığında ürik asit ve hidrojen peroksit sensörleri olarak kullanılabilirliği DPV tekniği ile incelendi.

Hazırlanan sensörlerin yanıt karakteristikleri üzerine, film kalınlığı, monomer derişimi, polimerleşme potansiyeli ve destek elektrolit türünün etkisi sistematik olarak incelendi ve optimize edildi. Sonuç olarak hazırlanan kopolimerik sensörlerin avantajları vurgulandı.

Anahtar Kelimeler: Elektropolimerizasyon, dönüşümlü voltametri, elektrot modifikasyonu.

ABSTARCT

MC. Thesis

ELECTROPOLYMERIZATION OF THE SOME MONOMER MIXTURES AND INVESTIGATION OF ELECTROCHEMICAL BEHAVIOURS OF PREPARED POLYMERS

Osman AYGÜN

İnönü University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

68+ XI

2011

Supervisor: Prof. Dr. Ergun EKİNCİ

In this study, homopolymer, poly (3-aminophenol-co-1,2-phenylenediamine) and poly (4-chlorophenol-co-4-methoxyphenol) copolymers at the different thicknesses were prepared by changing amount of charge passed during electropolymerization from 3-aminophenol, 1,2-phenylenediamine, 4-chlorophenol ve 4-methoxyphenol monomers.

The usability of the prepared polymeric films as uric acid and hydrogen peroxide sensors was examined by DPV technique in the presence of the interferents such as ascorbic acid, oxalic acid, cysteine, dopamine, epinephrine, lactose, sucrose and urea.

The effect of film thickness, monomer concentration, polymerization potential and type of supporting electrolyte on the the response characteristics of the prepared sensors was systematically investigated and optimized. As a result, advantages of the prepared copolymeric sensors were emphasized.

Key words: electropolymerization, cyclic voltammetry, electrode modification.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın her safhasında desteğini esirgemeyen ve bilgi birikimini benimle paylaşan çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. Ergun EKİNCİ'ye;

Tez çalışmamın her aşamasında desteklerini gördüğüm Sayın Arş. Grv. Sezen KURŞUN, Dr. Aziz PAŞAHAN, Yrd. Doç. Dr. Süleyman KÖYTEPE ve Arş. Grv. Ali ERDOĞAN'a;

Yüksek lisans öğrenimim boyunca her zaman yanımda olan, destek ve yardımını esirgemeyen Sayın Yrd. Doç. Dr. Tuncay KAN'a;

Desteklerini daima hissettiğim arkadaşlarım, Hakkı UÇAR ve Erdoğan YILMAZ'a;

Her zaman sabır ve anlayış göstererek, beni yalnız bırakmayan; maddi-manevi desteklerini ve yakın ilgilerini esirgemeyen aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR	III
İÇİNDEKİLER	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ	VI
TABLolar DİZİNİ	X
SEMBOL VE KISALTMALAR	XI
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	2
2.1. Polimer	2
2.1.1. Homopolimer	2
2.1.2. Kopolimer	3
2.2. Elektrokimya	4
2.2.1. Elektrokimyasal teknikler	4
2.2.2.1. Voltametrik teknikler	4
2.2.2.1.1. Çevrimli voltametri	5
2.2.2.1.2. Diferansiyel Puls Voltametrisi	6
2.2.2.1.3. Potansiyel Kontrollü Kulometri	6
2.3. Elektrotlar	7
2.3.1. Referans Elektrotlar	7
2.3.1.1. Standart Hidrojen Elektrodu	8
2.3.1.2. Kalomel Elektrodu	8
2.3.1.3. Ag/AgCl Elektrodu	8
2.4. Elektrokimyasal Taşınma Yolları	8
2.4.1. Mirasyon	9
2.4.2. Konveksiyon	9
2.4.3. Diffüzyon	9
2.5. Elektrot Modifikasyonu	10
2.5.1. Elektrotların Modifikasyonunda Polimerlerin Kullanımı	11
2.6. Kimyasal Sensörler	11
2.6.1. Sensör Karakteristikleri	12
2.6.1.1. Seçimlilik	12
2.6.1.2. Tekrarlanabilirlik	12
2.6.1.3. Doğrusallık	12
2.6.1.4. Yanıt Süresi	12
2.6.1.5. Kararlılık	13
2.6.2. Elektrokimyasal Sensörler	13
2.7. Elektropolimerizasyon	13
2.7.1. Elektropolimerizasyonu Etkileyen Faktörler	14

2.7.2.	Elektropolimerizasyon Parametrelerinin Seçilmesi	14
2.7.2.1.	Monomer Seçimi	14
2.7.2.2.	Elektrolit Derişimi	15
2.7.2.3.	Çözücü ve Destek Elektroliti Seçimi	15
2.7.2.4.	Akım Yoğunluğu	15
2.7.2.5.	Polimerizasyon Sıcaklığı	16
3.	MATERYAL VE YÖNTEM	17
3.1.	Deneysel Araç ve Gereçler	17
3.1.1.	Elektrotlar	19
3.1.1.1.	Elektrotların Temizliği	19
3.1.2.	Ölçüm Çözeltisi	19
3.1.3.	Kullanılan Kimyasal Maddeler	19
4.	ARAşTIRMA VE BULGULAR	20
4.1.	Poli(3-aminofenol-ko-1,2-fenilendiamin) Sensörü	20
4.1.1.	Monomerin Polimerleşme Potansiyelinin Belirlenmesi	20
4.1.2.	Film Kalınlığının Belirlenmesi	21
4.1.3.	Destek Elektroliti Seçimi ve Monomer Derişiminin Belirlenmesi	35
4.1.4.	Polimerleşme Potansiyelinin Belirlenmesi	36
4.1.5.	Poli(3-aminofenol-ko-1,2-fenilendiamin) Sensörünün Doğrusal Yanıt Aralığı	38
4.2.	Poli(4-klorofenol-ko-4-metoksifenol) Sensörü	40
4.2.1.	Monomerin Polimerleşme Potansiyelinin Belirlenmesi	40
4.2.2.	Film Kalınlığının Belirlenmesi ve Elektrodun İnterferantlara Karşı Voltametrik Davranışı	41
4.2.3.	Destek Elektroliti Seçimi ve Monomer Derişiminin Belirlenmesi	54
4.2.4.	Polimerleşme Potansiyelinin Belirlenmesi	57
4.2.5.	Poli(4-klorofenol-ko-4-metoksifenol) Sensörünün Doğrusal Yanıt Aralığı	60
5.	SONUÇ VE TARTIşMA	64
6.	KAYNAKLAR	66
	ÖZGEÇMİş	68

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	Dönüşümlü Voltamogram (CV)	5
Şekil 2.2.	(a) Diferansiyel puls voltametrisinde elektroda uygulanan gerilim programı, (b) Elde edilen akım-gerilim eğrisi	6
Şekil 2.3.	Polimer filmiyle modifiye edilmiş elektrotta yük alış-verişi	10
Şekil 2.4.	Bir sensörün çalışma mekanizması	11
Şekil 2.5.	A: Yardımcı elektrot W: Çalışma elektrodu R: Referans elektrot	13
Şekil 3.1.	BAS 100 W elektrokimyasal analizör	17
Şekil 3.2.	Mikro hücre ve montajı R: referans elektrot, W: çalışma elektrodu A: yardımcı elektrot	18
Şekil 4.1.	Çıplak Pt elektrodun (A) 0,1M KCl içerisinde CV'si, (B) 0,1 M KCl içerisinde 20 mM 3-aminofenol CV 'si (C) 0,1M KCl içindeki 20 mM 1,2-fenilendiamin CV'si, (D) 20 mM 0,1 M KCl içindeki 1,2-fenilendiaminin ve 3-aminofenolün CV'si	20
Şekil 4.2.	0,1 M KCl içerisindeki 20 mM 3-Aminofenol ve 20 mM 1,2-fenilendiamin'in 2,5 mC'luk filmine ait BE	22
Şekil 4.3.	2,5 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 4 mM hidrojen peroksit davranışı	22
Şekil 4.4.	2,5 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 0,5 mM askorbik asite davranışı	23
Şekil 4.5.	2,5 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 0,5 mM dopamin'e davranışı	23
Şekil 4.6.	2,5 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 2 mM sistein'e davranışı	24
Şekil 4.7.	0,1 M KCl içerisindeki 20mM 3-Aminofenol ve 20mM 1,2-Fenilendiamin'in 2,6 mC'luk filmine ait BE	24
Şekil 4.8.	2,6 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 4 mM hidrojen peroksit davranışı	25
Şekil 4.9.	2,6 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 0,5 mM askorbik asite davranışı	25
Şekil 4.10.	2,6 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 2 mM sistine davranışı	26
Şekil 4.11.	2,6 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 0,5 mM dopamine davranışı	26
Şekil 4.12.	0,1 M KCl içerisindeki 20 mM 3-Aminofenol ve 20 mM 1,2-fenilendiamin'in 2,7 mC'luk filmine ait BE	27
Şekil 4.13.	2,7 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 4,0 mM hidrojen peroksit davranışı	27
Şekil 4.14.	2,7 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 0,5 mM askorbik asite davranışı	28

Şekil 4.15.	2,7 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 2,0 mM sisteine davranışı	28
Şekil 4.16.	2,7 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 2,0 mM okzalik asite davranışı	29
Şekil 4.17.	2,7 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 0,5 mM dopamine davranışı	29
Şekil 4.18.	2,7 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 1,0 mM epinefrine davranışı	30
Şekil 4.19.	0,1 M KCl içerisindeki 20mM 3-aminofenol ve 20mM 1,2-fenilendiamin'in 2,8 mC'luk filmine ait BE	31
Şekil 4.20.	2,8 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 4,0 mM hidrojen peroksit'e davranışı	31
Şekil 4.21.	2,8 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 0,5 mM dopamine davranışı	32
Şekil 4.22.	2,8 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 1,0 mM epinefrine davranışı	32
Şekil 4.23.	0,1 M KCl içerisindeki 20 mM 3-aminofenol ve 20 mM 1,2-fenilendiamin'in 2,9 mC'luk filmine ait BE	33
Şekil 4.24.	2,9 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 4,0 mM hidrojen peroksit'e davranışı	33
Şekil 4.25.	2,9 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 0,5 mM dopamine davranışı	34
Şekil 4.26.	2,9 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 1,0 mM epinefrine davranışı	34
Şekil 4.27.	2,7 mC' luk filmin 0,1 mM KCl içerisindeki 0,5 mM askorbik asit , 1 mM sistein ve 2 mM okzalik asite davranışı	35
Şekil 4.28.	Optimal koşullarda hazırlanan Poli (3-aminofenol-co-(1,2-fenilendiamin) elektrodun 2 mM laktoz, 2 mM sukroz, 2 mM üre, 2 mM sistein, 2 mM okzalik asit ve 1 mM askorbik asit varlığında artan peroksit konsantrasyonuna karşı verdiği yanıtlar	38
Şekil 4.29.	Optimize Poli(3-aminofenol-co-1,2-fenilendiamin) sensörünün artan hidrojen peroksit konsantrasyonuna verdiği yanıt aralığı	39
Şekil 4.30.	Çıplak Pt elektrodun 0,1M KCl içerisinde CV'si (A) 20 mM 4-metoksifenolün 0,1 M KCl içerisinde CV 'si (B) CV'si 20 mM 4-klorofenolün 0,1 M KCl içerisinde CV 'si (C) 20 mM 4-klorofenol ve 20 mM 4-metoksifenolün 0,1 M KCl içerisinde (D)	40
Şekil 4.31.	0,1 mM KCl içerisindeki 20 mM (4-metoksifenol ve 4-klorofenol) 2,0 mC'luk filmine ait BE	42
Şekil 4.32.	2,0 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 0,5 mM ürik asite davranışı	42
Şekil 4.33.	2,0 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 1 mM askorbik asite davranışı	43

Şekil 4.34.	2,0 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 1 mM dopamine davranışı	43
Şekil 4.35.	2,0 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 1 mM epinefrine davranışı	44
Şekil 4.36.	2,0 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 2 mM okzalik asite davranışı	44
Şekil 4.37.	2,0 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 1 mM sisteine davranışı	45
Şekil 4.38.	0,1 mM KCl içerisindeki 20 mM (4-metoksifenol ve 4-klorofenol) 4,0 mC'luk filmine ait BE	45
Şekil 4.39.	4,0 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 0,5 mM ürik asite davranışı	46
Şekil 4.40.	4,0 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 0,5 mM askorbil asite davranışı	46
Şekil 4.41.	4,0 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 0,5 mM dopamine davranışı	47
Şekil 4.42.	4,0 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 1,0 mM epinefrine davranışı	47
Şekil 4.43.	0,1 mM KCl içerisindeki 20 mM (4-metoksifenol ve 4-klorofenol) 6,0 mC'luk filmine ait BE	48
Şekil 4.44.	6,0 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 0,5 mM ürik asite davranışı	48
Şekil 4.45.	6,0 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 0,5 mM askorbik asite davranışı	49
Şekil 4.46.	6,0 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 0,5 mM dopamine davranışı	49
Şekil 4.47.	6,0 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 1,0 mM epinefrine davranışı	50
Şekil 4.48.	0,1 mM KCl içerisindeki 20 mM (4-metoksifenol ve 4-klorofenol) 8,0 mC'luk filmine ait BE	50
Şekil 4.49.	8,0 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 0,5 mM ürik asite davranışı	51
Şekil 4.50.	8,0 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 0,5 mM dopamine davranışı	51
Şekil 4.51.	8,0 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 1,0 mM epinefrine davranışı	52
Şekil 4.52.	0,1 mM KCl içerisindeki 20 mM (4-metoksifenol ve 4-klorofenol) 10 mC'luk filmine ait BE	52
Şekil 4.53.	10,0 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 0,5 mM ürik asite davranışı	53
Şekil 4.54.	10,0 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 0,5 mM dopamine davranışı	53
Şekil 4.55.	10,0 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 1,0 mM epinefrine davranışı	54

Şekil 4.56.	Farklı destek elektrolit ortamlarında hazırlanan 6 mC'luk filmlerin 0,5 mM ürik asite vermiş oldukları yanıt büyüklükleri	55
Şekil 4.57.	Farklı destek elektrolit ortamlarında hazırlanan 6 mC'luk filmlerin 0,5 mM askorbik asite vermiş oldukları yanıt büyüklükleri	55
Şekil 4.58.	Farklı potansiyellerde hazırlanan 6 mC'luk filmlerin 0,1 M KCl içerisindeki 0,5 mM ürik asit davranışlarının karşılaştırılması	58
Şekil 4.59.	Optimize poli (4-klorofenol-co-(4-metoksifenol) sensörün interferantlar (0,5 mM askorbik asit, 2 mM okzalik asit, 1 mM sistein, 2 mM laktoz, 2 mM sukroz ve 2 mM üre) varlığında artan ürik asit derişimine karşı yanıtı	59
Şekil 4.60.	Optimize poli(4-klorofenol-co-4-metoksifenol) sensörünün artan ürik asit konsantrasyonuna verdiği doğrusal yanıt aralığı	60
Şekil 4.61.	6,0 mC'luk 20 mM 4-metoksifenol homopolimerinin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 0,5 mM askorbik asite davranışı	61
Şekil 4.62.	2,7 mC'luk 20 mM 1,2-fenilendiamin homopolimerinin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 0,5 mM askorbik asite davranışı	62
Şekil 4.63.	0,1 M KCl içerisindeki 20 mM 3-aminofenol'ün 0,113 mC'luk filmine ait BE(max.)	62
Şekil 4.64.	0,1 M KCl içerisindeki 20 mM 4-klorofenol'ün 0,127 mC'luk filmine ait BE(max.)	63

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 4.1.	Farklı kalınlıklarda hazırlanan filmlerin interferantlara karşı davranışları	21
Tablo 4.2.	Hidrojen peroksit yanıtları üzerine monomer derişiminin etkisi	36
Tablo 4.3.	Farklı potansiyel değerlerinde hazırlanan polimerik filmlerin ilgili türlere karşı yanıtları	37
Tablo 4.4.	Farklı kalınlıklarda hazırlanan polimerik filmlerin interferantlara karşı davranışları	41
Tablo 4.5.	Farklı destek elektrolit ortamlarında hazırlanan polimerik filmlerin ürik asit ve askorbik asite davranışları	56
Tablo 4.6.	Farklı derimlerde hazırlanan monomerlerin ürik asit ve askorbik asite davranışları	57
Tablo 4.7.	Farklı potansiyel değerlerinde hazırlanan polimerik filmlerin ürik asit ve askorbik asite karşı yanıtları	58

SEMBOL VE KISALTMALAR

BE	Bulk Electrolysis
CV	Dönüşümlü Voltametri
DPV	Diferansiyel Puls Voltametri
F	Faraday sabiti
PBS	Fosfat Tampon Çözeltisi
SHE	Standart Hidrojen Elektrodu
N	Elektrolizlenen maddenin mol sayısı
n	Elektron sayısı
Q	Yük miktarı
V	Gerilim

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Anodik ya da katodik elektrokimyasal polimerizasyon yöntemiyle elektrot yüzeyinde hazırlanan iletken ve / veya iletken olmayan polimerik filmler; bataryalar, iyon seçici elektrotlar, elektroanaliz, biyosensörler ve permselektif membranlar gibi pek çok alanda uygulama olanağı bulmaktadır [1-5].

Elektroaktif polimerlerle modifiye edilmiş elektrotların geliştirilmesi ve karakterizasyonu ile ilgili olarak çok sayıda çalışma yapılmıştır. Elektroanaliz, organik ve biyoelektrokimya, elektrokataliz, elektrosentez, membranlar, fotoelektrokimya, metallerin ve yarı iletkenlerin korozyondan korunması, enerji depolama ve elektrokromik görüntüleme alanlarında elektroaktif polimerler yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [6].

Elektrot modifikasyonunda anilin, pirol, tiyofen, fenilendiamin, aminofenol ve türevleri gibi pek çok monomer kullanılmaktadır. Aminofenol [7], fenilendiamin [8] ve türevlerinin elektropolimerizasyonu asidik sulu çözeltilerde yapılmaktadır. Bilindiği gibi, başta kullanılan monomerin yapısı olmak üzere, elektropolimerizasyon koşullarının değiştirilmesi elde edilecek olan elektropolimerik materyallerin özelliklerini tümüyle değiştirmektedir. Laboratuvarımızda sözü edilen monomerlerin elektropolimerizasyonu ile hazırlanan homopolimerle, elektrokatalitik membranlar, biyosensörler ve permselektif membranlar konusunda pek çok çalışma yapılmıştır.

Öngörülen bu çalışma kapsamında; ikili monomer karışımlarının elektropolimerizasyon davranışlarının incelenmesi, elektrokimyasal polimerizasyonu etkileyen elektropolimerizasyon parametrelerinin etkisinin irdelenmesi, monomer karışımlarından hazırlanan polimerlerin değişik analitlere karşı elektrokimyasal davranışının araştırılması amaçlanmaktadır. Sonuç olarak elde edilen deneysel bulgular homopolimerlerinki ile karşılaştırılarak avantajlarının ortaya konması hedeflenmektedir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Polimer

Polimerler, çok sayıda aynı veya farklı atomik grupların birbirleriyle kimyasal bağlarla bağlanarak oluşturduğu uzun zincirli, yüksek molekül kütleli bileşiklerdir [9]. Genellikle, uygulamalarda kullanılan polimerlerin mol kütleleri 5,000- 250,000 g/mol arasındadır. Polimerler; hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli, kolay şekillendirilebilen, değişik amaçlarda kullanılabilen, dekoratif, kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan maddelerdir. Bütün bu özelliklerinden dolayı yalnız kimyacının değil; tekstil, endüstri, makine ve fizik mühendisliği gibi alanların da ilgisini çeken meteryallerdir [10]. Polimer molekülü içinde tekrarlanan basit kimyasal birime tekrarlanan birim, polimeri elde etmek için başlangıçta kullanılan küçük moleküllü organik maddelere de monomer adı verilir. Örneğin hidroksil, amin, karboksilli asit gibi en az iki fonksiyonlu grup içeren maddeler, vinil bileşikleri gibi çift bağ içeren ve tetrahidrofuran (THF) gibi hetero halkalı bileşikler monomerlere örnek olarak verilebilir [9].

Polimerik maddeler çeşitli şekillerde sınıflandırılabilir: Örneğin;
Molekül ağırlıklarına göre; (oligomer, makromolekül)
Doğada bulunup bulunmamasına göre; (doğal, yapay)
Organik veya inorganik olmalarına göre; (organik polimerler, inorganik polimerler)
Sentezleme tepkimesine göre; (basamaklı polimerleşme, zincir polimerleşmesi)
Zincirin kimyasal ve fiziksel yapısına göre; (düz, dallanmış, çapraz bağlı; kristal ve amorf polimerler)
Zincir yapısına göre; (homopolimer ve kopolimer)

2.1.1. Homopolimer

Aynı cins monomer birimlerinin bir araya gelerek oluşturdukları polimerlere homopolimer adı verilir. Bunlara örnek olarak; polistiren, polietilen ve polivinilklorür polimerleri verilebilir.

2.1.2. Kopolimer

İki ya da daha fazla monomerden meydana gelen polimere kopolimer adı verilir. Kopolimer iki çeşit homopolimerin bir karışımı olmayıp kopolimer molekülünde farklı cins monomer birimleri kimyasal bağlarla bağlanmışlardır. Etilen glikol ve tereftalik asit'den oluşan poli(etilenglikoltereftalat) polimeri kopolimere örnek olarak verilebilir.

İki ya da daha çok monomer birimlerinin bir yüksek polimer içinde bağlanması olayına kopolimerizasyon denir. Kopolimerizasyonda büyümekte olan kopolimer zincirinin kimyasal reaktifliği (bu zincir bir serbet radikal, bir karbonyum iyonu ya da karbanion olabilir) sadece zincirin ucundaki monomer birimine bağlıdır. İdeal kopolimerizasyon, seçenekli kopolimerizasyon ve blok kopolimerizasyon olmak üzere üç çeşit kopolimerizasyon vardır.

Kopolimerizasyon teknolojik açıdan oldukça önem taşımaktadır. Bir polimer kimyacı, bu prosesten faydalanarak, istenilen özellikteki bir polimerik ürünü daha geniş bir hareket serbestliği içerisinde hazırlayabilir. Zira, kopolimerik yapıdaki monomerlerin çeşitleri ile bağlı miktarlarının değiştirilebilmesi, çok sayıda farklı polimerlerin yapılmasına imkan sağlamaktadır. Kopolimerizasyon işlemlerinin getirdiği sınırsız olanaklara polistireni örnek olarak verilebilir. Polistiren kolay kırılan, darbe direnci düşük, çözücülere dayanıksız bir plastik olup sınırlı yerlerde kullanılır. Stirenin kopolimerizasyonu ile elde edilen polimerik ürünler ise polistirenin kullanım alanlarını genişletmektedir. Stirenin akrilonitril ile kopolimerizasyonu sonucunda, darbe direnci yüksek, çözücülere karşı dirençli polimerler elde edilir [11].

2.2. ELEKTROKİMYA

Elektrokimya, maddenin elektriksel etkileşimi sonucu ortaya çıkan kimyasal dönüşümler ile fiziksel değişimleri ve kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine çeviren bilim dalı olarak tanımlanır. Kısacası elektrokimya bir maddeden diğer maddeye elektron transferi ile ilgilidir.

Elektrokimyasal reaksiyonu gerçekleştirebilmek için elektrokimyasal hücre, elektrotlar, çözücü, destek elektrolit ve elektrotların bağlandığı potansiyostat olarak adlandırılan bir dış devre gibi elemanlara ihtiyaç vardır.

Elektrokimyasal çalışmalarda üç elektrotlu sistemler tercih edilir. Elektrokimyasal hücreler karşıt, çalışma ve referans elektrot, içinde elektroaktif bir bileşik ile destekleyici elektrolitin çözündüğü çözücüden oluşur [12].

2.2.1. Elektrokimyasal Teknikler

Elektrokimyasal teknikler, elektrot-çözelti sistemine bir elektriksel etki yapılarak sistemin verdiği cevabın ölçülmesi ilkesine dayanır. Genelde akım olarak ortaya çıkan bu cevap, sistemin özellikleri hakkında bilgi verir. Genel olarak bütün elektrokimyasal tekniklerde akım, potansiyel ve zaman parametreleri bulunur ve bunlar da elektrokimyasal tekniğin adını belirler. Örneğin, kronoamperometride zaman-akım, voltametrinde potansiyel-akım ve kronokulometride zaman-yük parametreleri bulunmaktadır [13].

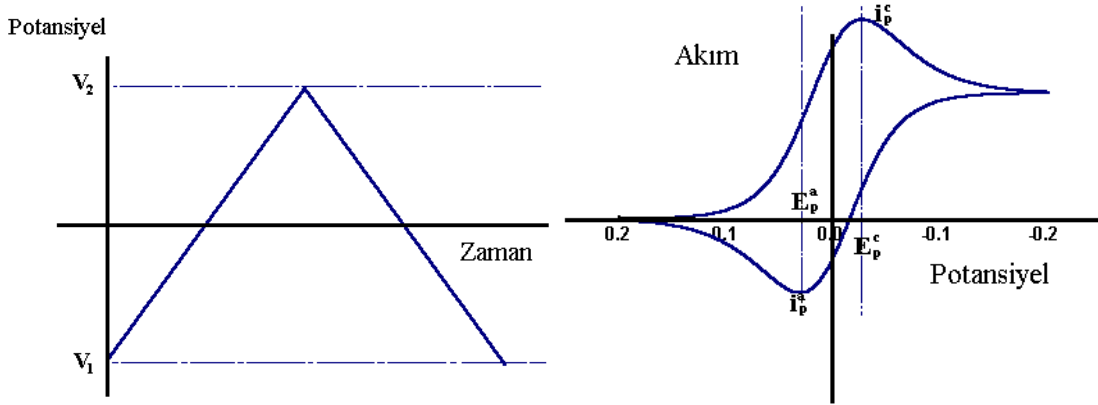
2.2.1.1. Voltametrik Teknikler

Voltametri, bir indikatör / çalışma elektrodunun polarize olduğu şartlar altında akımın, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak ölçülmesinden faydalanarak, analit hakkında bilgi edinilen bir grup elektroanalitik yöntemi kapsar. Genelde polarizasyonu artırmak için, kullanılan çalışma elektrotlarının yüzey alanları birkaç milimetre kare veya birkaç mikrometre kare olan mikro elektrotlardır [14]. Uygulanan potansiyelin ölçülen akım değerlerine karşı çizilen grafiğine voltamogram denir. Voltametrinde herhangi bir maddenin elektrokimyasal davranışını incelemek için elektroda uygulanacak gerilim aralığının sınırları kullanılan çalışma elektrodu, çözücü ve elektrolitin türüne bağlıdır.

2.2.1.1.1. Çevrimli Voltametri

İletken bir tür içeren bir çözeltide çalışma elektroduna zamanla doğrusal olarak artan bir potansiyel uygulandığında akım-potansiyelin bir pik şeklinde olduğu görülür. Bu uygulamada potansiyel taraması ileri yönde belli potansiyel değerine ulaştıktan sonra tekrar doğrusal olarak azalacak biçimde ters çevrilirse bu yöntemin adı dönüşümlü voltametri olur. Bu yöntemde ileri ve geri yöndeki potansiyel tarama hızları aynı tutulabildiği gibi, farklı tarama hızları da kullanılabilir. Buna ek olarak ileri ve geri yöndeki tarama hızları bir kez yapılabildiği gibi birçok kez de yapılabilir [15].

Aşağıdaki şekil, çevrimli voltametrde elektroda uygulanan potansiyel programı ile elde edilen tipik bir voltamogramı göstermektedir.



Şekil 2.1. Dönüşümlü Voltamogram (CV).

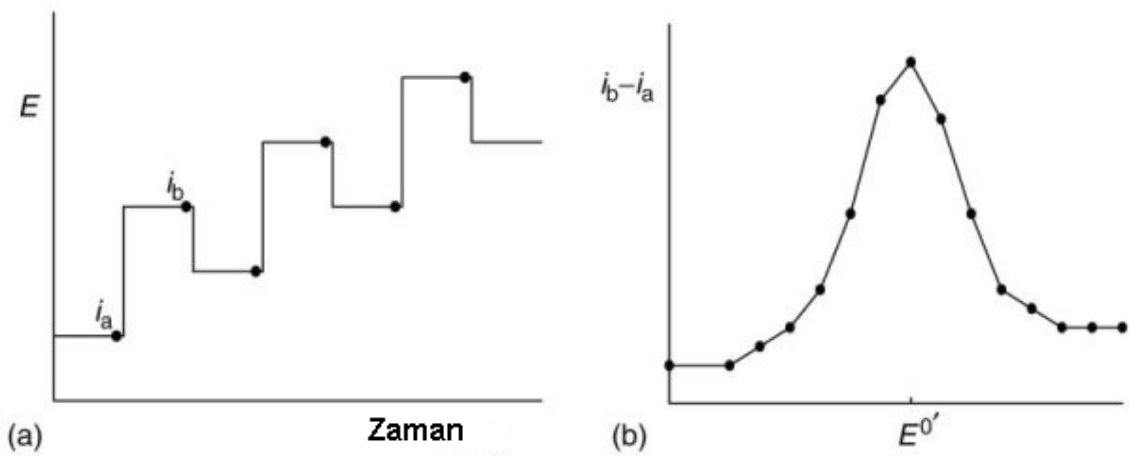
Dönüşümlü voltamogramların ayrıntılı incelenmesiyle bir sistemin hangi gerilimlerde ve kaç adımda indirgenip yükseltgendiğini, indirgenme ya da yükseltgenme ürünlerinin kararlı olup olmadığını, elektrokimyasal açıdan tersinir olup olmadığını, elektrot tepkimesinde rol alan maddelerin yüzeye tutunup tutunmadıklarını anlamak mümkündür [16].

Dönüşümlü voltametri; yüzey modifikasyonu, elektrot reaksiyonlarının kinetiklerinin incelenmesi, kantitatif analizle adsorpsiyon olaylarının incelenmesi, kompleks yapıların belirlenmesi, elektrot reaksiyonlarının mekanizmalarının incelenmesi ve çeşitli fizikokimyasal sabitlerin bulunması gibi pek çok alanda kullanılır.

2.2.1.1.2. Diferansiyel Puls Voltametrisi (DPV)

Birçok elektroaktif türün iz miktarlarının tayininde diferansiyel puls teknikleri kullanılmaktadır[17]. Akım ölçümü bir kez pulsun uygulamasından hemen önce (t_1), bir kez de puls süresinin sonuna doğru seçilen bir zamanda (t_2) yapılır ve bu iki akımın farkı her pulstan önce uygulanan gerilime karşı grafiğe geçirilir. Akımlar arasındaki fark alındığından bu yöntemle elde edilen polarogram pik şeklinde olur [15].

Şekil 2.2.'de çevrimli voltametrde, elektroda uygulanan potansiyel programı ile elde edilen tipik bir voltamogram görülmektedir.



Şekil 2.2. (a) Diferansiyel puls voltametrisinde elektroda uygulanan gerilim programı, **(b)** Elde edilen akım-gerilim eğrisi

Bu tekniğin avantajı akımın örneklendiği noktalarda kapasitif akımın minimum olmasıdır. Bundan dolayı sinyal/görüntü oranı iyileştirilmiş olup, 10^{-7} - 10^{-8} M derişimlerinin tayinine imkan vermektedir [17].

2.2.1.1.3 Potansiyel Kontrollü Kulometri (BE)

Yığın elektrolizi olarak da bilinen potansiyel kontrollü kulometri (BE), sabit bir potansiyel uygulanarak yapılan elektroliz sırasında elektrokimyasal hücreden geçen yük miktarından elektrolizlenen madde miktarının tayin edildiği bir elektrokimyasal tekniktir.

$A + ne \rightarrow B$ şeklinde basit bir reaksiyon için aktarılan elektron sayısı bu teknikle bulunabilir.

İlk önce maddenin indirgendiği potansiyel normal polarografi, CV gibi tekniklerle belirlenir. Uygulanacak potansiyel sınır akımı bölgesinde seçilir ve elektroliz süresince sabit tutulur. Bir çözelti içerisinde bulunan N mol maddenin elektrolizi sonunda hücreden geçen yük miktarı Q ise Faraday kanununa göre N ile Q arasındaki bağıntı;

$$Q = N \cdot F \cdot n \text{ olarak ifade edilir.}$$

Burada N elektrolizlenen maddenin mol miktarı, Q elektroliz süresince devreden geçen yük miktarı, n aktarılan elektron sayısı, F ise Faraday sabitidir [18].

2.3. Elektrotlar

Elektiriksel olarak bağlı iki elektrotdan yapılmış sistemlere elektrokimyasal pil denir. Elektrokimyasal pillerde iki elektrot kullanırken elektroanalitik işlemlerde ise genellikle üç elektrot kullanılır. Bunlardan biri indikatör (çalışma veya test elektrodu) 'dur. Bu elektrot, incelenen elektrokimyasal olayın gerçekleştiği elektrotdur ve işlevi elektrokimyasal ölçüm bölgesini oluşturmaktır. Bu elektrotlar soy (inert) veya soy olmayan metallerden seçilebilir.

İkinci elektrot ise polarizlenmeyen elektrot olarak da tanımlanan referans elektrottur. Bu elektrodun potansiyeli yeterince sabit olup, pil hücresinde potansiyeli ölçülen diğer elektrotlara kıyasla bir karşılaştırma görevi görür.

Üçüncü elektrot karşıt elektrot olarak da bilinen yardımcı elektrottur. Görevi elektronlar için kaynak veya havuz oluşturmak ve böylece pilden akımın geçmesini sağlamaktadır. Çoğunlukla potansiyeli ölçülmez ve bilinmez. Genellikle soy metallerden seçilir [17].

2.3.1. Referans Elektrotlar

Referans elektrot analit çözeltisinin birleşiminden bağımsız, elektrot potansiyeli tam olarak bilinen ve incelenen çözeltide bulunan iyonların konsantrasyonundan bağımsız bir yarı-hücredir. Referans elektrot potansiyometrik ölçümlerde daima anot olarak işlem görür. İdeal bir referans elektrot; potansiyeli sabit ve tam olarak bilinen, analit çözeltisinin bileşiminden hiç etkilenmeyen bir potansiyele sahip olmalı, hazırlanması kolay olmalı ve küçük akımlar geçerken sabit bir potansiyel oluşmalıdır.

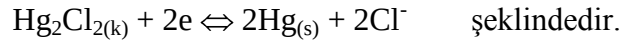
2.3.1.1. Standart Hidrojen Elektrodu

25 °C’de hidrojen gazı basıncı 1 atm ve çözeltisindeki hidrojen iyonu aktifliği 1 olan elektrotur. Potansiyeli bütün sıcaklıklarda tam 0,000 V olarak kabul edilir. Standart hidrojen elektrodu tersinirdir ve bir çift oluşturduğu elektroda bağlı olarak, hem katot hem de anot olarak çalışır [14].

Standart hidrojen elektrodunun avantajları yanında bazı dezavantajları da vardır. Bunlar; hazırlanması çok güçtür, günlük işlerde pek kullanılamaz.

2.3.1.2. Kalomel Elektrodu

En çok kullanılan referans elektrotlardan biridir. Yarı pil reaksiyonu;



Potasyum klorür çözeltisinin 0,1 molar, 1 molar ve doymuş oluşuna göre kalomel elektrot; normal, desinormal ve doymuş kalomel elektrot olarak adlandırılır. Hazırlanması ve kullanılması kolay olan doymuş kalomel elektrot en çok kullanılır. Doymuş kalomel elektrodun oda sıcaklığındaki potansiyeli 0,2444 V’dur.

2.3.1.3. Ag/AgCl Elektrodu

En yaygın olarak Ag/AgCl referans elektrotları kullanılır. Bu tür elektrotlar bir Ag elektrodun AgCl ile doyurulmuş KCl çözeltisine daldırılmasıyla elde edilir. Elektrot potansiyeli;



Kalomel elektrodların aksine gümüş elektrotlar 60 °C’nin üzerinde bile kullanılabilirler. Buna karşın, gümüş iyonu çözeltilerin temas yüzeylerindeki maddelerle civa (I) iyonundan daha kolay reaksiyona girer ve çözeltilerin temas yüzeylerini kapatır ve elektrot kullanılmaz hale gelir.

2.4. Elektrokimyasal Taşınma Yolları

Elektrokimyasal bir olaydaki elektroaktif maddeler; migrasyon, konveksiyon ve difüzyon olmak üzere üç şekilde taşınabilir.

2.4.1. Migrasyon

Bir çözelti içerisindeki iyonların elektrostatik alanın çekim (itme) etkisinde hareket etmesi olayına migrasyon denir. Kütle aktarılmasında veya yük aktarılmasında en etkili olay budur. Burada söz edilen elektrostatik alan bir elektrodun meydana getirdiği alandır. Bu alan ortamda bulunan bütün iyonlar üzerinde etkilidir. Ancak iki yüklü bir iyon üzerine olan etkisi tek yüklü bir iyon üzerine olan etkisinden daha büyüktür. Bir elektrodun kimyasal reaksiyona etki eden bir iyon üzerindeki etkisi ortamda bulunan toplam iyon konsantrasyonu arttıkça azalır. Elektrot reaksiyonunda etkisi olan bir iyonun konsantrasyonu, ortamda bulunan iyonların toplam konsantrasyonu yanında çok küçük kalırsa (1/100 gibi), elektrodun bir iyon üzerindeki çekim etkisi sıfıra yaklaşır.

2.4.2. Konveksiyon

Konveksiyon sıcaklık ve yoğunluk farkından oluşur. Konveksiyonda reaksiyona giren iyon türü çözeltinin büyük kısmından çok ince olan elektrot tabakasına taşınır. Bu taşınma mekanik taşınma ve doğal taşınma olmak üzere iki şekilde olur. Mekanik taşınma, çözeltinin karıştırılması ile olur. Böylece elektrot üzerindeki konsantrasyon polarizasyonu büyük ölçüde önlenir. Doğal konveksiyon, sıcaklık veya yoğunluk farkından meydana geldiği için difüzyondan farklıdır.

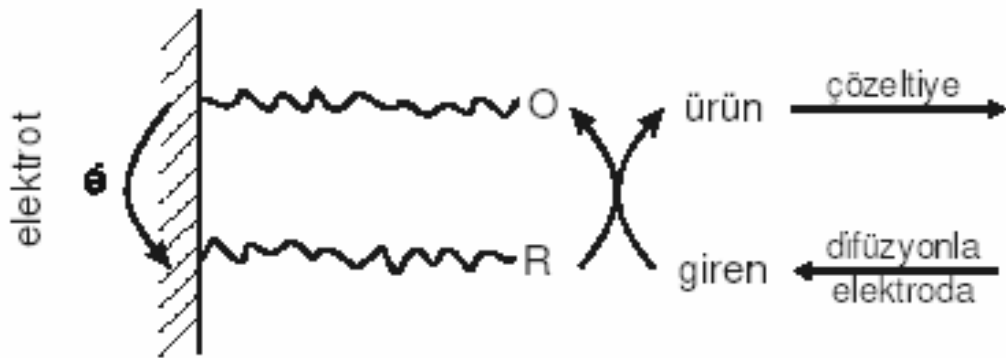
2.4.3. Difüzyon

Çözeltide bulunan bir türün katotta indirgenmesi veya anotta yükseltgenmesi sonucu çözeltinin iki bölgesi (katot bölgesi ve çözeltinin büyük kısmı) arasında indirgenen tür bakımından bir konsantrasyon farkı oluşur. Bu farktan dolayı çözeltinin konsantrasyonu büyük olan kısmından katot bölgesine doğru bir iyon veya molekül hareketi meydana gelir. Bu harekete difüzyon denir. Difüzyon için ilgili türün konsantrasyonunun çözeltinin iki ayrı yerinde farklı olması gerekir [19].

2.5. Elektrot Modifikasyonu

Bir elektrodun istenen en temel özelliği yükü transfer edebilme yeteneği ya da yük transferinde sınırlayıcı olmamasıdır. Örneğin yük transferi çeşitli şekillerde ortaya çıkar. Metallerde bu transfer iletkenlik bandlarındaki elektronların taşınması ile yarı iletkenlerde ise iletkenlik bandlarındaki elektronlar veya valens bandlarındaki pozitif boşlukların taşınması ile gerçekleşir [17].

Elektrot yüzeyine bazı ajanların tutturulması ile elektrot yüzeyinin tutturulan ilgili ajanların kimyasal özelliklerine sahip olacağı düşünülmüştür. Modifiye elektrotlarda kimyasal maddeler ya kendiliğinden ya da dışarıdan bir etkiyle tutunur. Elektrot yüzeyindeki bu tutunma sonucunda kimyasal maddeler elektrot üzerinde bir tabaka meydana getirdikleri gibi var olan başka bir tabaka üzerine de tutunabilirler. Böylece elektrot yüzeyi farklı bir çalışma aralığı sunduğu gibi seçicilik veya katalizör gibi özelliklere de sahip olabilir [20]. Şekilde polimer filmi ile modifiye edilmiş bir elektrotta yük alışverişi görülmektedir.



Şekil 2.3. Polimer filmi ile modifiye edilmiş elektrotta yük alışverişi [20].

Elektrokimyacılar tarafından elektrot modifikasyonu ile beş kullanım alanı öngörülmektedir. Bunlar; elektrokataliz, membran engeli, deriştirme (ön biriktirme), mikroelektrotlar ve elektro-salma (elektrot yüzeyinden kontrollü salınım)'dır.

Elektrot modifikasyonunda modifiye edici olarak kullanılan malzemeler organik veya inorganik olabilir. Organik maddeler olarak genellikle polimerler kullanılırken inorganik maddeler olarak da genellikle ligandlar, metal oksitleri ve kompleksler kullanılır.

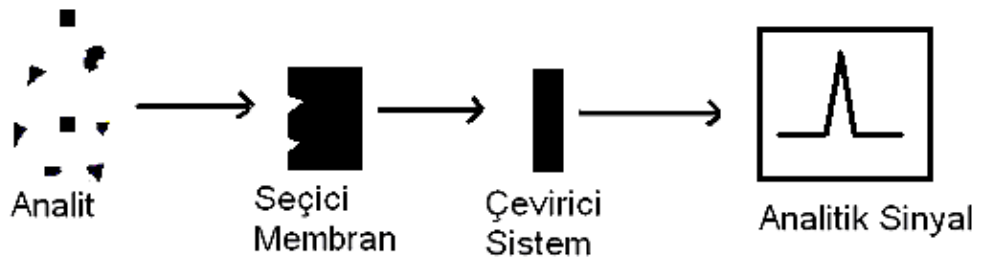
2.5.1. Elektrotların Modifikasyonunda Polimerlerin Kullanımı

Polimerik filmler elektrot yüzeyine; polimerin elektrokimyasal çökeltilmesiyle, polimer çözeltisindeki çözücünün buharlaştırılmasıyla ve elektroaktif monomerin elektro polimerizasyonu ile uygulanır.

Kimyasal polimerizasyonla elde edilen polimerlerin elektrot yüzeyine kaplanmasında; elektrokimyasal çöktürme, daldırıp kurutma ve damlatma-döndürerek buharlaştırma yöntemleri kullanılır. Daldırıp kurutma yönteminde elektrot bir veya birkaç kez polimer çözeltisine daldırılır ve bir süre bekletilerek kurutulur. Damlatma-döndürerek buharlaştırma yönteminde ise elektrot yüzeyine polimer çözeltisi damlatılıp elektrodun döndürülmesi yoluyla çözücü buharlaştırılır. Fakat dönme hızı yüksek olursa yüzeye damlatılan maddenin saçılabilmesinden dolayı madde kaybı olabilir [21].

2.6. Kimyasal Sensörler

Genel olarak bir sensörün çalışma mekanizması aşağıdaki şekilde gösterilebilir.



Şekil 2.4. Bir sensörün çalışma mekanizması.

Kimyasal sensörler; kimyasal ara yüzey tabakası ve fiziksel ara dönüştürücü olmak üzere iki kısımdan meydana gelir. Kimyasal tabakada; analit bir kimyasal aktif yüzey ile kimyasal olarak etkileşir. Böylece fiziksel ve kimyasal özelliklerde değişme meydana gelir. Bu değişiklikler fiziksel dönüştürücü ile ölçülebilir bir duruma getirilir. Değişiklikler elektriksel sinyal ile ilişkili olarak meydana gelir ve monitörden okunur [22].

2.6.1. Sensör Karakteristikleri

2.6.1.1. Seçimlilik

Bir sensörün seçimliliğinden kasıt, sensörün ölçüm yapılan ortamdaki interferant türlerden etkilenmemesi yani sadece analizi yapılacak olan türe karşı seçimli davranabilmesidir.

2.6.1.2. Tekrarlanabilirlik

Tekrarlanabilirlik tüm analitik tekniklerde olduğu gibi sensörler açısından da önemli bir parametredir. Burada, ardıl ölçümler yapıldığında tekrarlanabilir sonuçların alınması çok önemlidir.

2.6.1.3. Doğrusallık

Ölçümü yapılacak olan analit derişimi ile elde edilen yanıt arasındaki doğrusal ilişki olup, hazırlanan sensörün hangi derişim bölgesinde uygun bir şekilde kullanılabileceği hakkında bilgi verir.

2.6.1.4. Yanıt Süresi

Hazırlanan sensörlerin nihai amacı gerçek örneklerle uygulanabilme potansiyeli olacağından, sensörün analite vereceği yanıtın süresi oldukça önemlidir. Bu süre; çözelti viskozitesine, analitin difüzyon hızına, sensör materyalinin kalınlığı ve morfolojisi gibi pekçok faktöre bağlıdır.

2.6.1.5. Kararlılık

Kararlılık sensörün ömrü hakkında bilgi verir. Uzun ömür aynı meteryalle çok sayıda analizin yapılabileceği anlamını taşır. Bu durum da, işgücü ve maliyet açısından oldukça önemlidir [23].

2.6.2. Elektrokimyasal Sensörler

Elektrokimyasal sensörler, kimyasal sensörlerin en geniş ve en eski gurubudur. Elektrokimyasal sensörler ölçüm biçimlerine göre dört guruba ayrılır. Bunlar; potansiyometrik sensörler (voltaj ölçümü), amperometrik sensörler (akım ölçümü), kondüktometrik sensörler (iletkenlik ölçümü) ve voltametrik sensörlerdir.

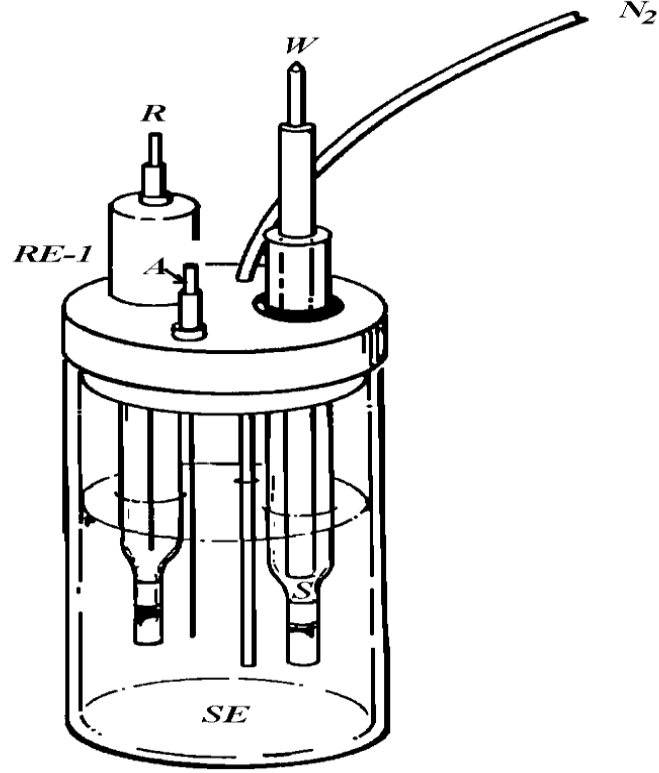
Elektrokimyasal sensörlerin en önemli avantajlarından birisi; ilgilenilen analit için iyi bir seçicilik sağlamasıdır. Bu husus hem potansiyometrik sensörler hem de amperometrik sensörler için yapılmaktadır. Elektrokimyasal sensörlerin bir diğer avantajı ise; minyatürize olabilmeleridir. Böylece ölçümler hem potansiyometrik hem de amperometrik sensörler için küçük hacimlerde yapılmaktadır. Bu durum numunedeki seyrelmeyi ortadan kaldırmakta ve ölçümlerin ölü hacimde yapılması avantajını ortaya koymaktadır [24].

2.7. Elektropolimerizasyon

Çok sayıdaki aynı veya farklı yapıdaki monomerlerin kimyasal bağlarla bağlanarak polimer oluşturma işlemine polimerizasyon adı verilir [25]. Bir maddenin polimerleşebilmesi için monomerden polimere dönüşümü sağlayacak bir başlatıcının olması gerekir. Bu başlatıcı homopolimerde bir çift bağın açılmasını sağlayarak polimerleşmeyi gerçekleştirir. Polimerin oluşumu esnasında, başlama için gerekli olan enerji elektrik ile sağlanırsa bu işleme elektropolimerizasyon denir.

Elektropolimerizasyonun en önemli avantajı başlatıcı ile ortamın ve dolayısıyla polimerin kirlenmemesidir. Dezavantajı ise, büyük çapta üretim yapılması durumunda fazla miktarda elektrik enerjisine ihtiyaç duyulmasıdır.

Elektropolimerizasyon, içerisinde elektrot, elektrolit, monomer ve çözücünün bulunduğu bir elektroliz hücresinde gerçekleştirilir. Üç elektrotlu sistem; karşıt elektrot, referans elektrot ve çalışma elektrodundan oluşur.



Şekil 2.5. A: Yardımcı elektrot W: Çalışma elektrodu R: Referans elektrot

2.7.1. Elektropolimerizasyonu Etkileyen Faktörler

Elektropolimerizasyonu etkileyen faktörler olarak genellikle; elektrot tipi ve büyüklüğü, monomer ve elektrolitin türü ve derişimi, elektropolimerleşme yöntemi, sıcaklık, çözücü ve pH sayılabilir [26].

2.7.2. Elektropolimerizasyon Parametrelerinin Seçilmesi

2.7.2.1. Monomer Seçimi

Elektrokimyasal olarak polimerleşebilecek monomerler genellikle 2.1 V'dan daha düşük potansiyellere sahip olup [27], bu tür bileşiklerin elektrofilik süstitüsyon reaksiyonuna uğratılarak elektrot yüzeyinde iletken polimerik filmler elde edilebileceği düşünülmektedir.

2.7.2.2. Elektrolit Derişimi

Elektropolimerleşme sırasında kullanılan aşırı anyon derişimi, elektrolit çözeltilisinin elektriksel iletkenliği gibi oluşan polimerik filmin morfolojisini ve stokiyometrisini etkilemektedir. Salmon ve arkadaşları polipirrol filmlerdeki anyonların değiştirilmesiyle oluşan polimerin topolojisinin de değiştiğini göstermişlerdir [28].

2.7.2.3 Çözücü ve Destek Elektroliti Seçimi

Elektropolimerleşme tepkimeleri radikalik katyonik ara ürünler aracılığıyla yürüdüğünden dolayı çözücü ve elektrolitin nükleofilik karakteri onların seçimi hakkında bazı kısıtlamalar getirmektedir. Genellikle asetonitril, benzonitril gibi düşük nükleofilik karakterli aprotik çözücüler bu amaçla kullanılır. Destek elektrolit iyonik göçü engeller. Genelde destek elektrolit olarak KCl, KNO₃ gibi maddeler kullanılabilir [12].

Uygun destek elektrolit çözeltilisi elektrotlar arasında iletken bir ortam oluşturur. Dahası destek elektrolit meydana gelen polimer içerisine dop olur. Destek elektrolit seçimi, destek elektrolitin çözünürlüğüne, ayrışma derecesine ve nükleofilik karakterine bağlıdır [27].

Elektropolimerizasyon ortamı yani monomer ve elektrolitin çözünmesini sağlayan çözen ise polimerin iletkenliği, morfolojisi ve elektrokimyasal davranışını etkilemektedir.

2.7.2.4. Akım Yoğunluğu

Akım yoğunluğu; elde edilecek olan elektropolimerik filmin başta elektriksel iletkenliği olmak üzere birçok özelliğini etkilemektedir. Akım yoğunluğu, belirli bir dereceye kadar polimerik filmin elektriksel iletkenliğini artırırken, belirli bir dereceden sonra ise filmin sert ve kırılğan olmasına sebep olur. Bunlara ek olarak, elektrokimyasal polimerizasyon hızını da etkilemektedir [29].

2.7.2.5. Polimerizasyon Sıcaklığı

Elektropolimerizasyon genellikle oda sıcaklığında gerçekleştirilmektedir. Düşük sıcaklıklarda hazırlanan polimerler pürüzlü görünüme sahiptirler ve yüksek sıcaklıklarda hazırlanan polimerlere göre daha az tutunma özelliği gösterirler. Özellikle, enzimin eş zamanlı olarak immobilize edildiği (co-immobilization) biyosensör yapımında çalışma sıcaklığı ayrı bir öneme sahiptir. Örneğin polipirrol için optimal sentez sıcaklığı olarak 20 °C olarak bildirilmiştir [30].

3. MATERYAL VE YÖNTEM

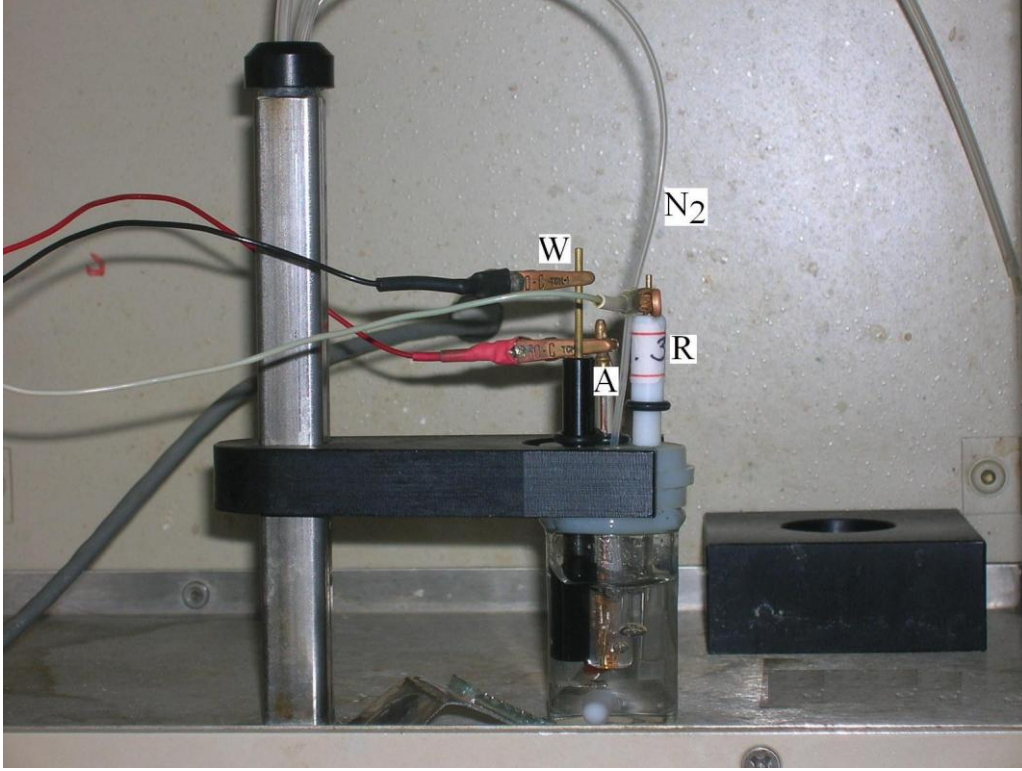
3.1. Deneysel Araç ve Gereçler

Voltametri deneylerinde, menüsünde 28 farklı elektrokimyasal teknik bulunan BAS (Bioanalytical Systems, Inc.) 100 W kullanılmıştır. Bu analizör bir kişisel bilgisayara bağlanmış olup cihazın kontrolü, veri depolaması ve işlenmesi bilgisayara yüklenmiş ve MS-Windows altında çalışan bir yazılım aracılığıyla gerçekleşir. Analizör çözeltinin karıştırılması ve hücreden gaz geçirilmesine imkân tanımaktadır. Analizör genel şekliyle aşağıdaki gibidir.



Şekil 3.1. BAS 100 W elektrokimyasal analizör

Deneylerde yaklaşık 15 mL hacimli pyrex cam hücrele kullanılmıştır.



Şekil 3.2. Mikro hücre ve montajı R: referans elektrot, W: çalışma elektrodu
A: yardımcı elektrot

Deneylerde kullanılan ekrokimyasal hücre, aynı firmanın C2 (cell stand) hücre kafesi içerisine yerleştirilmiştir. Faraday kafesi işlevi gören bu düzenek sayesinde dış elektrik ve manyetik etkilerden izole edilmiştir.

Çözeltilerin hazırlanmasında ve elektrotların temizlenmesinde sonorex marka RX 100 model ultrasonik banyo kullanılmıştır.

Çözelti pH'ları Jenway 3010 pH metre ile ayarlanmıştır.

Kimyasal maddelerin tartımı için Mettler Toledo Ab204-S terazi kullanılmıştır.

Hücrelerin ve diğer cam mazemelerin kurutulmasında Nüve marka EN 400 model etüv kullanılmıştır.

Elektroların temizlenmesinde ve çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan saf su Milli Pore Milli-Q Water Purification System distile saf su cihazıyla elde edilmiştir.

3.1.1. Elektrotlar

Deneylerde referans elektrot olarak 3 M KCl içinde Ag/AgCl (CHI marka), çalışma elektrodu olarak kopolimerle kaplanmış Pt (CHI marka) ve yardımcı elektrot olarak da spiral disk şeklindeki platin elektrot kullanılmıştır.

3.1.1.1. Elektrotların Temizliği

Referans elektrotlar distile su ile yıkandıktan sonra sürekli olarak 3 M KCl çözeltisi içerisinde muhafaza edilmiştir. Çalışma elektrodunun temizlenmesinde, üzerine birkaç damla alümina (Gama Alumina Powder) pastası damlatılmış olan kadife bir disk üzerinde elektrot “8” çizdirilecek şekilde 1-2 dakika hareket ettirilerek, 90° döndürülmek suretiyle aynı işlem tekrarlanmakta ve distile su ile yıkanmaktadır.

3.1.2. Ölçüm Çözeltisi

Ölçüm çözeltisi olarak 0,1 M’lık PBS (pH=7) çözeltisi kullanılmıştır.

3.1.3. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Monomer olarak; 1,2-fenilendiamin, 4-metoksifenol, 4-klorofenol (Merck), 3-aminofenol (Fluka),

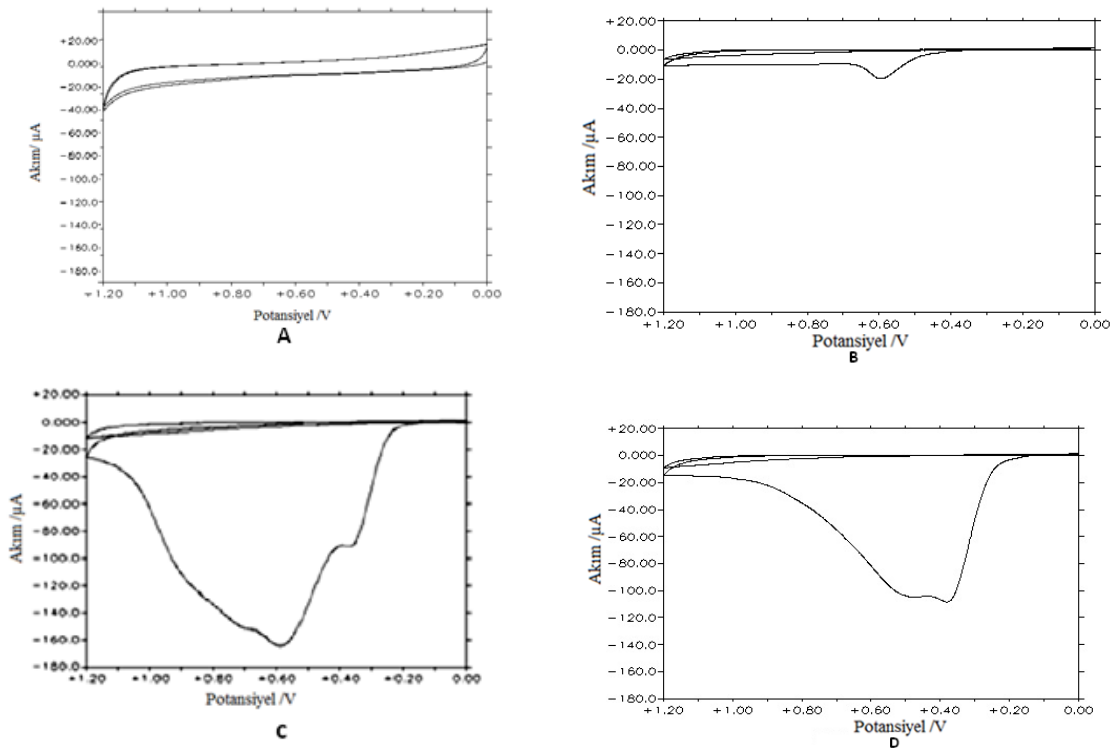
Analit olarak; Ürikasit: Laktoz: Sükroz: Üre (Merck), Askorbik asit (Aldrich) Okzalik asit (Fluka), Dopamin (Alfa Aesar) firmasından temin edildi.

4. ARAŞTIRMA VE BULGULAR

4.1. Poli (3-aminofenol -ko-1,2-fenilendaimin) Sensörü

4.1.1. Monomerin Polimerleşme Potansiyelinin Belirlenmesi

20 mM 3-aminofenol ve 20 mM 1,2-fenilendiaminin 0,1 M KCl içerisinde ayrı ayrı ve birlikte CV'leri alınmıştır. Monomer ve monomer karışımlarının CV'leri karşılaştırıldığında, yükseltgenme bölgelerinin farklı olduğu sonucuna varılmıştır. 3-aminofenol 600 mV'da keskin bir yükseltgenme piki verirken, 1,2-fenilendiaminin yaklaşık 400 ve 600 mV'da keskin olmayan yayvan bir yükseltgenme piki verdiği görülmüştür. Monomer karışımının ise, yaklaşık olarak 400 mV'dan itibaren yükseltgenerek polimerleşebileceği görülmüş ve devam eden çevrimde bu pikin yok olması, elektrot yüzeyinde iletken olmayan polimerik film oluşumuna atfedilmiştir. Daha sonra optimize edilmek üzere, polimerleşme potansiyeli olarak 500 mV seçilmiştir.



Şekil 4.1. (A) Çıplak Pt'nin 0,1 M KCl içerisindeki CV'si (B) 0,1 M KCl'deki 20 mM 3-aminofenolün CV 'si (C) 0,1 M KCl'deki 20 mM 1,2-fenilendiaminin CV'si, (D) 0,1 M KCl'deki 20 mM 1,2-fenilendiamin ve 20 mM 3-aminofenol karışımının CV'si.

4.1.2. Film Kalınlığının Belirlenmesi

0,1 M KCl'deki 20 mM 3-aminofenol ve 20 mM 1,2-fenilendiaminden oluşan monomer karışımının 0,5 V'luk sabit potansiyelde Bulk Elektroliz tekniği elektropolimerizasyonundan farklı kalınlıklarda (1,0 - 2,9 mC) kopolimerik filmler hazırlanmış ve hazırlanan bu filmlerin hidrojen peroksit, askorbik asit, dopamin, epinefrin, sistein ve okzalik asit geçirgenliği DPV tekniği ile incelenmiştir. Askorbik asit, sistein ve okzalik asit yanıtının olmadığı hidrojen peroksit yanıtının ise en büyük olduğu, en ince film kalınlığı olan 2,7 mC, optimal film kalınlığı olarak seçilmiştir.

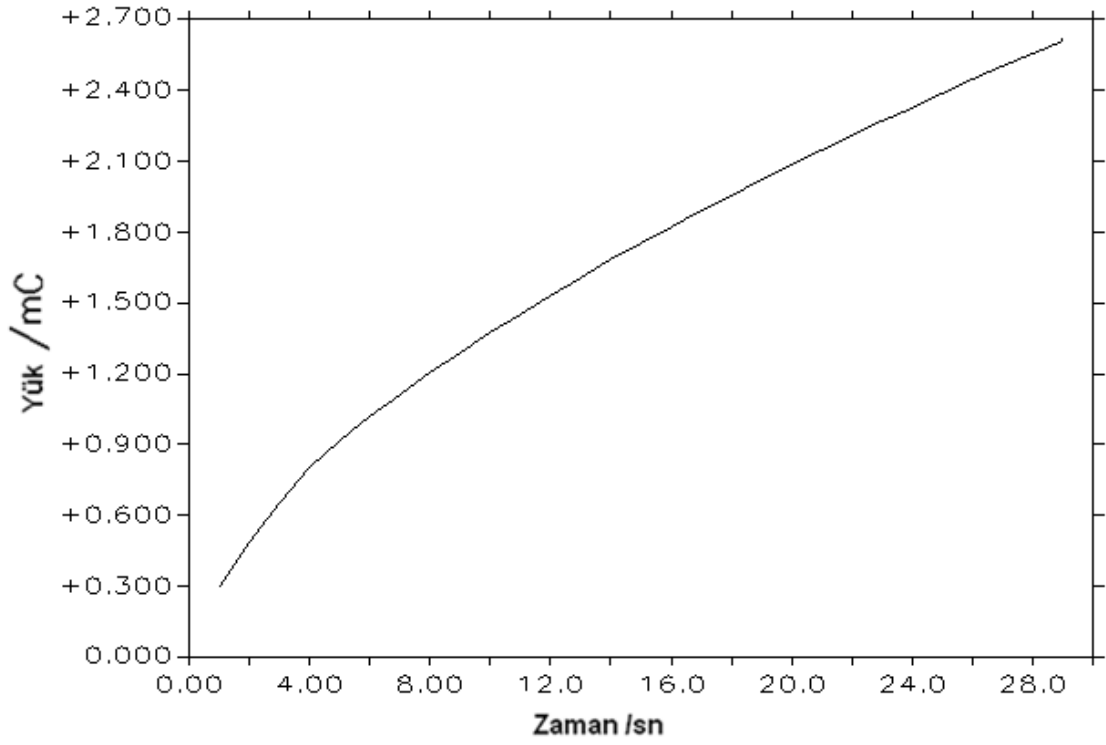
Aşağıda tabloda farklı kalınlıklarda hazırlanan filmlerin interferantlara karşı yanıtları mikroamper (μA) olarak gösterilmiştir.

Tablo 4.1. Farklı kalınlıklarda hazırlanan filmlerin interferantlara karşı yanıt büyüklükleri.

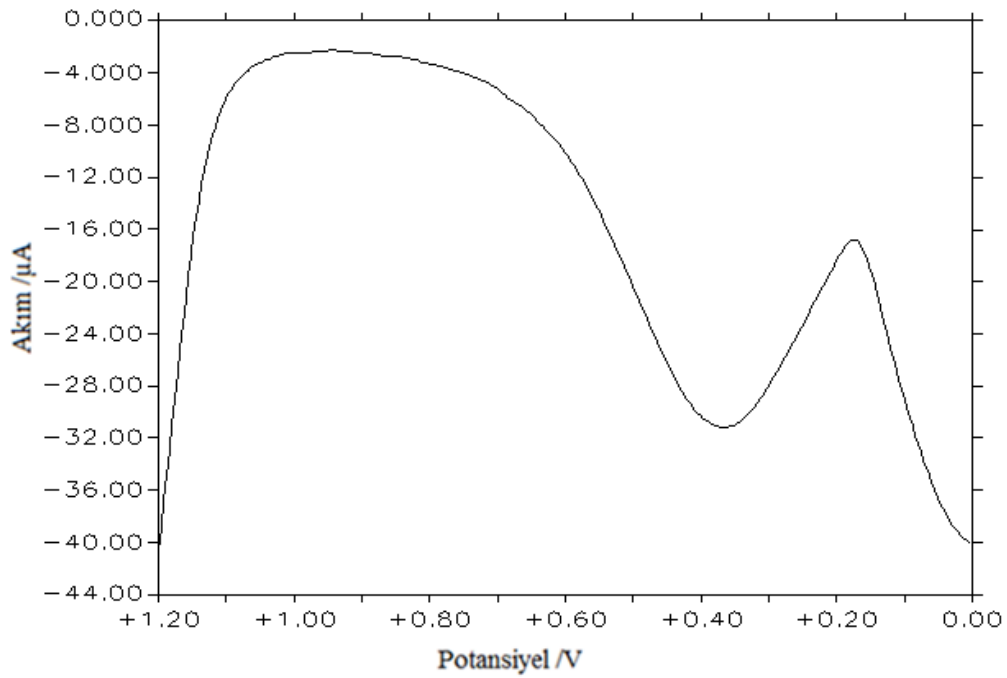
İnterferant Yanıtı (μA)	2,5 mC	2,6 mC	2,7 mC	2,8 mC	2,9 mC
Hidrojen Peroksit	18,53	16,11	9,034	8,862	7,609
Askorbik Asit	1,652	0,841	-	-	-
Sistein	1,833	0,870	-	-	-
Okzalik Asit	#	#	-	-	-
Epinefrin	#	#	1,080	1,340	0,725
Dopamin	1,619	2,603	4,340	2,439	1,460

#Polimer elektrot askorbik asite yanıt verdiği için diğer analitler incelenmemiştir.

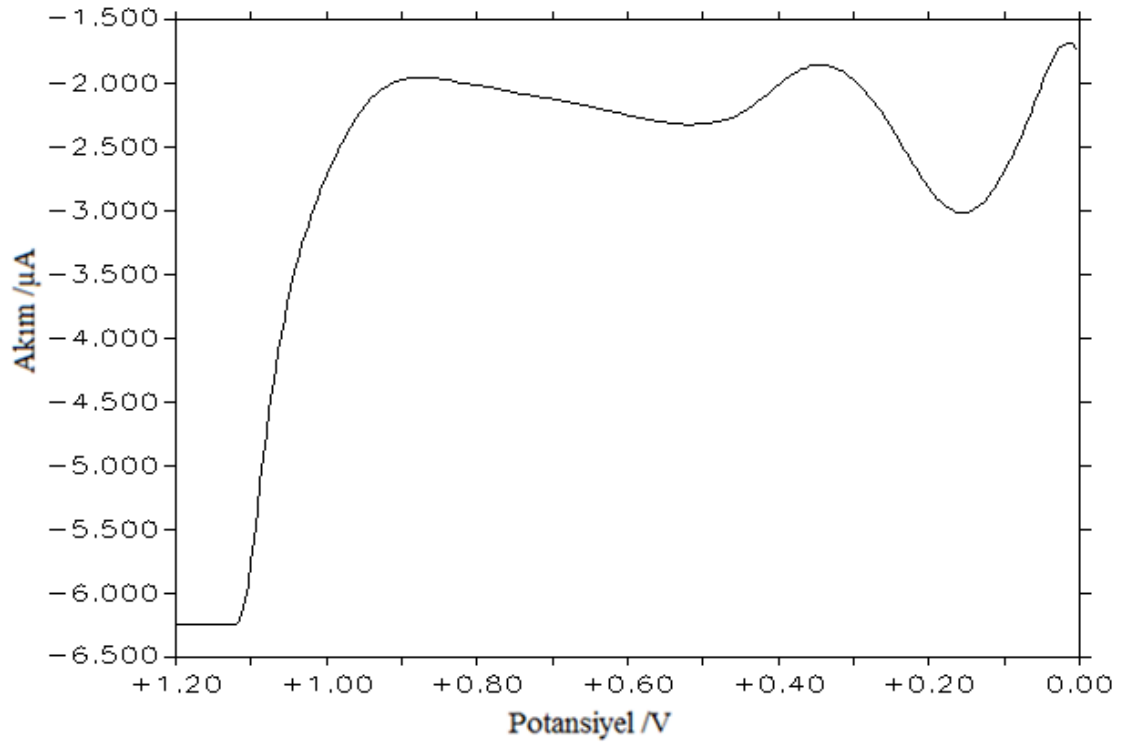
Aşağıdaki şekillerde farklı kalınlıklarda hazırlanan filmlerin interferantlara karşı DPV tekniği ile incelenen yanıtları sunulmuştur.



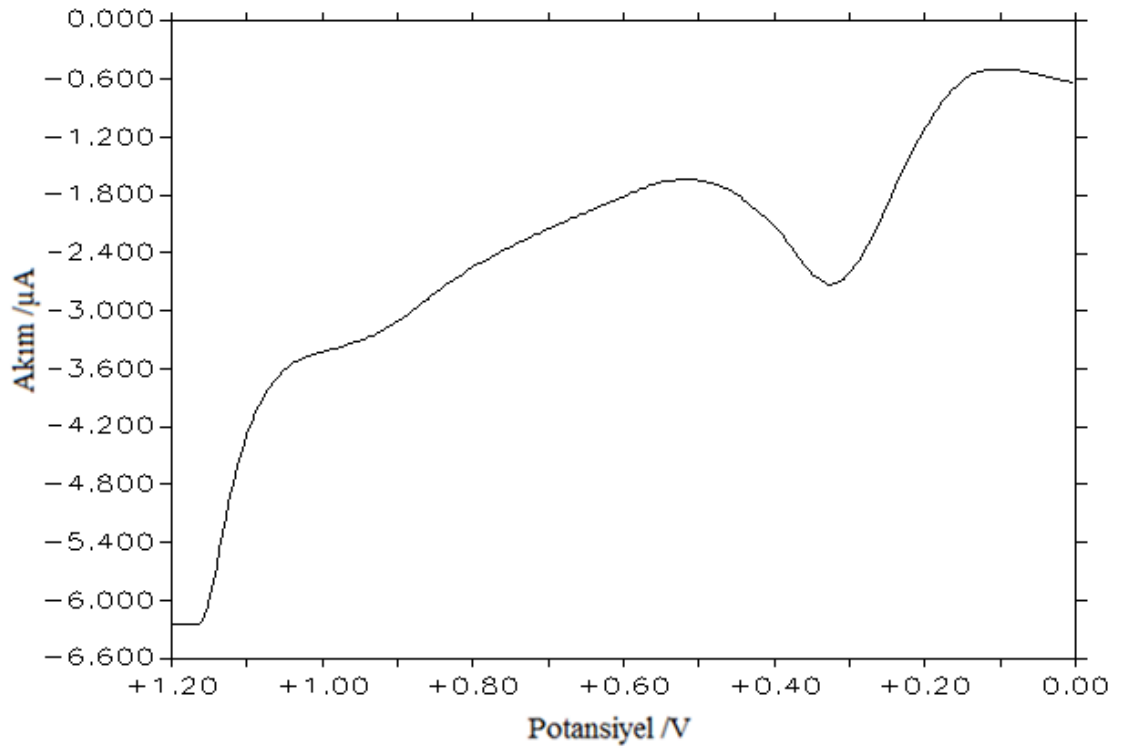
Şekil 4.2. 0,1 M KCl içerisindeki 20 mM 3-aminofenol ve 20 mM 1,2-fenilendiaminin 2,5 mC'luk filmine ait BE.



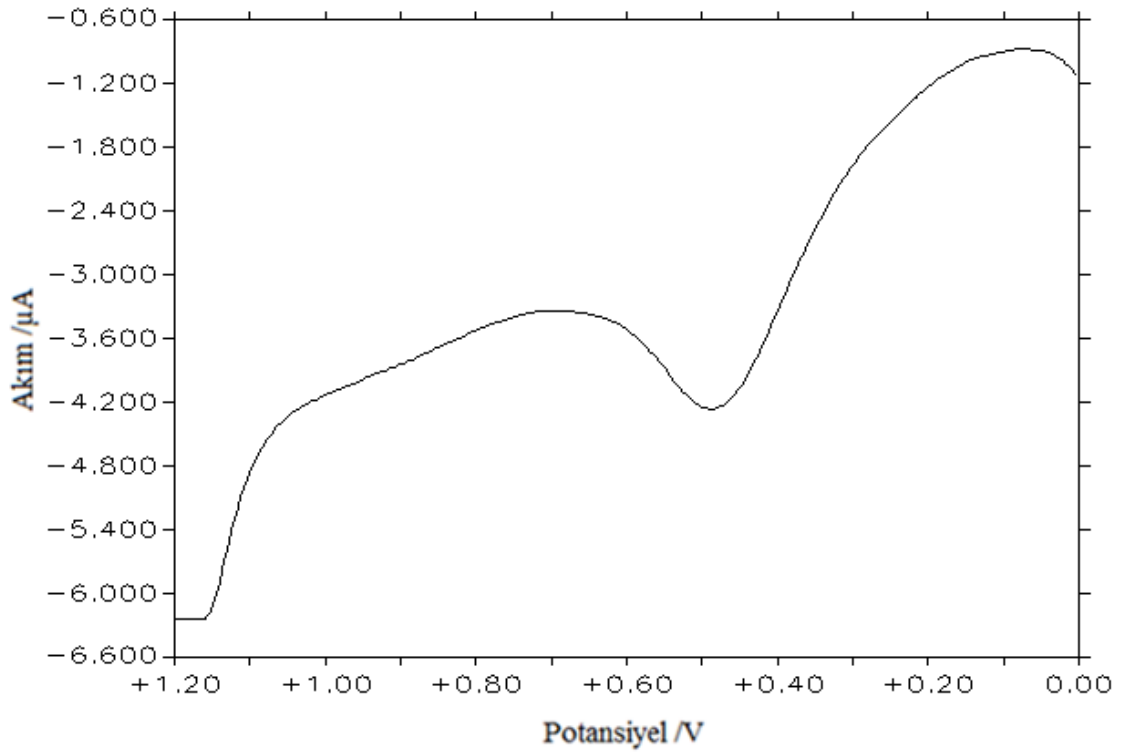
Şekil 4.3. 2,5 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 4 mM hidrojen peroksit davranışı.



Şekil 4.4. 2,5 mC’luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 0,5 mM askorbik asite davranışı

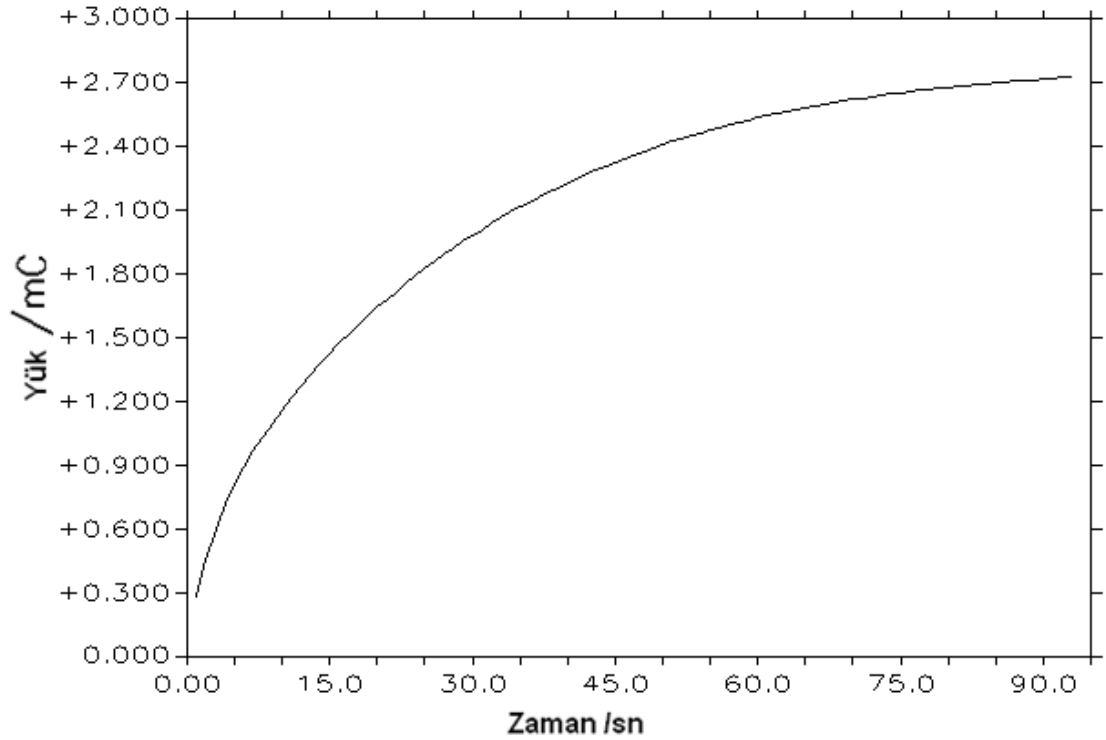


Şekil 4.5. 2,5 mC’luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 0,5 mM dopamine davranışı

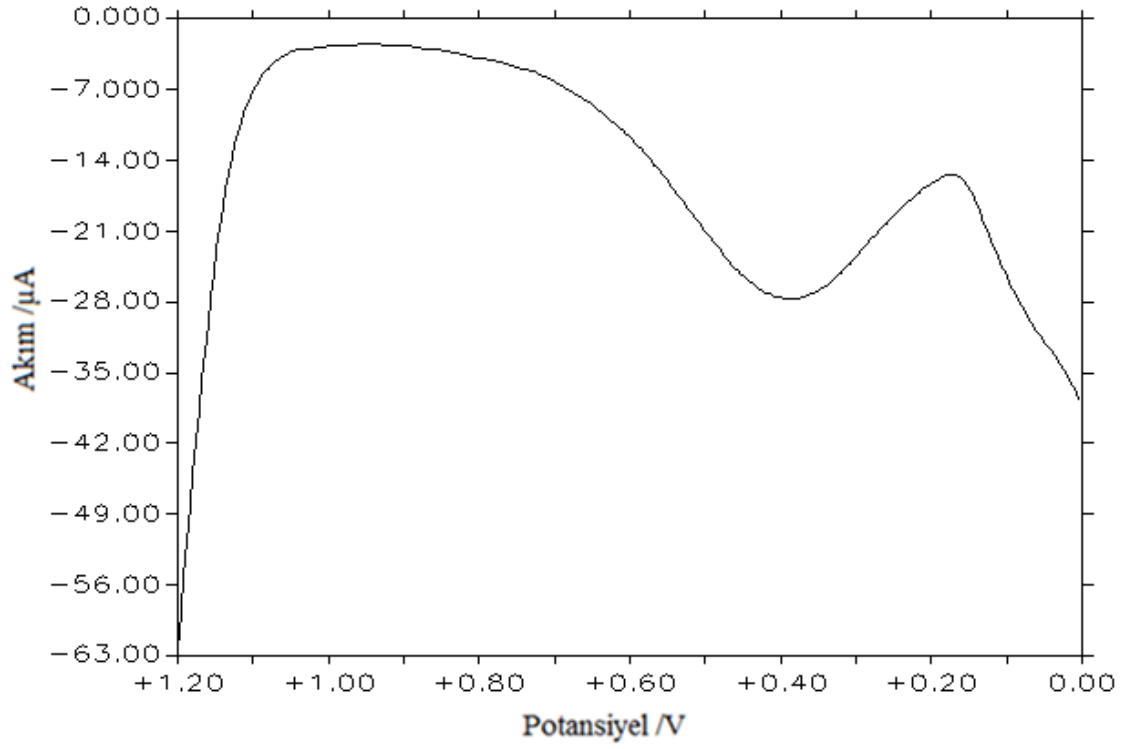


Şekil 4.6. 2,5 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 2 mM sisteine davranışı.

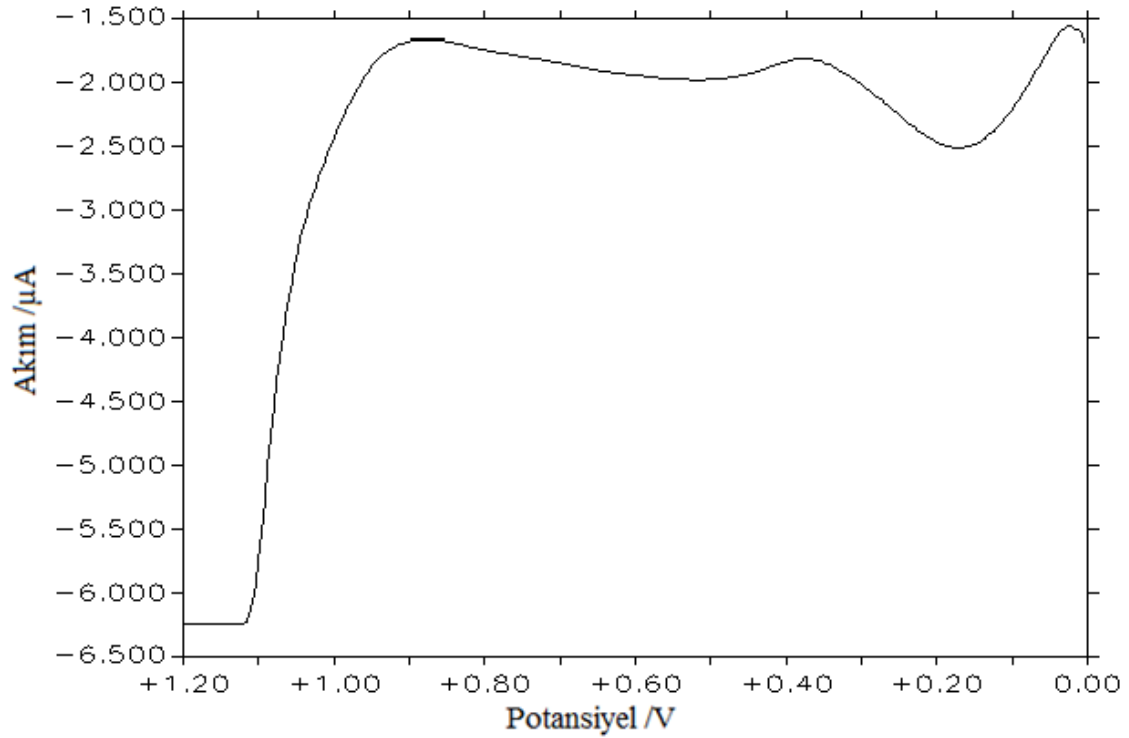
2,5 mC'luk film sistein, askorbik asit ve dopamin yanıtını engelleyemediğinden, film kalınlığı 2,6 mC'a yükseltilmiştir.



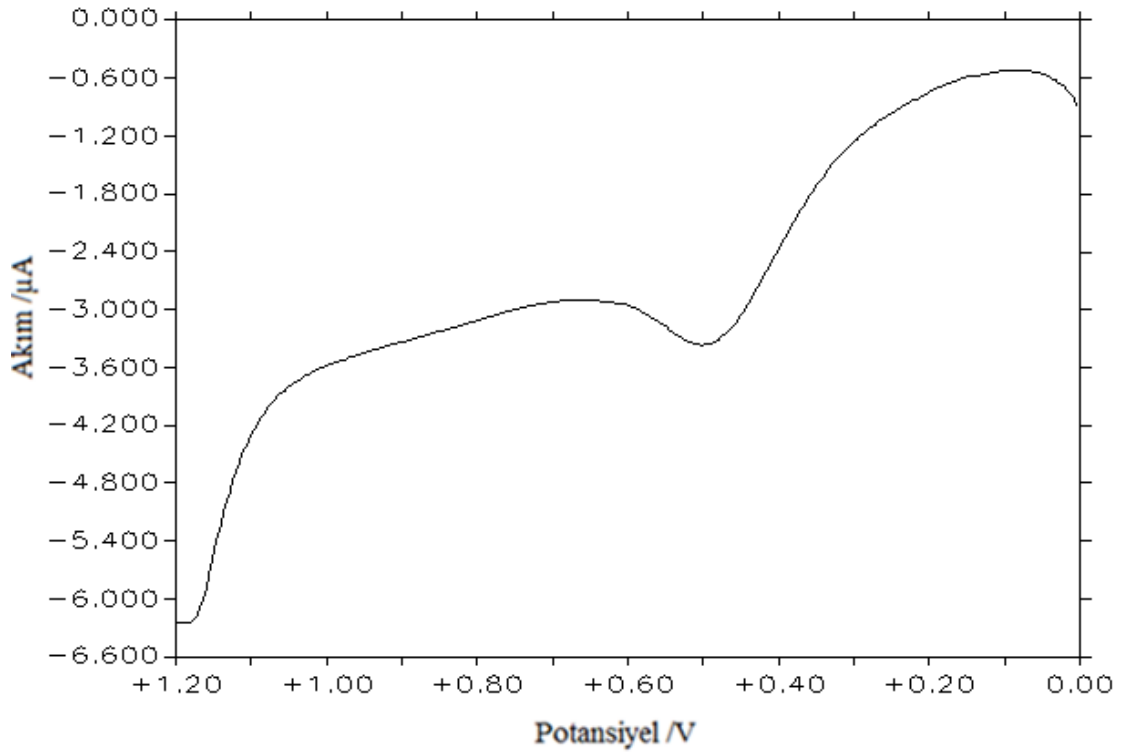
Şekil 4.7. 0,1 M KCl içerisindeki 20 mM 3-aminofenol ve 20 mM 1,2-fenilendiaminin 2,6 mC'luk filmine ait BE.



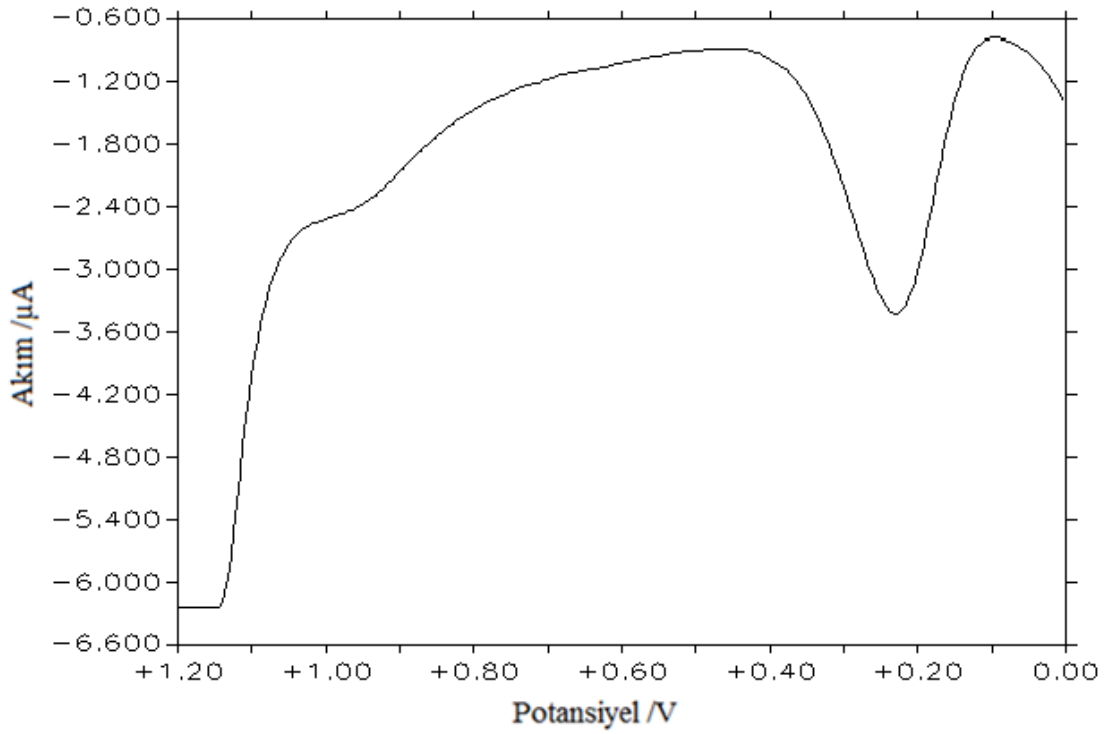
Şekil 4.8. 2,6 mC’luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 4 mM hidrojen peroksit davranışı.



Şekil 4.9. 2,6 mC’luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 0,5 mM askorbik asite davranışı.

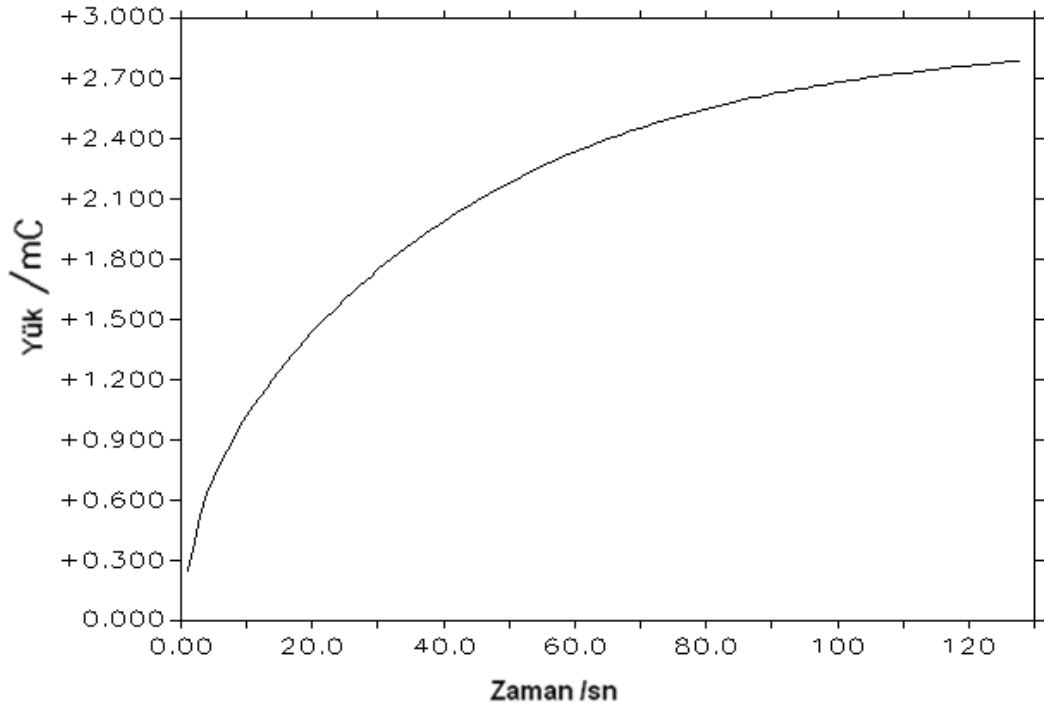


Şekil 4.10. 2,6 mC’luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 2 mM sisteine davranışı.

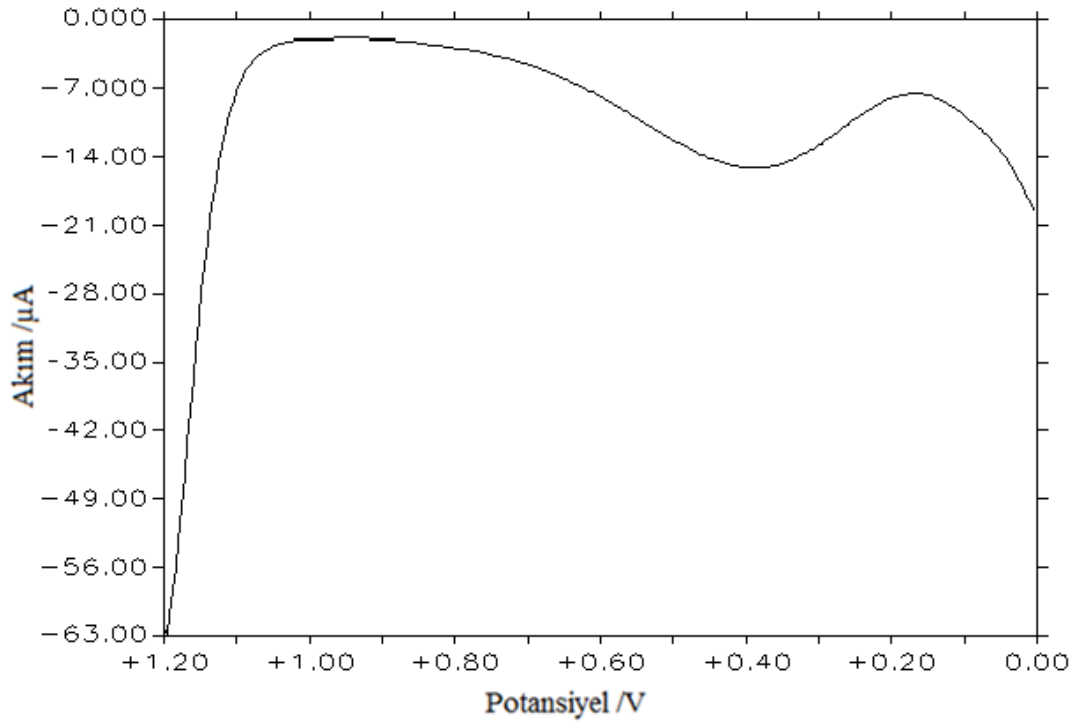


Şekil 4.11. 2,6 mC’luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 0,5 mM dopamine davranışı.

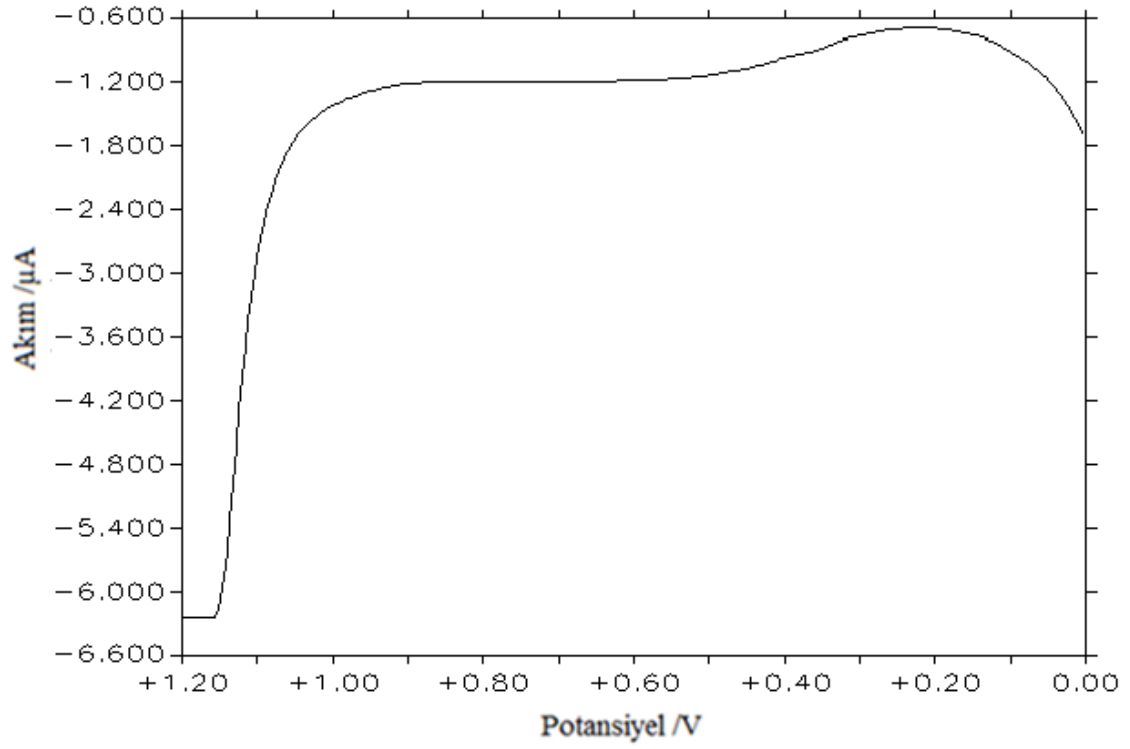
Hazırlanan 2,6 mC film de en önemli interferantlar olan askorbik asit, sistein ve dopamin yanıtını engelleyemediğinden film kalınlığı 2,7 mC’a artırılmıştır.



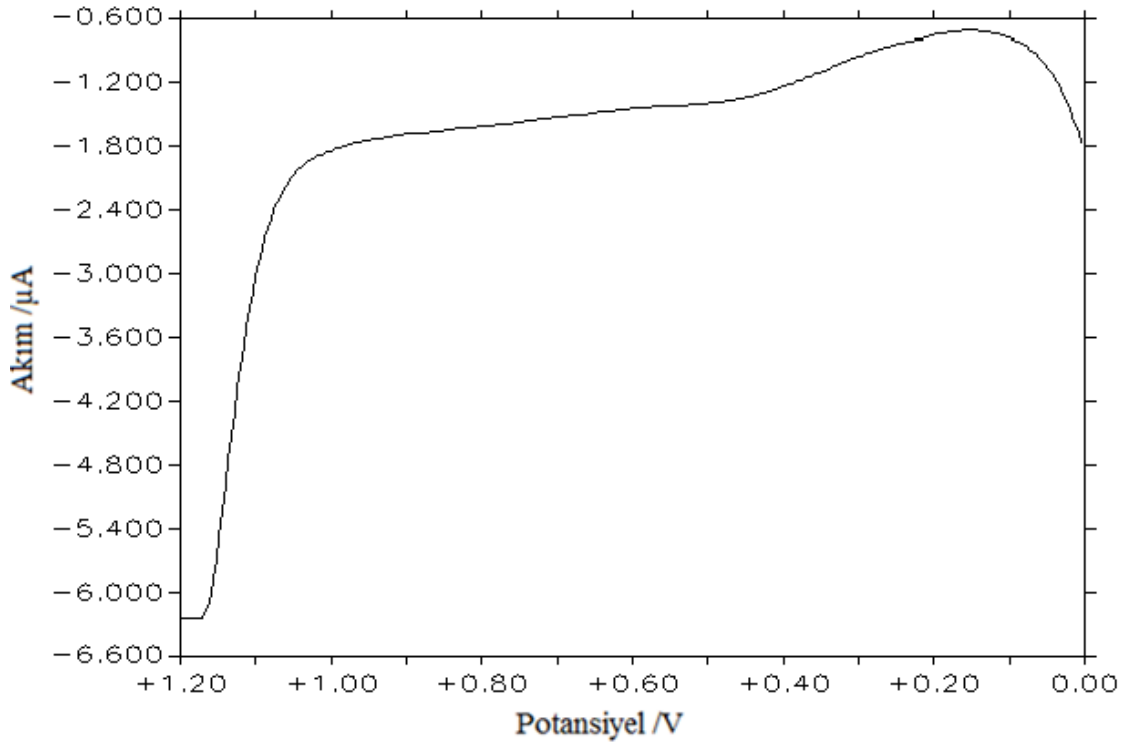
Şekil 4.12. 0,1 M KCl içerisindeki 20 mM 3-aminofenol ve 20 mM 1,2-fenilendiaminin 2,7 mC’luk filmine ait BE.



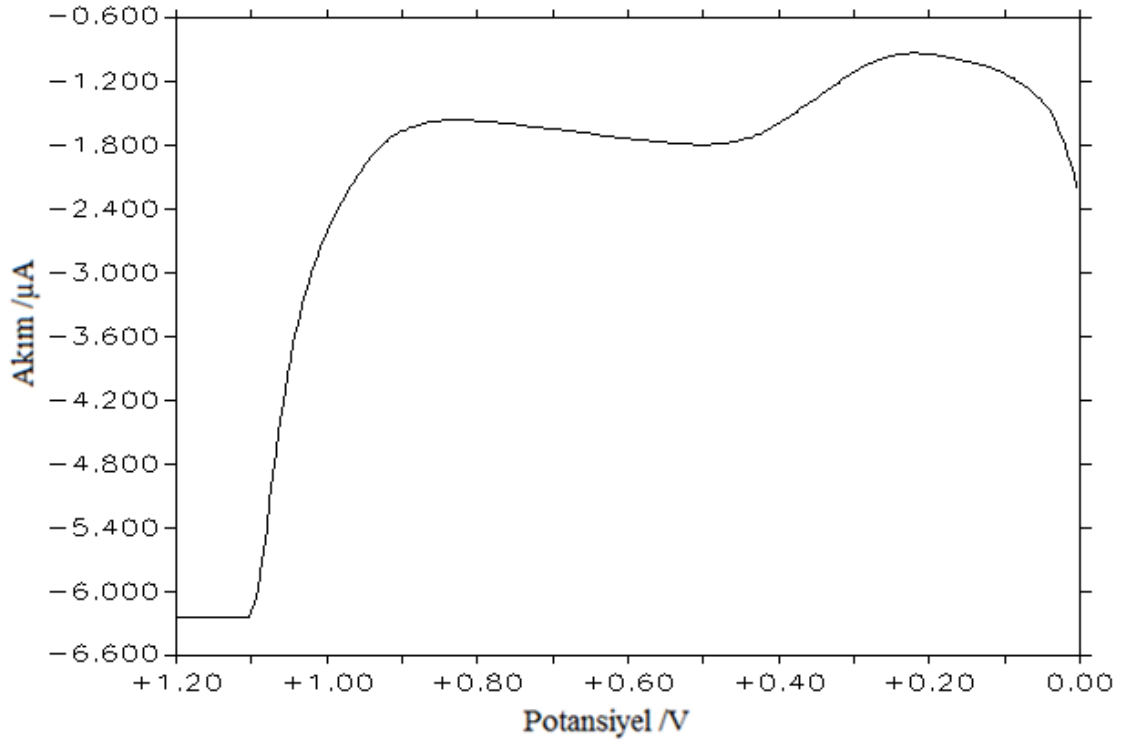
Şekil 4.13. 2,7 mC’luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 4,0 mM hidrojen peroksit davranışı.



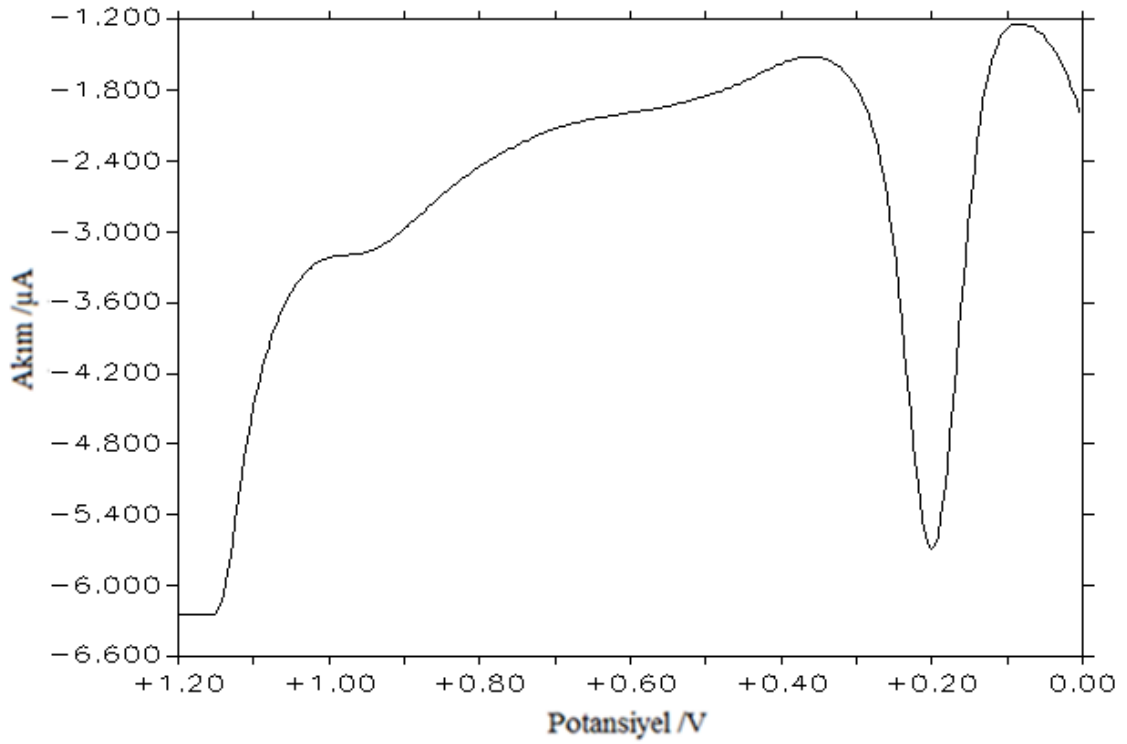
Şekil 4.14. 2,7 mC’luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 0,5 mM askorbik asite davranışı.



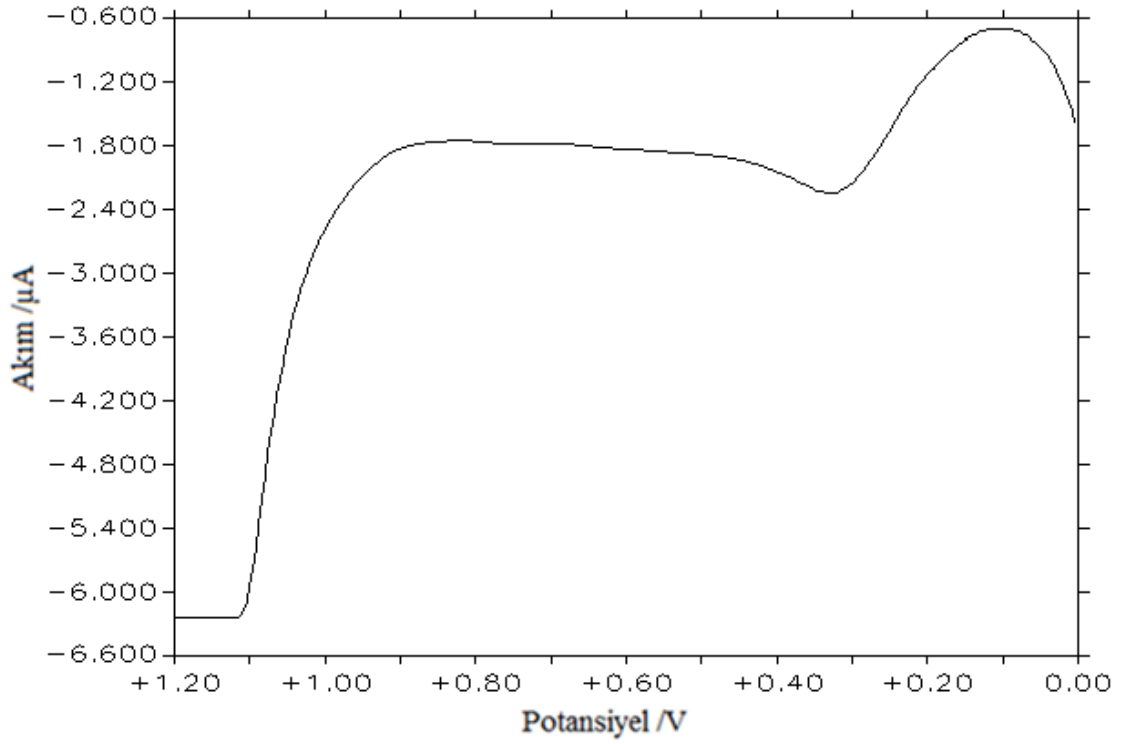
Şekil 4.15. 2,7 mC’luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 2,0 mM sisteine davranışı.



Şekil 4.16. 2,7 mC’luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 2,0 mM okzalik asite davranışı.

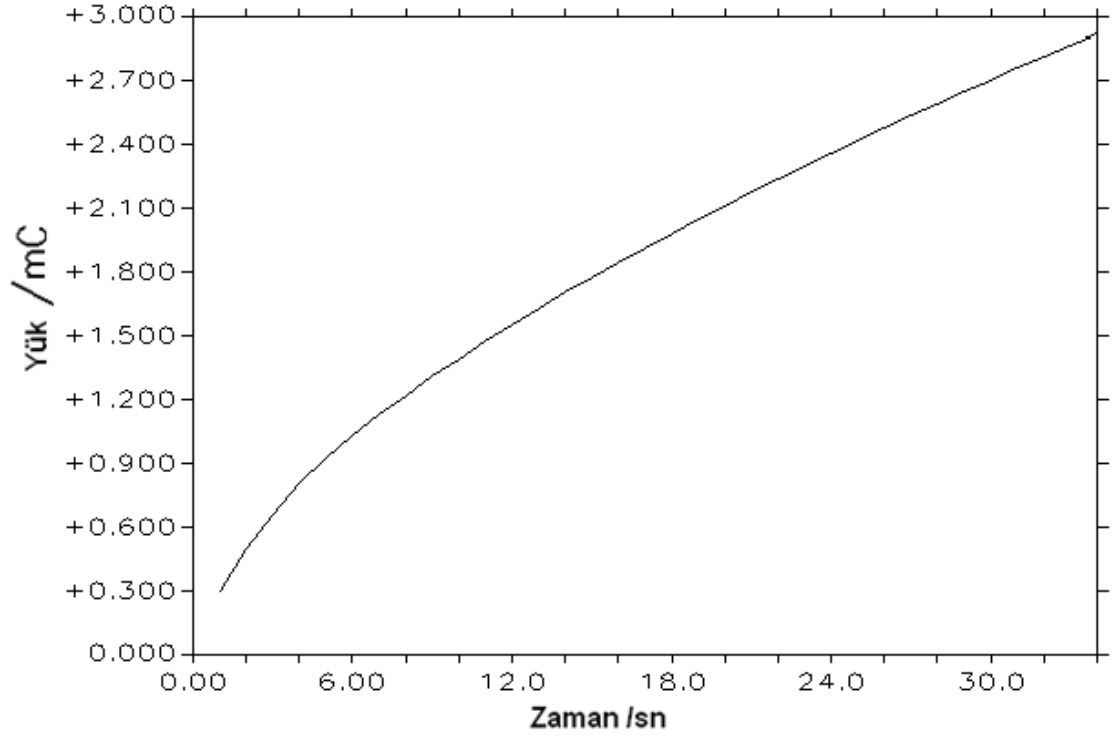


Şekil 4.17. 2,7 mC’luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 0,5 mM dopamine davranışı.

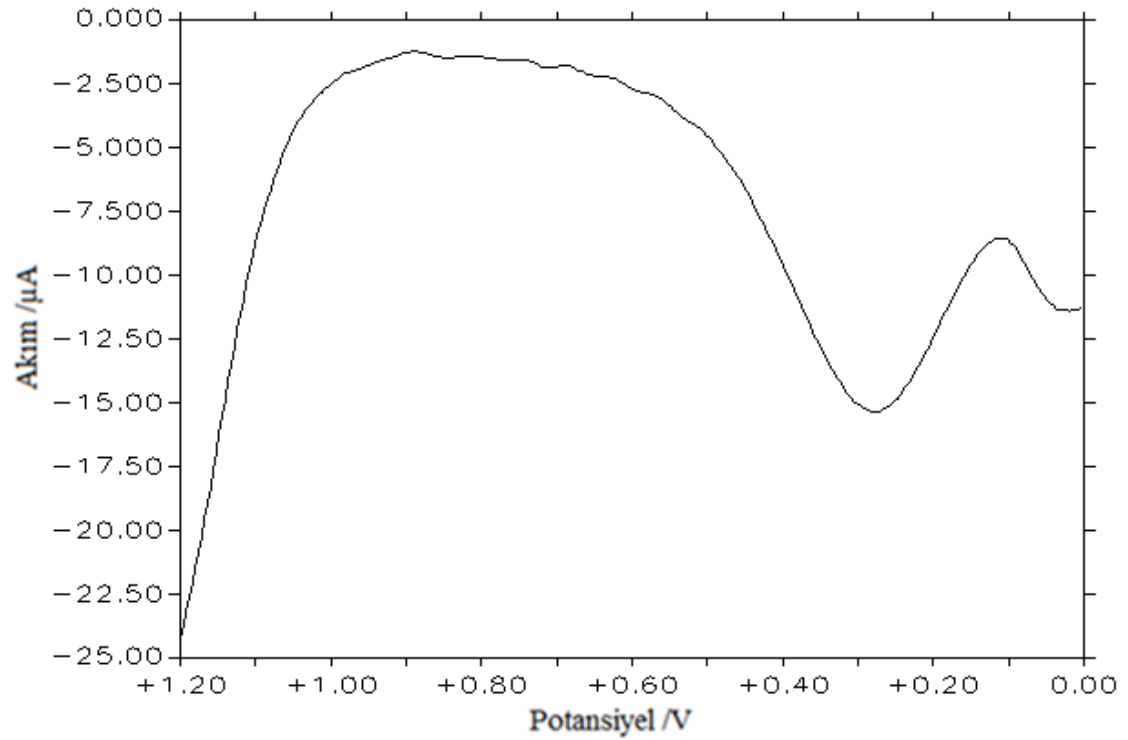


Şekil 4.18. 2,7 mC’luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 1,0 mM epinefrine davranışı.

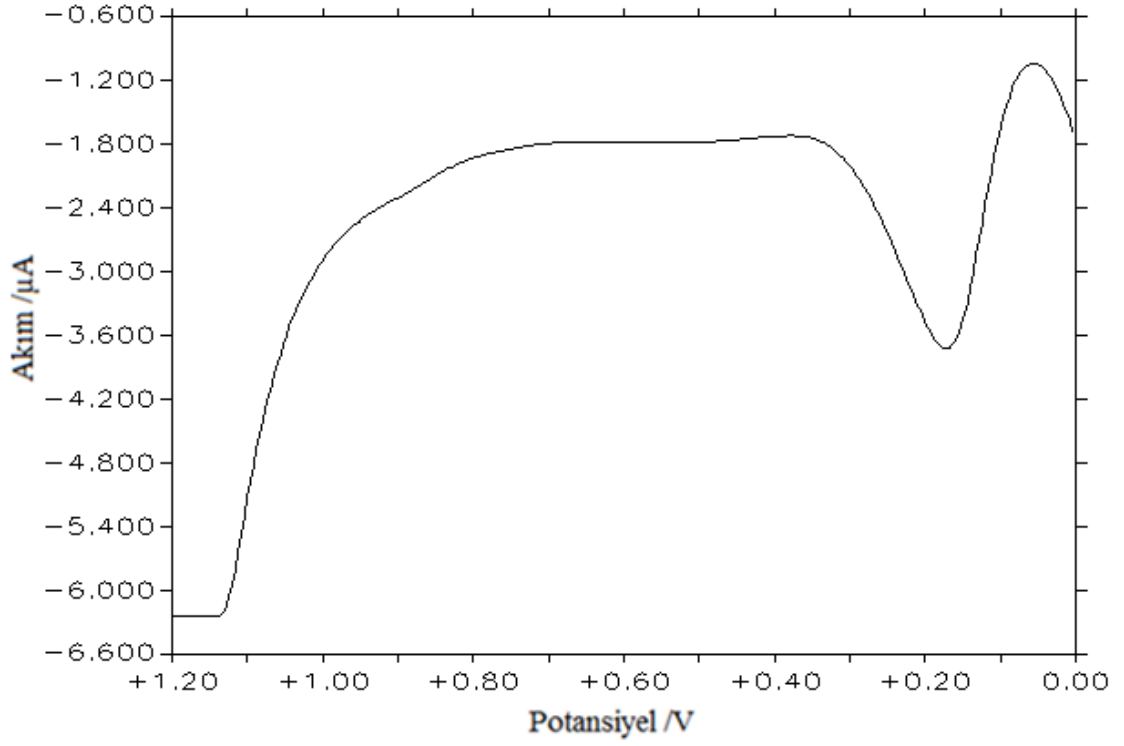
Hazırlanan 2,7 mC’luk film, askorbik asit, sistein ve okzalik asit yanıtını engellemiştir. Ancak dopamin ve epinefrin yanıtı engellenemediğinden film kalınlığı artırılarak bu interferantların da engellenip engellenemeyeceği araştırılmıştır.



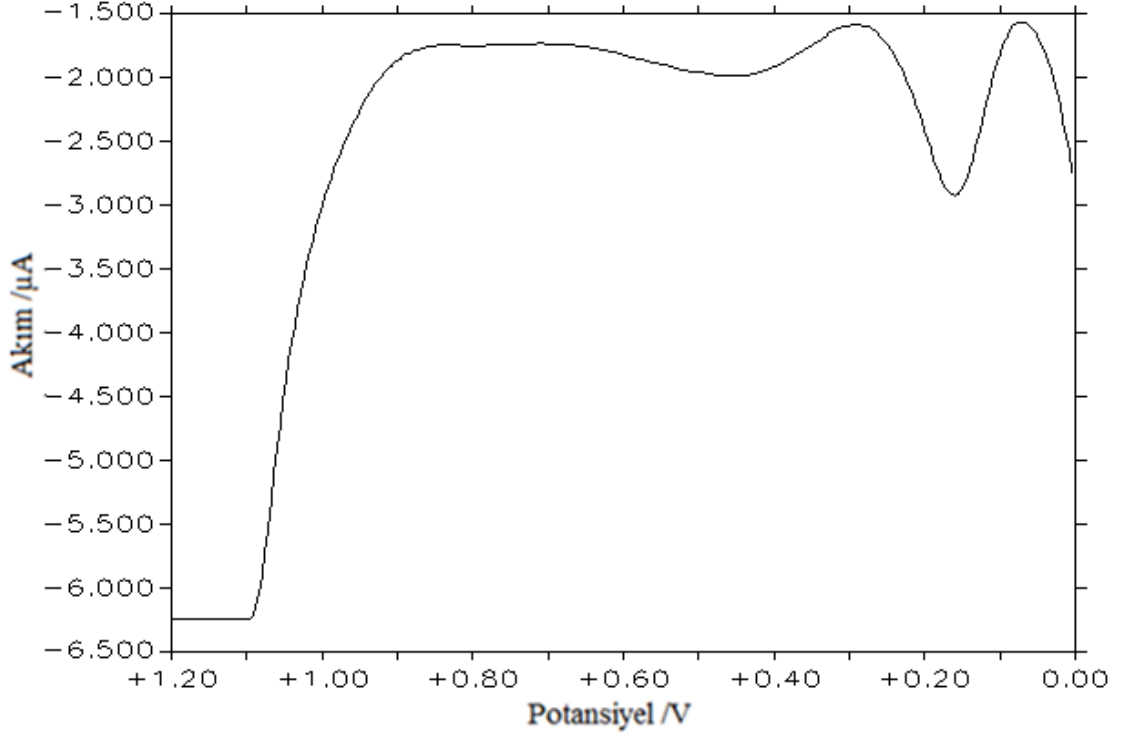
Şekil 4.19. 0,1 M KCl içerisindeki 20 mM 3-aminofenol ve 20 mM 1,2-fenilendiaminin 2,8 mC’luk filmine ait BE.



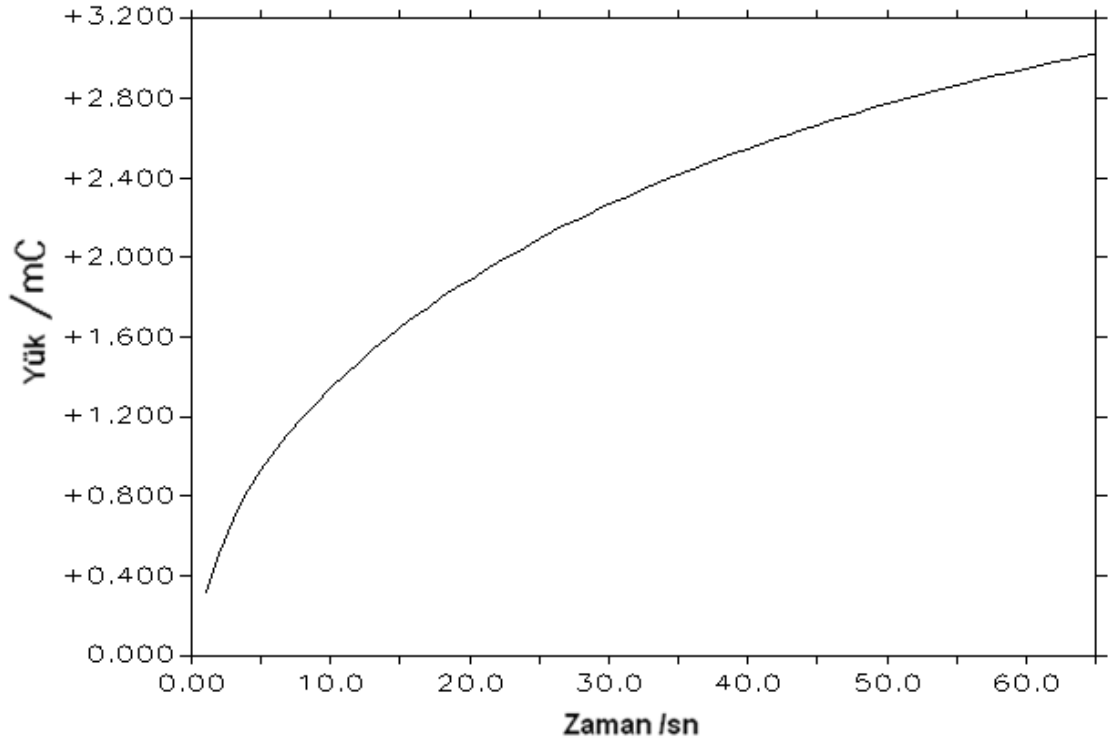
Şekil 4.20. 2,8 mC’luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 4,0 mM hidrojen peroksit davranışı.



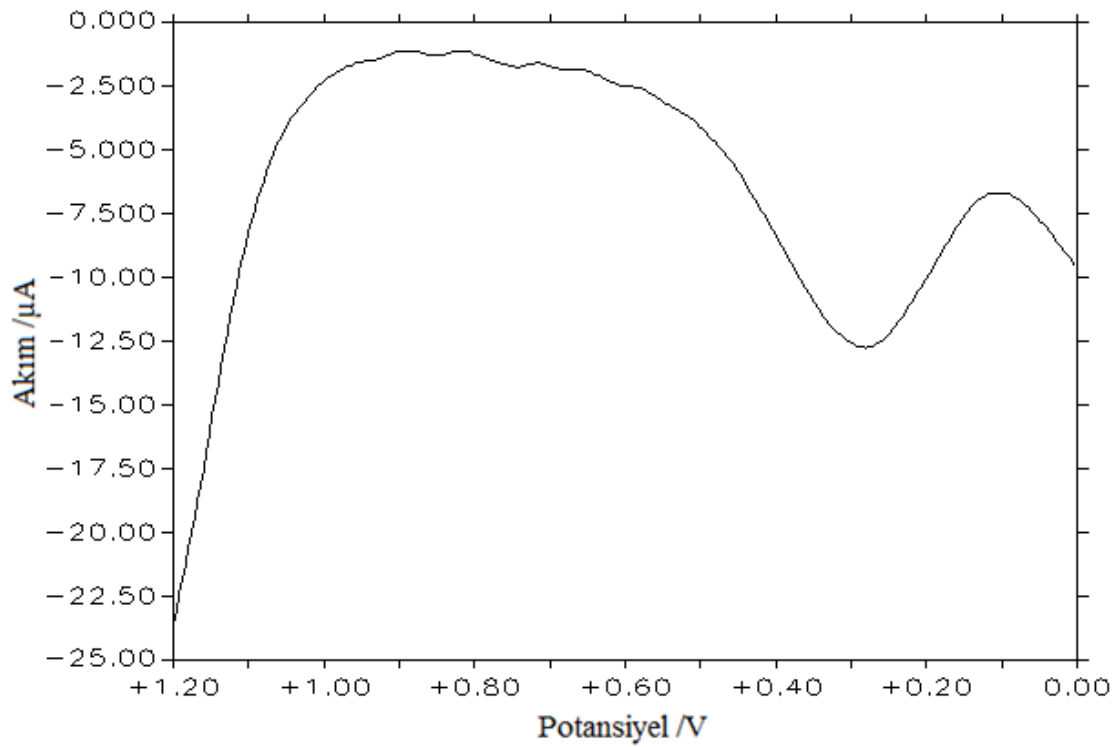
Şekil 4.21. 2,8 mC’luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 0,5 mM dopamine davranışı.



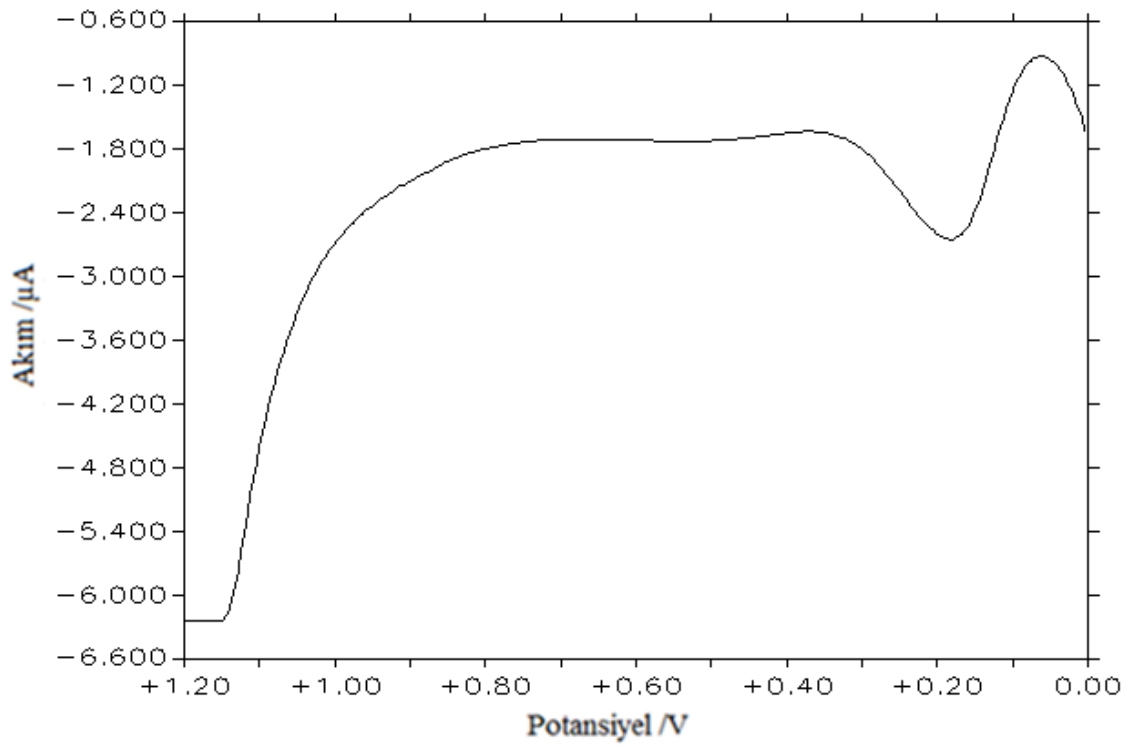
Şekil 4.22. 2,8 mC’luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 1,0 mM epinefrine davranışı.



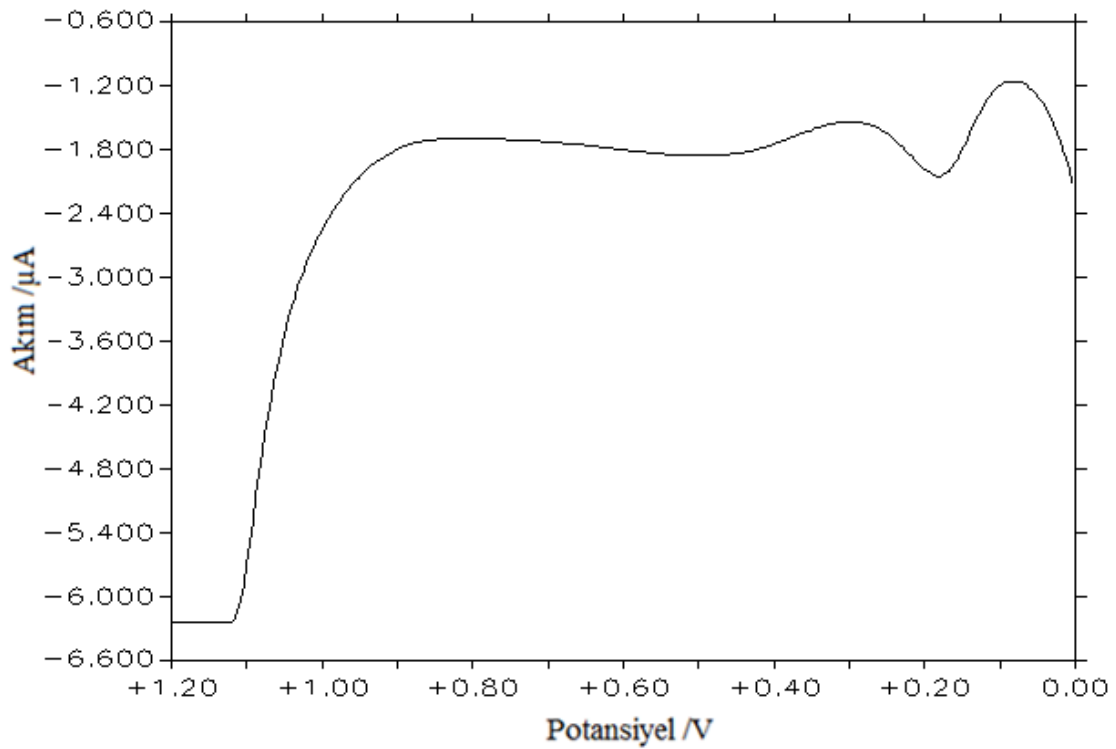
Şekil 4.23. 0,1 M KCl içerisindeki 20 mM 3-aminofenol ve 20 mM 1,2-fenilendiaminin 2,9 mC'luk filmine ait BE.



Şekil 4.24. 2,9 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 4,0 mM hidrojen peroksit davranışı.



Şekil 4.25. 2,9 mC’luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 0,5 mM dopamine davranışı.

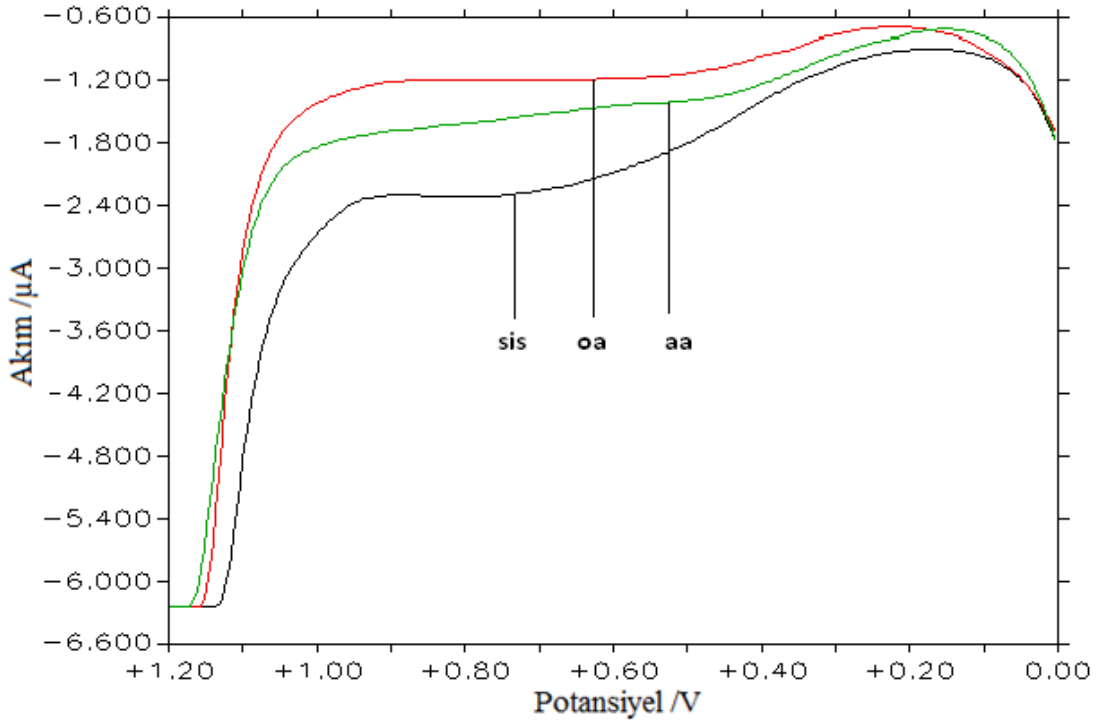


Şekil 4.26. 2,9 mC’luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 1,0 mM epinefrine davranışı.

2,8 mC ve 2,9 mC'luk filmler ile dopamin ve epinefrin yanıtları engellenememiştir. Artan film kalınlığı ile hidrojen peroksit yanıtı da azaldığı için film kalınlığının artırılmasından vazgeçilmek suretiyle, optimum film kalınlığı olarak 2,7 mC seçilmiştir.

4.1.3. Destek Elektrolit Seçimi ve Monomer Derişiminin Belirlenmesi

Elektropolimerizasyon ortamında kullanılan destek elektrolitinin türü, elde edilecek olan elektropolimerik filmin morfolojisini ve dolayısıyla da hidrojen peroksit yanıtlarını etkileyebileceğinden optimize edilmiştir. Bu amaçla, her biri 0,1 M olan Na_2SO_4 , PBS, KCl ve NaCl destek elektrolitleri ile monomer derişimleri 20 mM olacak şekilde 0,5 V'da 2,7 mC'luk kopolimerik filmler hazırlanmaya çalışılmış, ama Na_2SO_4 , PBS ve NaCl ortamında yeterli film kalınlığına ulaşılammıştır. Bu sebeple, polimerleşme için destek elektroliti olarak KCl kullanılmıştır. Aşağıdaki şekilde KCl ortamında hazırlanan 2,7 mC'luk filmin askorbik asit, okzalik asit ve sistein yanıtları bir arada gösterilmiştir.



Şekil 4.27. 2,7 mC' luk filmin 0,1 mM KCl içerisindeki 0,5 mM askorbik asit, 1 mM sistein ve 2 mM okzalik asite davranışı.

Destek elektrolitine KCl olarak karar verdikten sonra, hidrojen peroksit yanıtları üzerine monomer derişimlerinin etkisini incelemek amacıyla; 1,2-fenilendiamin derişimi sabit tutularak (20 mM), 3-aminofenol derişimi sırayla 5-10-15-20 mM olacak şekilde ve daha sonra 3-aminofenol derişimi sabit tutularak (20 mM), 1,2-fenilendiamin derişimi sırayla 5-10-15-20 mM olacak şekilde hazırlanan monomer çözeltileri kullanılarak, 500 mV'da 2,7 mC'luk kopolimerik filmler hazırlanmıştır. Aşağıdaki tabloda hazırlanan polimerik filmlerin hidrojen peroksit, askorbik asit ve sisteine verdikleri yanıtlar mikroamper olarak özetlenmiştir.

Tablo 4.2. Analit yanıtları üzerine monomer derişiminin etkisi

1,2-fenilendiamin Derişimi (mM)	3-aminofenol Derişimi (mM)	Hidrojen Peroksit Yanıtı (µA)	Askorbik asit Yanıtı (µA)	Sistein Yanıtı (µA)
5 mM	20 mM	#	#	#
10 mM	20 mM	#	#	#
20 mM	20 mM	15,13	-	-
20 mM	10 mM	13,50	1,057	0,397
15 mM	15 mM	0,955	0,717	0,434
20 mM	5 mM	13,10	1,472	63,56

Polimer film oluşmamıştır

Tablo incelendiğinde; 5 mM 1,2-fenilendiamin-20 mM 3-aminofenol ve 10 mM 1,2-fenilendiamin-20 mM 3-aminofenol içeren çözeltilerden yeterli kalınlıkta film oluşturulamamıştır. 20 mM 1,2-fenilendiamin-10 mM 3-aminofenol, 20 mM 1,2-fenilendiamin-5 mM 3-aminofenol ve 15 mM 1,2-fenilendiamin-15 mM 3-aminofenol içeren çözeltilerden hazırlanan filmler ise daha önce engellenmiş olan askorbik asit ve sisteine yanıt vermiştir. Bu nedenle optimum monomer karışımı derişimi olarak 20 mM 1,2-fenilendiamin-20 mM 3-aminofenol seçilmiştir.

4.1.4. Polimerleşme Potansiyelinin Belirlenmesi

Hidrojen peroksit yanıtı üzerine polimerleşme potansiyelinin etkisini incelemek amacıyla 300-700 mV potansiyel aralığında film kalınlığının 2,7 mC, destek elektrolitin

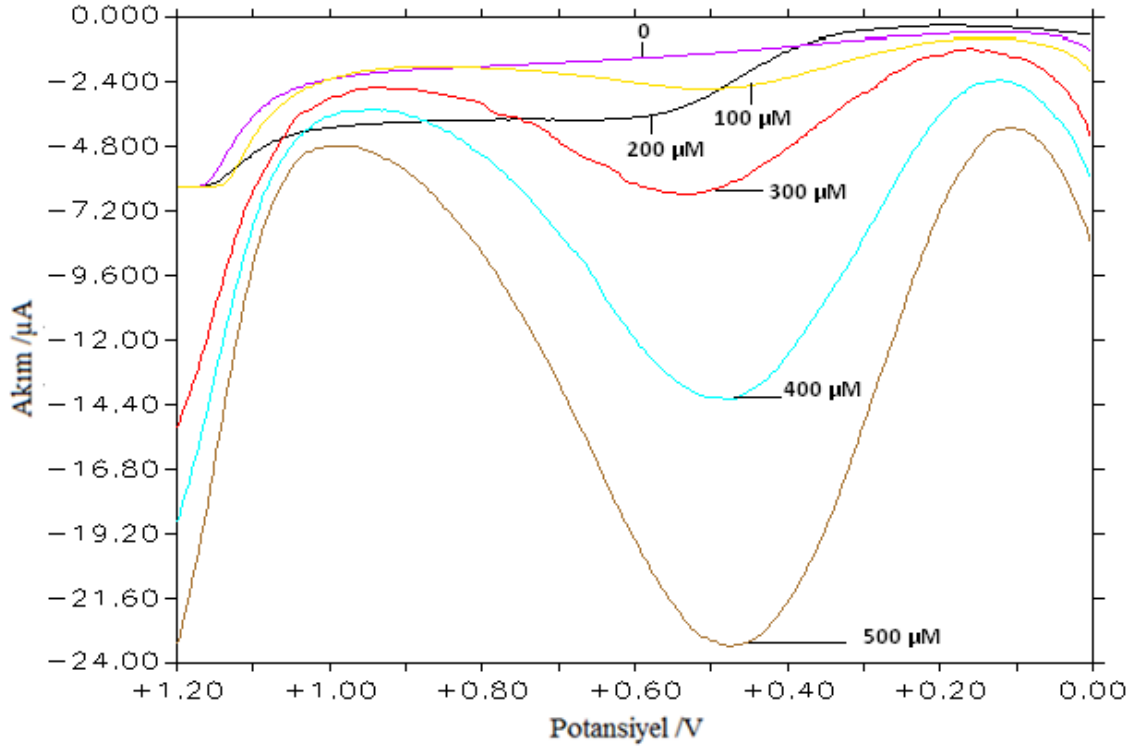
KCl ve monomer karışımı derişiminin ise, 20 mM 1,2-fenilendiamin ve 20 mM 3-aminofenol olduğu kopolimerik filmler hazırlanmaya çalışılmıştır. 300, 400, 600 ve 700 mV’da istenilen kalınlıkta kopolimerik fimler oluşmamıştır. Bu yüzden polimerleşme potansiyeli olarak 500 mV seçilmiştir. Aşağıda, 300-700 mV aralığında hazırlanan polimerik filmlerin ilgili türlere karşı yanıtları görölmektedir.

Tablo 4.3. Farklı potansiyelerde hazırlanan polimerik filmlerin ilgili türlere karşı davranışı

Polimerleşme potansiyeli (mV)	Hidrojen Peroksit Yanıtı (µA)	Askorbik asit Yanıtı (µA)	Sistein Yanıtı (µA)
300 mV	#	#	#
400 mV	#	#	#
500 mV	14,96	-	-
600 mV	#	#	#
700 mV	#	#	#

Film oluşmamıştır.

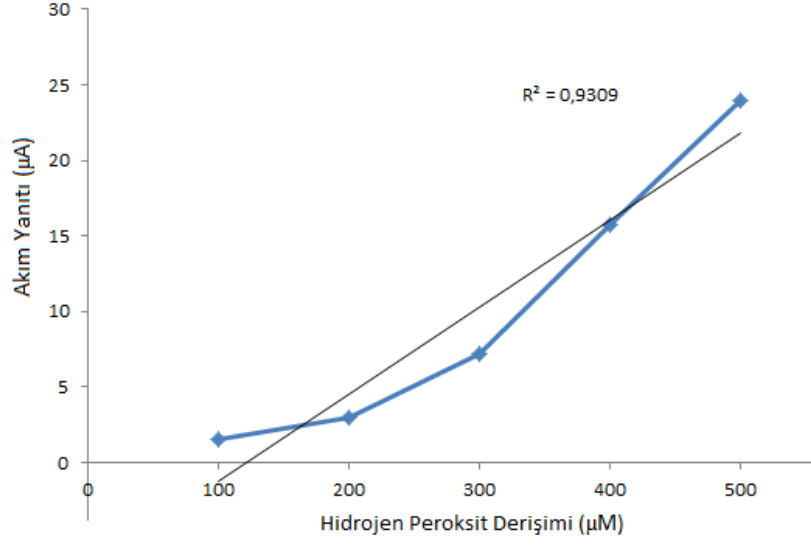
Film kalınlığı 2,7 mC, destek elektroliti KCl, monomer derişimleri 20 mM, polimerleşme potansiyeli 500 mV olarak hazırlanan poli(3-aminofenol-co-1,2-fenilendaimin) sensörünün artan peroksit konsantrasyonuna karşı verdiği amperometrik yanıtlar aşağıdaki şekilde görölmektedir.



Şekil 4.28. Optimal koşullarda hazırlanan Poli(3-aminofenol–ko-1,2-fenilendaimin) elektrodun 2 mM laktoz, 2 mM sukroz, 2 mM üre, 2 mM sistein, 2 mM okzalik asit ve 1 mM askorbik asit varlığında, 0,1 M PBS (pH=7) içerisinde artan hidrojen peroksit konsantrasyonuna karşı verdiği yanıtlar.

4.1.5. Poli (3-aminofenol-ko-1,2-fenilendiamin) Sensörünün Doğrusal Yanıt Aralığı

Poli (3-aminofenol-ko-1,2-fenilendiamin) sensörünün ürik asite karşı amperometrik yanıtlarından elde edilen kalibrasyon grafiği Şekil 4.29’ da gösterilmiştir.

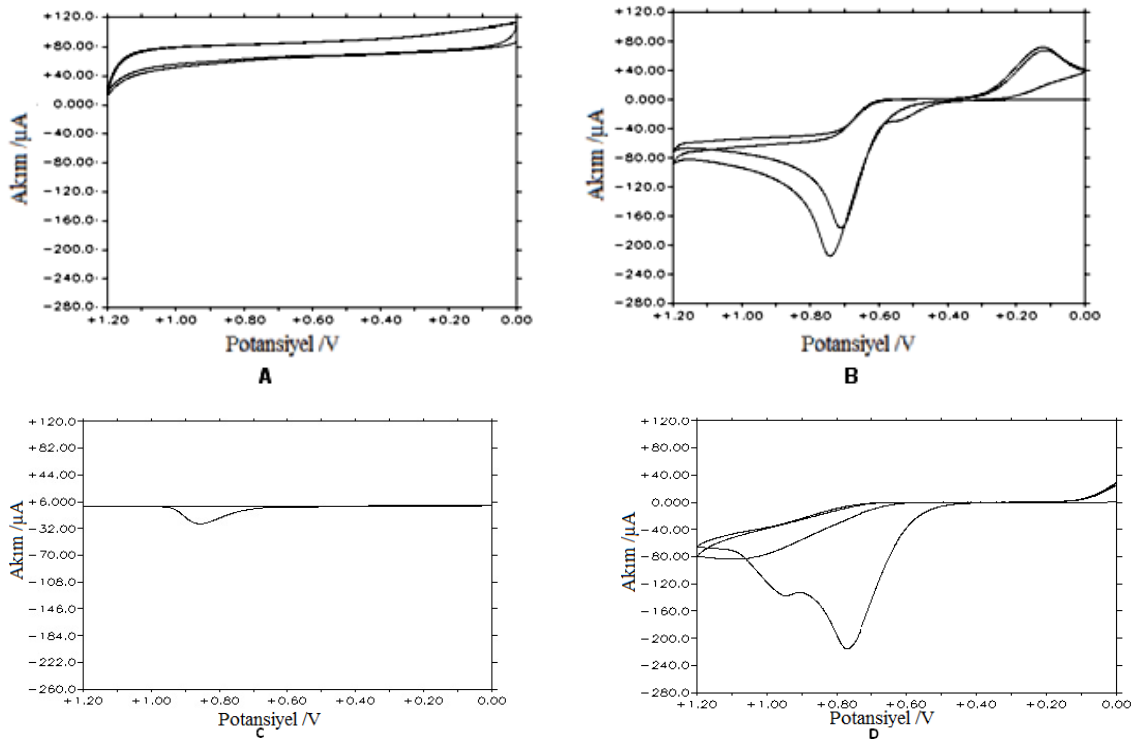


Şekil 4.29. Optimize Poli(3-aminofenol-ko-1,2-fenilendiamin) sensörünün artan hidrojen peroksit konsantrasyonuna karşı verdiği doğrusal yanıt aralığı.

4.2. Poli (4-klorofenol-ko-4-metoksifenol) Sensörü

4.2.1. Monomerin Polimerleşme Potansiyelinin Belirlenmesi

20 mM 4-klorofenol ve 20 mM 4-metoksifenolün 0,1 M KCl’de ayrı ayrı ve birlikte CV’leri alınmıştır. 20 mM 4- metoksifenolün CV’si incelendiğinde 100 mV’da indirgenme, 700 mV ise yükseltgenme piki verdiği görülmektedir. 20 mM 4-klorofenolün CV’sinde ise, 840 mV’da tek bir yükseltgenme piki görülmektedir. Kopolimerin CV’sinde ise 760 mV ve 950 mV’da geniş bir yükseltgenme piki verdiği görülmüştür. Monomer karışımının CV’si ayrı ayrı monomerlerin CV’lerinden farklı olup, polimerleşme potansiyeli 0,8 V olarak seçilmiştir.



Şekil 4.30. (A) Çıplak Pt elektrodun 0,1 M KCl içerisindeki CV’si. **(B)** 20 mM 4- metoksifenolün 0,1 M KCl içerisindeki CV ‘si. **(C)** 20 mM 4-klorofenolün 0,1 M KCl içerisindeki CV ‘si **(D)** 20 mM 4-klorofenol ve 20 mM 4- metoksifenol karışımının 0,1 M KCl içerisindeki CV’si.

4.2.2. Film Kalınlığının Belirlenmesi ve Polimer Elektrodun İnterferantlara Karşı Voltametrik Davranışı

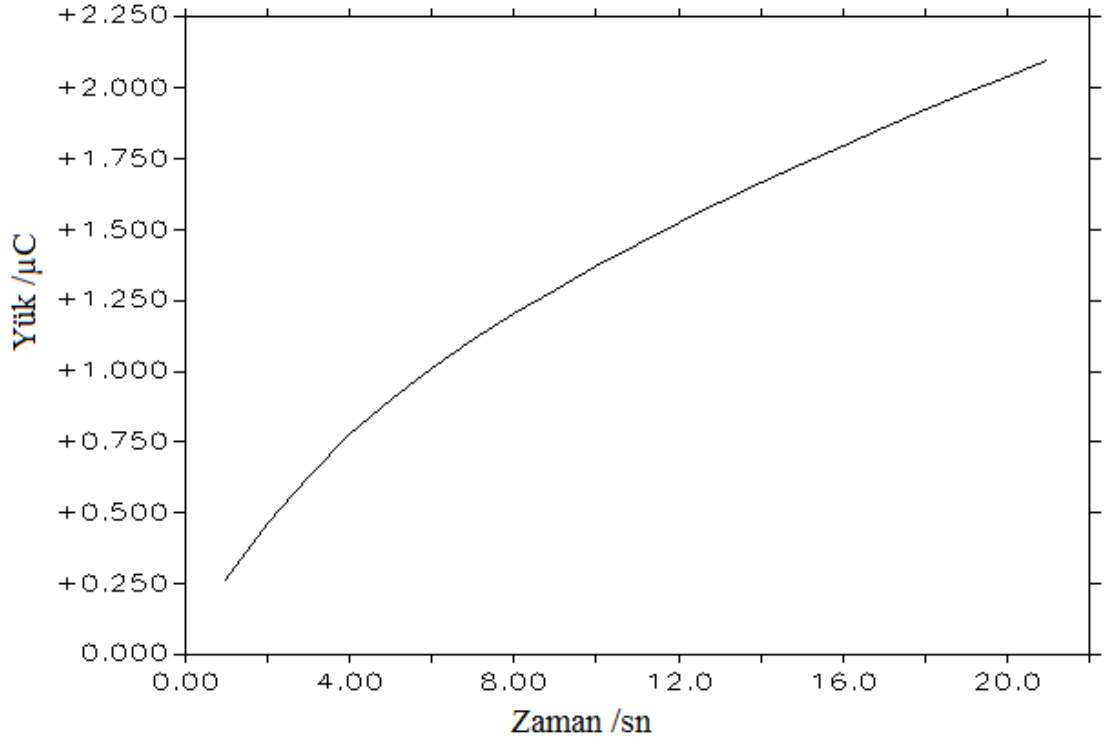
0,1 M KCl içerisinde 20 mM 4-klorofenol ve 20 mM 4-metoksifenol ile 0,8 V'da Bulk Electrolysis tekniğı ile farklı kalınlıklarda (2-10 mC) kopolimerik filmler hazırlanmış ve bu filmlerin ürik asit, askorbik asit, dopamin, epinefrin, sistein ve okzalik asit geçirgenliğı DPV tekniğı ile incelenmiştir. Askorbik asit, sistein ve okzalik asit yanıtının olmadığı, ürik asit yanıtının en büyük olduğu, en ince film kalınlığı olan 6 mC'luk film optimal kalınlık olarak seçilmiştir.

Aşağıda tabloda, farklı kalınlıklarda hazırlanan filmlerin interferantlara karşı yanıtları mikroamper olarak gösterilmiştir.

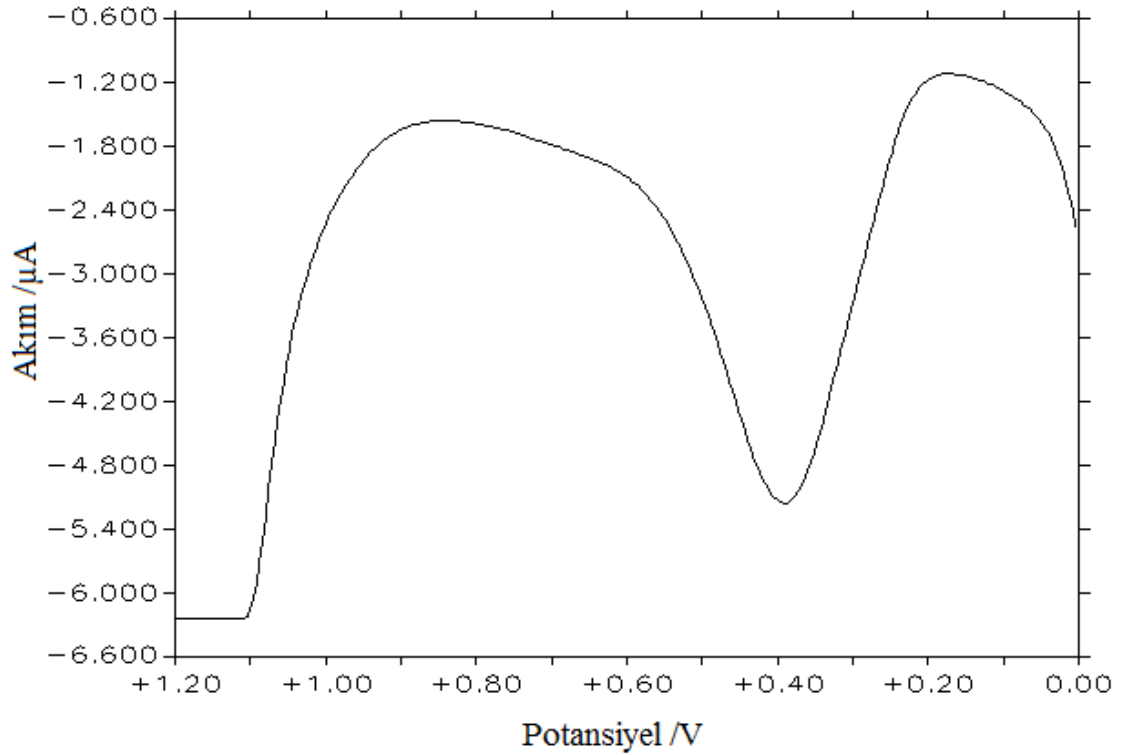
Tablo 4.4. Farklı kalınlıklarda hazırlanan polimerik filmlerin interferantlara karşı yanıtları

İnterferant Yanıtı (μA)	2,0 mC	4,0 mC	6,0 mC	8,0 mC	10,0 mC
Ürik Asit	3,824	3,271	2,353	1,87	1,598
Askorbik Asit	1,052	0,345	-	-	-
Okzalik Asit	-	-	-	-	-
Sistein	-	-	-	-	-
Dopamin	1,078	4,771	1,237	5,040	4,416
Epinefrin	0,664	0,321	0,967	0,736	0,423

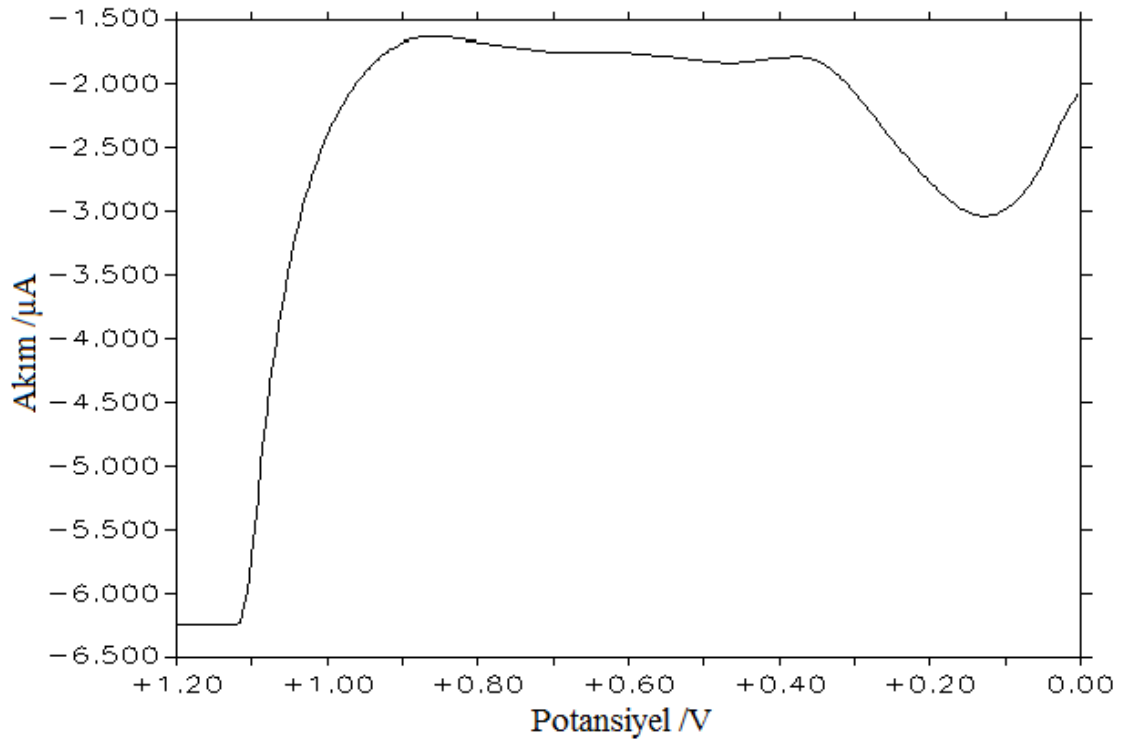
Aşağıda farklı film kalınlıklarına ait BE ve DPV sonuçları sunulmuştur.



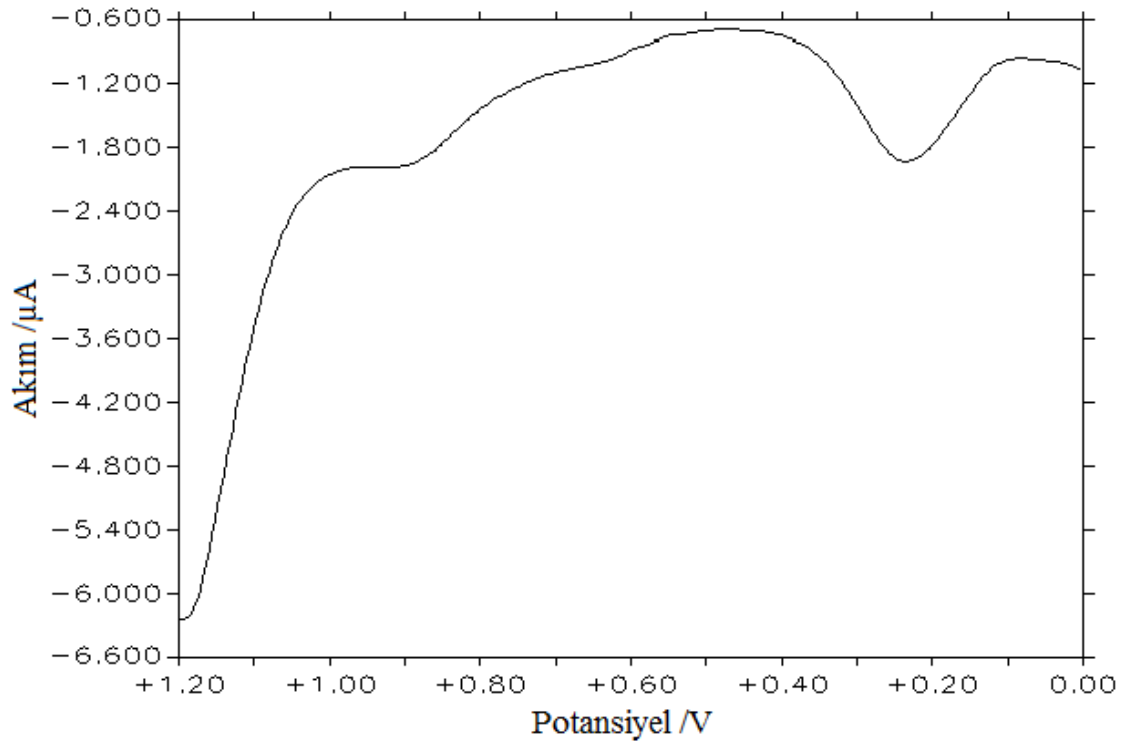
Şekil 4.31. 0,1 M KCl içerisindeki 20 mM 4-metoksifenol ve 20 mM 4-klorofenol karışımının 2,0 mC'luk filmine ait BE



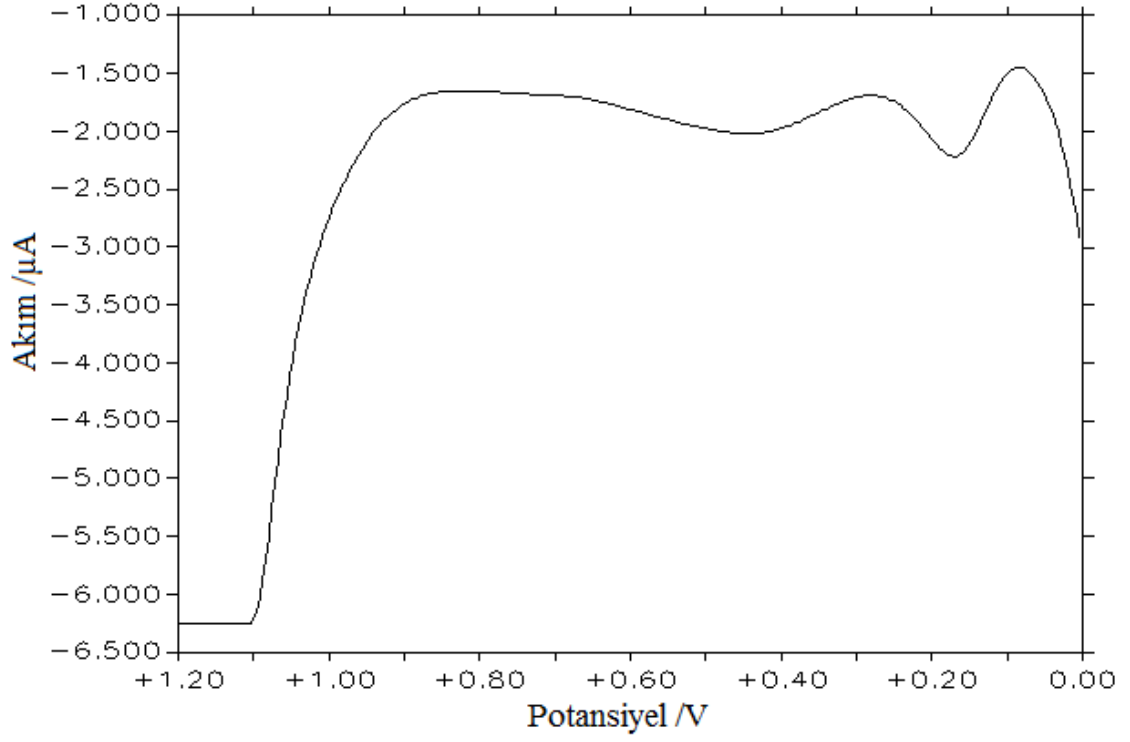
Şekil 4.32. 2,0 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 0,5 mM ürik asite davranışı.



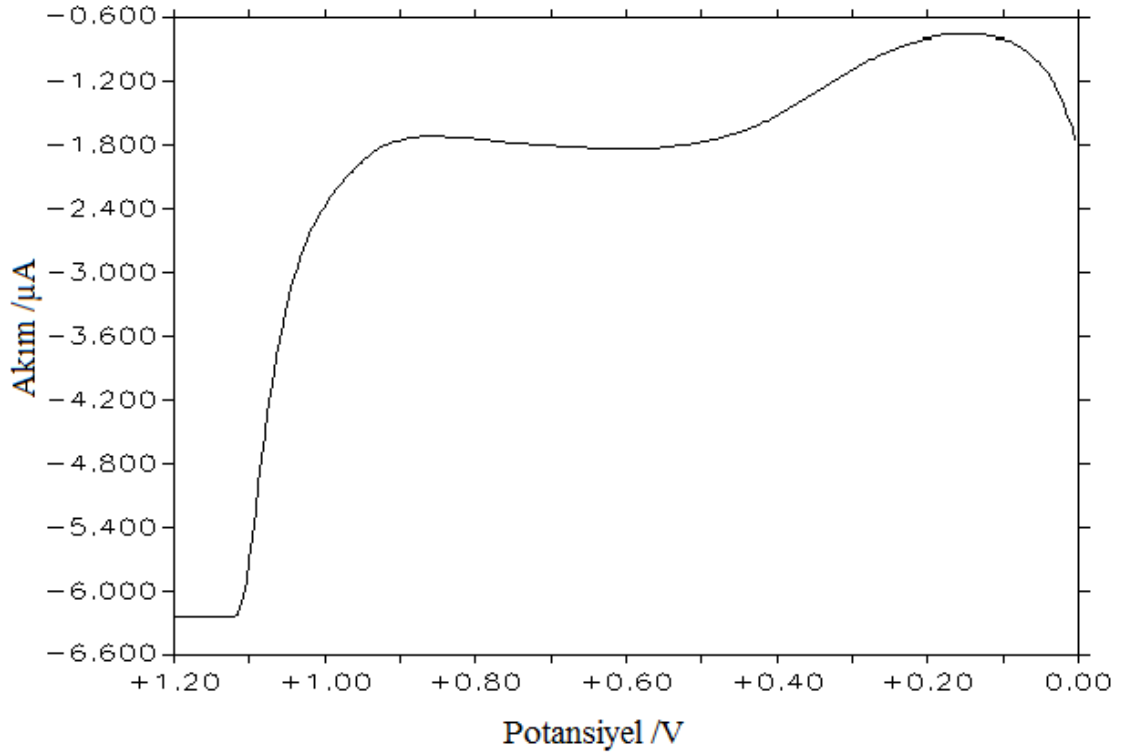
Şekil 4.33. 2,0 mC’luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 1 mM askorbik asite davranışı.



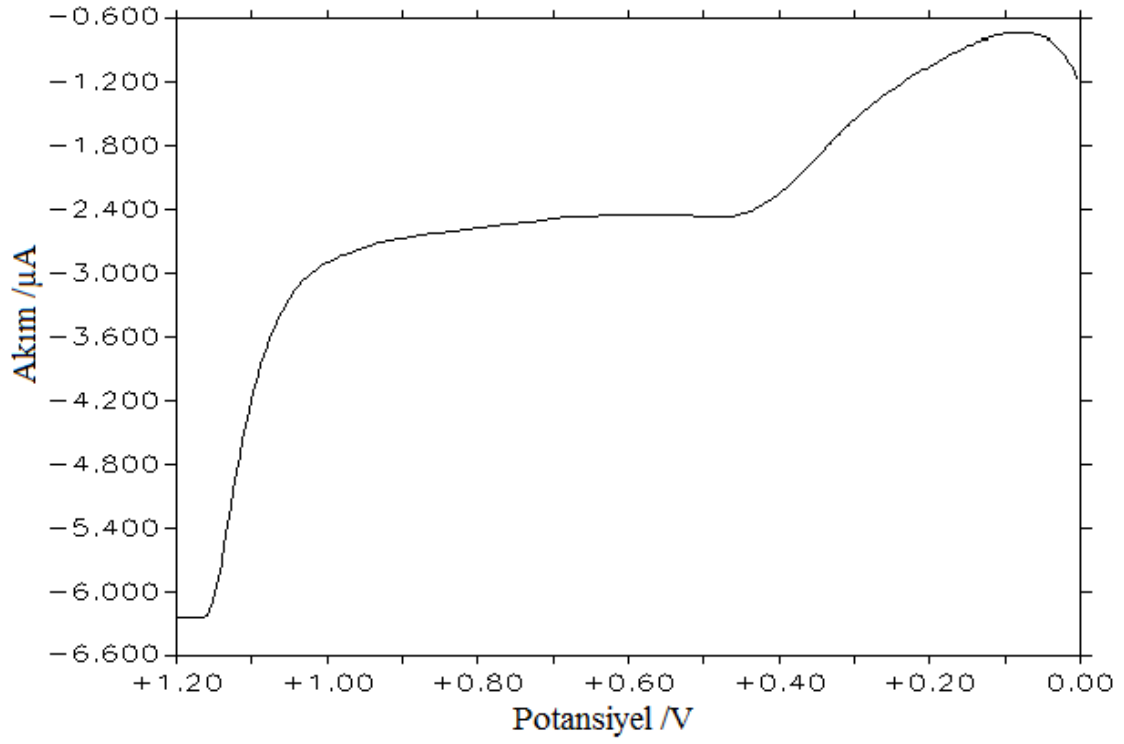
Şekil 4.34. 2,0 mC’luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 1 mM dopamine davranışı.



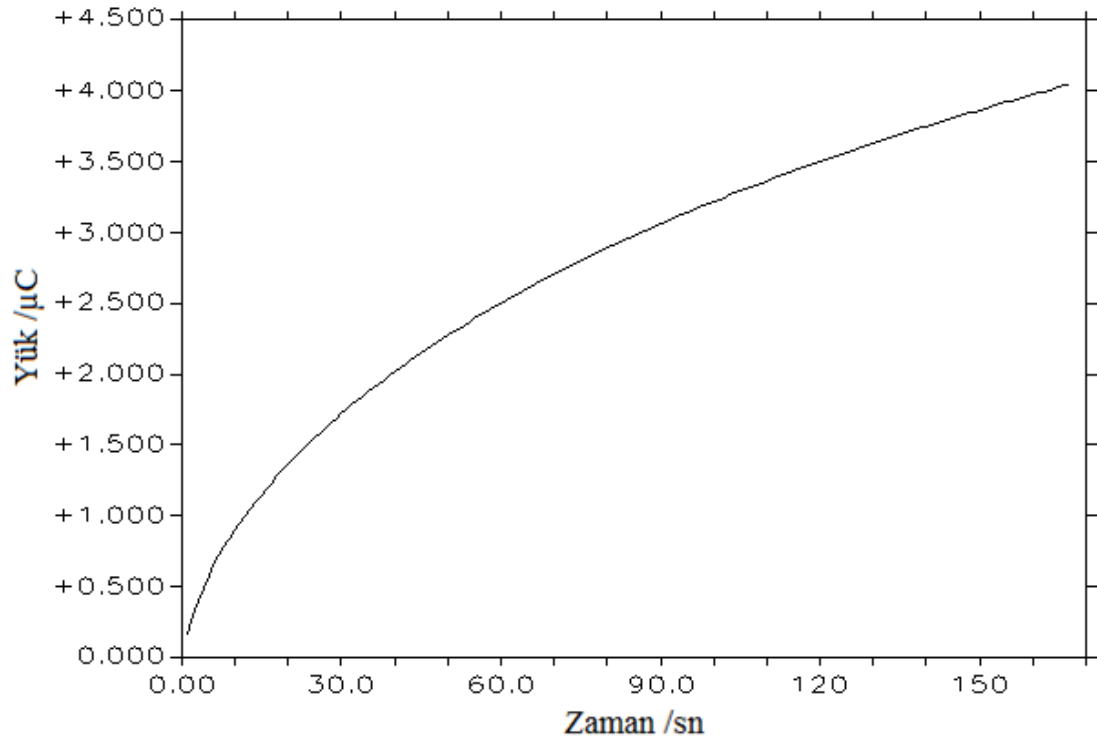
Şekil 4.35. 2,0 mC’luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 1 mM epinefrine davranışı.



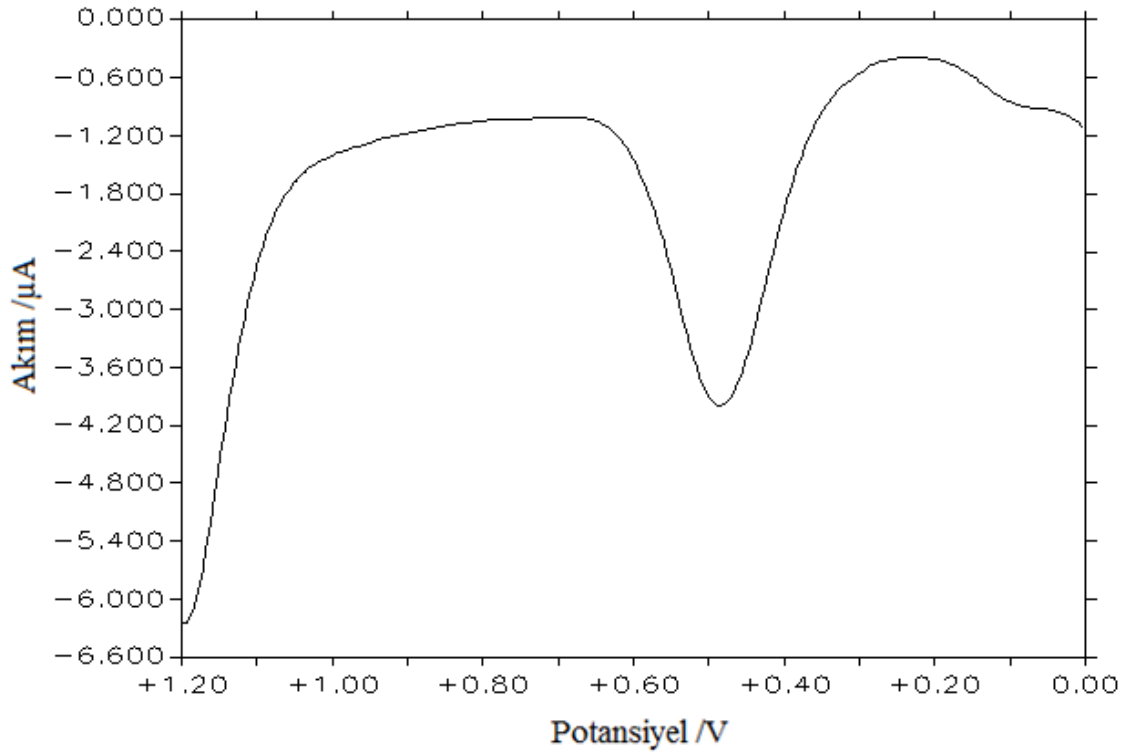
Şekil 4.36. 2,0 mC’luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 2 mM okzalik asite davranışı.



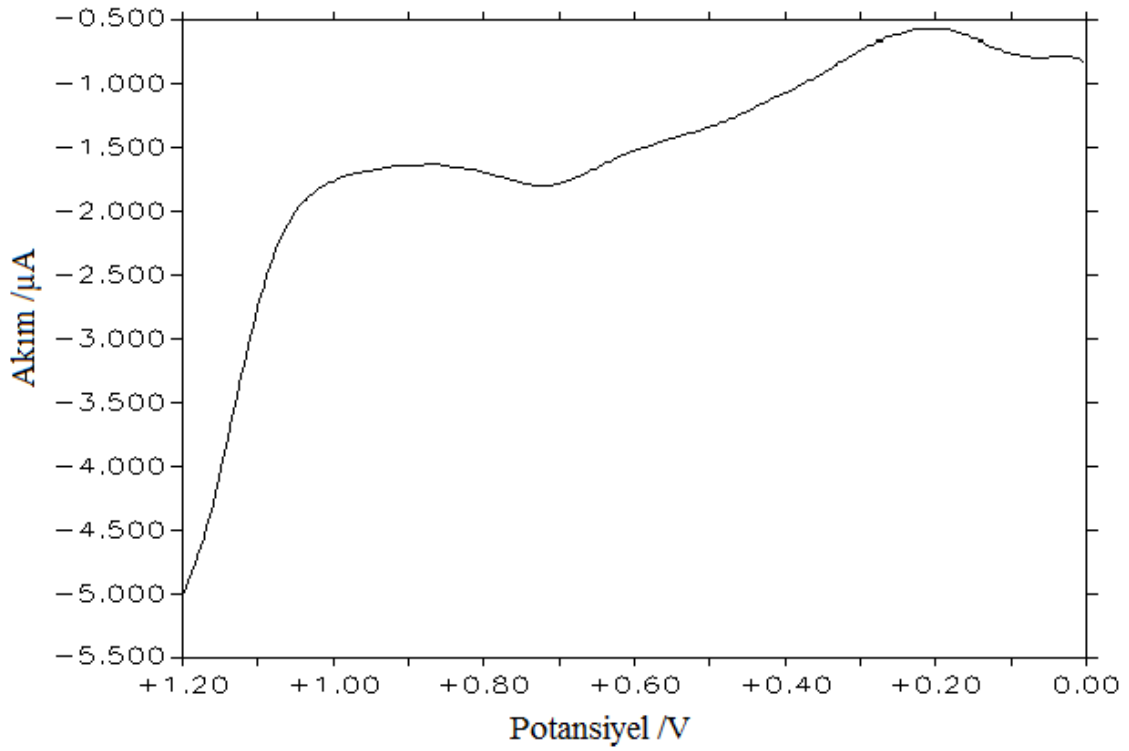
Şekil 4.37. 2,0 mC’luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 1 mM sisteine davranışı.



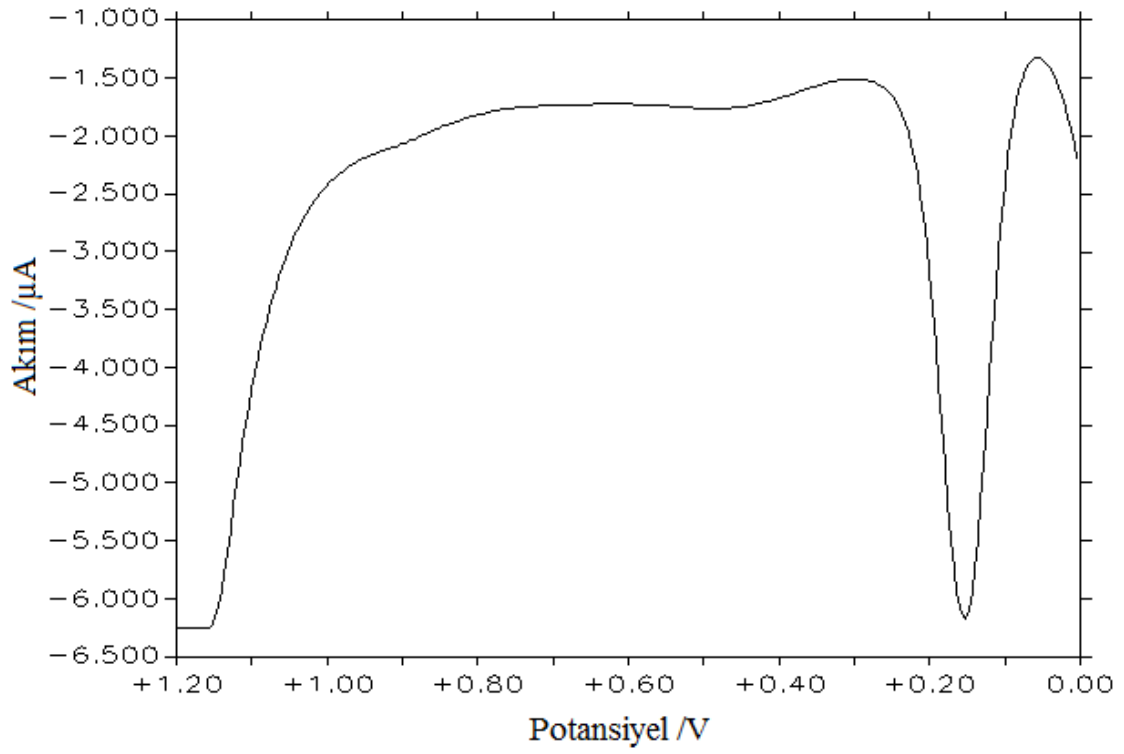
Şekil 4.38. 0,1 M KCl içerisindeki 20 mM 4-metoksifenol ve 20 mM 4-klorofenol karışımının 4,0 mC’luk filmine ait BE.



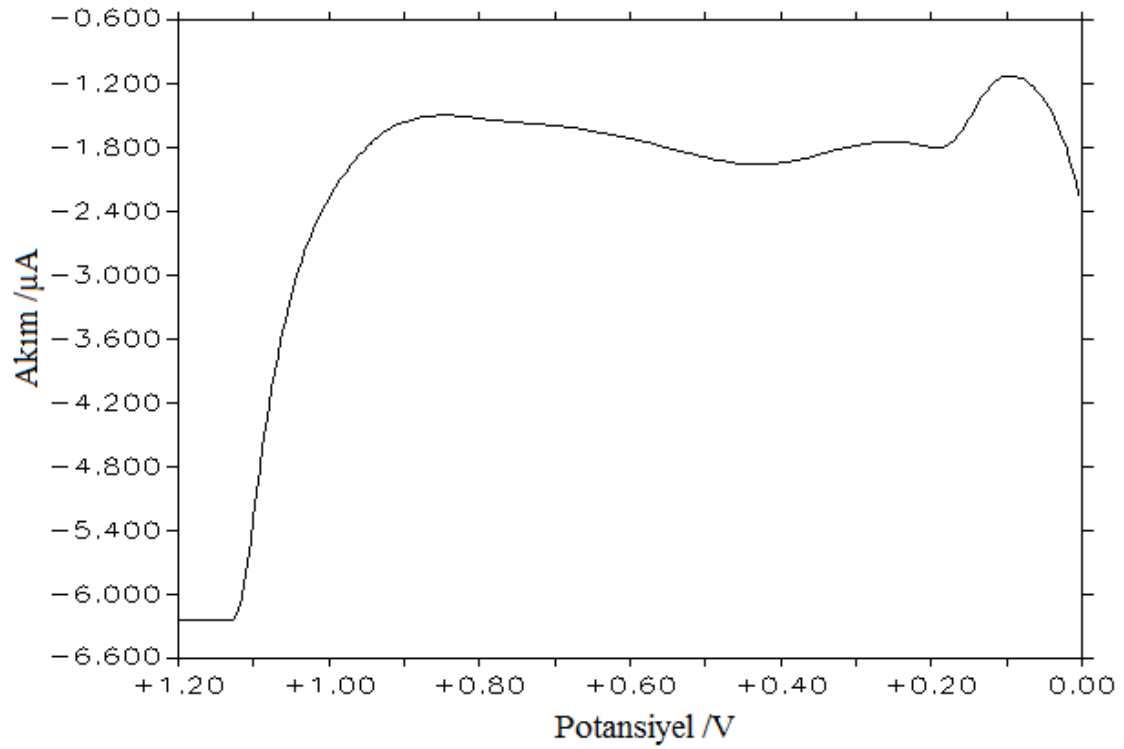
Şekil 4.39. 4,0 mC’luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 0,5 mM ürik asite davranışı.



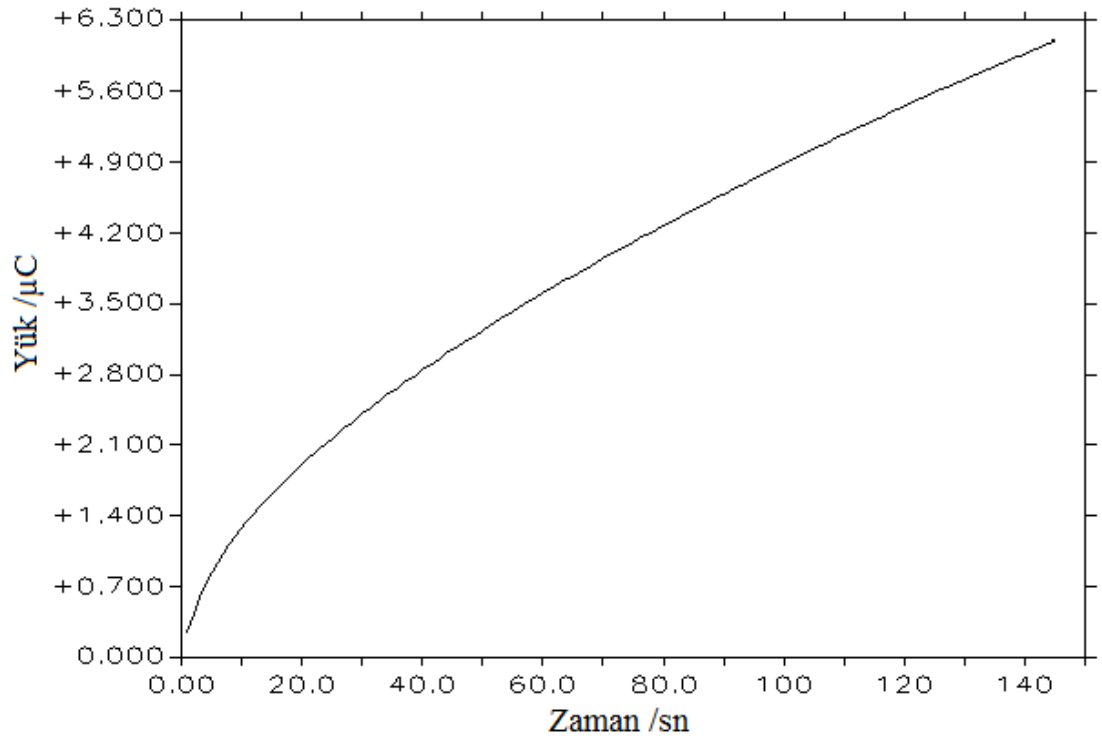
Şekil 4.40. 4,0 mC’luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 0,5 mM askorbik asite davranışı.



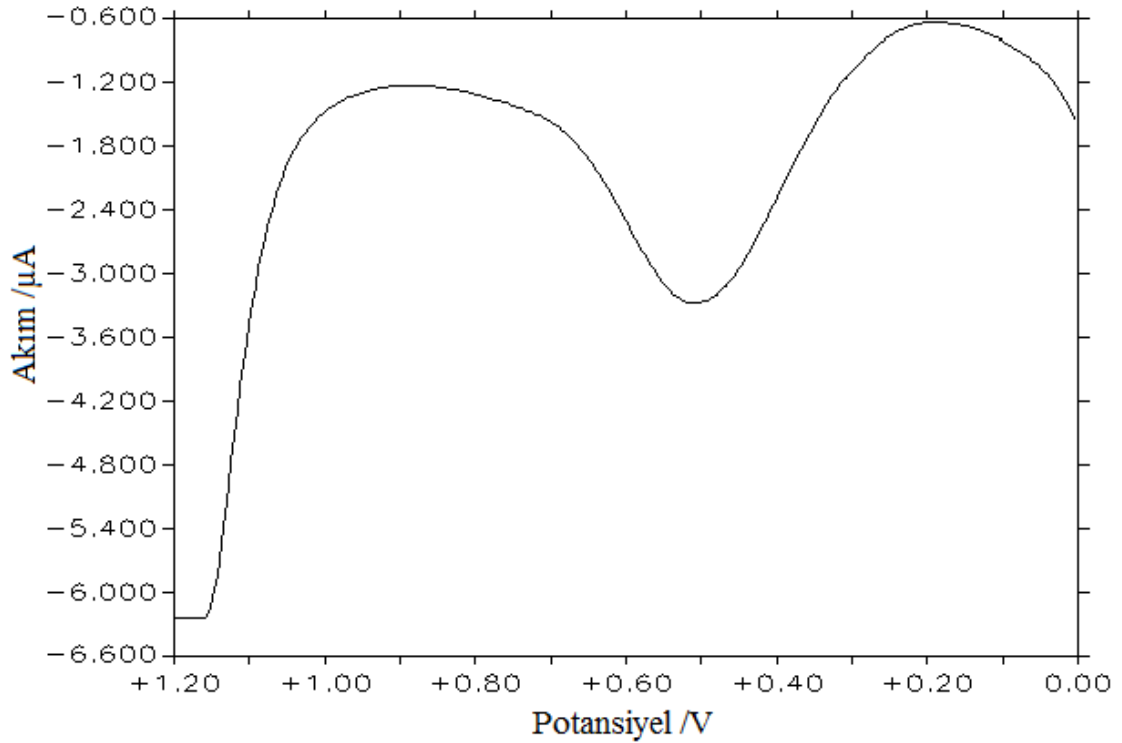
Şekil 4.41. 4,0 mC’luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 0,5 mM dopamine davranışı.



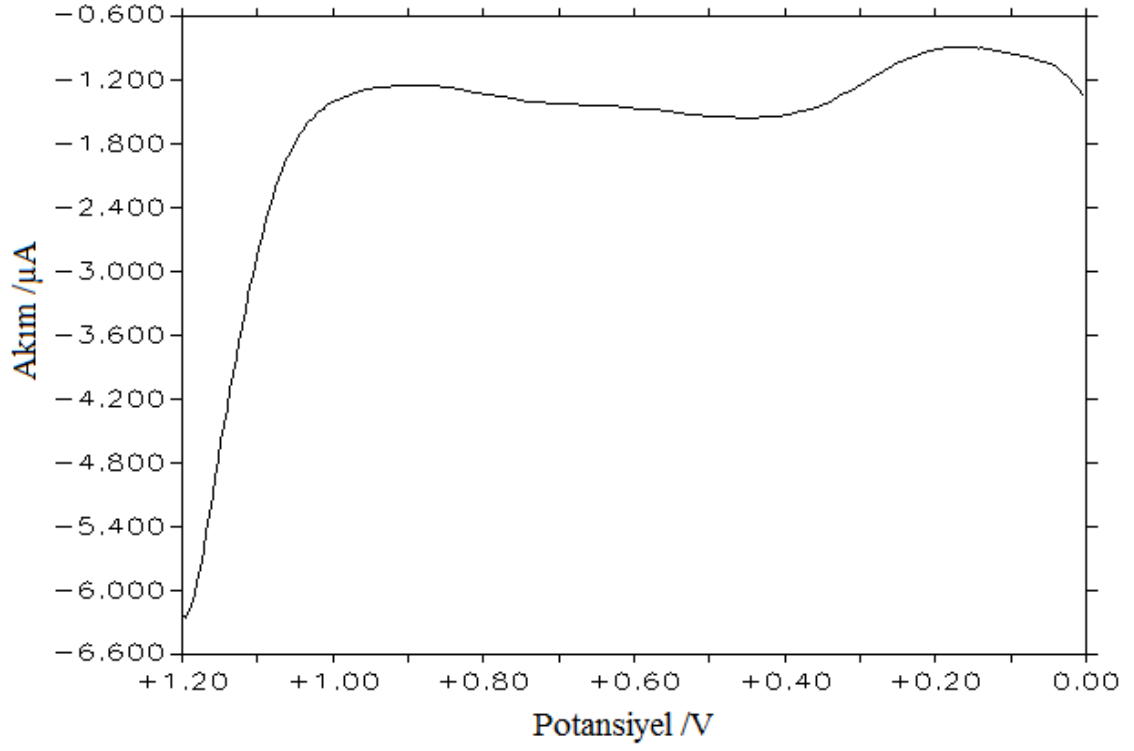
Şekil 4.42. 4,0 mC’luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 1,0 mM epinefrine davranışı.



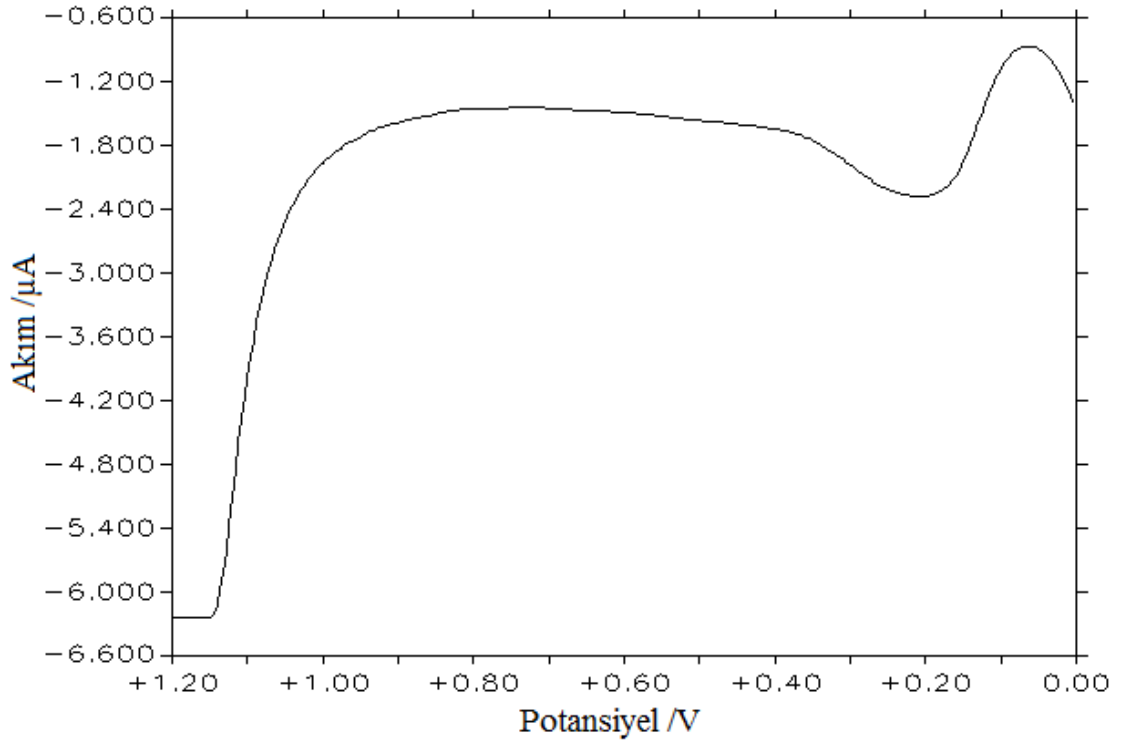
Şekil 4.43. 0,1 M KCl içerisindeki 20 mM 4-metoksifenol ve 20 mM 4-klorofenol karışımının 6,0 mC’luk filmine ait BE.



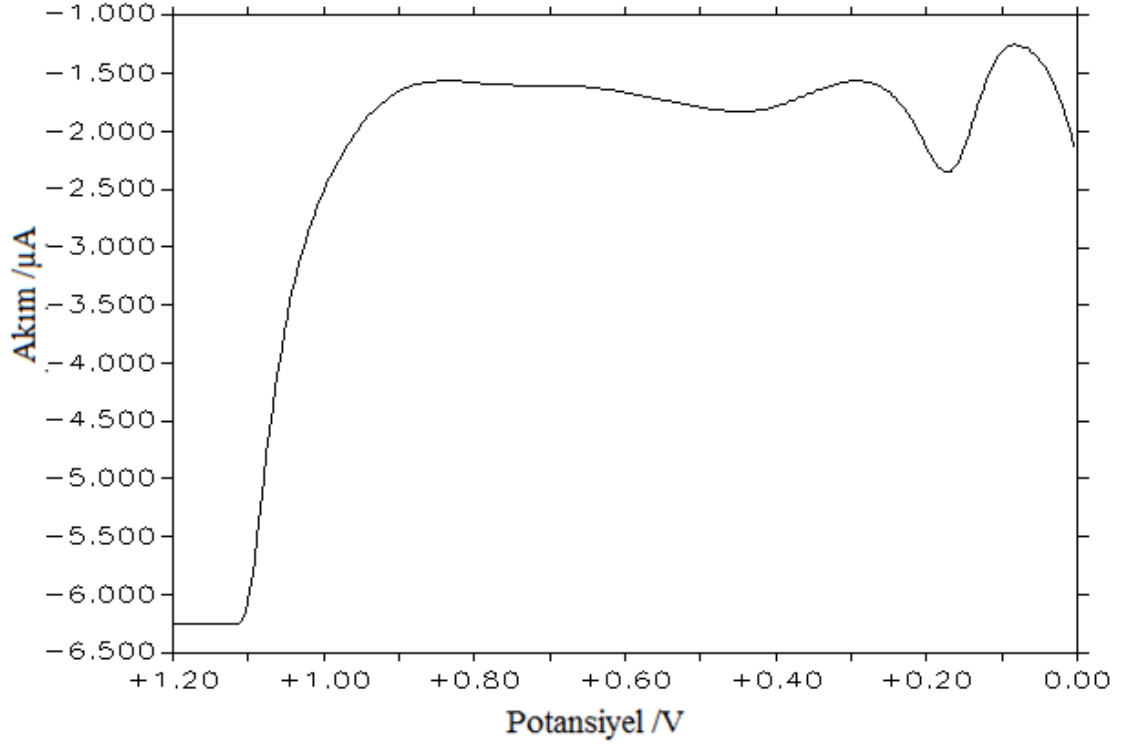
Şekil 4.44. 6,0 mC’luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 0,5 mM ürik asite davranışı.



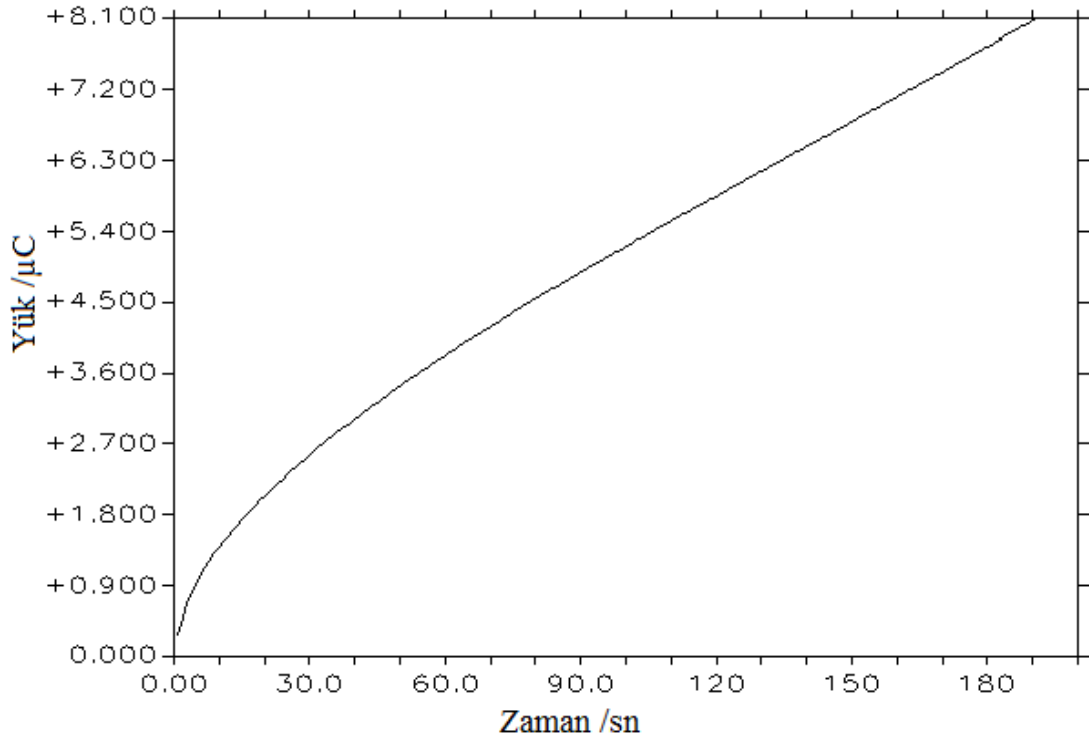
Şekil 4.45. 6,0 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 0,5 mM askorbik asite davranışı.



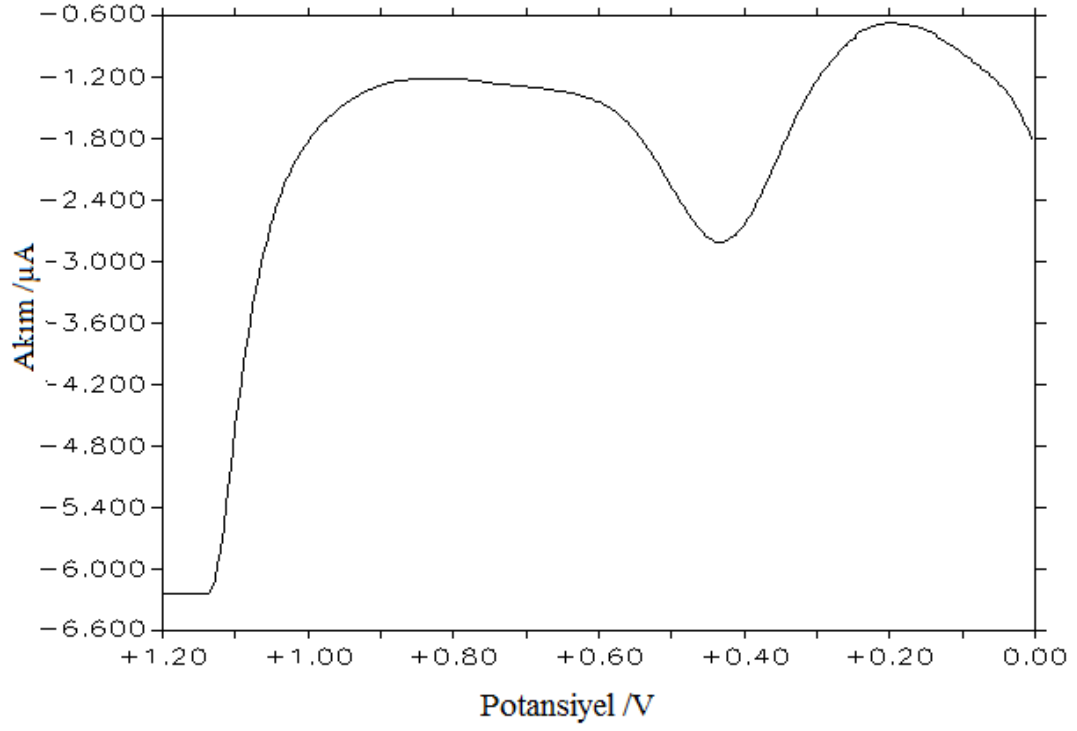
Şekil 4.46. 6,0 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 0,5 mM dopamine davranışı.



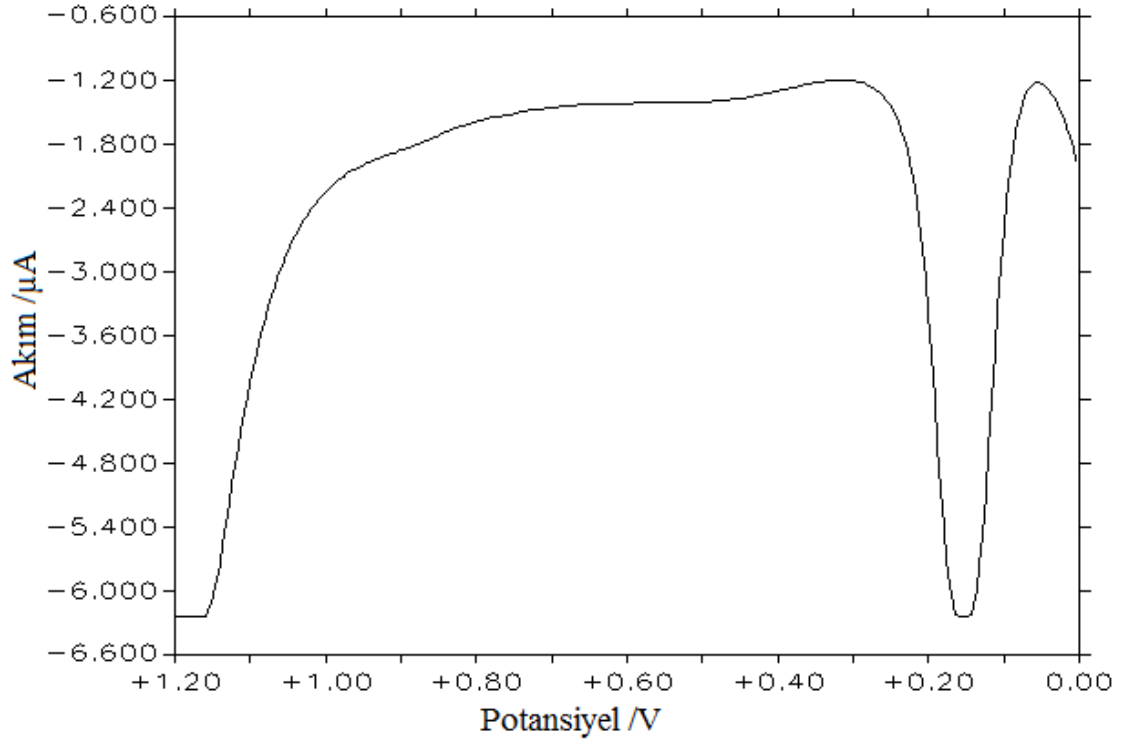
Şekil 4.47. 6,0 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 1,0 mM epinefrine davranışı.



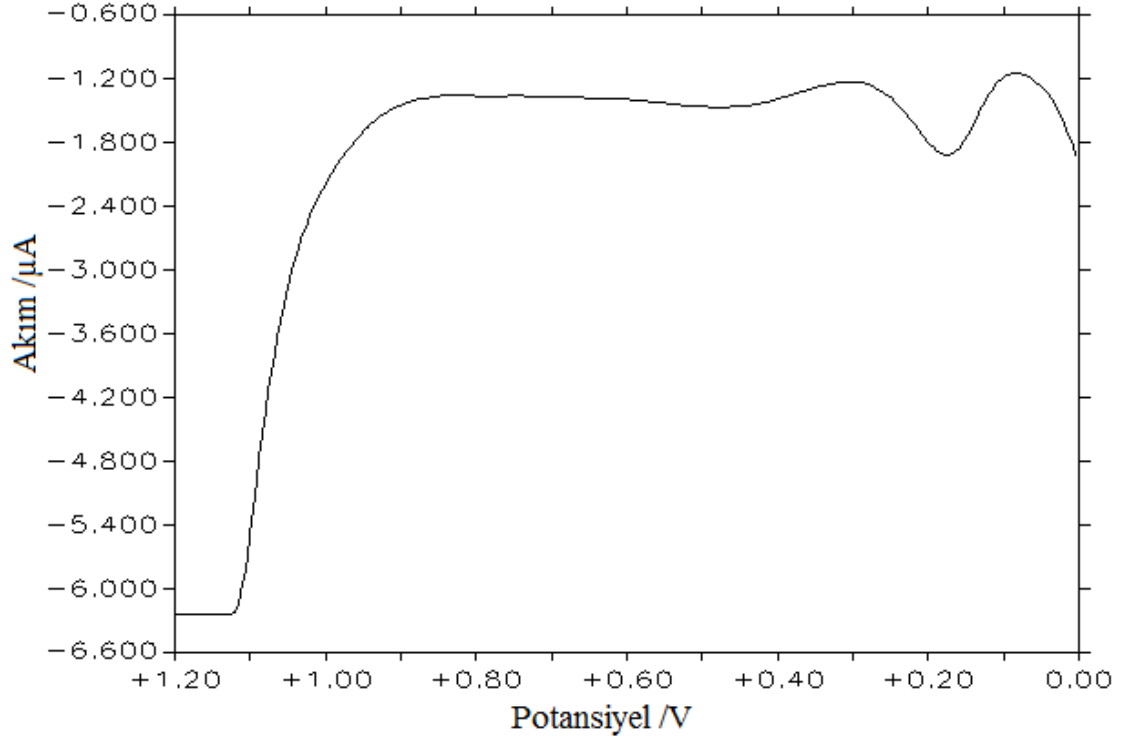
Şekil 4.48. 0,1 M KCl içerisindeki 20 mM 4-metoksifenol ve 20 mM 4-klorofenol karışımının 8,0 mC'luk filmine ait BE.



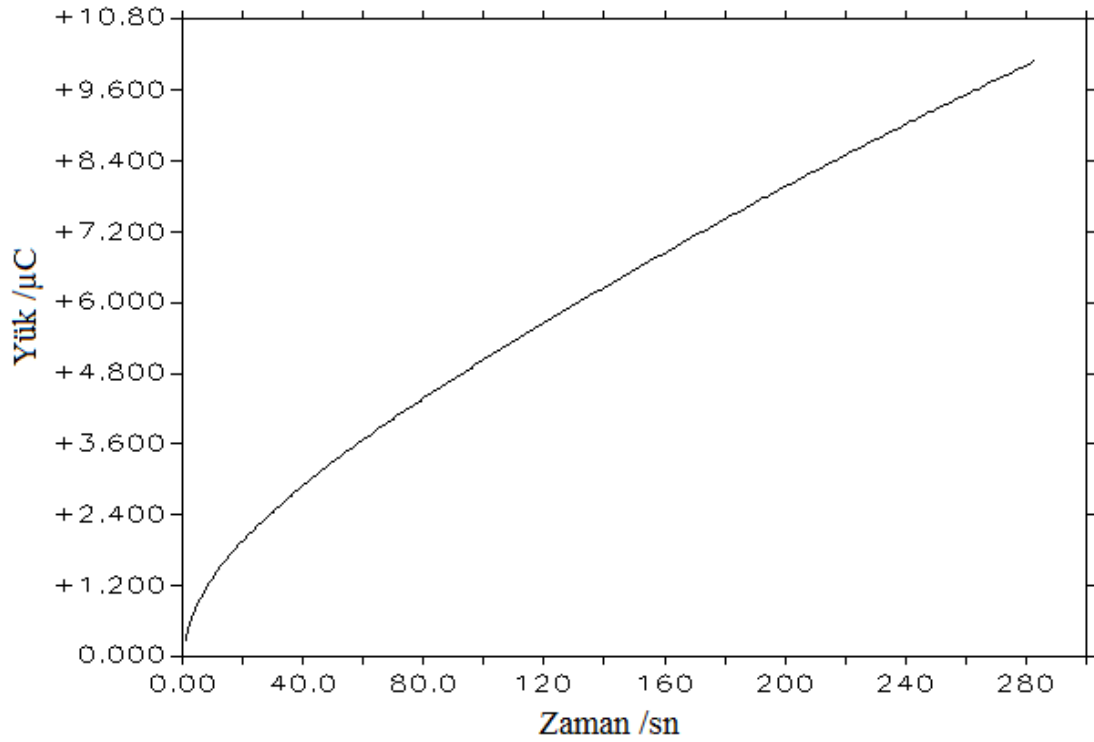
Şekil 4.49. 8,0 mC’luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 0,5 mM ürik asite davranışı.



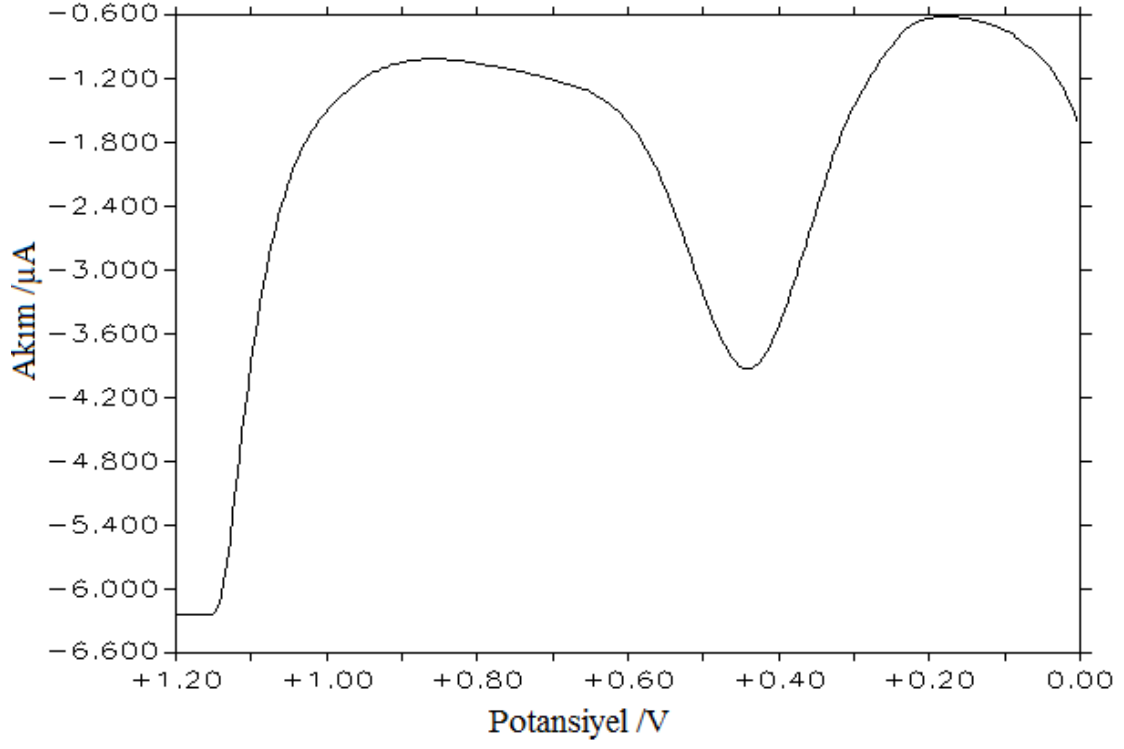
Şekil 4.50. 8,0 mC’luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 0,5 mM dopamine davranışı.



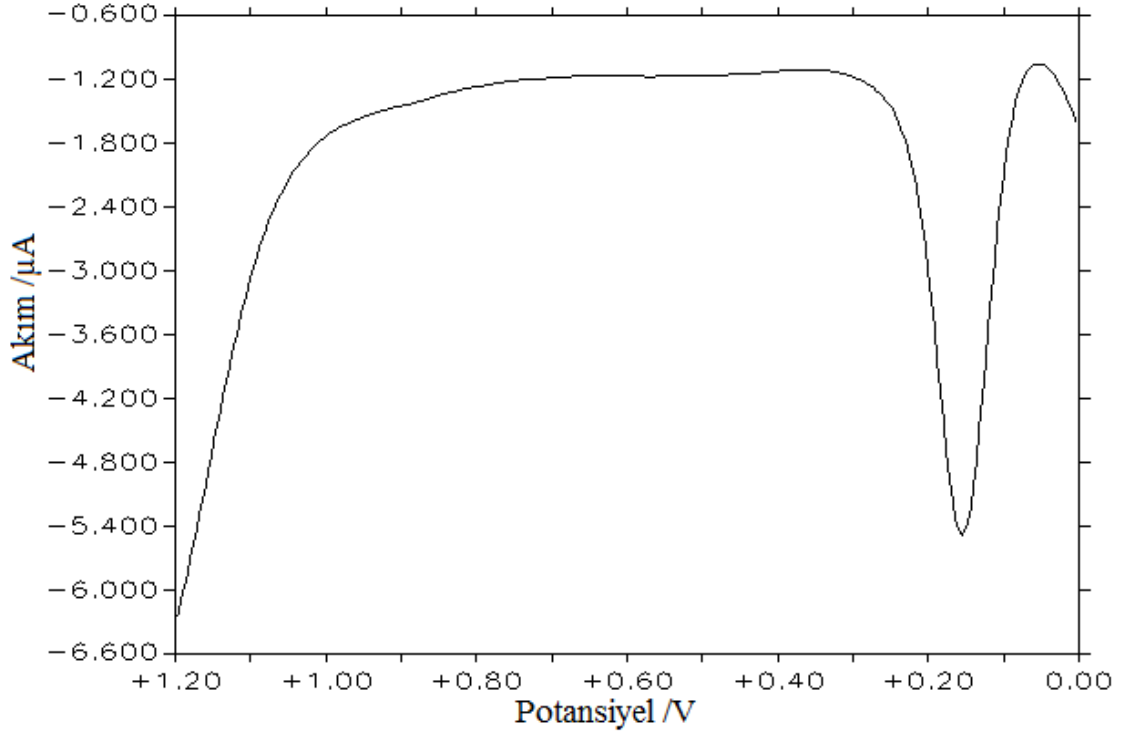
Şekil 4.51. 8,0 mC’luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 1,0 mM epinefrine davranışı.



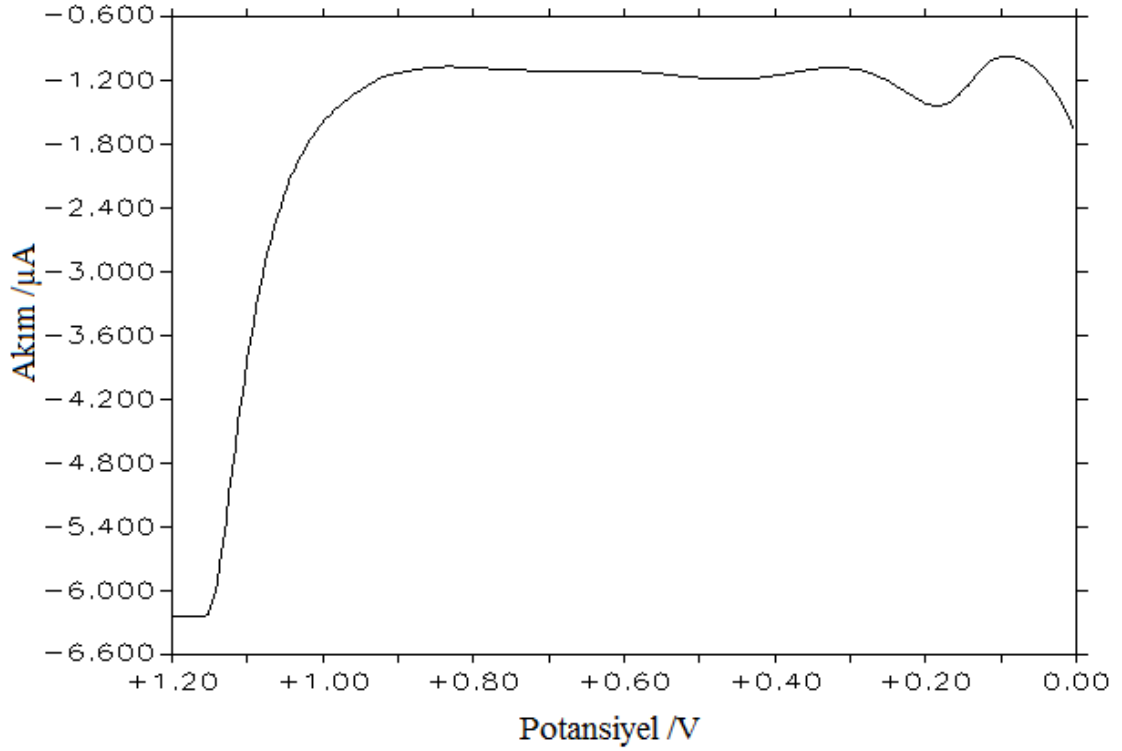
Şekil 4.52. 0,1 M KCl içerisindeki 20 mM 4-metoksifenol ve 20 mM 4-klorofenol karışımının 10,0 mC’luk filmine ait BE.



Şekil 4.53. 10,0 mC’luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 0,5 mM ürik asite davranışı.



Şekil 4.54. 10,0 mC’luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 0,5 mM dopamine davranışı.

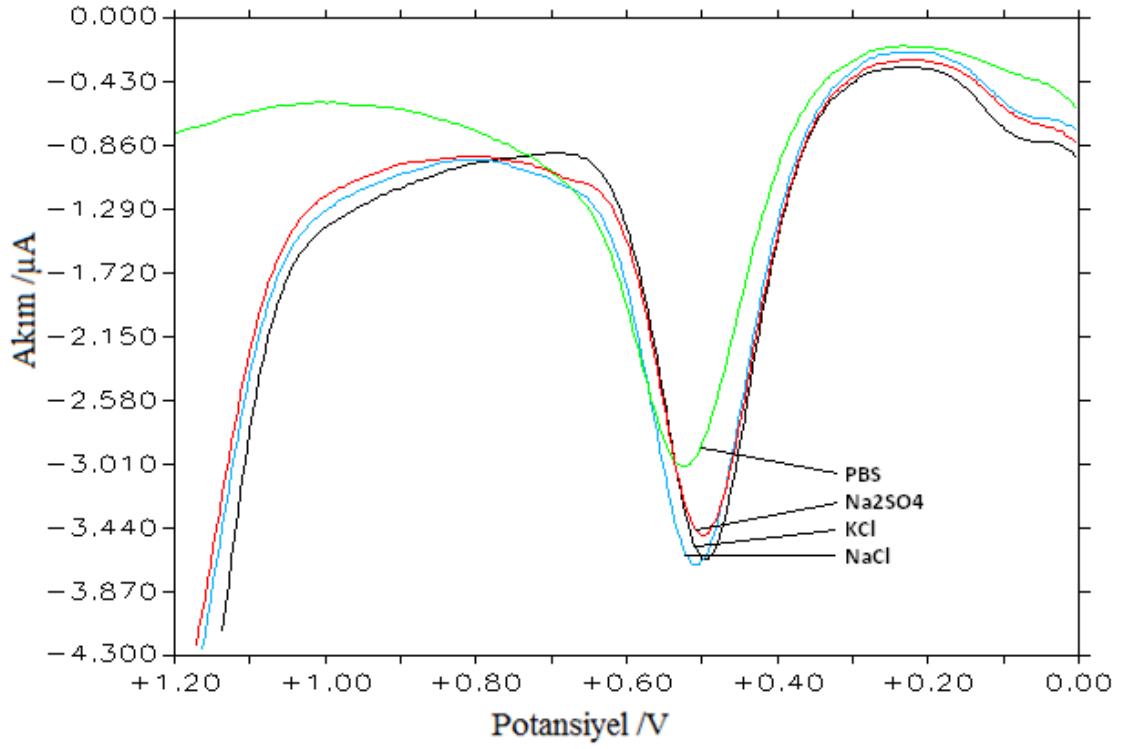


Şekil 4.55. 10,0 mC’luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 1,0 mM epinefrine davranışı.

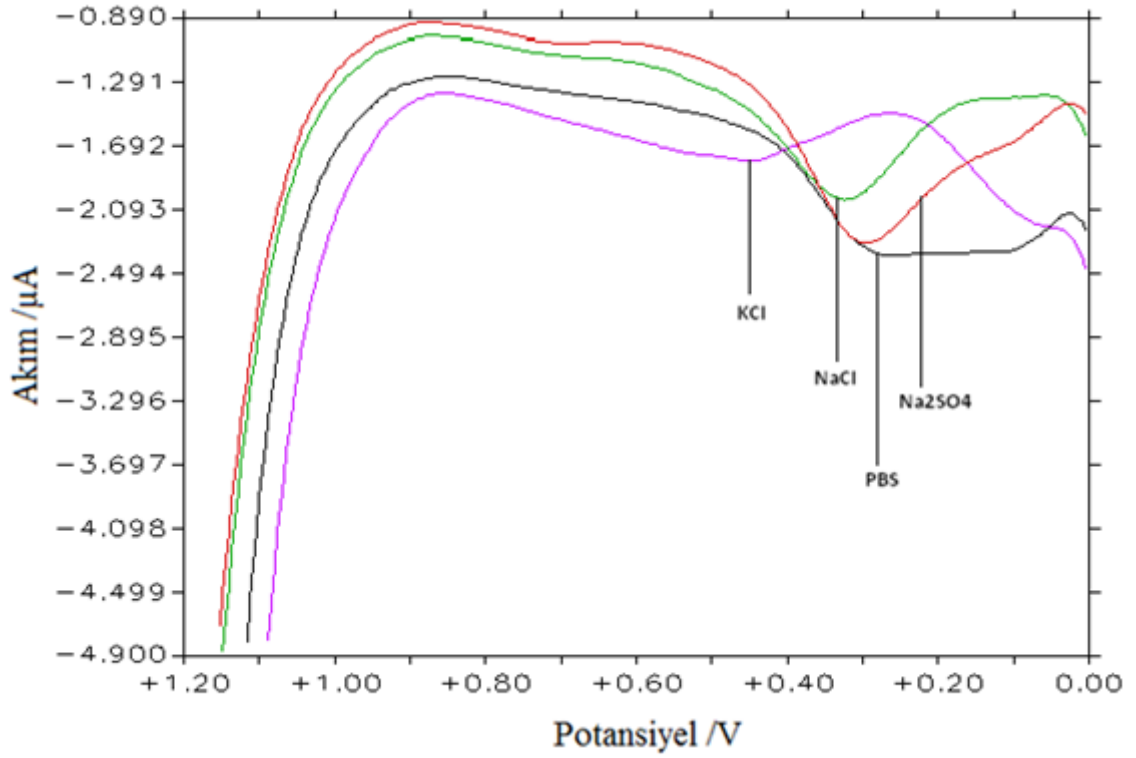
Askorbik asit, okzalik asit ve sistein yanıtının engellenerek ürik asite yanıt alınan en ince film kalınlığı 6,0 mC olarak seçilmiştir

4.2.3. Destek Elektrolit Seçimi ve Monomer Derişiminin Belirlenmesi

Elektropolimerizasyon ortamında kullanılacak uygun destek elektrolitine karar verebilmek amacıyla, her biri 0,1 M derişimde olmak üzere dört farklı elektrolit (Na_2SO_4 , PBS, KCl ve NaCl) sisteminde, 4-metoksifenol ve 4-klorofenol derişimleri 20 mM olacak şekilde hazırlanan monomer karışımı çözeltilerinden 800 mV’da 6,0 mC’luk filmler hazırlanarak 0,5 mM ürik asite en büyük yanıtın alındığı destek elektroliti belirlenmiştir. Ancak, ürik asit yanıtlarının yanında en önemli interferant olan askorbik asit yanıtları da incelenmiştir.



Şekil 4.56. Farklı destek elektrolit ortamlarında hazırlanan 6 mC’luk filmlerin 0,1 M PBS (pH=7) içerisinde 0,5 mM ürik asite vermiş oldukları yanıt büyüklükleri.



Şekil 4.57. Farklı destek elektrolit ortamlarında hazırlanan 6 mC’luk filmlerin 0,5 mM askorbik asite vermiş oldukları yanıt büyüklükleri.

Aşağıdaki tabloda farklı destek elektrolit ortamlarında hazırlanan 6 mC'luk filmlerin 0,5 mM ürik asit ve 0,5 mM askorbik asite vermiş oldukları yanıt büyüklükleri mikroamper olarak verilmiştir. Aşağıdaki tablodan da görülebileceği gibi en uygun ortam KCl dir.

Tablo 4.5. Farklı destek elektrolit ortamlarında hazırlanan polimerk filmlerin ürik asit ve askorbik asite yanıtları.

Destek elektroliti	Ürik asit Yanıtı (µA)	Askorbik asit Yanıtı (µA)
NaCl	3,103	0,752
Na ₂ SO ₄	2,905	1,057
PBS	2,582	0,565
KCl	3,003	-

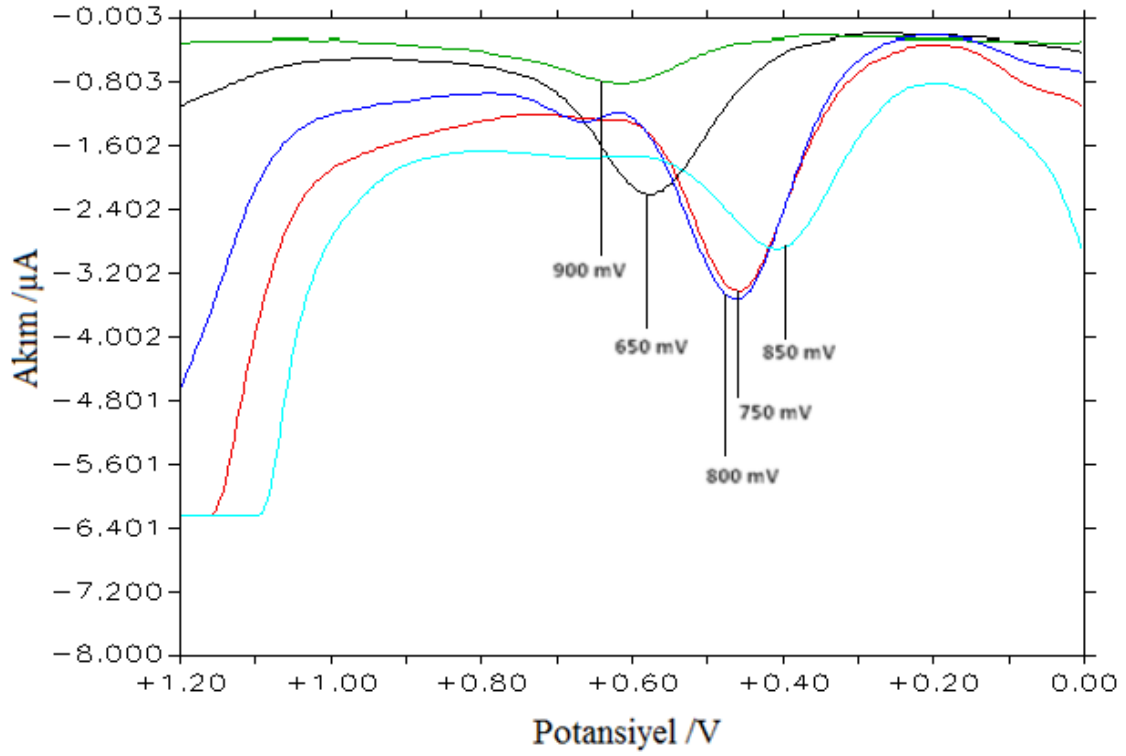
Hazırlanan sensörün ürik asit yanıtı üzerine monomer derişiminin etkisini incelemek amacıyla, KCl ortamında hazırlanan 4-metoksifenol derişimi sabit tutularak (20 mM) 5-10-20 mM 4-klorofenol ve 4-klorofenol derişimi sabit tutularak (20 mM), 5-10-20 mM 4-metoksifenol içerecek şekilde hazırlanan karışım çözeltilerinden, 800 mV'da 6,0 mC'luk filmler hazırlanmıştır. Bunlardan askorbik asit geçişinin engellendiği ve ürik asit akımının en yüksek olduğu filmin, 20 mM 4-metoksifenol ve 20 mM 4-klorofenol monomer çözeltilisinden hazırlanan film olduğu gözlenmiştir. Dolayısıyla, optimal monomer derişimleri olarak 20 mM'a karar verilmiştir.

Tablo 4.6. Farklı derişimlerdeki monomer karışımlarından hazırlanan filmlerin ürik asit ve askorbik asite yanıtları.

4-Metoksifenol Derişimi (mM)	4-Klorofenol Derişimi (mM)	Ürik asit Yanıtı (µA)	Askorbik asit Yanıtı (µA)
5 mM	20 mM	Film oluşmadı	
10 mM	20 mM	Film oluşmadı	
20 mM	20 mM	30,29	-
20 mM	10 mM	30,23	8,217
20 mM	5 mM	30,38	9,452

4.2.4. Polimerleşme Potansiyelinin Belirlenmesi

Polimerik sensörün ürik asit yanıtı üzerine polimerleşme potansiyelinin etkisini incelemek amacıyla; 20 mM 4-metoksifenol ve 20 mM 4-klorofenol içeren KCl ortamında hazırlanan 6,0 mC kalınlıktaki polimerik filmin ürik asite verdiği yanıtlar farklı polimerleşme potansiyellerinde (600-900 mV) incelenmiştir. 600 mV’da hedeflenen kalınlıkta film elde edilememiş, diğer potansiyelerde (650-900 mV) hazırlanan 6,0 mC’luk kopolimer filmlerinden ise, en yüksek ürik asit yanıtının 800 mV’luk potansiyelde hazırlanan filmden elde edildiği görülmüştür.



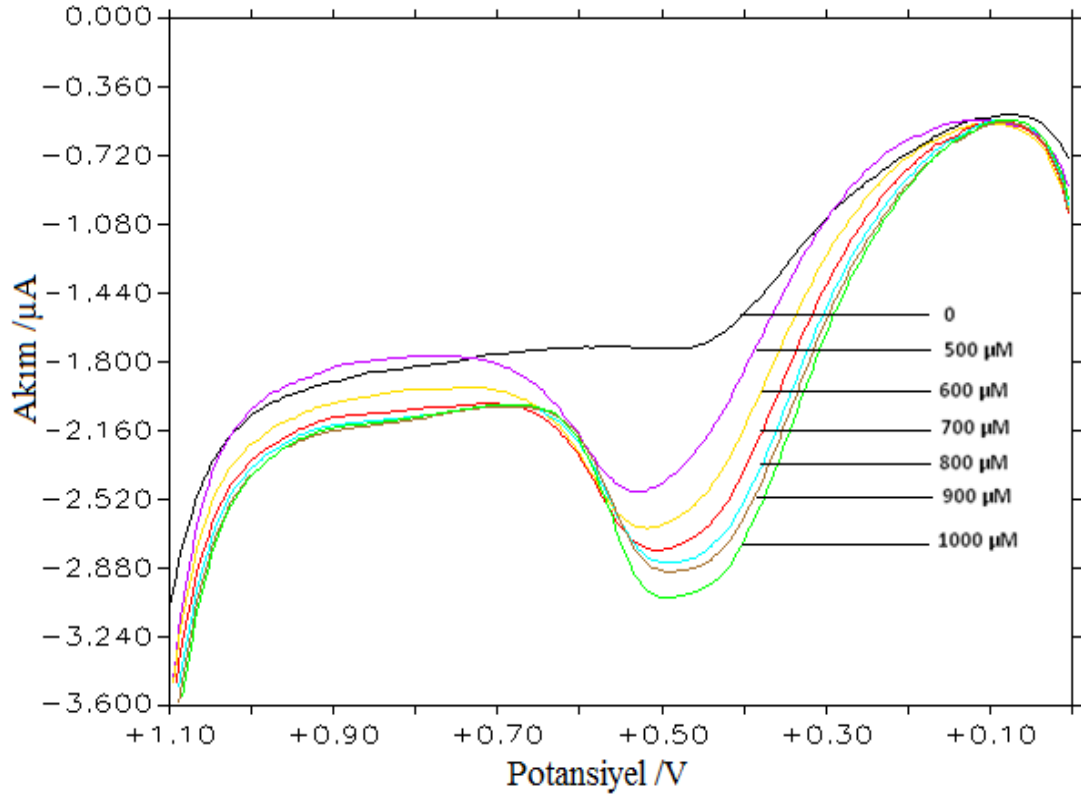
Şekil 4.58. Farklı potansiyellerde hazırlanan 6 mC’luk filmlerin 0,1 M KCl içerisindeki 0,5 mM ürik asit davranışlarının karşılaştırılması.

Tablo 4.7. Farklı potansiyellerde hazırlanan polimerik filmlerin ürik asit ve askorbik asite karşı yanıtları.

Polimerleşme potansiyeli (mV)	Ürik asit Yanıtı (μA)	Askorbik asit Yanıtı (μA)
600 mV	Film oluşmadı	
650 mV	1,615	0,756
750 mV	2,353	-
800 mV	2,642	-
850 mV	1,832	0,591
900 mV	0,541	-

-Polimer film askorbik asite yanıt vermemiş.

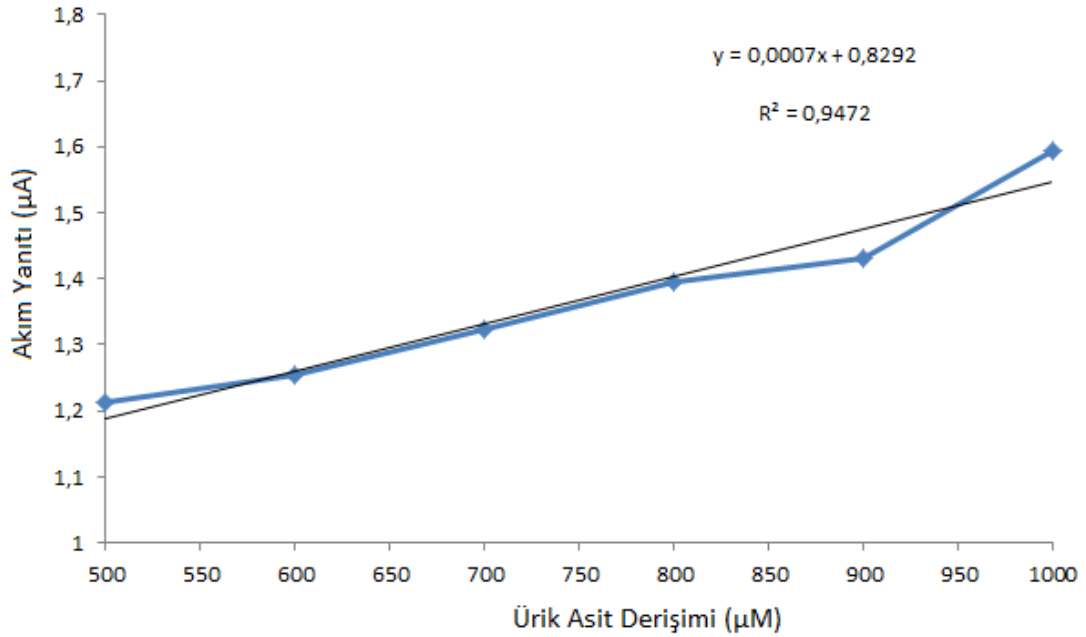
Optimum koşullarda (film kalınlığı: 6,0 mC, destek elektroliti : KCl, monomer derişimleri: 20 mM ve polimerleşme potansiyeli: 800 mV) hazırlanan poli (4-klorofenol-ko-4-metoksifenol) sensörün, 0,5 mM askorbik asit, 2 mM okzalik asit, 1 mM sistein, 2 mM laktoz, 2 mM sukroz, 2 mM üre ve 500-1000 μ M ürik asit içeren çözeltilerdeki DPV'leri aşağıdaki şekilde gösterilmektedir.



Şekil 4.59. Optimize poli (4-klorofenol-ko-4-metoksifenol) sensörün interferantlar (0,5 mM askorbik asit, 2 mM okzalik asit, 1 mM sistein, 2 mM laktoz, 2 mM sukroz ve 2 mM üre) varlığında, 0,1 M PBS (pH=7) içerisinde artan ürik asit derişimine karşı yanıtı.

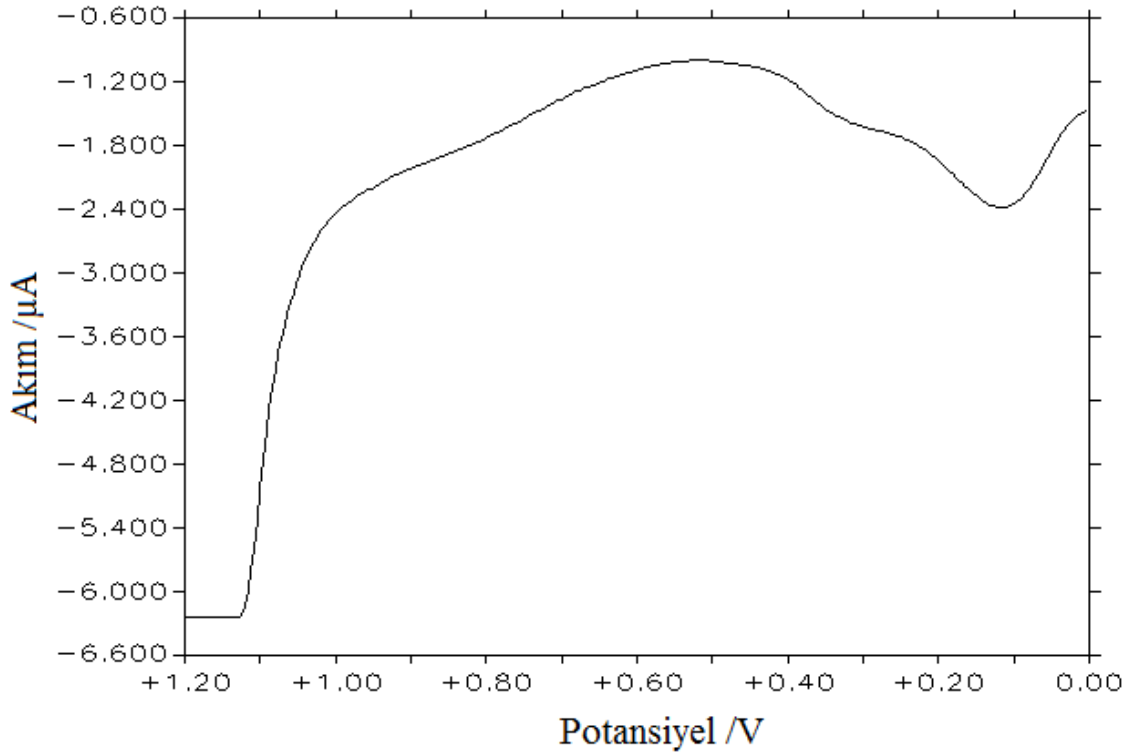
4.2.5. Poli(4-klorofenol-ko-4-metoksifenol) Sensörünün Doğrusal Yanıt Aralığı

Optimize poli (4-klorofenol-ko-4-metoksifenol) sensörün ürik asite karşı amperometrik yanıtlarından elde edilen kalibrasyon grafiği Şekil 4.60’ da gösterilmiştir.



Şekil 4.60. Optimize poli(4-klorofenol-ko-4-metoksifenol) sensörünün artan ürik asit konsantrasyonuna verdiği doğrusal yanıt aralığı.

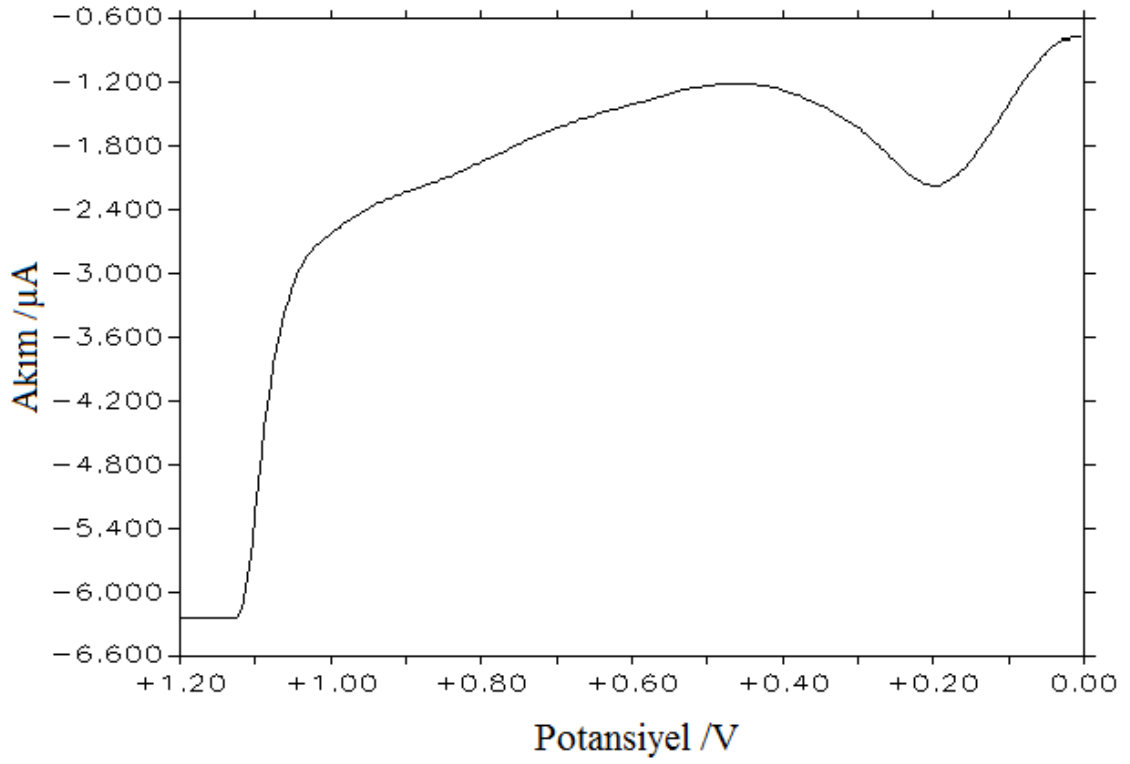
4-metoksifenol ve 4-klorofenol monomer karışımı kullanılarak hazırlanan kopolimerin ilgili yanıtlarının homopolimerlerinkinden farklı olduğunu kanıtlamak amacıyla, optimum koşullarda homopolimerik filmler hazırlanmaya çalışılmıştır. Hazırlanan 6,0 mC’luk poli (4-metoksifenol) filmi kopolimerik filmde engellenmiş olan askorbik asite yanıt vermiştir. 4-klorofenolde ise 72 sn’de akım yanıtı % 0,0’a düşmüş ve dolayısıyla da 6,0 mC’luk film elde edilememiştir.



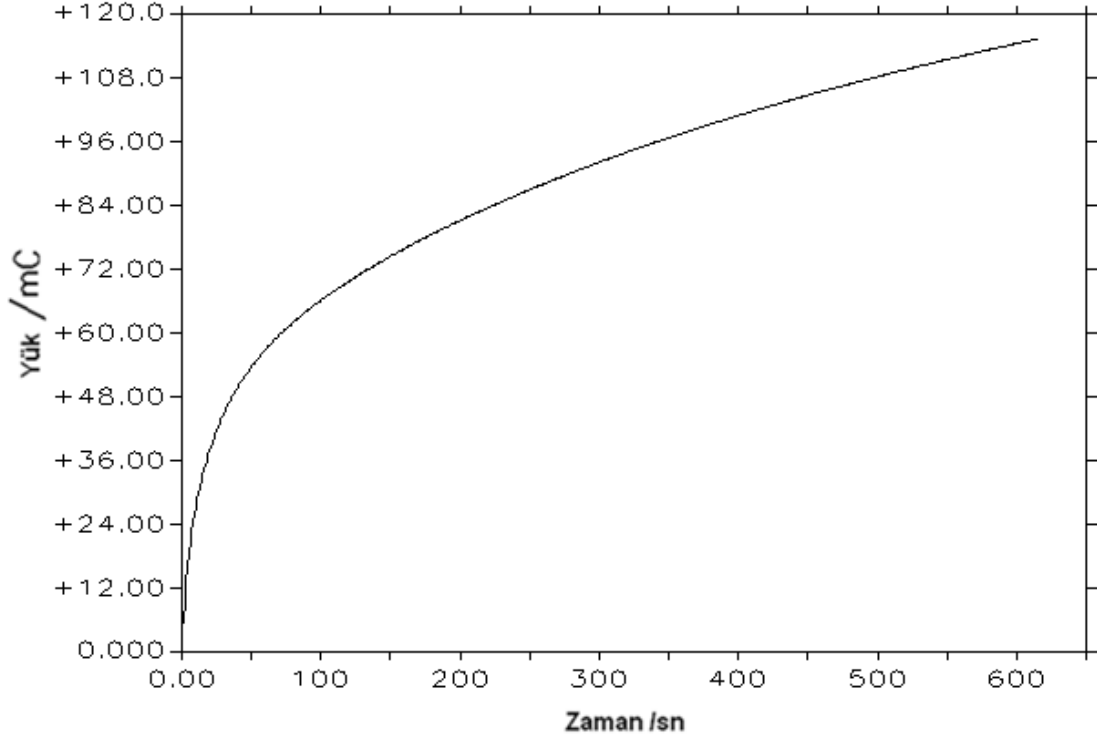
Şekil 4.61. 6,0 mC’luk 20 mM 4-metoksifenol homopolimerinin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 0,5 mM askorbik asite davranışı.

Hazırlanan poli (1,2-fenilendiamin-ko-3-aminofenol) sensörünün, poli (1,2-fenilendiamin) ve poli(3-aminofenol) sensörlerinden farklı olduğunu göstermek amacıyla optimize koşullarda homopolimerik filmler hazırlanmaya çalışılmıştır. Ancak, akım yanıtı % 0,00’a düşmesine rağmen 3-aminofenolde yeterli film kalınlığına ulaşılamamıştır. Aynı kalınlıkta hazırlanan poli(1,2-fenilendiamin) film ise, kopolimerden farklı olarak 0,5 mM askorbik asite yanıt vermiştir. Bu da elde edilen kopolimerin homopolimerlerden hem yapısal / morfolojik anlamda farklı olduğunu, hem de sensör yanıtları açısından avantajlı olduğunu göstermektedir.

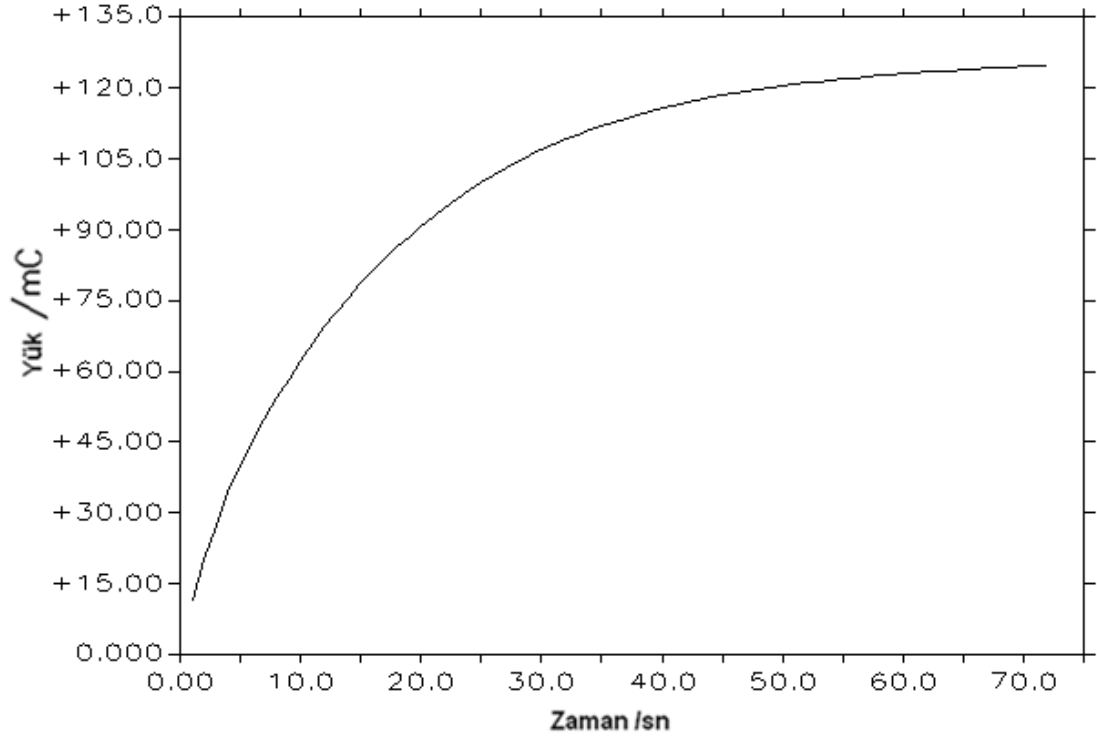
Aşağıdaki şekilde görülebileceği gibi, aynı kalınlıktaki poli (3-aminofenol-ko-1,2-fenilendaimin) tarafından engellendiği halde, 20 mM 1,2-fenilendiaminden hazırlanan 2,7 mC’luk homopolimer askorbik asiti engelleyememiştir.



Şekil 4.62. 20 mM 1,2-fenilendiaminden hazırlanan 2,7 mC’luk homopolimerin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 0,5 mM askorbik asite davranışı.



Şekil 4.63. 0,1 M KCl içerisindeki 20 mM 3-aminofenol’ün 0,113 mC’luk filmine ait BE (max.).



Şekil 4.64. 0,1 M KCl içerisindeki 20 mM 4-klorofenol'ün 0,127 mC'luk filmine ait BE (max.).

SONUÇ VE TARTIŞMA

Oksido-redüktaz enzimlerinin belirli matriks / membranlarda immobilize edilmesi suretiyle hazırlanan biyosensörlerde, enzimatik tepkime sonucunda oluşan elektroaktif hidrojen peroksitin elektrokimyasal olarak yükseltgenmesi sonucunda elde edilen akımdan yararlanılarak substrat tayini yapılabilmektedir. Dolayısıyla, hidrojen peroksite karşı seçimli davranabilecek membranların hazırlanması, enzim esaslı biyosensör konstrüksiyonunda oldukça önemlidir. Bu açıdan, optimal koşullarda (film kalınlığı : 2,7 mC, destek elektrolit: KCl, monomer derişimleri : 20 mM, polimerleşme potansiyeli : 0,5 V) hazırlanan poli (3-aminofenol-ko-1,2-fenilendaimin) sensörünün laktoz, sukroz, üre, sistein, okzalik asit ve askorbik asit varlığında artan hidrojen peroksit konsantrasyonuna (100-500 μ M, $R^2=0,9309$) karşı doğrusal yanıt vermesi önemlidir.

Bütün vücut dokularında bulunan ürik asit, pürin metabolizmasının son ürünüdür. Anormal ürik asit konsantrasyonu gut, hiperürisema ve Lesch-Nyhan gibi hastalıklara neden olmaktadır. Biyolojik örneklerdeki mevcut interferantlar varlığında, ürik asidin seçimli bir şekilde tayin edilmesi klinik kimya için oldukça önemlidir. Bu kapsamda; optimum koşullarda (film kalınlığı: 6,0 mC, destek elektroliti: KCl, monomer derişimleri: 20 mM ve polimerleşme potansiyeli: ,08 V) hazırlanan poli (4-klorofenol-ko-4-metoksifenol) sensörün, askorbik asit, okzalik asit, sistein, laktoz, sukroz ve üre varlığında artan ürik asit konsantrasyonuna (0-1000 μ M, $R^2=0,9472$) karşı doğrusal yanıt vermesi önemlidir.

Hidrojen peroksit sensörü olarak kullanılan poli (3-aminofenol-ko-1,2-fenilendaimin) sensörünün avantajlarını ortaya koyabilmek amacıyla, kopolimer bileşenlerinin (monomer) aynı kalınlıktaki homopolimerik sensörleri hazırlanmaya çalışılmıştır. Bu kapsamda; akım yanıtı % 0,00'a düştüğü halde 3-aminofenolden istenen kalınlıkta film elde edilememiştir. Aynı kalınlıkta hazırlanabilen poli (1,2-fenilendiamin) filmi ise, kopolimerle engellenmiş olan askorbik asit geçişini engelleyememiştir.

Ürik asit sensörü olarak kullanılan poli (4-klorofenol-ko-4-metoksifenol) sensörünün yanıtlarını homopolimerlerinki ile karşılaştırabilmek amacıyla, optimum koşullarda homopolimerik filmler hazırlanmaya çalışılmıştır. Hazırlanan 6,0 mC'luk poli (4-metoksifenol) filmi aynı kalınlıktaki kopolimerik filmde engellenmiş olan

askorbik asite yanıt vermiştir. Poli (4-klorofenol)'de ise akım yanıtı % 0,0'a düşmüş ve istenen film kalınlığına ulaşamamıştır. Elde edilen bu bulgular, kopolimerik filmler ile homopolimerik filmlerin yapısal dolayısıyla da morfolojik açıdan farklı olduklarını göstermektedir.

6. KAYNAKLAR

- [1] Atta NF., Galal A., Karagözler AE., Russell GC., Zimmer H., Mark HB., **Journal Biosensors & Bioelectronics.**, 1996; 6-33.
- [2] Erdoğan G., Karagözler AE., **Talanta.**, 1997; 44- 2011
- [3] Özden M., Ekin E., Karagözler AE., **J. Solid Elektrochemistry.**, 1998; 2-427.
- [4] Ekin E., Karagözler AA., Karagözler AE., **Synthetic Metals.**, 1996; 79-57.
- [5] Ekin E., Erdoğan G., Karagözler AE., **Polymer Bulletin.**, 2000; 44-547.
- [6] H.Çelikkkan “ *Polipirol İle Modifiye Edilmiş Karbon Elektrot Kullanılarak ASV Yöntemiyle Pb ve Cu Tayini*” Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, 2001.
- [7] Barlett PN., Tebutt P., Tyrell CH., **Anal. Chem.**, 1964; 64:138.
- [8] OyamaN., Ohsaka T., Chiba K., Takahushi K., **Bulletin Chemistry Society Japan.**, 1988; 64:138.
- [9] E. Pişkin, Polimer Teknolojisine Giriş, İstanbul, 1987; 1-8.
- [10] M. Saçak, Polimer Kimyası, Ankara, 2002; 11-239-240.
- [11] B. Baysal, Polimer Kimyası, Ankara, 1981; 4-131.
- [12] E. İ. H. Kaplan “ *Metilen mavisinin elektropolimerizasyonuna oksidasyon potansiyelinin etkisi ve poli [metilen mavisii] ince filmlerinin oluşum mekanizmasının incelenmesi*” Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, 2010.
- [13] G. Erdoğan “ *Elektrot yüzeylerine tutturulmuş organik moleküllerin elektrokimyasal tekniklerle pKa değerlerinin tayini*” Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, 2006.
- [14] Skoog D.A., **Analytical Chemistry**, U.S, 1999; 314-360.
- [15] S. Tekin “ *Platin elektrot yüzeylerine tutturulmuş organik moleküllerin elektrokimyasal tekniklerle pKa değerlerinin tayini*” Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, 2008.
- [16] A. Yıldız, Ö. Genç, Enstrümantal Analiz, Ankara, 1993; 341-366.

- [17] S. Titretir “ *Polimerlerle modifiye edilmiş civa film elektrotlarının biyolojik ve çevre örneklerindeki iz metallerinin sıyırma analizi için kullanımı* ” Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, 2001.
- [18] R. İnam “ *Selenyumun adsorptif sıyırma voltametrisi differansiyelpuls polagrofisi ile tayini için yöntem geliştirilmesi* ” Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, 1997.
- [19] T. Gündüz, *İnstrümental Analiz*, Ankara, 2004; 864-905.
- [20] A.K. Baytak “ *Elektrokimyasal sensörlerin analitik uygulamaları* ” Yüksek Lisans Tezi, Harran Üniversitesi, 2009.
- [21] A. Paşahan “ *Enzim immobilizasyon ortamı olarak poliimid modifiye elektrotların hazırlanması, karakterizasyonu ve optimizasyonu* ” Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, 2008.
- [22] S. Kurşun “ *Bazı fenol türevli elektropolimerik filmlerin ürik asit seçiciliğinin incelenmesi* ” Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, 2010.
- [23] A. Telefoncu., *Biyosensörler.*, İzmir., 1999; 130-139.
- [24] R. Güre “ *Düşük sıcaklık amonyak gaz sensörlerin geliştirilmesi ve uygulamaları* ” Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, 2005.
- [25] Uzluk “ *Bazı polimerlerin sentezi, karakterizasyonu ve özelliklerinin incelenmesi* ” Yüksek Lisans Tezi, 2008.
- [26] G. Aşkın “ *İlaç ve bazı meyvelerdeki askorbik asit miktarının voltametrik tekniklerle belirlenmesi* ” Yüksek Lisans Tezi, Çanakkale 18 Mart Üniversitesi, 2008.
- [27] E. Ekinçi “ *Elektrokimyasal sensör meteryali olarak polimerlerin sentezi ve fizikokimyasal özelliklerinin incelenmesi* ” Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, 1995.
- [28] Salmon M., Diaz A.F., Goitia J., **Am. Chem. Soc.Symp.**, 192,1982 ; 65-70.
- [29] Iroh J.O., Scola D.A. and Bell J.P., *Rate of electropolymerization of N, N dimethyl arcylamide in aqueous sulfuric-acid-solution*, **J. Appl.Polym.Sci.**, 4-49, 1990; 439-442.
- [30] White H.S., Bard A.J. and Leddy J., **J. Am. Chem., Soc.**, 104, 4801, 1981.

ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Diyarbakır’da doğdu. Ortaokul ve Lise öğrenimini Diyarbakır Anadolu Lisesi’nde tamamladı. 2004 yılında girdiği İnönü Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 2008 yılında mezun oldu. Aynı yıl kaydolduğu İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü’ndeki Yüksek Lisans çalışmalarına devam etmektedir.