



T. C.

**ORDU ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BORONİK ASİT TEMELLİ YÜZEYLER İLE
PARASETAMOL TAYİNİ**

SULTAN GÜRSOY

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

ORDU 2020

TEZ ONAY

Sultan GÜRSOY tarafından hazırlanan “**BORONİK ASİT TEMELLİ YÜZEYLER İLE PARASETAMOL TAYİNİ**” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 30.12.2019 tarihinde yapılmış ve jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Ordu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü KİMYA ANABİLİM DALI YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman
Doç. Dr. Filiz KURALAY

Jüri Üyeleri

İmza

Üye Doç. Dr. Filiz KURALAY Kimya Bölümü, Hacettepe Üniversitesi
Üye Doç. Dr. Mutlu SÖNMEZ ÇELEBİ Kimya Bölümü, Ordu Üniversitesi
Üye Dr. Öğr. Üyesi Derya BAL ALTUNTAŞ Biyomühendislik Bölümü, Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi

... / ... / 20... tarihinde enstitüye teslim edilen bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulu'nun ... / ... / 20... tarih ve / sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü
Prof. Dr. Selahattin MADEN

TEZ BİLDİRİMİ

Tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan ve kullanılan intihal tespit programının sonuçlarına göre; bu tezin yazılmasında bilimsel ahlak kurallarına uyulduğunu, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezin içerdiği yenilik ve sonuçların başka bir yerden alınmadığını, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, tezin herhangi bir kısmının bu üniversite veya başka bir üniversitedeki başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

SULTAN GÜRSOY

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

BORONİK ASİT TEMELLİ YÜZEYLER İLE PARASETAMOL TAYİNİ SULTAN GÜRSOY

ORDU ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ, 64 SAYFA

TEZ DANIŞMANI: Doç. Dr. Filiz KURALAY

Bu tez çalışmasında poli (3-aminofenilboronik asit) (PAPBA) monomeri olan 3-aminofenilboronik asit (APBA)'ten üstün özelliklere sahip bir nanomalzeme olan grafen ile katkılanarak sulu çözelti ortamında tek kullanımlık kalem grafit elektrotlar (PGEler) üzerinde hazırlanmıştır. Oluşturulan bu nanokompozit modifiye elektrotlar Parasetamolün tayininde kullanılmıştır. Çalışmada, boronik asit temelli grafen katkılı elektrotlar tek basamakta, ayrı ayrı basamaklar içermeden iki farklı elektrokimyasal yöntemle hazırlanmıştır. Kullanılan yöntemler dönüşümlü voltametri (CV) ve sabit potansiyelde elektrolizdir. Farklı çevrim sayıları ve farklı elektroliz süreleri kullanılarak oluşturulan elektrotların elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Optimum polimerizasyon koşullarında hazırlanan elektrotların elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile karakterizasyonu yapılmıştır. EIS yöntemi ile polimerik ağa giren grafenin iletkenliğe olan katkısı incelenmiştir. SEM ile de grafenin morfolojik yapıyı nasıl değiştirdiği ve yapıdaki dağılımı hakkında bilgiye ulaşılmıştır. Ayrıca, enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) sonuçları da alınmıştır. Sonrasında hazırlanan nanokompozit modifiye elektrotlardan en iyi elektrokimyasal cevabı veren elektrot seçilerek, diferansiyel puls voltametri yöntemi (DPV) ile parasetamolün elektrokimyasal tayini çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Fizyolojik ortamlarda bu ilaç ile girişim yapabilecek önemli bir tür olan dopamin varlığında da parasetamol tayini gerçekleştirilmiştir. Herhangi bir ön muamele görmeyen idrar örneğinde ise geri kazanım çalışmaları yine diferansiyel puls voltametri yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Elektroaktif Polimer, Elektrokimyasal Analiz, Grafen, Parasetamol, Sensör.

ABSTRACT

PARACETAMOL DETERMINATION WITH BORONIC ACID-BASED SURFACES

SULTAN GÜRSOY

ORDU UNIVERSITY INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

MASTER THESIS, 64 PAGES

SUPERVISOR: Assoc. Prof. Dr. Filiz KURALAY

In this thesis, poly (3-aminophenylboronic acid) (PAPBA) polymer was prepared on single-use pencil graphite electrodes (PGEs) from its monomer, 3-aminophenylboronic acid (APBA) in aqueous media with the presence of a nanomaterial, graphene which had unique properties. These nanocomposite modified electrodes were used in the determination of paracetamol. In the study, boronic acid-based graphene doped electrodes were prepared with two different electrochemical methods in one pot synthesis without any separate steps. The methods used were cyclic voltammetry (CV) and constant potential electrolysis. Electrochemical properties of the electrodes were investigated using different cyclic scans and electrolysis durations. Electrodes prepared under optimum polymerization conditions were characterized by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and scanning electron microscopy (SEM). The contribution of graphene to conductivity was investigated by EIS method. With SEM, information about how graphene changed the morphological structure and its distribution in the structure were achieved. In addition, energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) results were obtained. Electrochemical determination of paracetamol was performed by differential pulse voltammetry method (DPV) with the electrode having best electrochemical characteristics. The determination of paracetamol was also carried out in the presence of an important interference, dopamine. Recovery studies were done in untreated urine samples using differential pulse voltammetry method.

Keywords: Electroactive Polymer, Electrochemical Analysis, Graphene, Paracetamol, Sensor.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım boyunca bilgi ve deneyimleriyle bana yol gösteren ve yardımcı olan, birlikte çalışmaktan gurur ve mutluluk duyduğum değerli danışman hocam Sayın Doç. Dr. Filiz KURALAY'a desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Hayatımda ve yüksek lisans çalışmalarımnda başarılarımı, mutluluklarımı ve stresimi paylaştığım her zaman yanımda olan ve desteğini tüm samimiyetiyle bana hissettiren sevgili eşim Taner GÜRSOY'a, bana sabretmenin mükafatını ve en önemlisi anneliği öğreten gelişiyile hayatımızı neşelendiren, sevgisiyle içimizi ısıtan biricik oğlum Muhammed Kerem GÜRSOY'a teşekkür ederim.

Hayatımın her anında maddi, manevi desteklerini ve dualarını esirgemeyen, her zaman yanımda olan canım annem Kadriye ERKAN ve kıymetli babam Mehmet ERKAN'a, varlıklarına şükrettiğim kardeşlerim Gamze, Elif ve Fatih ERKAN'a teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarım boyunca her zaman desteğini içtenlikle hissettiğim değerli hocam Dursun Yaşar BAYRAMLI'ya teşekkürümü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
TEZ BİLDİRİMİ	I
ÖZET	II
ABSTRACT	III
TEŞEKKÜR	IV
İÇİNDEKİLER	V
ŞEKİL LİSTESİ	VI
ÇİZELGE LİSTESİ	X
SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ	XI
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	4
2.1 Elektrokimya.....	4
2.1.1 Sabit Potansiyelde Elektroliz.....	4
2.1.2 Dönüşümlü Voltametri (CV).....	5
2.1.3 Diferansiyel Puls Voltametrisi (DPV).....	7
2.1.4 Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS).....	8
2.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	8
2.3 İletken Polimerler.....	9
2.3.1 Poli (3-aminofenilboronik asit).....	9
2.4 Nanoteknoloji ve Nanomalzemeler.....	10
2.4.1 Grafen.....	10
2.5 Parasetamol.....	11
2.6 Önceki Çalışmalar.....	12
3. MATERYAL ve YÖNTEM	14
3.1 Kullanılan Aletler ve Elektrotlar.....	14
3.2 Kullanılan Reaktifler.....	15
3.3 Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması.....	15
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	16
4.1 3-Aminofenilboronik Asitin Grafen Varlığında Sulu Çözelti Ortamında Kalem Grafit Elektrot Üzerine Elektropolimerizasyonunun Gerçekleştirilmesi.....	17
4.1.1 Poli(3-aminofenilboronik asit) (PAPBA) için Uygun Elektropolimerizasyon Koşulunun Seçilmesi.....	17
4.1.2 Poli(3-aminofenilboronik asit) (PAPBA)/Grafen Modifiye Elektrotların Optimizasyonu.....	47
4.2 Poli(3-aminofenilboronik asit) (PAPBA)/Grafen Modifiye Elektrotların Karakterizasyonu.....	50
4.3 Poli(3-aminofenilboronik asit) (PAPBA)/Grafen Modifiye Elektrotlar ile Parasetamol Tayini.....	54
5. SONUÇ ve ÖNERİLER	58
6. KAYNAKLAR	59
ÖZGEÇMİŞ	64

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1 Parasetamolün kimyasal yapısı.....	2
Şekil 2.1 Sabit potansiyelde akım-zaman ilişkisi	5
Şekil 2.2 Dönüşümlü voltametri uyarma eğrisi	6
Şekil 2.3 Dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak elde edilen voltamogram	6
Şekil 2.4 Diferansiyel puls voltametri için uyarma sinyalleri.....	7
Şekil 2.5 Diferansiyel puls voltamogramı örneği	7
Şekil 2.6 Tipik bir Nyquist eğrisi.....	8
Şekil 2.7 Grafen yapısı.....	11
Şekil 3.1 Kullanılan referans, karşıt ve çalışma elektrotları	14
Şekil 4.1 1 mM APBA çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri ile PGE’te farklı çevrim sayılarındaki elektropolimerizasyon eğrileri.....	18
Şekil 4.2 1 mM APBA çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri ile PGE’te 5 çevrim ve 20 çevrim sayısında elektropolimerizasyon eğrilerinin kıyaslanması	18
Şekil 4.3 1 mM APBA çözeltisi kullanılarak farklı çevrim sayıları ile modifiye edilmiş elektrotların 5 mM Fe ^{2+/3+} içeren 0.1 M KCl içerisindeki elektrokimyasal davranışları: modifiye edilmemiş PGE (a), modifiye edilmiş PGE’lar (b) 5 çevrim, (c) 10 çevrim, (d) 20 çevrim.....	19
Şekil 4.4 1 mM APBA çözeltisi kullanılarak sabit gerilimde elektroliz yöntemiyle PGE’te farklı sürelerdeki elektropolimerizasyon eğrileri	20
Şekil 4.5 1 mM APBA çözeltisi kullanılarak sabit gerilimde elektroliz yöntemiyle PGE’te 60s ve 360s sürelerindeki elektropolimerizasyon eğrilerinin kıyaslanması	20
Şekil 4.6 1 mM APBA çözeltisi kullanılarak farklı sürelerde modifiye edilmiş elektrotların 5 mM Fe ^{2+/3+} içeren 0.1 M KCl içerisindeki elektrokimyasal davranışları: modifiye edilmemiş PGE (a), modifiye edilmiş PGE’lar (b) 60 s, (c) 180 s, (d) 360 s	21
Şekil 4.7 5 mM APBA çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri ile PGE’te farklı çevrim sayılarındaki elektropolimerizasyon eğrileri.....	22
Şekil 4.8 5 mM APBA çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri ile PGE’te 5 çevrim ve 20 çevrim sayısında elektropolimerizasyon eğrilerinin kıyaslanması.....	22
Şekil 4.9 5 mM APBA çözeltisi kullanılarak farklı çevrim sayıları ile modifiye edilmiş elektrotların 5 mM Fe ^{2+/3+} içeren 0.1 M KCl içerisindeki elektrokimyasal davranışları: modifiye edilmemiş PGE (a), modifiye edilmiş PGE’lar (b) 5 çevrim, (c) 10 çevrim, (d) 20 çevrim.....	23
Şekil 4.10 5 mM APBA çözeltisi kullanılarak sabit gerilimde elektroliz yöntemiyle PGE’te farklı sürelerdeki elektropolimerizasyon eğrileri	24
Şekil 4.11 5 mM APBA çözeltisi kullanılarak sabit gerilimde elektroliz yöntemiyle PGE’te 60 s ve 360 s sürelerindeki elektropolimerizasyon eğrilerinin kıyaslanması	24
Şekil 4.12 5 mM APBA çözeltisi kullanılarak farklı sürelerde modifiye edilmiş elektrotların 5 mM Fe ^{2+/3+} içeren 0.1 M KCl içerisindeki elektrokimyasal	

	davranışları: modifiye edilmemiş PGE (a), modifiye edilmiş PGE'lar (b) 60 s, (c) 180 s, (d) 360 s	25
Şekil 4.13	10 mM APBA çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri ile PGE'ta farklı çevrim sayılarındaki elektropolimerizasyon eğrileri	26
Şekil 4.14	10 mM APBA çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri ile PGE'ta 5 çevrim ve 20 çevrim sayısında elektropolimerizasyon eğrilerinin kıyaslanması	26
Şekil 4.15	10 mM APBA çözeltisi kullanılarak farklı çevrim sayıları ile modifiye edilmiş elektrotların 5 mM Fe ^{2+/3+} içeren 0.1 M KCl içerisindeki elektrokimyasal davranışları: modifiye edilmemiş PGE (a), modifiye edilmiş PGE'lar (b) 5 çevrim, (c) 10 çevrim, (d) 20 çevrim.....	27
Şekil 4.16	10 mM APBA çözeltisi kullanılarak sabit gerilimde elektroliz yöntemiyle PGE'ta farklı sürelerdeki elektropolimerizasyon eğrileri	28
Şekil 4.17	10 mM APBA çözeltisi kullanılarak sabit gerilimde elektroliz yöntemiyle PGE'ta 60 s ve 360 s sürelerindeki elektropolimerizasyon eğrilerinin kıyaslanması	28
Şekil 4.18	10 mM APBA çözeltisi kullanılarak farklı sürelerde modifiye edilmiş elektrotların 5 mM Fe ^{2+/3+} içeren 0.1 M KCl içerisindeki elektrokimyasal davranışları: modifiye edilmemiş PGE (a), modifiye edilmiş PGE'lar (b) 60 s, (c) 180 s, (d) 360 s	29
Şekil 4.19	20 mM APBA çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri ile PGE'ta farklı çevrim sayılarındaki elektropolimerizasyon eğrileri	30
Şekil 4.20	20 mM APBA çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri ile PGE'ta 5 çevrim ve 20 çevrim sayısında elektropolimerizasyon eğrilerinin kıyaslanması	31
Şekil 4.21	20 mM APBA çözeltisi kullanılarak farklı çevrim sayıları ile modifiye edilmiş elektrotların 5 mM Fe ^{2+/3+} içeren 0.1 M KCl içerisindeki elektrokimyasal davranışları: modifiye edilmemiş PGE (a), modifiye edilmiş PGE'lar (b) 5 çevrim, (c) 10 çevrim, (d) 20 çevrim.....	32
Şekil 4.22	20 mM APBA çözeltisi kullanılarak sabit gerilimde elektroliz yöntemiyle PGE'ta farklı sürelerdeki elektropolimerizasyon eğrileri	33
Şekil 4.23	20 mM APBA çözeltisi kullanılarak sabit gerilimde elektroliz yöntemiyle PGE'ta 60 s ve 360 s sürelerindeki elektropolimerizasyon eğrilerinin kıyaslanması	33
Şekil 4.24	20 mM APBA çözeltisi kullanılarak farklı sürelerde modifiye edilmiş elektrotların 5 mM Fe ^{2+/3+} içeren 0.1 M KCl içerisindeki elektrokimyasal davranışları: modifiye edilmemiş PGE (a), modifiye edilmiş PGE'lar (b) 60 s, (c) 180 s, (d) 360 s	34
Şekil 4.25	40 mM APBA çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri ile PGE'ta farklı çevrim sayılarındaki elektropolimerizasyon eğrileri	35
Şekil 4.26	40 mM APBA çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri ile PGE'ta 5 çevrim ve 20 çevrim sayısında elektropolimerizasyon eğrilerinin kıyaslanması	35
Şekil 4.27	40 mM APBA çözeltisi kullanılarak farklı çevrim sayıları ile modifiye edilmiş elektrotların 5 mM Fe ^{2+/3+} içeren 0.1 M KCl içerisindeki elektrokimyasal davranışları: modifiye edilmemiş PGE (a), modifiye edilmiş PGE'lar (b) 5 çevrim, (c) 10 çevrim, (d) 20 çevrim.....	36

- Şekil 4.28** 40 mM APBA çözeltisi kullanılarak sabit gerilimde elektroliz yöntemiyle PGE’te farklı sürelerdeki elektropolimerizasyon eğrileri 37
- Şekil 4.29** 40 mM APBA çözeltisi kullanılarak sabit gerilimde elektroliz yöntemiyle PGE’te 60 s ve 360 s sürelerindeki elektropolimerizasyon eğrilerinin kıyaslanması 37
- Şekil 4.30** 40 mM APBA çözeltisi kullanılarak farklı sürelerde modifiye edilmiş elektrotların 5 mM Fe^{2+/3+} içeren 0.1 M KCl içerisindeki elektrokimyasal davranışları: modifiye edilmemiş PGE (a), modifiye edilmiş PGE’lar (b) 60s, (c) 180s, (d) 360s 38
- Şekil 4.31** 60 mM APBA çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri ile PGE’te farklı çevrim sayılarındaki elektropolimerizasyon eğrileri 39
- Şekil 4.32** 60 mM APBA çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri ile PGE’te 5 çevrim ve 20 çevrim sayısında elektropolimerizasyon eğrilerinin kıyaslanması 39
- Şekil 4.33** 60 mM APBA çözeltisi kullanılarak farklı çevrim sayıları ile modifiye edilmiş elektrotların 5 mM Fe^{2+/3+} içeren 0.1 M KCl içerisindeki elektrokimyasal davranışları: modifiye edilmemiş PGE (a), modifiye edilmiş PGE’lar (b) 5 çevrim, (c) 10 çevrim, (d) 20 çevrim 40
- Şekil 4.34** 60 mM APBA çözeltisi kullanılarak sabit gerilimde elektroliz yöntemiyle PGE’te farklı sürelerdeki elektropolimerizasyon eğrileri 41
- Şekil 4.35** 60 mM APBA çözeltisi kullanılarak sabit gerilimde elektroliz yöntemiyle PGE’te 60s ve 360s sürelerindeki elektropolimerizasyon eğrilerinin kıyaslanması 41
- Şekil 4.36** 60 mM APBA çözeltisi kullanılarak farklı sürelerde modifiye edilmiş elektrotların 5 mM Fe^{2+/3+} içeren 0.1 M KCl içerisindeki elektrokimyasal davranışları: modifiye edilmemiş PGE (a), modifiye edilmiş PGE’lar (b) 60 s, (c) 180 s, (d) 360 s 42
- Şekil 4.37** 80 mM APBA çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri ile PGE’te farklı çevrim sayılarındaki elektropolimerizasyon eğrileri 43
- Şekil 4.38** 80 mM APBA çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri ile PGE’te 5 çevrim ve 20 çevrim sayısında elektropolimerizasyon eğrilerinin kıyaslanması 43
- Şekil 4.39** 80 mM APBA çözeltisi kullanılarak farklı çevrim sayıları ile modifiye edilmiş elektrotların 5 mM Fe^{2+/3+} içeren 0.1 M KCl içerisindeki elektrokimyasal davranışları: modifiye edilmemiş PGE (a), modifiye edilmiş PGE’lar (b) 5 çevrim, (c) 10 çevrim, (d) 20 çevrim 44
- Şekil 4.40** 80 mM APBA çözeltisi kullanılarak sabit gerilimde elektroliz yöntemiyle PGE’te farklı sürelerdeki elektropolimerizasyon eğrileri 45
- Şekil 4.41** 80 mM APBA çözeltisi kullanılarak sabit gerilimde elektroliz yöntemiyle PGE’te 60 s ve 360 s sürelerindeki elektropolimerizasyon eğrilerinin kıyaslanması 45
- Şekil 4.42** 80 mM APBA çözeltisi kullanılarak farklı sürelerde modifiye edilmiş elektrotların 5 mM Fe^{2+/3+} içeren 0.1 M KCl içerisindeki elektrokimyasal davranışları: modifiye edilmemiş PGE (a), modifiye edilmiş PGE’lar (b) 60 s, (c) 180 s, (d) 360 s 46
- Şekil 4.43** 40 mM APBA çözeltisi içerisinde farklı miktarlarda GN ilavesiyle sabit gerilimde elektroliz yöntemi ile elde edilen elektropolimerizasyon eğrileri 47

Şekil 4.44	A) 40 mM APBA çözeltisi içerisinde 0.5 mg mL ⁻¹ GN ilavesiyle (a), GN ilave edilmemiş (b), B) farklı miktarlarda GN ilavesiyle dönüşümlü voltametri yöntemi ile elde edilen elektropolimerizasyon eğrilerinin kıyaslanması.....	48
Şekil 4.45	40 mM APBA çözeltisi ve farklı derişimlerde grafen çözeltisi kullanılarak modifiye edilmiş PGE'un 5 mM Fe ^{2+/3+} içeren 0.1 M KCl içerisindeki elektrokimyasal davranışlarının kıyaslanması	49
Şekil 4.46	Elektrokimyasal empedans spektrumları a) modifiye edilmemiş elektrot, b) PAPBA modifiye elektrot, c) PAPBA/GN modifiye elektrot	50
Şekil 4.47	Taramalı elektron mikroskobu görüntüleri, düşük çözünürlükte (50 µm): a) modifiye edilmemiş elektrot, b) PAPBA modifiye elektrot, c) PAPBA/GN modifiye elektrot, yüksek çözünürlükte (10 µm): d) modifiye edilmemiş elektrot, e) PAPBA modifiye elektrot, f) PAPBA/GN modifiye elektrot	51
Şekil 4.48	EDX analiz sonuçları: A) modifiye edilmemiş elektrot	52
Şekil 4.49	EDX analiz sonuçları: B) PAPBA modifiye elektrot	53
Şekil 4.50	EDX analiz sonuçları: C) PAPBA/GN modifiye elektrot.....	53
Şekil 4.51	40 mM APBA+3.0 mg mL ⁻¹ GN çözeltisiyle modifiye edilmiş PGE'un (a) ve modifiye edilmemiş PGE'un (b) fosfat tamponu ile hazırlanan 1 mM Parasetamol içerisindeki dönüşümlü voltametik davranışları.....	54
Şekil 4.52	40 mM APBA+3.0 mg mL ⁻¹ GN çözeltisiyle modifiye edilmiş PGE'un (a) ve modifiye edilmemiş PGE'un (b) fosfat tamponu ile hazırlanan 1 mM Parasetamol içerisindeki diferansiyel puls voltamogramı	55
Şekil 4.53	40 mM APBA+3.0 mg mL ⁻¹ GN çözeltisiyle modifiye edilmiş PGE'ların farklı tampon çözeltilerdeki elektrokimyasal davranışları a) pH:5.0, b) pH:7.4 c) pH:9.0.....	55
Şekil 4.54	A) Fosfat tamponu (pH 7.4) ile hazırlanan farklı derişimdeki parasetamol çözeltisi içerisinde modifiye elektrotla alınan diferansiyel puls voltamogramları: b) 0.15 µM, c) 0.3 µM, d) 0.5 µM, e) 1 µM, f) 3 µM, g) 5 µM, h) 10 µM, i) 20 µM, j) 40 µM, k) 60 µM, l) 80 µM, m) 100 µM, n) 250 µM, o) 500 µM, p) 1 mM, B) Kalibrasyon doğrusu (n=3)	56
Şekil 4.55	Parasetamol ve Dopamin içeren ve fosfat tamponunda (pH 7.4) hazırlanan çözeltide girişim çalışmaları: a) modifiye edilmemiş elektrot, b) modifiye elektrot.....	57

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 4.1	1 mM APBA çözeltisi kullanılarak farklı çevrim sayıları ile modifiye edilmiş elektrotlara ait tersinirlik ve akım çizelgesi.....	20
Çizelge 4.2	1 mM APBA çözeltisi kullanılarak farklı sürelerde modifiye edilmiş elektrotlara ait tersinirlik ve akım çizelgesi	21
Çizelge 4.3	5 mM APBA çözeltisi kullanılarak farklı çevrim sayıları ile modifiye edilmiş elektrotlara ait tersinirlik ve akım çizelgesi.....	23
Çizelge 4.4	5 mM APBA çözeltisi kullanılarak farklı sürelerde modifiye edilmiş elektrotlara ait tersinirlik ve akım çizelgesi	25
Çizelge 4.5	10 mM APBA çözeltisi kullanılarak farklı çevrim sayıları ile modifiye edilmiş elektrotlara ait tersinirlik ve akım çizelgesi.....	27
Çizelge 4.6	10 mM APBA çözeltisi kullanılarak farklı sürelerde modifiye edilmiş elektrotlara ait tersinirlik ve akım çizelgesi	30
Çizelge 4.7	20 mM APBA çözeltisi kullanılarak farklı çevrim sayıları ile modifiye edilmiş elektrotlara ait tersinirlik ve akım çizelgesi.....	32
Çizelge 4.8	20 mM APBA çözeltisi kullanılarak farklı sürelerde modifiye edilmiş elektrotlara ait tersinirlik ve akım çizelgesi	34
Çizelge 4.9	40 mM APBA çözeltisi kullanılarak farklı çevrim sayıları ile modifiye edilmiş elektrotlara ait tersinirlik ve akım çizelgesi.....	36
Çizelge 4.10	40 mM APBA çözeltisi kullanılarak farklı sürelerde modifiye edilmiş elektrotlara ait tersinirlik ve akım çizelgesi	38
Çizelge 4.11	60 mM APBA çözeltisi kullanılarak farklı çevrim sayıları ile modifiye edilmiş elektrotlara ait tersinirlik ve akım çizelgesi.....	40
Çizelge 4.12	60 mM APBA çözeltisi kullanılarak farklı sürelerde modifiye edilmiş elektrotlara ait tersinirlik ve akım çizelgesi	42
Çizelge 4.13	80 mM APBA çözeltisi kullanılarak farklı çevrim sayıları ile modifiye edilmiş elektrotlara ait tersinirlik ve akım çizelgesi.....	44
Çizelge 4.14	80 mM APBA çözeltisi kullanılarak farklı sürelerde modifiye edilmiş elektrotlara ait tersinirlik ve akım çizelgesi	46
Çizelge 4.15	40 mM APBA çözeltisi ve farklı derişimlerde grafen kullanılarak modifiye edilmiş elektrotlara ait tersinirlik ve akım çizelgesi	49

SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ

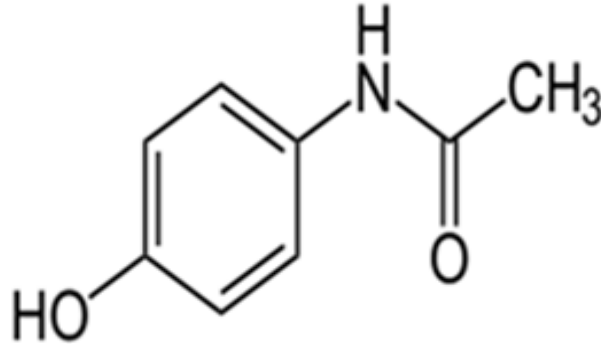
APBA	:	3-aminofenilboronik asit
CV	:	Dönüşümlü Voltametri
DPV	:	Diferansiyel Puls Voltametri
EIS	:	Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
GN	:	Grafen
PAPBA	:	Poli(3-aminofenilboronik asit)
PGE	:	Kalem Grafit Elektrot
PS	:	Parasetamol
SEM	:	Taramalı Elektron Mikroskopisi

1. GİRİŞ

Canlı sağlığının korunması ve iyileştirilmesi anlamında ilaç çalışmaları oldukça önem arz etmektedir. Yeni ilaçların keşfi ve mevcut ilaçların doz miktar ve etkinlik çalışmaları için yapılan çalışmalar hem bilimsel açıdan hem de araştırma-geliştirme faaliyetleri açısından büyük etkiye sahiptir. Özellikle farmasötik preparatlar veya fizyolojik ortamlarda yapılan ilaç miktar tayin çalışmaları nanoteknoloji gibi alanlardaki gelişmelerle birlikte kayda değer bir mesafe kaydetmiştir. İlaç miktar tayinleri Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC), Kapiler Elektroforez veya Spektrofotometrik yöntemlerle yapılabilmektedir. Bu yöntemlerin çoğu örnek hazırlama aşamaları içeren, vakit alıcı ve maaliyeti yüksek yöntemlerdir. Analitik yöntemler arasında pratikliği, kolaylığı, çoğu zaman n örnek hazırlama işlemlerine gereksinim duymaması gibi avantajlarından dolayı “Elektroanalitik Yöntemler” ilgi çekmektedir (Skoog ve ark., 1998; Wang, 2005).

Elektrokimya, elektrik enerjisi üreten veya tüketen redoks (indirgenme-yükseltgenme) reaksiyonlarıyla ilgilenen bilim dalıdır. Kimya ile elektrik arasındaki ilişki; akım, yk, potansiyel ve elektrik miktarlarının kimyasal parametrelerle olan ilişkileri şeklinde açıklanabilir. Bu ikili ilişki sayesinde farklı elektrot materyallerinin hazırlanması ile elektrokimyasal analiz sistemlerinin geliştirilmesi oldukça yaygın bir konu olmuştur. Elektrot materyallerinin farklı modifikasyonları ile hazırlanan modifiye elektrotlar farklı analitlerin tayininde sıklıkla kullanılırlar. Bu farklı modifikasyonlardan biri de elektrot yüzeylerinin elektroaktif polimerler ile modifikasyonudur. Elektroaktif polimerler ile kaplı elektrotlar farklı maddelerin (analitlerin) tayininde kullanılabilirler. Bu polimerler ile kaplı yüzeyler çıplak elektrotlara göre daha seçici, hassas ve duyarlı elektrokimyasal cevaplar verir. Analit miktarına karşı elektrokimyasal sistemde oluşan cevabın elektriksel sinyale dönüştürüldüğü bu sistemlere ise genel olarak bir “Elektrokimyasal Sensör” denilmektedir. Bir kimyasal sensör, analit derişimine bağlı olarak farklı kimyasal değişiklikleri elektriksel sinyal olarak okuyan cihazdır. Kimyasal sensörlerin birçok alanda uygulaması bulunmaktadır. Bu alanlar arasında tıp, eczacılık, biyokimya, savunma sanayi, tekstil, tarım, gıda ve evre analizleri başta gelmektedir (Matzeu ve ark., 2015; Bandodkar ve ark., 2016). Bu bağlamda, elektrokimyasal sensörler de farklı elektrokimyasal ölçüm teknikleri kullanarak analit miktarı ile doğru orantılı

olarak değişen sinyallerden faydalanarak analit miktarı hakkında bize bilgiler verir (Ma ve ark., 1992; Piletsky ve Turner, 2002; Liu ve Lin, 2005). Amperometrik, voltametrik, impedimetrik, potansiyometrik veya iletkenlik temelli elektrokimyasal sensör çalışmaları olduğu gibi bu yöntemlerin birlikte kullanıldığı sensör çalışmaları da mevcuttur (Kuralay ve Erdem, 2015). Elektrokimyasal çalışma ünitelerinin diğer analiz yapan cihazlara (kromatografi cihazları, spektrofotometreler vb.) göre çok daha ekonomik oluşu da bu durumu desteklemektedir. Ayrıca bu cihazlar boyut olarak da küçük oluşları ve yeni portatif elektrokimyasal ünitelerin tasarımı ile de avantajlarını ortaya koymaktadırlar. Bu yöntemler, klasik ve zaman alıcı analiz yöntemlerine alternatif olarak uzun yıllardır yüksek hassasiyet, duyarlık ve doğrulukla kullanılmaktadır. Ayrıca, çoğu zaman karışık matriks ve doğal örnek ortamında tayini yapılacak maddenin seçimli tayinine olanak sunması nedeniyle elektrokimyasal yöntemler oldukça rağbet görmektedirler (Wang, 2005; Kuralay ve ark., 2009).



Şekil 1.1 Parasetamolün kimyasal yapısı

Bu tez çalışmasında, poli(3-aminofenilboronik asit) (PAPBA) monomeri olan 3-aminofenilboronik asit (APBA)'ten üstün özelliklere sahip bir nanomalzeme olan grafen ile katkılanarak sulu çözelti ortamında ekonomik bir elektrot materyali olan kalem grafit elektrotlar (PGEler) üzerinde elektrokimyasal olarak sentezlenmiştir. Oluşturulan bu nanokompozit modifiye elektrotlar parasetamolün elektrokimyasal tayininde kullanılmıştır. Parasetamol (asetaminofen) bir ateş düşürücü ve ağrı kesici ilaçtır. Parasetamol yapısı Şekil 1.1'de gösterilmektedir. Gastrointestinal sistemde yan etkisinin hemen hemen olmaması, güvenilirliği ve gebelerde kullanılabilmesi parasetamolün her zaman ön planda olan bir analjezik olmasını sağlamıştır.

Çalışmada kullanılan elektrot çağımızın nanomalzemelerinden biri olan grafen ile katkılanmış poli(3-aminofenilboronik asit) modifiye atılabilir kalem grafit elektrottur. Boronik asit temelli grafen katkılı elektrotlar tek basamakta ayrı ayrı basamaklar içermeden iki farklı elektrokimyasal yöntemle hazırlanmıştır. Kullanılan yöntemler dönüşümlü voltametri (CV) ve sabit potansiyelde elektrolizdir. Farklı çevrim sayıları ve farklı elektroliz süreleri kullanılarak oluşturulan elektrotların elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Optimum polimerizasyon koşullarında hazırlanan elektrotların elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile karakterizasyonu yapılmıştır. EIS yöntemi ile polimerik ağa giren grafenin iletkenliğe olan katkısı incelenmiştir. SEM ile de grafenin morfolojik yapıyı nasıl değiştirdiği ve yapıdaki dağılımı hakkında bilgiye ulaşılmıştır. Ayrıca enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) ile de elementel dağılım incelenmiştir. Sonrasında hazırlanan nanokompozit modifiye elektrotlardan en iyi elektrokimyasal cevabı veren elektrot seçilerek, diferansiyel puls voltametri yöntemi (DPV) ile parasetamolün elektrokimyasal tayini gerçekleştirilmiştir. Fizyolojik ortamlarda bu ilaç ile girişim yapabilecek önemli bir tür olan dopamine varlığında da parasetamol tayini yapılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Elektrokimya

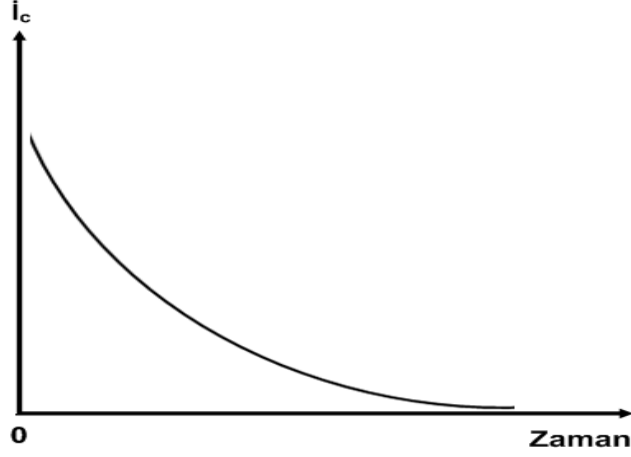
Kimyanın alt bilim dalı olan elektrokimya, elektronik bir iletken (metal, grafit, veya yarı iletken) ile iyonik bir iletken (elektrolit) arayüzeyinde gerçekleşen indirgenme-yükseltgenme reaksiyonlarını incelemektedir. Kimya ile elektrik arasındaki ilişki; akım, yük, gerilim ve elektrik miktarlarının kimyasal parametrelerle olan ilişkileri şeklinde açıklanabilir ve bu ikili ilişki sayesinde farklı elektrot materyallerinin hazırlanması ile elektrokimyasal analiz sistemlerinin geliştirilmesi oldukça önemli bir konu olmuştur (Kalcher, 1995; Skoog ve ark., 1998). 1922 yılında Jaroslav Heyrovsky polarografiyi keşfederek şimdiki elektroanalitik kimyanın temeli olan elektrokimyasal çalışmaları başlatmıştır. Elektrokimyasal çalışmalar, elektrokimyasal hücre adı verilen bir düzenekte yürütülür.

Elektrokimyasal hücre, incelenen maddeyi içeren bir çözelti, maddenin kimyasal dönüşüme uğradığı elektrotlar ve bu elektrotları birbirine bağlayan dış bir devreden oluşur. Katot adı verilen elektrotta hücrede bulunan iyon veya molekül halindeki madde elektron alarak indirgenir. Bu indirgenme tepkimesine karşı bir de yükseltgenme tepkimesi vardır. Bu yükseltgenme tepkimesi sırasında iyon veya molekül halindeki madde ya da elektrot malzemesinin kendisi anot adı verilen ikinci elektrotta elektron salar. Böylece elektrotlarda tepkimeye giren her bir tür, dış devrede belli sayıda elektronun iletilmesine neden olur. Elektrik yükünün akışı nedeniyle elektrik akımı oluşur. Elektrotları birbirine bağlayan devredeki metalik kısımlarda elektrik yükü elektronlar tarafından taşınır (Yıldız ve ark., 1997; Skoog ve ark., 1998).

2.1.1 Sabit Potansiyelde Elektroliz

Sabit potansiyelde elektroliz yönteminde elektrot potansiyeli sabit tutularak reaksiyon gerçekleştirilmektedir. Nernst eşitliğine göre, elektroaktif maddelerin konsantrasyonları zamanla değişeceğinden, çalışma elektrodunun potansiyeli elektrokimyasal çalışma ünitesinin kullanımıyla daima sabit tutulmaktadır. Sabit potansiyelde elektroliz yöntemi sayesinde devreden geçen yükün de kontrol edilmesiyle, elektroaktif türler yüzeyde istenilen kalınlıkta elektrokimyasal olarak biriktirilmektedir. Potansiyel kontrollü elektroliz karşıt, referans ve çalışma elektrotlarını içeren üçlü elektrot sistemlerinde uygulanmaktadır. Sabit potansiyelde

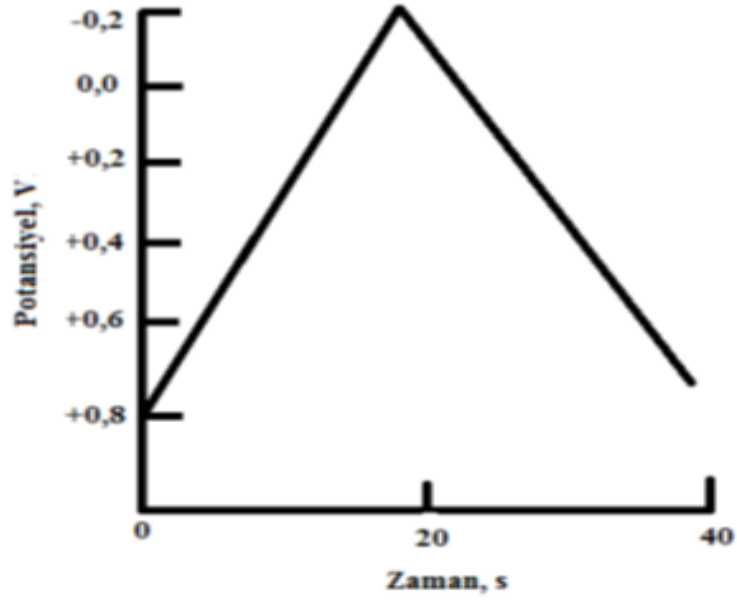
elektroliz yönteminde çalışma elektrodunun potansiyeli, referans elektroda göre ölçülmektedir. Çalışma ve karşıt elektrodun etkilediği potansiyel, referans elektroda göre katot ya da anot için istenilen potansiyeli verecek şekilde ayarlanabilmektedir. Elektroliz işlemi sırasında, elektroliz işlemi ilerledikçe ölçülen akım azalır. Akımın sifira yaklaşması elektrolizin tamamlandığının göstergesidir. Bu yöntemle ait akım-zaman grafiği Şekil 2.1’de gösterilmiştir.



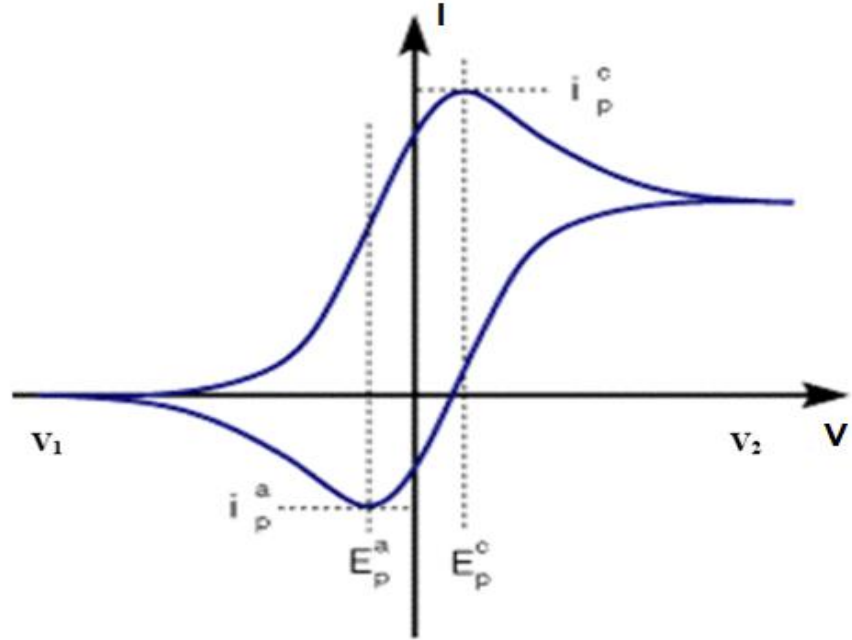
Şekil 2.1 Sabit potansiyelde akım-zaman ilişkisi

2.1.2 Dönüşümlü Voltametri (CV)

Dönüşümlü voltametri (CV), elektrokimyasal yöntemler arasında en çok tercih edilen yöntemlerden biridir ve farklı amaçlarla kullanılabilir. Dönüşümlü voltametri yöntemi, karşılaştırma elektroduna göre çalışma elektrodunun potansiyelinin belirli bir potansiyel programına uyacak şekilde değiştirilmesiyle uygulanan yöntemdir. Başlangıç potansiyeli E_1 değerinden başlar. Zamanla doğrusal olarak değişen ileri yöndeki potansiyel değerine (E_2) ulaştıktan sonra tarama yönü ters çevrilir. Yeniden E_1 başlangıç değerine ulaşıldığında potansiyel programı tamamlanır. İleriki yöndeki potansiyel taraması sırasında çalışma ve karşıt elektrotlar arasında geçen akım kaydedilirse pik şeklinde bir akım-potansiyel eğrisi elde edilir. Bu pik çözeltideki elektroaktif maddenin yükseltgenmesine (ya da indirgenmesine) karşıdır. Potansiyel tarama yönü ters çevrildiğinde yükseltgenmiş elektroaktif türün yeniden indirgenmesine (ya da yükseltgenmesine) karşı gelen bir geri pik gözlenir. Potansiyel programı art arda uygulandığında ise birçok döngülü dönüşümlü voltamogram elde edilir. Zamana bağlı potansiyel taraması Şekil 2.2’de, tek bir döngüye ait dönüşümlü voltamogram örneği ise Şekil 2.3’de gösterilmektedir.



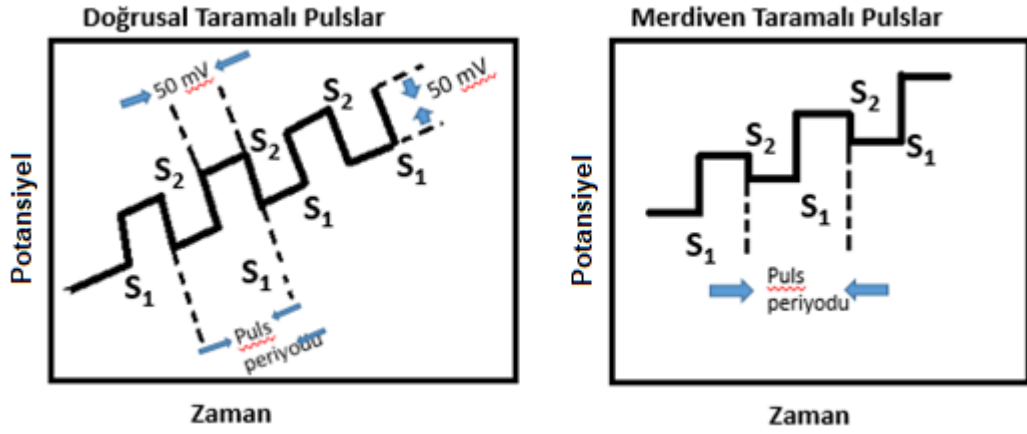
Şekil 2.2 Dönüşümlü voltametri uyarma eğrisi (Skoog ve ark., 1998)



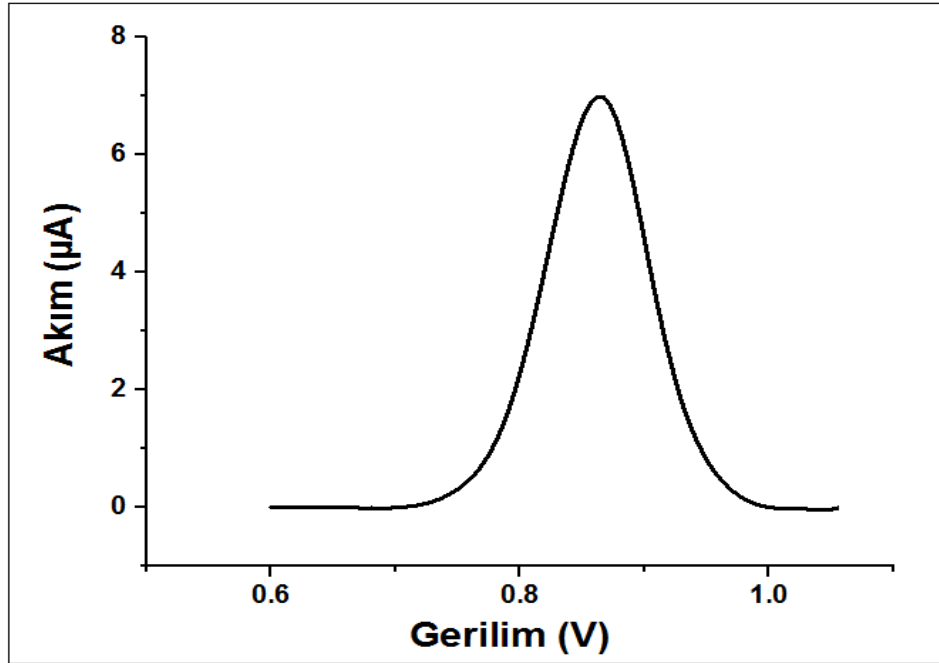
Şekil 2.3 Dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak elde edilen voltamogram (Skoog ve ark., 1998)

2.1.3 Diferansiyel Puls Voltametri (DPV)

Diferansiyel puls voltametri (DPV), eser miktarda maddelerin belirli genlik ve sürelerde uygulanan pulslar ile tayininin yapılmasını sağlayan bir elektroanalitik yöntemdir. Bu yöntemde kapasitif akımın düşük, faradayik akımın yüksek değerlerde olmasıyla iki akım arasındaki duyarlılık ve oranın artması tayin sınırının düşmesine olanak sağlamaktadır. Diferansiyel puls voltametri için uyarma sinyalleri Şekil 2.4’de tipik bir diferansiyel puls voltamogramı ise Şekil 2.5’de gösterilmektedir.



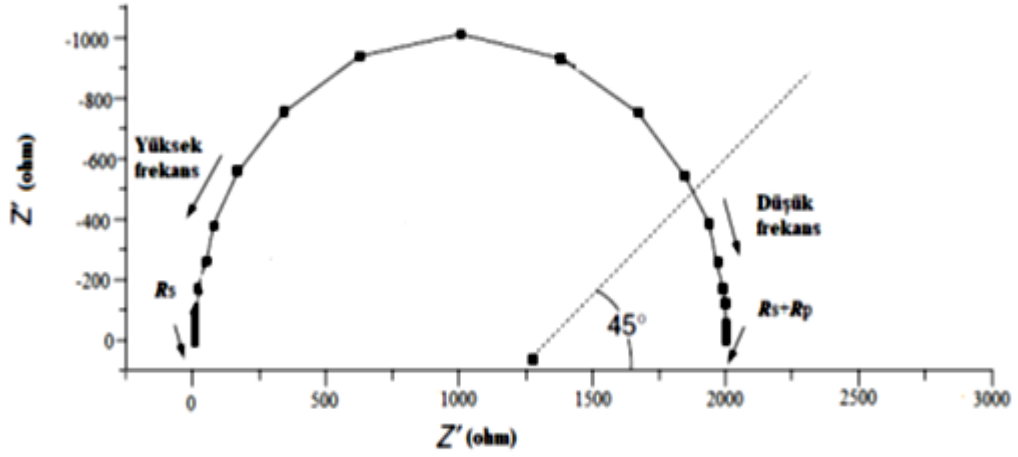
Şekil 2.4 Diferansiyel puls voltametri için uyarma sinyalleri



Şekil 2.5 Diferansiyel puls voltamogramı örneği

2.1.4 Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)

Bir devrenin elektrik akımının akışına direnme yeteneğinin ölçüsüne empedans denir ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) belirli frekans aralıkları kullanılarak direncin ölçümüne dayanır (Mansfeld, 1995). Elektrokimyasal empedans spektroskopisi, elektrokimyasal hücrelerin mekanik ve kinetik özellikleri hakkında bilgi verir. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi diğer elektrokimyasal tekniklerden farklıdır ve zaman sabitleriyle ilişkili olarak elektrot-çözelti arayüzeyi hakkında bilgi edinmeyi amaçlar. Empedans ölçümleri, korozyon çalışmalarında, sensörlerde ve iletken polimer karakterizasyonu gibi alanlarda kullanılmaktadır.



Şekil 2.6 Tipik bir Nyquist eğrisi (Wang ve ark., 2006).

2.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), yüksek enerjili elektron demeti ile numune yüzeyini tarayarak görüntü elde eden ve maddenin yüzeyi hakkında bilgi veren elektron mikroskopi yöntemidir. Elektronlar numunedeki atomlarla etkileşerek numune yüzeyinin topografisi hakkında bilgiler içeren sinyaller üretirler. Elektron demeti hücresel tarama sistemi ile yüzeyi tarar. Yüksek enerjili elektron demetinin konumu, algılanan sinyalle eşleştirilerek görüntü oluşturulur. Standart bir SEM cihazı yüksek vakumda kuru ve iletken yüzeyleri taramak için uygundur ve 1 nanometre (nm)'den daha yüksek çözünürlüğe ulaşabilmektedir. Taramalı elektron mikroskobunda görüntü yüksek enerjili elektron demetinin uyardığı atomlar tarafından yayılan ikincil elektronlardan yararlanılarak oluşturulur. Numune yüzeyi hakkında bilgi veren düşük enerjili Auger elektronları yüksek enerjili demet

elektronlarının örnek atomlarının dış yörünge elektronları ile elastik olmayan girişimi sonucunda oluşmaktadır. Yörünge elektronları ile olan girişimler sonucunda yörüngelerinden atılan veya enerjisi azalan demet elektronları numune yüzeyine doğru hareket ederek yüzeyde toplanırlar. Bu elektronlar “ikincil elektron” olarak adlandırılır. İkincil elektronlar numune odasında bulunan sintilatörde toplanarak ikincil elektron görüntüsü sinyaline çevrilir. İkincil elektronlar, örnek yüzeyinin 10 nm veya daha düşük derinliğinden geldiği için örneğin yüksek çözünürlüğe sahip topografik görüntüsünün elde edilmesinde kullanılır (Vernon-Parry, 2000; Karakaya, 2013).

2.3 İletken Polimerler

İletken polimerler, polimer omurgası boyunca konjuge çift bağlar içeren iyi iletkenlik özelliğine sahip olan polimerlerdir. Metaller ve yarı iletkenler arasında iletkenlik gösterirler ve π -elektron iskeletine sahiptirler. İletken polimerlerin elektronik özelliklerinden π -elektron iskeleti sorumludur. İletken polimerlerin π -elektron iskeleti, ardışık olarak polimer zinciri boyunca sürekli bir çift bağ olan konjuge π -elektron sistemi olarak düzenlenmiştir. Bu polimerler, hafiflikleri, işlenebilir olmaları, korozyona karşı dirençleri ve redoks özellikleri nedeniyle (biyo)sensör, elektronik devre, iyon seçici membran ve pil teknolojisi gibi alanlarda oldukça ilgi görmektedirler (Gerard ve ark., 2002; Nambiar ve ark., 2011; Kuralay ve ark., 2016). Karbon nanotüpler, grafen ve nanopartiküller gibi nanomalzemelerle bir araya getirilen iletken polimerler nanokompozit yapılar oluştururlar ve bu yapılar son yıllarda ilgi çeken önemli araştırma konularından olmuştur (Luo ve ark., 2006; Xia ve ark., 2010). Nanokompozitler üstün kimyasal, mekanik, termal ve optik özelliklere sahip yapılardır. Bu da rahatlıkla klinik, farmasötik, gıda, çevre ve enerji depolama gibi farklı alanlarda kullanımını sağlamaktadır.

2.3.1 Poli(3-aminofenilboronik asit)

Boronik asitlerin diol içeren bileşiklerle güçlü etkileşime girmeleri ve Lewis asiti oluşları özellikle biyolojik uygulamalarda sıklıkla kullanılmasına olanak sağlamaktadır. Boronik asitler doğada bulunmazlar. Boranların ikincil oksidasyon ürünü olan boronik asitler, ilk oksidasyon ürünü olan boronik asitten daha karardır ve oligomerik anhidritleri olan ve altı üyeli halkadan oluşan boroksinler ile karışım halinde bulunurlar (Halo ve ark., 2009; Aytaç ve ark., 2011). Boronik asitler ile

özellikle diol yapılarının kompleks oluşturmasını ayrıntılı olarak Springsteen ve arkadaşları yaptıkları çalışmalar ile incelemişlerdir ve boronik asit bazlı sensörlerin tasarımının büyük bir öneme sahip olduğunu açıklamışlardır (Springsteen ve ark., 2002). 3-aminofenilboronik asit monomeri kullanılarak elde edilen poli(3-aminofenilboronik asit) polimeri iyi elektriksel özelliklere ve geniş elektrokimyasal yüzey alanına sahip olması nedeniyle elektrokimyasal çalışmalarda oldukça kullanılan bir polimer olmuştur (Yagi ve ark., 2005; Wannapob ve ark., 2010).

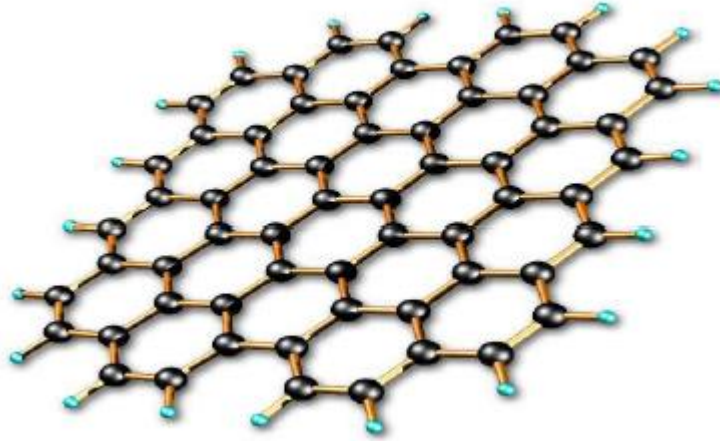
2.4 Nanoteknoloji ve Nanomalzemeler

Nanoteknoloji terimi maddenin atomik, moleküler ve supramoleküler gibi en küçük boyutlarını ifade etmek ve maddeyi atomik boyut seviyesinde kontrol etmek amacı ile kullanılmaktadır. Nanometre (nm), metrenin milyarda biridir ve nanoteknolojinin çalışma alanı genel olarak 1-100 nanometre arasındadır. Günümüzde fizik, kimya, biyoloji, bilgisayar, malzeme bilimi, elektronik ve tıp gibi alanlarda kullanılan ve gelişmekte olan bir teknolojidir. Grafen, karbon nanotüp, nanopartiküller gibi nanomalzemelerin sisteme dahil edilmesiyle özellikle eser miktarda maddelerin tayini mümkün olmaktadır. Nanomalzemeler, üstün fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip ve kararlıdırlar (Wang, 2005).

2.4.1 Grafen

Grafen, Andre Geim ve Konstantin Novoselov tarafından 2004 yılında literatüre kazandırılmıştır. Bu bilim insanları grafeni tek tabaka halinde sentezlemeyi başarmışlar ve beklenenden çok daha değişik elektronik ve fiziksel özelliklere sahip olduğunu ispatlamışlardır. Bilgisayar işlemcilerini bile inanılmaz hızlara çıkarma potansiyeli olan bu madde ile ilgili çalışmaları nedeniyle bu bilim insanları 2010 yılında Nobel Fizik Ödülü'ne layık görülmüşlerdir. Grafen bilinen en dayanıklı malzemelerdendir. Üstün mekanik, termal, optik ve elektriksel özellikleri, şeffaf ve esnek bir malzeme olması nedeniyle oldukça rağbet görmektedir (Zhu ve ark., 2007; Alwarappan ve ark., 2009; Bae ve ark., 2010). Grafen, karbon atomunun sp^2 hibritleşmesi yapan bal peteği örgülü yapısıdır. Karbonun gündelik hayatta çok iyi bilinen allotroplarından biri olan grafitin 1 atom kalınlığında ayrılmış halidir. Isıyı en iyi ileten malzeme olarak bilinen grafen çelikten bile 100 kat daha kuvvetlidir. Bütün bu özelliklerinden dolayı elektronik cihazlarda, süper kapasitörlerde, (biyo)sensörlerde, pillerde, yakıt hücrelerinde, kompozitlerde ve fotonik biliminde

son yıllarda oldukça ilgi görmektedir (Zhou ve ark., 2009; Moon ve ark., 2010; Zhu ve ark., 2011; Erdem ve ark., 2012). Grafen tabakaları, çok iyi elektron taşıma özelliğine sahiptir. Birçok biyomolekülün ve ilacın oksidasyonuna yönelik yüksek elektrokatalitik özellikler gösterir. Bu özelliklerinden dolayı grafen modifiye elektrotlar elektrokimyasal uygulamalar için oldukça sık kullanılmaktadır (Grosan ve ark., 2015).



Şekil 2.7 Grafen yapısı (Du ve ark., 2011)

2.5 Parasetamol

Parasetamol, 1893 yılında ilk defa Von Mering tarafından antipiretik/analjezik olarak tıpta kullanılmıştır. 30 yıldan daha fazla süredir tıbbi tedavide analjezik (ağrı kesici) olarak kullanılmaktadır. Yetişkin ve çocuklarda ağrı ve ateşin düşürülmesinde çok etkili bir tedavi aracıdır. Asetilsalisilik asitten sonra aspirin ve fenasetine alternatif olarak kullanılır ve grip, soğuk algınlığı tedavisinde de kullanılan çoğu ağrı kesicinin temel bileşenidir. Parasetamolün bilinen diğer ismi asetaminofendir. Parasetamol, aspirin ve ibuprofen gibi diğer yaygın ağrı kesicilerden farklı olarak antienflamatuar (enfeksiyon giderici) özellik göstermez. Standart dozlarda oldukça güvenlidir ve mide rahatsızlığına yol açmaz; kanın pıhtılaşması ve böbrekler üzerinde yan etki göstermez. Parasetamolün bağımlılık, alışkanlık ve dinçlik sağlama gibi özelliği yoktur (Bosch ve ark., 2006). Zayıf bir asit olan parasetamol ($pK_a=9.5$) vücut tarafından çabuk metabolize olarak idrar yoluyla vücuttan atılır. Genel olarak parasetamolün zararlı yan etkileri yoktur. Ancak

parasetamole karşı aşırı duyarlılık söz konusu olduğunda ve doz aşımında karaciğer ve böbreklerde zararlı metabolitlerin birikmesine neden olabilmektedir (Goyal ve Singh, 2006). Karaciğer zehirlenmesi, mideye alınmasından sonraki 4 saat içinde plazma seviyesinin $120 \mu\text{g mL}^{-1}$ seviyesine ulaşmasıyla başlar. Akut zarar plazma seviyesinin $200 \mu\text{g mL}^{-1}$ 'ye ulaşmasıyla gerçekleşir (Bosch, 2006). Aşırı doz alımında parasetamol toksik maddelerin birikmesine ve sonrasında karaciğer bozukluğu, pankreas iltihaplanmaları ve deri döküntülerine neden olmaktadır. Parasetamolün indirgenme ürünü olan 4-aminofenol böbrek yetmezliğine neden olmaktadır. Bu yüzden parasetamol seviyesinin doğru bir şekilde kontrol edilmesini sağlamak için volumetrik, spektrofotometrik, florimetrik, kromatografik, polarografik, voltametrik vb. pek çok analitik yöntem kullanılmaktadır (Bosch ve ark., 2006).

2.6 Önceki Çalışmalar

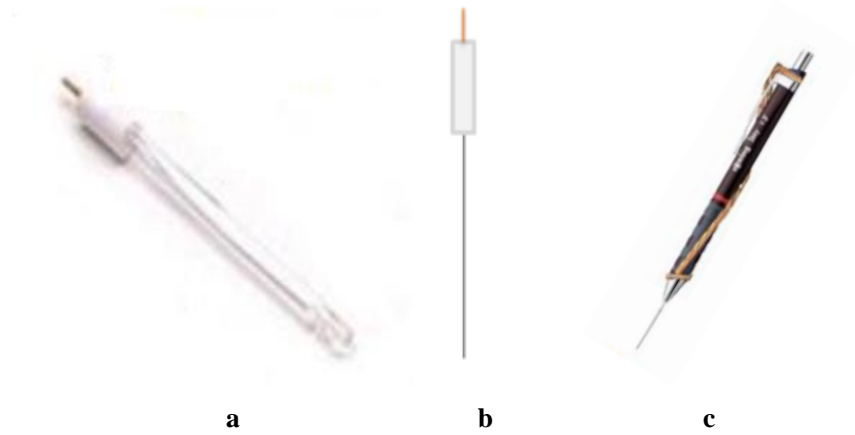
Parasetamol elektroaktif bir maddedir ve parasetamolün elektroanalitik ölçümüne dayalı oldukça fazla çalışma bulunmaktadır. Parasetamolün elektrokimyasal tayinine yönelik çalışmalar incelendiğinde bu çalışmaların çoğunun karbon temelli elektrotların kullanımı ile yapıldığı tespit edilmektedir. Karbon temelli elektrotlar, metal elektrotlara göre daha ucuzdur ve kimyasal olarak inert olmaları, sulu elektrolitlerde kullanılabilmeleri açısından da sensör uygulamalarında oldukça rağbet görmektedirler. Amorf karbon, camsı karbon, karbon siyahı, karbonfiber, toz grafit, pirolitik karbon, boron katkılanmış elmas ve karbon nanotüpler bazı karbon temelli yüzeylerdir (Griese ve ark., 2008). Camsı karbon elektrot gibi yüzeyler ile çalışmanın en büyük dezavantajı elektrot yüzeyinde yükseltgenen türlerin polimerleşerek elektrot yüzeyini kirletmesidir. Elektrot yüzeyinin her analizden önce temizlenmesi gerekir ve bu duruma alternatif ve en iyi çözümlerden biri tek kullanımlık kalem ucu elektrot (kalem grafit elektrot) kullanımınıdır. Literatürde bu ilacın farklı elektrot materyalleri ile elektrokimyasal tayinine yönelik çalışmalar bulunmaktadır. Örneğin, Niedzialkowski ve arkadaşları iki farklı tipte elektrotla; bor katkılı elmas elektrot (BDD) ve bor katkılı karbon nanodüvar elektrot (B:CNW) ile iki farklı yöntemle; dönüşümlü voltametri ve diferansiyel puls voltametrisi kullanarak parasetamolü elektrokimyasal olarak tayin etmişlerdir (Niedzialkowski ve ark., 2019). Çalışmada tayin limitleri bor katkılı

elmas elektrot için 0.430 μM ve bor katkılı karbon nanodüvar elektrot için 0.281 μM olarak tespit edilmiştir. Teng ve ekibi yaptıkları çalışmada, kompozit film tabanlı bir elektrokimyasal bir sensör geliştirmişlerdir ve poli(p-aminobenzen sülfonik asit) (PABSA)'in camı karbon elektrot yüzeyine elektropolimerize edilmesi ile oluşan modifiye elektrodun parasetamol için yüksek bir aktivite göstermesini incelemişlerdir (Teng ve ark., 2015). Çalışmada tayin limiti 0.430 nM olarak tespit edilmiştir. Sheikh-Mohseni ve arkadaşları iyi elektrokatalitik aktivite gösteren bir nanokompozit olarak polipirol ve bakır oksit nanoparçacıkları kombinasyonu (PPy/CuO)'nu hazırlamışlardır (Sheikh-Mohseni ve ark., 2016). PPy/CuO'in yüksek iletkenliği; düşük elektron transfer direnci ve katalitik etkisinden kaynaklanan özelliklerinden faydalanarak parasetamol tayini gerçekleştirilmiştir. Çalışmada tayin limiti 0.025 μM olarak tespit edilmiştir. Yiğit ve arkadaşları, bor katkılı elmas elektrot ile parasetamol, kafein ve aspirinin eş zamanlı belirlenmesi için bir yöntem geliştirmişlerdir (Yiğit ve ark., 2016). Bu maddelerin sırasıyla 0.56 V, 0.71 V ve 1.27 V'larda birbirinden ayrıldığını göstermişlerdir. Tayin limitleri ise sırasıyla 0.597, 0.277 ve 1.310 $\mu\text{g mL}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Anuar ve arkadaşları yaptıkları çalışmada platin azot katkılı grafen nanokompozit ile camı karbon elektrot üzerine modifiye edilmiş bir sensör geliştirmişler ve parasetamolün elektrokimyasal davranışını araştırmak için empedans spektroskopisi, dönüşümlü voltametri ve kare dalga voltametrisi (SWV) yöntemlerini kullanmışlardır. Parasetamol tayin limiti 0.008 $\mu\text{mol L}^{-1}$ olarak tespit edilmiştir. Ayrıca hazırladıkları sensör askorbik asit, p-aminofenol ve dopamin gibi girişim yapabilecek türlerin varlığında iyi bir seçicilik göstermiştir. Literatür özetinden de anlaşıldığı üzere elektroaktif polimer/grafen nanokompozit modifiye bu yeni elektrotlarla pratik, güvenilir, ekonomik, hızlı ve hassas ilaç tayini yapılacağı ön görülmektedir. Ayrıca literatürde birden fazla basamakta hazırlanan elektrot materyallerine tek basamakta hazırlanan bu yeni elektrodun kolay hazırlanma üstünlüğü de getireceği açıktır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1 Kullanılan Aletler ve Elektrotlar

Tez deneylerinde kullanılan ana yöntem elektrokimyadır. Elektrokimyasal yöntem olarak, dönüşümlü voltametri (CV), sabit potansiyelde elektroliz, diferansiyel puls voltametrisi (DPV) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) kullanılmıştır. Bu yöntemler, AUTOLAB-PGSTAT 204 (Metrohm, Hollanda) cihazında NOVA 1.11 yazılım sistemi varlığında gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi deneyleri, cihaza entegre edilmiş FRA32M (Metrohm, Hollanda) modülünde yapılmıştır. Elektrokimyasal çalışmalarda, çalışma elektrodu olarak kalem grafit elektrot (PGE), referans elektrot olarak Ag/AgCl referans elektrot (BASi, Lafayette, ABD) ve karşıt elektrot olarak platin (Pt) (BASi, Lafayette, ABD) tel kullanılmıştır. Çalışma elektrodu, Rotring 0.5 mm kaleme bir bakır tel sarılarak elde yapılmıştır. Deneylerde elektrot yüzeyi olarak Tombow HB 0.5 kalem ucu kullanılmıştır. Taramalı elektron mikroskobu görüntüleri ile enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) deneyleri Ordu Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde bulunan Hitachi SU 1510 (Hitachi, Almanya) ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.1 Kullanılan referans, karşıt ve çalışma elektrotları (a, b, c)

3.2 Kullanılan Reaktifler

Deneylerde kullanılan 3-aminofenilboronik asit (%98) monomeri, tamponların hazırlanması için kullanılan sodyum hidrojen fosfat ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), sodyum dihidrojen fosfat ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), sodyum asetat (NaCH_3COO), asetik asit (CH_3COOH), yüzey karakterizasyonu için kullanılan potasyum ferrisiyanür ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$), potasyum ferrosiyanür ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$), potasyum klorür (KCl), sodyum klorür (NaCl) ve parasetamol Sigma-Aldrich'ten alınmıştır. Kullanılan reaktifler analitik saflıktadır.

3.3 Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

Deneyler oda sıcaklığında ve 5 mL'lik cam beherler içerisinde gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda kullanılan çözeltiler, saf suda hazırlanmıştır. Deney öncesinde kullanılan çözeltiler oksijen gazının girişim yapmaması için yüksek saflıkta (%99.99) azot gazından (BOS, Türkiye) geçirilmiştir (5-10 dk kadar).

3-aminofenilboronik asit (APBA) monomer çözeltisinin hazırlanması: 3-aminofenilboronik asit monomer çözeltisi; 0.3 M Na_2SO_4 içeren 50 mM pH 7.4 fosfat tamponunda hazırlanmıştır.

3-aminofenilboronik asit/grafen çözeltilerinin hazırlanması: Yukarıda hazırlanan monomer çözeltisi içerisine farklı miktarlarda (mg mL^{-1} şeklinde ifade edilmiştir) grafen eklenmiştir. Çözelti, ilk önce monomer eklemeyen sonikatörde bekletilmiş (1 saat civarı), en son aşamada ise monomer eklenip vortekslenerek deneylere başlanmıştır.

5 mM ferri-ferrosiyanür $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}]$ içeren 0.1 M KCl çözeltisinin hazırlanması: 5 mM potasyum ferrisiyanür ve potasyum ferrosiyanür içeren 0.1 M KCl çözeltisi kullanılmıştır.

50 mM fosfat tampon çözeltisinin hazırlanması: 50 mM sodyum hidrojenfosfat ve sodyum dihidrojenfosfat içeren çözeltinin pH'ı 7.4 olacak şekilde pH ayarlamaları NaOH ile gerçekleştirilmiştir.

50 mM asetat tampon çözeltisinin hazırlanması: 50 mM olacak şekilde sodyum asetat ve asetik asitten saf su ile hazırlanmıştır. pH'ı 4.8 olacak şekilde pH ayarlamaları NaOH ile gerçekleştirilmiştir.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

Bu çalışmada amaç; poli(3-aminofenilboronik asit) (PAPBA) polimerini grafen varlığında tek kullanımlık elektrotlar yüzeyine modifiye etmek, modifiye elektrotları karakterize etmek ve hazırlanan bu elektrotları parasetamolün elektrokimyasal tayininde kullanmaktır. Nanokompozit modifiye elektrotlar hazırlanmadan önce sadece 3-aminofenilboronik asit (APBA)'in kalem grafit elektrotta elektropolimerizasyonuna ait çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Böylece, polimerizasyona ait çalışma koşulları belirlenmiştir. Bu elektropolimerizasyon çalışmalarında; 1, 5, 10, 20, 40, 60 ve 80 mM APBA çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri (CV) ve sabit potansiyelde elektroliz (i-t yöntemi) ile farklı çevrim sayılarında ve polimerizasyon sürelerinde polimer modifiye elektrotlar hazırlanmıştır. Dönüşümlü voltametri ile yapılan çalışmalar 0.0-1.0 V potansiyel aralığında, sabit gerilimde elektroliz ile yapılan çalışmalar ise +0.9 V'da gerçekleştirilmiştir. Kullanılan çevrim sayıları 5, 10, 20'dir; polimerizasyon süreleri ise 60 s, 180 s ve 360 s'dir. Bu polimerizasyon parametreleri kullanılarak hazırlanan elektrotların elektrokimyasal davranışı 5 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ redoks probu içeren 0.1 M KCl elektrolit çözeltisinde incelenmiştir. Bu çözelti elektrokimyasal karakterizasyon çalışmalarında en çok kullanılan çözeltilerden biridir (Kuralay ve ark., 2018). Dönüşümlü voltametri ve sabit potansiyelde elektroliz ile elde edilen ve karakterizasyon çözeltisi kullanılarak en iyi elektrokimyasal cevabı veren elektrotlar için elektropolimerizasyon çözeltisine farklı derişimlerde grafen eklenerek bu aşamada grafen derişiminin elektrot cevabına etkisi incelenmiştir. Burada kullanılan grafen derişimleri 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 ve 4.0 mg mL⁻¹'dir. Elektrokimyasal olarak cevabı en iyi hale getiren grafen derişimi tespit edilmiştir. En iyi cevabı veren poli(3-aminofenilboronik asit)/grafen modifiye elektrotlar elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ile 10⁻¹ ile 10⁴ Hz aralığında karakterize edilmiştir. Aynı elektrotların yüzey morfolojileri ise farklı büyütmelemlerde taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Ek olarak, enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) sonuçlarından faydalanılmıştır. Dönüşümlü voltametri ve sabit gerilimde elektroliz ile hazırlanan nanokompozit modifiye elektrotlardan en iyi elektrokimyasal cevabı veren elektrot seçilerek, bu elektrot en son aşamada parasetamol tayininde kullanılmıştır. Bu ilaca ait elektrokimyasal sinyal yaklaşık

olarak +0.4 V civarında çıkmaktadır (Zhou ve ark., 2012). Bu çalışmalar elektroanalitik çalışmalarda hassas bir yöntem olması nedeniyle tercih edilen bir yöntem olan diferansiyel puls voltametri ile yapılmıştır. Ayrıca, fizyolojik ortamlarda bu ilaç ile girişim yapabilecek dopamin varlığında da parasetamol tayini gerçekleştirilmiştir. En son aşamada ise hiçbir ön muameleye tabi tutulmayan idrar örneklerinde geri kazanım çalışmaları yapılmıştır. “Boronik Asit Temelli Yüzeyler ile Parasetamol Tayini” başlıklı tez çalışmasının amaçları aşağıda şu şekilde özetlenebilir:

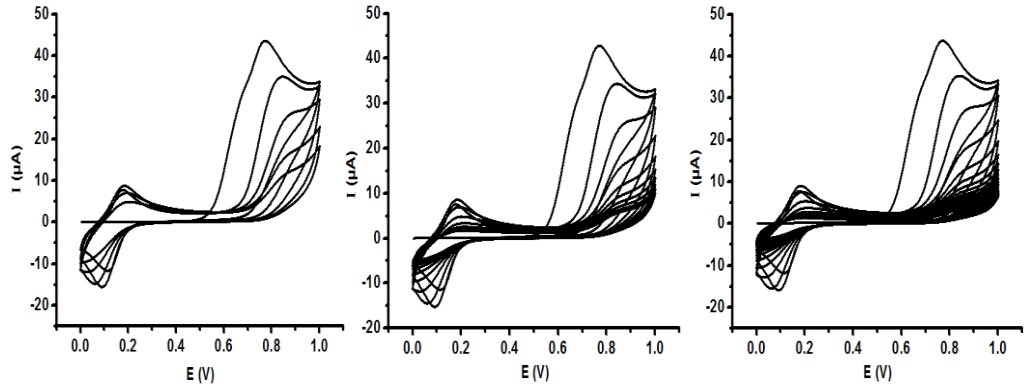
- Poli(3-aminofenilboronik asit)/grafen modifiye kalem grafit elektrotların hazırlanması
- Hazırlanan modifiye elektrotların parasetamol tayininde kullanılması

Bu amaçlar doğrultusunda aşağıda belirtilen tez çalışmaları gerçekleştirilmiştir:

4.1 3-Aminofenilboronik Asitin Grafen Varlığında Sulu Çözelti Ortamında Kalem Grafit Elektrot Üzerine Elektropolimerizasyonunun Gerçekleştirilmesi

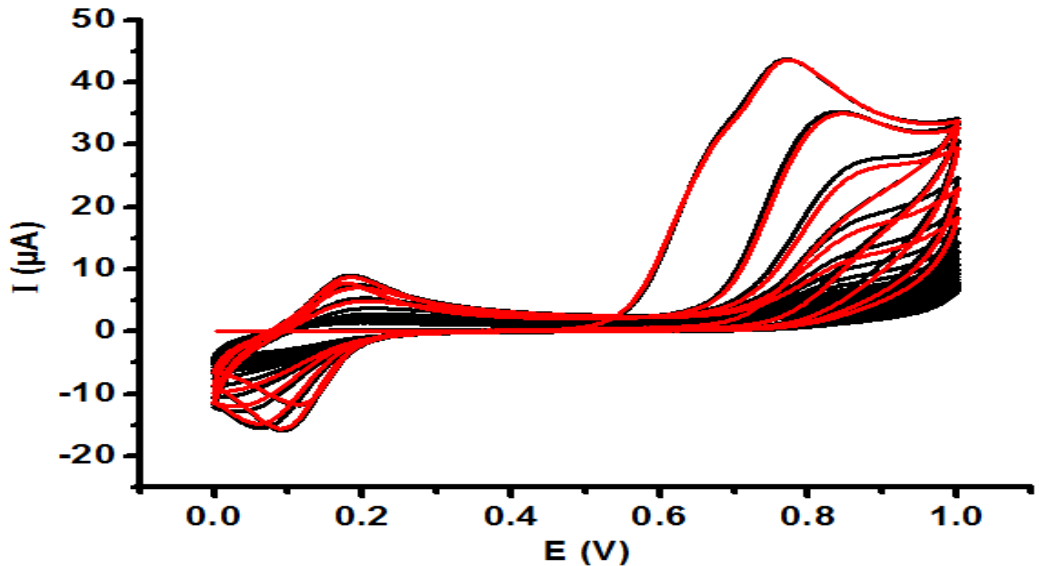
4.1.1 Poli(3-aminofenilboronik asit) (PAPBA) için Uygun Elektropolimerizasyon Koşulunun Seçilmesi

Modifiye elektrotların optimum çalışma koşullarını belirlemek amacıyla kalem grafit elektrot (PGE) yüzeyine farklı derişimlerde (1, 5, 10, 20, 40, 60 ve 80 mM) APBA çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri (CV) ve sabit potansiyelde elektroliz (i-t yöntemi) ile farklı çevrim sayılarında ve polimerizasyon sürelerinde polimer modifiye elektrotlar hazırlanmıştır. Dönüşümlü voltametri çalışmaları +0.0 ile +1.0 V aralığında, sabit gerilimde elektroliz ise +0.9 V’da gerçekleştirilmiştir. Dönüşümlü voltametrizde kullanılan çevrim sayıları 5, 10 ve 20’dir; sabit gerilimde elektroliz polimerizasyon süreleri ise 60 s, 180 s ve 360 s’dir. Aşağıda bu polimerizasyonlara ait eğrilerin grafikleri verilmektedir.



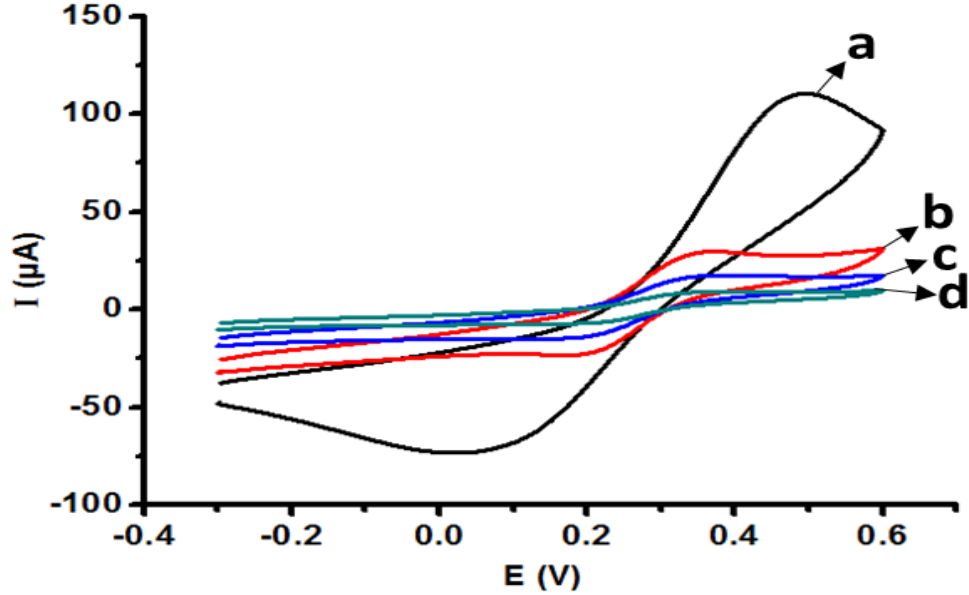
Şekil 4.1 1 mM APBA çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri ile PGE’ta farklı çevrim sayılarındaki elektropolimerizasyon eğrileri (Gerilim aralığı: +0.0 V- +1.0 V, Tarama hızı: 100 mV s⁻¹)

Şekil 4.1’de 1 mM APBA çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri ile sırasıyla 5 çevrim, 10 çevrim ve 20 çevrim için elde edilen polimerizasyon eğrileri verilmektedir. Monomere ait piklerin ilk döngülerde azaldığı ve sonraki döngülerde polimere ait davranışların gözlemlendiği tespit edilmiştir. Polimere ait yükseltgenme ve indirgenme davranışları sırasıyla +0.2 V ve +0.1 V civarında tespit edilmiştir (Aytaç ve ark., 2011). 3 polimerizasyon eğrisinde de monomere ait yükseltgenme cevabının ve sonrasında polimere ait davranışların da aynı potansiyellerde gerçekleştiği görülmektedir. Benzer cevapların olması, elektrot sürecinde tekrarlanabilirliğin sağlanması açısından önemlidir.



Şekil 4.2 1 mM APBA çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri ile PGE’ta 5 çevrim ve 20 çevrim sayısında elektropolimerizasyon eğrilerinin kıyaslanması (Gerilim aralığı: +0.0 V-+1.0 V, Tarama hızı: 100 mV s⁻¹)

Şekil 4.2’de 1 mM APBA çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri ile PGE’da gerçekleştirilen 5 çevrim (ince polimerik yüzey) ve 20 çevrim (kalın polimerik yüzey)’lere ait polimerizasyon eğrileri örtüştürülmüştür. Elektropolimerizasyonlar aynı akım skalasında gerçekleşmektedir.



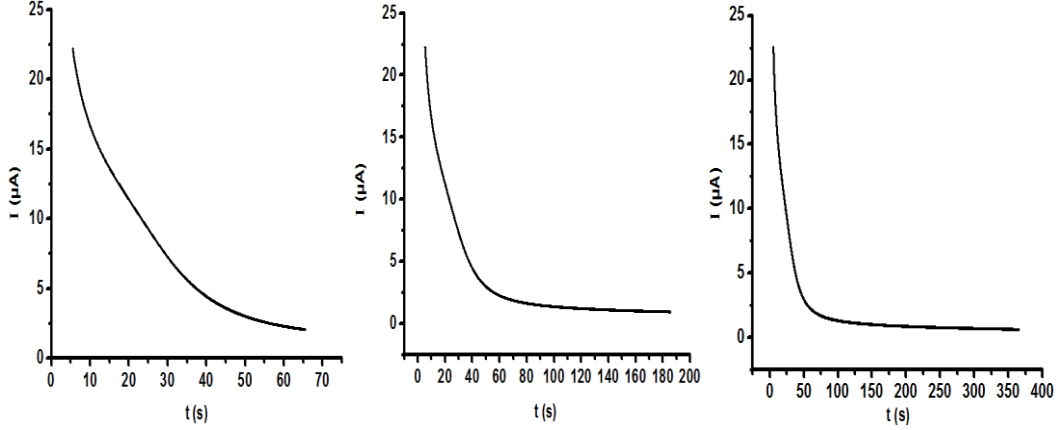
Şekil 4.3 1 mM APBA çözeltisi kullanılarak farklı çevrim sayıları ile modifiye edilmiş elektrotların 5 mM $\text{Fe}^{2+/3+}$ içeren 0.1 M KCl içerisindeki elektrokimyasal davranışları: modifiye edilmemiş PGE (a), modifiye edilmiş PGE’lar (b) 5 çevrim, (c) 10 çevrim, (d) 20 çevrim (Tarama hızı: 100 mV s^{-1})

Dönüşümlü voltametri yöntemi ile modifikasyonu sağlanan polimerik yüzeylerin elektrokimyasal davranışı 5 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ redoks probu içeren 0.1 M KCl elektrolit çözeltisinde dönüşümlü voltametri yöntemi ile -0.3 V ile +0.6 V arasında tek döngü ile incelenmiştir. Bu davranışlar, üst üste örtüştürülerek Şekil 4.3’de gösterilmektedir. Sonuçlar ayrıca Çizelge 4.1’de özetlenmektedir.

Çizelge 4.1 1 mM APBA çözeltisi kullanılarak farklı çevrim sayıları ile modifiye edilmiş elektrotlara ait tersinirlik ve akım çizelgesi

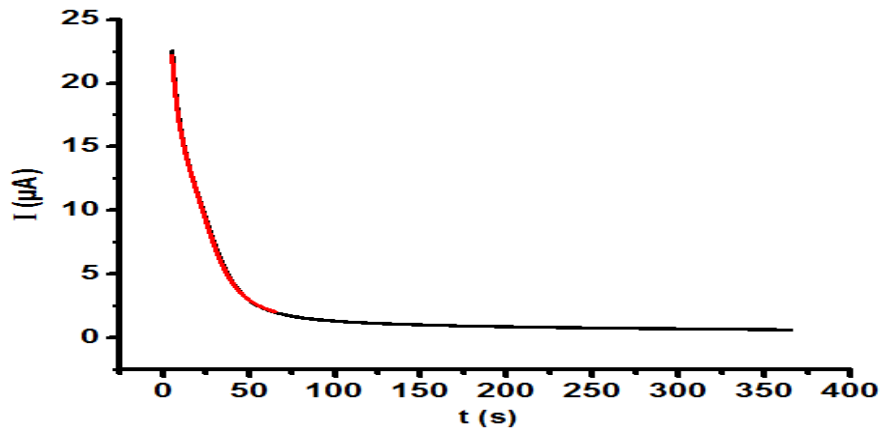
(1 mM APBA)	E_{pa} (V)	I_{pa} (μ A)	E_{pc} (V)	I_{pc} (μ A)	ΔE_p
5 çevrim	0.3274	58.9210	0.2176	52.8650	0.1098
10 çevrim	0.3250	89.9790	0.2225	95.1200	0.1025
20 çevrim	0.3152	15.6950	0.0687	0.6305	0.2465
Modifiye edilmemiş elektrot	0.0711	22.4270	0.5032	26.6470	0.4321

E_{pa} (V): Anodik pik gerilimi, I_{pa} (μ A): Anodik pik akımı, E_{pc} (V): Katodik pik gerilimi, I_{pc} (μ A): Katodik pik akımı, ΔE_p : Pik gerilimi farkı (pik ayrımı)



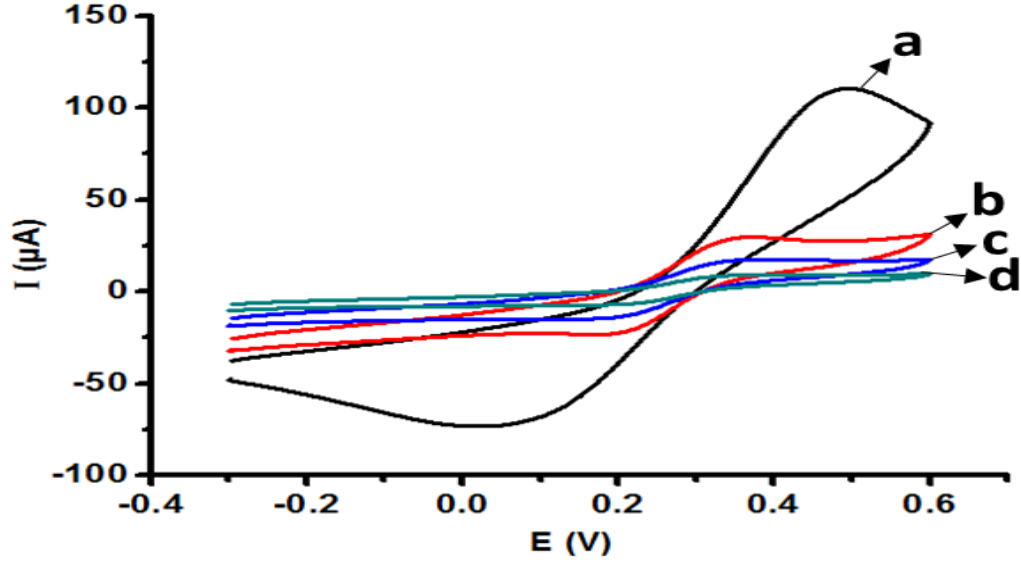
Şekil 4.4 1 mM APBA çözeltisi kullanılarak sabit gerilimde elektroliz yöntemiyle PGE’te farklı sürelerdeki elektropolimerizasyon eğrileri (Gerilim: +0.9 V)

Şekil 4.4’de 1 mM APBA çözeltisi kullanılarak sabit gerilimde elektroliz ile PGE’te 60 s, 180 s ve 360 s sürelerinde elektropolimerizasyon eğrileri verilmektedir. Akım skalalarına bakıldığında, elektropolimerizasyonlar aynı akım skalasında gerçekleştiği ve elektrot modifikasyon basamağının tutarlı olduğu gözlenmektedir.



Şekil 4.5 1 mM APBA çözeltisi kullanılarak sabit gerilimde elektroliz yöntemiyle PGE’te 60 s ve 360 s sürelerindeki elektropolimerizasyon eğrilerinin kıyaslanması (Gerilim: +0.9 V)

Şekil 4.5’de 1 mM APBA çözeltisi kullanılarak sabit gerilimde elektroliz yöntemiyle PGE’ta gerçekleştirilen 60 s (ince polimerik yüzey) ve 360 s (kalın polimerik yüzey)’lere ait polimerizasyon eğrileri örtüşürülmüştür. Görüldüğü üzere polimerizasyonlar yakın akım skalalarında başarıyla gerçekleşmektedir.



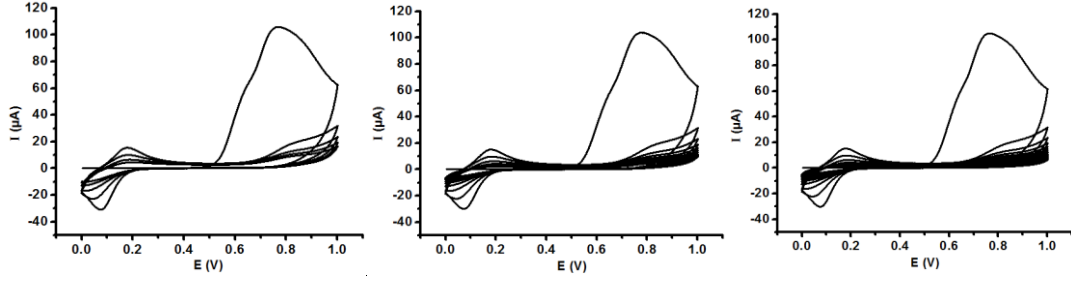
Şekil 4.6 1 mM APBA çözeltisi kullanılarak farklı sürelerde modifiye edilmiş elektrotların 5 mM $\text{Fe}^{2+/3+}$ içeren 0.1 M KCl içerisindeki elektrokimyasal davranışları: modifiye edilmemiş PGE (a), modifiye edilmiş PGE’lar (b) 60 s, (c) 180 s, (d) 360 s (Tarama hızı: 100 mV s^{-1})

Sabit gerilimde elektroliz yöntemi ile modifikasyonu sağlanan polimerik yüzeylerin elektrokimyasal davranışı 5 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ redoks probu içeren 0.1 M KCl elektrolit çözeltisinde dönüşümlü voltametri yöntemi ile -0.3 V ile +0.6 V arasında tek döngü ile incelenmiştir. Bu davranışlar, üst üste örtüşürülerek Şekil 4.6’de gösterilmektedir. Sonuçlar ayrıca Çizelge 4.2’de özetlenmektedir.

Çizelge 4.2 1 mM APBA çözeltisi kullanılarak farklı sürelerde modifiye edilmiş elektrotlara ait tersinirlik ve akım çizelgesi

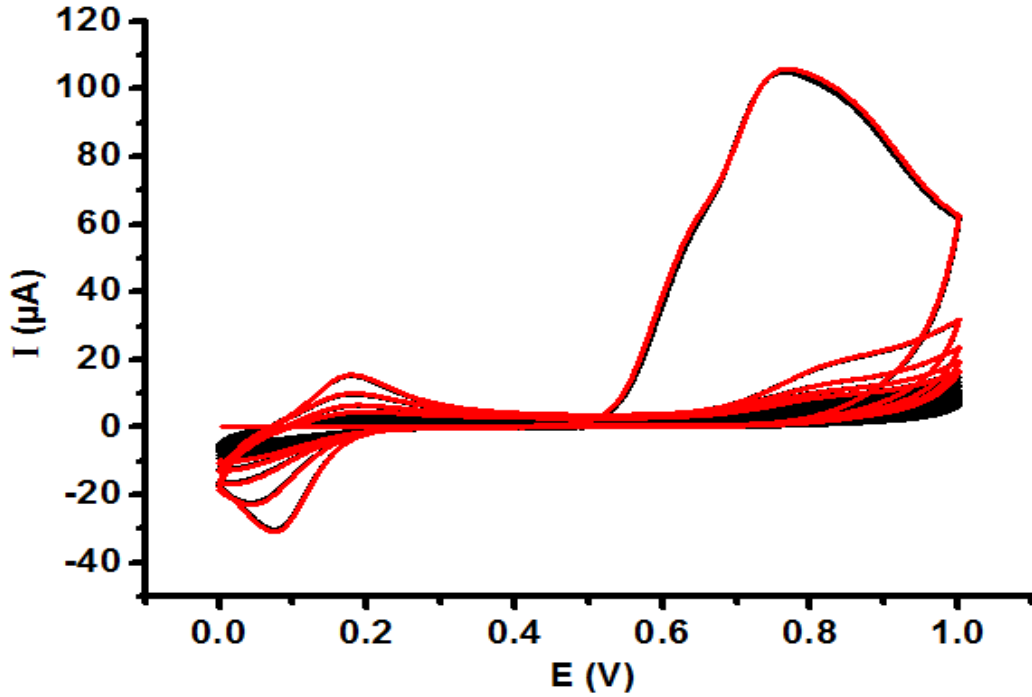
(1 mM APBA)	E_{pa} (V)	I_{pa} (μA)	E_{pc} (V)	I_{pc} (μA)	ΔE_p
60 s	0.3445	173.6700	0.2054	166.7000	0.1391
180 s	0.3445	101.3400	0.1956	105.2500	0.1489
360 s	0.3299	48.7620	0.2103	55.0460	0.1196
Modifiye edilmemiş elektrot	0.0711	22.4270	0.5032	26.6470	0.4321

E_{pa} (V): Anodik pik gerilimi, I_{pa} (μA): Anodik pik akımı, E_{pc} (V): Katodik pik gerilimi, I_{pc} (μA): Katodik pik akımı, ΔE_p : Pik gerilimi farkı (pik ayrımı)



Şekil 4.7 5 mM APBA çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri ile PGE’ta farklı çevrim sayılarındaki elektropolimerizasyon eğrileri (Gerilim aralığı: +0.0 V- +1.0 V, Tarama hızı: 100 mV s⁻¹)

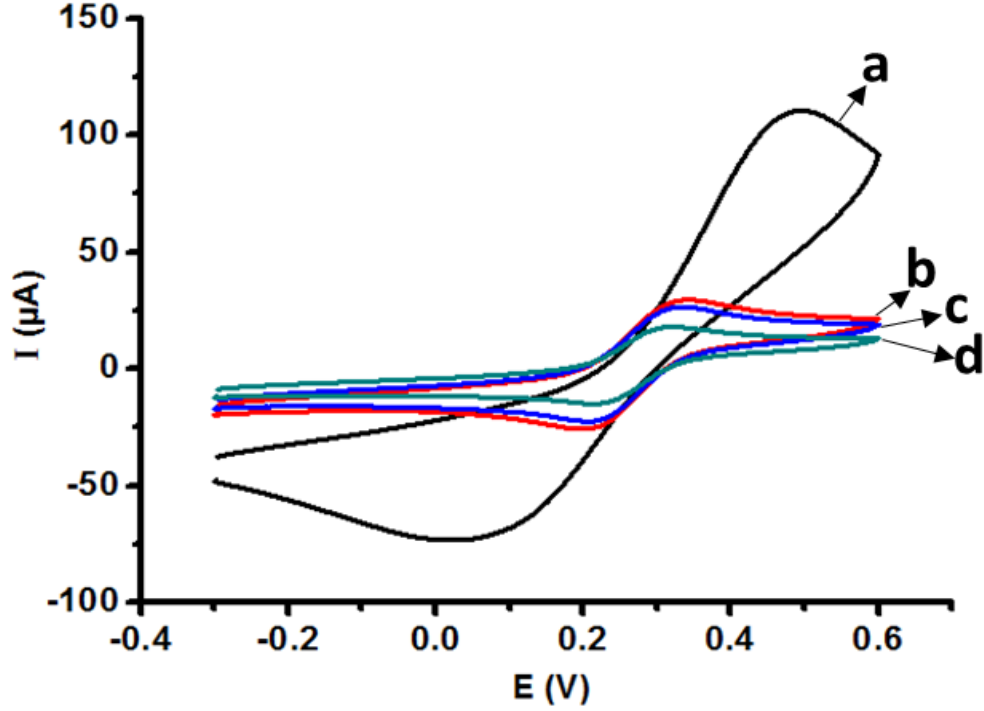
Şekil 4.7’de 5 mM APBA çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri ile sırasıyla 5 çevrim, 10 çevrim ve 20 çevrim için elde edilen polimerizasyon eğrileri verilmektedir. Polimere ait yükseltgenme ve indirgenme davranışları sırasıyla, +0.2 V ve +0.1 V civarında tespit edilmiştir (Aytaç ve ark., 2011). Benzer cevapların olması, elektrot sürecinde tekrarlanabilirliğin sağlanması açısından önemlidir.



Şekil 4.8 5 mM APBA çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri ile PGE’ta 5 çevrim ve 20 çevrim sayısında elektropolimerizasyon eğrilerinin kıyaslanması (Gerilim aralığı: +0.0 V-+1.0 V, Tarama hızı: 100 mV s⁻¹)

Şekil 4.8’de 5 mM APBA çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri ile PGE’ta gerçekleştirilen 5 çevrim (ince polimerik yüzey) ve 20 çevrim (kalın

polimerik yüzey)’lere ait polimerizasyon eğrileri örtüştürülmüştür. Elektropolimerizasyonlar aynı akım skalasında gerçekleşmektedir.



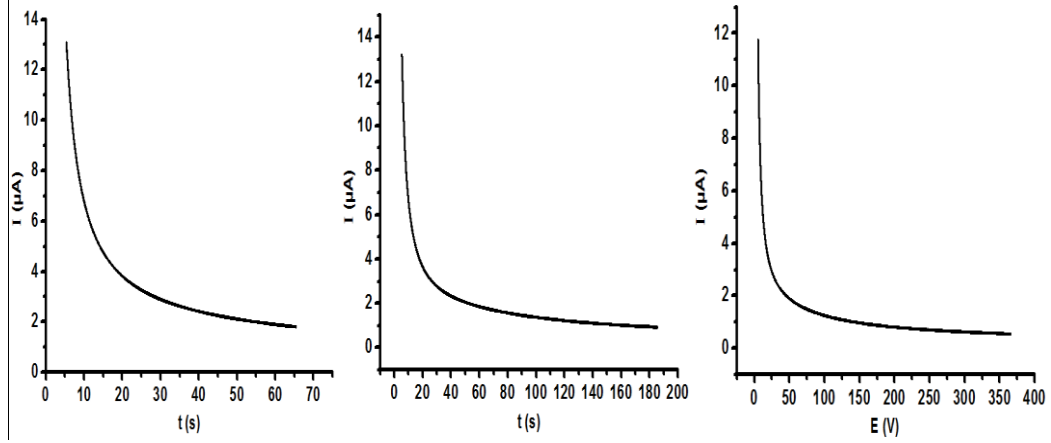
Şekil 4.9 5 mM APBA çözeltisi kullanılarak farklı çevrim sayıları ile modifiye edilmiş elektrotların 5 mM Fe^{2+/3+} içeren 0.1 M KCl içerisindeki elektrokimyasal davranışları: modifiye edilmemiş PGE (a), modifiye edilmiş PGE’lar (b) 5 çevrim, (c) 10 çevrim, (d) 20 çevrim (Tarama hızı: 100 mV s⁻¹)

Dönüşümlü voltametri yöntemi ile modifikasyonu sağlanan polimerik yüzeylerin elektrokimyasal davranışı 5 mM Fe(CN)₆^{3-/4-} redoks probu içeren 0.1 M KCl elektrolit çözeltisinde dönüşümlü voltametri yöntemi ile -0.3 V ile +0.6 V arasında tek döngü ile incelenmiştir. Bu davranışlar, üst üste örtüştürülerek Şekil 4.9’da gösterilmektedir. Sonuçlar ayrıca Çizelge 4.3’de özetlenmektedir.

Çizelge 4.3 5 mM APBA çözeltisi kullanılarak farklı çevrim sayıları ile modifiye edilmiş elektrotlara ait tersinirlik ve akım çizelgesi

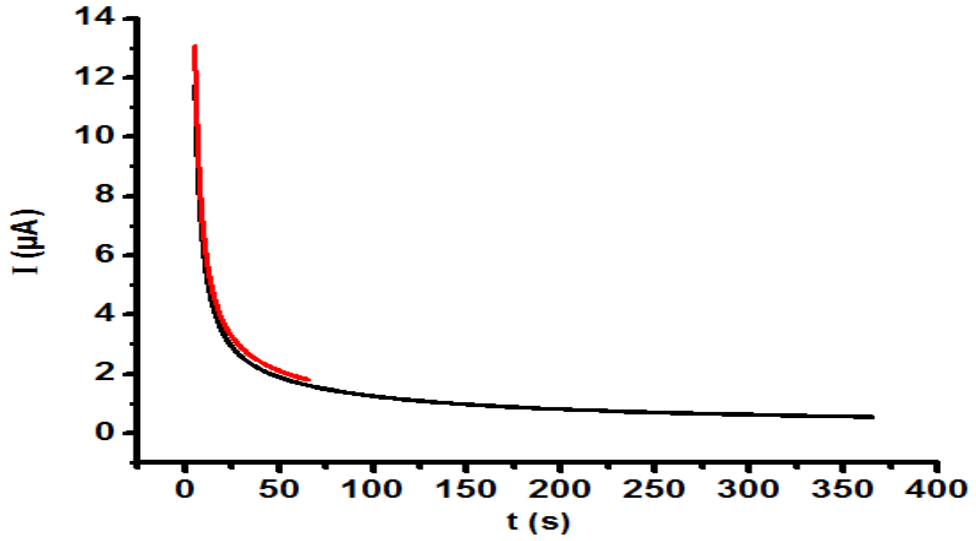
(5 mM APBA)	E _{pa} (V)	I _{pa} (µA)	E _{pc} (V)	I _{pc} (µA)	ΔE _p
5 çevrim	0.3299	229.2000	0.2103	264.7400	0.1196
10 çevrim	0.3250	207.0600	0.2151	232.2100	0.1099
20 çevrim	0.3152	136.0400	0.2249	156.9900	0.0903
Modifiye edilmemiş elektrot	0.0711	22.4270	0.5032	26.6470	0.4321

E_{pa} (V): Anodik pik gerilimi, I_{pa} (µA): Anodik pik akımı, E_{pc} (V): Katodik pik gerilimi, I_{pc} (µA): Katodik pik akımı, ΔE_p: Pik gerilimi farkı (pik ayrımı)



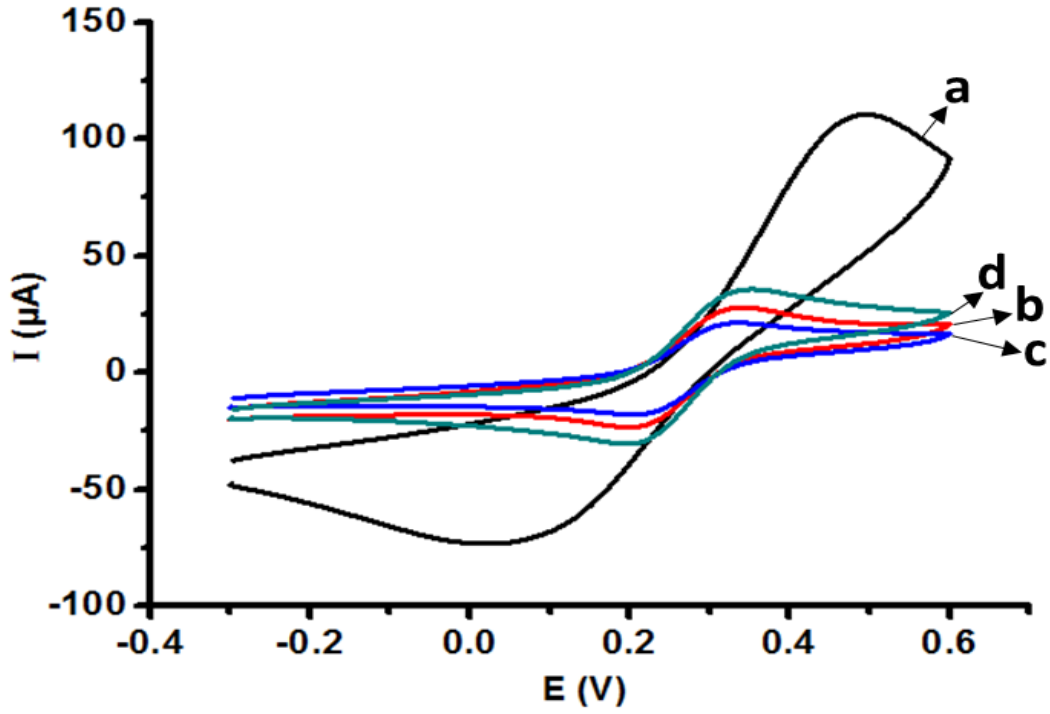
Şekil 4.10 5 mM APBA çözeltisi kullanılarak sabit gerilimde elektroliz yöntemiyle PGE’te farklı sürelerdeki elektropolimerizasyon eğrileri (Gerilim: +0.9 V)

Şekil 4.10’da 5 mM APBA çözeltisi kullanılarak sabit gerilimde elektroliz ile PGE’te 60 s, 180 s ve 360 s sürelerinde elektropolimerizasyon eğrileri verilmektedir. Elektropolimerizasyonlar aynı akım skalasında gerçekleşmektedir.



Şekil 4.11 5 mM APBA çözeltisi kullanılarak sabit gerilimde elektroliz yöntemiyle PGE’te 60 s ve 360 s sürelerindeki elektropolimerizasyon eğrilerinin kıyaslanması (Gerilim: +0.9 V)

Şekil 4.11’de 5 mM APBA çözeltisi kullanılarak sabit gerilimde elektroliz yöntemiyle PGE’te gerçekleştirilen 60 s (ince polimerik yüzey) ve 360 s (kalın polimerik yüzey)’lere ait polimerizasyon eğrileri örtüştürülmüştür. Görüldüğü üzere polimerizasyonlar yakın akım skalalarında başarıyla gerçekleşmektedir.



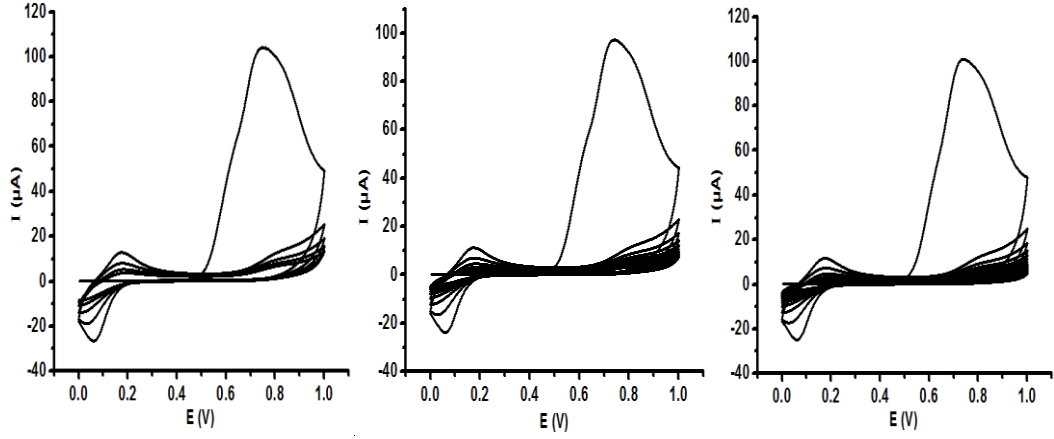
Şekil 4.12 5 mM APBA çözeltisi kullanılarak farklı sürelerde modifiye edilmiş elektrotların 5 mM $\text{Fe}^{2+/3+}$ içeren 0.1 M KCl içerisindeki elektrokimyasal davranışları: modifiye edilmemiş PGE (a), modifiye edilmiş PGE'lar (b) 60 s, (c) 180 s, (d) 360 s (Tarama hızı: 100 mV s^{-1})

Sabit gerilimde elektroliz yöntemi ile modifikasyonu sağlanan polimerik yüzeylerin elektrokimyasal davranışı 5 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ redoks probu içeren 0.1 M KCl elektrolit çözeltisinde dönüşümlü voltametri yöntemi ile -0.3 V ile +0.6 V arasında tek döngü ile incelenmiştir. Bu davranışlar, üst üste örtüştürülerek Şekil 4.12'de gösterilmektedir. Sonuçlar ayrıca Çizelge 4.4'de özetlenmektedir.

Çizelge 4.4 5 mM APBA çözeltisi kullanılarak farklı sürelerde modifiye edilmiş elektrotlara ait tersinirlik ve akım çizelgesi

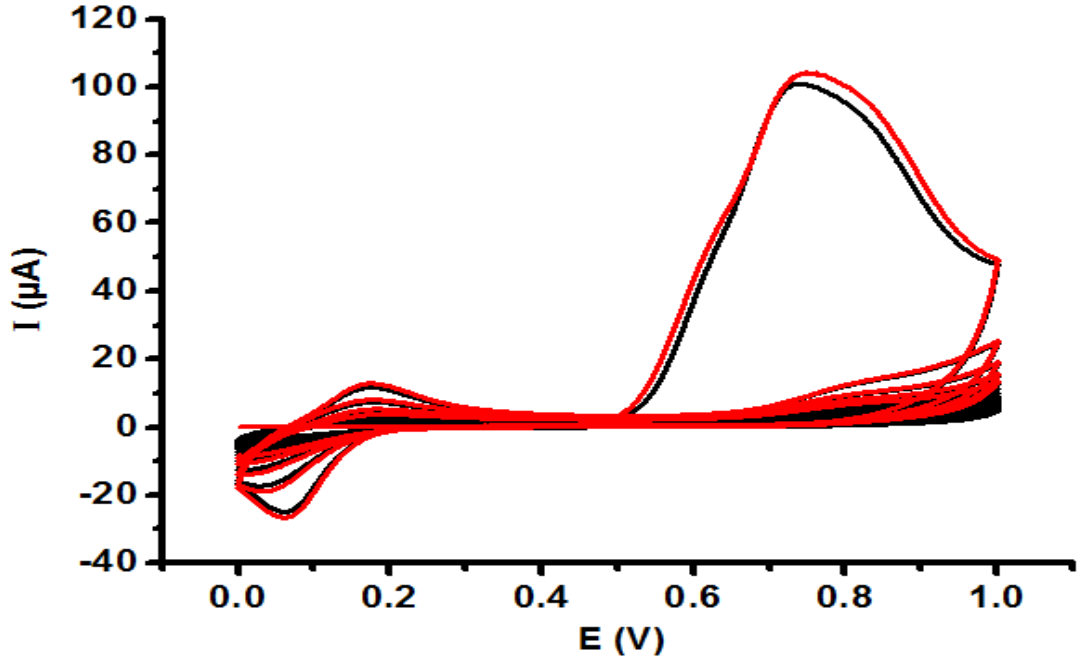
(5 mM APBA)	E_{pa} (V)	I_{pa} (μA)	E_{pc} (V)	I_{pc} (μA)	ΔE_p
60 s	0.3299	280.2500	0.2103	225.7200	0.1196
180 s	0.3201	156.6900	0.2225	169.1800	0.0976
360 s	0.3372	272.3300	0.2054	336.3800	0.1318
Modifiye edilmemiş elektrot	0.0711	22.4270	0.5032	26.6470	0.4321

E_{pa} (V): Anodik pik gerilimi, I_{pa} (μA): Anodik pik akımı, E_{pc} (V): Katodik pik gerilimi, I_{pc} (μA): Katodik pik akımı, ΔE_p : Pik gerilimi farkı (pik ayrımı)



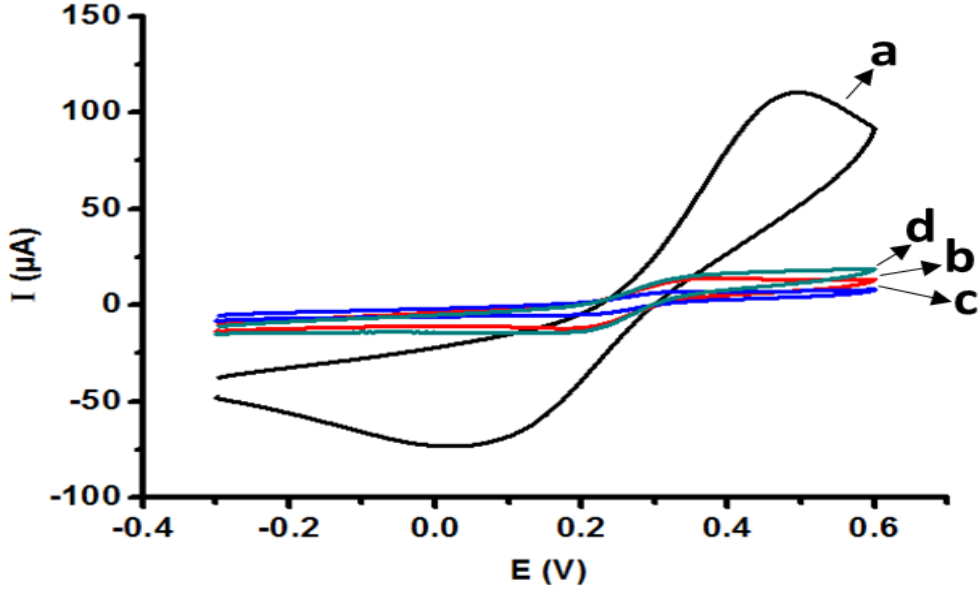
Şekil 4.13 10 mM APBA çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri ile PGE’te farklı çevrim sayılarındaki elektropolimerizasyon eğrileri (Gerilim aralığı: +0.0 V-+1.0 V, Tarama hızı: 100 mV s^{-1})

Şekil 4.13’te 10 mM APBA çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri ile sırasıyla 5 çevrim, 10 çevrim ve 20 çevrim için elde edilen polimerizasyon eğrileri verilmektedir. Polimere ait yükseltgenme ve indirgenme davranışları sırasıyla, +0.2 V ve +0.1 V civarında tespit edilmiştir (Aytaç ve ark., 2011). Benzer cevapların olması, elektrot sürecinde tekrarlanabilirliğin sağlanması açısından önemlidir.



Şekil 4.14 10 mM APBA çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri ile PGE’te 5 çevrim ve 20 çevrim sayısında elektropolimerizasyon eğrilerinin kıyaslanması (Gerilim aralığı: +0.0 V-+1.0 V, Tarama hızı: 100 mV s^{-1})

Şekil 4.14'te 10 mM APBA çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri ile PGE'ta gerçekleştirilen 5 çevrim (ince polimerik yüzey) ve 20 çevrim (kalın polimerik yüzey)'lere ait polimerizasyon eğrileri örtüştürülmüştür. Elektropolimerizasyonlar aynı akım skalasında gerçekleşmektedir.



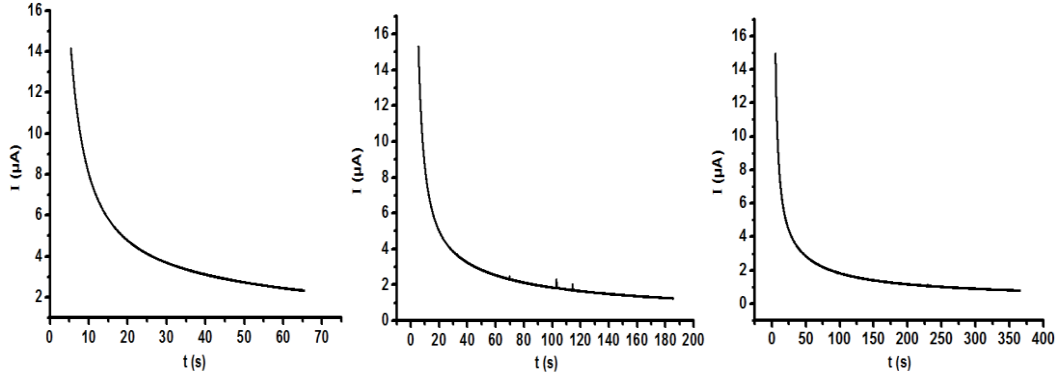
Şekil 4.15 10 mM APBA çözeltisi kullanılarak farklı çevrim sayıları ile modifiye edilmiş elektrotların 5 mM $\text{Fe}^{2+/3+}$ içeren 0.1 M KCl içerisindeki elektrokimyasal davranışları: modifiye edilmemiş PGE (a), modifiye edilmiş PGE'lar (b) 5 çevrim, (c) 10 çevrim, (d) 20 çevrim (Tarama hızı: 100 mV s^{-1})

Dönüşümlü voltametri yöntemi ile modifikasyonu sağlanan polimerik yüzeylerin elektrokimyasal davranışı 5 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ redoks probu içeren 0.1 M KCl elektrolit çözeltisinde dönüşümlü voltametri yöntemi ile -0.3 V ile +0.6 V arasında tek döngü ile incelenmiştir. Bu davranışlar, üst üste örtüştürülerek Şekil 4.15'de gösterilmektedir. Sonuçlar ayrıca Çizelge 4.5'de özetlenmektedir.

Çizelge 4.5 10 mM APBA çözeltisi kullanılarak farklı çevrim sayıları ile modifiye edilmiş elektrotlara ait tersinirlik ve akım çizelgesi

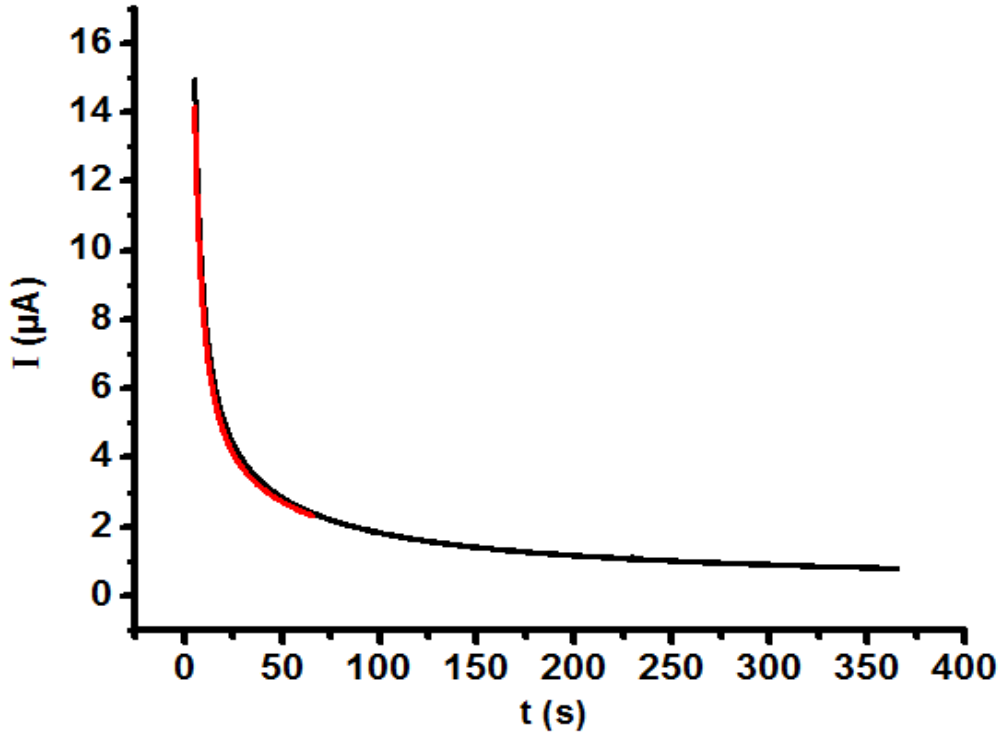
(10 mM APBA)	E_{pa} (V)	I_{pa} (μA)	E_{pc} (V)	I_{pc} (μA)	ΔE_p
5 çevrim	0.3445	79.9150	0.2054	95.7500	0.1391
10 çevrim	0.3201	35.9010	0.2176	36.5950	0.1025
20 çevrim	0.3470	78.6270	0.2054	110.9000	0.1416
Modifiye edilmemiş elektrot	0.0711	22.4270	0.5032	26.6470	0.4321

E_{pa} (V): Anodik pik gerilimi, I_{pa} (μA): Anodik pik akımı, E_{pc} (V): Katodik pik gerilimi, I_{pc} (μA): Katodik pik akımı, ΔE_p : Pik gerilimi farkı (pik ayrımı)



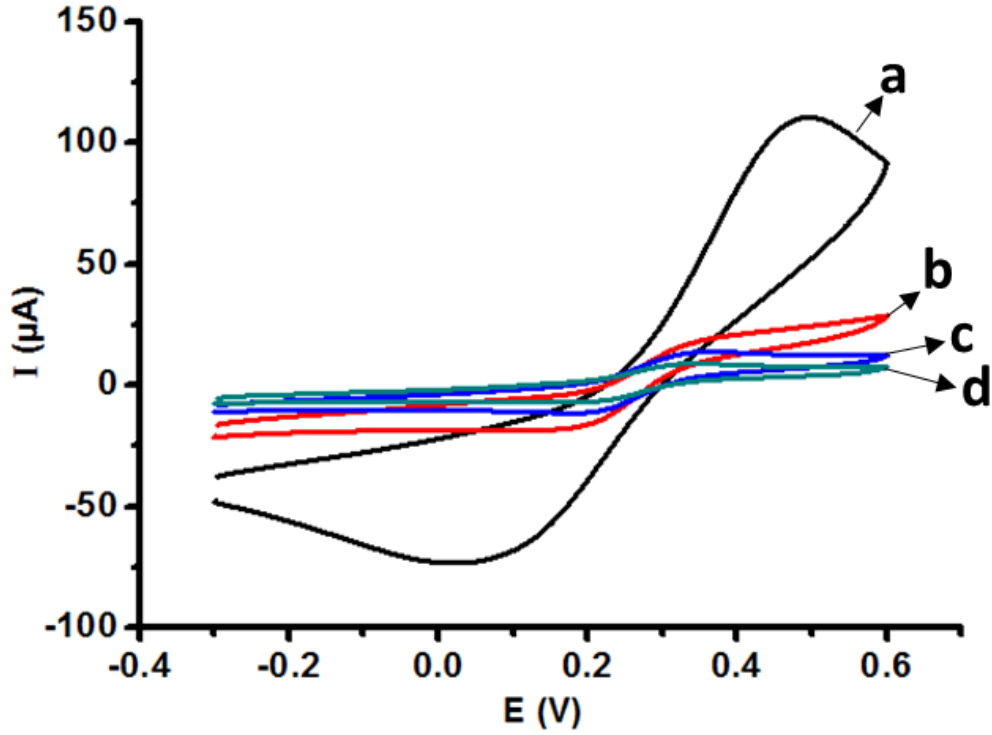
Şekil 4.16 10 mM APBA çözeltisi kullanılarak sabit gerilimde elektroliz yöntemiyle PGE’ta farklı sürelerdeki elektropolimerizasyon eğrileri (Gerilim: +0.9 V)

Şekil 4.16’da 10 mM APBA çözeltisi kullanılarak sabit gerilimde elektroliz ile PGE’ta 60 s, 180 s ve 360 s sürelerinde elektropolimerizasyon eğrileri verilmektedir. Elektropolimerizasyonlar aynı akım skalasında gerçekleşmektedir.



Şekil 4.17 10 mM APBA çözeltisi kullanılarak sabit gerilimde elektroliz yöntemiyle PGE’ta 60 s ve 360 s sürelerindeki elektropolimerizasyon eğrilerinin kıyaslanması (Gerilim: +0.9 V)

Şekil 4.17’de 10 mM APBA çözeltisi kullanılarak sabit gerilimde elektroliz yöntemiyle PGE’ta gerçekleştirilen 60 s (ince polimerik yüzey) ve 360 s (kalın polimerik yüzey)’lere ait polimerizasyon eğrileri örtüştürülmüştür. Görüldüğü üzere polimerizasyonlar birbirine yakın akım skalalarında başarıyla gerçekleşmektedir.



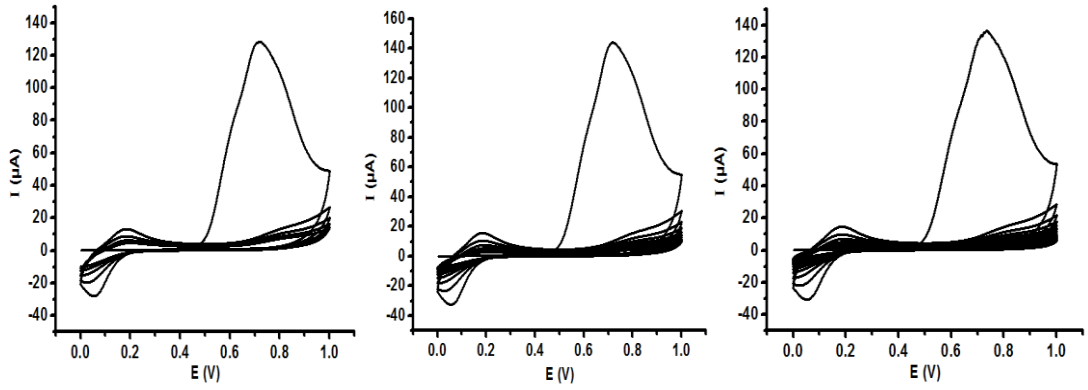
Şekil 4.18 10 mM APBA çözeltisi kullanılarak farklı sürelerde modifiye edilmiş elektrotların 5 mM $\text{Fe}^{2+/3+}$ içeren 0.1 M KCl içerisindeki elektrokimyasal davranışları: modifiye edilmemiş PGE (a), modifiye edilmiş PGE’lar (b) 60 s, (c) 180 s, (d) 360 s (Tarama hızı: 100 mV s^{-1})

Sabit gerilimde elektroliz yöntemi ile modifikasyonu sağlanan polimerik yüzeylerin elektrokimyasal davranışı 5 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ redoks probu içeren 0.1 M KCl elektrolit çözeltisinde dönüşümlü voltametri yöntemi ile -0.3 V ile +0.6 V arasında tek döngü ile incelenmiştir. Bu davranışlar, üst üste örtüştürülerek Şekil 4.18’de gösterilmektedir. Sonuçlar ayrıca Çizelge 4.6’ da özetlenmektedir.

Çizelge 4.6 10 mM APBA çözeltisi kullanılarak farklı sürelerde modifiye edilmiş elektrotlara ait tersinirlik ve akım çizelgesi

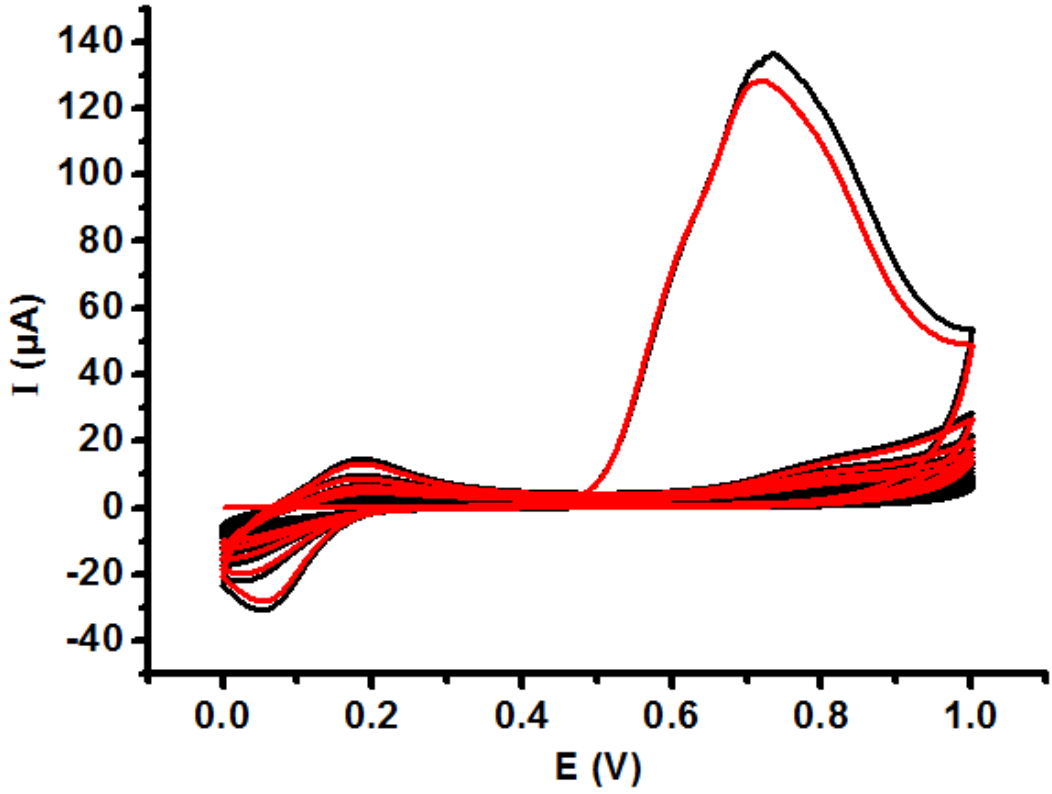
(10 mM APBA)	E_{pa} (V)	I_{pa} (μ A)	E_{pc} (V)	I_{pc} (μ A)	ΔE_p
60 s	0.3445	88.6660	0.1956	136.5400	0.1489
180 s	0.3445	87.0740	0.1956	107.1800	0.1489
360 s	0.3299	53.9160	0.2078	54.3290	0.1221
Modifiye edilmemiş elektrot	0.0711	22.4270	0.5032	26.6470	0.4321

E_{pa} (V): Anodik pik gerilimi, I_{pa} (μ A): Anodik pik akımı, E_{pc} (V): Katodik pik gerilimi, I_{pc} (μ A): Katodik pik akımı, ΔE_p : Pik gerilimi farkı (pik ayrımı)



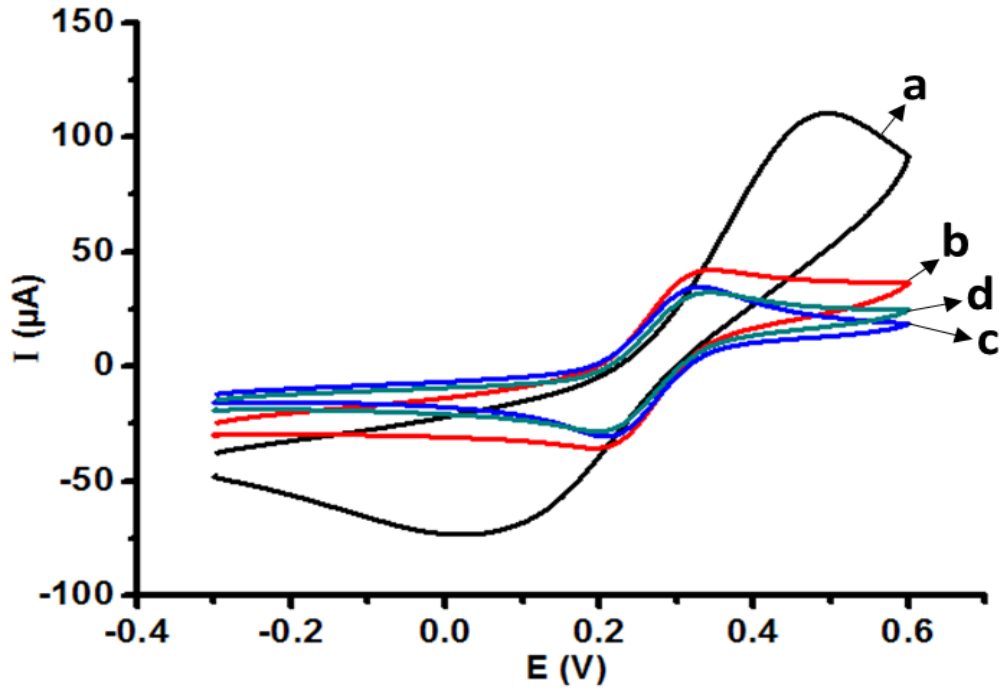
Şekil 4.19 20 mM APBA çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri ile PGE'ta farklı çevrim sayılarındaki elektropolimerizasyon eğrileri (Gerilim aralığı: +0.0 V-+1.0 V, Tarama hızı: 100 mV s⁻¹)

Şekil 4.19'da 20 mM APBA çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri ile sırasıyla 5 çevrim, 10 çevrim ve 20 çevrim için elde edilen polimerizasyon eğrileri verilmektedir. Polimere ait yükseltgenme ve indirgenme davranışları sırasıyla +0.2 V ve +0.1 V civarında tespit edilmiştir (Aytaç ve ark., 2011).



Şekil 4.20 20 mM APBA çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri ile PGE’de 5 çevrim ve 20 çevrim sayısında elektropolimerizasyon eğrilerinin kıyaslanması (Gerilim aralığı: +0.0 V-+1.0 V, Tarama hızı: 100 mV s⁻¹)

Şekil 4.20’de 20 mM APBA çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri ile PGE’de gerçekleştirilen 5 çevrim (ince polimerik yüzey) ve 20 çevrim (kalın polimerik yüzey)’lere ait polimerizasyon eğrileri örtüştürülmüştür. Elektropolimerizasyonlar aynı akım skalasında gerçekleşmektedir.



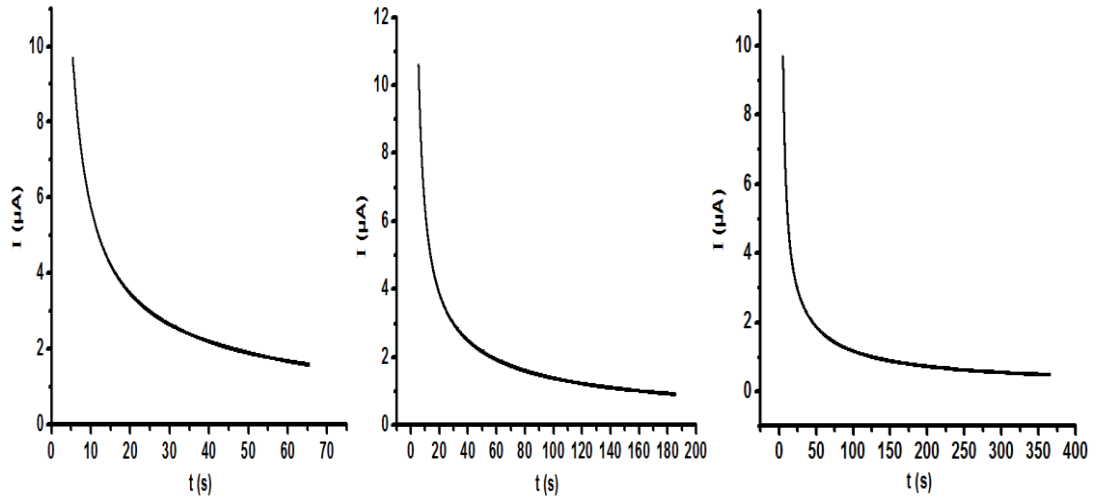
Şekil 4.21 20 mM APBA çözeltisi kullanılarak farklı çevrim sayıları ile modifiye edilmiş elektrotların 5 mM $Fe^{2+/3+}$ içeren 0.1 M KCl içerisindeki elektrokimyasal davranışları: modifiye edilmemiş PGE (a), modifiye edilmiş PGE'lar (b) 5 çevrim, (c) 10 çevrim, (d) 20 çevrim (Tarama hızı: 100 mV s^{-1})

Dönüşümlü voltametri yöntemi ile modifikasyonu sağlanan polimerik yüzeylerin elektrokimyasal davranışı 5 mM $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ redoks probu içeren 0.1 M KCl elektrolit çözeltisinde dönüşümlü voltametri yöntemi ile -0.3 V ile +0.6 V arasında tek döngü ile incelenmiştir. Bu davranışlar, üst üste örtüştürülerek Şekil 4.21'de gösterilmektedir. Sonuçlar ayrıca Çizelge 4.7'de özetlenmektedir.

Çizelge 4.7 20 mM APBA çözeltisi kullanılarak farklı çevrim sayıları ile modifiye edilmiş elektrotlara ait tersinirlik ve akım çizelgesi

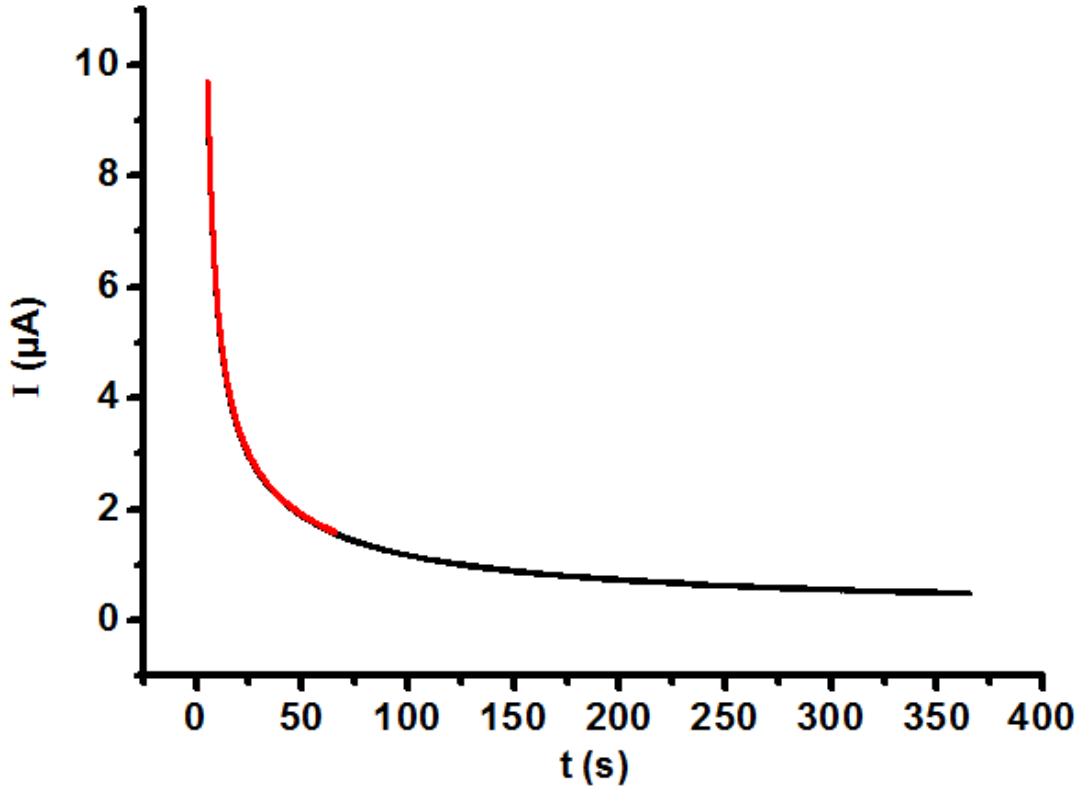
(20 mM APBA)	E_{pa} (V)	I_{pa} (μA)	E_{pc} (V)	I_{pc} (μA)	ΔE_p
5 çevrim	0.3274	300.6000	0.2127	336.3200	0.1147
10 çevrim	0.3250	290.2900	0.2127	337.5000	0.1123
20 çevrim	0.3274	257.7100	0.2054	314.4500	0.1220
Modifiye edilmemiş elektrot	0.0711	22.4270	0.5032	26.6470	0.4321

E_{pa} (V): Anodik pik gerilimi, I_{pa} (μA): Anodik pik akımı, E_{pc} (V): Katodik pik gerilimi, I_{pc} (μA): Katodik pik akımı, ΔE_p : Pik gerilimi farkı (pik ayrımı)



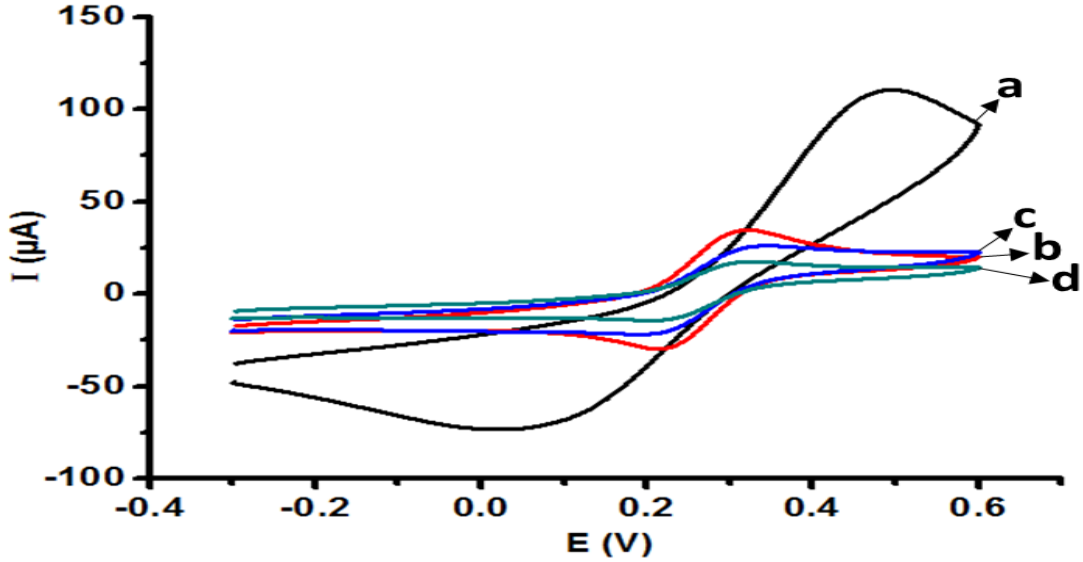
Şekil 4.22 20 mM APBA çözeltisi kullanılarak sabit gerilimde elektroliz yöntemiyle PGE’te farklı sürelerdeki elektropolimerizasyon eğrileri (Gerilim: +0.9 V)

Şekil 4.22’de 20 mM APBA çözeltisi kullanılarak sabit gerilimde elektroliz ile PGE’te 60 s, 180 s ve 360 s sürelerinde elektropolimerizasyon eğrileri verilmektedir. Elektropolimerizasyonlar aynı akım skalasında gerçekleşmektedir.



Şekil 4.23 20 mM APBA çözeltisi kullanılarak sabit gerilimde elektroliz yöntemiyle PGE’te 60 s ve 360 s sürelerindeki elektropolimerizasyon eğrilerinin kıyaslanması (Gerilim: +0.9 V)

Şekil 4.23’de 20 mM APBA çözeltisi kullanılarak sabit gerilimde elektroliz yöntemiyle PGE’ta gerçekleştirilen 60 s (ince polimerik yüzey) ve 360 s (kalın polimerik yüzey)’lere ait polimerizasyon eğrileri örtüşürülmüştür. Görüldüğü üzere polimerizasyonlar yakın akım skalalarında başarıyla gerçekleşmektedir.



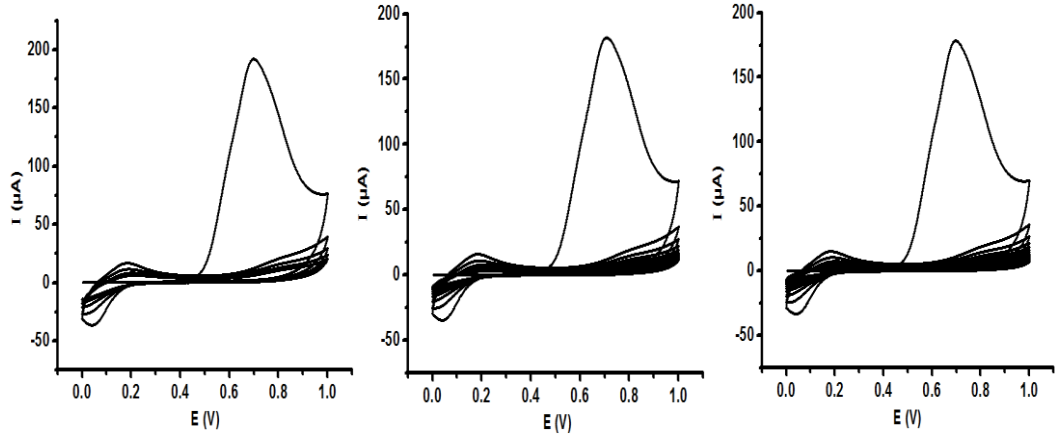
Şekil 4.24 20 mM APBA çözeltisi kullanılarak farklı sürelerde modifiye edilmiş elektrotların 5 mM $Fe^{2+/3+}$ içeren 0.1 M KCl içerisindeki elektrokimyasal davranışları: modifiye edilmemiş PGE (a), modifiye edilmiş PGE’lar (b) 60 s, (c) 180 s, (d) 360 s (Tarama hızı: 100 mV s⁻¹)

Sabit gerilimde elektroliz yöntemi ile modifikasyonu sağlanan polimerik yüzeylerin elektrokimyasal davranışı 5 mM $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ redoks probu içeren 0.1 M KCl elektrolit çözeltisinde dönüşümlü voltametri yöntemi ile -0.3 V ile +0.6 V arasında tek döngü ile incelenmiştir. Bu davranışlar, üst üste örtüşürülerek Şekil 4.24’de gösterilmektedir. Sonuçlar ayrıca Çizelge 4.8’de özetlenmektedir.

Çizelge 4.8 20 mM APBA çözeltisi kullanılarak farklı sürelerde modifiye edilmiş elektrotlara ait tersinirlik ve akım çizelgesi

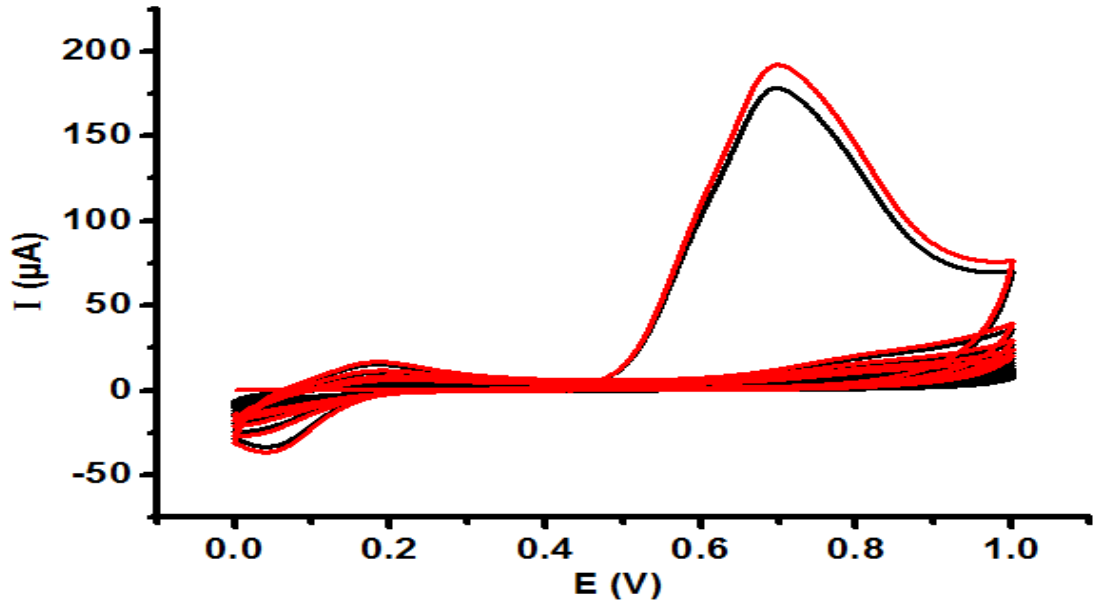
(20 mM APBA)	E_{pa} (V)	I_{pa} (μ A)	E_{pc} (V)	I_{pc} (μ A)	ΔE_p
60 s	0.3152	292.4900	0.2225	295.4700	0.0927
180 s	0.3250	181.3900	0.2151	197.4500	0.1099
360 s	0.3177	127.2000	0.2225	136.5400	0.0952
Modifiye edilmemiş elektrot	0.0711	22.4270	0.5032	26.6470	0.4321

E_{pa} (V): Anodik pik gerilimi, I_{pa} (μ A): Anodik pik akımı, E_{pc} (V): Katodik pik gerilimi, I_{pc} (μ A): Katodik pik akımı, ΔE_p : Pik gerilimi farkı (pik ayrımı)



Şekil 4.25 40 mM APBA çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri ile PGE’te farklı çevrim sayılarındaki elektropolimerizasyon eğrileri (Gerilim aralığı: +0.0 V-+1.0 V, Tarama hızı: 100 mV s⁻¹)

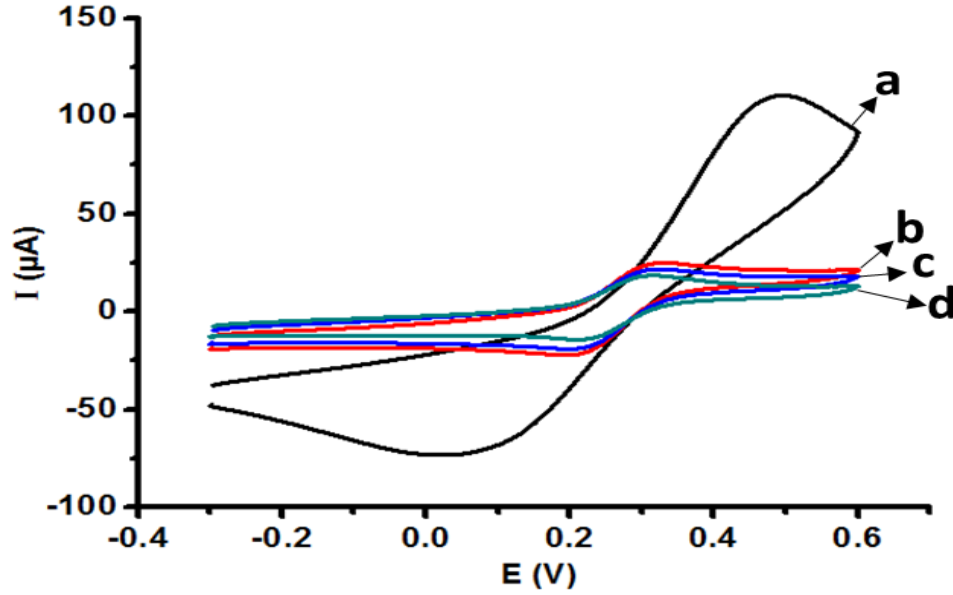
Şekil 4.25’te 40 mM APBA çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri ile sırasıyla 5 çevrim, 10 çevrim ve 20 çevrim için elde edilen polimerizasyon eğrileri verilmektedir. Polimere ait yükseltgenme ve indirgenme davranışları sırasıyla, +0.2 V ve +0.05 V civarında tespit edilmiştir (Aytaç ve ark., 2011). Benzer cevapların olması, elektrot sürecinde tekrarlanabilirliğin sağlanması açısından önemlidir.



Şekil 4.26 40 mM APBA çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri ile PGE’te 5 çevrim ve 20 çevrim sayısında elektropolimerizasyon eğrilerinin kıyaslanması (Gerilim aralığı: +0.0 V-+1.0 V, Tarama hızı: 100 mV s⁻¹)

Şekil 4.26’da 40 mM APBA çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri ile PGE’te gerçekleştirilen 5 çevrim (ince polimerik yüzey) ve 20 çevrim (kalın

polimerik yüzey)’lere ait polimerizasyon eğrileri örtüştürülmüştür. Elektropolimerizasyonlar aynı akım skalasında gerçekleşmektedir.



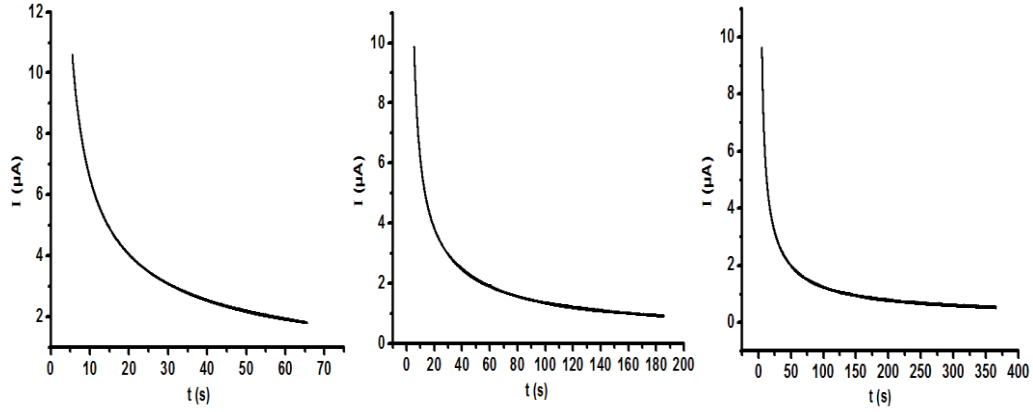
Şekil 4.27 40 mM APBA çözeltisi kullanılarak farklı çevrim sayıları ile modifiye edilmiş elektrotların 5 mM Fe^{2+/3+} içeren 0.1 M KCl içerisindeki elektrokimyasal davranışları: modifiye edilmemiş PGE (a), modifiye edilmiş PGE’lar (b) 5 çevrim, (c) 10 çevrim, (d) 20 çevrim (Tarama hızı: 100 mV s⁻¹)

Dönüşümlü voltametri yöntemi ile modifikasyonu sağlanan polimerik yüzeylerin elektrokimyasal davranışı 5 mM Fe(CN)₆^{3-/4-} redoks probu içeren 0.1 M KCl elektrolit çözeltisinde dönüşümlü voltametri yöntemi ile -0.3 V ile +0.6 V arasında tek döngü ile incelenmiştir. Bu davranışlar, üst üste örtüştürülerek Şekil 4.27’de gösterilmektedir. Sonuçlar ayrıca Çizelge 4.9’da özetlenmektedir.

Çizelge 4.9 40 mM APBA çözeltisi kullanılarak farklı çevrim sayıları ile modifiye edilmiş elektrotlara ait tersinirlik ve akım çizelgesi

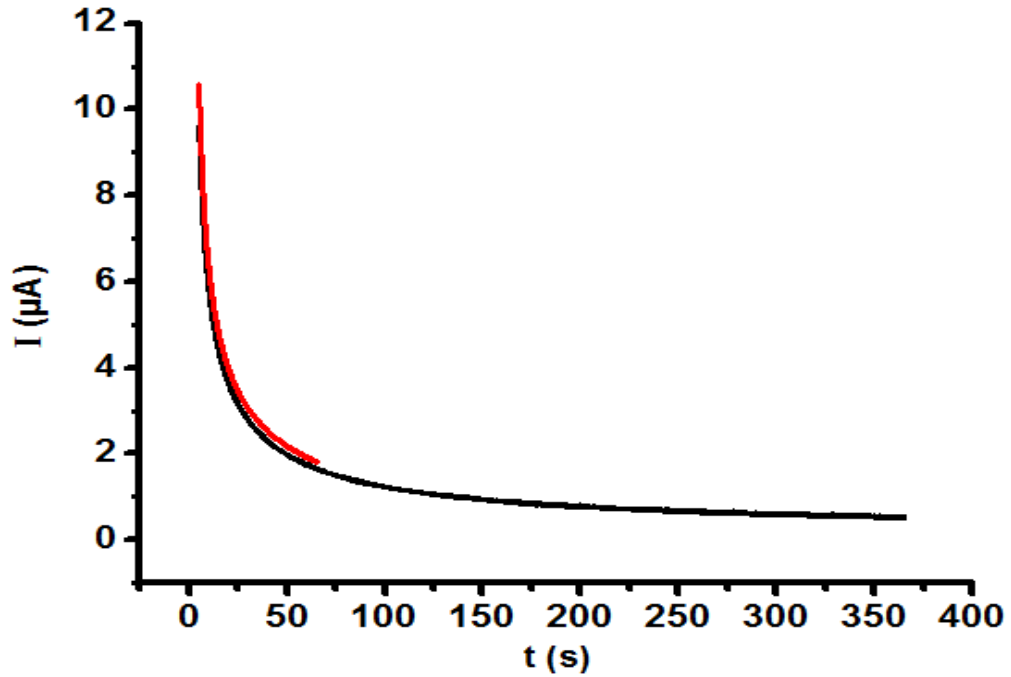
(40 mM APBA)	E _{pa} (V)	I _{pa} (μA)	E _{pc} (V)	I _{pc} (μA)	ΔE _p
5 çevrim	0.3177	171.0100	0.2103	241.3200	0.1074
10 çevrim	0.3128	141.1400	0.2151	190.7100	0.0977
20 çevrim	0.3079	130.2200	0.2225	124.3200	0.0854
Modifiye edilmemiş elektrot	0.0711	22.4270	0.5032	26.6470	0.4321

E_{pa} (V): Anodik pik gerilimi, I_{pa} (μA): Anodik pik akımı, E_{pc} (V): Katodik pik gerilimi, I_{pc} (μA): Katodik pik akımı, ΔE_p: Pik gerilimi farkı (pik ayrımı)



Şekil 4.28 40 mM APBA çözeltisi kullanılarak sabit gerilimde elektroliz yöntemiyle PGE'ta farklı sürelerdeki elektropolimerizasyon eğrileri (Gerilim: +0.9 V)

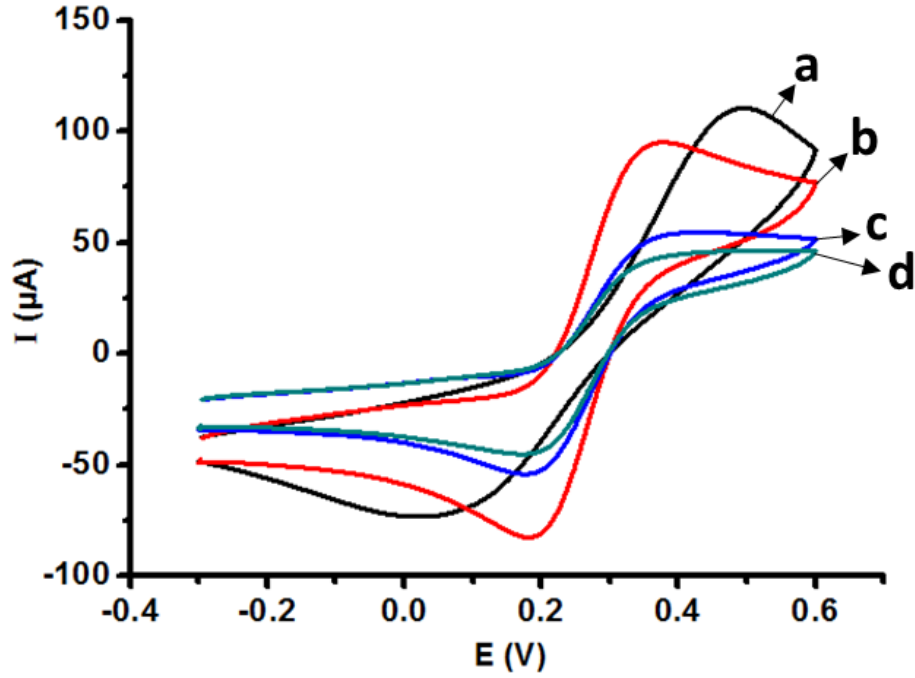
Şekil 4.28'de 40 mM APBA çözeltisi kullanılarak sabit gerilimde elektroliz ile PGE'ta 60 s, 180 s ve 360 s sürelerinde elektropolimerizasyon eğrileri verilmektedir. Elektropolimerizasyonlar aynı akım skalasında gerçekleşmektedir.



Şekil 4.29 40 mM APBA çözeltisi kullanılarak sabit gerilimde elektroliz yöntemiyle PGE'ta 60 s ve 360 s sürelerindeki elektropolimerizasyon eğrilerinin kıyaslanması (Gerilim: +0.9 V)

Şekil 4.29'da 40 mM APBA çözeltisi kullanılarak sabit gerilimde elektroliz yöntemiyle PGE'ta gerçekleştirilen 60 s (ince polimerik yüzey) ve 360 s (kalın

polimerik yüzey)’lere ait polimerizasyon eğrileri örtüşürülmüştür. Görüldüğü üzere polimerizasyonlar yakın akım skalalarında başarıyla gerçekleşmektedir.



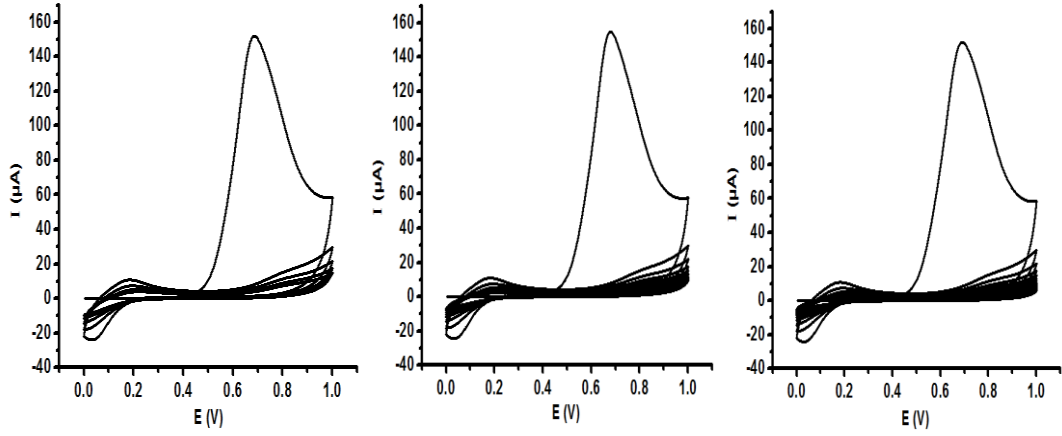
Şekil 4.30 40 mM APBA çözeltisi kullanılarak farklı sürelerde modifiye edilmiş elektrotların 5 mM $Fe^{2+/3+}$ içeren 0.1 M KCl içerisindeki elektrokimyasal davranışları: modifiye edilmemiş PGE (a), modifiye edilmiş PGE’ler (b) 60 s, (c) 180 s, (d) 360 s (Tarama hızı: 100 mV s^{-1})

Sabit gerilimde elektroliz yöntemi ile modifikasyonu sağlanan polimerik yüzeylerin elektrokimyasal davranışı 5 mM $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ redoks probu içeren 0.1 M KCl elektrolit çözeltisinde dönüşümlü voltametri yöntemi ile -0.3 V ile +0.6 V arasında tek döngü ile incelenmiştir. Bu davranışlar, üst üste örtüşürülerek Şekil 4.30’da gösterilmektedir. Sonuçlar ayrıca Çizelge 4.10’da özetlenmektedir.

Çizelge 4.10 40 mM APBA çözeltisi kullanılarak farklı sürelerde modifiye edilmiş elektrotlara ait tersinirlik ve akım çizelgesi

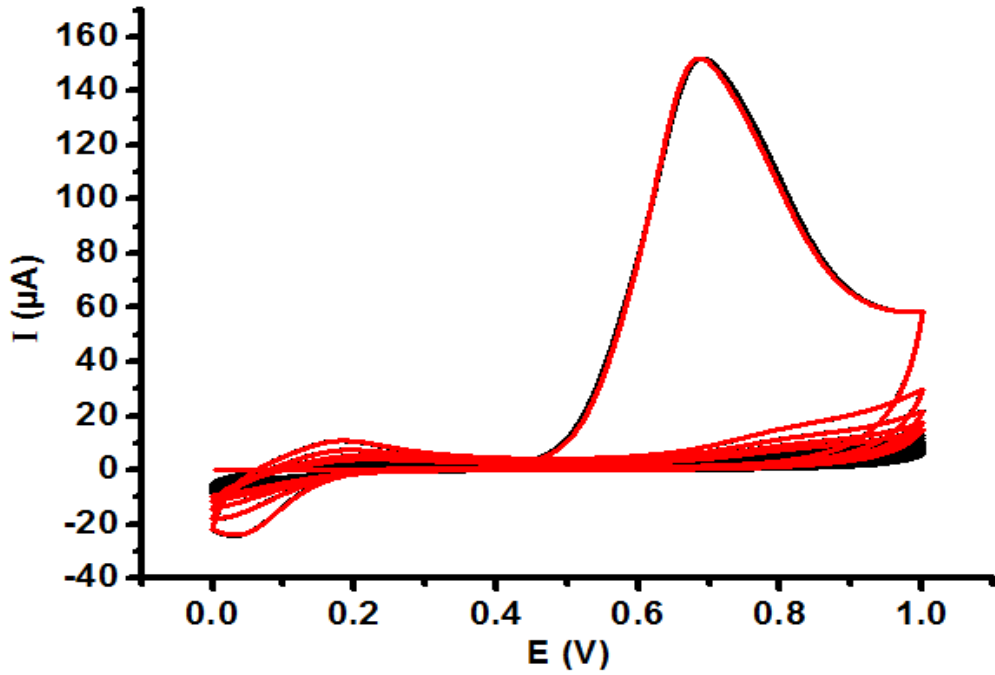
(40 mM APBA)	E_{pa} (V)	I_{pa} (μA)	E_{pc} (V)	I_{pc} (μA)	ΔE_p
60 s	0.3470	695.1900	0.1956	877.4100	0.1514
180 s	0.3616	326.6500	0.1932	559.6000	0.1684
360 s	0.3470	265.8300	0.1956	468.4500	0.1514
Modifiye edilmemiş elektrot	0.0711	22.4270	0.5032	26.6470	0.4321

E_{pa} (V): Anodik pik gerilimi, I_{pa} (μA): Anodik pik akımı, E_{pc} (V): Katodik pik gerilimi, I_{pc} (μA): Katodik pik akımı, ΔE_p : Pik gerilimi farkı (pik ayrımı)



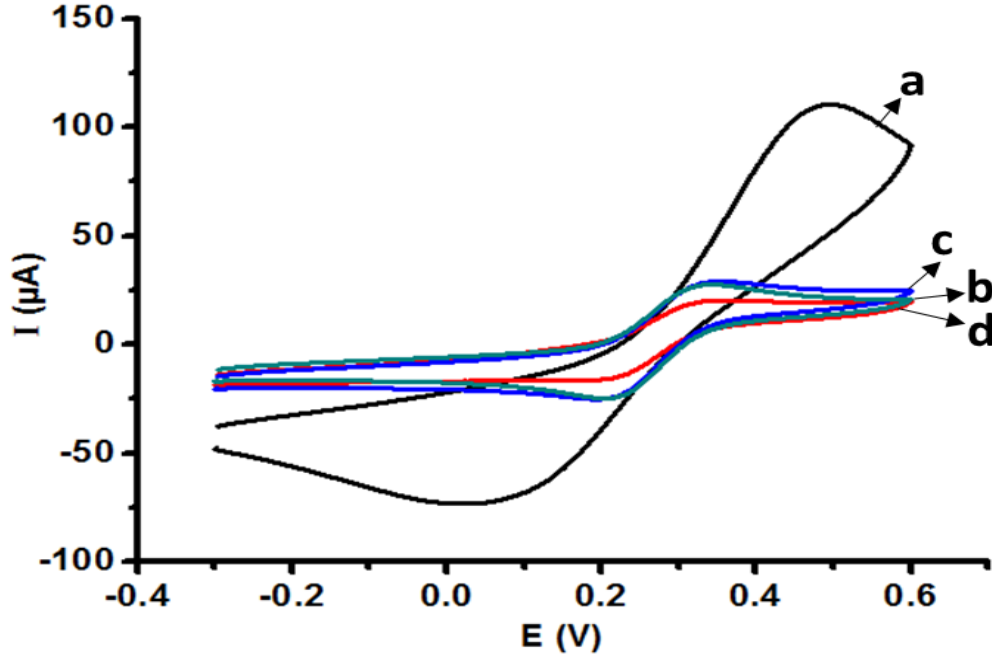
Şekil 4.31 60 mM APBA çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri ile PGE’ta farklı çevrim sayılarındaki elektropolimerizasyon eğrileri (Gerilim aralığı: +0.0 V-+1.0 V, Tarama hızı: 100 mV s⁻¹)

Şekil 4.31’de 60 mM APBA çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri ile sırasıyla 5 çevrim, 10 çevrim ve 20 çevrim için elde edilen polimerizasyon eğrileri verilmektedir. Polimere ait yükseltgenme ve indirgenme davranışları sırasıyla, +0.2 V ve +0.05 V civarında tespit edilmiştir (Aytaç ve ark., 2011).



Şekil 4.32 60 mM APBA çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri ile PGE’ta 5 çevrim ve 20 çevrim sayısında elektropolimerizasyon eğrilerinin kıyaslanması (Gerilim aralığı: +0.0 V-+1.0 V, Tarama hızı: 100 mV s⁻¹)

Şekil 4.32’de 60 mM APBA çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri ile PGE’de gerçekleştirilen 5 çevrim (ince polimerik yüzey) ve 20 çevrim (kalın polimerik yüzey)’lere ait polimerizasyon eğrileri örtüştürülmüştür. Elektropolimerizasyonlar aynı akım skalasında gerçekleşmektedir.



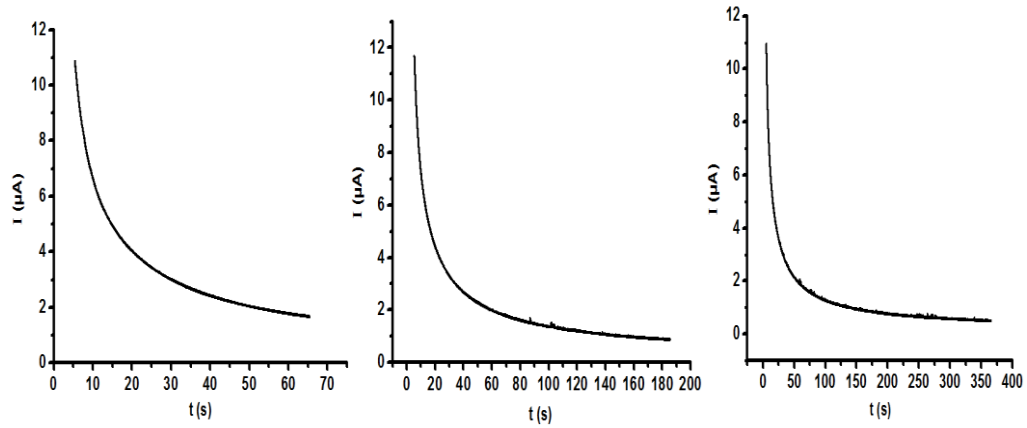
Şekil 4.33 60 mM APBA çözeltisi kullanılarak farklı çevrim sayıları ile modifiye edilmiş elektrotların 5 mM $\text{Fe}^{2+/3+}$ içeren 0.1 M KCl içerisindeki elektrokimyasal davranışları: modifiye edilmemiş PGE (a), modifiye edilmiş PGE’ler (b) 5 çevrim, (c) 10 çevrim, (d) 20 çevrim (Tarama hızı: 100 mV s^{-1})

Dönüşümlü voltametri yöntemi ile modifikasyonu sağlanan polimerik yüzeylerin elektrokimyasal davranışı 5 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ redoks probu içeren 0.1 M KCl elektrolit çözeltisinde dönüşümlü voltametri yöntemi ile -0.3 V ile +0.6 V arasında tek döngü ile incelenmiştir. Bu davranışlar, üst üste örtüştürülerek Şekil 4.33’de gösterilmektedir. Sonuçlar ayrıca Çizelge 4.11’de özetlenmektedir.

Çizelge 4.11 60 mM APBA çözeltisi kullanılarak farklı çevrim sayıları ile modifiye edilmiş elektrotlara ait tersinirlik ve akım çizelgesi

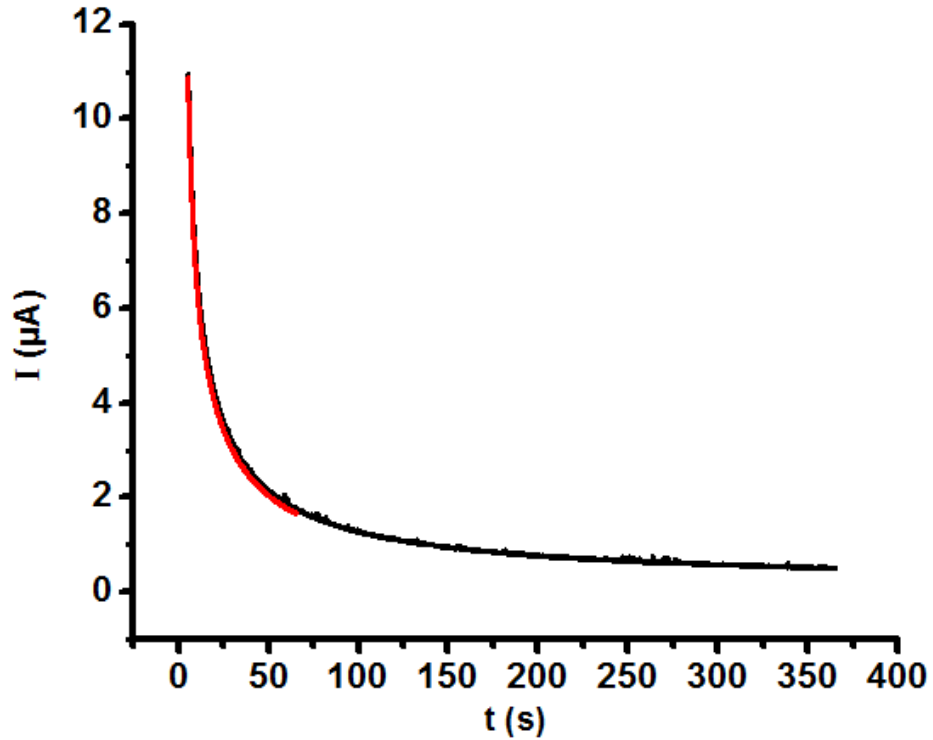
(60 mM APBA)	E_{pa} (V)	I_{pa} (μA)	E_{pc} (V)	I_{pc} (μA)	ΔE_p
5 çevrim	0.3323	127.3700	0.2152	143.5900	0.1171
10 çevrim	0.3348	204.3100	0.2103	266.1800	0.1245
20 çevrim	0.3299	205.1700	0.2152	270.7200	0.1147
Modifiye edilmemiş elektrot	0.0711	22.4270	0.5032	26.6470	0.4321

E_{pa} (V): Anodik pik gerilimi, I_{pa} (μA): Anodik pik akımı, E_{pc} (V): Katodik pik gerilimi, I_{pc} (μA): Katodik pik akımı, ΔE_p : Pik gerilimi farkı (pik ayrımı)



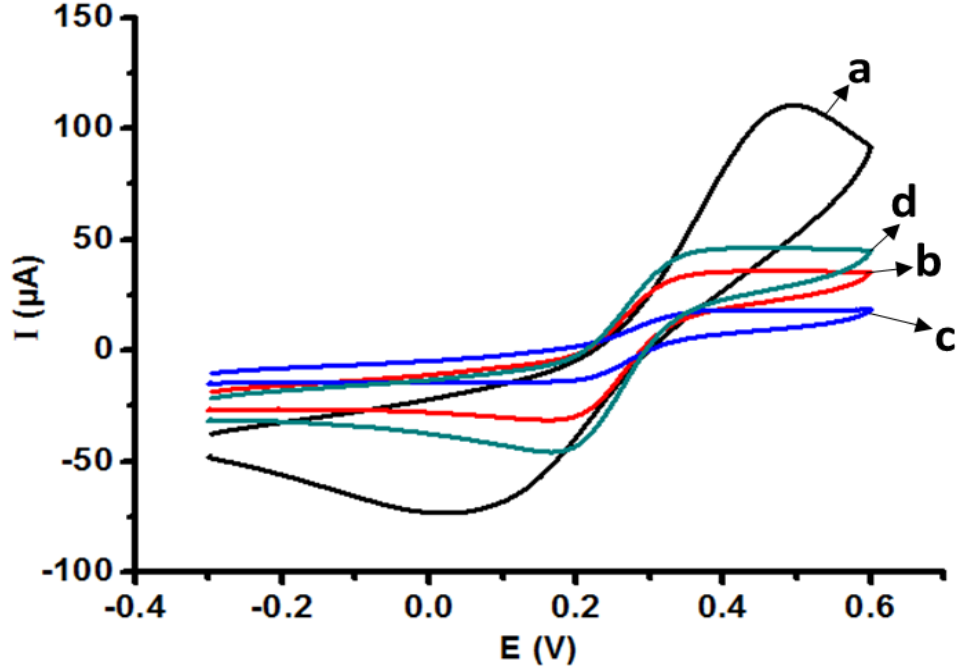
Şekil 4.34 60 mM APBA çözeltisi kullanılarak sabit gerilimde elektroliz yöntemiyle PGE’te farklı sürelerdeki elektropolimerizasyon eğrileri (Gerilim: +0.9 V)

Şekil 4.34’de 60 mM APBA çözeltisi kullanılarak sabit gerilimde elektroliz ile PGE’te 60 s, 180 s ve 360 s sürelerinde elektropolimerizasyon eğrileri verilmektedir. Elektropolimerizasyonlar aynı akım skalasında gerçekleşmektedir.



Şekil 4.35 60 mM APBA çözeltisi kullanılarak sabit gerilimde elektroliz yöntemiyle PGE’te 60 s ve 360 s sürelerindeki elektropolimerizasyon eğrilerinin kıyaslanması (Gerilim: +0.9 V)

Şekil 4.35'te 60 mM APBA çözeltisi kullanılarak sabit gerilimde elektroliz yöntemiyle PGE'ta gerçekleştirilen 60 s (ince polimerik yüzey) ve 360 s (kalın polimerik yüzey)'lere ait polimerizasyon eğrileri örtüştürülmüştür. Görüldüğü üzere polimerizasyonlar yakın akım skalalarında başarıyla gerçekleşmektedir.



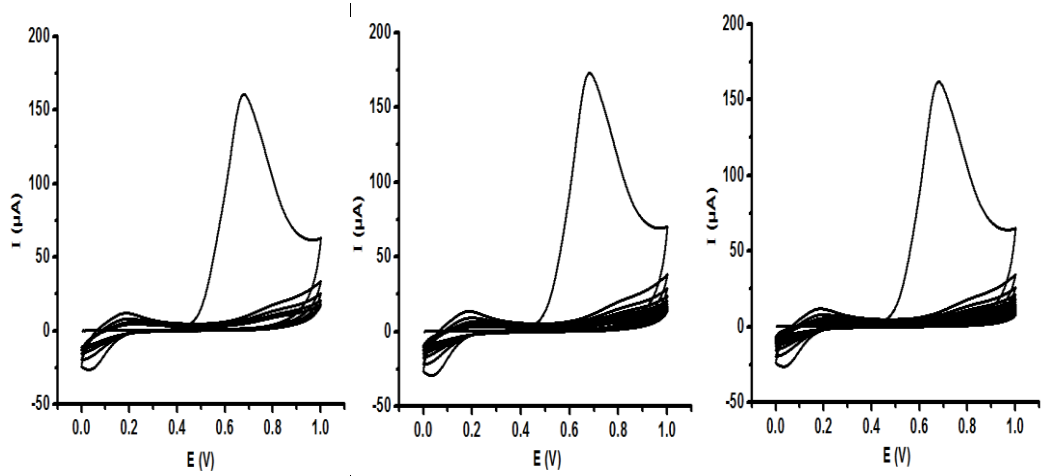
Şekil 4.36 60 mM APBA çözeltisi kullanılarak farklı sürelerde modifiye edilmiş elektrotların 5 mM $Fe^{2+/3+}$ içeren 0.1 M KCl içerisindeki elektrokimyasal davranışları: modifiye edilmemiş PGE (a), modifiye edilmiş PGE'lar (b) 60 s, (c) 180 s, (d) 360 s (Tarama hızı: 100 mV s^{-1})

Sabit gerilimde elektroliz yöntemi ile modifikasyonu sağlanan polimerik yüzeylerin elektrokimyasal davranışı 5 mM $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ redoks probu içeren 0.1 M KCl elektrolit çözeltisinde dönüşümlü voltametri yöntemi ile -0.3 V ile +0.6 V arasında tek döngü ile incelenmiştir. Bu davranışlar, üst üste örtüştürülerek Şekil 4.36'da gösterilmektedir. Sonuçlar ayrıca Çizelge 4.12'de özetlenmektedir.

Çizelge 4.12 60 mM APBA çözeltisi kullanılarak farklı sürelerde modifiye edilmiş elektrotlara ait tersinirlik ve akım çizelgesi

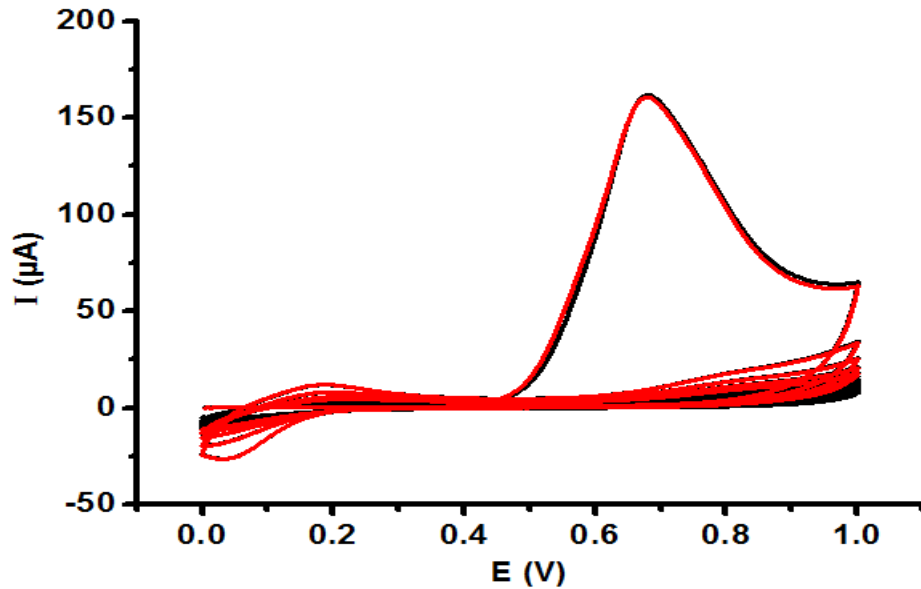
(60 mM APBA)	E_{pa} (V)	I_{pa} (μA)	E_{pc} (V)	I_{pc} (μA)	ΔE_p
60 s	0.3421	217.8000	0.1932	314.6500	0.1489
180 s	0.3568	90.2320	0.2054	111.540	0.1514
360 s	0.3470	280.8800	0.1859	474.9300	0.1611
Modifiye edilmemiş elektrot	0.0711	22.4270	0.5032	26.6470	0.4321

E_{pa} (V): Anodik pik gerilimi, I_{pa} (μA): Anodik pik akımı, E_{pc} (V): Katodik pik gerilimi, I_{pc} (μA): Katodik pik akımı, ΔE_p : Pik gerilimi farkı (pik ayrımı)



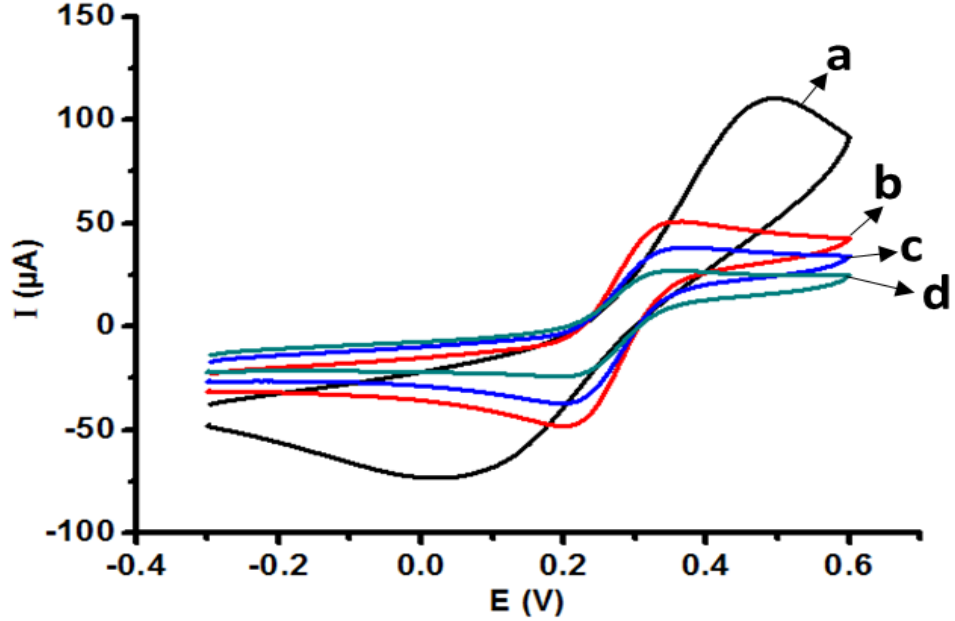
Şekil 4.37 80 mM APBA çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri ile PGE’te farklı çevrim sayılarındaki elektropolimerizasyon eğrileri (Gerilim aralığı: +0.0 V-+1.0 V, Tarama hızı: 100 mV s⁻¹)

Şekil 4.37’de 80 mM APBA çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri ile sırasıyla 5 çevrim, 10 çevrim ve 20 çevrim için elde edilen polimerizasyon eğrileri verilmektedir. Polimere ait yükseltgenme ve indirgenme davranışları sırasıyla, +0.2 V ve +0.05 V civarında tespit edilmiştir (Aytaç ve ark., 2011). Benzer cevapların olması, elektrot sürecinde tekrarlanabilirliğin sağlanması açısından önemlidir.



Şekil 4.38 80 mM APBA çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri ile PGE’te 5 çevrim ve 20 çevrim sayısında elektropolimerizasyon eğrilerinin kıyaslanması (Gerilim aralığı: +0.0 V-+1.0 V, Tarama hızı: 100 mV s⁻¹)

Şekil 4.38’de 80 mM APBA çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri ile PGE’da gerçekleştirilen 5 çevrim (ince polimerik yüzey) ve 20 çevrim (kalın polimerik yüzey)’lere ait polimerizasyon eğrileri örtüştürülmüştür. Elektropolimerizasyonlar aynı akım skalasında gerçekleşmektedir.



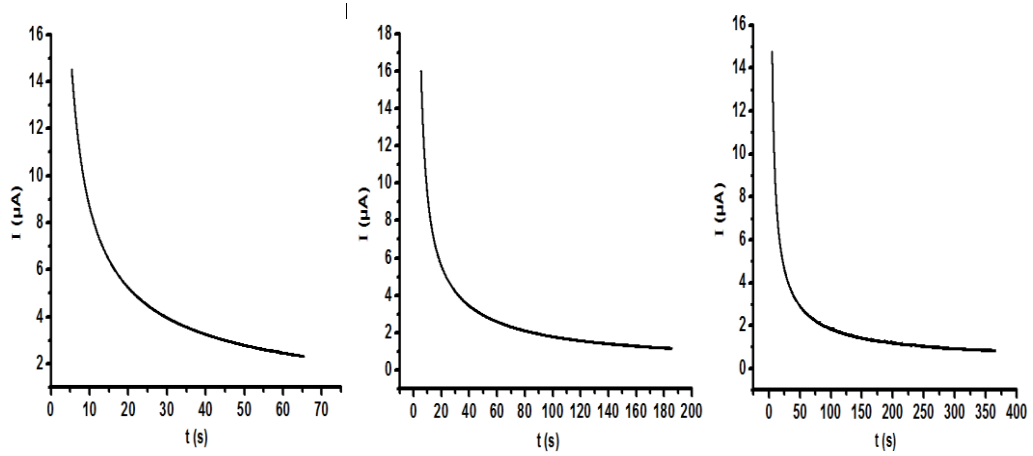
Şekil 4.39 80 mM APBA çözeltisi kullanılarak farklı çevrim sayıları ile modifiye edilmiş elektrotların 5 mM $\text{Fe}^{2+/3+}$ içeren 0.1 M KCl içerisindeki elektrokimyasal davranışları: modifiye edilmemiş PGE (a), modifiye edilmiş PGE’lar (b) 5 çevrim, (c) 10 çevrim, (d) 20 çevrim (Tarama hızı: 100 mV s^{-1})

Dönüşümlü voltametri yöntemi ile modifikasyonu sağlanan polimerik yüzeylerin elektrokimyasal davranışı 5 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ redoks probu içeren 0.1 M KCl elektrolit çözeltisinde dönüşümlü voltametri yöntemi ile -0.3 V ile +0.6 V arasında tek döngü ile incelenmiştir. Bu davranışlar, üst üste örtüştürülerek Şekil 4.39’da gösterilmektedir. Sonuçlar ayrıca Çizelge 4.13’de özetlenmektedir.

Çizelge 4.13 80 mM APBA çözeltisi kullanılarak farklı çevrim sayıları ile modifiye edilmiş elektrotlara ait tersinirlik ve akım çizelgesi

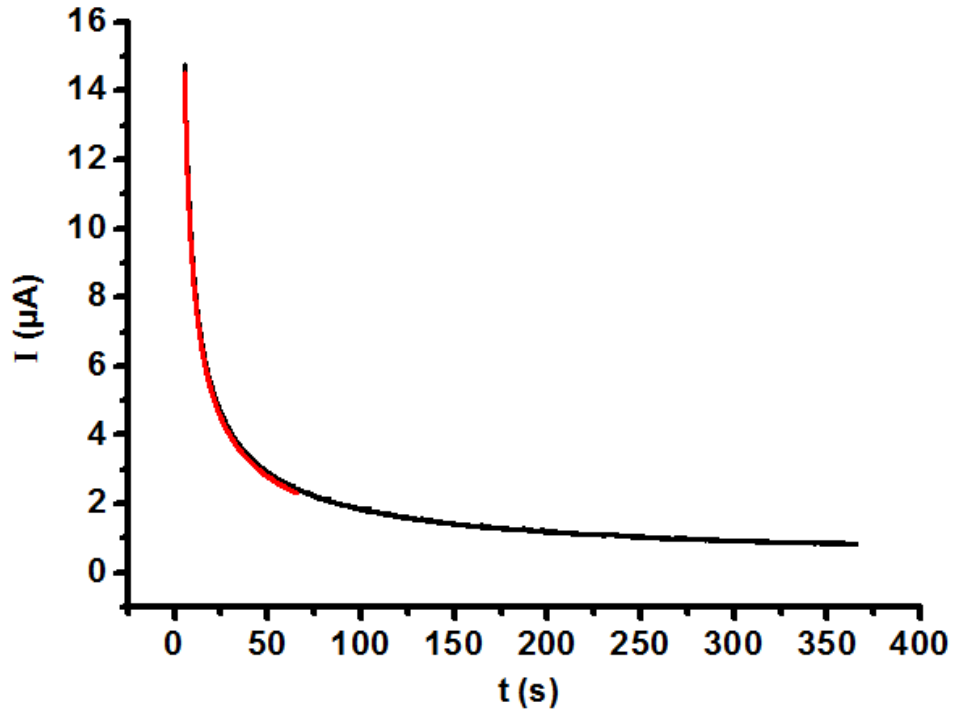
(80 mM APBA)	E_{pa} (V)	I_{pa} (μA)	E_{pc} (V)	I_{pc} (μA)	ΔE_p
5 çevrim	0.3372	381.4100	0.2151	530.1300	0.1221
10 çevrim	0.3421	265.2300	0.2151	396.1700	0.1270
20 çevrim	0.3323	186.9700	0.2176	237.1900	0.1147
Modifiye edilmemiş elektrot	0.0711	22.4270	0.5032	26.6470	0.4321

E_{pa} (V): Anodik pik gerilimi, I_{pa} (μA): Anodik pik akımı, E_{pc} (V): Katodik pik gerilimi, I_{pc} (μA): Katodik pik akımı, ΔE_p : Pik gerilimi farkı (pik ayrımı)



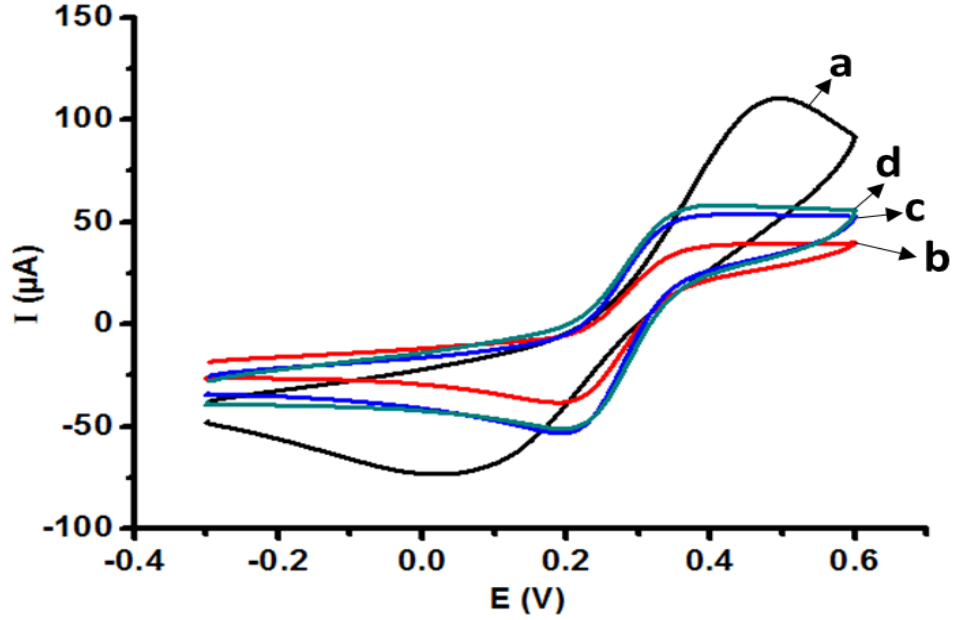
Şekil 4.40 80 mM APBA çözeltisi kullanılarak sabit gerilimde elektroliz yöntemiyle PGE’te farklı sürelerdeki elektropolimerizasyon eğrileri (Gerilim: +0.9 V)

Şekil 4.40’ta 80 mM APBA çözeltisi kullanılarak sabit gerilimde elektroliz ile PGE’te 60 s, 180 s ve 360 s sürelerinde elektropolimerizasyon eğrileri verilmektedir. Elektropolimerizasyonlar aynı akım skalasında gerçekleşmektedir.



Şekil 4.41 80 mM APBA çözeltisi kullanılarak sabit gerilimde elektroliz yöntemiyle PGE’te 60 s ve 360 s sürelerindeki elektropolimerizasyon eğrilerinin kıyaslanması (Gerilim: +0.9 V)

Şekil 4.41’de 80 mM APBA çözeltisi kullanılarak sabit gerilimde elektroliz yöntemiyle PGE’ta gerçekleştirilen 60 s (ince polimerik yüzey) ve 360 s (kalın polimerik yüzey)’lere ait polimerizasyon eğrileri örtüştürülmüştür. Görüldüğü üzere polimerizasyonlar yakın akım skalalarında başarıyla gerçekleşmektedir.



Şekil 4.42 80 mM APBA çözeltisi kullanılarak farklı sürelerde modifiye edilmiş elektrotların 5 mM $Fe^{2+/3+}$ içeren 0.1 M KCl içerisindeki elektrokimyasal davranışları: modifiye edilmemiş PGE (a), modifiye edilmiş PGE’lar (b) 60 s, (c) 180 s, (d) 360 s (Tarama hızı: 100 mV s^{-1})

Sabit gerilimde elektroliz yöntemi ile modifikasyonu sağlanan polimerik yüzeylerin elektrokimyasal davranışı 5 mM $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ redoks probu içeren 0.1 M KCl elektrolit çözeltisinde dönüşümlü voltametri yöntemi ile -0.3 V ile +0.6 V arasında tek döngü ile incelenmiştir. Bu davranışlar, üst üste örtüştürülerek Şekil 4.42’de gösterilmektedir. Sonuçlar ayrıca Çizelge 4.14’de özetlenmektedir.

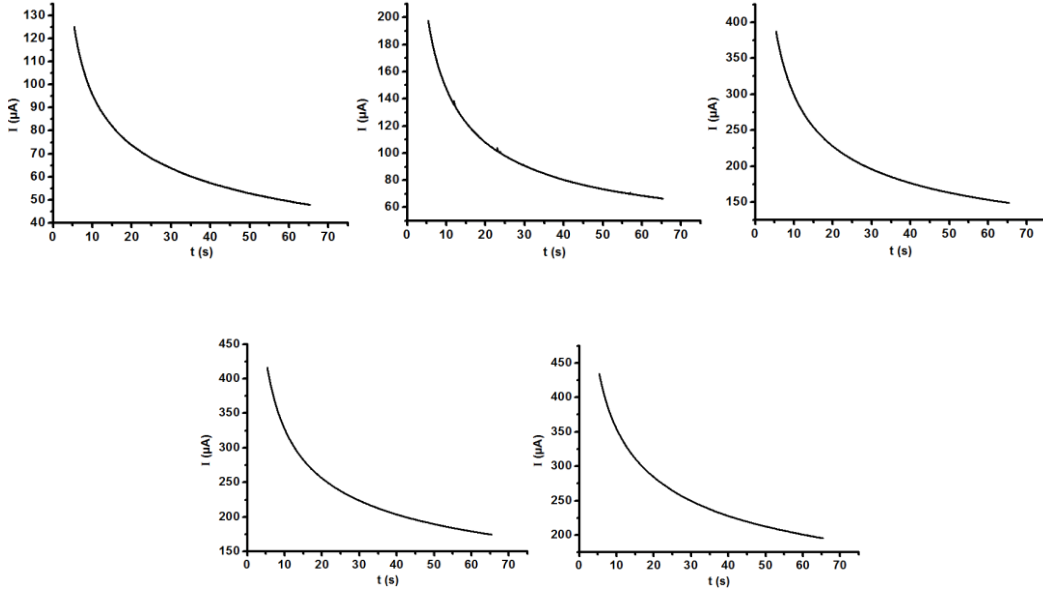
Çizelge 4.14 80 mM APBA çözeltisi kullanılarak farklı sürelerde modifiye edilmiş elektrotlara ait tersinirlik ve akım çizelgesi

(80 mM APBA)	E_{pa} (V)	I_{pa} (μA)	E_{pc} (V)	I_{pc} (μA)	ΔE_p
60 s	0.3592	221.7600	0.2078	403.1200	0.1514
180 s	0.3470	322.9300	0.2078	571.3700	0.1392
360 s	0.3567	334.330	0.2176	506.9600	0.1391
Modifiye edilmemiş elektrot	0.0711	22.4270	0.5032	26.6470	0.4321

E_{pa} (V): Anodik pik gerilimi, I_{pa} (μA): Anodik pik akımı, E_{pc} (V): Katodik pik gerilimi, I_{pc} (μA): Katodik pik akımı, ΔE_p : Pik gerilimi farkı (pik ayrımı)

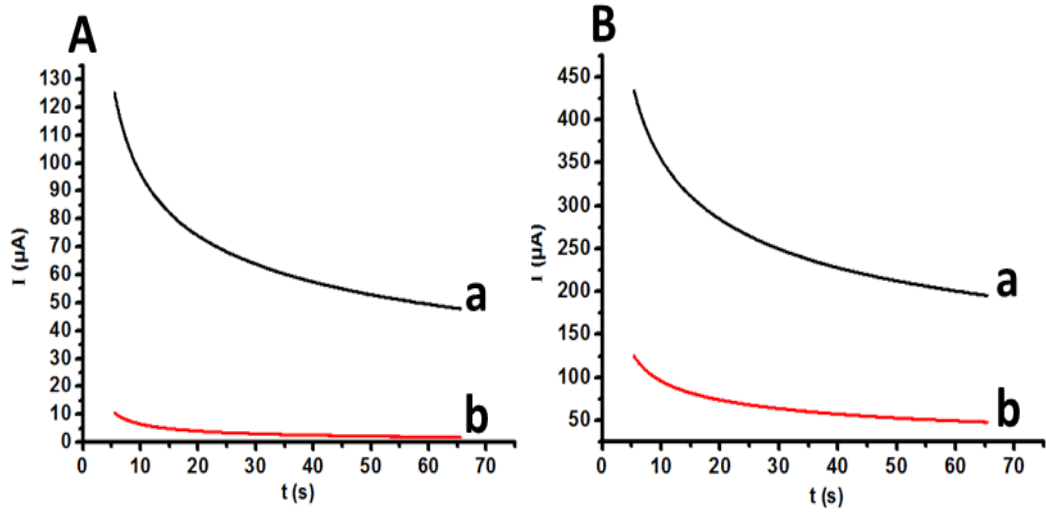
4.1.2 Poli(3-aminofenilboronik asit) (PAPBA)/Grafen Modifiye Elektrotların Optimizasyonu

Yukarıda elektrokimyasal cevapları verilen elektrotlar incelendiğinde en iyi elektrokimyasal davranışları 40 mM APBA çözeltisinde 60 s elektropolimerizasyonla kaplanan elektrotların verdiği tespit edilmiştir. Bu optimum koşul seçildikten sonra çalışmanın bu aşamasında, oluşturulan bu yüzeylere grafenin yaptığı iyileşme ve katkılar incelenmiştir: 3-aminofenilboronik asitin grafen varlığında PGE üzerine tek basamakta hazırlanması çalışmaları gerçekleştirilmiştir. 0.5 mg mL⁻¹, 1.0 mg mL⁻¹, 2.0 mg mL⁻¹, 3.0 mg mL⁻¹ve 4.0 mg mL⁻¹ grafen ilavesiyle elde edilen elektropolimerizasyonlara ait eğriler ve eğrilerin kıyaslaması aşağıda verilmektedir.



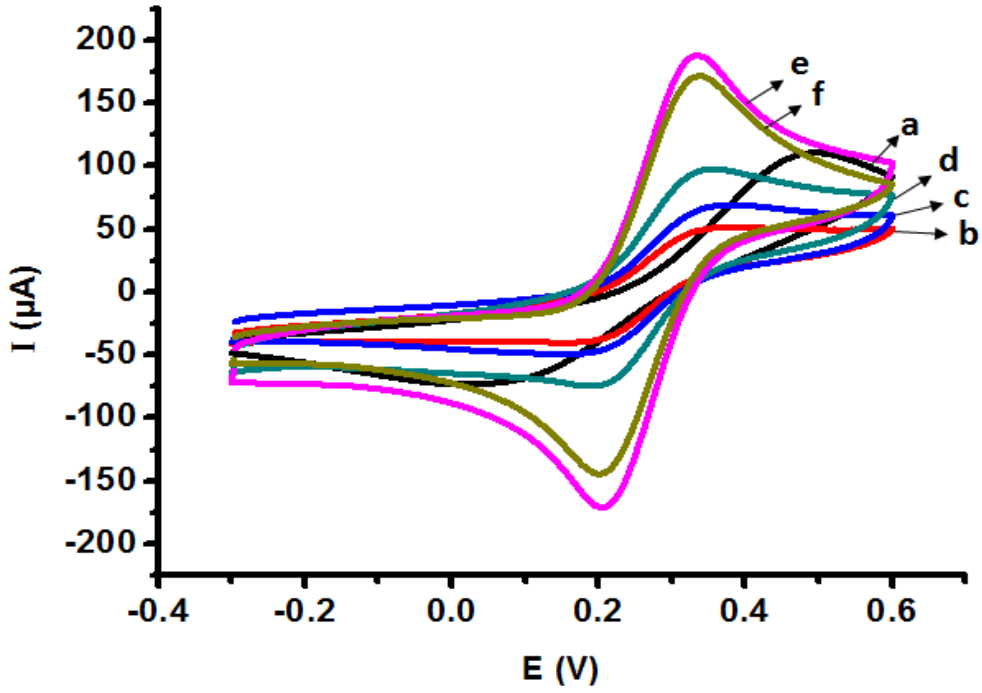
Şekil 4.43 40 mM APBA çözeltisi içerisinde farklı miktarlarda GN ilavesiyle sabit gerilimde elektroliz yöntemi ile elde edilen elektropolimerizasyon eğrileri: sırasıyla 0.5 mg mL⁻¹, 1.0 mg mL⁻¹, 2.0 mg mL⁻¹, 3.0 mg mL⁻¹ve 4.0 mg mL⁻¹(Gerilim: +0.9 V)

Şekil 4.43'te 40 mM APBA çözeltisi içerisinde farklı miktarlarda GN ilavesiyle sabit gerilimde elektroliz yöntemi ile elde edilen elektropolimerizasyon eğrileri verilmiştir.



Şekil 4.44 A) 40 mM APBA çözeltisi içerisinde 0.5 mg mL⁻¹ GN ilavesiyle (a), GN ilave edilmemiş (b), B) farklı miktarlarda GN ilavesiyle dönüşümlü voltametri yöntemi ile elde edilen elektropolimerizasyon eğrilerinin kıyaslanması: 4.0 mg mL⁻¹ (a), 0.5 mg mL⁻¹ (b) (Tarama hızı: 100 mV s⁻¹)

Şekil 4.44A'da 40 mM APBA çözeltisi içerisinde grafen ilave edilmeden ve grafen ilave edilmesiyle elde edilen elektropolimerizasyon grafikleri verilmiştir. Bu eğrilerden de net bir şekilde görüldüğü gibi grafen varlığında polimerizasyon daha yüksek akımlarda gerçekleşmektedir. Bu da elektriksel özellikleri oldukça iyi olan grafenin yapıdaki etkisini göstermektedir. Şekil 4.44B'de farklı miktarlarda grafenin ilave edilmesiyle elde edilen polimerizasyon eğrisi verilmiştir. Yapıya dopant olarak giren grafenin polimerizasyona etkileri açık bir şekilde gözlenmiştir.



Şekil 4.45 40 mM APBA çözeltisi ve farklı derişimlerde grafen çözeltisi kullanılarak modifiye edilmiş PGE'un 5 mM Fe^{2+/3+} içeren 0.1 M KCl içerisindeki elektrokimyasal davranışlarının kıyaslanması: modifiye edilmemiş PGE (a), 40 mM APBA+0.5 mg mL⁻¹ GN (b), 40 mM APBA+1.0 mg mL⁻¹ GN (c), 40 mM APBA+2.0 mg mL⁻¹ GN (d), 40 mM APBA+3.0 mg mL⁻¹ GN (e), 40 mM APBA+4.0 mg mL⁻¹ GN (f) (Tarama hızı: 100 mV s⁻¹)

Şekil 4.45'de farklı derişimlerde grafen varlığında hazırlanarak elde edilen nanokompozit kaplı elektrotların 0.1 M KCl (redoks probu varlığında) dönüşümlü voltametri yöntemi ile -0.3 V ile +0.6 V arasında tek döngü ile elektrokimyasal davranışlarının kıyaslanması incelenmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.15'de özetlenmiştir.

Çizelge 4.15 40 mM APBA çözeltisi ve farklı derişimlerde grafen kullanılarak modifiye edilmiş elektrotlara ait tersinirlik ve akım çizelgesi

(40 mM APBA+GN)	E _{pa} (V)	I _{pa} (µA)	E _{pc} (V)	I _{pc} (µA)	ΔE _p
Modifiye edilmemiş elektrot	0.0711	22.4270	0.5032	26.6470	0.4321
PAPBA/PGE	0.3470	695.1900	0.1956	877.4100	0.1514
PAPBA/PGE (0.5 mg mL ⁻¹ GN)	0.3421	316.520	0.2005	336.930	0.1416
PAPBA/PGE (1.0 mg mL ⁻¹ GN)	0.3469	415.180	0.1883	503.8500	0.1586
PAPBA/PGE (2.0 mg mL ⁻¹ GN)	0.3372	646.410	0.2054	744.2300	0.1318
PAPBA/PGE (3.0 mg mL ⁻¹ GN)	0.3274	151.5100	0.2078	180.6800	0.1196
PAPBA/PGE (4.0 mg mL ⁻¹ GN)	0.3323	144.1200	0.2054	160.6500	0.1269

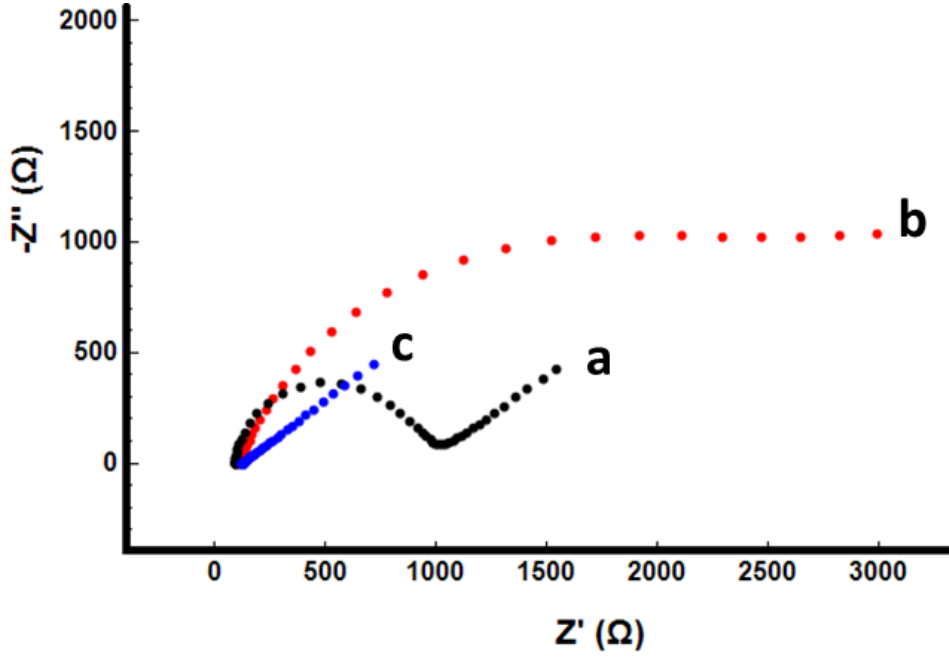
E_{pa} (V): Anodik pik gerilimi, I_{pa} (µA): Anodik pik akımı, E_{pc} (V): Katodik pik gerilimi, I_{pc} (µA): Katodik pik akımı, ΔE_p: Pik gerilimi farkı (pik ayrımı)

Bu veriler detaylı incelendiğinde polimerizasyon ortamına ilave edilen 3.0 mg mL⁻¹ grafen katkısına ait elektrot davranışının en iyi olduğu saptanmıştır. Tersinirlik

de bu derişimde en iyidir. Bu nedenle çalışmalara 3.0 mg mL^{-1} grafen katkısıyla elde edilen poli(3-aminofenilboronik asit) kaplı elektrotlarla devam edilmiştir. Polimer kaplı elektroda kıyasla özellikle elde edilen yükseltgenme/indirgenme pik akımlarında iyileşmeler görülmüştür.

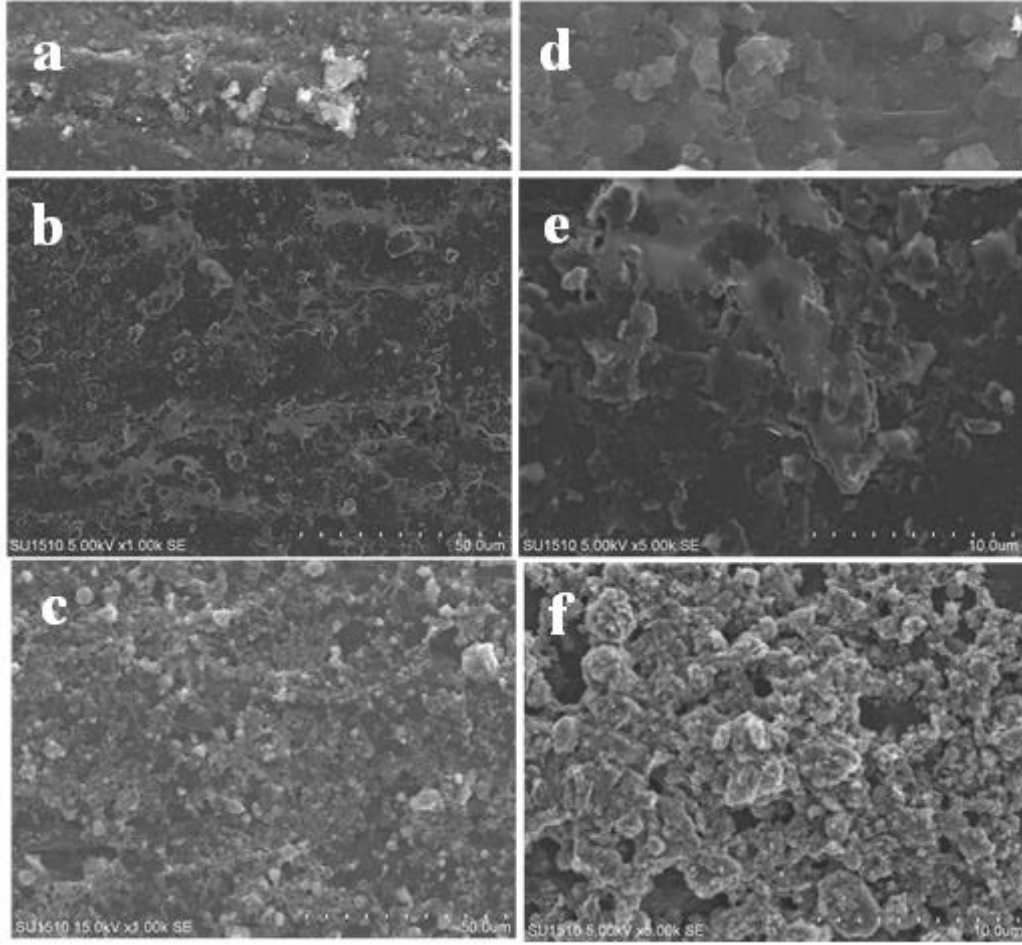
4.2 Poli(3-aminofenilboronik asit) (PAPBA)/Grafen Modifiye Elektrotların Karakterizasyonu

Optimum grafen katkısıyla hazırlanan nanokompozit kaplı elektrotlar dönüşümlü voltametri ile elektrokimyasal davranışları incelendikten sonra elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemi ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile karakterize edilmiştir. Modifiye edilmemiş elektrot ve polimer modifiye elektrotlarla kıyaslamaları da yapılmıştır.



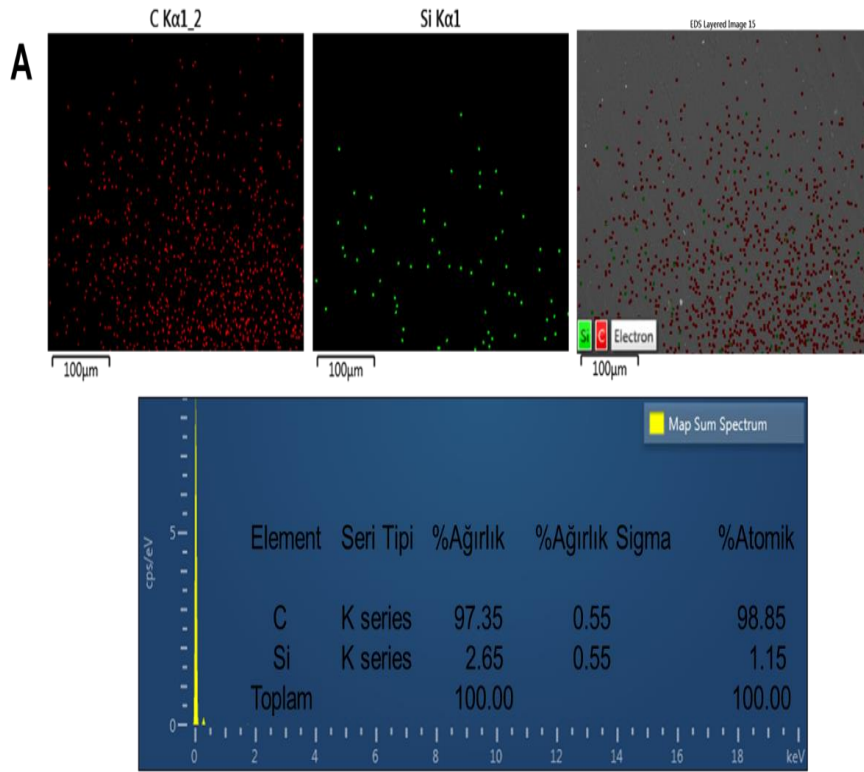
şekil 4.46 Elektrokimyasal empedans spektrumları a) modifiye edilmemiş elektrot, b) PAPBA modifiye elektrot, c) PAPBA/GN modifiye elektrot (Frekans aralığı: $10^{-1} - 10^4$ Hz)

şekil 4.46'da polimer davranışı grafen ilavesinden sonra iyileşmiş ve elektron transferinin kolaylaştığı görülmüştür.

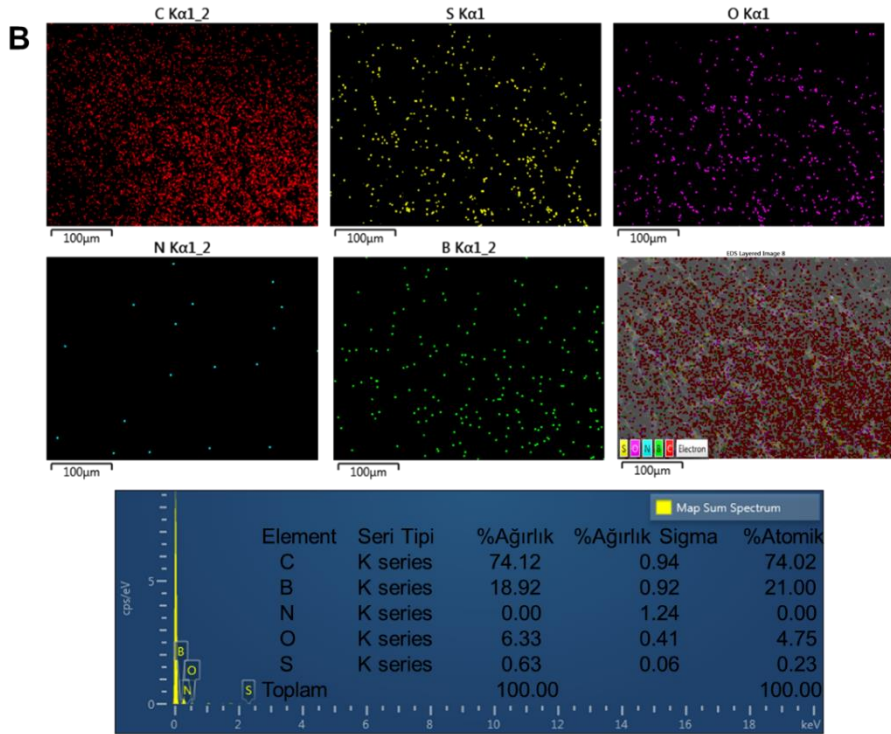


Şekil 4.47 Taramalı elektron mikroskobu görüntüleri, düşük çözünürlükte (50 μm): a) modifiye edilmemiş elektrot, b) PAPBA modifiye elektrot, c) PAPBA/GN modifiye elektrot, yüksek çözünürlükte (10 μm): d) modifiye edilmemiş elektrot, e) PAPBA modifiye elektrot, f) PAPBA/GN modifiye elektrot

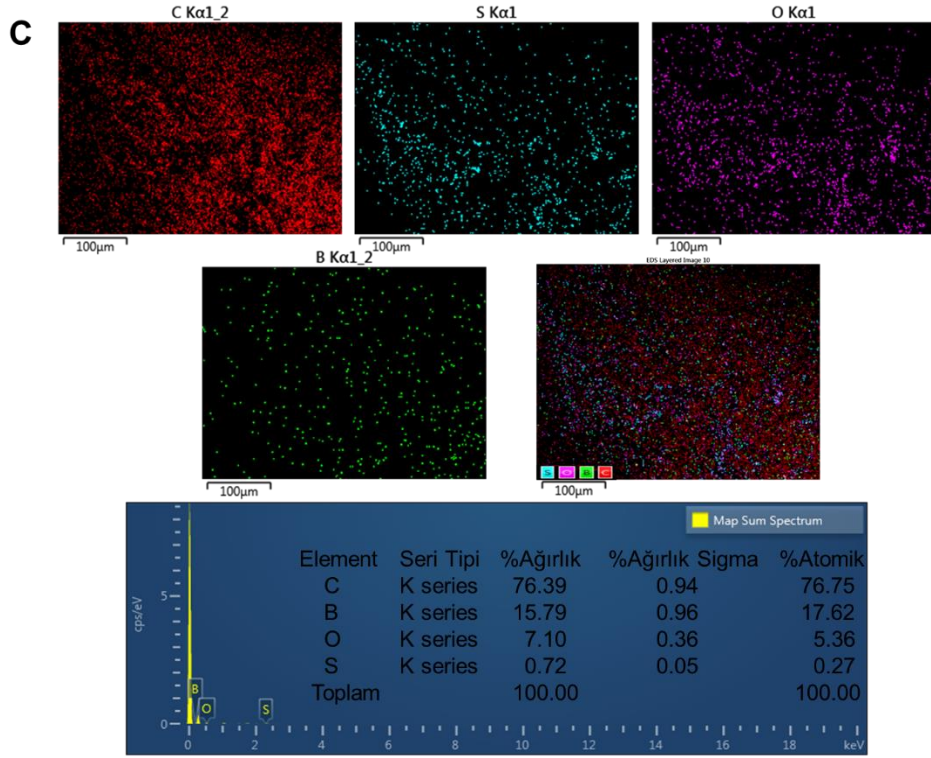
Şekil 4.47’de SEM görüntüleri incelenmiştir. Bu yüzeylerdeki morfolojik farklılıkların yanı sıra grafenin polimerik yapı içerisindeki varlığı ve homojen dağılımı gösterilmiştir. Ayrıca yapılarıdaki elemental dağılım EDX analiz sonuçları ile Şekil 4.48, Şekil 4.49 ve Şekil 4.50’de gösterilmiştir. Polimerik yapı EDX analizi ile de aydınlatılmıştır.



Şekil 4.48 EDX analiz sonuçları: A) modifiye edilmemiş elektrot



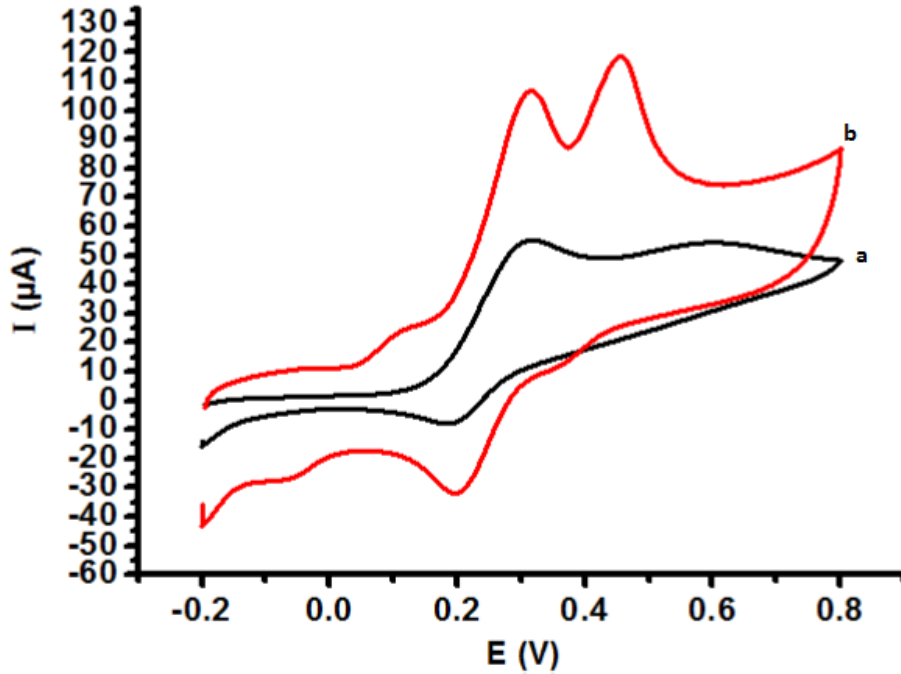
Şekil 4.49 EDX analiz sonuçları: B) PAPBA modifiye elektrot



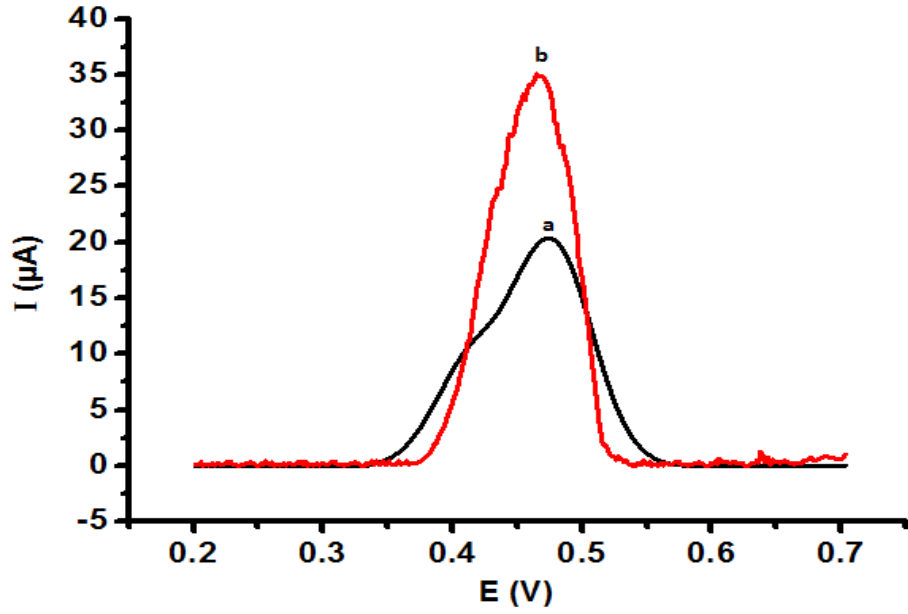
Şekil 4.50 EDX analiz sonuçları: C) PAPBA/GN modifiye elektrot

4.3 Poli(3-aminofenilboronik asit) (PAPBA)/Grafen Modifiye Elektrotlar ile Parasetamol Tayini

Optimum koşullarda hazırlanan elektrotlar, parasetamol tayininde kullanılmıştır. Bu ilaca ait elektrokimyasal sinyal yaklaşık olarak +0.4 V civarında çıkmaktadır (Zhou ve ark., 2012). Bu çalışmalar elektroanalitik çalışmalarda hassas bir yöntem olması nedeniyle tercih edilen bir yöntem olan diferansiyel puls voltametri ile yapılmıştır. Öncesinde, 1 mM Parasetamole ait modifiye edilmiş ve edilmemiş elektrotlara ait dönüşümlü voltametrik davranışlar Şekil 4.51’de gösterilmiştir. Modifiye edilmiş elektrotta yüksek hassasiyet elde edilmiştir. Aynı sonuçlar, Şekil 4.52’de diferansiyel puls voltamogramları ile de gözlenmiştir.

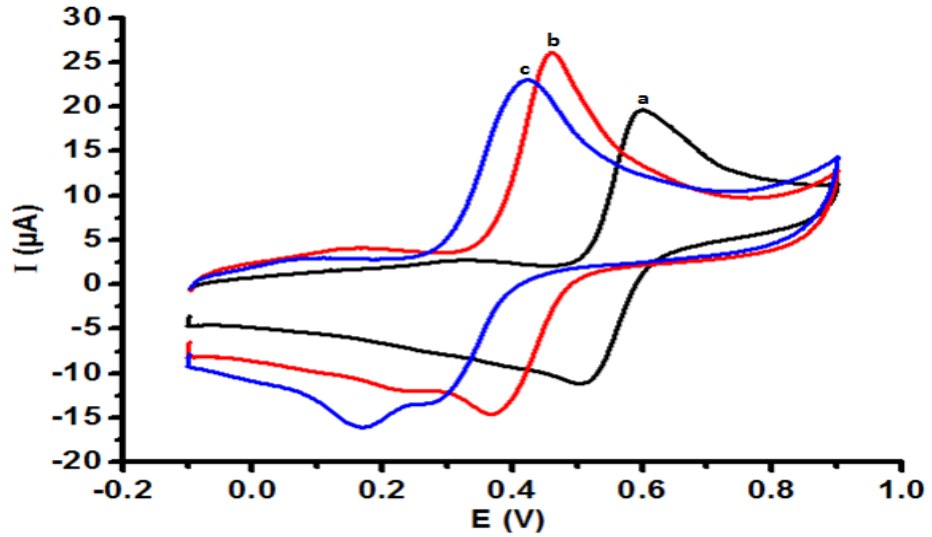


Şekil 4.51 40 mM APBA+3.0 mg mL⁻¹ GN çözeltisiyle modifiye edilmiş PGE'un (a) ve modifiye edilmemiş PGE'un (b) fosfat tamponu ile hazırlanan 1 mM Parasetamol içerisindeki dönüşümlü voltametrik davranışları (Tarama hızı: 100 mV s⁻¹)



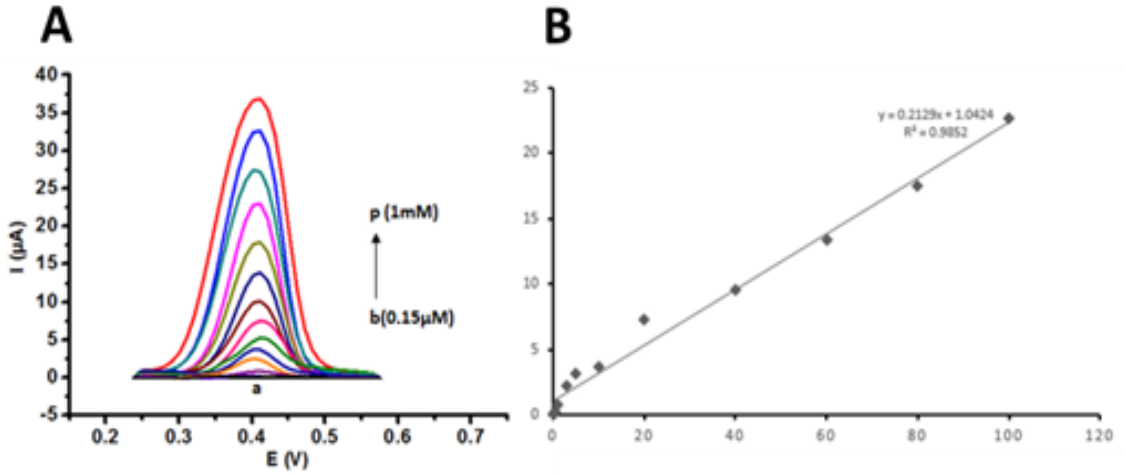
Şekil 4.52 40 mM APBA+3.0 mg mL⁻¹ GN çözeltisiyle modifiye edilmiş PGE'un (a) ve modifiye edilmemiş PGE'un (b) fosfat tamponu ile hazırlanan 1 mM Parasetamol içerisindeki diferansiyel puls voltamogramı

Devamında, modifiye edilmiş elektrotlarla pH çalışması gerçekleştirilmiştir. Fizyolojik tampon ortamında ilaca ait elektrokimyasal davranışların yüksek hassasiyette elde edildiği tespit edilmiştir (Şekil 4.53).

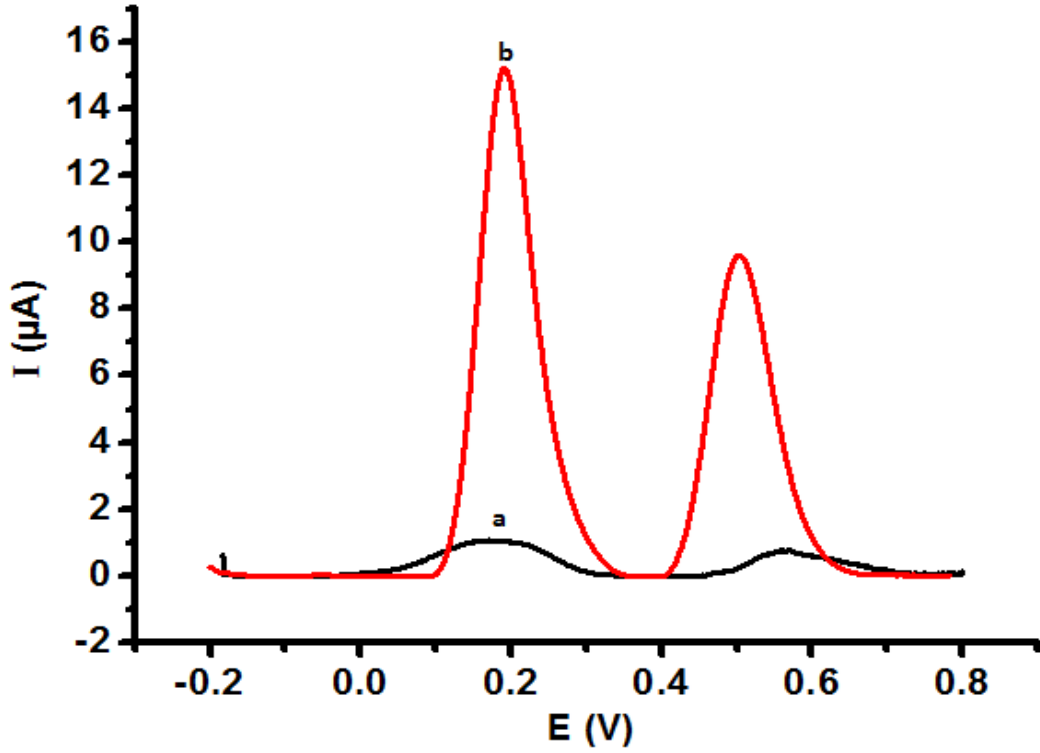


Şekil 4.53 40 mM APBA+3.0 mg mL⁻¹ GN çözeltisiyle modifiye edilmiş PGE'ların farklı tampon çözeltilerdeki elektrokimyasal davranışları a) pH: 5.0, b) pH: 7.4 c) pH: 9.0

Yapılan bu çalışmalardan sonra farklı derişimlerdeki çözeltilerde ilaca ait davranışlar incelenerek kalibrasyon doğrusu oluşturulmuştur (Şekil 4.54). Modifiye edilmiş elektrodun 0.15 μM ile 1 mM Parasetamol derişiminde doğrusallık gösterdiği görülmüştür. Hesaplanan tayin limiti (algılama sınırı) 0.028 μM olarak bulunmuştur (Miller ve Miller, 2005). Bu tayin limitinin literatür özetinde verilen çalışmaları kıyaslanabilir düzeyde olduğu görülmüştür.



Şekil 4.54 A) Fosfat tamponu (pH 7.4) ile hazırlanan farklı derişimdeki parasetamol çözeltileri içerisinde modifiye elektrotla alınan diferansiyel puls voltamogramları: b) 0.15 μM , c) 0.3 μM , d) 0.5 μM , e) 1 μM , f) 3 μM , g) 5 μM , h) 10 μM , i) 20 μM , j) 40 μM , k) 60 μM , l) 80 μM , m) 100 μM , n) 250 μM , o) 500 μM , p) 1 mM, B) Kalibrasyon doğrusu (n=3)



Şekil 4.55 Parasetamol ve Dopamin içeren ve fosfat tamponunda (pH 7.4) hazırlanan çözeltide girişim çalışmaları: a) modifiye edilmemiş elektrot, b) modifiye elektrot (Parasetamol derişimi: 40 μM , Dopamin derişimi: 40 μM)

Ayrıca, girişim yapabilecek önemli bir tür olan dopamin ile de girişim çalışmaları yapılmıştır. Şekil 4.55'te bu çalışmalar gösterilmektedir. Modifiye edilmemiş elektroda ait davranışlar da verilmiştir. Modifiye elektrotta yüksek hassasiyette bu iki tür birbirinden ayrılarak tayin edilebilmiştir. İdrar örneklerine 40 μM parasetamol eklenmesiyle yapılan çalışmalarda ise %95.5 geri kazanım değeri elde edilmiştir ve hazırlanan elektrodun güvenilir bir şekilde kullanılabilirliği gösterilmiştir (n=3).

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu tez kapsamında iki ana kısım yer almaktadır. Bu kısımlar, “Poli(3-aminofenilboronik asit)/grafen nanokompozit modifiye elektrotların hazırlanması” ve “Hazırlanan poli(3-aminofenilboronik asit)/grafen modifiye elektrotlar ile parasetamol tayini” başlıkları altında incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar şu şekilde özetlenebilir:

- Poli(3-aminofenilboronik asit)/grafen kaplı elektrotlar basit ve pratik bir şekilde tek basamakta sulu çözelti (fizyolojik ortam, pH 7.4 fosfat tamponu) ortamında hazırlanmıştır. Optimum çalışma koşulu olarak: 3.0 mg mL⁻¹ grafen içeren çözelti ortamı ve 60 s sabit gerilimde elektroliz olarak tespit edilmiştir.
- Hazırlanan elektrotlardaki grafen elektrokimyasal davranışları iyileştirmiştir. Modifiye edilmemiş elektroda göre özellikle redoks probunun yükseltgenme/indirgenme pik akımlarında iyileşmeler görülmüştür.
- Optimum koşullarda hazırlanan elektrotların polimerik yapısına ait karakterizasyonlar EIS ve SEM ile yapılmıştır. Ayrıca, yapıdaki elemental dağılım EDX analizleri ile gösterilmiştir.
- Modifiye elektrotlarda hassas bir şekilde Parasetamolün elektrokimyasal davranışı incelenmiştir. Modifiye edilmemiş elektroda göre iyileşme elde edilmiştir. Parasetamole ait elektrokimyasal sinyal +0.4 V civarında görülmüştür. Çalışmada elde edilen tayin limiti 0.028 µM'dır.

6. KAYNAKLAR

- Alwarappan, S., Erdem, A., Liu, C., & Li, C. Z. (2009). Probing the electrochemical properties of graphene nanosheets for biosensing applications. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(20), 8853-8857.
- Anuar, N. S., Basirun, W. J., Ladan, M., Shalauddin, M., & Mehmood, M. S. (2018). Fabrication of platinum nitrogen-doped graphene nanocomposite modified electrode for the electrochemical detection of acetaminophen. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 266, 375-383.
- Aytaç, S., Kuralay, F., Boyacı, İ. H., & Unaleroglu, C. (2011). A novel polypyrrole-phenylboronic acid based electrochemical saccharide sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 160(1), 405-411.
- Bae, S., Kim, H., Lee, Y., Xu, X., Park, J. S., Zheng, Y., ... & Kim, Y. J. (2010). Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nature nanotechnology*, 5(8), 574.
- Bandodkar, A. J., Jeerapan, I., & Wang, J. (2016). Wearable chemical sensors: Present challenges and future prospects. *Acs Sensors*, 1(5), 464-482.
- Bosch, M. E., Sánchez, A. R., Rojas, F. S., & Ojeda, C. B. (2006). Determination of paracetamol: Historical evolution. *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*, 42(3), 291-321.
- Berghian-Grosan, C., Biris, A. R., Coros, M., Pogacean, F., & Pruneanu, S. (2015). Electrochemical and spectroscopic studies of ssDNA damage induced by hydrogen peroxide using graphene based nanomaterials. *Talanta*, 138, 209-217.
- Campuzano, S., Kuralay, F., & Wang, J. (2012). Ternary monolayer interfaces for ultrasensitive and direct bioelectronic detection of nucleic acids in complex matrices. *Electroanalysis*, 24(3), 483-493.
- Cornell, B. A., Braach-Maksvytis, V. L. B., King, L. G., Osman, P. D. J., Raguse, B., Wiczorek, L., & Pace, R. J. (1997). A biosensor that uses ion-channel switches. *Nature*, 387(6633), 580.
- Du, J., Zhang, J., Su, Y., Liu, M., Ospina, J. K., Yang, S., & Zhu, A. J. (2011). In vivo RNAi screen reveals neddylation genes as novel regulators of Hedgehog signaling. *PLoS One*, 6(9), e24168.
- Edwards, R. S., & Coleman, K. S. (2013). Graphene synthesis: relationship to applications. *Nanoscale*, 5(1), 38-51.
- Erdem, A., Muti, M., Papakonstantinou, P., Canavar, E., Karadeniz, H., Congur, G., & Sharma, S. (2012). Graphene oxide integrated sensor for electrochemical monitoring of mitomycin C-DNA interaction. *Analyst*, 137(9), 2129-2135.
- Gerard, M., Chaubey, A., & Malhotra, B. D. (2002). Application of conducting polymers to biosensors. *Biosensors and bioelectronics*, 17(5), 345-359.

- Goyal, R. N., & Singh, S. P. (2006). Voltammetric determination of paracetamol at C60-modified glassy carbon electrode. *Electrochimica Acta*, 51(15), 3008-3012.
- Halo, T. L., Appelbaum, J., Hobert, E. M., Balkin, D. M., & Schepartz, A. (2008). Selective recognition of protein tetraserine motifs with a cell-permeable, pro-fluorescent bis-boronic acid. *Journal of the American Chemical Society*, 131(2), 438-439.
- Kalcher, K., Kauffmann, J. M., Wang, J., Švancara, I., Vytrás, K., Neuhold, C., & Yang, Z. (1995). Sensors based on carbon paste in electrochemical analysis: a review with particular emphasis on the period 1990–1993. *Electroanalysis*, 7(1), 5-22.
- Katsnelson, M. I., & Novoselov, K. S. (2007). Graphene: New bridge between condensed matter physics and quantum electrodynamics. *Solid State Communications*, 143(1-2), 3-13.
- Khan, R., & Dhayal, M. (2009). Chitosan/polyaniline hybrid conducting biopolymer base impedimetric immunosensor to detect Ochratoxin-A. *Biosensors and Bioelectronics*, 24(6), 1700-1705.
- Kuralay, F., Campuzano, S., Haake, D. A., & Wang, J. (2011). Highly sensitive disposable nucleic acid biosensors for direct bioelectronic detection in raw biological samples. *Talanta*, 85(3), 1330-1337.
- Kuralay, F., Dükar, N., & Bayramlı, Y. (2018). Poly-L-lysine Coated Surfaces for Ultrasensitive Nucleic Acid Detection. *Electroanalysis*, 30(7), 1556-1565.
- Kuralay, F., Dükar, N., & Bayramlı, Y. (2018). Poly-L-lysine Coated Surfaces for Ultrasensitive Nucleic Acid Detection. *Electroanalysis*, 30(7), 1556-1565.
- Kuralay, F., Erdem, A., Abacı, S., Özyörük, H., & Yıldız, A. (2009). Characterization of redox polymer based electrode and electrochemical behavior for DNA detection. *Analytica chimica acta*, 643(1-2), 83-89.
- Kuralay, F., Özyörük, H., & Yıldız, A. (2005). Potentiometric enzyme electrode for urea determination using immobilized urease in poly (vinylferrocenium) film. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 109(2), 194-199.
- Kuralay, F., Özyörük, H., & Yıldız, A. (2006). Amperometric enzyme electrode for urea determination using immobilized urease in poly (vinylferrocenium) film. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 114(1), 500-506.
- Kuralay, F., Tunç, S., Bozduman, F., Oksuz, L., & Oksuz, A. U. (2016). Biosensing applications of titanium dioxide coated graphene modified disposable electrodes. *Talanta*, 160, 325-331.
- Liu, G., & Lin, Y. (2005). Electrochemical sensor for organophosphate pesticides and nerve agents using zirconia nanoparticles as selective sorbents. *Analytical Chemistry*, 77(18), 5894-5901.

- Luo, X., Killard, A. J., Morrin, A., & Smyth, M. R. (2006). Enhancement of a conducting polymer-based biosensor using carbon nanotube-doped polyaniline. *Analytica Chimica Acta*, 575(1), 39-44.
- Ma, S. C., Yang, V. C., & Meyerhoff, M. E. (1992). Heparin-responsive electrochemical sensor: a preliminary study. *Analytical chemistry*, 64(6), 694-697.
- Ma, X., Wang, Z., Wang, X., & Xu, L. (2013). Electrochemical determination of norepinephrine on the membrane of silver nanoparticles doped poly-glycine eliminating the interference of ascorbic acid. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 17(3), 661-665.
- Mansfeld, F. (1995). Use of electrochemical impedance spectroscopy for the study of corrosion protection by polymer coatings. *Journal of Applied Electrochemistry*, 25(3), 187-202.
- Matzeu, G., Florea, L., & Diamond, D. (2015). Advances in wearable chemical sensor design for monitoring biological fluids. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 211, 403-418.
- Mello, L. D., & Kubota, L. T. (2002). Review of the use of biosensors as analytical tools in the food and drink industries. *Food chemistry*, 77(2), 237-256.
- Miller, J.C., Miller, J.N. 2005. *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry* (6th edn.) Pearson Prentice Hall, Edinburgh.
- Moon, I. K., Lee, J., Ruoff, R. S., & Lee, H. (2010). Reduced graphene oxide by chemical graphitization. *Nature communications*, 1, 73.
- Muti, M., Sharma, S., Erdem, A., & Papakonstantinou, P. (2011). Electrochemical monitoring of nucleic acid hybridization by single-use graphene oxide-based sensor. *Electroanalysis*, 23(1), 272-279.
- Nambiar, S., & Yeow, J. T. (2011). Conductive polymer-based sensors for biomedical applications. *Biosensors and Bioelectronics*, 26(5), 1825-1832.
- Niedziałkowski, P., Cebula, Z., Malinowska, N., Białobrzaska, W., Sobaszek, M., Ficek, M., ... & Ossowski, T. (2019). Comparison of the paracetamol electrochemical determination using boron-doped diamond electrode and boron-doped carbon nanowalls. *Biosensors and Bioelectronics*, 126, 308-314.
- Park, S., Boo, H., & Chung, T. D. (2006). Electrochemical non-enzymatic glucose sensors. *Analytica chimica acta*, 556(1), 46-57.
- Piletsky, S. A., & Turner, A. P. (2002). Electrochemical sensors based on molecularly imprinted polymers. *Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis*, 14(5), 317-323.
- Scheller, F., Schubert, F., Pfeiffer, D., Hintsche, R., Dransfeld, I., Renneberg, R., ... & Müller, H. G. (1989). Research and development of biosensors. A review. *Analyst*, 114(6), 653-662.

- Sheikh-Mohseni, M. A., & Pirsai, S. (2016). Simultaneous determination of dopamine and acetaminophen by a carbon paste electrode doubly modified with poly (pyrrole) and CuO nanoparticles. *Anal. Bioanal. Electrochem*, 8, 777.
- Skoog, D. A., Holler, F. J., & Nieman, T. A. (1998). Elektroanalitik kimyaya giriş: Enstrümantal analiz. *Editörler: Kılıç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H., Bilim Kitap Kirtasiye, Ankara*, 639-673.
- Song, Y., Luo, Y., Zhu, C., Li, H., Du, D., & Lin, Y. (2016). Recent advances in electrochemical biosensors based on graphene two-dimensional nanomaterials. *Biosensors and Bioelectronics*, 76, 195-212.
- Springsteen, G., & Wang, B. (2002). A detailed examination of boronic acid–diol complexation. *Tetrahedron*, 58(26), 5291-5300.
- Teng, Y., Fan, L., Dai, Y., Zhong, M., Lu, X., & Kan, X. (2015). Electrochemical sensor for paracetamol recognition and detection based on catalytic and imprinted composite film. *Biosensors and Bioelectronics*, 71, 137-142.
- Vernon-Parry, K.D. (2000). Scanning electron microscopy: An introduction. *III-Vs Review*, 13(4), 40-44.
- Wang, J. (2005). Nanomaterial-based electrochemical biosensors. *Analyst*, 130(4), 421-426
- Wannapob, R., Kanatharana, P., Limbut, W., Numnuam, A., Asawatreratanakul, P., Thammakhet, C., & Thavarungkul, P. (2010). Affinity sensor using 3-aminophenylboronic acid for bacteria detection. *Biosensors and Bioelectronics*, 26(2), 357-364.
- Xia, L., Wei, Z., & Wan, M. (2010). Conducting polymer nanostructures and their application in biosensors. *Journal of colloid and interface science*, 341(1), 1-11.
- Yagi, T., Wachino, J. I., Kurokawa, H., Suzuki, S., Yamane, K., Doi, Y., ... & Arakawa, Y. (2005). Practical methods using boronic acid compounds for identification of class C β -lactamase-producing *Klebsiella pneumoniae* and *Escherichia coli*. *Journal of Clinical Microbiology*, 43(6), 2551-2558.
- Yang, Y., Asiri, A. M., Tang, Z., Du, D., & Lin, Y. (2013). Graphene based materials for biomedical applications. *Materials today*, 16(10), 365-373.
- Yıldız, A., Genç, Ö., & Bektaş, S. (1997). Enstrümantal Analiz Yöntemleri. *Hacettepe Üniversitesi Yayınları*, (A64).
- Yiğit, A., Yardım, Y., & Şentürk, Z. (2015). Voltammetric sensor based on boron-doped diamond electrode for simultaneous determination of paracetamol, caffeine, and aspirin in pharmaceutical formulations. *IEEE Sensors Journal*, 16(6), 1674-1680.

- Zhou, M., Zhou, N., Kuralay, F., Windmiller, J. R., Parkhomovsky, S., Valdés-Ramírez, G., ... & Wang, J. (2012). A self-powered “sense-act-treat” system that is based on a biofuel cell and controlled by boolean logic. *Angewandte Chemie International Edition*, 51(11), 2686-2689.
- Zhou, X., Huang, X., Qi, X., Wu, S., Xue, C., Boey, F. Y., ... & Zhang, H. (2009). In situ synthesis of metal nanoparticles on single-layer graphene oxide and reduced graphene oxide surfaces. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(25), 10842-10846.
- Zhu, Y., Murali, S., Stoller, M. D., Ganesh, K. J., Cai, W., Ferreira, P. J., ... & Su, D. (2011). Carbon-based supercapacitors produced by activation of graphene. *Science*, 332(6037), 1537-1541.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Sultan GÜRSOY
Doğum Yeri	Haymana/ANKARA
Doğum Tarihi	06.10.1992
Uyruğu	<input checked="" type="checkbox"/> T.C. <input type="checkbox"/> Diğer:
Telefon	
E-Posta Adresi	sultanerkann@gmail.com
Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	Ankara Üniversitesi
Fakülte	Fen ve Mühendislik Fakültesi
Bölümü	Kimya Bölümü
Mezuniyet Yılı	11.07.2014
Yüksek Lisans	
Üniversite	Ankara Üniversitesi
Enstitü Adı	Fen Bilimleri Enstitüsü
Anabilim Dalı	Kimya Anabilim Dalı
Programı	Fizikokimya
Mezuniyet Tarihi	12.01.2017
Yüksek Lisans	
Üniversite	Ordu Üniversitesi
Enstitü Adı	Fen Bilimleri Enstitüsü
Anabilim Dalı	Kimya Anabilim Dalı
Programı	Analitik Kimya
Mezuniyet Tarihi	
Yayınlar	
Gürsoy, S., Dükar, N., Yaman, Y. T., Abaci, S., & Kuralay, F. (2019). Electroactive polyglycine coatings for nanobiosensing applications: Label-free DNA hybridization, DNA-Antitumor agent interaction and antitumor agent determination. <i>Analytica chimica acta</i> , 1072, 15-24.	
Bildiriler	
Sultan Gürsoy, Filiz Kuralay, 2018. Preparation and Characterization of Poly(3-aminophenylboronic acid)/Carbon Nanotubes Modified Electrodes. İTESDES Symposium, 27-29 June. Poster Presentation. Giresun Üniversitesi, Giresun-Turkey	
Sultan Gürsoy, Filiz Kuralay, 2018. Detection of Dopamine on Boronic Acid-Functionalized Surface. İTESDES Symposium, 27-29 June. Oral Presentation. Giresun Üniversitesi, Giresun-Turkey	
Sultan Gürsoy, Filiz Kuralay, 2018. Preparation of Poly(3-aminophenylboronic acid)/Graphene Modified Electrodes. NanoTR-14 Conference, 22-25 September. Poster Presentation. Çeşme, İzmir-Turkey,	
Sultan Gürsoy, Filiz Kuralay, 2018. Boronic Acid-Bearing Nanostructured Surfaces for Electrochemical Dopamine Detection. NanoTR-14 Conference, 22-25 September. Oral Presentation. Çeşme, İzmir-Turkey,	