

**T.C.**  
**RECEP TAYYİP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FERROSEN TÜRLERİ İÇEREN POLİ(3-METİLTİYOFEN)**  
**ELEKTROTLARIN ELEKTROKİMYASAL OLARAK**  
**HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU ve FENOLİK**  
**BİLEŞİKLERİN TAYİNİNDE KULLANILMASI**

**Ufuk BÜK**

**Tez Danışmanı:**

**Yrd. Doç. Dr. Muammer KAVANOZ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**KİMYA ANABİLİM DALI**

**RİZE 2014**

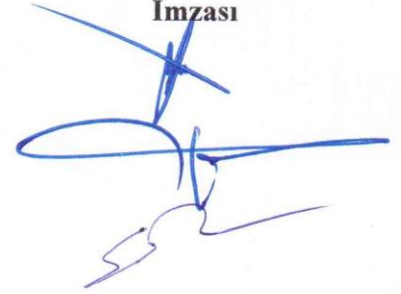
**T.C.**  
**RECEP TAYYİP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FERROSEN TÜRLERİ İÇEREN POLİ(3-METİLTİYOFEN)**  
**ELEKTROTLARIN ELEKTROKİMYASAL OLARAK**  
**HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU ve FENOLİK**  
**BİLEŞİKLERİN TAYİNİNDE KULLANILMASI**

Bu çalışma, 24/03/2014 tarihinde yapılan sınav ile Kimya Anabilim Dalı'nda  
**YÜKSEK LİSANS tezi** olarak kabul edilmiştir.

	<b>Ünvanı, Adı, Soyadı</b>
<b>Tez Danışmanı</b>	Yrd. Doç. Dr. Muammer KAVANOZ
<b>Jüri Üyesi</b>	Prof. Dr. Oktay TORUL
<b>Jüri Üyesi</b>	Yrd. Doç. Dr. Saim TOPÇU

**İmzası**



  
**Prof. Dr. Fatih YILMAZ**  
**Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü**

## ÖNSÖZ

Bu tez çalışması süresince her türlü yardım ve fedakârlığı sağlayan, bilgi, tecrübe ve güler yüzü ile çalışmalarına ışık tutan, değerli danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Muammer KAVANOZ'a,

Çalışma boyunca bilgi ve deneyimleri ile yol gösteren, beni cesaretlendiren, maddi, manevi destek sağlayan Arş. Gör. Emine ÜLKER ve Yrd. Doç. Dr. Serdar ÜLKER'e,

Tezin laboratuvar çalışmaları aşamasında yardımcı olan, çalışmaların eğlenceli ve huzurlu bir ortamda geçmesine olanak sağlayan değerli Elektrokimya ve Analitik Kimya Laboratuvarı çalışma arkadaşlarıma ve Kimya Bölümü hocalarıma,

Tez konumu da içeren 3501 Kariyer programı, 111T445 nolu proje kapsamında cihaz, kimyasal ve burs desteğinden dolayı TÜBİTAK'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmayı; beni bu günlere yetiştiren, bana her konuda sabırla yardımcı olan, tüm zorluklara rağmen her zaman yanımda olan ve benden maddi, manevi hiçbir desteği esirgemeyen annem Hanım ve babam Azmi BÜK'e ithaf ederim.

Ufuk BÜK  
Rize 2014

## ÖZET

### **Ferrosen Türleri İçeren Poli(3-Metiltiyofen) Elektrotların Elektrokimyasal Olarak Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Fenolik Bileşiklerin Tayininde Kullanılması**

Bu çalışmada, metilenklorür ortamında poli(3-metiltiyofen) (P3MT) homopolimeri ve ferrosen, vinilferrosen ve polivinilferrosenyumperklorat ( $PVF^+ClO_4^-$ ) içeren kompozit filmlerin elektrokimyasal sentezleri Pt disk elektrot üzerine potansiyodinamik olarak ilk kez sentezlendi ve optimum koşullar belirlendi. Sentezlenen filmlerin karakterizasyonu dönüşümlü voltametri, FT-IR, Raman, UV-vis, AAS, SEM, EDS gibi yöntemler kullanılarak yapıldı.

Çalışmanın ikinci kısmında, filmlerin sulu ortamdaki elektrokimyasal davranışları,  $NaHSO_4/Na_2SO_4$  içeren çözeltilerde pH 2.0-6.5 aralıklarında dönüşümlü voltametri yöntemi ile incelendi ve optimum çalışma pH'sı 2.0 olarak bulundu. Sentezlenen modifiye elektrotlar kullanılarak bazı fenolik bileşiklerin (fenol, katekol ve hidrokinon) amperometrik I-t yöntemi ile elektroanalizleri başarıyla gerçekleştirildi. Her bir modifiye elektrot ile yapılan analiz sonuçlarından LOD, LOQ, doğrusal çalışma aralıkları, regresyon katsayıları belirlendi.

P3MT homopolimeri ve ferrosen türleri içeren P3MT kompozitlerin elektroaktiviteleri karşılaştırıldı. Bu modifiye elektrotlar kullanılarak fenol, katekol ve hidrokinonun sırasıyla 0.90, 0.70 ve 0.50 V optimum potansiyellerde tayinleri gerçekleştirildi ve analitik veriler karşılaştırıldı.

En iyi analitik sonuçlar için filmlerin tekrarlanabilirlikleri test edildi. Fenol, katekol ve hidrokinon ile kirletilmiş gerçek nehir örnek tayinleri gerçekleştirildi ve yüksek geri kazanım değerleri elde edildi. Literatürdeki benzer modifiye elektrotlar ile analitik sonuçlar karşılaştırıldı.

**Anahtar Kelimeler:** Poli(3-metiltiyofen (P3MT)), Polivinilferrosen, ferrosen, vinilferrosen, kompozit, amperometrik tayin, fenolik bileşikler.

## SUMMARY

### **Electrochemical Preparation and Characterization of Poly(3-methylthiophene) Electrodes Containing Ferrocene Species and Using for Determination of Phenolic Compounds**

In this study, poly(3-methylthiophene)(P3MT) homopolymer and the composite films containing ferrocene, vinylferrocene and polyvinylferroceniumperchlorate ( $\text{PVF}^+\text{ClO}_4^-$ ) with P3MT in methylene chloride solvent were synthesized firstly and optimum conditions were determined as well. The characterization of the synthesized films was carried out by using some methods such as cyclic voltammetry, FT-IR, Raman, UV-vis, AAS, SEM and EDS.

In the second part of this study, the electrochemical behaviors of the films were examined using cyclic voltammetry in aqueous solution containing  $\text{NaHSO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$  (pH 2.0-6.5) and optimum condition was determined as the pH 2.0. Electroanalysis of some phenolic compounds (phenol, catechol and hydroquinone) was successfully carried out using amperometric I-t methods. LOD, LOQ, linear response range and regression coefficient were calculated from analytical consequences for each modified electrodes.

The electroactivities of P3MT homopolymer and P3MT composites consisting of ferrocene derivatives were compared. Phenol, catechol and hydroquinone compounds were determined using this modified electrodes at 0.90, 0.70 and 0.50 V optimum potentials, respectively and the analytical results were compared.

The reusability of the films was tested for the best analytical results. River water samples which artificially contaminated with phenol, catechol and hydroquinone were analyzed and high recovery values were obtained. These analytical results were compared with similar modified electrodes in literature.

**Keywords:** Poly(3-methylthiophene), polyvinylferrocene, ferrocene, vinylferrocene, composite, amperometric determination, phenolic compounds.

<b>İÇİNDEKİLER</b>	<b>Sayfa No</b>
ÖNSÖZ .....	I
ÖZET .....	II
SUMMARY .....	III
İÇİNDEKİLER .....	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	VI
TABLOLAR DİZİNİ .....	XIII
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	XIV
1. GENEL BİLGİLER .....	1
1.1. Elektrokimyasal Aktif Polimerlerin Sınıflandırılması .....	3
1.1.1. Redoks Polimerler .....	4
1.1.1.1. Redoks Polimerlerde İletkenlik .....	6
1.1.2. İletken Polimerler .....	10
1.1.2.1. İletken Polimer Hazırlamada Katkılama İşlemi .....	13
1.1.2.2. İletken Polimerlerde İletkenlik Teorisi .....	14
1.1.2.3. İletken Polimerlerin Sentez Yöntemleri .....	17
1.1.2.4. İletken Polimerlerin Kullanım Alanları .....	21
1.2. Modifiye Elektrotlar .....	27
1.3. Litaratür Özeti .....	29
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR .....	40
2.1. Kullanılan Deneysel Yöntemler .....	40
2.1.1. Gerilim Kontrollü Kulometri .....	40
2.1.2. Dönüşümlü Voltametri .....	42
2.1.3. Kronoamperometri .....	44
2.2. Kullanılan Deneysel Gereçler .....	45
2.2.1. Pt disk, Pt levha, Pt karşıt ve Referans Elektrotların Hazırlanması .....	45
2.2.2. Kullanılan Elektroliz Hücresi .....	46
2.2.3. Kullanılan Aletler .....	47
2.2.4. Kullanılan Kimyasallar .....	47

2.2.5. Kullanılan Çözeltiler ve Hazırlanışı .....	49
2.3. UV-Vis ve FT-IR Spektrumları, AAS, SEM, EDS Ölçümü İçin Polimer Örneklerin Hazırlanması .....	49
2.4. Polivinilferrosenin Kimyasal Polimerizasyonu .....	50
3. BULGULAR ve TARTIŞMA .....	51
3.1. Poli(3-metil tiyofen) (P3MT) Filminin Sentezi .....	51
3.1.1. P3MT Filminin Karakterizasyonu .....	56
3.1.2. Fenolik Bileşiklerin Tayini .....	64
3.1.2.1. P3MT Filminin Sulu Ortamda Optimum pH Aralığının Belirlenmesi .....	64
3.1.2.2. Kaplanmamış Pt Elektrotta Fenolik Bileşiklerin Davranışı.....	65
3.1.3. Metilen Klorür Ortamında Sentezlenmiş P3MT Modifiye Elektrot Kullanılarak Amperometrik I-t Yöntemi İle Fenolik Türlerin Tayini .....	67
3.1.3.1. Fenol Tayini .....	67
3.1.3.2. Katekol Tayini .....	73
3.1.3.3. Hidrokinon Tayini.....	77
3.2. Ferrosen Türleri İçeren P3MT Kompozit Filmlerin Sentezi ve Karakterizasyonu .	81
3.2.1. Ferrosen – P3MT Kompozit Filmin Sentezi.....	81
3.2.2. Vinilferrosen – P3MT Kompozit Filmlerin Sentezi .....	82
3.2.3. PVF <sup>+</sup> ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> – P3MT Kompozit Filmlerin Sentezi.....	83
3.2.4. Ferrosen, Vinilferrosen ve PVF <sup>+</sup> ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> içeren P3MT filmlerinin Karakterizasyonu	84
3.2.5. P3MT - Ferrosen, P3MT - Vinilferrosen ve P3MT - PVF <sup>+</sup> ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> Kompozit Filmlerle Üzerinden Amperometrik I-t Yöntemi ile Fenolik Türlerin Tayini ....	97
3.2.5.1. Katekol Tayini .....	97
3.2.5.2. Hidrokinon Tayini.....	100
4. SONUÇ ve ÖNERİLER .....	104
5. KAYNAKLAR .....	107
6. EKLER.....	117
ÖZGEÇMİŞ .....	122

## ŞEKİLLER DİZİNİ

## Sayfa No

- Şekil 1.1.** PVF'nin indirgenmiş ve yükseltgenmiş formları ..... 6
- Şekil 1.2.** 0.2 M Et<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> içeren asetonitril çözeltisinde Poly-[Fe(NH<sub>2</sub>-phen)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> kaplı Pt disk elektrodun dönüşümlü voltamogramı, tarama hızı: 100 - 900 mV s<sup>-1</sup> (Ren ve Pickup, 1994). ..... 7
- Şekil 1.3.** Bir redoks polimer filmi boyunca yarı difüzyon kontrollü yük transferi aracılığı ile yük yayılması (D<sub>CT</sub>=difüzyonla yük transferi) ..... 7
- Şekil 1.4.** Ru(II) komplekslerinde superexchange mekanizması. BL=köprü ligand. .... 10
- Şekil 1.5.** Bazı iletken polimerlerin yapısı. .... 12
- Şekil 1.6.** İletken polimerlerin iletkenliklerinin metal, yarı iletken ve yalıtkanlarla karşılaştırılması. PE: Polietilen, PS: Polistiren, PA: Poliasetilen, PPP: Poliparafenilen, PT: Politiyofen, PPy: Polipirol, PANI: Polianilin. .... 15
- Şekil 1.7.** Yalıtkan, yarı-iletken ve iletken maddelerde band aralığı ..... 16
- Şekil 1.8.** Poliasetilende katkılama ile oluşan hata merkezleri. .... 17
- Şekil 1.9.** İletken polimerlerin kullanım alanları ..... 21
- Şekil 1.10.** P3MT'nin elektrokimyasal polimerizasyonu ..... 29
- Şekil 1.11.** Dedoping işlemi ve polimer matriksi içine nanopartiküllerin biriktirilmesi. 31
- Şekil 1.12.** Cyt c / L-Cys / P3MT / MWCN / GCE biyosensörün hazırlanışının şematik gösterimi. .... 32
- Şekil 2.1.** Gerilim kontrollü kulometri yönteminde akım-zaman eğrisi. .... 42
- Şekil 2.2.** a) Dönüşümlü voltametrde uygulanan gerilim programı b) Tersinir bir elektroyükseltgenme tepkimesi için elde edilen dönüşümlü voltomogram. 43
- Şekil 2.3.** a) Kronoamperometrik uyarı b) Kronoamperometrik cevap. .... 45
- Şekil 2.4.** Elektrokimyasal Hücre (a) yandan görünüşü (b) üstten görünüşü. .... 47
- Şekil 3.1.** 0.100 M TBAP/ 20.0 mM 3MT içeren metilen klorür çözeltisinde 1.80 ile a) -0.40 V b) -0.20 V c) 0.0 V d) 0.20 V gerilimleri arasında alınan çok döngülü (20 döngü) voltamogramlar (vs.Ag/AgCl, v=100 mV s<sup>-1</sup>). ..... 51
- Şekil 3.2.** 0.100 M TBAP/ 20 mM 3MT içeren metilen klorür çözeltisinde 1.80 V ile a) -0.40 V b) -0.20 V c) 0.0 V d) 0.20 V gerilimleri arasında biriktirilen P3MT filmlerinin boş çözelti voltamogramları, (vs.Ag/AgCl, v= 100 mV s<sup>-1</sup>). ..... 52



- Şekil 3.3.** 0.100 M TBAP/ 100.0 mM 3MT içeren metilen klorür çözeltisinde 1.80 ile a) -0.40 V b) -0.20 V c) 0.0 V d) 0.20 V gerilimleri arasında alınan çok döngülü (20 döngü) voltamogramlar (vs.Ag/AgCl,  $v=100 \text{ mV s}^{-1}$ )..... 52
- Şekil 3.4.** 0.100 M TBAP/ 100 mM 3MT içeren metilen klorür çözeltisinde 1.80 V ile a) -0.40 V b) -0.20 V c) 0.0 V d) 0.20 V gerilimleri arasında biriktirilen P3MT filmlerinin boş çözelti voltamogramları, (vs.Ag/AgCl,  $v= 100 \text{ mV s}^{-1}$ ). ..... 53
- Şekil 3.5.** 0.100 M TBAP/ 300.0 mM 3MT içeren metilen klorür çözeltisinde 1.80 ile a) -0.40 V b) -0.20 V c) 0.0 V d) 0.20 V gerilimleri arasında alınan çok döngülü(20 döngü) voltamogramlar (vs.Ag/AgCl,  $v=100 \text{ mV s}^{-1}$ )..... 53
- Şekil 3.6.** 0.100 M TBAP/ 300 mM 3MT içeren metilen klorür çözeltisinde 1.80 V ile a) -0.40 V b) -0.20 V c) 0.0 V d) 0.20 V gerilimleri arasında biriktirilen P3MT filmlerinin boş çözelti voltamogramları (vs.Ag/AgCl,  $v= 100 \text{ mV s}^{-1}$ ). ..... 53
- Şekil 3.7.** 0.100 M TBAP/ 400.0 mM 3MT içeren metilen klorür çözeltisinde 1.80 ile a) -0.40 V b) -0.20 V c) 0.0 V d) 0.20 V gerilimleri arasında alınan çok döngülü (20 döngü) voltamogramlar (vs.Ag/AgCl,  $v=100 \text{ mV s}^{-1}$ )..... 54
- Şekil 3.8.** 0.100 M TBAP/ 400 mM 3MT içeren metilen klorür çözeltisinde 1.80 V ile a) -0.40 V b) -0.20 V c) 0.0 V d) 0.20 V gerilimleri arasında biriktirilen P3MT filmlerinin boş çözelti voltamogramları (vs.Ag/AgCl  $v= 100 \text{ mV s}^{-1}$ )..... 54
- Şekil 3.9.** 0.100 M TBAP/ 500.0 mM 3MT içeren metilen klorür çözeltisinde 1.80 ile a) -0.40 V b) -0.20 V c) 0.0 V d) 0.20 V gerilimleri arasında alınan çok döngülü(20 döngü) voltamogramlar (vs.Ag/AgCl,  $v=100 \text{ mV s}^{-1}$ )..... 55
- Şekil 3.10.** 0.100 M TBAP/ 500 mM 3MT içeren metilen klorür çözeltisinde 1.80 V ile a)-0.40 V b)-0.20 V c)0.0 V d)0.20 V gerilimleri arasında biriktirilen P3MT filmlerinin boş çözelti voltamogramları (vs.Ag/AgCl,  $v= 100 \text{ mV s}^{-1}$ )..... 55
- Şekil 3.11.** a) 20 mM b) 100 mM c) 300 mM d) 400 mM e) 500 mM 3MT ve 0.100 M TBAP/ içeren metilen klorür çözeltilerinde -0.40 V ile 1.80 V gerilim arasında biriktirilen P3MT filmlerinin boş çözelti voltamogramlarının (vs.Ag/AgCl,  $v= 100 \text{ mV s}^{-1}$ )..... 56
- Şekil 3.12.** a) 0.100 M TBAP / 500 mM 3MT içeren metilen klorür çözeltisinde 1.80 V ile a) -0.40 V b) -0.20 V c) 0.0 V ve d) 0.20 V gerilim aralıklarında biriktirilen P3MT filmlerinin FTIR spektrumları. .... 57
- Şekil 3.13.** 0.100 TBAP / 500 mM 3MT içeren metilen klorür çözeltisinde biriktirilen potansiyodibamik olarak 1.80 V ile a) -0.40 V b) -0.20 V c) 0.0 V d) 0.20 V gerilim aralığında elde edilen P3MT filmlerinin Raman spektrumları..... 57
- Şekil 3.14.** 0.100 M TBAP / 500 mM P3MT içeren metilen klorür çözeltilerde 1.80 V ile a) -0.40 V b) -0.20 V c) 0.0 V d) 0.20 V gerilim taraması aralığında biriktirilen P3MT filmlerinin DMSO'daki çözeltilerinin UV-vis absorpsiyon spektrumları ..... 58

- Şekil 3.15.** 0.100 M TBAP / 500 mM 3MT içeren metilen klorür çözeltisinde -0.40 V - 1.80 V gerilim aralığında Pt levha elektrot yüzeyine kaplanmış P3MT filminin a) 500 b) 2000 c) 10000 d) 25000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri. .... 59
- Şekil 3.16.** 0.100 M TBAP / 500 mM 3MT içeren metilen klorür çözeltisinde -0.20 V - 1.80 V gerilim aralığında Pt levha elektrot yüzeyine kaplanmış P3MT filminin a)500 b)2000 c)10000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri. .. 60
- Şekil 3.17.** 0.100 M TBAP / 500 mM 3MT içeren metilen klorür çözeltisinde 0.20 V - 1.80 V gerilim aralığında Pt levha elektrot yüzeyine kaplanmış P3MT filminin a) 500 b) 2000 c) 10000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri. 61
- Şekil 3.18.** 0.100 M TBAP / 500mM 3MT içeren metilen klorür çözeltisinde -0.40 V - 1.80 V gerilim aralığında Pt levha elektrot yüzeyine kaplanmış P3MT filminin, 20.0 mM fenol çözeltisinde bekletilerek a) 500 b) 2000 c) 10000 d) 25000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri. .... 62
- Şekil 3.19.** 0.100 M TBAP / 500mM 3MT içeren metilen klorür çözeltisinde -0.40 V - 1.80 V gerilim aralığında Pt levha elektrot yüzeyine kaplanmış P3MT filminin, 20.0 mM katekol çözeltisinde bekletilerek a) 500 b) 2000 c) 10000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri. .... 63
- Şekil 3.20.** 0.100 M TBAP / 500mM 3MT içeren metilen klorür çözeltisinde -0.40 V - 1.80 V gerilim aralığında Pt levha elektrot yüzeyine kaplanmış P3MT filminin, 20.0 mM hidrokinon çözeltisinde bekletilerek a) 500 b) 2000 c) 10000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri. .... 64
- Şekil 3.21.** 0.100 M TBAP / 500 mM P3MT içeren metilen klorür çözeltisinde potansiyodinamik olarak 1.80 V ile A) -0.40 V B) -0.20 V C) 0.0 V ve D) 0.2V potansiyellerde biriktirilen P3MT filmlerinin a) pH 2.0 b) pH 3.0 c) pH 4.0 d) pH 5.0 ve e) pH 6.5 çözeltilerdeki voltamogramları (DKE,  $v= 100 \text{ mV s}^{-1}$ )..... 65
- Şekil 3.22.** a) Pt elektrot ve 5.00'er mM b) fenol, c) katekol ve d) hidrokinon'un içeren  $\text{NaHSO}_4 / \text{Na}_2\text{SO}_4$  (pH 2.0) çözeltilerinin voltamogramları (DKE,  $v= 100 \text{ mV s}^{-1}$ )..... 66
- Şekil 3.23.** a) Pt elektrotta 5.00 mM fenolün b) 0.100 M TBAP / 500 mM 3MT içeren metilen klorür çözeltisinde potansiyodinamik olarak -0.40 V ile 1.80 biriktirilen P3MT filmlerinin c) 5.0 mM fenol içeren P3MT filminin pH 2.0  $\text{NaHSO}_4 / \text{Na}_2\text{SO}_4$  tampon çözeltilerinin dönüşümlü voltamogramları (DKE,  $v= 100 \text{ mV s}^{-1}$ ). .... 66
- Şekil 3.24.** a) Pt elektrotta 5.00 mM Katekolün b) 0.100 M TBAP / 500 mM 3MT içeren metilen klorür çözeltisinde potansiyodinamik olarak -0.40 V ile 1.80 biriktirilen P3MT filmlerinin c) 5.0 mM katekol içeren P3MT filminin pH 2.0  $\text{NaHSO}_4 / \text{Na}_2\text{SO}_4$  tampon çözeltilerinin dönüşümlü voltamogramları (DKE,  $v= 100 \text{ mV s}^{-1}$ )..... 66

- Şekil 3.25.** a) Pt elektrotta 5.00 mM Hidrokinonun b) 0.100 M TBAP / 500 mM 3MT içeren metilen klorür çözeltisinde potansiyodinamik olarak -0.40 V ile 1.80 biriktirilen P3MT filmlerinin c) 5.0 mM hidrokinon içeren P3MT filminin pH 2.0 NaHSO<sub>4</sub> / Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tampon çözeltilerinin dönüşümlü voltamogramları (DKE,  $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ )..... 67
- Şekil 3.26.** Metilen klorür ortamında hazırlanmış P3MT filmi üzerinden  $9.77 \times 10^{-4} \text{ mM}$  – 45.0 mM aralığında fenol içeren çözeltilerden 0.70 V’da a) elde edilen amperometrik I-t eğrileri b) amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin fenol derişimine göre değişimi c) doğrusal çalışma aralıklarında oluşturulan kalibrasyon grafikleri (vs DKE)..... 69
- Şekil 3.27.** Metilen klorür ortamında hazırlanmış P3MT filmi üzerinden  $9.77 \times 10^{-4} \text{ mM}$  – 4.0 mM aralığında fenol içeren çözeltilerden 0.80 V’da a) elde edilen amperometrik I-t eğrileri b) amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin fenol derişimine göre değişimi c) doğrusal çalışma aralıklarında oluşturulan kalibrasyon grafikleri (vs DKE)..... 69
- Şekil 3.28.** Metilen klorür ortamında hazırlanmış P3MT filmi üzerinden  $9.77 \times 10^{-4} \text{ mM}$  – 6.0 mM aralığında fenol içeren çözeltilerden 0.90 V’da a) elde edilen amperometrik I-t eğrileri b) amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin fenol derişimine göre değişimi c) doğrusal çalışma aralıklarında oluşturulan kalibrasyon grafikleri (vs DKE)..... 69
- Şekil 3.29.** Metilen klorür ortamında hazırlanmış P3MT filmi üzerinden NaHSO<sub>4</sub> / Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözelti ortamlarında (pH 2.0-6.5)  $9.77 \times 10^{-4} \text{ mM}$  – 6.0 mM aralığında fenol içeren çözeltilerden 0.90 V’da a) elde edilen amperometrik I-t eğrileri b) pH 2.0 ve pH 3.0 ortamlarında amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin fenol derişimine göre değişimi c) en iyi doğrusal çalışma aralıklarında oluşturulan kalibrasyon grafikleri (vs DKE) ..... 70
- Şekil 3.30.** Metilen klorür ortamında hazırlanmış P3MT filmi üzerinden  $9.77 \times 10^{-4} \text{ mM}$  – 95.0 mM aralığında katekol içeren çözeltilerden 0.55-0.75 V’da a) elde edilen amperometrik I-t eğrileri b) amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin katekol derişimine göre değişimi c) doğrusal çalışma aralıklarında oluşturulan kalibrasyon grafikleri (vs DKE). ..... 73
- Şekil 3.31.** Metilen klorür ortamında hazırlanmış P3MT filmi üzerinden NaHSO<sub>4</sub> / Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözelti ortamlarında (pH 2.0-6.5)  $9.77 \times 10^{-4} \text{ mM}$  – 95.0 mM aralığında katekol içeren çözeltilerden 0.70 V’da a) elde edilen amperometrik I-t eğrileri b) pH 2.0 -6.50 ortamlarında amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin katekol derişimine göre değişimi c) doğrusal çalışma aralıklarında oluşturulan kalibrasyon grafikleri (vs DKE) ..... 74
- Şekil 3.32.** Metilen klorür ortamında hazırlanmış P3MT filmi üzerinden  $9.77 \times 10^{-4} \text{ mM}$  – 150.0 mM aralığında hidrokinon içeren çözeltilerden 0.40-0.55 V’da a) elde edilen amperometrik I-t eğrileri b) amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin hidrokinon derişimine göre değişimi c) doğrusal çalışma aralıklarında oluşturulan kalibrasyon grafikleri (vs DKE). ..... 77

- Şekil 3.33.** Metilen klorür ortamında hazırlanmış P3MT filmi üzerinden  $\text{NaHSO}_4 / \text{Na}_2\text{SO}_4$  çözelti ortamlarında (pH 2.0-6.5)  $9.77 \times 10^{-4}$  mM – 150.0 mM aralığında hidrokinon içeren çözeltilerden 0.50 V’da a) elde edilen amperometrik I-t eğrileri b) pH 2.0 -6.50 ortamlarında amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin hidrokinon derişimine göre değişimi c) doğrusal çalışma aralıklarında oluşturulan kalibrasyon grafikleri (vs DKE) ..... 78
- Şekil 3.34.** a) ferrosen veya vinilferrosen b) polivinilferrosen içeren P3MT kompozit film ve c)  $\text{PVF}^+\text{ClO}_4^-$  -P3MT kompozit filmlerin şematik gösterimi ..... 81
- Şekil 3.35.** Metilen klorür çözeltilerinde -0.40 V ile 1.80 V gerilim aralığında Pt disk elektrot yüzeyinde a) 0.10 M TBAP / 500 mM 3MT ve farklı miktarlarda b) 1.00 mM c) 2.00 mM d) 5.00 mM e) 15.0 mM f) 20.0 mM g) 30.0 mM ferrosen içeren P3MT filmlerin biriktirilmesine(20 döngü) ait voltamogramlar h) elde edilen bu filmlerin boş çözelti voltamogramları (vs.  $\text{Ag} / \text{AgCl}$ ,  $v=100 \text{ mV s}^{-1}$ )..... 82
- Şekil 3.36.** Metilen klorür çözeltilerinde -0.40 V ile 1.80 V gerilim aralığında Pt disk elektrot yüzeyinde a) 0.10 M TBAP / 500 mM 3MT ve farklı miktarlarda b) 1.00 mM c) 2.00 mM d) 5.00 mM e) 15.0 mM f) 20.0 mM g) 30.0 mM vinilferrosen içeren P3MT filmlerin biriktirilmesine(20 döngü) ait voltamogramlar h) elde edilen bu filmlerin boş çözelti voltamogramları (vs.  $\text{Ag} / \text{AgCl}$ ,  $v=100 \text{ mV s}^{-1}$ )..... 83
- Şekil 3.37.** 0.10 M TBAP / 500 mM 3MT içeren metilen klorür çözeltilerinde Pt disk elektrot yüzeyinde a) -0.40 V ile 1.80 V gerilim aralığında P3MT ve 0.10 M TBAP / 500 mM 3MT / 1.0 mg /mL PVF içeren metilen çözeltilerinde b) 0.20 V ile 1.80 V c) -0.40 V ile 1.80 V gerilim aralığında Pt disk elektrot yüzeyinde  $\text{P3MT} - \text{PVF}^+\text{ClO}_4^-$  filmlerin biriktirilmesine ait voltamogramlar (20 döngü) d) Biriktirilen filmlerin boş çözelti voltamogramları (vs.  $\text{Ag} / \text{AgCl}$ ,  $v= 100 \text{ mV s}^{-1}$ )..... 84
- Şekil 3.38.** Ferrosen, vinilferrosen ve  $\text{PVF}^+\text{ClO}_4^-$  içeren P3MT kompozit filmlerinin DMSO’daki çözeltilerinin UV-vis absorpsiyon spektrumları..... 85
- Şekil 3.39.** Ferrosen, vinilferrosen ve  $\text{PVF}^+\text{ClO}_4^-$  içeren P3MT kompozit filmlerinin FT-IR spektrumları. .... 85
- Şekil 3.40.** 0.100 M TBAP, 500 mM 3MT ve 5.0 mM ferrosen içeren metilen klorür çözeltilerinde potansiyodinamik yöntemle (-0.40 V ile 1.80 V) Pt levha elektrot yüzeyine kaplanmış ferrosen içeren P3MT kompozit filminin a) 500 b) 2000 c) 10000 d) 25000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri. .... 86
- Şekil 3.41.** 0.100 M TBAP, 500 mM 3MT ve 5.0 mM vinilferrosen içeren metilen klorür çözeltilerinde potansiyodinamik yöntemle (-0.40 V ile 1.80 V) Pt levha elektrot yüzeyine kaplanmış vinilferrosen içeren P3MT kompozit filminin a) 500 b) 2000 c) 10000 d) 25000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri. .. 87

- Şekil 3.42.** Metilen klorür ortamında (1.0 mg/mL PVF) çözülerek hazırlanan PVF çözeltisine daldırılan P3MT filmi üzerine daldırma kurutma yöntemi ile PVF kaplanmış filmin a) 500 b) 2000 c) 10000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri..... 88
- Şekil 3.43.** Metilen klorür ortamında (1.0 mg/mL PVF) çözülerek hazırlanan PVF çözeltisi damlatılan P3MT filmi üzerine damlatma buharlaştırma yöntemi ile PVF kaplanmış filmin a) 500 b) 2000 c) 10000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri..... 89
- Şekil 3.44.** 0.100 M TBAP, 500 mM 3MT ve 1 mg/mL  $PVF^+ClO_4^-$  içeren metilen klorür çözeltisinde potansiyodinamik yöntemle (0.20 V ile 1.80 V) gerilim aralığında Pt levha elektrot yüzeyine kaplanmış  $PVF^+ClO_4^-$  - P3MT kompozit filminin a) 500 b) 2000 c) 10000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri..... 90
- Şekil 3.45.** 0.100 M TBAP, 500 mM 3MT ve 1 mg/mL  $PVF^+ClO_4^-$  içeren metilen klorür çözeltisinde potansiyodinamik yöntemle (-0.40 V ile 1.80 V) gerilim aralığında Pt levha elektrot yüzeyine kaplanmış  $PVF^+ClO_4^-$  - P3MT kompozit filminin a) 500 b) 2000 c) 10000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri..... 91
- Şekil 3.46.** 0.100 M TBAP, 500 mM 3MT ve 1 mg/mL  $PVF^+ClO_4^-$  içeren metilen klorür çözeltisinde potansiyodinamik yöntemle (0.20 V ile 1.80 V) gerilim aralığında Pt levha elektrot yüzeyine kaplanmış P3MT -  $PVF^+ClO_4^-$  kompozit filminin 20.0 mM fenol içeren çözeltisinde 30 dk bekletilmiş filmin a) 500 b) 2000 c) 10000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri. .. 92
- Şekil 3.47.** 0.100 M TBAP, 500 mM 3MT ve 1 mg/mL  $PVF^+ClO_4^-$  içeren metilen klorür çözeltisinde potansiyodinamik yöntemle (0.20 V ile 1.80 V) gerilim aralığında Pt levha elektrot yüzeyine kaplanmış  $PVF^+ClO_4^-$  - P3MT kompozit filminin 20.0 mM katekol içeren çözeltisinde 30 dk bekletilmiş filmin a) 500 b) 2000 c) 10000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri. .. 93
- Şekil 3.48.** 0.100 M TBAP, 500 mM 3MT ve 1 mg/mL  $PVF^+ClO_4^-$  içeren metilen klorür çözeltisinde potansiyodinamik yöntemle (0.20 V ile 1.80 V) gerilim aralığında Pt levha elektrot yüzeyine kaplanmış  $PVF^+ClO_4^-$  - P3MT kompozit filminin 20.0 mM hidrokinon içeren çözeltisinde 30 dk bekletilmiş filmin a) 500 b) 2000 c) 10000 d) 25000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri..... 94
- Şekil 3.49.** a) Şekil 3.40'daki b) Şekil 3.41'deki, c) Şekil 3.42e'deki, d) Şekil 3.43'deki, e) Şekil 3.44'deki f) Şekil 3.45'deki g) Şekil 3.46'daki h) Şekil 3.47'deki i) Şekil 3.48'deki kompozit filmlerin EDS spektrumları. .... 95
- Şekil 3.50.** a) Standart  $Fe^{2+}$  çözeltilerinin, P3MT filminin, P3MT- ferrosen, P3MT – Vinilferrosen, P3MT/ $PVF^+ClO_4^-$  kompozit filmlerinin  $HNO_3$  de parçalanması ile elde edilen  $Fe^{2+}$ 'in 1.10 fenantrolin komplekslerinin UV-vis spektrumları b) 510 nm'de standart  $Fe^{2+}$  çözeltilerinin kalibrasyon grafiği. 96

- Şekil 3.51.** P3MT – ferrosen üzerinden a) elde edilen amperometrik I-t eğrileri b) Amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin katekol derişimine göre değişimi c) Doğrusal çalışma aralıklarında oluşturulan kalibrasyon grafikleri (vs DKE)..... 98
- Şekil 3.52.** P3MT – vinilferrosen üzerinden a) elde edilen amperometrik I-t eğrileri b) Amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin katekol derişimine göre değişimi c) Doğrusal çalışma aralıklarında oluşturulan kalibrasyon grafikleri (vs DKE)..... 98
- Şekil 3.53.** P3MT – PVF<sup>+</sup>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> üzerinden a) elde edilen amperometrik I-t eğrileri b) Amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin katekol derişimine göre değişimi c) Doğrusal çalışma aralıklarında oluşturulan kalibrasyon grafikleri (vs DKE)..... 99
- Şekil 3.54.** P3MT – ferrosen, P3MT –vinilferrosen ve P3MT - PVF<sup>+</sup>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> kompozit filmleri üzerinden 9.77x10<sup>-4</sup> mM başlayan katekol içeren çözeltiden 0.70 V'da a) elde edilen amperometrik I-t eğrileri b) Amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin katekol derişimine göre değişimi c) Doğrusal çalışma aralıklarında oluşturulan kalibrasyon grafikleri (vs DKE). ..... 100
- Şekil 3.55.** P3MT – ferrosen üzerinden a) elde edilen amperometrik I-t eğrileri b) Amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin HQ derişimine göre değişimi c) Doğrusal çalışma aralıklarında oluşturulan kalibrasyon grafikleri (vs DKE). ..... 101
- Şekil 3.56.** P3MT – vinilferrosen üzerinden a) elde edilen amperometrik I-t eğrileri b) Amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin HQ derişimine göre değişimi c) Doğrusal çalışma aralıklarında oluşturulan kalibrasyon grafikleri (vs DKE). ..... 101
- Şekil 3.57.** P3MT – PVF<sup>+</sup>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> üzerinden a) elde edilen amperometrik I-t eğrileri b) Amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin HQ derişimine göre değişimi c) Doğrusal çalışma aralıklarında oluşturulan kalibrasyon grafikleri (vs DKE). ..... 102
- Şekil 3.58.** P3MT – ferrosen, P3MT –vinilferrosen ve P3MT - PVF<sup>+</sup>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> kompozit filmleri üzerinden 9.77x10<sup>-4</sup> mM başlayan HQ içeren çözeltiden 0.50 V'da a) elde edilen amperometrik I-t eğrileri b) Amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin HQ derişimine göre değişimi c) Doğrusal çalışma aralıklarında oluşturulan kalibrasyon grafikleri (vs DKE). ..... 103

## TABLolar DİZİNİ

Sayfa No

<b>Tablo 1.1.</b> Bazı polimerler ve keşfedildiği yıllar.....	2
<b>Tablo 2.1.</b> Kullanılan kimyasal maddeler, temin edildikleri firma, saflık dereceleri.....	48
<b>Tablo 3.1.</b> Metilen klorür ortamında hazırlanan P3MT filmi üzerinden fenol tayini için analitik veriler. ....	70
<b>Tablo 3.2.</b> P3MT modifiye elektrot üzerinden fenolün tayini için tekrarlanabilirlik deneylerinde elde edilen sonuçların güvenilirliği açısından değerlendirilmesi. ....	72
<b>Tablo 3.3.</b> P3MT modifiye elektrot üzerinden Rize ili Güneysu nehir suyunda fenol tayini .....	72
<b>Tablo 3.4.</b> Metilen klorür ortamında hazırlanan P3MT filmi üzerinden katekol tayini için analitik veriler. ....	74
<b>Tablo 3.5.</b> P3MT modifiye elektrot üzerinden Katekol için tekrarlanabilirlik deneylerinde elde edilen sonuçların güvenilirliği açısından değerlendirilmesi. ....	76
<b>Tablo 3.6.</b> P3MT modifiye elektrot üzerinden Rize ili Güneysu Nehir Suyunda Katekol Tayini .....	76
<b>Tablo 3.7.</b> Metilen klorür ortamında hazırlanan P3MT filmi üzerinden hidrokinon tayini için analitik veriler. ....	78
<b>Tablo 3.8.</b> P3MT modifiye elektrot üzerinden HQ için tekrarlanabilirlik deneylerinde elde edilen sonuçların güvenilirliği açısından değerlendirilmesi.....	80
<b>Tablo 3.9.</b> P3MT modifiye elektrot üzerinden HQ için Rize İli Güneysu Nehir Suyunda hidrokinon Tayini .....	80
<b>Tablo 3.10.</b> Ferrosen türevleri içeren P3MT kompozitlerindeki demirin AAS yöntemi ile tayini .....	96
<b>Tablo 3.11.</b> P3MT – ferrosen, P3MT –vinilferrosen ve P3MT - PVF <sup>+</sup> ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> kompozit filmleri üzerinden katekol tayini için analitik veriler. ....	100
<b>Tablo 3.12.</b> P3MT – ferrosen, P3MT –vinilferrosen ve P3MT - PVF <sup>+</sup> ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> kompozit filmleri üzerinden HQ tayini için analitik veriler. ....	103
<b>Ek Tablo 1.</b> Literatürde fenolik bileşiklerin tayini için yöntem, kullanılan modifiye elektrot ve analitik veriler. ....	117

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

- $\delta$  : Difzyon Tabakasının Kalınlığı  
 $\pi$  : Pi Bağı  
 $\sigma$  : Sigma Bağı  
 $\mu$  : Mikro  
3MT : 3-Metil Tiyofen  
A: Elektrot Alanı ( $\text{Cm}^2$ ),  
AAS: Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi  
AIBN: 2.2'-Azobis (2-Metilpropionitril)  
BSS: Bağıl Standart Sapma  
C: Çözeltinin Yığın Derişimi (Mol/L),  
 $C_{\text{ind}}$ : İndirgenmiş Türlerin Derişimi  
CV: Dönüşümlü Voltametri  
 $C_{\text{yük}}$ : Yükseltgenmiş Türlerin Derişimi,  
D: Difzyon Katsayısı ( $\text{Cm}^2/\text{S}$ ),  
DCT: Difüzyonla Yük Transferi  
 $D_e$ : Elektron Difüzyonu  
DKE: Doygun Kalomel Elektrot  
DMSO: Dimetil Sülfoksit  
DPV: Diferansiyel Puls Voltametri  
 $E^0$ : Maksimum İletkenlik  
 $E_{\text{pa}}$ : Anodik Pik Gerilimi  
 $E_{\text{pk}}$ : Katotik Pik Gerilimi  
ET: Elektron Transferi  
F: Faraday Sabiti  
 $F_c$ : Ferrosen  
FT-IR: Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi  
GCE: Camsı Karbon Elektrot  
HOMO: En Yüksek Dolu Molekül Orbitali  
 $I_a$ : Anodik Pik Akımı  
 $I_k$ : Katotik Pik Akımı  
K: Randles-Sevcik Sabiti



$K_{com}$ : Orantı Sabiti  
LED: Işık Yayan Diyot  
LOD: Gözlenebilme Sınırı  
LOQ: Tayin Sınırı  
LUMO: En Düşük Boş Molekül Orbitali  
M: Elektroaktif Maddenin Formül  
MEMS: Mikro Elektro Mekanik Sistem  
P3MT: Poli(3-Metiltiyofen)  
PA: Poliasaetilen  
PANI: Polianilin  
PE: Polietilen  
Pn: Polimerleşme Derecesi  
PPP: Poliparafenilen  
Ppy: Polipirol  
PS: Polistiren  
Pth: Politiyofen  
PVF: Poli (Vinilferrosen)  
PVF<sup>+</sup>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>: Poli (Vinilferrosenyum) Perklorat  
Q: Harcanan Elektrik Yüğü  
Q<sub>çift</sub>: Çift Tabakada Biriken Yüğü Miktarı  
Q<sub>max</sub>: Maksimum Yüğü  
R<sup>2</sup>: Regresyon Katsayısı  
RSE: Kendiliğinden Değişme Hızı  
S: Standart Sapma  
SEM: Taramalı Elektron Mikroskobu  
TBAP: Tetrabutiamonyumperklorat  
TE: Toplam Enerji  
UV-Vis: Ultraviyole Ve Görünür Bölge Absorpsiyon Spektroskopisi  
V: Gerilim Tarama Hızı (Volt/S)  
W: Yükseltgenen Veya İndirgenen Madde Ağırlığı  
 $\mu$ a: Mikroamper  
 $\mu$ M: Mikromolar

## 1. GENEL BİLGİLER

Polimer konusunda ilk çalışmalar 19. yy'ın ortalarına doğru rastlar. 1839 yılında Goodyear, Mc Intosh ve Hancock doğal kauçuğun kükürtle vulkanize ederek Ebonit'i elde etmiştir. 1846 yılında Schönbein nitroselülozu, 1862 yılında Cross rayonu, 1865 yılında Schutzenberger selüloz asetatı bulmuştur. Endüstriyel üretimi (1910), uçaklarda selüloz asetat kaplamalar kullanılması 1920'lerdedir. 1924 de selüloz asetat elyaf (suni ipek) üretilmiştir. Böyle maddelere bugün için yarı sentetik maddeler denilmektedir.

1907 yılında Bakeland fenol formaldehitten % 100 sentetik olan Bakalit'i elde etmiştir. 1926 yılında Alman kimyacı Staudinger selüloz ve proteinlerin birer makromolekül olduğunu ileri sürmüştür. Böylece Staundinger ve Carothers bugünkü polimer kimyasının temelini atmış oldular. 1927'de selüloz asetat ve PVC üretimi ile 1929'da Amerika'da Carothers ve arkadaşları kondenzasyon polimerizasyonu ile poliadisyon ve polikondensasyon reaksiyonlarını başararak çeşitli polimerleri elde etmişlerdir. Yine 1930 yılında Almanya'da, 1937 de Amerika'da polistiren elde edilmiştir. 1931'de polimetilmetakrilat, 1936'da polivinil asetat üretimi yapılmıştır. Plastik maddelerin günlük hayatımıza büyük ölçüde girişi ise 1950'li yıllardan sonra başlamıştır. Bazı polimerler ve keşfedildiği yıllar Tablo 1.1'de gösterilmektedir.

Polimerler hayatımız için yaşamsal önemi olan büyük moleküllerdir. Vücudumuzda bulunan polimerler, protein ya da enzimler gibi biyolojik kimyasallar iken bitkilerde bulunan polimerler ise selüloz ya da nişasta gibi moleküllerdir. Bunların yanında ağacın temelini oluşturan selüloz, buğdayın ve patatesin temelini teşkil eden nişasta, doğal kauçuk polimer maddelerdir. Hepimizin gündelik hayatta en çok duyduğu ya da bildiği polimerler plastikler ve kauçuklardır.

Polimer sözü iki Yunan kelimesinin birleşiminden gelir. Poli- çok, meros- birim demektir. Polimerler, en basit tanımıyla, çok sayıda aynı veya farklı grupların kimyasal bağlarla az veya çok düzenli bir biçimde bağlanarak oluşturduğu uzun zincirli, başka bir ifade ile yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir.

**Tablo 1.1.** Bazı polimerler ve keşfedildiği yıllar

<b>Polimer</b>	<b>Keşfedildiği Yıl</b>
Selüloz Nitrat	1870
Fenol-formaldehit	1907
Selüloz asetat	1910
Üre-formaldehit	1929
Polimetilmetakrilat	1931
Polistiren	1937
Poliamidler	1938
Melamin-formaldehit	1939
Poliesterler	1942
Doymamış esterler	1942
Silikonlar	1942
Polietilen	1943
Epoksiler	1947
Poliüretan köpük	1954
Akrilik elyaf	1948
Polipropilen	1957
Polikarbonat	1957
Stiren-butadien blok kopolimerler	1965
Siyanoakrilat yapıştırıcılar	1965
Polinorbornen	1977
Sıvı kristal polimerler ve iletken polimerler	1980'ler

Polimer içerisinde tekrarlanan bu küçük ve basit kimyasal birime tekrarlanan birim (mer), polimeri elde etmek için başlangıçta kullanılan küçük organik maddelere de monomer adı verilir. Polimer molekülünde bu yapı biriminden yüzlerce, binlerce bazen daha fazlası birbirine bağlanır. Polimer içinde tekrarlanan birim sayısına “polimerleşme derecesi” ( $P_n$ ) adı verilir. Polimerin molekül ağırlığı, tekrarlanan birimin molekül ağırlığıyla, polimerleşme derecesinin çarpımından hesaplanabilir.

$$M_{\text{polimer}} = n \times M_{\text{monomer}}$$

Polimerlerin adı onları oluşturan makromolekülündeki tekrarlanan birimleri meydana getiren monomerlerin adına “poli” sözü ilave etmekle olur. Eğer makromolekül zinciri aynı birimlerden, yani aynı monomer birimlerinden teşkil olursa, böyle polimerlere “homopolimer” denir. Örneğin, polietilen, polipropilen, polistiren, polivinilklorür, polianilin, politiyofen bir homopolimerdir. Eğer makromolekül zinciri iki veya daha fazla monomer birimlerden teşkil olursa, böyle polimerlere “kopolimer” denir. Örneğin, butadien-stiren, butadienakrilonitril. Eğer polimer zinciri yeterince büyümemişse, bu tip polimerler “oligomer” olarak adlandırılır. Kopolimerler genellikle farklı monomerlerin düzensiz birleşmesinden oluşarak rastgele (random) kopolimeri oluştururlar. Bununla beraber, alternatif, blok, graft ve steroblok kopolimerler bu kuralın dışındadır. Alternatif kopolimerde monomer birimleri birbiri ardına gelir. Blok kopolimer farklı homopolimerlerin uzun segmentlerini içerir. Graft kopolimer ya da diğer bir deyimle aşı kopolimer ise asıl mevcut bir polimer zinciri üzerinde bir dallanma olarak ikinci bir monomer içerir.

-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A- Homopolimer

-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A- Alternatif kopolimer

-A-B-A-A-A-B-B-A-B-A-A-A-B- Random (Rastgele) Kopolimer

-A-A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B- Blok Kopolimer

A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A  
|  
B-B-B-B-B-B-B-B-B-B Graft (Aşı) Kopolimer

### 1.1. Elektrokimyasal Aktif Polimerlerin Sınıflandırılması

İletken polimerler dört farklı ana gruba ayrılabilir: Şu anda ticari olarak kullanılan en önemli iletken polimerler kompozitlerdir. Bu malzemelerde iletkenlik yalıtkan polimerin metal veya karbon tozu gibi bir iletken malzeme ile katkılanması ile sağlanır. Bu malzemeler çok değişik amaçlarla kullanılabilir. Bunlardan bazıları antistatik kaplamalar ve metallerin lehimlenmesidir. İkinci grup iletkenler elektriksel yükün iyonlar tarafından taşındığı organik polimerlerdir. Bu polimerlere iyonik iletken

polimerler denir. Jel oluşturan bileşiklere uygun bir elektrolit eklenerek kısmen katılaşmış elektrolit çözeltiler örnek olarak verilebilir. Çözücü içermeyen polimerler, lityum iyonunun hareketli olduğu polietilen oksitlerdir. Bu tip polimerler özellikle pil endüstrisinde giderek büyük bir önem kazanmaktadır. Üçüncü grup polimerler redoks polimerleridir. Bu malzemeler immobilize elektroaktif merkezler içerir ve bu merkezler elektron aktarımı için kullanılırlar. Polivinilferrosen bu tip polimerlere örnektir.

Dördüncü grup, elektriksel iletken polimerler veya konjuge polimerler olarak adlandırılır. Burada elektronlar redoks polimerlerinde olduğu gibi yük taşıyıcıdır. Fakat iletkenlik konjuge  $\Pi$  sistemindeki hatalardan kaynaklanır. En çok uygulama alanı bulabilen polianilin (PAni), politiyofen (PTh) ve polipirol (PPy) örnek olarak verilebilir.

İletken bir polimerin temel özelliği polimerin ana zinciri boyunca konjuge çift bağların olmasıdır. Konjugasyonda, karbon atomları arasındaki bağlar birbiri ardı sıra değişen tek ve çift bağlar şeklinde dizilmişlerdir. Her bir bağ kuvvetli bir kimyasal bağ olan “sigma” ( $\sigma$ ) bağı içerir. İlave olarak, her çift bağda daha zayıf (% 30) ve daha az lokalize olmuş bir “pi”  $\pi$  bağı vardır.

Konjugasyon, polimer maddeyi iletken yapmak için yeterli değildir. Ancak bunlara dopant maddeler katıldığında, elektron fazlalığı veya “hole” ler oluşur ve sonuç olarak iletken malzemeler elde edilir. Bir elektron eksikliğinin olduğu durumu temsil eden hole, komşu bir konumdan atlayan bir elektronla doldurulduğunda yeni bir hole oluşur ve bunun arka arkaya tekrarı ile yükün uzun bir mesafeye göç etmesi sağlanır.

### 1.1.1. Redoks Polimerler

Tipik redoks polimerleri, elektroaktif olan veya olmayan polimer zincirine kovalent bağlı redoks aktif geçiş metalleri içeren, yükseltgenbilme ve/veya indirgenbilme özelliğine sahip lokalize bölgelerden oluşur.

Redoks polimerler konjuge metallopolymer olarak da adlandırılabilirler. Son zamanlarda elektroaktif polimerler kullanılarak yüksek elektrokatalitik özellikli yeni malzemelerin geliştirilmesi, önemli uygulama alanlarından birisi olmuştur. Çalışma alanlarının çoğunluğunu, kendisi inert olan ancak elektroaktif metal bölgeleri için destek görevi gören polimer sistemler oluşturur. Üzerinde çalışmaların yoğunlaştığı elektrokatalizörler, elektrot ile substrat arasında gerçekleşen elektron transferini kolaylaştırıcı bir mediatör görevi görür.

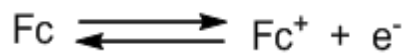
Büyük bir ekonomik öneme sahip olan elektrokatalizörler, genel olarak elektrokimyasal reaksiyonların seçiciliğini artırmalı veya en azından elektrot ile substrat arasında katalizör yokken gerçekleşen etkileşimleri istenilen yönde kontrol etme olanağı sunmalıdır. Yakıt hücre uygulamalarındaki oksijenin elektrokatalitik indirgenmesi bu olaya güzel bir örnektir (Youssoufi vd., 1996).

Polimerlerle modifiye edilmiş elektrot matriksine, elektrokatalitik özellikli geçiş metali türlerinin yerleştirilmesi; elektrodun kimyasal, elektrokimyasal, optiksel ve immobilize molekül özelliklerinin istenilen yönde geliştirilmesini hedefler. Bunlara ek olarak;

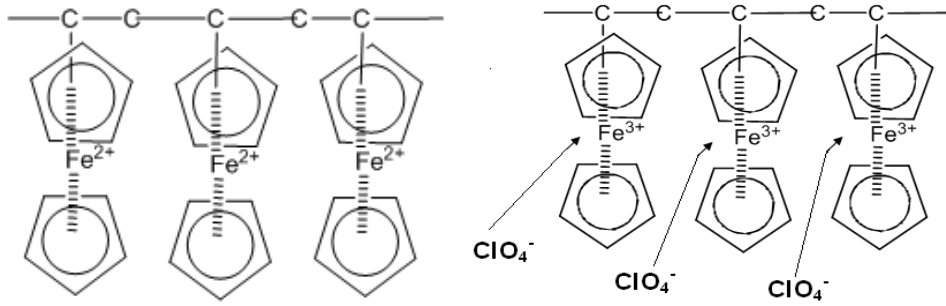
- Uygulanan potansiyel ve akım yardımı ile reaksiyon hızını kontrol edilebilme,
- Elektrokatalitik bölgelerin elektroda yakın olması,
- Az bir materyal miktarı ile yüksek konsantrasyonlu aktif merkezler oluşturma,
- Polimerdeki diğer katalitik bölgelerin yakınlığından kaynaklanan kümülatif etkisi,
- Katalizörün substrat ortamından kolay ayrılabilmesi gibi hedefler de sayılabilir.

Redoks polimerler kullanılarak oldukça etkin katalitik özelliklere sahip malzemelerin geliştirilmesi yeni çalışma alanlarından birisi olmuştur. Bu polimerlerin kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrotlarda uygulama alanı bulması son zamanlarda oldukça dikkat çekmektedir. Polivinilferrosen (PVF) bu tip polimerlere olarak örnek verilebilir. PVF uygun elektrolit/çözücü ortamında kullanıldığında tersinir redoks reaksiyonu verir. Yükseltgenme olayı elektronların PVF den ayrılması ve aynı zamanda anyonların kullanılan destek elektrolitten PVF'ne karşı anyon olarak bağlanması şeklinde gerçekleşir (Şekil 1.1).

PVF'nin elektrokimyasal tepkimesinde yük, polimer zinciri boyunca yayılmaz, fakat ilave redoks alanları yük lokalizasyonunu sağlar. Ferrosen grubundaki Fc merkezi eşitlik 1.1 de verildiği şekilde tersinir olarak yükseltgenip-indirgenir ve yük ferrosen alanları arasında elektron atlama (hopping) prosesi şeklinde film boyunca taşınır.



1.1

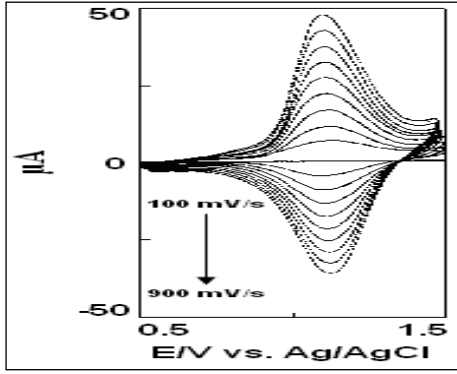


**Şekil 1.1.** PVF'nin indirgenmiş ve yükseltgenmiş formları

Bazı uygulamalarda çalışma ortamında kullanılan çözücü ve/veya destek elektrolit ile elektrot modifiye polimeri arasındaki etkileşimler polimer yüzeyinde birtakım olumlu değişmelerin meydana gelmesini sağlar. Mesela düşük molekül ağırlıklı sıvılar polimeri şişirerek daha gözenekli hale getirir. Bu durum, polimer liflerinin zincir hareketi ile sağlanan elektron atlama (hopping) olayını kolaylaştırmanın yanında polimer filminin iletkenliğini de artırır. Bununla birlikte redoks polimerleri polianilin, politiyofen, polipirol gibi iletken polimerlerin elektronik iletkenliğine kadar asla ulaşamazlar. Bu durum redoks polimerlerin kuru iletkenlik değerlerinden de ( $10^{-5}$ - $10^{-7}$  S cm<sup>-1</sup>) anlaşılmaktadır.

### 1.1.1.1. Redoks Polimerlerde İletkenlik

Elektronik olarak iletken polimerlerin aksine redoks polimerleri karakteristik olarak dar bir potansiyel aralığında iletkenlik gösterirler. Bu iletkenlik, polimer film üzerinde indirgenen ve yükseltgenen türlerin konsantrasyonlarının eşit olması durumunda, redoks merkezlerin formal potansiyel değerlerinde maksimum olur. Bu durum Şekil 1.2 de gösterilene benzer bir voltammagram oluşmasına sebep olur.



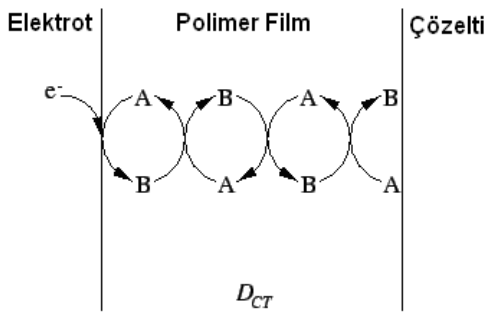
**Şekil 1.2.** 0.2 M Et<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> içeren asetonitril çözeltisinde Poly-[Fe(NH<sub>2</sub>-phen)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> kaplı Pt disk elektrodun dönüşümlü voltamogramı, tarama hızı:100 - 900 mV s<sup>-1</sup> (Ren ve Pickup, 1994).

Elektrot ile polimerin redoks bölgeleri arasındaki yük transferinin ayrıntıları, üzerinde durulması gereken önemli bir konudur. Redoks polimerlerindeki iletkenliğin Kaufman ve çalışma arkadaşları tarafından önerilen, komşu redoks grupları arasında kendiliğinden gerçekleşen bir seri elektron atlama işlemi sayesinde sağlandığına inanılmaktadır. Kendiliğinden değişme hızını ifade eden RSE ile elektron transfer işlemi ifade eden ET arasındaki bağıntı eşitlik 1.2 ile gösterildiği gibidir.

$$RSE = kET \cdot C_{yük} \cdot C_{ind} \quad 1.2$$

(C<sub>yük</sub>: yükseltgenmiş türlerin derişimi, C<sub>ind</sub>: indirgenmiş türlerin derişimi)

Polimer filmde bütün redoks türlerinin miktarı C<sub>yük</sub> + C<sub>ind</sub> = C<sub>top</sub> şeklinde sabitlendiğinde kendiliğinden gerçekleşen değişimin hızı, indirgenen ve yükseltgenen türlerin derişimlerinin birbirine eşit olduğu şartlarda (C<sub>yük</sub>=C<sub>ind</sub>) maksimum olur. Bundan dolayı maksimum iletkenliğe E<sup>0</sup> değerinde ulaşılır. İletkenliğe sebep olan ve film tabakası boyunca gerçekleşen kendiliğinden değişim serisi şekil 1.3 te verilmiştir.



**Şekil 1.3.** Bir redoks polimer filmi boyunca yarı difzyon kontrollü yük transferi aracılığı ile yük yayılması (D<sub>CT</sub>=difüzyonla yük transferi)

Şekil 1.3 te gösterilen yük transferinde iletkenliği sağlayan iki temel olay vardır. Bunlardan ilki redoks bölgesinin 1 nm gibi oldukça yakınında gerçekleşen elektrot -

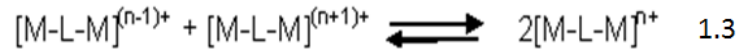


polimer ara yüzeyine yapılan yük transferidir. Bu olay yük transferinin gerçekleştiği yüzeyler arasında bir potansiyel oluşturur. İkinci olay ise yüzeyler arasındaki derişim farkı tarafından yönlendirilen ve difüzyon kontrollü davranış ile belirlenen film tabakalarına yükün dağılmasıdır.

Polimerle modifiye edilmiş elektrot yüzeyinde bir yükün oluşması ve bu yükün polimer boyunca devam eden hareketi sisteme, karşıt bir yükün girişini ve bu yükün de polimer boyunca hareketini gerekli kılmaktadır. Çünkü; film üzerinde elektronötrallite sağlanmalıdır. Bu ifade ile açıklanmaya çalışıldığı gibi elektroaktif polimerler hem elektronik hem de iyonik iletkenliğe sahip karma iletkenlerdir. Çoğu zaman yük transfer difüzyonu ( $D_{CT}$ ) tamamen elektron difüzyonu ( $D_e$ ) olarak yorumlanıp iyonik iletkenliğin katkısı göz ardı edilebilir. Ancak bu varsayım her zaman geçerli değildir çünkü bazı durumlarda elektron atlama olayının kinetiği, karşıt anyon veya katyon doğası tarafından ciddi şekilde etkilenebilmektedir. Tam karakterizasyon çalışmalarında çalışılan türün iyonik ve elektronik iletkenliklerinin her ikisi de dikkate alınmalıdır.

Katalizör bölge ile elektrot arasındaki elektron değişim hızı, elektrokatalizör bağlamında oldukça önemli bir yere sahiptir. Katalizlenmiş elektron transferi, yüksek dönüşüm hızlarına ulaşılabilmesi için gereklidir. Önceki kısımlarda da belirtildiği gibi elektronik iletken polimerlerdeki elektron taşıma hızı redoks polimerlerindeki elektron değişim hızına göre oldukça yüksektir. Bundan dolayı elektronik iletken polimerler ve redoks polimerlerinin kombinasyonu olan polimerler oldukça dikkat çekici bulunmaktadır. Elektronik iletken polimerlerin elektron taşınmasında elektron transfer kanalı gibi algılanması ilginç ve oldukça mantıklıdır.

Metal-ligant arasında hibritleşmelerin meydana geldiği sistemlerden olan iki çekirdekli komplekslerde konjuge köprü ligantları self-exchange türü elektron transfer olayını kolaylaştırır. Kompleksler arasındaki bu kolaylaştırma etkisi, köprü çiftlerin oluşturduğu sistemin iletkenliğini ve etkileşimleri artırır. Köprü çiftler arasındaki etkileşimin bağıl şiddetini belirlemenin bir yolu  $K_{com}$  ile sembolize edilen comproportionation (orantılanma) (orantı sabiti,  $K_{com}$ ) sabitinin incelenmesidir. Aşağıda kuramsal bir metal-ligant sistemine ait söz konusu sabit ifadesinin incelenmesi verilmiştir.



$$K_{com} = \frac{[M-L-M]^{n+}]^2}{[M-L-M]^{(n-1)+} [M-L-M]^{(n+1)+}} \quad 1.4$$

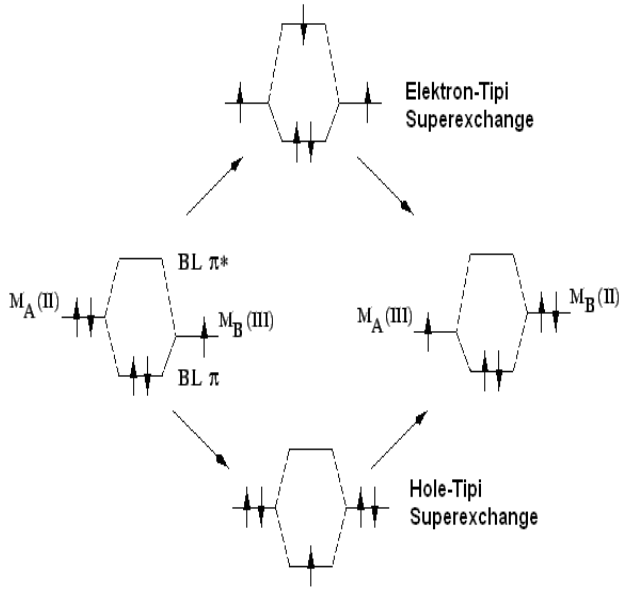
$$= \exp \frac{(E_1^0 - E_2^0) F}{RT} \quad 1.5$$

Metal-ligand köprüleri boyunca kurulan etkileşimlerin şiddeti, voltametik piklerin farklı potansiyellerde gözlenmesi ile belirlenebilir (David ve Henry, 1980; Haga vd., 1996, Haga vd., 1991, Ohno vd., 1992, Haga vd., 1987).

Karma yükseltgeme basamağı seviyelerinin kararlılıkları, metal atomları arasındaki etkileşimin şiddetinin bir göstergesidir ve bu etkileşimler yeterince kuvvetli olursa voltametik olarak belirlenebilir. Literatürde bu kuvvetli etkileşimlere sahip olan malzemelerin gelişmiş enerji depolama ve ileri moleküler elektronik uygulamalarında kullanılmasını planlayan çalışmalar yapılmaktadır.

Konjuge köprü ligantları, metal atomlarının metal-metal etkileşimlerini etkileyecek şekilde komşu yapıdaki  $\Pi$  segmentleri boyunca etkileşim kurmalarına olanak sağladıklarından iletkenlik yönünden avantajlıdır. Bu durum konjuge ligantlar tarafından bağlanmış iki merkezli Ru(II) komplekslerinde fark edilmiştir (Kaim ve Kasack, 1990). Benzimidazole ve benzothiazol tabanlı ligandlar ile köprülenen Ru(II) kompleks serisinde süper transfer mekanizmasının rol aldığına inanılmaktadır. Bu olayda Şekil 1.4 te gösterildiği gibi iki mekanizma mümkündür:

- Hole-tipi super exchange mekanizmasında elektronun, köprü ligantının HOMO (Highest occupied molecular orbital) 'sundan M(III) ün enerji seviyesine uyarılması ve metal ile indirgenmiş formun her ikisi ile simetrik geçiş hali oluşturur. Köprü ligantının HOMO'sundan çıkan elektron metalin değerlik değişimine sebep olacak şekilde diğer metalin elektronu ile yer değiştirir.
- Diğer yöntemin tersine, elektron-tipi super exchange mekanizmasında metal ile yükseltgenmiş form arasında simetri-simetrik form arasında geçiş hali oluşturacak şekilde M(II) bölgesinden köprü ligantının LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)'suna elektron geçişini içerir.



**Şekil 1.4.** Ru(II) komplekslerinde superexchange mekanizması. BL=köprü ligand.

Değişim karşıt M(III) gruplarına elektron aktarılması ile tamamlanır. Tercih edilen yol ve hangisinin istemli ve kolay şekilde gerçekleşeceği metalin d orbitalleri ile köprü ligantlarının  $\pi$  ile  $\pi^*$  orbitallerinin bağlı enerjilerine bağlıdır. Metalin d orbitali ile köprü ligandının  $\pi$  orbitali arasında gerçekleşen hibritleşme hole-tipi süperexchange mekanizmasını oluştururken, metalin d orbitali ile köprü ligandının  $\pi^*$  orbitali arasında gerçekleşen hibritleşme sonucunda ise elektron-tipi süperexchange mekanizmasını oluşturur. Her iki mekanizmada da değerlik sisteminin kararlılığını artıran değerlik değişimi gerçekleşir (Cameron 2000).

### 1.1.2. İletken Polimerler

Metaller, elektriksel iletkenliği yüksek, üstün mekaniksel özelliklere sahip madde grubunu oluşturur. Ancak metaller polimerlerden ağırdırlar; pahalıdırlar ve polimer gibi şekillendirilmezler. Korozyon metaller için bir başka sorundur. Metallerin elektriksel iletkenlik ve mekaniksel özelliklerini polimerin özellikleriyle birleştirerek tek bir malzemede toplayabilmek her zaman ilgi çeken bir araştırma noktası olmuştur. Bu amaçla yapılan ilk yaklaşımlar polimerlerin uygun iletken maddelerle karışımlarının hazırlanmasına yöneliktir. İletken polimerler çok önceleri değişik metodlarla elde edilmiş fakat iletkenliklerinin farkına varılmadığı için önemsenmemiştir. Bu nedenle 1980'e kadar polimerlerin yalnız yalıtkan özellikleri dikkate alınarak bunlardan faydalanılmıştır. 1800'lü yıllarda iyi bir yalıtkan olan doğal kauçuğa, iletken özellik

gösteren karbon siyahı eklenmesiyle, iletkenliğinin önemli ölçüde arttığı gözlenmiştir. 1973 yılında poliasetilen filminin bazı maddelerle katkılanarak (doping) metalik özellik gösterdiğinin belirlenmesiyle iletken malzeme olarak da kullanılabilceği düşünülmüştür. İletken polimerler yapılarında uzun konjüge çift bağı zincirler bulunması nedeniyle iletkenlik özelliğine sahiptirler. 1977 yılında Shirakawa poliasetilen filmlerinin; klor, brom ve iyot buharlarıyla reaksiyonu sonucu, bu filmlerin ilk hallerinden 109 kat daha fazla iletken olabildiklerini bildirdi. Shirakawa'nın poliasetileni sentezleyerek katkılama yoluyla iletkenliğinin büyük ölçüde arttığını belirlemesi, iletken polimerlerle ilgili ilk önemli çalışmayı oluşturmuştur (Shirakawa vd., 1977). Bu çalışmalardan sonra iletken polimerlerle ilgili çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmiştir. İletken polimerlerin, inorganik yarı iletken maddelere göre hafif, elektrokimyasal davranışlarının tersinir olması, bilim ve teknoloji alanındaki gelişmelere paralel olarak yeni malzemelere ihtiyaç duyulması bu polimerlerle ilgili çalışmaların artmasında itici bir kuvvet olmuştur.

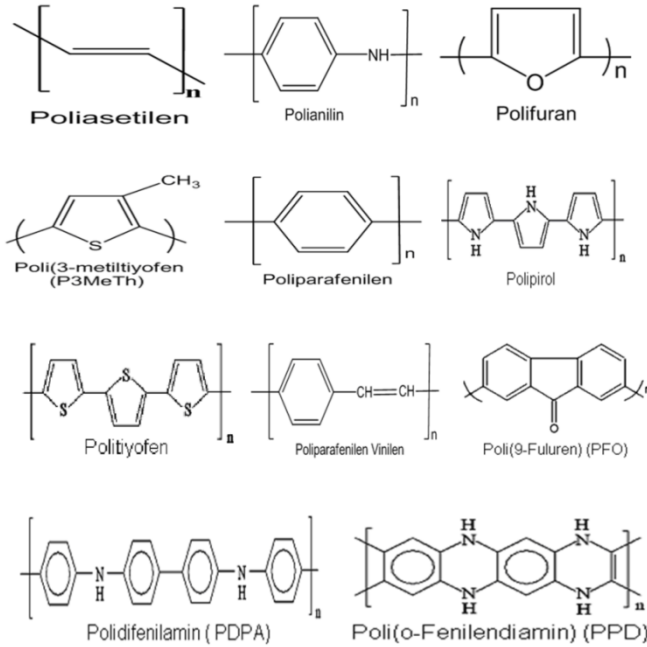
İletken polimerler son otuz beş yılda polimer bilminde en önemli araştırma alanlarından birisi olmuştur. İletken polimerler elektroaktif özelliğe sahip olmaları, çevreye karşı dayanıklı olmaları, kolayca hazırlanabilmeleri ve geniş uygulama alanları bulabilmeleri nedeni ile oldukça ilgi çeken malzemelerdir. Bu polimerler özellikle konjüge  $\pi$  bağı sistemine sahiptirler ve katkılama (doping) işlemi ile oldukça yüksek iletkenlik değerlerine ulaşabilirler. Konjüge polimerlerin  $\pi$  sistemleri kimyasal veya elektrokimyasal yükseltgenme ve indirgenmeye karşı oldukça duyarlıdır. Bu şekilde bu polimerlerin optik ve elektriksel özellikleri değiştirilebilir. İletken polimerlerin iki ana uygulaması vardır. Birinci grupta bu polimerlerin iletkenliğinden faydalanılır. İkinci grupta ise elektroaktivitesinden faydalanılır. İletken polimerlerin; doldurulabilen piller, foto-elektrokimyasal hücreler, güneş pilleri, katı hal devreleri, elektro-optik devreler, sensörler, elektrokataliz ve kaplama malzemeleri gibi birçok uygulama alanı vardır. Bu nedenle iletken polimerlerle ilgili araştırmalar giderek artmaktadır.

Elektroaktif polimer kaplamaların yükseltgenebilen metallerin korozyonunu önleyici madde olarak kullanılması elektrokimyada kullanılan diğer ilgi çekici bir uygulama alanıdır. Teknik metallerin korozyona karşı korunması amacıyla uygulanan geleneksel yöntemler beraberinde ciddi çevresel problemler getirmektedir. Toksik özellik taşıyan kromatlama, fosfatlama, organik inhibitör kullanımı gibi işlemlerin kullanımına kısıtlamalar getirilmesi ya da yasaklanması düşünülmektedir. Bu nedenle,

Yeni, ucuz, uzun süre dayanan ve çevreye dost alternatif koruma sistemlerinin geliştirilmesi gerekmektedir. İletken polimerler sulu çözeltilerden kolayca sentezlenmeleri ve ucuz olmaları gibi nedenlerle ideal bir alternatif oluşturmaktadır. Ayrıca iletken polimerlerle kaplı metal yüzey, korozif ortama uzun süre maruz bırakıldığında, iletken polimerler, kendi redoks elektroaktiviteleri yüzünden korozif iyonun metal yüzeyine kolayca ulaşmasını engellemektedir. İletken polimerlerin teknik metaller üzerine koruyucu kaplamalar olarak kullanılması amacıyla 25 yıldan beri yoğun çalışmalar yapılmaktadır.

1979 yılında polipirol ve polifenilen gibi polimerlerin kimyasal olarak sentezlenmesinden sonra pirol, tiyofen, benzen ve anilin gibi monomerlerin elektrokimyasal olarak polimerleştirilmesiyle ilgili çalışmaları başlatmıştır. Bu monomerlerin elektrot üzerinde yükseltgenmesiyle oluşan polimerler (polipirol, politiyofen, polifenilen, polianilin) iletkenlik özelliklerinden dolayı sentetik metal ya da organik metal olarak adlandırılabilirler.

Bugüne kadar onlarca monomer ve ayrıca bu monomerlerin türevleriyle birlikte 100'e yakın iletken polimer sentezlenmiştir. Şekil 1.5 de bazı iletken polimerlerin yapısı gösterilmiştir.



**Şekil 1.5.** Bazı iletken polimerlerin yapısı.

### 1.1.2.1. İletken Polimer Hazırlamada Katkılama İşlemi

İletken polimer hazırlamada katkılama, iletkenliği artırmak amacıyla konjuge  $\pi$ -bağlara sahip bir polimerin uygun bir reaktif ile indirgenmesi ya da yükseltgenmesi işlemidir. Katkılama işleminde kullanılan indirgen ya da yükseltgen reaktife dopant adı verilir. Polimerler radyasyon, iyon değişimi, elektrokimyasal, gaz fazında ve çözültide olmak üzere çeşitli yöntemlerle katkılanabilmektedir. Katkılama ile polimerlerin değerlik bandındaki elektronlar ya yükseltgen bir reaktif ile koparılıp değerlik bandı pozitif hale getirilmekte ya da indirgen bir reaktif ile boş iletkenlik bandına bir elektron verilmektedir. Bu işlemler, yükseltgenmeye karşılık olmak üzere p-türü katkılama ve indirgenmeye karşılık olmak üzere n-türü katkılama olarak isimlendirilir. Katkılama işleminde dopant molekülleri ile polimer atomları arasında yer değişimi gerçekleşmez. Dopant molekülleri sadece polimerde bulunan pozitif veya negatif yükleri nötralize ederek, elektronların enerji bandlarından geçişlerini kolaylaştırır.

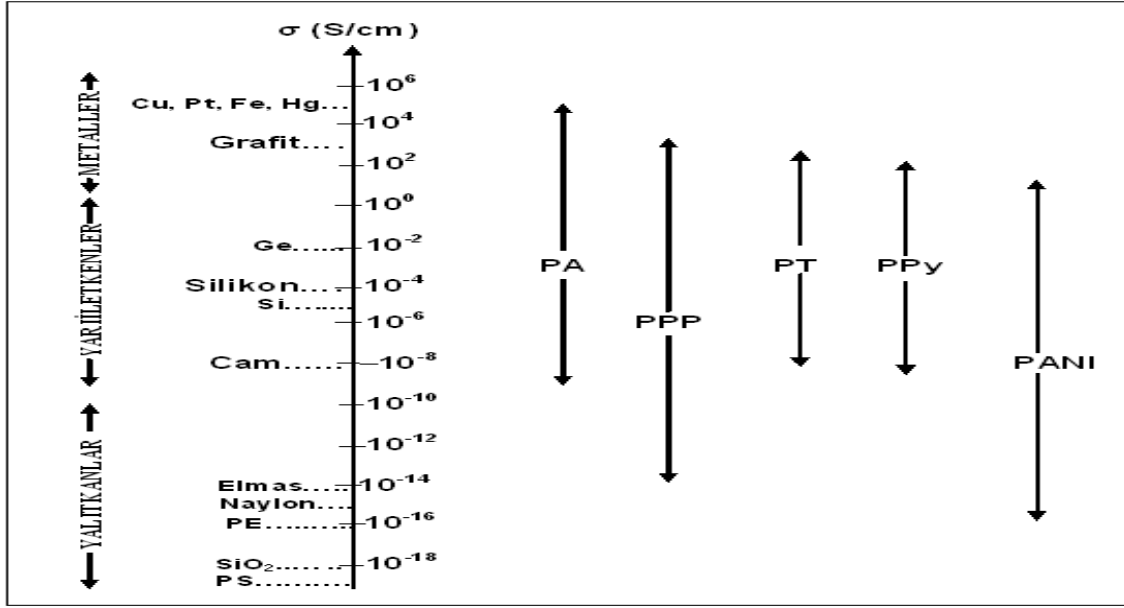
Fotokatkılama yönteminde dopant kullanılmaz. Polimer, sahip olduğu band eşiği enerjisinden çok daha yüksek enerjili radyasyona tutularak elektronların band eşiğini geçmesi sağlanır. Kimyasal katkılama işleminde ise  $AsF_5$ ,  $SbF_5$ ,  $AlCl_3$ ,  $FeCl_3$ ,  $ZrCl_4$ ,  $Br_2$  ve  $I_2$  gibi birçok molekül dopant olarak kullanılmaktadır.  $AsF_5$  ve  $I_2$  ilk kullanılan yükseltgen dopantlardır. Ayrıca,  $HCl$ ,  $HNO_3$  ve  $H_2SO_4$  gibi kuvvetli asitlerin de proton dopantları olarak kullanıldığı bildirilmiştir.

Elektrokimyasal katkılama işleminde, polimerin yükseltgenmesi ya da indirgenmesi elektrik akımı ile sağlanır ve karşıt iyon, elektrik alanı ile elektrolit çözültisinden elektrotlara çekilir. Elektrokimyasal katkılama kimyasal katkılamaya benzer bir şekilde ilerler. Ancak, elektrokimyasal katkılamada polimerin yükseltgenme ya da indirgenmesi güç kaynağı ile sağlanırken gerekli karşıt iyon destek elektrolitten sağlanır. Polimerin yükseltgenmesi anotta gerçekleşir. Yükseltgenmiş polimeri daha fazla yükseltgemek için uygulanan gerilim yeterli olmadığında elektrokimyasal katkılama durur. İletken polimerler katkılama işlemi yapılmadan önce havada kolayca saklanabilir. Katkılandıktan sonra birçok iletken polimerin saklanması zordur, havanın oksijeni ile kolayca bozunur.

### 1.1.2.2. İletken Polimerlerde İletkenlik Teorisi

Polimerler genellikle yalıtkan veya çok düşük iletkenliğe sahiptirler. Şekil 1.5'te verilen polimerlerde olduğu gibi polimer zinciri boyunca konjugasyon varsa, bu konjugasyonun etkisi ile polimerler iletken özellik kazanmaktadırlar. Doymuş hidrokarbonlar  $sp^3$  melezi içeren tetragonal yapıdadır ve karbonun bütün elektronları dört hibrit orbitaline yerleşmiş durumdadır. Bu orbitallerin örtüşmesi ile oluşan C-C tek bağındaki elektronları uyararak oldukça yüksek enerji gerektirir (7-10 eV). Bu nedenle geniş yasak band aralığına sahip olan bu bileşikler yalıtkanlardır.  $sp$  ve  $sp^2$  melezi içeren ve yapılarında ikili ve üçlü bağ bulunduran bileşiklerde hibritleşmeye katılmayan ve elektron içeren p orbitalleri de vardır. Bu orbitallerin örtüşmesiyle oluşan  $\pi$  bağındaki  $\pi$  elektronları metalik iletkenliğe neden olurlar.

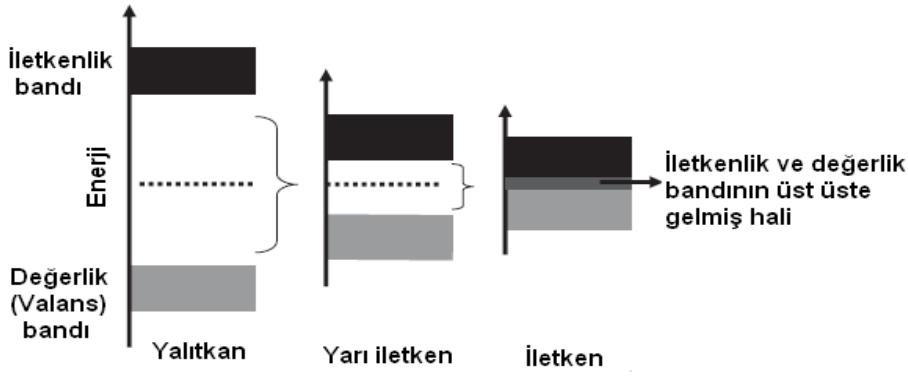
Konjuge polimerler yasak enerji aralıkları (1.5 eV) bakımından yarı iletken özellik gösterirler. Yarı iletken özellikteki bu konjuge polimerlerin iletkenlikleri kimyasal veya elektrokimyasal yolla değiştirilebilmektedir. Yükseltgenme ya da indirgenme yoluyla gerçekleştirilen bu işlemle, inorganik yarı iletkenlerdeki katkılama (doping) işlemine benzemesi nedeniyle aynı isim verilmektedir. Katkılanmamış (nötral) poliasetilenin iletkenlik değerleri, yarı iletkenlerin mertebesinde iken  $AsF_5$  ile katkılandığında bu değer  $10^7$ - $10^8$  kat artırılmış ve metalik iletkenlerin düzeyine çıkarılmıştır (Chiang vd., 1977). Bundan sonra bazı konjuge polimerlerin  $AsF_5$ ,  $I_2$  gibi maddelerle kimyasal ya da elektrokimyasal yollarla katkılandıklarında iletkenliklerinin arttığı görülmüştür. Şekil 1.6'da bazı iletken polimerlerin iletkenliklerinin metaller, yarı iletkenler, yalıtkanlar ve bazı yalıtkan polimerler ile karşılaştırılarak verilmiştir.



Şekil 1.6. İletken polimerlerin iletkenliklerinin metal, yarı iletken ve yalıtkanlarla karşılaştırılması. PE: Polietilen, PS: Polistiren, PA: Poliasaetilen, PPP: Poliparafenilen, PT: Politiyofen, PPy: Polipirol, PANI: Polianilin

İletkenliği sağlayan ve serbest hareket eden elektronlar enerjilerine göre belirli bir enerji düzeyinde hareket ederler. İki atomlu bir molekülde atomlar bağ yaptıklarında iki farklı enerji düzeyi oluştururlar. Bu enerji düzeylerinden elektronların bulunabileceği enerji düzeyine bağ enerji düzeyi (bağ orbitali) ve elektronların bulunmadığı boş olan enerji düzeyine de karşı bağ enerji düzeyi (karşı bağ orbitali) denir. Bağ enerji düzeyindeki elektronlar ısı ve ışık etkisiyle yeterli enerjiyi alarak yüksek enerji seviyesinde bulunan karşı bağ enerji düzeyine çıkabilirler. Molekülün yapısındaki atom sayısı arttıkça yapıya yeni bağ ve karşı bağ enerji düzeyleri eklenir. Sonsuz sayıda atomdan oluşan molekülde ise, bağ ve karşı bağ enerji düzeyleri kendi içlerinde ayırt edilemeyen, sürekli görünümde olan ve band adı verilen enerji düzeylerini oluştururlar. Bağ orbitallerinin oluşturduğu banda değerlik (valans) bandı, karşı bağ orbitallerinin oluşturduğu banda ise iletkenlik bandı adı verilmektedir. Bu iki band arasındaki aralığa band aralığı (band eşiği) ve bu aralığı geçmek için gerekli olan enerjiye ise band eşik enerjisi denilmektedir. Yalıtkan, yarı-iletken ve iletkenlerdeki değerlik ve iletkenlik bandları, band aralıkları ile birlikte enerjilerine göre Şekil 1.7 de gösterilmiştir (Michael ve Bhavana, 2007). İletken polimerler, metaller ve yalıtkanlar arasında bir iletkenlik değerine sahip olabilen malzemeler olup iletkenlikleri doplamayla metallerin iletkenliklerine yakın değerlere çıkarılabilmektedir.

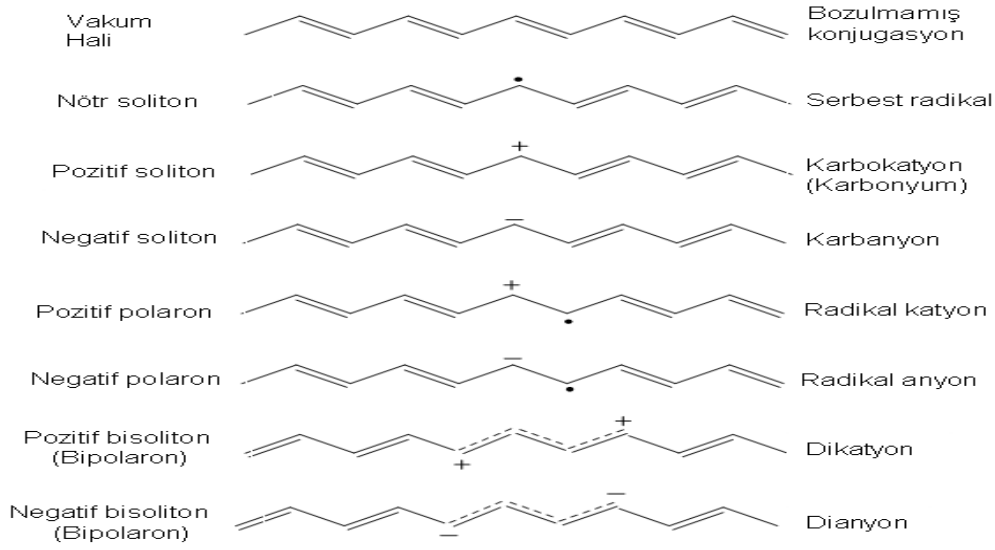




**Şekil 1.7.** Yalıtkan, yarı-iletken ve iletken maddelerde band aralığı

Bir yarı iletkende elektronun değerlik bandından iletkenlik bandına çıkmasıyla sistemde bir değişiklik gözlenmez. Ancak, iletken polimerlerde elektriksel uyarma ile zincir boyunca veya zincirden zincire yük transferi gerçekleşirken polimer zincirleri üzerinde bazı hata merkezleri oluşur. Farklı spin-yük konfigürasyonuna sahip bu hatalar soliton ya da polaron olarak adlandırılır. Şekil 1.8’de katkılama ile oluşabilecek hata türleri, poliasetilenin yapısı üzerinde iletkenlik teorilerinde kullanılan katı hal fiziği terimleri ile kimyasal isimlendirmeler birlikte verilerek gösterilmiştir (Roth ve Bleier, 1987).

Katkılama sonucu oluşan solitonun enerji düzeyi poliasetilenin yasak enerji aralığının ortasında yer alır. Poliasetilen ve diğer konjuge polimerlerde katkılama ile polaronik hatalar da oluşur ve polaronun elektronik enerji düzeyleri, yasak enerji aralığında simetrik olarak iletkenlik ve değerlik bandına yakın konumlarda yer alır. Katkı maddesinin fazla eklenmesi halinde veya elektrokimyasal olarak katkılama miktarının dolayısı ile polaronların derişimi daha da artırılırsa, polaronlar kendi aralarında etkileşerek bipolaronları oluştururlar. Soliton türü hataların sadece zincir boyunca aktarımının mümkün olmasına karşılık bipolaronik hataların bir zincir üzerinden diğerine atlayabilecekleri de belirtilmiştir. Sonuç olarak yukarıda açıklandığı gibi katkılama ile polimerlerde, yasak enerji aralığındaki enerji düzeylerine yerleşen soliton, polaron ve bi polaron gibi yapılar polimere iletkenlik kazandırmaktadır.



**Şekil 1.8.** Poliasetilende katkılama ile oluşan hata merkezleri

### 1.1.2.3. İletken Polimerlerin Sentez Yöntemleri

İletken polimerler aşağıdaki yöntemlerle sentezlenebilirler:

- Kimyasal polimerleşme yöntemi
- Elektrokimyasal polimerleşme yöntemi
- Elektrokimyasal ve kimyasal yöntem birlikte kullanılarak iletken polimer sentezi
- Polimer-metal kompleksleri (Koordinasyon polimerleri)'nin hazırlanması
- Fotokimyasal polimerleşme yöntemi
- Metatez (çifte bozunma) polimerleşmesi yöntemi
- Piroliz yoluyla polimerleşme yöntemi
- Diğer polimerleşme yöntemleri

**Kimyasal Yöntemle İletken Polimer Sentezi;** Polimerleşme metodu monomerin doğasına göre seçilir. Örneğin Poliasetilen kimyasal metoduyla hazırlanır. Asetilen Ziegler Natta katalizörüyle düşük sıcaklıklarda polimerleşir. Diğer iletken polimerlerden Poli(p-fenilen) ve poli(p-fenilen sülfid) de gerekli katalizör ve koşullarda kimyasal sentezle polimerleşir. Bu sistemlerin iletken yapılması için  $I_2$ ,  $AsF_5$ ,  $Br_2$  gibi değişik katkıların buharına maruz bırakılır veya  $ClO_4^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $Li^+$  ve  $Na^+$  gibi katkılarla elektrokimyasal katkılama yapılır. Birçok heterosiklik sistem (pirol, tiyofen, anilin, azulen ve türevleri gibi aromatikler) kimyasal polimerleştirmenin ardından elektrokimyasal teknikle katkılanır.

- Avantajları; Film kalınlığı kolay kontrol edilmesi ve bulundurma (handling) kolaylığı vardır.
- Dezavantajları; zamanla handle eldesi kontrol edilmesi zordur ve zaman alıcıdır.

İletken polimerlerin kimyasal polimerizasyonun büyük bir kısmı katılma polimerizasyonudur. Kimyasal polimerizasyon elektrokimyasal polimerizasyondan temel bir farklılık gösterir. Monomerin radikal iyonu oluşumundan sonra elektrokimyasal mekanizmada olduğu gibi radikal-radikal birleşmesi değil radikal ve monomer arasında birleşme, olmasıdır. Bu olay radikal başlatıcıların oluşturduğu reaksiyon ortamında gerçekleşir. Kimyasal polimerizasyonda, elektrokimyasal polimerizasyondan farklı olarak monomer konsantrasyonu fazladır. Kimyasal polimerizasyonun diğer önemli farkı başlangıçta çözünebilir ve işlenebilir polimerin sentezlenmesi ve daha sonra bunun kimyasal olarak katkılanarak iletkenlik kazandırılmasıdır.

Kimyasal yöntemle iletken polimer sentezinde monomer uygun bir çözücüde çözülüp, bir yükseltgen, indirgen madde veya katalizör kullanılarak polimerleştirilir. Yükseltgen veya indirgen madde genellikle bir asit, baz veya tuzdur. Bu yöntemde; istenilen miktarda ve ucuz bir maliyetle ürün elde edilebilmesinin yanında yükseltgenme basamağını kontrol edememek ve elde edilen ürünün safsızlıklar içermesi gibi dezavantajları vardır. Bu yöntemde dikkat edilmesi gereken noktalar ise polimerleşme sırasında polimerin konjuge bağlarının muhafaza edilmesi, uygun doping maddesi veya katalizör kullanılmasıdır. Bu yöntemle yapılan bir çalışmada 1,5 naftelen disülfonik asit dopant anyon olarak kullanıldığı ortamda, amonyum persülfat oksidantı ile polipirol sentezlenmiştir. İletkenlik değeri de yaklaşık  $1 \text{ S cm}^{-1}$  olarak belirlenmiştir (Liu ve Wan, 2001).

**Elektrokimyasal Yöntemle İletken Polimer Sentezi;** elektrokimyasal polimerleşme aslında daha önce denenmiş fakat üzerinde fazla durulmamış bir tekniktir. Bu yöntemde; monomerin indirgenmesi veya yükseltgenmesi ile oluşan anyon, katyon veya radikal oluşumuna göre anyonik, katyonik veya radikalik bir polimerleşme sağlanmış olur. Polimerleşme çözeltide olabileceği gibi elektrot üzerinde de olabilir. Elektrot üzerinde polimerleşme olduğunda elde edilen polimer iletken değilse polimerleşme devam etmez ama iletken ise polimerleşme devam eder. Elektrokimyasal

polimerleşmede sabit potansiyel ve akım uygulaması, polimerleşmenin başlangıç ve bitiş basamaklarının kontrol edilmesi mümkündür. Bu nedenle kimyasal yöntemle göre daha saf ürünler elde etmek mümkündür (Syed ve Dinesan, 1991). Bu tür polimerleşmede dikkat edilmesi gereken unsurlar şunlardır:

- Elektrot, monomerin indirgenme veya yükseltgenme potansiyeline kadar, yani çalışma potansiyeli aralığında reaksiyon vermemeli ve bozunmamalıdır.
- Eğer ortam organikse, iletkenliği sağlamak için kullanılan destek elektrolit monomerin indirgenme veya yükseltgenme potansiyel aralığında reaksiyon vermemelidir.
- Kullanılan elektrolit (çözücü) yine bu aralıkta reaksiyon vermemeli ve bozulmamalıdır.

Elektrokimyasal polimerleşmede çalışma elektrodu olarak; karbon, altın ve platin elektrotlar kullanılır. Referans elektrotlar olarak ise; sulu ortam için doymuş kalomel elektrot (DKE), susuz ortam için de Ag/AgCl elektrot kullanılmaktadır. Elektrokimyasal polimerleşme için genellikle aprotik ve polimere uygun çözücüler kullanılır. Bunun yanında iletkenliği artırmak için destek elektrolit ilave edilir ve polimerleşme bu ortamda sağlanır. Örneğin; asetonitril çözücüsüne uygun tuzlar tetrabutiamonyumperklorat ( $Bt_4NP$ ), tetraetilamonyum tetrafloroborat ( $Et_4NF_4B$ ), tetrabutilamonyum tetrafloroborat ( $Bt_4NF_4B$ ), sodyum tetrafloroborat ( $NaBF_4$ ), sodyum perklorat ( $NaClO_4$ ), lityum perklorat ( $LiClO_4$ ), tetrabutil iyodür ( $Bt_4I$ )'dür. Yapılan bir çalışmada; polipirol ve PPy-TiO<sub>2</sub> kompoziti, 1.0 M LiClO<sub>4</sub> tuz çözeltisi sulu ortamda hazırlanarak elektropolimerleştirilmiş ve iletkenliği 16,0 S cm<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur (He ve Shi, 2006). Kimyasal senteze göre günümüzde tercih edilen polimerleşme şeklidir. Birçok konjuge polimer elektrokimyasal olarak sentezlenebilir. Uygun bir çözücü elektrolit ortamında monomer optimum bir gerilimde yükseltgenerek anot üzerinde elektropolimerizasyon ile polimer filmi biriktirebilir. (Kimyasal veya elektrokimyasal yükseltgenme ile elektronik bant yapısını etkileyen pozitif polaron ve bipolaronlar oluşur. Polaron; molekül zincirinde bir yükün yerel nükleer geometriyi değiştirmesiyle oluşan moleküllerdir veya bir makromolekülün parçasıdır. Bipolaron; konjuge bir sistemde, iki pozitif yük içeren makromoleküle ait kısma veya moleküle denir. Yükler ortada veya terminal uçlarda olabilir.

Polimerizasyon mekanizması genel olarak aşağıdaki gibidir;

- İlk basamak, monomerin radikal katyonunun elektrokimyasal yükseltgenme ile oluşturulması; Oluşan katyonun uygun elektrolit çözeltisi ile elde edilebilir oksidasyon potansiyeline sahip olması gerekir. Radikalin çözelti içinde monomerlerle diğer nükleofillere göre daha hızlı reaksiyona girmesi gerekir.
- Büyüme, (a) radikal – radikal birleşmesi, (b) radikal – radikal ara ürününden iki proton kaybı ile dimer oluşumu, (c) dimerin elektrokimyasal yükseltgenmesi ile oligomerik radikalin oluşumu, (d) oligomerik radikallerin monomer radikalleri ile birleşmesi ve 2b ve 2c benzeri adımlarının tekrarı ile polimerin büyümesi.

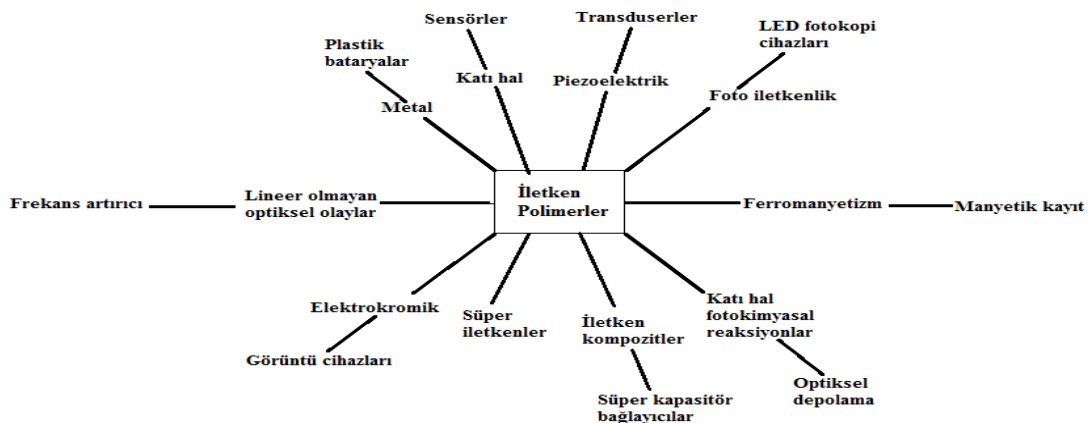
Elektrokimyasal polimerleşme sistemi elektroliz hücresi, elektrotlar, elektrolit, monomer ve çözücüden oluşur. Sistemde çalışma elektrodu, karşıt ve referans elektrot olmak üzere üç tür elektrot vardır. Elektrot akımı verilmeye başlandığında elektrotta tepkime başlar. Tepkime hızını ve elde edilen polimerin mol kütesini etkilediği için, burada difüzyon çok önemlidir. Elektrokimyasal polimerleşmede karıştırma, polimer zincirlerinin yeteri kadar büyümeden elektrottan uzaklaşmasına, hatta polimerleşmenin tamamen durmasına neden olabilir. Bu teknikte öncelikle hücre içine konulan monomer çözeltisinin uygun bir voltamogramı alınır ve daha sonra sabit akım veya sabit potansiyelde polimerleşme gerçekleştirilir. Elektrokimyasal yöntemle polimer elde etmenin diğer yöntemlere göre bazı avantajları dezavantajları vardır.

- Avantajları; Reaksiyonlar oda sıcaklığında yapılır, film kalınlığı zamanla değişen potansiyel veya akımla kontrol edilebilir, polimer filmleri elektrot yüzeyinde direk olarak oluşur, homojen filmler oluşturmak mümkündür, İstenen iyonla polimerin katılanması aynı anda gerçekleşir, kopolimer ve graft kopolimerleri oluşturmaya uygundur, farklı elektrolitlerde hazırlanan filmler farklı özelliklere sahip olmaktadır. Örneğin farklı jel elektrolitler kullanılarak elektrokimyasal redoks süperkapasitörler üretilmiş ve bu kapasitörlerin kulombik etkinliklerinin yaklaşık %100 olduğu ve bu değerın sıvı elektrolit kullanılan kapasitörlere oranla çok iyi olduğu belirlenmiştir.
- Dezavantajları; polimerin oksidasyonu problemlili de olabilir, aşırı yükseltgenme degradasyon bozunmaya sebep olur.

**Elektrokimyasal ve Kimyasal Yöntem Birlikte Kullanılarak İletken Polimer Sentezi;** bu yöntemin aslında elektrokimyasal yöntemden pek farkı yoktur. Ancak kullanılan monomer önce bir kimyasal işleme tabii tutularak dimer, trimer haline veya iki monomerin birbirine bağlanmasından oluşan yeni bir monomere dönüştürülür. Sonra elektrokimyasal işlem uygulanır. Monomere ön kimyasal işlem eğer monomer yüksek oksitlenme potansiyeline sahipse ya da ardışık kopolimer elde etmek için yapılır. Örneğin yapılan bir çalışmada önce kimyasal bir yöntem ile hazırlanan oligopirol ve tiyofen-pirol-tiyofen oligomerlerinin, elektropolimerizasyon prosesinin anahtar basamakları olan elektrokimyasal özelliklerini hızlı elektrokimya, flaş fotolizi ve puls radyolizi teknikleri ile incelemişlerdir. Bu çalışmaların sonucu olarak, polimer formasyonundaki reaksiyonlar, x-dimerizasyonu, karbon-karbon polimer formasyonu ve çiftlenme pozisyonlarının doğası üzerine tartışılmıştır.

#### 1.1.2.4. İletken Polimerlerin Kullanım Alanları

1980'lerde iletken polimerlerin kararlılıkları ve işlenmeleri konusunda kaydedilen ilerlemeler, akademik çevrelerin ve ticari firmaların bu konuya olan ilgileri arttırmıştır. İletken polimerler çeşitli elektrokimyasal özelliklerinden dolayı çok değişik alanlarda kullanılabilirler. Özellikle, sensörler, şarj olabilen piller, fotokimyasal hücreler, elektrokromik aletler ve iyon seçici elektrotların yapımında kullanım potansiyeline sahip olduğu bilinmektedir. İletken polimerlerin bazı kullanım alanları Şekil 1.9'da gösterilmiştir.



Şekil 1.9. İletken polimerlerin kullanım alanları

- *Sensör kullanımında iletken polimerler*

Algılayıcılar (Sensors-Transducers) fiziksel ortam ile endüstriyel amaçlı elektrik/elektronik cihazları birbirine bağlayan bir köprü görevi görürler. Günümüzde üretilmiş yüzlerce tip algılayıcıdan söz edilebilir. Mikro elektronik teknolojisindeki inanılmaz hızlı gelişmeler bu konuda her gün yeni bir buluş ya da yeni bir uygulama tipi geliştirilmesine olanak sağlamaktadır. Teknik terminolojide Sensor ve Transducer terimleri birbirlerinin yerine sık sık kullanılan terimlerdir. Transducer genel olarak enerji dönüştürücü olarak tanımlanır. Sensor ise çeşitli enerji biçimlerini elektriksel enerjiye dönüştüren cihazlardır. Günümüze kadar farklı tiplerde ve büyüklüklerdeki sensörler, tetikleyici rolüyle elektronik sistemlerin bir parçası olarak kullanılmaktaydı. Mikro elektro-mekanik sistem (MEMS) ve telsiz iletişimi alanlarındaki teknolojik gelişmeler sonucu sensörler için farklı uygulama alanları doğdu; sensör ağlar. Askeri imkan ve kabiliyetlerin artırılması ve muharebe alanında üstünlük sağlaması için halen üzerinde çalışmaların sürdürüldüğü sensör ağlar, geniş uygulama alanı olması sebebiyle sivil projelerde de kullanılmaktadır. İnsan ve çevrenin korunması günümüzde her şeyden önemli olduğu için, sıcaklık, basınç, nem ve kimyasal maddeler gibi fiziksel ve kimyasal değişiklikleri önlemek için yeni ve gelişmiş sensörlere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu sebeple, sensör olarak iletken polimerlerin kullanımı son yıllarda büyük ilgi toplamaktadır. Bunlar pH sensörleri, gaz sensörleri ve biyosensörler olmak üzere üç grupta toplanmıştır.

- *pH sensörleri*

Bazı iletken polimerlerin asidik ve bazik ortamlardaki akım, direnç gibi iletken özellikleri takip edilmiş, ayrıca bazı iletken polimerler çözeltilerinin iletkenliğine pH etkisi, üç elektrotlu bir sistemde incelenmiş ve bu sistemin bir pH sensörü olarak kullanılabilceği gösterilmiştir. Örneğin, PAN'ın iletkenliği düşük pH'larda ve +0,5V ile +0,9V aralığında yüksektir. İletkenlik, pH artışı ile verilen potansiyelde hızlıca düşmektedir (Talaie, 1997).

- *Gaz sensörleri*

Bazı iletken filmlerin organik madde buharına maruz bırakılması ile iletkenliklerinde azalmalar görülmüştür. Örneğin, süzgeç kağıdına emdirilen polipirol oda sıcaklığında amonyak gazına karşı duyarlıdır. Gazlar kuvvetli indirgen ve yükseltgen özellik gösterebildiklerinden polimer filmlerin iletkenliklerini etkilerler. İletken polimerlerin bu özelliklerinden yararlanılarak çeşitli gaz sensörleri yapılmıştır.

Polibisfenol-A-karbonat (PC)/PAN filminin (Doğan vd., 1993) ve poli(metil metakrilat)/PAN filminin (Karakışla ve Saçak, 2002) iletkenliğinin çeşitli NH<sub>3</sub> buharı karşısındaki değişimi incelenmiştir. NH<sub>3</sub> buharının iletken filmlerin direncini arttırdığı, HCl buharının ise direnci azalttığı görülmüştür. PAN, PPy dışında politiyofen filmlerin iletkenliği de incelenmiştir. NO gazına maruz bırakılan politiyofen filmlerin iletkenliğinin arttığı, CO ve NO<sub>2</sub> gazlarına maruz bırakıldığında ise iletkenliğinde az bir azalma tespit edilmiştir (Sukeerthi ve Contractor, 1994).

- *Biyosensörler*

İletken polimerlerin iletkenliklerinin biyolojik çözeltinin pH'i ile değişmesinden yararlanarak bu polimerlerin biyolojik kökenli moleküller için sensör amaçlı kullanılabilceğini ortaya çıkarmıştır. Biyosensörler (biyoalgılayıcılar), bünyesinde biyolojik bir duyargacı bulunan ve bir fizikokimyasal çevirici ile birleştirilmiş analitik cihazlar olarak tanımlanmaktadır. Bir biyosensörün amacı, bir veya bir grup analitin (analiz edilecek madde) miktarı ile orantılı olarak sürekli sayısal elektrik sinyali üretmektir. Biyosensör sistemi üç temel bileşenden oluşmaktadır. Bunlar, seçici tanıma mekanizmasına sahip “biyomolekül, biyoajan” bu biyoajanın incelenen madde ile etkileşimi sonucu oluşan fiziko kimyasal sinyalleri elektronik sinyaller dönüştürülebilien “çevirici” ve “elektronik” bölümlerdir. Bu bileşenlerden en önemlisi, tayin edilecek maddeye karşı son derece seçimli fakat tersinir bir şekilde etkileşime giren, duyarlı biyolojik ajandır. Genel olarak biyoajanlar, biyoaffinite ajanları ve biyokatalitik ajanlar olarak iki alt gruba ayrılırlar. Şu anda ticarî olarak piyasada olan kimyasal ve biyolojik analiz âletleri gözden geçirildiğinde, kimyasal dedektörlerin biyolojik olanlardan daha fazla gelişmiş oldukları görülecektir. Kimyasal dedektörler neredeyse saniyeler ve dakikalar içinde kimyasal maddeler hakkında bilgi verirlerken, biyolojik dedektörler için bu süre genellikle daha uzundur; çünkü daha kompleks ve yavaş çalışan mekanizmaları vardır. Problemlerden biri de, büyük ve ağır olmalarıdır. Bu sorunların çözülmesi gerekmektedir; çünkü artık, kimyasal silahların tesbitinde olduğu gibi, biyo-silahların tesbiti için de küçük boyuttaki robotlar ya da uçaklar kullanılmak istenmektedir.

- *Şarj olabilen pil yapımında*

En önemli iletken polimerler arasında yer alan PAN'nın diğer polimerlere göre hızlı ve kolay hazırlanabilmesi, neme ve yükseltgenmeye karşı kararlı oluşu gibi sahip



olduğu avantajlarından dolayı kuru ve nemli pil yapımında kullanılır (MacDiarmid vd., 1987)

LiClO<sub>4</sub>/ propilen karbonat elektroliti içindeki PAn pozitif elektrodunun şarj, deşarj olayı süresince kütle değişimi elektrogravimetrik teknikle gözlenmiştir. Elektrolit içindeki PAn'ın kütesinin şarj sırasında doğrusal olarak arttığı ve deşarj sırasında da azaldığı belirtilmiştir. Polipirol (PPy) iletken polimeri kullanılarak hazırlanan bir pil performansının incelendiği çalışmada (Osaka vd., 1988), önce PPy elektrokimyasal yöntemle Pt üzerinde sentezlenerek Pt/PPy elektrodu katot olarak hazırlanmıştır. Bu işlem sonunda Li/Ni'un anot, LiClO<sub>4</sub>, LiBF<sub>4</sub> vb. lityum tuzlarının destek elektrolit, propilen karbonatın da çözücü olarak kullanıldığı bir pil ortamı hazırlanarak pilin şarjdeşarj olayları sabit akımda incelenmiş, potansiyel +0,2 V'a ulaştığında hücrenin tamamen deşarj olduğu gözlenmiştir. Li/LiClO<sub>4</sub>/PPy pilinin şarj-deşarj özelliklerinin PPy filmi hazırlanırken kullanılan anyonların türlerine bağlılığı gösterilmiştir.

- *İyon seçici elektrot olarak*

İletken polimerler, çeşitli organik, inorganik ve biyolojik molekül ve iyonlara karşı seçimli geçirgen olmaları dolayısıyla inert elektrotlar üzerine film halinde kaplanarak, çok sayıda modifiye elektrot yapımında kullanılmaktadırlar. Modifiye elektrot özelliklerinin incelendiği çalışmalardan birinde, CF<sub>3</sub>COONa, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gibi destek elektrolit içeren asidik ve bazik ortamlarda, anilin ve türevlerinin elektrokimyasal olarak polimerleştirilmesi ile sentezlenen PAn filminin çözelti pH'ından bağımsız iyon seçici elektrot karakter taşıdığı gösterilmiştir (Oyama vd., 1985)

- *Elektronik aletlerde*

Dopant ile etkileştirilen iletken polimerlerin optik spektrumlarının değişim gösterdiği gözlenmiştir. Bu özelliğinden dolayı gösterge (display) aletlerinde elektronik materyal olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda iletken polimerlerin diyot, transistör, rezistör ve kapasitör gibi elektronik alet ve cihazların yapımında kullanıldıklarından ticari uygulama alanları bulunduğu bilinmektedir. Bu cihazlarda, kullanılan polimerin indirgenme ve yükseltgenmesine bağlı olarak oluşan kimyasal sinyaller elektrik sinyaline çevrilerek okunabilmektedir. İletken polimerler elektronik iletkenliklerinin bir sonucu olarak düşük frekanslardaki enerjiyi absorplayabilirler. Bu nedenle düşük frekanslı elektromanyetik radyasyonu absorplayarak elektromanyetik girişime karşı koruyucu bir kılıf görevi yapmaktadır. Elektriksel devrelerde diğer metaller veya bakır teller yerine hafif oldukları için poliasetilen lifleri kullanmak mümkün olmaktadır.

Ayrıca, bataryalarda ve yakıt hücrelerinde de hafif elektrotlar olarak poliasetilenin kullanılması uygundur.

- *Fotokimyasal hücrelerde*

Fotokimyasal hücreler tarafından güneş enerjisinin kimyasal ya da elektrik enerjisine dönüştürülmesi ilgi çeken uygulama alanlarından birisi olmuştur. Bu alanda yapılan bir çalışmada, ince Pt film tabakası ile modifiye edilmiş olan silisyum fotoanodun yüzeyi PPy ile kaplanmıştır. Bu işlemin elektrodu daha dayanıklı ve kararlı hale getirdiği gösterilmiştir. PPy kaplanmış bu elektrodun Pt kaplı silisyum elektroda göre daha yüksek fotovoltaj özelliğine sahip olduğu belirtilmiştir (Akhtar vd., 1988)

- *Korozyon önleyici*

Korozyon metallerde görülen ve önlenmesi oldukça zor olan doğal bir olaydır. Fakat bazı çözümlerle belirli oranlarda yavaşlatılabilir. Korozyon; malzeme yüzeyinden başlayan ve malzeme derinliklerine doğru kimyasal ve elektrokimyasal bir reaksiyonla tesir oluşturarak bir malzemenin değişikliğe uğraması ya da aşınması olayıdır. Kontak potansiyeli farklı olan iki metal arasında nemli bir ortam olduğu zaman meydana gelen elektroliz olayından doğan çok süratli bir aşınma (korozyon) tipi, elektrokimyasal korozyondur. Demir-Bakır, Alüminyum-Bakır, Alüminyum-Paslanmaz Çelik, korozyonunu önlemek çok zordur. Bu nedenle korozyondan korunmak veya korozyonu önlemek için; uygun metal seçimi, uygun konstrüksiyon ve daha sonra yüzey kaplaması, boyama, kurutma uygulamaları, katodik ve anodik koruma yöntemleri vb. birtakım yöntemler uygulanmaktadır. İletken polimerlerin korozyona karşı korumada kullanılabileceğine yönelik çalışmalarda, pirol ve türevleri ile anilin ve türevlerinin monomerlerinden hazırlanan polimerlerin çelik ve alüminyum gibi soy olmayan metallerin yüzeyine elektrokimyasal olarak kaplandığında bu metalleri korozyondan koruduğu gözlenmiştir.

- *İletken lifler yapımında kullanımı*

İletken lifler, NASA tarafından astronomik ekipmanların elektromagnetik dalgalardan zarar görmesini engellemek amacıyla geliştirilmiştir. İletken lifler, endüstriyel aletlerin elektronik aletlerin aksaklıklarını önlemekle beraber, insanları zararlı radyasyon ışınlarından korumak amacıyla da kullanılmaktadır. Çok küçük milimetrik kalınlıktaki keyboardlar minik iletken liflerden örülmüş dokumalardan yapılmıştır. Tuşlara basılması ile birlikte dokuma yüzeyine uygulanan baskı, elektronik ilettilere çevrilir. Bu ilettiler yazılım tarafından e-mail mesajlarının harfleri ve kelimeleri

haline gelen dijital komutlara çevrilir. Cep telefonlarının yaymış olduğu zararlı elektromagnetik dalgalardan insanların özellikle çocukların ve kalp rahatsızlığı olanların etkilenmemesi için telefonların elektromagnetik dalgaları yaydıkları bölgelerde iletken lifler kullanılmıştır. Bir çok endüstriyel amaçlı malzemenin yapımında da iletken liflerin ve yalıtkan polimerlerin birlikte kullanılmasıyla oluşturulan küçük eklem parçaları yer almaktadır. İletken liflerin kullanılmasındaki amaç yine elektromagnetik dalgaların neden olduğu ekipman aksaklıklarını en aza indirmektir. Sürekli elektronik aletlerle çalışmak durumunda kalan personelin bulunduğu bölümlerde; ana örgü arasına iletken liflerin dokunması ile elde edilen halılar sıklıkla kullanılmaktadır. Bu halılar sayesinde personelin üzerinde toplanan elektrostatik yük sıfıra indirilmektedir. Bu tür halılar, telefon santrallerinde, uzay ve elektronik ekipmanların üretildiği fabrikalarda ve telekomünikasyon merkezlerinde kullanılmaktadır. Çok kullanışlı, rahat, elektrostatik yükü absorbe ettiğinden dolayı sağlıklı olmalarına karşın, 5-10 yıl aralığında değiştirilmeleri dezavantajdır. Hareket halindeki bir personelin üzerinde toplanan elektrostatik yük, 12.000 ile 35.000 V arasında değişmektedir. Bu yükü sıfıra indirmek amacıyla zemin ile hareketli personel arasına iletken liflerden dokunmuş malzemeler yerleştirilebilmektedir. İletken lifler, askeri mühimmatlarda özellikle denizaltında kullanım yeri bulan bu malzemeler askeri hareket sırasında iletişim noktalarının, askeri operasyon merkezlerinin imhasında önemli bir rol oynamaktadır. İki teneke kutu arasına yerleştirilen iletken lifler bir patlatıcı yardımı ile dağılarak değdiği tüm elektronik aletlerin kısa devre yapmasına neden olmaktadır.

- *Diğer kullanım alanları*

Poli(piról) "stealth" adlı radara görünmeyen uçakların, dış yüzeylerinin kaplamasında kullanılmak üzere test edilmiştir. İleride mümkün görülen, başlıca uygulama alanlarından bazıları ise; süperkapasitör ve elektrolitik tipi kapasitör yapımıdır. Ayrıca bazı iletken polimerlerin elektrokromik özellikleri, bu polimerlerin; yazın, güneş ışığı altında kararan "akıllı pencereler"de kullanımına imkân sağlamaktadır. Bu elektronik devrelerin arasında; transistörler, FET'ler, fotodiyotlar ve LED'ler bulunmaktadır. İletken ve yarı iletken polimerlerin en yaygın kullanım alanlarından biri de fotonik devre elemanlarından LED'lerin yapımında kullanımınıdır (Light Emitting diyote- Işık yayan diyot). Kısa ve orta mesafeli fiber iletişimde kullanılan LED'ler de, yüksek elektroışıma (elektrik alan uygulanması sonucunda ışık yayma) kapasitesi ve

prosesine kolay girebilme özellikleri nedeniyle poli(fenilen vinilen) polimerinden yararlanılmaktadır. Aydınlatma teknolojilerinde gerçekleştirilen gelişmeler, objeleri görme şeklimizde büyük bir atılım yaratmayı hedefliyor. LED'ler (Işık yayan diyotlar) trafik ışıklarında yaygın bir şekilde kullanılıyor ve LED'lerin gelecek 10 yıl içinde ev aydınlatma sistemlerinin bir kısmının yerini almaları bekleniyor. Özellikle polimerik LED'ler, düşük maliyet ve hızlı üretimlerinden dolayı endüstriyel manada çok cazip karakteristik özellikler göstermektedir. Askerî sahada ve uzay teknolojisinde kullanılan araçların hafif olması çok önemlidir. Eğer elektronik devreler ve bataryalar polimerlerden yapılabilirse, kullanılan bu araçların ağırlığı yaklaşık % 90 nispetinde azalacaktır. Belki de ileride motor blokları alüminyumdan, birçok aksamı sert plâstikten ve elektrik devreleri iletken polimerlerden yapılan otomobilimizi, sırtımıza alıp, kolayca bir kenara yerleştirebileceğiz. Katı-hal fiziği, geleneksel olarak silikon fiziği üzerine kurulmuştur. Ancak kimya, iletken polimerler sayesinde, yepyeni ve kompleks yapıların sentezlenebileceği mikroskopik çeşitlilikler sunmaktadır.

Günümüzün elektronik teknolojisi, moleküler boyutlara oranla, büyük ve tek parçadan oluşan kristaller üzerine kurulmuştur. Bu kristaller birleştirilerek dop edildikten sonra, diyot ve transistör vs yapımı için büyük elektrotlara bağlanır. Bununla birlikte manipülasyon tekniklerinde sağlanan ilerlemelerle, boyutları 200 nm'ye varan çok küçük ebatta elektronik devreler yapılabiliyor. Ama yine de bu büyüklükteki devreler, moleküler boyutlardan yaklaşık bin kat daha büyüktür. Büyük bir ihtimalle bu moleküller iletken polimer telleri ile birbirine bağlanacak ve bu devrelerin boyutlarını 200 nm'den 0,2 nm'ye indirmek mümkün olabilecektir. Boyutlardaki bu düşüş bilgisayarların hızını ve hafızasını 108 kat artırabilir. Böyle bir gelişme, günümüze kadar devam eden, kırk yıllık bilgisayar teknolojisindeki gelişmeye eşit olacaktır.

İletken plastikler, verilerin kalıcı olarak saklanması için etkili yöntemler de sağlar. Uygun dalga boyundaki bir lazerle, ışının değdiği yüzeydeki elektrik iletkenlik yok edilerek, bilgiler plastiğin üzerine yazılabilir.

## **1.2. Modifiye Elektrotlar**

Kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrotların elektrosentez, elektrokataliz ve enerji dönüşümü amacıyla kullanımından başka bu elektrotlar elektroanalizde giderek artan bir ilgi görmektedir. Metalik bir elektrodu ince elektroaktif polimer ile kaplamak modifiye elektrotların hazırlanmasında yüzey özellikleri kontrol edilebildiğinden çok

kullanılan bir yoldur. Bundan başka elektrokimyasal tepkime hızının denetlenmesi gibi istenilen özellikleri elde etmede de kullanılır. Ayrıca elektron aktarım tepkimelerinin hızlandırılması, seçimli biriktirme ve elektrot yüzeyine biyolojik reaktiflerin tutturulmasıyla elde edilen biosensörlerle yapılan çalışmalar polimer film elektrotlarının uygulamalarına örnektir. Polimer kaplı elektrotlar, çeşitli elektrot reaksiyonlarını gerçekleştirmeyi sağlayan elektrokatalizörler olarak da kullanılabilirler. Elektrokatalizörler, bir kimyasal tepkimede elektrot yüzeyindeki heterojen katalizör olarak tanımlanabilir. Elektrot yüzeyine kaplanmış katalizörlerin en önemli avantajları elektrolit ortamından kolayca ayrılabilmeleri ve çok az miktarda kullanılabilmeleridir.

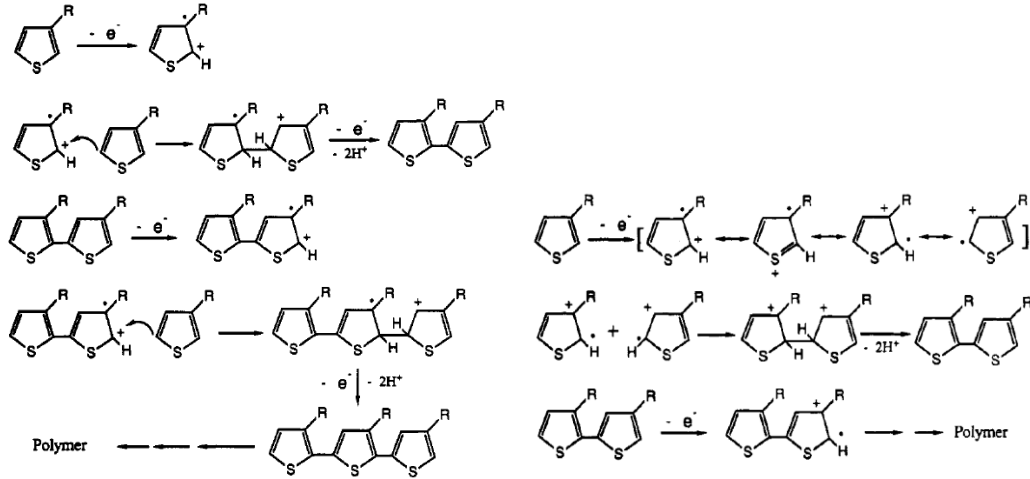
Elektrik akımının iletiminde kullanılan çoğunlukla bir elektrolit içine daldırılmış bakır, çinko, altın, platin gibi iletken maddelere elektrot denir. Elektrot yüzeyine, kimyasal maddelerin kendiliğinden ya da dışarıdan bir etkiyle tutturulmasıyla elde edilen elektrotlara ise modifiye elektrot denir.

Modifiye elektrotların bulunuşu ve çeşitli kimyasal çalışmalarda kullanımı iletken polimerden daha eskidir. Modifiye elektrotlarda elektrot yüzeyine, kimyasal maddeler kendiliğinden ya da dışarıdan bir etkiyle tutunur. Bu tutunma sonucunda kimyasal maddeler elektrot üzerinde bir tabaka meydana getirebildikleri gibi önceden var olan başka bir tabaka üzerine de tutunabilirler. Böylece elektrot yüzeyi farklı bir çalışma aralığı sunduğu gibi seçimlilik ya da katalizörlük gibi vasıflar da kazanabilir. Elektrot yüzeyine tutunan maddelerin, elektrotun iletkenliğini kaybettirmemesi gerektiğine dikkat edilmelidir. Bunun gereği olarak ya modifiye edici madde iletken olmalıdır ya da elektrotun iletkenlik özelliklerini yitirmeyeceği derecede ve biçimde kaplanmalıdır.

Modifiye edici malzemeler organik veya inorganik olabilir. Organik madde olarak genelde polimerler kullanılmasına karşılık inorganik madde olarak da ligandlar, kompleksler ya da metal oksitleri kullanılır. Modifiye edici malzemeler korozyondan korunma ve elektroanalitik kimya gibi bir çok alanda oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Modifiye film elektrotlarından biri olan polimer filmi elektrotlarının ayırt edici özelliği, polimer filmlerinin elektrokimyasal reaktif merkezler içeriyor olmasıdır (Çelikkan, 2001).

### 1.3. Litaratür Özeti

P3MT iletken polimeri, 3-metiltiyofen (3MT) monomeri doğrudan farklı elektrot materyalleri üzerine elektrokimyasal yükseltgenmesi ile hazırlanabilmektedir. Yapılan literatür çalışmalarında P3MT'nin elektropolimerizasyonu da sulu ve organik çözücülerde yapılabilmektedir ve polimerizasyon mekanizması aşağıdaki gibi iki farklı mekanizma önerilmiştir. 3-metiltiyofen susuz çözücülerde, asetonitril, susuz ferrosulfonik asit içeren asetonitril ortamında (Sato vd., 1985; Imanishi vd., 1988; Wei vd., 1991; Udum vd., 2004), kloroform (Kamat vd., 2011), sulu perklorik asit ortamında (Bazzaoui vd., 1994) sentezi gerçekleştirilmiştir. P3MT'nin önerilen muhtemel elektrokimyasal polimerizasyonu Şekil 1.10'da gösterilmiştir.



Şekil 1.10. P3MT'nin elektrokimyasal polimerizasyonu

Ayrıca 3-metiltiyofen-Furan kopolimeri trifloridetil eter ve etil eter (mol oranı 2:1) karışımında (Liang vd., 2004) elektrokimyasal olarak sentezlendi. 3MT monomeri kullanılarak kopolimerleri, kompozitleri veya farklı monomerlerinden çıkarak sulu/susuz ortamlarda iletken polimer oluşumu ile ilgili çalışmalar yoğunlaşarak devam etmektedir. Metilen klorürün dielektrik sabitinin düşük olması (dielektrik sabiti ~9) nedeniyle P3MT filminin sentezi için pek tercih edilmeyen bir çözücüdür. Literatürde, P3MT'in elektropolimerizasyonu için tetrabutylamonyumperklorat (TBAP) destek elektrodu içeren metilenklorür ortamı hiç kullanılmamıştır.

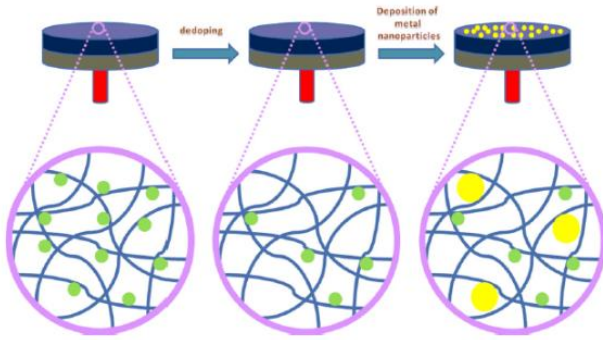
Poli (3-metiltiyofen) (P3MT) elektrokimyasal polimerizasyonu 0.10 M NaClO<sub>4</sub> ve 0.10 M 3-metiltiyofen içeren asetonitril çözeltisinde hem potansiyodinamik hem de potansiyostatik yöntemler kullanılarak elde edildi. Camı karbon elektrot yüzeyine ilk

aşamada potansiyodinamik yöntemle (0.0 V ile 1.70 V)  $20 \text{ mVs}^{-1}$  tarama hızında 3 döngü alınarak P3MT filmi oluşturuldu. Daha sonra aynı çözeltide potansiyostatik (0.70V) olarak 10 saniye P3MT filmi büyüdü. Hazırlanan P3MT elektrot PBS tampon çözeltisinde (pH 7.0) potansiyodinamik olarak 0.0 V ile 0.70 V arasında kararlı olana kadar 10 döngü alındı. Daha sonra aynı ortamda tekrar potansiyodinamik (0.30 V ile 0.50 V ) olarak  $100 \text{ mVs}^{-1}$  tarama hızında kararlı olana kadar döngü alındı. P3MT / GCE modifiye elektrodu hazırlandı ve epinefrinin elektrokimyasal davranışı incelendi (Wang vd., 2004). Aynı yöntemle oluşturulan P3MT / GCE modifiye elektrodu üzerine Pt nanopartiküllerini biriktirmek için  $4.0 \times 10^{-3} \text{ M H}_2\text{PtCl}_6$  içeren  $0.10 \text{ M HClO}_4$  çözeltiye daldırıldı potansiyodinamik olarak ( - 0.30 V ile 0.60 V)  $50 \text{ mVs}^{-1}$  tarama hızında 30 döngüde Pt nanopartikül içeren Pt/P3MT/GCE nanoçubuk hibrit nanokompozitinin sentezi gerçekleştirildi (Zhou vd., 2010).

GCE elektrot yüzeyine P3MT biriktirilmiştir (Wang vd., 2004). Nafion/SWNTs/P3MT/GCE hazırlamak için Single-walled carbon nanotubes (SWNTs),  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :  $\text{HNO}_3$  ( 1:1 v/v) karışımı ile muamele edilmiştir. Bu işlem ile SWNTs'nin uç kısmı ayrılarak karboksilasyona sebep olmuştur (Wang vd., 2003).  $1.0 \text{ mg / mL}$  SWNTs-Nafyon dispersiyon çözeltisi ağırlıkça % 5.0 nafyon içeren çözeltide sonikatör kullanılarak SWNTs'nin çözülmesi ile elde edilmiştir. Bu adımdan sonra  $5.0 \mu\text{L}$  SWNTs - Nafyon dispersiyonu P3MT/GCE yüzeyine damlatılmış ve 5 dakika çözücünün buharlaştırılması sağlanarak Nafion/SWNTs/P3MT/GCE elektrot elde edilmiştir ve destile su ile yıkandı. Hazırlanan bu elektrot dopaminin seçici ve duyarlı tayini için başarılı bir şekilde kullanılmıştır. (Wang vd., 2006).

$0.05 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$  /  $0.05 \text{ M 3MT}$  içeren asetonitril çözeltisinde hem potansiyostatik (1.80 V) hem de potansiyodinamik (-0.10 V ile 1.80 V) yöntemle Pt disk elektrot yüzeyine Pt/P3MT modifiye elektrotlar elde edilmiştir. Bu elektrotlar karşılaştırıldığında; potansiyostatik olarak hazırlanmış P3MT filminin daha iyi katalitik etki gösterdiği belirlenmiştir. Polimer filmi üzerine yapılan doplamanın önemini araştırmak için potansiyostatik yöntemle oluşturulan Pt/P3MT modifiye elektrotlar asetonitrille yıkandıktan sonra sadece monomer (3MT) içeren çözeltide -0.20V'da 1dk süreyle tekrar katılanma yöntemi ile karşı anyon olarak katılanmış  $\text{PF}_6^-$ , polimer yapılarından bir miktarı uzaklaştırılmıştır. Pt ve Pd nanopartiküllerin Pt/P3MT modifiye elektrot yüzeyine biriktirilmesi için  $0,10 \text{ M HClO}_4$  asit içerisinde hazırlanmış  $2,50 \text{ mM PtCl}_2$  ve  $2,5 \text{ mM PdCl}_2$  iki ayrı çözeltilerine daldırılıp -0,05V'da 30s ve 0,01V'da 300s

boyunca elektroliz yapılarak Pt/P3MT/Pt ile Pt/P3MT/Pd melez modifiye elektrotlar hazırlanmıştır (Şekil 1.11). Polimer filmin sentezleme yöntemi, polimer filmin kalınlığı, polimer filmin üzerine metal partiküllerin biriktirilmeden önce dedoping edilmesi, depozit edilen metal türü ve miktarı polimer/metal melez elektrotların elektroaktivitesi üzerinde önemli bir etkisi olduğu bulunmuştur. Ayrıca oluşturulan melez modifiye elektrotlar biyolojik sıvı içerisinde olan askorbik asit ve dopaminin eşzamanlı analizi gerçekleştirilmiştir. (Atta ve El-Kady, 2010). Aynı grup tarafından aynı yöntemle hazırlanmış elektrot ile katekolamin, nörotransmitter, askorbik asit ve asetaminofenin diferansiyel puls voltametri tekniğiyle duyarlı bir şekilde eşzamanlı analizleri gerçekleştirildi (Atta ve El-Maher, 2009).

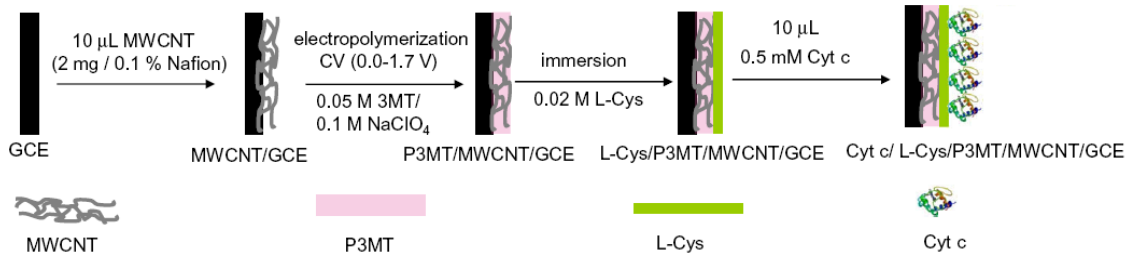


**Şekil 1.11.** Dedoping işlemi ve polimer matriksi içine nanopartiküllerin biriktirilmesi.

% 1.0'lık nafyon içeren 5.0 mL sulu çözeltisinde 2.0 mg Multi-Walled Carbon Nanotup (MWCNT) 45dk boyunca ultrasonik karıştırıcı ortamında çözülerek oluşturulan MWCNT dispersiyon çözeltisinden 10.0  $\mu\text{L}$  alınarak GCE üzerine damlatıldı ve infrared ışığı altında çözücünün uçması sağlandı. Daha sonra oluşturulan MWCNT-GC elektrot 0,10 M  $\text{NaClO}_4$  içeren asetonitril içerisinde çözülmüş 0.05 M 3-metiltiyofen çözeltisine daldırıldı ve 0,0 V ile 1,70V potansiyelde  $20\text{mVs}^{-1}$  tarama hızında üç döngüyle P3MT ile kaplandı. Oluşturulan P3MT – MWCNT-GCE modifiye elektrotu 0,02 M L-sistein'in sulu çözeltisine batırılarak L-sistein ile aktifleştirildi ve oda sıcaklığında karanlıkta 30 dk bekletildi. Sitokrom-c immobilizasyonu için aktifleştirilen bu elektrotun üzerine, pH 7,0'de fosfat tamponu içerisinde hazırlanmış 0,6mg/mL Sitokrom-c çözeltisinden 10  $\mu\text{L}$  damlatıldı ve oda sıcaklığında çözücünün buharlaşması sağlandı ve Cyt c / L-Cys / P3MT / MWCN / GCE hibrik modifiye elektrot elde edildi. Nötral pH'da +8 yüklü olan sitokrom-c ile negatif yüklü olan L-sistein elektrostatik olarak güçlü bir şekilde bağlanarak (Şekil 1.12) daha duyarlı nitritin



biyokatalitik tayini mediatörsüz biyosensör hibrit modifiye elektrot geliştirildi (Eguilaz vd., 2010).



**Şekil 1.12.** Cyt c / L-Cys / P3MT / MWCNT / GCE biyosensörünün hazırlanışının şematik gösterimi.

Literatürde, fenolik bileşiklerin tayini ile ilgili yapılan çalışmalar gruplandırılarak aşağıda özetlenmiş ve bunların sonuçları literatür bilgileri ile birlikte Ek Tablo 1 de verilmiştir:

Daha önce yapılan çalışmada polianilin'in iletkenlik özelliği ile polivinilferrosenin elektron aktarım katalizör özelliği birleştirmek amacı ile metilen klorür ortamda elektrokimyasal yöntemle Pt elektrot üzerine PANI'nin elektrokimyasal sentezi,  $PVF^+ClO_4^-$  in perklorik asit varlığında potansiyodinamik sentezi, PANI /  $PVF^+ClO_4^-$  kompozit filmlerinin hem çift tabakalı (bilayer) olarak hemde aynı anda kompozitlerinin sentezi metilen klorür ortamında gerçekleştirildi. Metilen klorür ortamında sentezlenen polianilin, literatürde hem sulu hem de susuz ortamda sentezlenen polianilin filmlerinden farklı elektrokimyasal özellikler gösterdiği ve Pt elektrot yüzeyine yeşil renkli (emeraldin ağırlıklı) polianilin filmi elde edildiği belirlendi ve hidrokinnonun elektroanalizi için kullanıldı (Kavanoz, 2009; Kavanoz vd., 2011; Kavanoz ve Pekmez, 2012).

İmmobilize temelli elektrotlar ile fenolik bileşiklerin tayini için grafit elektrot üzerine peroksidaz ve horsedish peroksidaz immobilizasyonu ile (Ruzgas vd., 1995; Ruzgas vd., 1995; Lindgren vd., 1997), lakkaz (Yaropolov vd., 1994) ve polifenol oksidaz ile (Ortega vd., 1993; Besombes vd., 1995; Deng vd., 1996; Vieira ve Fatibello-Filho, 1997; Russell ve Burton, 1999; Gutes vd., 1965), hızlı cevap ve düşük maliyette (Rosatto vd., 1999), yüksek duyarlıkta (Gomes vd., 2004) ve düşük tayin sınırı ile (Coche-Gu'erente vd., 1999; Cosnier vd., 1999; Shan vd., 2003) fenolik bileşiklerin tayini yapılmıştır. Peroksidaz temelli biyosensörler fenolik bileşiklerin birçoğunun tayini için en duyarlı olanıdır. Çünkü fenoller peroksidaz için elektron donörleri olarak davranabilirler (Marko-varga vd., 1995). Bu yüzden peroksidaz kullanılarak üretilen

biyosensörler fenolik bileşiklerin tayini için geniş kullanıma sahiptir. İmmobilize peroksidaz elektrotların kullanılarak fenolik bileşiklerin tayin prensibi, hidrojen peroksit varlığında fenollerin enzimatik yükseltgenmesi yoluyla üretilen kinonlar veya radikallerin indirgenme akımlarlarının ölçülmesi temeline dayanmaktadır (Lindgren vd., 1997). Peroksidaz elektrodun akım cevabı hidrojen peroksidin derişiminden etkilenir (Rosatto vd., 1999). o-kinon üretilmesi esnasında oluşan radikallerin polimerizasyonu nedeniyle ürünler elektrotta tutunurlar. Sonuç olarak enzim inaktivasyonu gerçekleştiğinden fenol biyosensörü için bir dezavantaj olarak görülmektedir (Dempsey vd., 2004).

Fenolik bileşiklerin elektrokimyasal tayinin için yapılan diğer bir çalışmada immobilize bakteri içeren kimyasal modifiye elektrotlar kullanılmıştır (Skladal vd., 2002). Bakteri sensörlerinin avantajı, fenolün iyi bir duyarlılıkla tayin edilebilmesinin yanında katekol ve hidrokinona 10 kat daha düşük cevap verirler; en büyük dezavantajı ise 0.65 - 0.90 V vs Ag/AgCl gibi çok pozitif gerilimlerde çalışmalarıdır.

Materyallerin birçoğu tirozinaz temelli biyosensör üretilmesinde kullanılabilir. Örnek olarak alumina sol-gel (Liu vd., 2000), karbon pasta veya grafit-teflon kompoziti (Serra vd., 2002) ve citosan (Wang vd., 2002). Son yıllarda elektroanaliz için uygulanan MWNT-nafyon kompozit filmler alanındaki gelişmeler bu materyaller üzerine dayalı elektrokimyasal biyosensör yapımı için yeni bir alan açmıştır (Tsai vd., 2005; Liaw vd., 2006; Wang, 2005; Wang vd., 2003; Tsai ve Chiu, 2007).

Wang ve arkadaşları, hidrokinon tayini için camı karbon elektrodu bakır kompleksi  $[LCu]_2BP(ClO_4)_4$  (L=bis(aminoethyl)(2-hydroxyethyl)amine and BP = 4,4'-bipyridine) kullanarak modifiye elektrot hazırlamışlar ve tayin sınırını  $2.00 \times 10^{-7}$  mol/L ve doğrusal çalışma aralığı  $1.00 \times 10^{-6} - 3.00 \times 10^{-3}$  mol/L olarak bulunmuştur (Wang vd., 2007). Zhu ve arkadaşları, ferrosen ile modifiye edilmiş grafit epoksi reçinesi kullanılarak dönüşümlü voltammetri yöntemi ile hidrokinon tayini yapmışlar ve tayin sınırı ve doğrusal cevap aralığını sırasıyla 0.100  $\mu$ mol/L ve 1.00 - 800  $\mu$ mol/L olarak bulmuşlardır. Bu çalışmada ferrosen elektrokatalitik etki için kullanılmıştır (Zhu vd., 2006). B. Kong ve arkadaşlarının hidrokinonun voltametrik olarak tayini ile ilgili yaptığı bir çalışmada, 1.00 mg MWNT 1.00 mL destile su içinde dağıtılıp 1.00  $\mu$ L si camı karbon yüzeyine dökülerek çözücüsü buharlaştırıldığında bir MWNT filmi oluşturulmuştur. Çalışmanın ikinci aşamasında 0.100 M N-acetylaniline içeren 1.00 M  $HClO_4$  çözeltisinde -0.2 V ile +0.90 V arasında 100 mV/s tarama hızında elektro

biriktirme ile Poly(N-acetylaniline) filminin oluşumu gerçekleştirilmiştir. Son aşamada ise DMSO da çözülen 0.100 M LiClO<sub>4</sub> ve 0.05 M βCD sabit gerilimde (1.20 V, 10 dakika) elektro yükseltgenme ile β-b-Cyclodextrin Poly(N-Acetylaniline) /Carbon Nanotube kompozit film kaplanarak modifiye elektrot hazırlanmıştır. Tayin sınırı ve doğrusal çalışma aralığı sırasıyla 8.00x10<sup>-7</sup> M ve 1.00x10<sup>-6</sup> – 5.00x10<sup>-3</sup> M (1.00 – 5000 μM) olarak bulunmuştur (Kong vd., 2007). Zhang ve arkadaşlarının çalışmasında, nanopartikülle modifiye edilmiş manyetik core-shell (Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>) yüzeyi üzerine laktaz immobilizasyonu temelli hidrokinon biyosensörünü geliştirip, organik gübre ekstraktları içindeki hidrokinon tayini için kullanmışlardır. Tayin sınırı ve doğrusal çalışma aralığı sırasıyla 1.50x10<sup>-8</sup> M ve 1.00x10<sup>-7</sup> - 1.38x10<sup>-4</sup> M olarak bulunmuştur (Zhang vd., 2007).

Zhu ve arkadaşları, ferrik hidroksit ile modifiye edilmiş silikon yağ -karbon pasta elektrot kullanarak diferansiyel puls voltammetrisi yöntemi ile atık sulardaki hidrokinonun basit ve hızlı bir şekilde tayinini çalışmışlardır. Tayin sınırı ve doğrusal çalışma aralığı sırasıyla 0.313 μM /L ve 0.625- 500 μM /L (R<sup>2</sup>= 0.9997) olarak bulunmuştur. (Zhu vd., 2006). Fang ve arkadaşları, La(OH)<sub>3</sub> nanopartikülleri ile modifiye edilmiş camı karbon elektrot kullanarak hidrokinon tayinini gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada La(OH)<sub>3</sub> partikülleri sol-gel metodu ile 40.0 g/L La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> çözeltisi kullanılarak hazırlanmıştır. Bu çözelti içine dağıtıcı olarak 0.100 g poligiliko (20000) yerleştirilmiş, daha sonra 0.50 mol/L amonyaklı su damlatılarak çözeltinin pH'ı 7.8 e ayarlanmış ve 80-90 °C de iki saat karıştırılarak çözeltide koloidal çöktürme sağlanmıştır. Bu çökelek 12 saat bekletildikten sonra süzülüp yıkanmıştır. Hazırlanan La(OH)<sub>3</sub> nanopartiküllerinin suspansiyonu içine camı karbon elektrot daldırılıp 24 saat bekletildikten sonra yıkanarak modifiye elektrot hazırlanmıştır. Bu elektrot kullanılarak hidrokinonun tayini yapıldığında alt tayin sınırı ve doğrusal çalışma aralığı sırasıyla 6.00x10<sup>-8</sup> M ve 2.70x10<sup>-7</sup> – 6.50x10<sup>-4</sup> M olarak bulunmuştur (Fang vd., 2007). Li ve arkadaşları, elektrokimyasal yöntem ile bovine serum albumini camı karbon elektrot yüzeyine kovalent olarak tutturmuşlar ve bu modifiye elektrot ile hidrokinonun tayini gerçekleştirmişlerdir. Tayin sınırını ve doğrusal çalışma aralığını sırasıyla 8.60x10<sup>-9</sup> M ve 2.50x10<sup>-8</sup> - 1.33x10<sup>-6</sup> M olarak bulmuşlardır (Li vd., 2008).

Rosane ve arkadaşları, yeni bir dinükleer bakır (II) kompleks [ Cu<sub>2</sub>(HL)(OAc)](ClO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> içeren doğal bir ligand (katekol oksidaz katalizi olarak N,N',N'- [tris-(2pyridylmethyl)-N - (2 - hydroxy - 3,5 -di-tert-butylbenzyl ) -1,3 propanediamine-2-ol

ile karakterizasyonu yapıldıktan sonra kare dalga voltammetrisi kullanılarak kozmetiklerdeki hidrokinon tayini için biyomimetik sensör geliştirdiler. Hidrokinon için alt tayin sınırı ve doğrusal çalışma aralığı sırasıyla;  $3.00 \times 10^{-7} \text{ molL}^{-1}$  ve  $6.00 \times 10^{-5} - 2.50 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$  olarak bulunmuştur (Rosane, 2006).

Mu, elektron transfer mediatörü olarak poly(aniline-co-*o*-aminophenol) kullanarak katekol sensörü geliştirilmesini çalışmıştır. Katekolün tayinini Pt elektrottaki anodik pik geriliminden daha düşük gerilimlerde (0.55 V) gerçekleştirmiştir. pH'ı 5 olan  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ortamında doğrusal çalışma aralığını 5.00-80.0  $\mu\text{M}$  olarak tespit etmiştir. Luz ve arkadaşları, katekolün voltametrik olarak tayini için  $\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{TCNQ})_2$  ve Poly-l-lysine hidroklorür ile modifiye edilmiş camısı karbon elektrot hazırlayarak nanomolar seviyesinde sensör geliştirmişlerdir. Tayin sınırını  $3.00 \text{ nmolL}^{-1}$ , doğrusal çalışma aralığını ise  $10.0 \text{ nmol L}^{-1} - 20.0 \mu\text{mol L}^{-1}$  olarak bulmuşlardır (Mu, 2006; Luz vd., 2006).

Yang ve arkadaşları, Tiyolün-modifikasyonu ile Horseradish peroksidaz enzimi altın yüzeye çift tabakalı (bilayer) olarak biriktirip fenolik bileşiklerin tayinini yapmışlardır. Bu çalışmada katekol için alt tayin sınırı  $0,700 \mu\text{mol L}^{-1}$ , doğrusal çalışma aralığı ise  $6.0 - 120 \mu\text{mol L}^{-1}$  olarak bulunmuştur. Lin ve arkadaşları, dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılarak camısı karbon elektrot yüzeyini poly(congo kırmızısı) ile modifiye etmişler ve  $0.500 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  ortamında katekolün tayinini gerçekleştirmişlerdir. Katekolün voltametrik cevabına katalitik etki gösteren bu modifiye elektrot ile doğrusal çalışma aralığı  $20.0-2.0 \times 10^2 \mu\text{mol/L}$  olarak bulunmuştur. Dinçkaya ve arkadaşları, eggplant tissue homojen bazlı biyoseçici membran elektrot kullanarak katekol tayinini gerçekleştirdiler.  $50 \text{ mM}$  fosfat tamponu ortamında (pH 7.0) doğrusal çalışma aralığını  $5.00 \times 10^{-6} - 2.50 \times 10^{-5} \text{ M}$  olarak belirlemişlerdir. Aynı grup katekolün spesifik tayini için yeni bir katekol oksidaz enzim elektrot kullanarak katekol tayinini yapmışlar ve doğrusal çalışma aralığını  $5.00 \times 10^{-7} - 30.0 \times 10^{-5} \text{ M}$  olarak bulunmuştur (Yang vd., 2006; Lin vd., 2005; Dinçkaya vd., 1999).

Zhang ve arkadaşları, camısı karbon elektrot üzerine  $\text{HAuCl}_4$ 'ün direkt olarak indirgenmesi ile nanoaltın modifiye elektrot hazırlamışlardır. pH 7.5 fosfat tamponunda katekol tayinini yapmışlardır. Alt tayin sınırı ve doğrusal çalışma aralığını sırasıyla  $5.0 \times 10^{-7} \text{ molL}^{-1}$ ,  $5.0 \times 10^{-6} - 4.2 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$  ( $R^2=0.9976$ ) olarak bulmuşlardır (Zhang vd., 2007).

Wang ve arkadaşları, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopartiküler-sitosan nanokompozit temelli amperometrik trosinaz biyosensör ile fenolik bileşiklerin tayini gerçekleştirdiler. Katekol için alt tayin sınırı  $2.50 \times 10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup>. doğrusal çalışma aralığı ise  $8.30 \times 10^{-8}$  -  $7.00 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur (Wang vd., 2008).

Wang ve arkadaşları, penisilaminin camısı karbon elektroda kovalent modifikasyonu ile katekol ve hidrokinonun elektrokimyasal olarak eş zamanlı tayini için basit ve yüksek duyarlıkta modifiye elektrot geliştirmişlerdir.  $1.00 \times 10^{-6}$  mol/L katekol varlığında hidrokinon için tayin sınırı; 0.1 mmol / L, doğrusal çalışma aralığı 15.0-115 µmol/L ( $R^2 = 0.9953$ ),  $6.00 \times 10^{-7}$  mol/L: hidrokinon varlığında katekol için tayin sınırı 0.1 mmol/L, doğrusal çalışma aralığı 25.0-175 µmol/L ( $R^2 = 0.9971$ ) olarak bulunmuştur (Wang vd., 2007).

Wang ve arkadaşları, aspartik asitin camısı karbon elektrotta kovalent bağı ile modifiye edilmesini sağlamışlar ve elektrokimyasal olarak katekol ile hidrokinonun eşzamanlı tayininde kullanmışlardır. 0.1 mM katekol varlığında hidrokinon için tayin sınırı ve doğrusal çalışma aralığı sırasıyla  $9.00 \times 10^{-7}$  mol/L, 5.00-60.0 µM ; 0.100 mM hidrokinon varlığında katekol için tayin sınırı ve doğrusal çalışma aralığı sırasıyla  $5.00 \times 10^{-7}$  mol/L, 1.00-60.0 µM olarak bulunmuştur (Wang vd., 2007).

Wang ve arkadaşları, 0.010 M glutamik asiti içeren pH 7.0 fosfat tamponu çözeltisinden azot gazı geçirildikten sonra 100 mV/s tarama hızı ile -1.5 V ile 2.5 V arasında 4 döngüde camısı karbon elektrot yüzeyinde mavi renkli polimer oluşturmuşlardır. Bu polimer asetat tamponu kullanılarak pH 4.5 ortamında -0.2 V ile 0.8 V arasında elektroaktif hale getirilip yıkanmıştır. Bu modifiye elektrot ile katekol ve hidrokinonun yükseltgenme piklerini ayrı ayrı gözlemişler ve diferansiyel puls voltammetrisi ile tayin gerçekleştirmişlerdir. 0.100 mM katekol varlığında hidrokinonun tayin sınırı ve doğrusal çalışma aralığı sırasıyla;  $1.00 \times 10^{-6}$  M,  $5.00 \times 10^{-6}$  –  $8.00 \times 10^{-5}$  M ( $R^2 = 0.9971$ ); 0.100 mM hidrokinon varlığında katekolün tayin sınırı ve doğrusal çalışma aralığı sırasıyla;  $8.00 \times 10^{-7}$  M,  $1.00 \times 10^{-6}$  –  $8.00 \times 10^{-5}$  M ( $R^2 = 0.998$ ) olarak bulunmuştur (Wang vd., 2007).

Ghanem ve arkadaşları, mesoporous platin elektrot kullanılarak hidrokinon ve katekolün eşzamanlı tayini gerçekleştirmişlerdir. Katekol ve hidrokinon doğrusal çalışma aralıkları sırasıyla 20.0 µM –  $1.0 \times 10^3$  µM ve 50.0 µM -  $2.0 \times 10^3$  µM arasında bulunmuştur. Honglan ve arkadaşları, katekol ve hidrokinonun eşzamanlı basit ve

yüksek duyarlılıkta tayinini çok tabakalı karbon nanotüp ile modifiye edilmiş camısı karbon elektrot kullanılarak gerçekleştirdiler.  $1.00 \times 10^{-4}$  M katekol varlığında hidrokinon alt tayin sınırı  $7.5 \times 10^{-7}$  M ve doğrusal çalışma aralığı  $1.00 \times 10^{-6}$ -  $1.00 \times 10^{-4}$  M olarak bulunmuştur.  $1.0 \times 10^{-4}$  M hidrokinon varlığında katekol alt tayin sınırı  $2.00 \times 10^{-7}$  M ve doğrusal çalışma aralığı  $6.00 \times 10^{-7}$ - $1.00 \times 10^{-4}$  M olarak bulunmuştur (Ghanem, 2007; Honglan ve Chengxiao, 2005).

Wang ve arkadaşları, 0.100 M fosfat tamponu (pH 7.0) ortamına 0.010 M fenilalanin çözeltisi ilave ettiler. Azot atmosferinde -1.5 V ile 2.5 V arasında 100 mV/s tarama hızında 8 döngüde camısı karbon elektrot yüzeyine film biriktirdiler. Daha sonra pH 5.0 (asetat tampon çözeltisi) -0.2 V ile 0.8 V arasında 100 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltammetri yöntemi ile bu filmi elektroaktif hale getirdiler ve saf su ile yıkadılar. Hazırlanan modifiye elektrot ile pH 5.0 asetat tamponunda katekol ve hidrokinon için birbiriyle örtüşmeyen iki pik gözlediler. Aynı derişimde katekol ve hidrokinon eklendiğinde katekol ve hidrokinon için alt tayin sınırı sırasıyla  $1.00 \times 10^{-6}$  M,  $7.00 \times 10^{-7}$  M ve her ikisi için ve doğrusal çalışma aralığı 10.0-140  $\mu$ M olarak bulunmuştur (Wang vd., 2006).

Sotomayor ve arkadaşları, bakır ftalosiyanın ve histidin ile modifiye edilmiş karbon pasta elektrot kullanılarak fenolik bileşiklerin tayini için enzimsiz amperometrik biyosensör geliştirmişlerdir. Fenol ve katekol için sırasıyla alt tayin sınırları 29 ve 9  $\mu\text{mol L}^{-1}$  ve doğrusal çalışma aralıkları 40.0–350, 40.0–250  $\mu\text{mol L}^{-1}$  olarak bulunmuştur. Rajesh ve Kaneto, iletken N-(3-aminopirrol) polimer filmine tirozinaz enziminin kovalent bağlanması ile yeni bir tirozinaz biyosensörü geliştirilerek fenolik bileşiklerin tayininde kullandılar. Fenol ve katekol için alt tayin sınırı ve doğrusal çalışma aralıkları sırasıyla 0.900, 0.700  $\mu\text{M}$  ve 1.80–170, 1.30–110  $\mu\text{M}$  olarak bulunmuştur (Sotomayor vd., 2002; Rajesh ve Kaneto, 2005).

Abdullah ve arkadaşları, fenolik bileşiklerin tayini için sitosan içine tirozinaz ve hibrit nafion/sol-gel içine 3-methyl-2-benzothiazolinone hydrazone (MBTH) nun immobilizasyonu ile optik biyosensör geliştirdiler. Fenol ve katekol için alt tayin sınırı ve doğrusal çalışma aralığı sırasıyla 0.18, 0.23 mg/L ve 0.5–7.0, 0.5–10.0 mg/L olarak bulunmuştur. Li ve arkadaşları, karbon pasta üzerine ince slika-jel tabakası oluşturup tirozinaz enzimi immobilizasyonu ile elde ettikleri biyosensörü fenolik bileşiklerin tayininde kullanmışlardır. Fenol ve katekol için elde edilen doğrusal çalışma aralığı

sırasıyla  $4.00 \times 10^{-7}$ - $2.00 \times 10^{-5}$  M ve  $2.00 \times 10^{-7}$ - $2.60 \times 10^{-5}$  M olarak bulunmuştur (Abdullah vd., 2006; Li vd., 1998).

Kim ve arkadaşları, silika/nafyon kompozit film içine tirozinaz immobilizasyonu temelli amperometrik fenol biyosensörü ile fenolik bileşiklerin tayinini gerçekleştirmişlerdir. Fenol ve katekol için alt tayin sınırı ve doğrusal çalışma aralığı sırasıyla 1.00, 0.350  $\mu$ M ve 5.00-100, 1.00-100  $\mu$ M olarak bulunmuştur. Li ve arkadaşları, düşük izoelektrik noktasındaki tirozinazın chitosan varlığında oluşan filmi camsı karbon elektrot üzerine immobilize ettiler. Elektrostatik etkileşim yoluyla yüksek izoelektrik noktalı ZnO nanopartikülleri yüzeye adsorplandı. Fenol ve katekol için alt tayin sınırı ve doğrusal çalışma aralığı sırasıyla  $5.00 \times 10^{-8}$  mol/L,  $3.00 \times 10^{-8}$  mol/L ve  $1.50 \times 10^{-7}$ - $6.50 \times 10^{-5}$ ,  $1.00 \times 10^{-7}$ - $7.50 \times 10^{-5}$  mol/L olarak bulundu. Campuzano ve arkadaşları, altın disk elektrot üzerine 3-merkaptopropionik asit ve kendiliğinden gerçekleşen monolayer çapraz bağlanması ve tirozinaz enziminin immobilizasyonu ile hazırladıkları biyosensörü bazı fenolik bileşiklerin amperometrik tayininde kullandılar. Fenol ve katekol için alt tayin sınırı sırasıyla  $8.8 \times 10^{-8}$  M,  $1.1 \times 10^{-7}$  ve doğrusal çalışma aralıkları sırasıyla;  $(2-2000) \times 10^{-7}$ ,  $(2-1000) \times 10^{-7}$  olarak bulunmuştur (Kim ve Lee, 2003; Li vd., 2006, Campuzano vd., 2003).

Pena ve arkadaşları, ağısı vitreus karbon temelli tirozinaz bioelektrot ile fenolik bileşiklerin tayini yapmışlardır. Fenol için alt tayin sınırı  $2.60 \times 10^{-7}$  molL<sup>-1</sup> ve doğrusal çalışma aralığı  $(0.500-30.0) \times 10^{-6}$  molL<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. Shan ve arkadaşları, poli azure B film ile modifiye edilmiş elektrot yüzeyine polifenol oksidaz (PPO) immobilizasyonundan sonra laponit kil filmin tutuklanması ile hazırlanan biyosensör ile fenolik bileşiklerin tayinini gerçekleştirmişlerdir. Fenol için alt tayin sınırı ve doğrusal çalışma aralığı sırasıyla 4.00 nM ve 0.0040-18.0  $\mu$ M olarak bulunmuştur. Fan ve arkadaşları, laponit kalay sitosan nanokompozit matriks temelli amperometrik fenol biyosensörü geliştirdiler. Alt tayin sınırı 5.3 nM, doğrusal çalışma aralığı  $5.30 \times 10^{-9}$  –  $4.00 \times 10^{-5}$  olarak bulunmuştur (Pena vd., 2001; Shan vd., 2002; Fan vd., 2007).

Rajesh ve Takashima, poly (*N*-3-aminopirol pirol-co-pirol) ITO elektrot üzerine elektrokimyasal olarak elde ettikleri kopolimer filme tirozinaz enziminin (polifenoloksidaz) kovalent bağlanması ile amperometrik biyosensör hazırladılar. Bu modifiye elektrot fenolik bileşiklerin tayininde kullandılar. Fenol, katekol ve p-kresol

için doğrusal çalışma aralığı sırasıyla 1.35 - 222 ve 1.60-118, 1.90- 257.8 µM olarak bulunmuştur (Rajesh ve Takashima, 2004).

P'erez ve arkadaşları, konsantre emilsiyon polimerizasyon yöntemi kullanarak poliakrilamit mikrojelleri oluşturdular ve tirozinaz enzimini polimer matrikse çapraz olarak bağladılar. Amperometrik tirozinaz biyosensörü olarak fenolik bileşiklerin tayininde kullandılar. Fenol, katekol ve dopamin için alt tayin sınırı ve doğrusal çalışma aralığı sırasıyla 1.40, 0.30, 39.60 µM ve 5.00-22, 0.50-24, 120-360 µM olarak bulunmuştur (Perez vd., 2006).

Zhang ve Wang, çıplak altın üzerine 2-merkaptolanol self-assembled monolayers modifiye elektrodunu hazırlayarak kare dalga voltammetrisi ile dopamine tayini gerçekleştirdiler. Alt tayin sınırı ve doğrusal çalışma aralığı sırasıyla;  $4.00 \times 10^{-7}$  ve  $2.00 \times 10^{-4}$  -  $1.00 \times 10^{-4}$  M olarak bulunmuştur (Zhang ve Wang, 2002).



## 2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

### 2.1. Kullanılan Deneysel Yöntemler

#### 2.1.1. Gerilim Kontrollü Kulometri

Bir elektrokimyasal sistemin incelenmesinde voltametrik yöntemler ve gerilim kontrollü kulometri birbirini tamamlar niteliktedir. Voltametrik yöntemler mekanizma hakkında bilgi vermesi açısından, gerilim kontrollü kulometri yöntemi ise voltametrik verilerin doğruluğunu kanıtlaması ve mekanizmanın belirlenmesi açısından önemlidir. Elektroliz işleminin seçilen uygun bir gerilimde yapılması, her bir tepkimeyi inceleme olanağı verdiği için elektrokimyasal mekanizmaların belirlenmesinde çok yararlıdır. Böylece bir elektroliz hücresindeki diğer maddeleri etkilemeden istenilen bir madde yükseltgenebilir ya da indirgenebilir. Ayrıca birkaç adımda oluşan bir elektrot tepkimesi istenilen adımda incelenebilir. Gerilim kontrollü kulometri yöntemi, seçimliliğin yüksek olması nedeniyle organik elektrokimyada en çok kullanılan yöntemlerden biridir.

Gerilim kontrollü olarak yapılan elektroliz işlemi de diğer voltametrik yöntemlerdeki gibi çalışma, karşılaştırma ve karşıt elektrotları içeren üç elektrotlu bir hücrede gerçekleştirilir. Elektroyükseltgenme durumunda çalışma elektrodu anot, karşıt elektrot katotdur. Anot ve katot arasındaki gerilim farkı,  $E$ , elektroliz süresince bir potansiyostat yardımıyla sabit tutulur. Potansiyostatın çıkış gerilimi şu eşitlikle verilir (2.1):

$$E = E_{\text{anot}} - E_{\text{katot}} + iR \quad 2.1$$

Burada  $E_{\text{anot}}$  ve  $E_{\text{katot}}$ , anot ve katodun karşılaştırma elektroduna karşı gerilimleri,  $i$  elektroliz akımı ve  $R$  ise anot ve katot arasındaki çözeltinin direncidir. Karıştırılan bir çözeltideki sınır akımı (2.2) eşitliği ile verilir,

$$i_s = \frac{nFDAC}{\delta} \quad 2.2$$

Burada;  $n$ : Elektrot tepkimesinde aktarılan elektron mol sayısı,  $F$ : Faraday sabiti (96487 kulon/ekivalent),  $D$ : Difüzyon katsayısı ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ),  $A$ : Elektrot alanı ( $\text{cm}^2$ ),  $C$ : çözeltinin yığın derişimi ( $\text{mol/L}$ ),  $\delta$ : Difüzyon tabakasının kalınlığı ( $\text{cm}$ )'dir.

Elektroliz, bir yatışkın durum olmadığından,  $t$  anındaki akım değeri (2.3) eşitliğindeki gibidir.

$$i_{s,t} = \frac{NFDAQ_t}{\delta} \quad 2.3$$

Burada,  $C_t$ , t anındaki çözeltinin yığın derişimidir. Eşitlik (2.2), (2.3) eşitliğinin  $t=0$  anındaki özel bir şekli olup,  $i_s$  elektrolizdeki başlangıç akımı,  $C$  ise elektroaktif türün başlangıç derişimidir. Faraday yasasına göre t anındaki akım (2.4) eşitliği ile verilir.

$$i_{s,t} = nF \frac{dN}{dt} \quad 2.4$$

Burada  $dN/dt$ , dt gibi çok kısa bir sürede elektroliz edilen elektroaktif maddenin  $dN$  mol sayısını gösterir.  $V$ , litre olarak elektroliz hücresinin hacmi ve  $C_t$  ise litrede mol olarak elektroaktif maddenin derişimi olduğundan  $N=VC_t$ 'dir (Bard ve Faulkner, 1944).

$$i_{s,t} = nFV \frac{dC_t}{dt} \quad 2.5$$

Gerilim kontrollü kulometri yöntemi elektrolizle harcanan elektrik yükünün kulon olarak ölçülmesi ilkesine dayanır. Ölçülen elektrik yükü Faraday sabiti yardımıyla elektroaktif maddenin molü başına harcanan elektron mol sayısına çevrilebilir. Faraday yasasına göre elektroliz edilen maddenin her bir eşdeğer gramı için 96487 kulon harcanır. Harcanan elektrik yükü  $Q$  (2.6) eşitliği ile verilir.

$$Q = \int_0^t i dt \quad 2.6$$

Burada  $t$ , elektroliz akımının artık akım düzeyine inmesine kadar geçen süredir. Elektroliz işleminde harcanan yük miktarı (2.7) eşitliği ile verilir.

$$Q = \frac{nFW}{M} \quad \text{veya} \quad W = \frac{QM}{nF} \quad 2.7$$

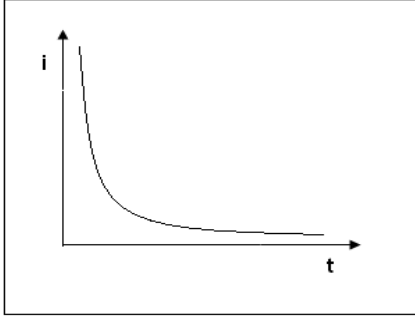
Burada;  $W$ : Yükseltgenen veya indirgenen madde ağırlığı,  $M$ : Elektroaktif maddenin formül ağırlığıdır.

Yukardaki eşitliklere göre Şekil 2.1'de gösterildiği gibi akım zamanla üstel olarak azalmalıdır. Bu azalma ancak;

- Çözeltideki ilgili kimyasal tepkimelerin olmadığı,
- Elektron aktarımından önce yürüyebilecek bir kimyasal tepkimenin hızının, elektrokimyasal hız sabiti  $\beta$ 'dan çok büyük olduğu,

c) Oluşabilecek herhangi bir katalitik tepkimenin hızının,  $\beta$ 'dan çok küçük olduğu durumlarda geçerlidir.

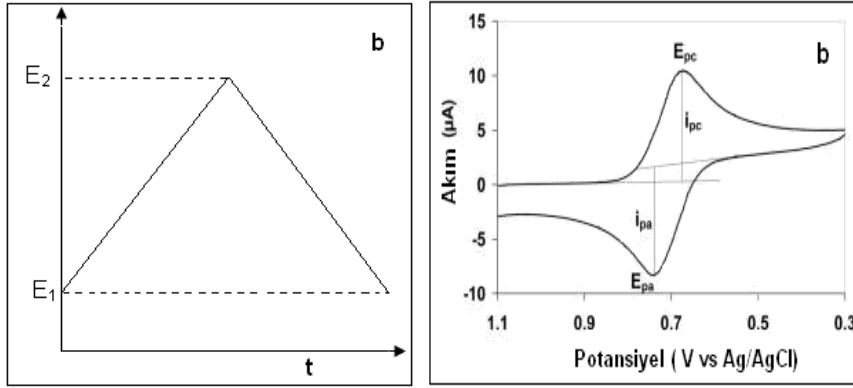
Bu durumların herbirinde konveksiyonla kütle aktarımı tepkime hızını belirleyici bir etkidir ve bu tür bir kütle aktarımı varsa, yani çözelti elektroliz sırasında iyice karıştırılıyorsa geçerlidir. Elektrokimyasal mekanizmada yavaş kimyasal tepkimeler varsa akım-zaman eğrisi üstel davranıştan farklılık gösterebilir.



Şekil 2.1. Gerilim kontrollü kulometri yönteminde akım-zaman eğrisi.

### 2.1.2. Dönüşümlü Voltametri

Bu yöntem; karşılaştırma elektroduna göre çalışma elektrodunun geriliminin belirli bir gerilim programına uyacak şekilde değiştirilmesiyle uygulanır. Gerilim programı bir başlangıç gerilimi ( $E_1$ ) değerinden başlar. Zamanla doğrusal olarak değişen ileri yöndeki gerilim taraması belirli bir gerilim değerine ( $E_2$ ) ulaştıktan sonra tarama yönü ters çevrilir. Yeniden ( $E_1$ ) başlangıç gerilimi değerine ulaştığında gerilim programı tamamlanır. İleri ve geri yöndeki gerilim tarama hızları genellikle aynıdır. Ancak istenildiğinde farklı tarama hızları da uygulanabilir. İleri yöndeki gerilim tarama sırasında çalışma ve karşıt elektrotlar arasında geçen akım kaydedilirse pik şeklinde bir akım-gerilim eğrisi elde edilir. Bu pik çözeltideki elektroaktif maddenin yükseltgenmesine (ya da indirgenmesine) karşıdır. Gerilim tarama yönü ters çevrildiğinde yükseltgenmiş elektroaktif yeniden indirgenmesine (ya da yükseltgenmesine) karşı gelen bir geri pik gözlenir. Gerilim programı ard arda uygulandığında ise birçok döngülü dönüşümlü voltamogram elde edilir. Bu yöntemde uygulanan gerilim programı ve tersinir bir elektroyükseltgenme sistemi için elde edilen cevap şekil 2.2’de gösterilmiştir.



**Şekil 2.2.** a) Dönüşümlü voltametriye uygulanan gerilim programı b) Tersinir bir elektroyükseltgenme tepkimesi için elde edilen dönüşümlü voltamogram.

Bu sistemde çalışma elektroduna uygulanan gerilim elektroaktif maddenin yükseltgenme gerilimine ulaştıkça yükseltgenme olayı başlar. Elektrot yüzeyini çevreleyen kısımdaki madde hızlı bir şekilde tüketilir. Bu nedenle akımda hızlı bir artış gözlenir. Bu sırada çalışma elektrodu civarında bir difüzyon tabakası oluşur ve çözüldüden elektrot yüzeyine doğru difüzyonla madde aktarımı başlar. Difüzyonla kütle aktarım hızı, elektron aktarım hızından çok daha küçük olduğunda, voltamogramın tepe noktasından sonra akımda üstel bir düşüş gözlenir.

Dönüşümlü voltamogramların ayrıntılı olarak incelenmesi ile bir sistemin hangi gerilimde ve kaç adımda indirgenip yükseltgenebileceğini, elektrokimyasal açıdan tersinir olup olmadığını, elektrot tepkimesinin bir çözelti tepkimesi ile elele gidip gitmediğini, indirgenme veya yükseltgenme ürünlerinin kararlı olup olmadığını, elektrot tepkimesinde yer alan türlerin yüzeye tutunup tutunmadığını anlamak mümkündür. Elde edilen dönüşümlü voltamogramlar elektron ve kütle aktarım hızlarına, elektrot yüzeyinde ve çözüldüde oluşan bağlaşıklık kimyasal tepkimelere bağlı olarak değişik şekiller alırlar. Tersinir bir sistem için pik akımı,  $i_p$ , (2.8) eşitliği ile verilir (Bard ve Faulkner, 1944).

$$i_p = kn^{3/2}AD^{1/2}Cv^{1/2} \quad 2.8$$

Burada;  $i_p$ : Pik akımı (amper), n: Elektrot tepkimesinde aktarılan mol elektron sayısı, A: Çalışma elektrodunun alanı ( $cm^2$ ), D: Difüzyon katsayısı ( $cm^2/s$ ), C: Elektroaktif maddenin derişimi ( $mol/cm^3$ ), v: Gerilim tarama hızı (volt/s), k: Randles-Sevcik sabiti ( $2,69 \times 10^5$ )'dir.

Tersinir bir dönüşümlü voltamogramda anodik ve katodik pik akımları birbirine eşittir. Ayrıca bu piklerin gerilimleri  $E_{pa}$  ve  $E_{pk}$  ile gösterilirse 25 °C’da voltametik yarı dalga gerilimi ( $E_{1/2}$ ) ile bu yöntemde ölçülen pik gerilimleri arasında şu eşitlikler yazılabilir (Bard ve Faulkner, 1944).

$$E_{pa} = E_{1/2} + \frac{0,029}{n} \quad 2.9a$$

$$E_{pk} = E_{1/2} - \frac{0,029}{n} \quad 2.9b$$

Anodik ve katodik pikler arasındaki gerilim farkı (2.10) eşitliği ile verilebilir.

$$\Delta E = E_{pa} - E_{pk} = \frac{0,058}{n} \text{ (volt)} \quad 2.10$$

Tam tersinmez bir elektrot tepkimesinde geri pik gözlenmez, ileri yöndeki pik akımı gerilim tarama hızının karakökü ile orantılıdır.

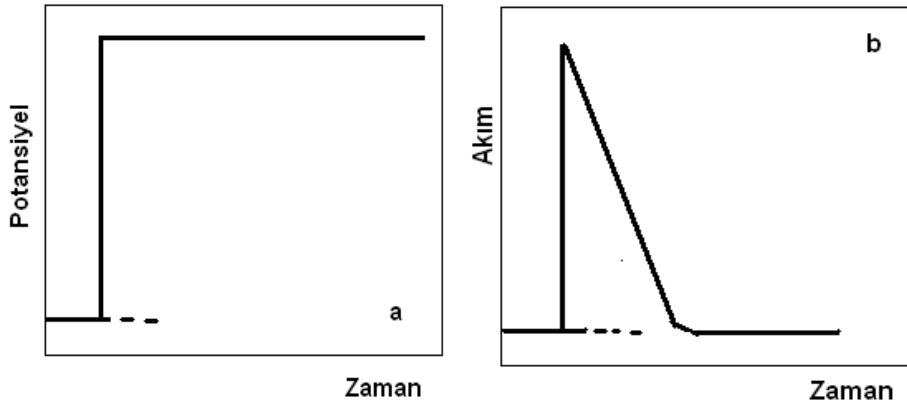
Dönüşümlü voltametrinin yararlı bir yönü de yöntemin değişik tarama hızlarında uygulanabilmesidir. Böylece elektrot tepkimesiyle oluşan ara ürünlerin kararlılıklarıyla ilgili görüşler belirlenir. Bağlaşık kimyasal tepkimelerle ya da başlangıçta oluşan ara ürünlerin yeniden yükseltgenmesine karşı gelen iki veya daha çok elektron aktarımını içeren voltametik yükseltgenmeler, düşük tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlarda gözlenebilir. Ayrıca gerilim tarama hızını artırarak kimyasal adımlar saf dışı edilebilir ve böylece ilk ürünün ya da katyon radikalının indirgenme pikini gözlemek olanağı doğar. Dönüşümlü voltametik veriler yardımıyla birçok katyon radikalının kararlılığı üzerine yarı nicel görüşler öne sürülmüştür (Bard ve Faulkner, 1944).

### 2.1.3. Kronoamperometri

Amperometrik elektrotlar sabit voltaj altında çalışan hücreden ibarettir. Elektroda sabit potansiyel uygulanarak sistemin termodinamik dengesi bozulur. Sistemde buna tepki olarak elektrodun daldırıldığı çözeltilerde bulunan tayin edilecek maddenin elektrot yüzeyinde indirgenmesi veya yükseltgenmesi sonucu bir akım oluşur. Amperometrinin esası oluşan bu akımın ölçülmesine dayanır.

Durgun çözeltilerde çalışma elektrodu ile karşılaştırma elektrodu arasına incelenen sistemin voltamogramında plato bölgesinde sabit gerilim değeri uygulanırsa basit

elektrot tepkimesi için zamanın karakökü ile azalan bir akım oluşur. Uygulanan sabit bir gerilimde akımın zamanla değişiminin ölçüldüğü bu yöntem kronoamperometri adını alır. Kronoamperometri deneylerinde çalışma elektroduna uygulanan etki, sabit bir gerilim basamağı uyarmasıdır (Şekil 2.3a). Başlangıçta çalışma elektrodunun gerilimi pozitifdir,  $t=0$  anında çalışma elektrodunun gerilimi elektrot yüzeyinde tepkiyen derişimini bir anda sıfıra götüreceğ ölçüde negatif olan bir  $E_{son}$  değerine atlatılmaktadır. Sistemin bu uyarıya cevabı zamana bağı olarak değışen bir akımdır (Şekil 2.3b).



Şekil 2.3. a) Kronoamperometrik uyarı b) Kronoamperometrik cevap (Kavanoz 2009).

## 2.2. Kullanılan Deneysel Gereçler

### 2.2.1. Pt disk, Pt levha, Pt karşıt ve Referans Elektrotların Hazırlanması

*Pt disk elektrot:* Çapı 1.00 mm olan Pt telden yaklaşık 2 cm kesilip çapı 1.00 mm olan bakır tel ucuna gümüş lehim ile tutturuldu ve çapı 1.50 mm olan kapiler cam boru içine geçirildi ve çözücülere dirençli olan özel bir epoksi kullanılarak kapiler boru içindeki boşluklar dolduruldu. Epoksinin kurumması için bir gün bekletildi. Sonra Pt olan kısmın açığa çıkartılması için epoksinin fazlalığı zımpara ile temizlendi. Çalışma elektrodu olarak Pt disk elektrot her çalışmadan önce su ile bulamaç haline getirilen  $Cr_2O_3$  ile düzgün bir yüzey üzerinde parlatıldı, ultrasonik banyoda destile su ile temizlendi ve daha sonra çalışılacak çözücü ile yıkanıp kullanıldı.

*Pt levha:* 0.50 mm kalınlığındaki Pt levha düzgün bir şekilde kesildi. Pt levhanın uç kısmına yaklaşık 5 cm uzunluğunda 1 mm çapında Pt tel puntolandı. Pt tel kısmı yine 1 mm çapında bakır tele puntolandı. Bakır kısmı tamamen cam boru içinde kalacak şekilde tutulup Pt tel olan yerden cam boru ısıtılarak kapatıldı. . FT-IR, UV spektroskopisi ve iletkenlik ölçümü ile incelenecek örneklerin hazırlanmasında ise çalışma elektrodu olarak Pt levha ( $2.0 \text{ cm}^2$ ) kullanıldı. Bu elektrot kullanmadan önce

bek alevinde birkaç dakika yakılarak temizlendi ve daha sonra çalışılacak çözücüye daldırılıp kurutulduktan sonra kullanıldı.

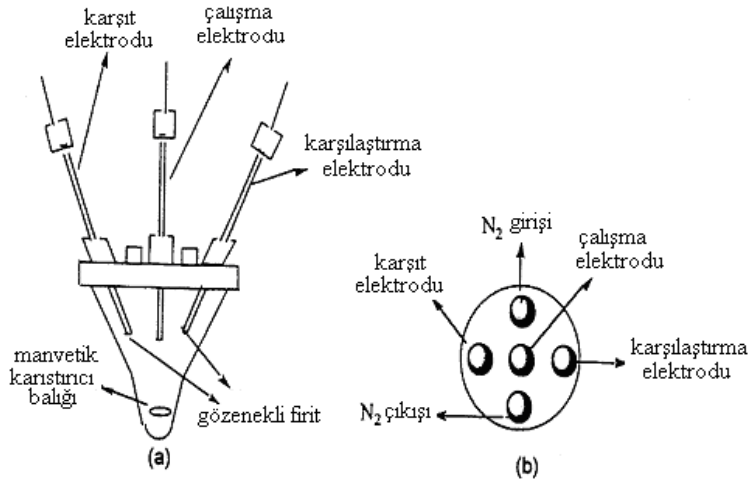
*Pt karşıt elektrot:* Teflon kullanılarak elektrokimyasal çalışma hücresine uyumlu teflondan yapılmış rodaj 1.50 mm çapında delindi. 1.00 mm çapında Pt tel uç kısmına yine 1 mm çapında bakır tele puntolandı ve delinmiş teflondan geçirildi. Bakır kısmı tamamen teflon rodaj içinde kalacak şekilde tutulup Pt tel olan yerden epoksi ile kapatıldı. Bu elektrot kullanmadan önce bek alevinde birkaç dakika yakılarak temizlendi ve daha sonra çalışılacak çözücüye daldırılıp kurutulduktan sonra kullanıldı.

*Gümüş / gümüş klorür (Ag/AgCl) referans elektrodun hazırlanması:* Referans elektrodu olarak kullanılan Ag/AgCl elektrodu, bir gümüş tel elektrodun 0.10 M HCl çözeltisinde  $2 \text{ mA cm}^{-2}$  akım yoğunluğunda 3-4 saat süre ile 0.10 V ile 0.70 V arasında yapılan anodik elektrolizi sonunda hazırlandı. Bu elektrot, içinde TBAP'ın metilen klorürdeki 0.10 M çözeltisi ve AgCl katısı bulunan ayrı bir bölme içine yerleştirildi.

*Tetrabutylamonyumperklorat (TBAP) Destek Elektrolit Sentezi:* TBAP, perklorik asitin (Analar) tetra-n-butylamonyum hidroksit (Aldrich) (% 40 lık sulu çözeltisi) ile tepkimesi sonucu elde edildi. Destek elektrolit tuzu 1:9 oranında su-etil alkol karışımında kristallendirilerek yüksek vakum altında  $120^{\circ}\text{C}$ 'de 12 saat kurutulup azot atmosferinde saklandı.

### **2.2.2. Kullanılan Elektroliz Hücresi**

Elektrokimyasal çalışmalar rodajlı beş girişi bulunan bir cam hücrede yapıldı (Şekil 2.4). Bu girişlerin üç tanesine elektrotlar takıldı. Kalan iki giriş ise gaz giriş borusu ve gaz çıkış musluğu için kullanıldı. Elektrokimyasal deneylerin tümü ve polimerizasyon oksijenden arıtılmış azot gazı (Linde) ortamında yapıldı.



**Şekil 2.4.** Elektrokimyasal Hücre (a) yandan görünüşü (b) üstten görünüşü.

### 2.2.3. Kullanılan Aletler

Elektrokimyasal deneyler için CHI Instrument elektrokimyasal ölçüm sistemlerinden model 1140B ile çalışıldı. Elde edilen polimerlerin yapısal analizi için FT-IR spektrumları Perkin Elmer Spectrum 100, UV-Vis spektrumları Perkin Elmer Lambda 35 spektrometreleri kullanıldı. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri için iki farklı cihaz FEG Quanta 450 ve Rigaku Jeol jsm-6610; Enerji dağıtımı X-ray spektrumları (EDS) için de Bruker EDAX ve Oxford Instruments 51-Add0013'den yararlandı. Raman spektrumları Delta NU Raman spektrofotometresi kullanılarak alındı. AAS ölçümleri için GBC Avanta B Atomik Absorpsiyon spektrofotometresi kullanıldı.

### 2.2.4. Kullanılan Kimyasallar

Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler, temin edildikleri firmalar ve saflık dereceleri tablo 2.1 de verilmiştir.



**Tablo 2.1.** Kullanılan kimyasal maddeler, temin edildikleri firma, saflık dereceleri

<b>Kullanılan Kimyasal Maddeler</b>	<b>Temin Edildiği Firma</b>	<b>Saflık Dereceleri / %</b>
Sodyum sülfat dekahidrat (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .10 H <sub>2</sub> O)	Sigma- Aldrich	99.0
Sodyum hidrojen sülfat (Na <sub>2</sub> HSO <sub>4</sub> )	Sigma- Aldrich	99.0
Tetrabutilamonyumhidroksit (TBAOH) [(CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>4</sub> NOH	Aldrich	40
Vinilferrosen	Aldrich	97.0
Ferrosen	Aldrich	98
Perklorik asit	Riedel de Haën	70
Katekol	Sigma- Aldrich	99.0
Fenol	Merck	99.0
Hidrokinon	Sigma- Aldrich	> 99.0
FeniltilaminHCl	Sigma	>98
Metilen klorür	Sigma- Aldrich	99.0
N,N-dimetil formamid (DMF) (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO)	Merck	99.5
Dimetilsulfoksit (DMSO) (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO	Merck	99.0
Benzen	Merck	99.7
Metanol	Merck	99.0
2.2'-Azobis(2-metilpropionitril) (AIBN) (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C (CN)N=NC(CH <sub>3</sub> )CN	Merck	98
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Merck	95-97
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Merck	99,9
NaHCO <sub>3</sub>	Merck	99,9
NaOH	Merck	> 99.0
1,10 fenantrolin monohidrat C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	Merck 1.07225.0005	
Sodyum asetat	Merck	
HNO <sub>3</sub>	Merck (Ultra saf) 1.01518.0250	%60< 100ppt Fe
1000 ppm Fe çözeltisi	Merck	
Hidroksilamin hidroklorür H <sub>3</sub> NO.HCl	Sigma – Aldrich	98
Amonyum Fe (II) sülfat hekza hidrat (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	Merck	
Azot Gazı	Linde	99.9

### 2.2.5. Kullanılan Çözeltiler ve Hazırlanışı

Tampon çözelti olarak 200 mM NaHSO<sub>4</sub> / Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.10 H<sub>2</sub>O katıları kullanılarak pH 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.5 çözeltileri H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile ayarlanması ile hazırlandı. Fenol, katekol, hidrokinon, dopamin, dopak, epinefrin uygun miktarlarda tartıldı ve derişimi 500 mM olacak şekilde ultra saf su ile hazırlanan NaHSO<sub>4</sub> / Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tamponu kullanılarak optimum çalışma pH'sında çözüldükten sonra 25.0 mL ye seyreltildi.

### 2.3. UV-Vis ve FT-IR Spektrumları, AAS, SEM, EDS Ölçümü İçin Polimer Örneklerin Hazırlanması

Polimerizasyon çözeltileri kullanılarak optimum koşullarda elektrokimyasal olarak Pt levha üzerine biriktirilen P3MT filmleri, gözeneklerinde bulunan ya da adsorplanan monomeri, oligomerik türleri, çözünebilir düşük molekül ağırlıklı polimeri ve elektroliti uzaklaştırmak için metilenklorür çözeltisinde bekletildi ve vakumda kurutuldu. Daha sonra her bir ölçüm için aşağıdaki işlemler yapıldı.

- SEM ölçümleri direkt olarak alındı,
- FT-IR spektrumları için filmler elektrot yüzeyinden kazındı ve KBr ile pellet haline getirildi,
- UV-vis spektrumu için filmler Dimetilsulfoksit (DMSO) (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO) çözüldü.
- AAS ölçümleri için; P3MT, P3MT – ferrosen, P3MT – vinilferrosen, P3MT - PVF<sup>+</sup>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> gibi ferrosen türleri içeren filmler Pt levha üzerine biriktirildi. Biriktirilen filmler elektrot yüzeyinden kazınarak analitik terazide tartıldı ve porselen kroze konuldu. Demir içeriği ihmal edilebilecek (< 100ppt Fe) HNO<sub>3</sub>'den (Merck (Ultra pur) 1.01518.0250) 2.0 mL ilave edildi. Bek alevinde ısıtılarak filmin parçalanması sağlandı ve HNO<sub>3</sub>'in tamamı buharlaştırıldı. Kroze her defasında ultra saf su ile yıkanarak 25.0 mL'lik balonjoje aktarıldı ve işaret çizgisine kadar tamamlandı. Filmlerin demir içerikleri AAS yardımıyla belirlendi.
- AAS ölçümü için hazırlanan çözeltiler kullanılarak filmlerin ferrosen türleri demir miktarlarının tayini için UV-vis yöntemi de kullanıldı. Bunun için; (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (Sigma-Aldrich) katısı kullanılarak 10 ppm Fe<sup>2+</sup> içeren standart çözelti hazırlandı. 0.1; 0.5; 1.0; 3.0 ve 5.0 ppm Fe<sup>2+</sup> çözeltilerini hazırlamak için; standart Fe<sup>2+</sup> stok çözeltisinden sırasıyla 1.0; 5.0; 10.0; 30.0 ve

50.0 mL alınarak 100 mL balon jöjeye aktarıldı. Her bir balon jöjeye 1.0 mL Hidroksilamin hidroklorür ( $H_3NO.HCl$ ), 5.0 mL 1,10 fenantrolin ( $C_{12}H_8N_2.H_2O$  (Merck 1.07225.0005)) eklendi. Tüm çözeltiler 8.0 mL, 1.0 M sodyumasetat ( $CH_3COONa$ ) çözeltisi ile tamponlanarak kırmızı renkli  $Fe^{2+}$ - 1.10 fenantrolin kompleksinin oluşması sağlandı. Kompleks oluşumunun tamamlanması için 15 dakika bekletildikten sonra 100 mL'ye ultra saf su ile tamamlandı.

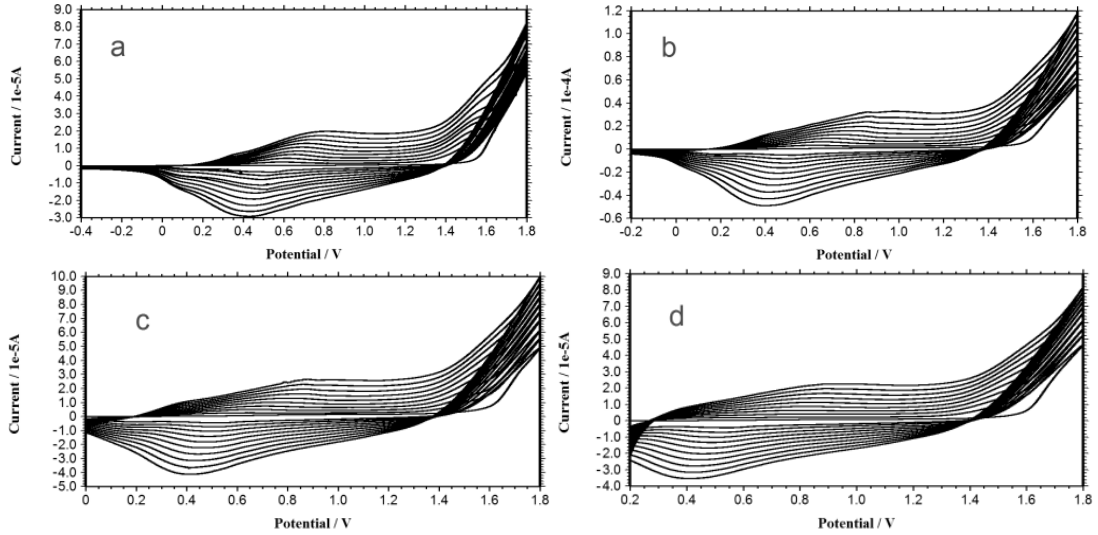
#### **2.4. Polivinilferrosenin Kimyasal Polimerizasyonu**

Polivinilferrosenin (PVF) polimerizasyonu için Carius tüpü kullanıldı. 4,24 g vinilferrosen, 5.00 mL benzen ve katalizör olarak kullanılan 0.0328 g 2,2'-Azobis(2-metilpropionitril) (AIBN) azot atmosferi altında Carius tüpüne konuldu. Elde edilen çözelti bir kaç kez sıvı azotta dondurulup eritilerek, vakum yoluyla çözülmüş olarak bulunan gazlar ve çözücünün fazlası ortamdan uzaklaştırıldı. Daha sonra tüp vakumda kapatılarak 70 °C'da 24 saat süre ile polimerizasyon gerçekleştirildi. Elde edilen PVF destile benzende çözüldü, daha sonra metil alkol bulunan behere aktarılarak PVF çöktürüldü. Bir kaç kez benzende çözme ve metil alkolde çöktürme işlemleri tekrarlandı. Elde edilen çökelek süzülerek ayrıldı ve vakum etüvünde 24 saat 60 °C'da kurutuldu (Smith vd., 1976).

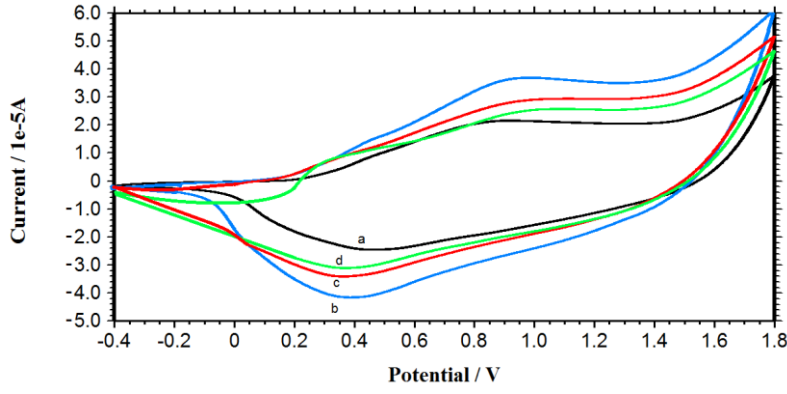
### 3. BULGULAR ve TARTIŞMA

#### 3.1. Poli(3-metil tiyofen) (P3MT) Filminin Sentezi

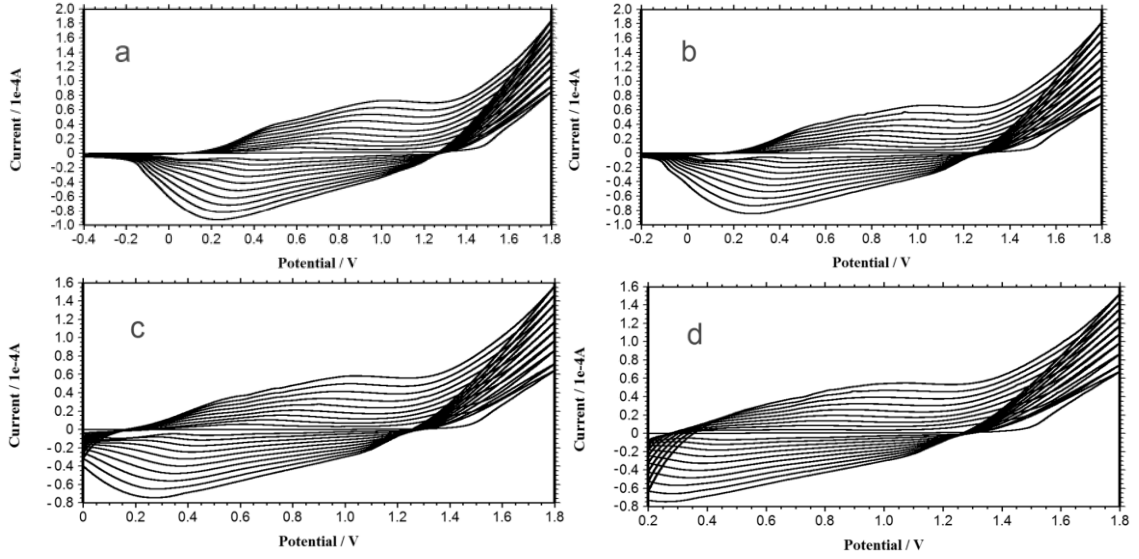
Literatürde, P3MT'in elektropolimerizasyonu için tetrabutilamonyumperklorat (TBAP) destek elektroliti içeren metilenklorür ortamı hiç kullanılmamıştır. Bu nedenle önce metilen klorür çözücüsünde P3MT biriktirebilmek için optimum koşullar belirlenmiştir. 0.100 M TBAP / 20.0- 500 mM 3MT içeren metilen klorür çözeltisinde - 0.40, - 0.20 V, 0.0 V ve 0.20 dan başlayarak 1.80 V aralığında Ag/AgCl referans elektroduna karşı 20 döngüde Pt disk elektrot yüzeyine siyah renkli P3MT filmlerin biriktirilmesine ait voltamogramlar (Şekil 3.1, 3.3, 3.5, 3.7, 3.9) ve elde edilen P3MT filmlerinin 0.100 M TBAP içeren metilen klorür ortamında (boş çözelti) voltamogramları (Şekil 3.2, 3.4, 3.6, 3.8, 3.10) de gösterilmiştir.



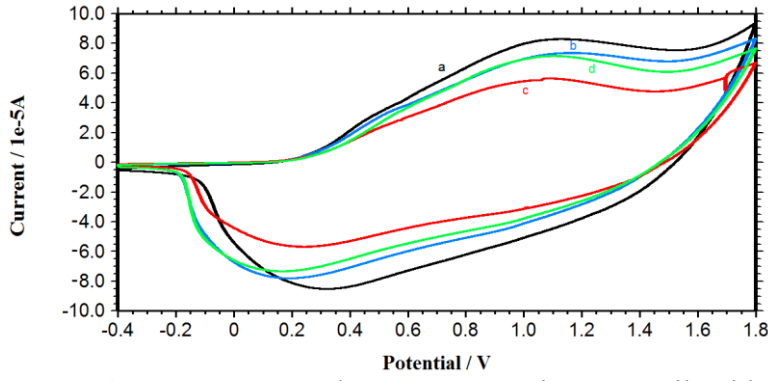
Şekil 3.1. 0.100 M TBAP/ 20.0 mM 3MT içeren metilen klorür çözeltisinde 1.80 ile a)- 0.40 V b) -0.20 V c) 0.0 V d) 0.20 V gerilimleri arasında alınan çok döngülü (20 döngü) voltamogramlar (vs.Ag/AgCl,  $v=100 \text{ mV s}^{-1}$ ).



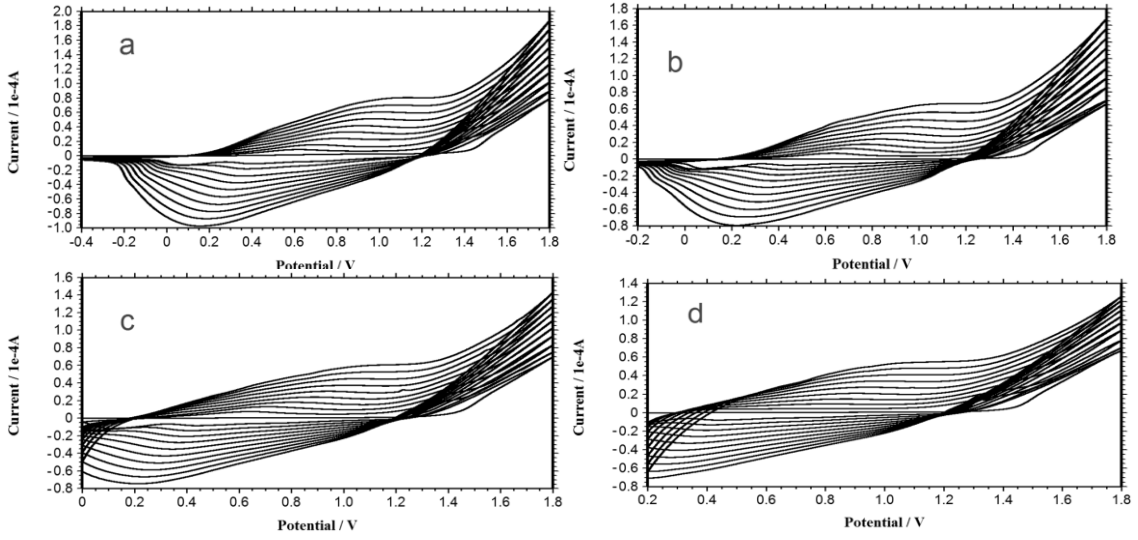
**Şekil 3.2.** 0.100 M TBAP/ 20 mM 3MT içeren metilen klorür çözeltisinde 1.80 V ile a) -0.40 V b) -0.20 V c) 0.0 V d) 0.20 V gerilimleri arasında biriktirilen P3MT filmlerinin boş çözelti voltamogramları, (vs.Ag/AgCl,  $v=100 \text{ mV s}^{-1}$ ).



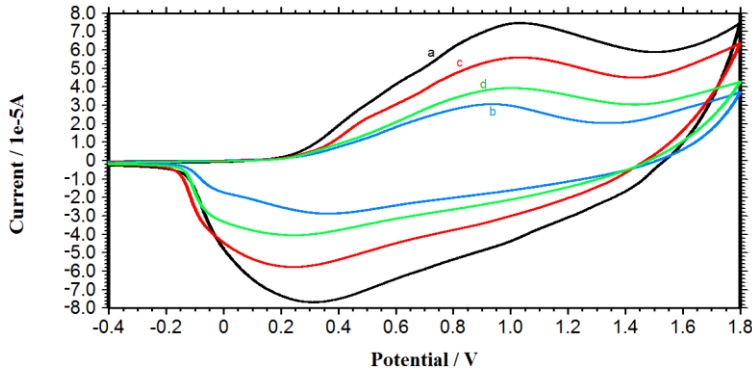
**Şekil 3.3.** 0.100 M TBAP/ 100.0 mM 3MT içeren metilen klorür çözeltisinde 1.80 ile a) -0.40 V b) -0.20 V c) 0.0 V d) 0.20 V gerilimleri arasında alınan çok dögülü (20 dögü) voltamogramlar (vs.Ag/AgCl,  $v=100 \text{ mV s}^{-1}$ ).



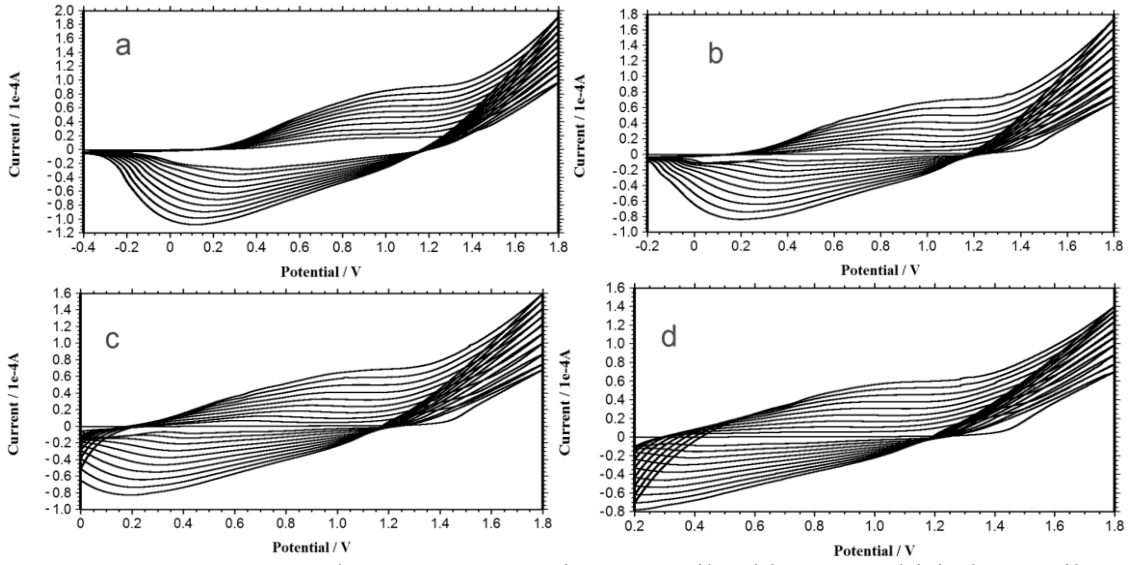
**Şekil 3.4.** 0.100 M TBAP/ 100 mM 3MT içeren metilen klorür çözeltisinde 1.80 V ile a) -0.40 V b) -0.20 V c) 0.0 V d) 0.20 V gerilimleri arasında biriktirilen P3MT filmlerinin boş çözelti voltamogramları, (vs.Ag/AgCl,  $v= 100 \text{ mV s}^{-1}$ ).



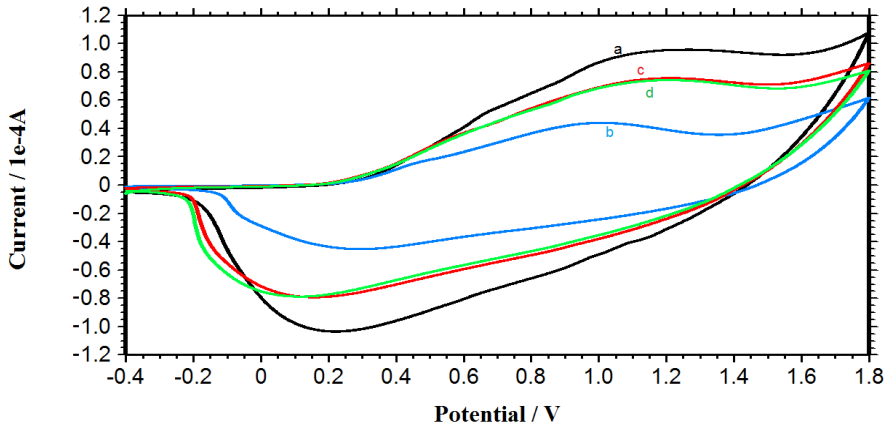
**Şekil 3.5.** 0.100 M TBAP/ 300.0 mM 3MT içeren metilen klorür çözeltisinde 1.80 ile a) -0.40 V b) -0.20 V c) 0.0 V d) 0.20 V gerilimleri arasında alınan çok döngülü(20 döngü) voltamogramlar (vs.Ag/AgCl,  $v=100 \text{ mV s}^{-1}$ ).



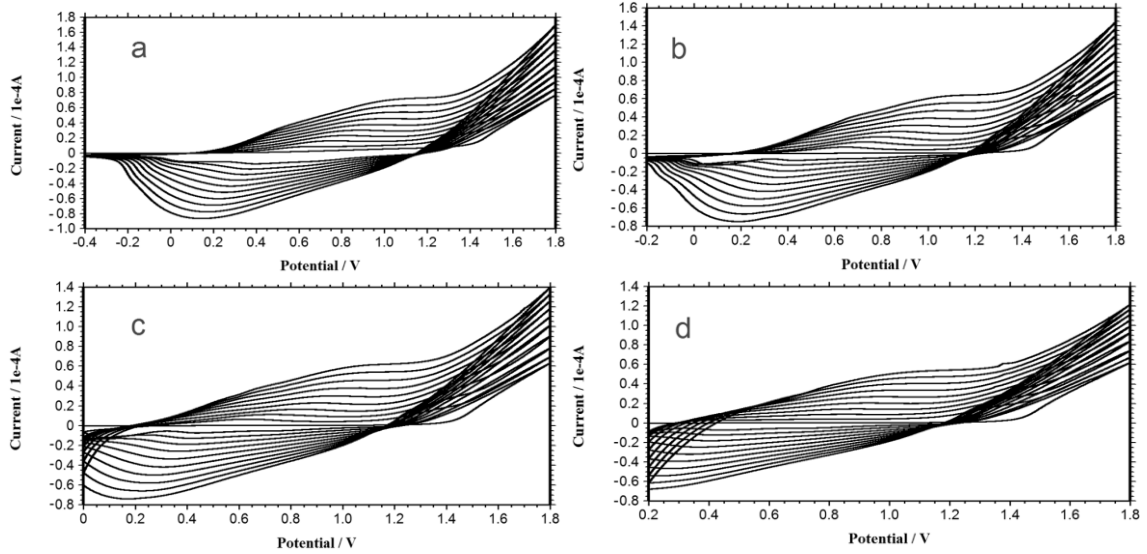
**Şekil 3.6.** 0.100 M TBAP/ 300 mM 3MT içeren metilen klorür çözeltisinde 1.80 V ile a) -0.40 V b) -0.20 V c) 0.0 V d) 0.20 V gerilimleri arasında biriktirilen P3MT filmlerinin boş çözelti voltamogramları (vs.Ag/AgCl,  $v= 100 \text{ mV s}^{-1}$ ).



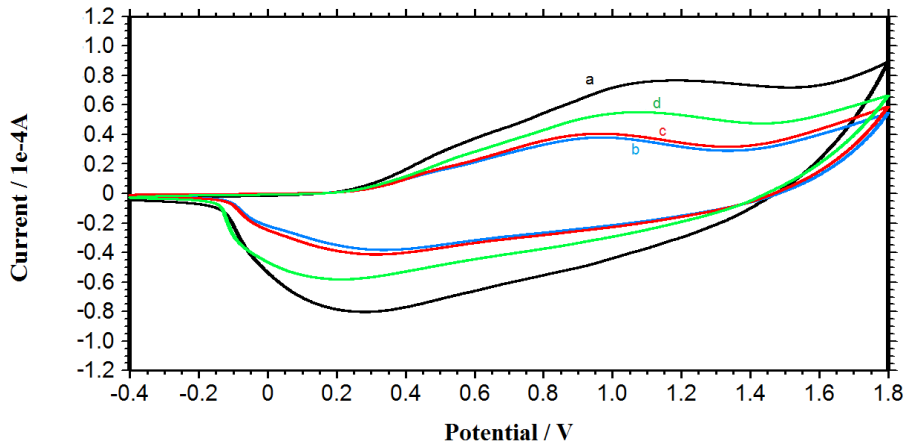
**Şekil 3.7.** 0.100 M TBAP/ 400.0 mM 3MT içeren metilen klorür çözeltisinde 1.80 ile a) -0.40 V b) -0.20 V c) 0.0 V d) 0.20 V gerilimleri arasında alınan çok döngülü (20 döngü) voltamogramlar (vs.Ag/AgCl,  $v=100 \text{ mV s}^{-1}$ ).



**Şekil 3.8.** 0.100 M TBAP/ 400 mM 3MT içeren metilen klorür çözeltisinde 1.80 V ile a) -0.40 V b) -0.20 V c) 0.0 V d) 0.20 V gerilimleri arasında biriktirilen P3MT filmlerinin boş çözelti voltamogramları (vs.Ag/AgCl  $v= 100 \text{ mV s}^{-1}$ ).



**Şekil 3.9.** 0.100 M TBAP/ 500.0 mM 3MT içeren metilen klorür çözeltisinde 1.80 ile a) -0.40 V b) -0.20 V c) 0.0 V d) 0.20 V gerilimleri arasında alınan çok döngülü(20 döngü) voltamogramlar (vs.Ag/AgCl,  $v=100 \text{ mV s}^{-1}$ ).

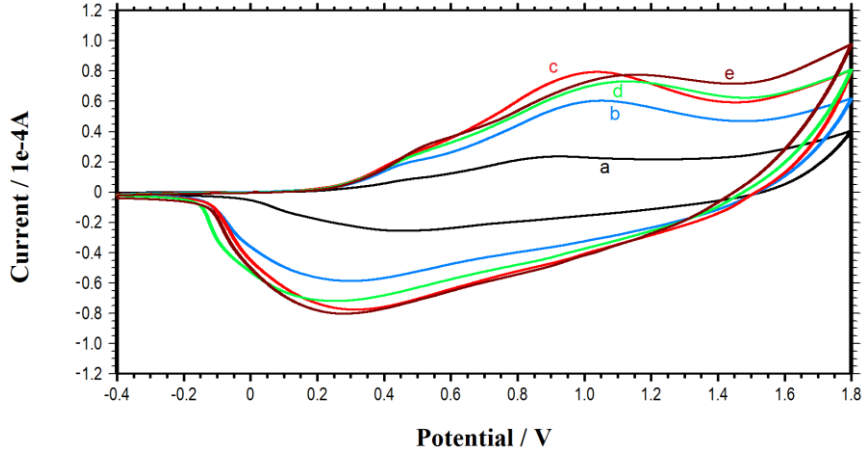


**Şekil 3.10.** 0.100 M TBAP/ 500 mM 3MT içeren metilen klorür çözeltisinde 1.80 V ile a) -0.40 V b) -0.20 V c) 0.0 V d) 0.20 V gerilimleri arasında biriktirilen P3MT filmlerinin boş çözelti voltamogramları (vs.Ag/AgCl,  $v= 100 \text{ mV s}^{-1}$ ).

0.100 M TBAP destek elektroliti, 20-500 mM 3MT derişimlerini içeren metilen klorür ortamında 1.80 V ile a) -0.40 V b) -0.20 V c) 0.0 V d) 0.20 V gerilimleri arasında Ag/AgCl elektroduna karşı biriktirilen P3MT filmlerinin boş çözelti voltamogramları karşılaştırıldığında; 3MT derişimi 20.00 mM olduğunda -0.20 V ile 1.80 V arasında biriktirilen P3MT filmin elektroaktivitesinin daha iyi olduğu ve diğer derişimlerde (40-500 mM) ise -0.40 ile 1.80 V arasında biriktirilen P3MT filmlerinin daha elektroaktif olduğu belirlendi. 3MT derişiminin 20, 100, 300, 400 ve 500 mM olduğunda elde edilen P3MT filmlerinin boş çözeltileri karşılaştırıldığında 3MT 400 mM ve 500 mM olduğunda elde edilen boş çözelti voltamogramlarının elektroaktivitelerinin hemen



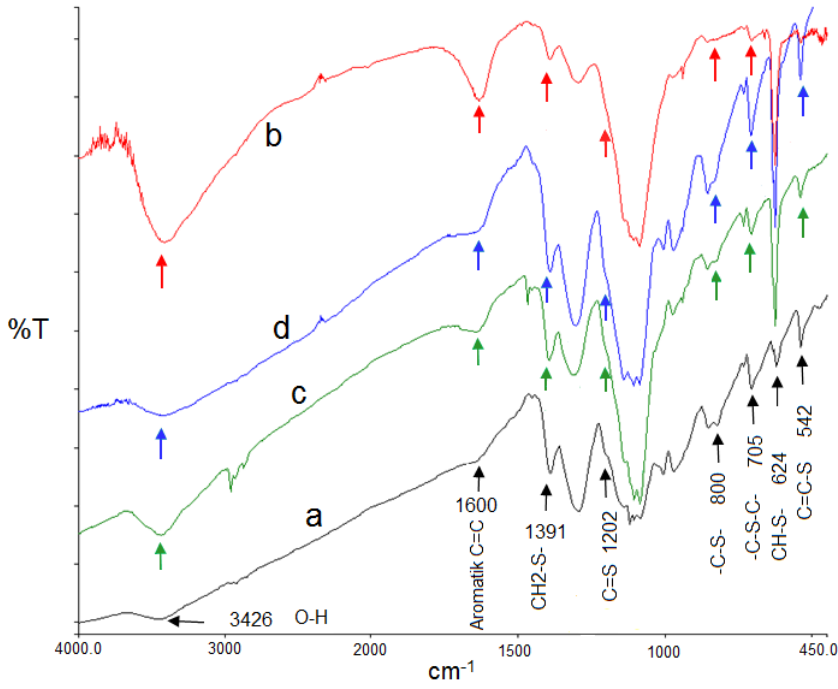
hemen aynı olduğu gözlenmektedir (Şekil 3.11). Bu nedenle 0.100 M TBAP destek elektroliti içeren metilen klorür ortamında; 500 mM 3MT derişimi ve -0.40 V ile 1.80 V aralığında gerilim taraması optimum şartlar olarak belirlendi.



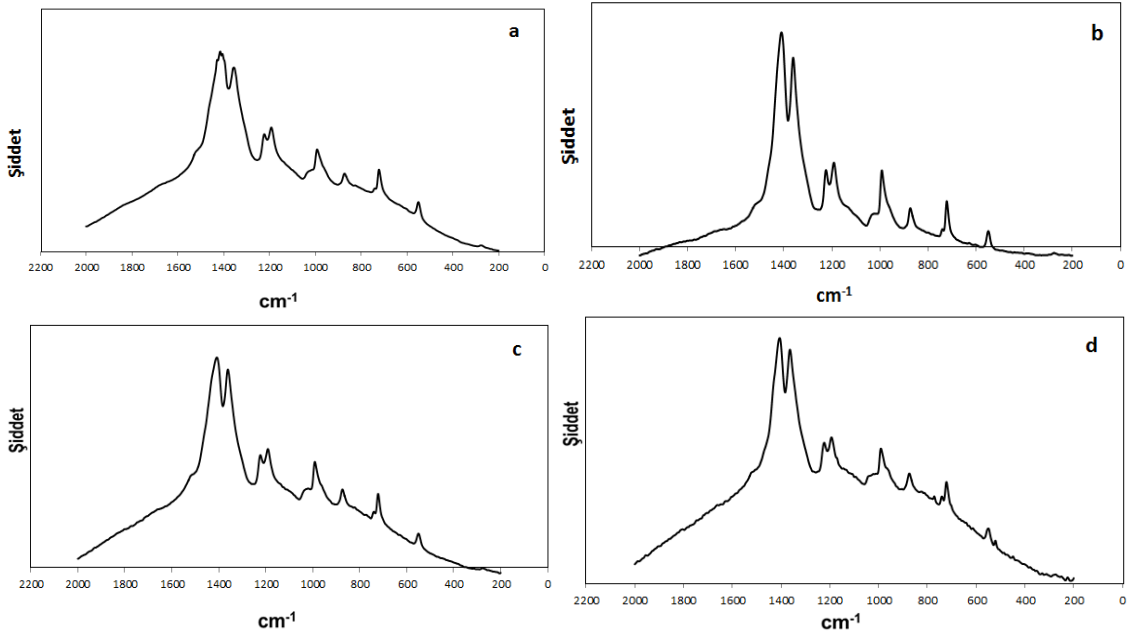
**Şekil 3.11.** a) 20 mM b) 100 mM c) 300 mM d) 400 mM e) 500 mM 3MT ve 0.100 M TBAP/ içeren metilen klorür çözeltilerinde -0.40 V ile 1.80 V gerilim arasında biriktirilen P3MT filmlerinin boş çözeltili voltamogramlarının (vs. Ag/AgCl,  $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ).

### 3.1.1. P3MT Filminin Karakterizasyonu

P3MT filmlerinin FT-IR ve Raman spektrumları incelendiğinde; P3MT polimerlerini karakterize etmek amacıyla Pt levha elektrot üzerine 1.80 V ile -0.40 V, -0.20 V, 0.0 V ve 0.20 V gerilim aralıklarında P3MT filmleri biriktirdi. P3MT filmleri yüzeyine adsorplanan monomer, oligomerik türleri ve destek elektrolit uzaklaştırmak için polimerizasyon ortamı olan metilen klorür çözeltisinde 30 dakika bekletildi ve vakumda kurularak FT-IR (Şekil 3.12) ve Raman (Şekil 3.13) spektrumları alındı. P3MT filminin FT-IR spektrumları incelendiğinde;  $3500 \text{ cm}^{-1}$  de O-H piki,  $3000 \text{ cm}^{-1}$  de asimetrik C-H piki,  $1400 \text{ cm}^{-1}$  de  $\text{CH}_2\text{S}$  piki,  $1300 \text{ cm}^{-1}$  de parçalanmış metil piki,  $1600 \text{ cm}^{-1}$  de aromatik halkaya ait C=C piki,  $750 \text{ cm}^{-1}$  de C-S piki ve  $680 \text{ cm}^{-1}$  C-S-C pikleri görülmektedir (Kamat vd., 2011; Erdik, 1993). FT-IR ve Raman spektrumları karşılaştırıldığında; FT-IR spektrumundaki P3MT filmine ait 680, 750, 1300, 1400 ve  $1600 \text{ cm}^{-1}$ 'deki absorpsiyon pikleri Raman spektrumunda da gözlenmektedir.

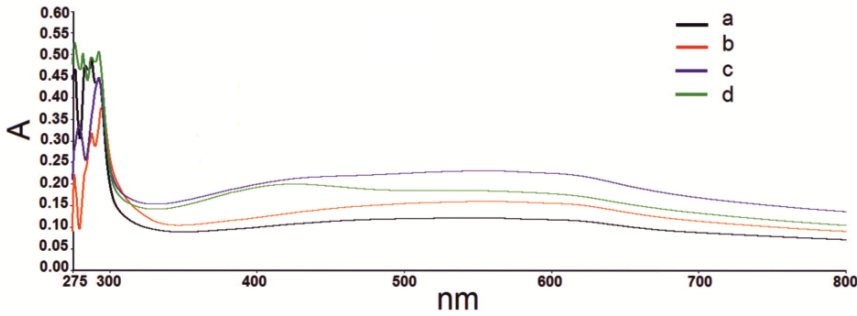


**Şekil 3.12.** a) 0.100 M TBAP / 500 mM 3MT içeren metilen klorür çözeltisinde 1.80 V ile a) -0.40 V b) -0.20 V c) 0.0 V ve d) 0.20 V gerilim aralıklarında biriktirilen P3MT filmlerinin FTIR spektrumları.



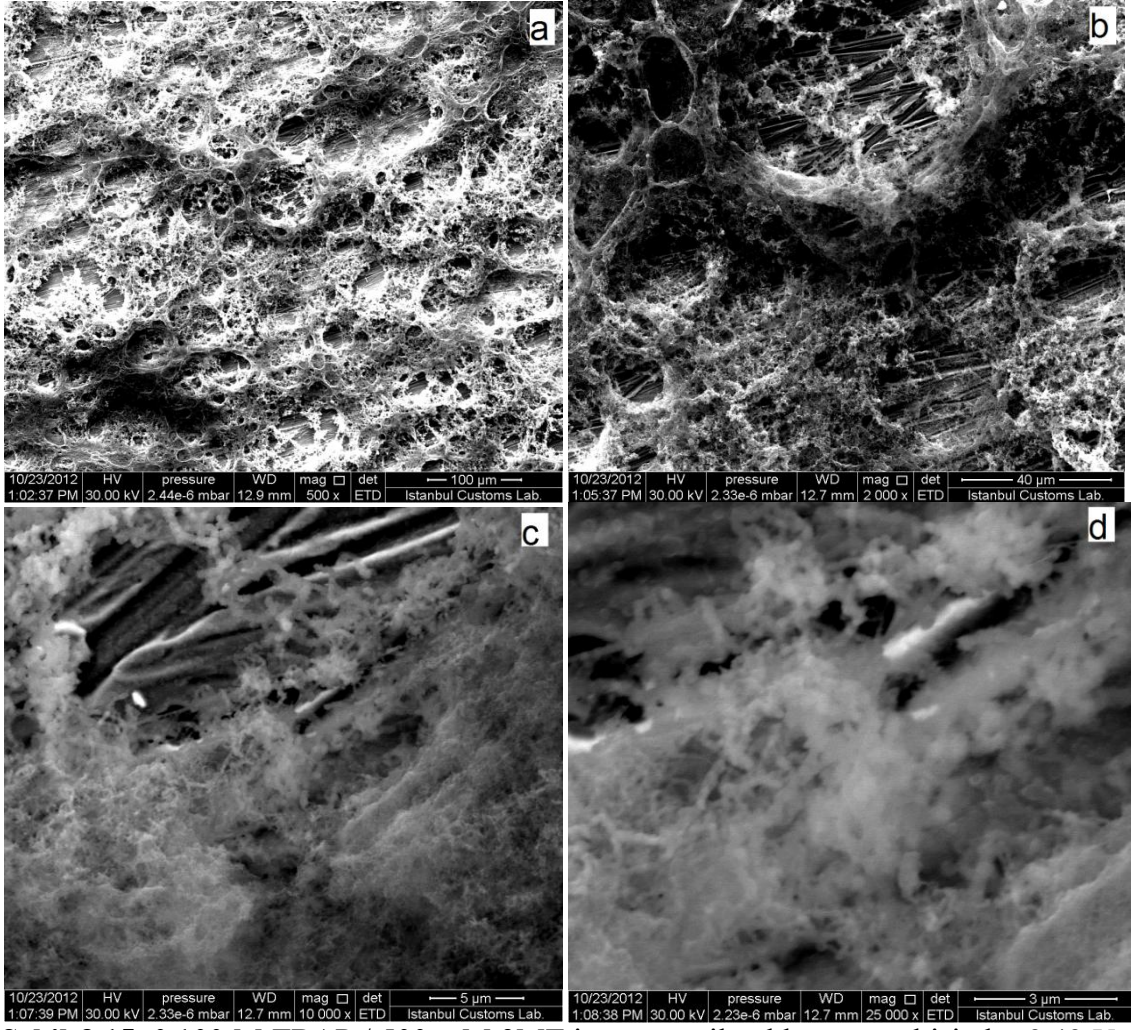
**Şekil 3.13.** 0.100 TBAP / 500 mM 3MT içeren metilen klorür çözeltisinde biriktirilen potansiyodibamik olarak 1.80 V ile a) -0.40 V b) -0.20 V c) 0.0 V d) 0.20 V gerilim aralığında elde edilen P3MT filmlerinin Raman spektrumları.

P3MT filmlerinin UV-vis Spektrumları incelendiğinde; Potansiyodinamik olarak Pt levha elektrot yüzeyine biriktirilen P3MT filmleri, 15 dakika  $\text{MeCl}_2$  çözücüsünde bekletilerek filmlerin yüzeylerine adsoplanmış monomer ve tuz kalıntılarında temizlendi. Sonra filmler vakum altında kurutularak 5.0 mL dimetil sülfoksit'te (DMSO) çözüldü. Elde edilen çözeltilerin UV-vis spektrumları alındı (Şekil 3.14). Bu spektrumlar incelendiğinde filmlerin hemen hemen birbirleri ile aynı özellikte olduğu söylenebilir.

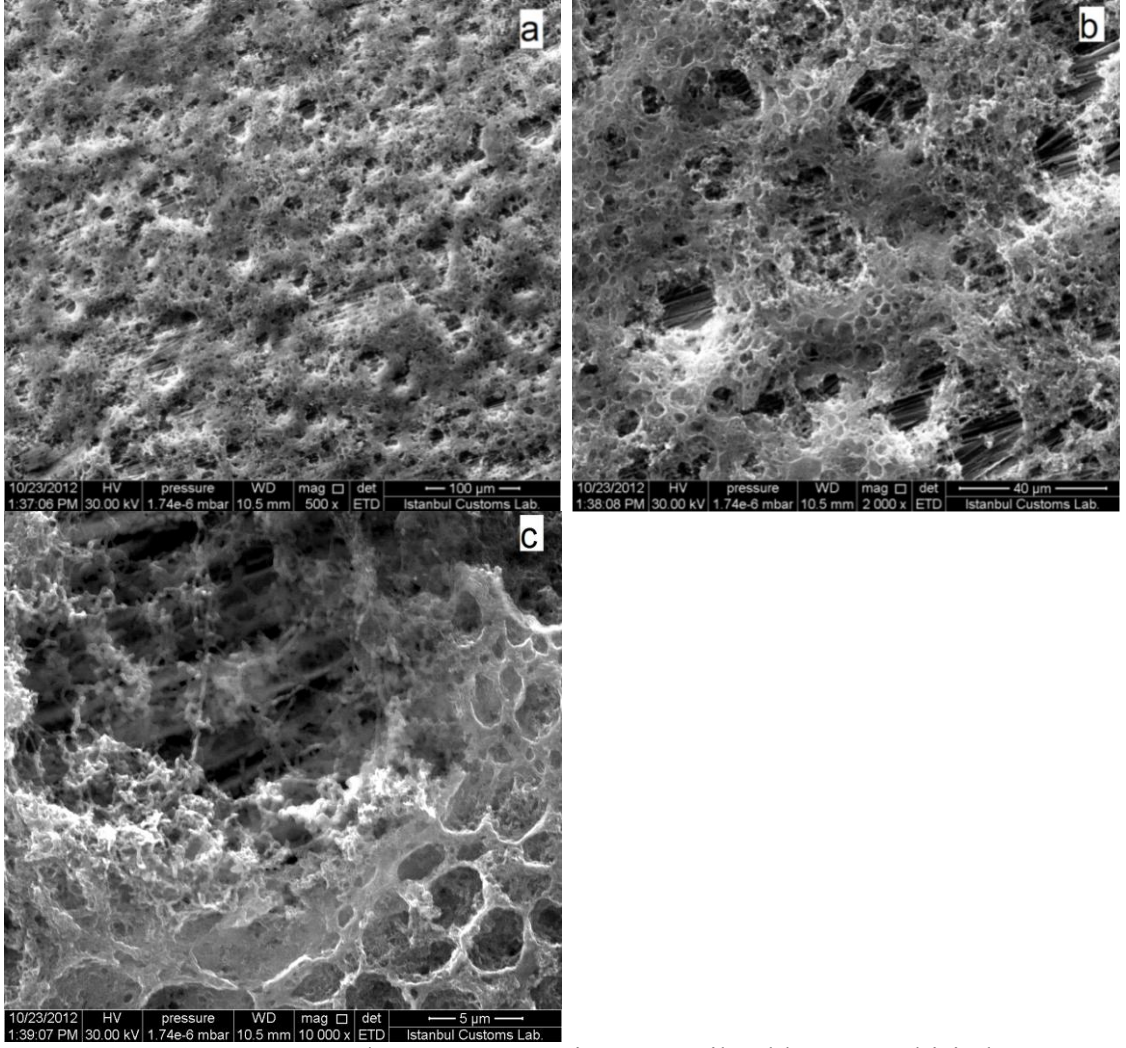


**Şekil 3.14.** 0.100 M TBAP / 500 mM P3MT içeren metilen klorür çözeltilerde 1.80 V ile a) -0.40 V b) -0.20 V c) 0.0 V d) 0.20 V gerilim taraması aralığında biriktirilen P3MT filmlerinin DMSO'daki çözeltilerinin UV-vis absorpsiyon spektrumları

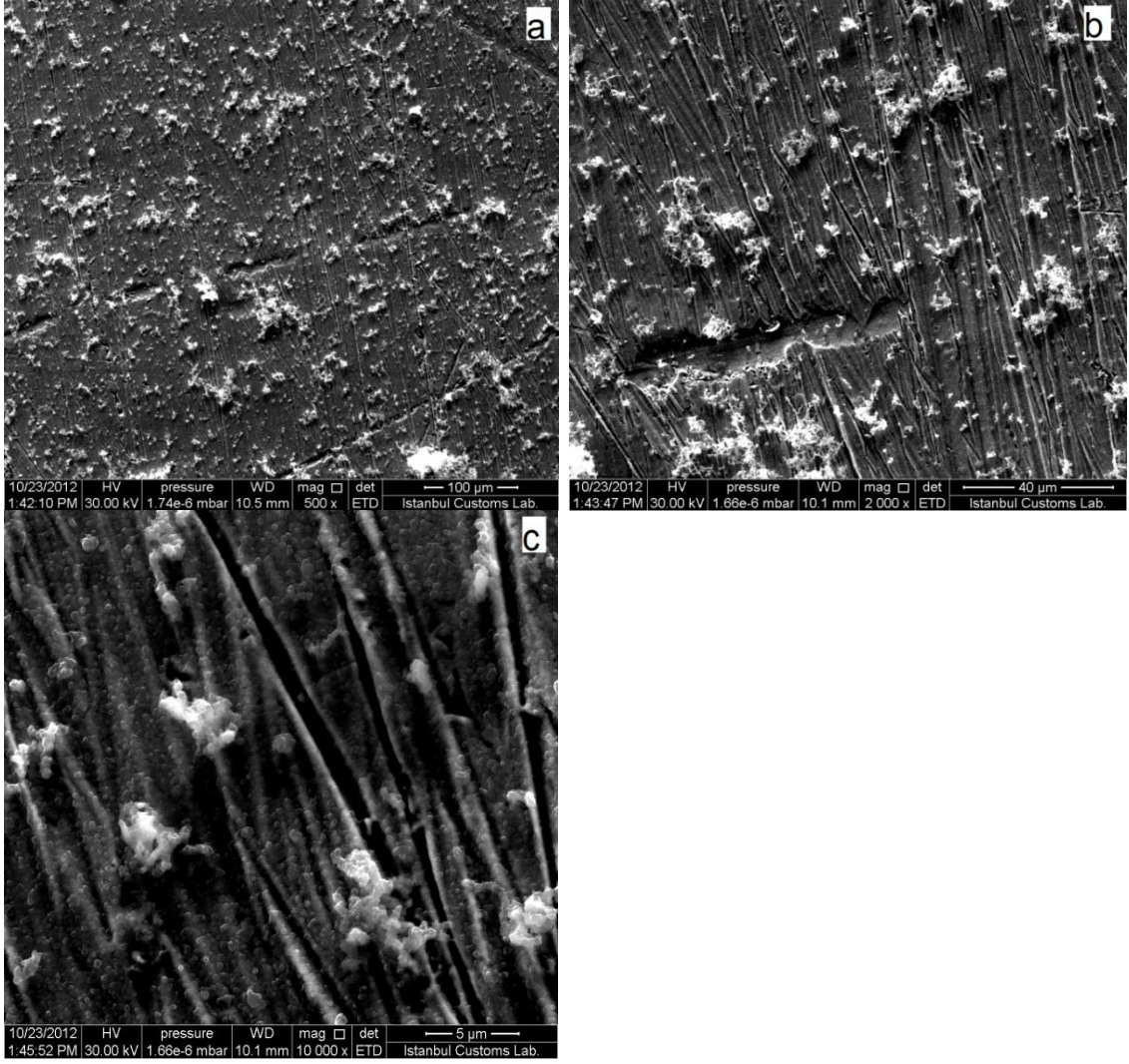
SEM görüntüleri ve EDS spektrumları incelendiğinde; 0.100 M TBAP / 500 mM P3MT içeren metilen klorür çözeltisinde 1.80 V ile -0.40 V, 0.20 V arasında biriktirilen Pt levha elektrot yüzeyine kaplanan P3MT filmlerinin (Şekil 3.15-17), ayrıca optimum biriktirme derişimi (500 mM) ve potansiyeli (-0.40 V ile 1.80 V) elde edilen P3MT filmleri, tayini düşünölen fenol, katekol ve hidrokinon çözeltilerinde bekletilerek farklı ölçeklerde (500, 2000, 10000 ve 50000) yüzey görüntüleri alındı (Şekil 3.18-20) P3MT filmleri ve fenolik türlerle etkileştirildiğinde farklı yüzey görüntüleri elde edildi.



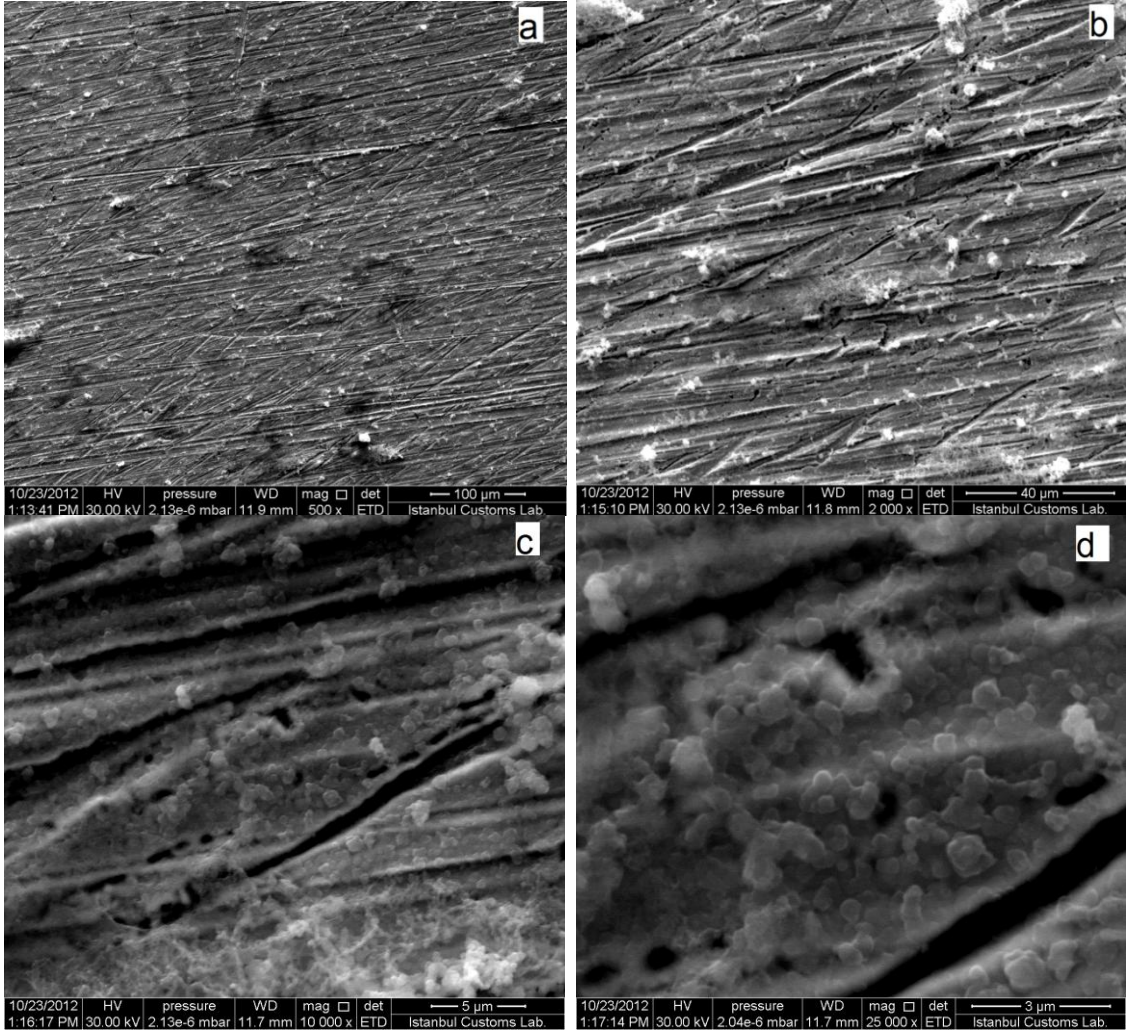
**Şekil 3.15.** 0.100 M TBAP / 500 mM 3MT içeren metilen klorür çözeltisinde -0.40 V - 1.80 V gerilim aralığında Pt levha elektrot yüzeyine kaplanmış P3MT filminin a) 500 b) 2000 c) 10000 d) 25000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri.



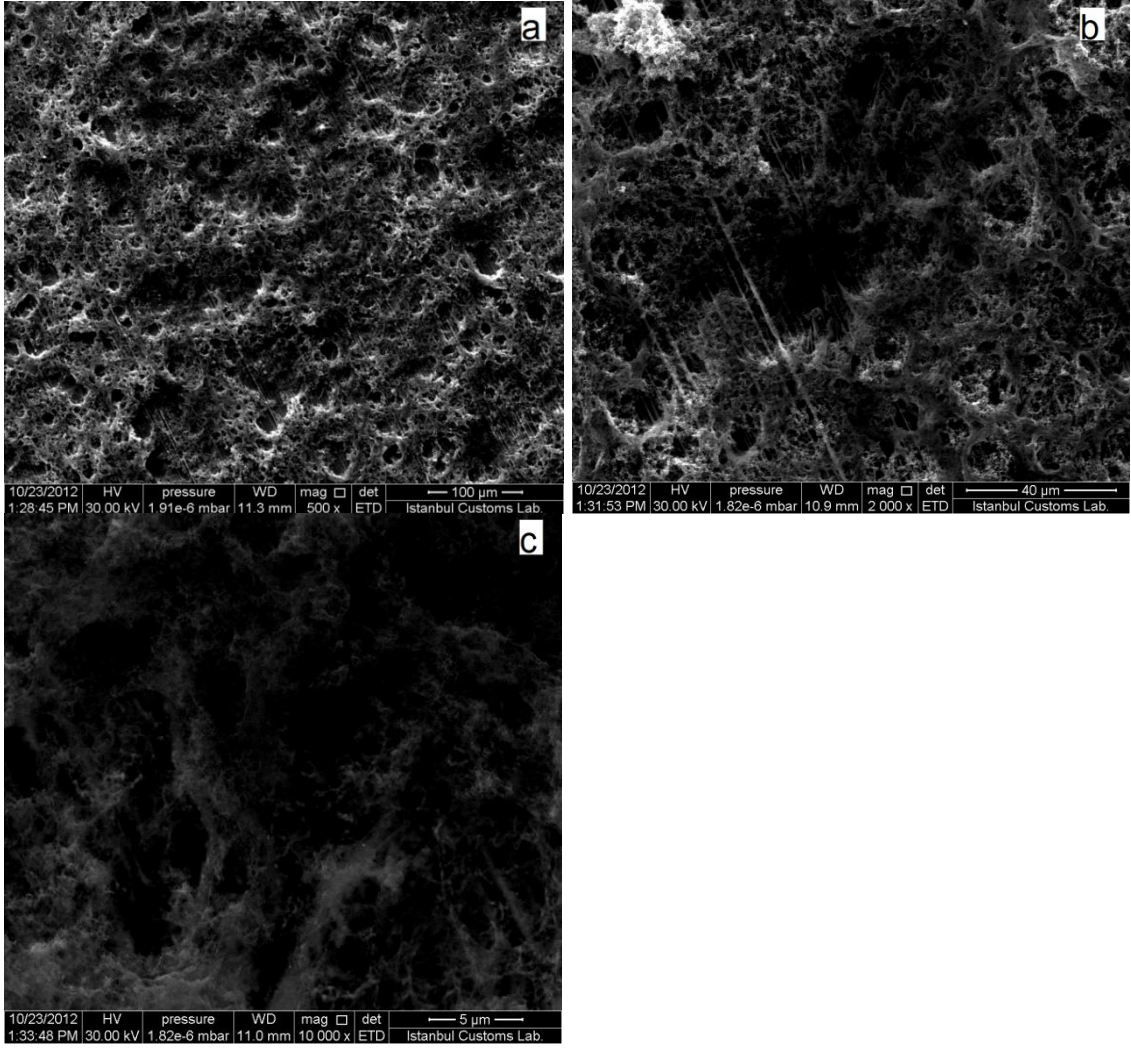
**Şekil 3.16.** 0.100 M TBAP / 500 mM 3MT içeren metilen klorür çözeltisinde -0.20 V - 1.80 V gerilim aralığında Pt levha elektrot yüzeyine kaplanmış P3MT filminin a) 500 b) 2000 c) 10000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri.



**Şekil 3.17.** 0.100 M TBAP / 500 mM 3MT içeren metilen klorür çözeltisinde 0.20 V - 1.80 V gerilim aralığında Pt levha elektrot yüzeyine kaplanmış P3MT filminin a) 500 b) 2000 c) 10000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri.

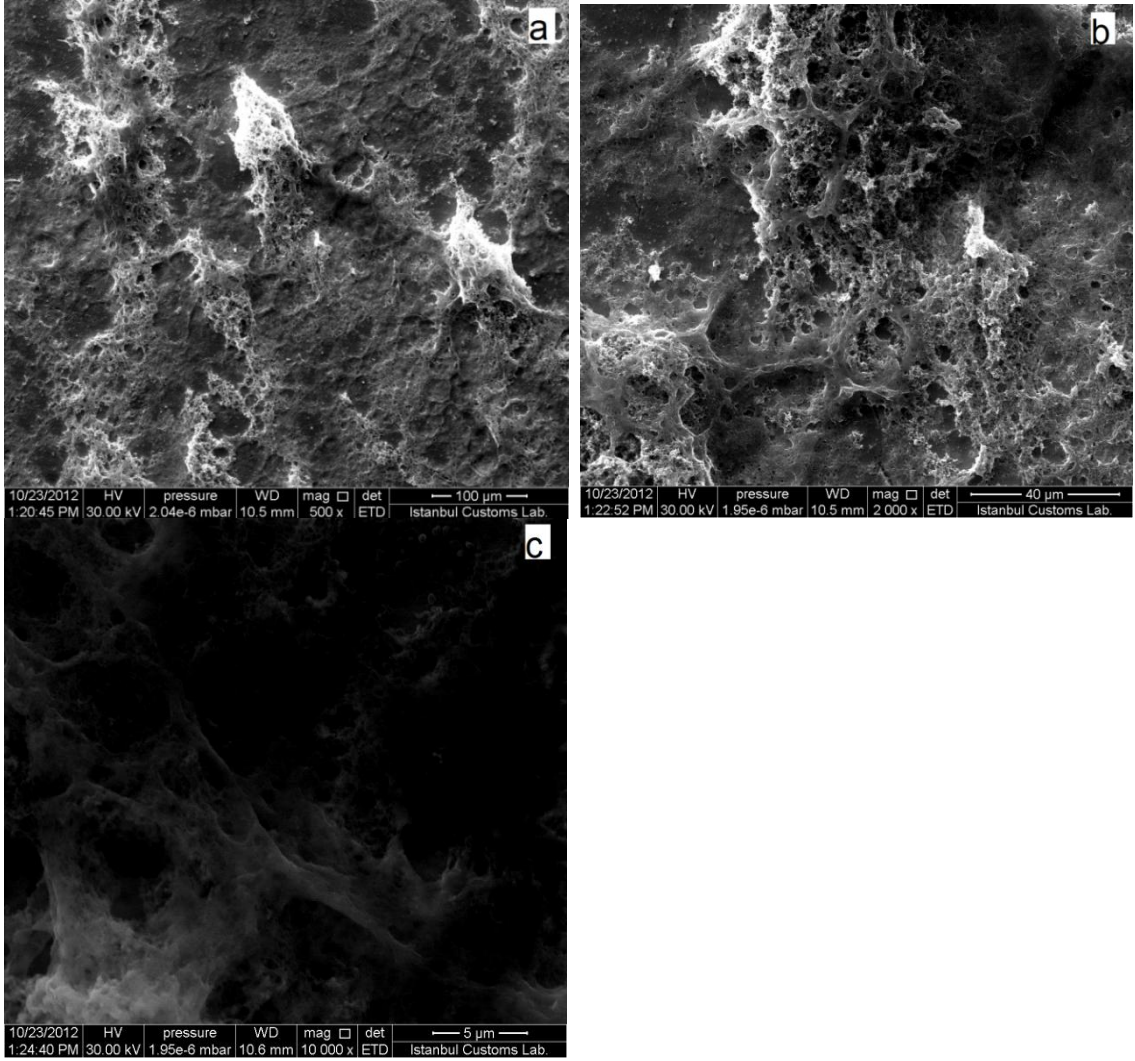


**Şekil 3.18.** 0.100 M TBAP / 500mM 3MT içeren metilen klorür çözeltisinde -0.40 V - 1.80 V gerilim aralığında Pt levha elektrot yüzeyine kaplanmış P3MT filminin, 20.0 mM fenol çözeltisinde bekletilerek a) 500 b) 2000 c) 10000 d) 25000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri.



**Şekil 3.19.** 0.100 M TBAP / 500mM 3MT içeren metilen klorür çözeltisinde -0.40 V - 1.80 V gerilim aralığında Pt levha elektrot yüzeyine kaplanmış P3MT filminin, 20.0 mM katekol çözeltisinde bekletilerek a) 500 b) 2000 c) 10000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri.



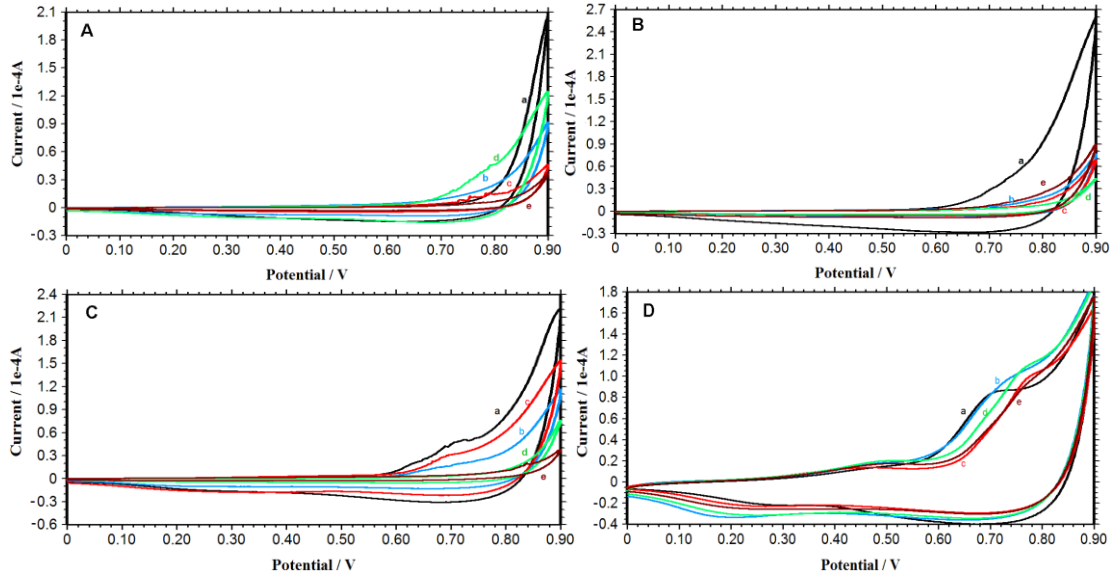


**Şekil 3.20.** 0.100 M TBAP / 500mM 3MT içeren metilen klorür çözeltisinde -0.40 V - 1.80 V gerilim aralığında Pt levha elektrot yüzeyine kaplanmış P3MT filminin, 20.0 mM hidrokinon çözeltisinde bekletilerek a) 500 b) 2000 c) 10000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri.

### 3.1.2. Fenolik Bileşiklerin Tayini

#### 3.1.2.1. P3MT Filminin Sulu Ortamda Optimum pH Aralığının Belirlenmesi

0.100 M TBAP / 500 mM 3MT / metilen klorür polimerizasyon çözeltileri kullanılarak Pt disk elektrot üzerine potansiyodinamik olarak 1.80 V ile -0.40 V, -0.20 V, 0.0 V ve 0.20 V arasında (20 döngü) P3MT filmleri biriktirildi. Biriktirilen bu filmlerin pH davranışları pH 2.0 - 6.5 arasındaki  $\text{NaHSO}_4$  /  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  çözeltilerinde 0.0 V - 0.90V potansiyel aralığında alındı (Şekil 3.21).

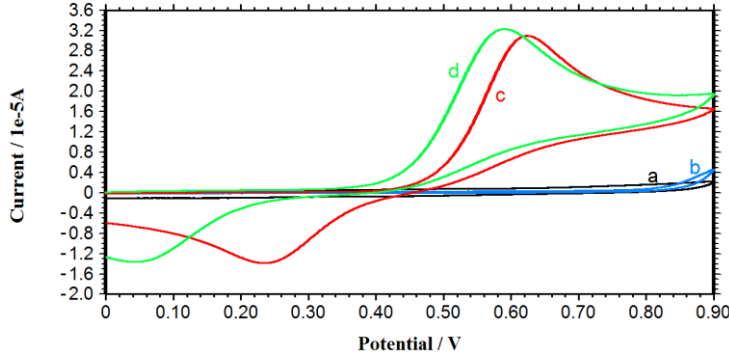


**Şekil 3.21.** 0.100 M TBAP / 500 mM P3MT içeren metilen klorür çözeltisinde potansiyodinamik olarak 1.80 V ile A) -0.40 V B) -0.20 V C) 0.0 V ve D) 0.2V potansiyellerde biriktirilen P3MT filmlerinin a) pH 2.0 b) pH 3.0 c) pH 4.0 d) pH 5.0 ve e) pH 6.5 çözeltilerdeki voltamogramları (DKE,  $v= 100 \text{ mV s}^{-1}$ ).

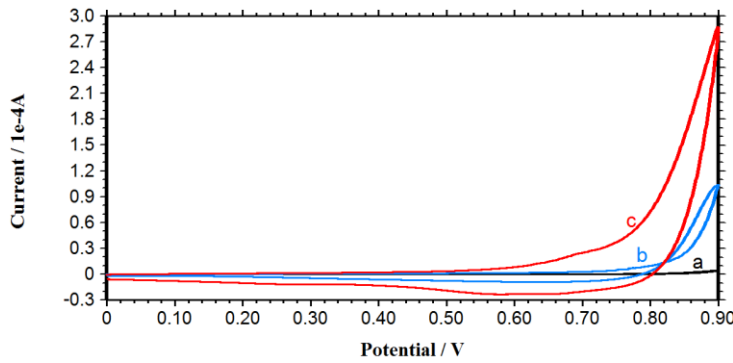
Buna göre filmlerinin en elektroaktif olduğu pH değeri 2 olarak belirlendi. Potansiyodinamik olarak biriktirilen filmler karşılaştırıldığında; -0.40 V ile 1.80 V gerilim aralığında biriktirilen filmlerin elektroaktivitesinin daha iyi olduğu görülmektedir. Bu nedenle bundan sonraki sulu ortam çalışmalarında pH 2.0 çözeltileri kullanılacaktır.

### 3.1.2.2. Kaplanmamış Pt Elektrotta Fenolik Bileşiklerin Davranışı

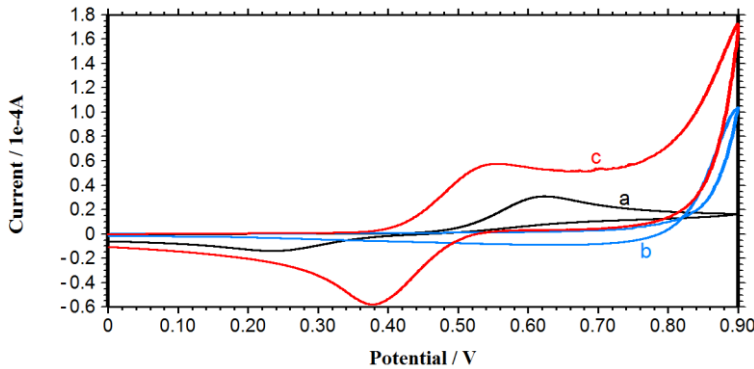
Daha önce belirlenen en iyi pH çözeltisi içerisinde (pH 2.0) 5.0'er mM fenol, katekol ve hidrokinonun dönüşümlü voltomogramları alınmıştır. Buna göre 0.0 V dan başlayarak pozitif gerilimlere doğru tarama yapıldığında sırasıyla 0.80 V, 0.65 V ve 0.58 V da yükseltgenmelerine ait pikler ve geri döngüde ise fenol için indirgenme pikleri gözlenmediği halde katekol için yaklaşık 0.25 V ve hidrokinon için 0.05 V da yükseltgenme ürününün indirgenmesine ait pikler görülmektedir (Şekil 3.22). Boş Pt, 5.0'er mM fenol, katekol ve hidrokinon içeren boş Pt ve 5.0'er mM fenol, katekol ve hidrokinon içeren pH 2.0 çözeltilerinde P3MT filmlerinin davranışları karşılaştırıldı (Şekil 3.23-25).



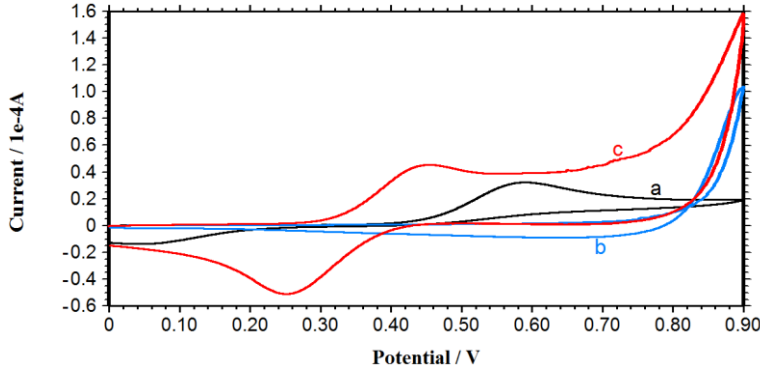
**Şekil 3.22.** a) Pt elektrot ve 5.00'er mM b) fenol, c) katekol ve d) hidrokinon'un içeren NaHSO<sub>4</sub> / Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 2.0) çözeltilerinin voltamogramları (DKE,  $v= 100 \text{ mV s}^{-1}$ ).



**Şekil 3.23.** a) Pt elektrotta 5.00 mM fenolün b) 0.100 M TBAP / 500 mM 3MT içeren metilen klorür çözeltisinde potansiyodinamik olarak -0.40 V ile 1.80 biriktirilen P3MT filmlerinin c) 5.0 mM fenol içeren P3MT filminin pH 2.0 NaHSO<sub>4</sub> / Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tampon çözeltilerinin dönüşümlü voltamogramları (DKE,  $v= 100 \text{ mV s}^{-1}$ ).



**Şekil 3.24.** a) Pt elektrotta 5.00 mM Katekolün b) 0.100 M TBAP / 500 mM 3MT içeren metilen klorür çözeltisinde potansiyodinamik olarak -0.40 V ile 1.80 biriktirilen P3MT filmlerinin c) 5.0 mM katekol içeren P3MT filminin pH 2.0 NaHSO<sub>4</sub> / Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tampon çözeltilerinin dönüşümlü voltamogramları (DKE,  $v= 100 \text{ mV s}^{-1}$ ).



**Şekil 3.25.** a) Pt elektrotta 5.00 mM Hidrokinonun b) 0.100 M TBAP / 500 mM 3MT içeren metilen klorür çözeltisinde potansiyodinamik olarak -0.40 V ile 1.80 biriktirilen P3MT filmlerinin c) 5.0 mM hidrokinon içeren P3MT filminin pH 2.0 NaHSO<sub>4</sub> / Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tampon çözeltilerinin dönüşümlü voltamogramları (DKE,  $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ).

### 3.1.3. Metilen Klorür Ortamında Sentezlenmiş P3MT Modifiye Elektrot Kullanılarak Amperometrik I-t Yöntemi İle Fenolik Türlerin Tayini

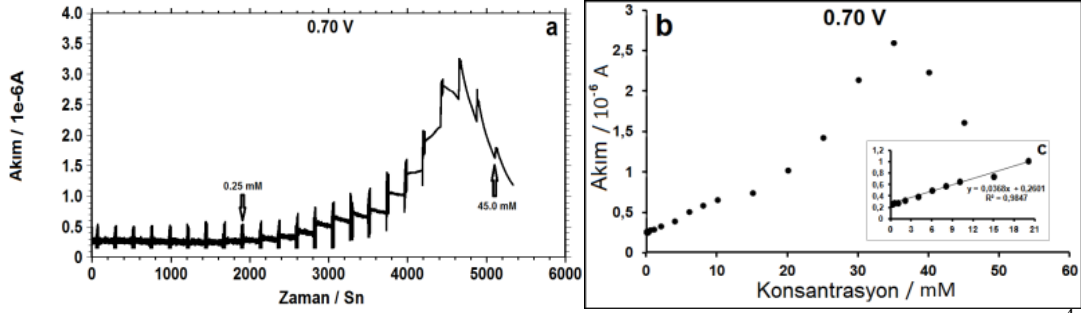
0.100 M TBAP/ 50.0 - 500 mM 3MT içeren metilen klorür çözeltisinde -0.40 V ile 1.80 V gerilim taraması yapılarak Pt disk elektrot yüzeyinde biriktirilerek elde edilen P3MT modifiye elektrot kullanılarak; amperometrik I-t yöntemi ile fenol, katekol ve hidrokinon bileşiklerinin tayini doygun kalomel elektroda (DKE) karşı gerçekleştirildi. Hazırlanan bu modifiye elektrodun elektroaktivitelerinin en iyi olduğu NaHSO<sub>4</sub> / Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde (pH 2.0) kararlı hale gelinceye kadar uygulanan farklı gerilimlerde yaklaşık 1600 saniye elektroliz yapıldı. Film kararlı hale ulaştıktan sonra NaHSO<sub>4</sub> / Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde (pH 2.0) çözülerek hazırlanan stok fenolik türleri içeren çözeltiden  $9.77 \times 10^{-4}$  mM olacak şekilde ilk ekleme gerçekleştirildi. Karıştırıcı ile bu bileşiklerin çözeltiliye homojen bir şekilde dağılması sağlandı. 30 saniye sonra karıştırıcı kapatıldı ve eklemenin başlangıç süresi temel alınarak 200. saniyenin sonundaki akım değeri kaydedildi. Fenolik türlerin derişimi artırılarak akım değerleri benzer şekilde ölçüldü ve bu değerler kullanılarak kalibrasyon grafikleri oluşturuldu.

#### 3.1.3.1. Fenol Tayini

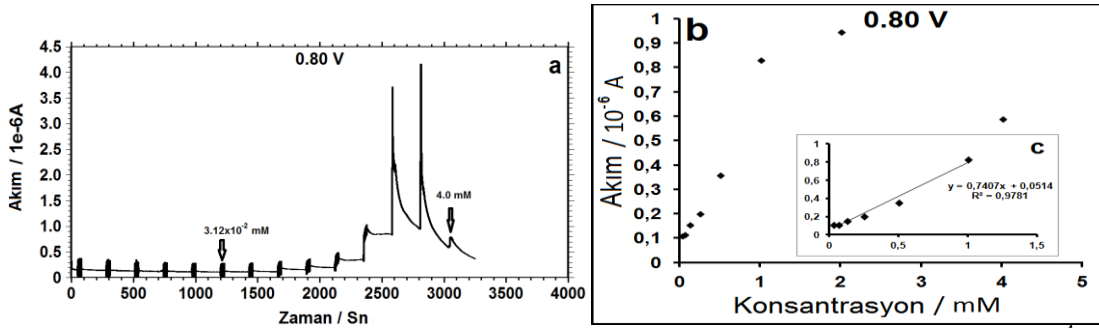
Fenolün amperometrik I-t yöntemi ile tayini için; metilen klorür ortamında P3MT kaplı Pt disk elektrot kullanıldı. P3MT filmi üzerinden fenol tayini için uygulanan 0.70 V (Şekil 3.26a), 0.80 V (Şekil 3.27a) ve 0.90 V (Şekil 3.28a)'da gösterildiği gibi amperometrik I-t eğrileri NaHSO<sub>4</sub> / Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde (pH 2.0)

kaydedildi ve maksimum akımların elde edildiği gerilim 0.90 V olarak belirlendi. Şekil 3.26a da görüldüğü gibi akım, başlangıçta ( $9.77 \times 10^{-4} - 0.125$ ) mM fenol ilavesi ile) düştü, daha sonra ( $3.12 \times 10^{-2} - 0.125$  mM aralığında) sabit kaldı. 0.125 mM fenol ilavesinden sonra akım artışı başladı, ancak 35.0 mM' dan sonra akım değerleri yeniden düştü. Şekil 3.27a de görüldüğü gibi akım, başlangıçta ( $9.77 \times 10^{-4} - 3.12 \times 10^{-2}$ ) mM fenol ilavesi ile) düştü, daha sonra  $6.25 \times 10^{-2}$  mM fenol ilavesinden sonra akım artışı başladı, ancak 2.00 mM dan sonra akım değerleri yeniden düştü. Şekil 3.28a'da görüldüğü gibi akım, başlangıçta ( $9.77 \times 10^{-4} - 3.90 \times 10^{-3}$ ) mM fenol ilavesi ile) düştü, daha sonra ( $7.81 \times 10^{-3} - 0.125$  mM aralığında) sabit kaldı. 0.125 mM fenol ilavesinden sonra akım artışı başladı, ancak 4.00 mM dan sonra akım değerleri yeniden düştü. Amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin fenol derişimine karşı grafikleri şekil 3.26-4-28b'de sırasıyla  $9.77 \times 10^{-4} - 45.0$  mM,  $9.77 \times 10^{-4} - 4.00$  mM ,  $9.77 \times 10^{-4} - 6.00$  mM; doğrusal çalışma aralıkları şekil 3.26-28c'de sırasıyla 0.250 -2.00 mM,  $3.13 \times 10^{-2} - 1.00$  mM ve 0.125 - 4.00 mM olarak bulundu. P3MT filmi üzerinden fenol için alınan cevapları karşılaştırabilmek için, belirlenen optimum gerilim olan 0.90 V'da kaplanmamış Pt elektrot üzerinden fenol için sırasıyla amperometrik I-t eğrileri, amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin ve doğrusal çalışma aralıkları (Şekil 3.26-28a-c) verildi. Şekil 3.26c, 3.27c 3.28c' de, P3MT ile modifiye edilmiş elektrot ve kaplanmamış Pt elektrot üzerinden fenol tayini için doğrusal aralıkta elde edilen kalibrasyon grafiklerinden; tayin sınırı (LOQ), gözlenebilme Sınırı (LOD), doğrusal çalışma aralığı, doğrunun denklemi, regrasyon katsayısı ( $R^2$ ) değerleri tablo 3.1 gösterilmiştir.

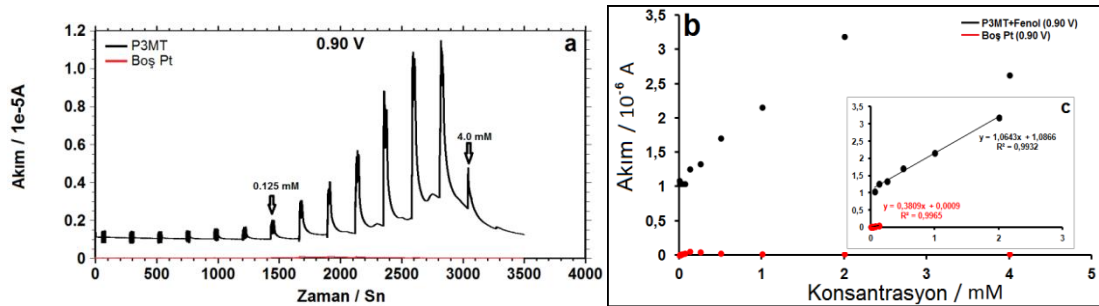
Gözlenebilme sınırının belirlenmesinde, IUPAC yöntemine göre (Long ve Winefordner, 1983) gözlenebilme sınırı tanık deneylerin sinyal ortalamasının standart sapmasının üç katının eğime bölünmesiyle bulundu. Ancak, tanık deneylerde sinyal gözlenemediği için fenolik bileşiklerin tayininde kalibrasyon grafiklerinin hazırlanmasında kullanılan çözeltilerden sinyal alınabilen en seyreltik çözeltilerle ard arda beş kez akım artışı okundu. Bu değerlerin ortalaması alındı ve standart sapma (s) hesaplandı. Burada  $3s/m$  formülünden gözlenebilme sınırı,  $10s/m$  formülünden ise alt tayin sınırı bulundu.



**Şekil 3.26.** Metilen klorür ortamında hazırlanmış P3MT filmi üzerinden  $9.77 \times 10^{-4}$  mM – 45.0 mM aralığında fenol içeren çözeltilerden 0.70 V’da a) elde edilen amperometrik I-t eğrileri b) amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin fenol derişimine göre değişimi c) doğrusal çalışma aralıklarında oluşturulan kalibrasyon grafikleri (vs DKE).



**Şekil 3.27.** Metilen klorür ortamında hazırlanmış P3MT filmi üzerinden  $9.77 \times 10^{-4}$  mM – 4.0 mM aralığında fenol içeren çözeltilerden 0.80 V’da a) elde edilen amperometrik I-t eğrileri b) amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin fenol derişimine göre değişimi c) doğrusal çalışma aralıklarında oluşturulan kalibrasyon grafikleri (vs DKE).

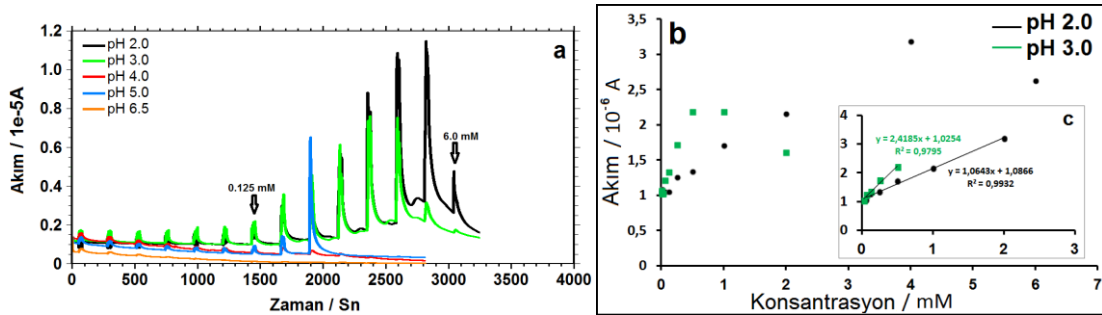


**Şekil 3.28.** Metilen klorür ortamında hazırlanmış P3MT filmi üzerinden  $9.77 \times 10^{-4}$  mM – 6.0 mM aralığında fenol içeren çözeltilerden 0.90 V’da a) elde edilen amperometrik I-t eğrileri b) amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin fenol derişimine göre değişimi c) doğrusal çalışma aralıklarında oluşturulan kalibrasyon grafikleri (vs DKE)

**Tablo 3.1.** Metilen klorür ortamında hazırlanan P3MT filmi üzerinden fenol tayini için analitik veriler.

Uygulanan Potansiyel (V)	Elektrot	Gözlenebilir Sınırı (LOD), mM	Tayin Sınırı (LOQ), mM	Doğrusal Çalışma Aralığı (mM)	Doğrunun Denklemi	R <sup>2</sup>
0,70	P3MT	$2,69 \times 10^{-4}$	$8,96 \times 10^{-4}$	$8,96 \times 10^{-4} - 20,00$	$y=0,0368x + 0,2601$	0,9847
	Pt	$1,99 \times 10^{-3}$	$6,64 \times 10^{-3}$	$6,64 \times 10^{-3} - 35,0$	$y=0,0005x + 0,0008$	0,9965
0,80	P3MT	$1,44 \times 10^{-5}$	$4,81 \times 10^{-5}$	$4,81 \times 10^{-5} - 1,00$	$y=0,7407x + 0,5136$	0,9781
	Pt	$3,15 \times 10^{-4}$	$1,05 \times 10^{-3}$	$1,050 \times 10^{-3} - 4,00$	$y=0,0122x + 0,0269$	0,953
0,90	P3MT	$4,22 \times 10^{-5}$	$1,41 \times 10^{-4}$	$1,41 \times 10^{-4} - 4,00$	$y=1,0643x + 1,0866$	0,9932
	Pt	$1,18 \times 10^{-5}$	$3,94 \times 10^{-5}$	$3,94 \times 10^{-5} - 0,250$	$y=0,3809x + 0,0009$	0,9965

Optimum gerilimde (0.90 V)'da fenolün amperometrik I-t yöntemi ile tayini için P3MT filmi üzerinden farklı NaHSO<sub>4</sub> / Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözelti ortamlarında (pH 2.0-6.5) amperometrik I-t eğrileri (Şekil 3.29a); pH 2.0 ve pH 3.0 ortamlarında amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen en iyi akım değerlerinin (Şekil 3.29b) ve en iyi analitik doğrusal çalışma aralıkları (Şekil 3.29c) verilmiştir.



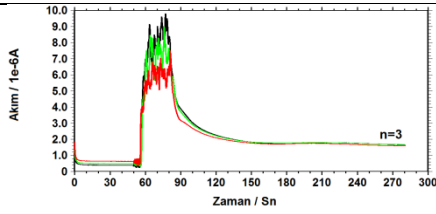
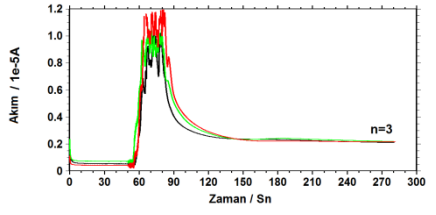
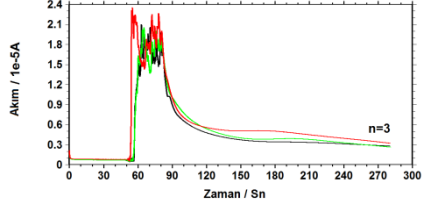
**Şekil 3.29.** Metilen klorür ortamında hazırlanmış P3MT filmi üzerinden NaHSO<sub>4</sub> / Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözelti ortamlarında (pH 2.0-6.5)  $9,77 \times 10^{-4}$  mM – 6.0 mM aralığında fenol içeren çözümden 0.90 V'da a) elde edilen amperometrik I-t eğrileri b) pH 2.0 ve pH 3.0 ortamlarında amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin fenol derişimine göre değişimi c) en iyi doğrusal çalışma aralıklarında oluşturulan kalibrasyon grafikleri (vs DKE)

Metilen klorür ortamında elektrokimyasal olarak sentezlenmiş P3MT filmi üzerinden fenol tayini için kaydedilen amperometrik I-t eğrilerinden okunan akım değerlerinin tekrarlanabilirliği her bir ölçüm için farklı filmler kullanılarak test edildi. P3MT filmi pH 2.0 tampon çözeltisinde kararlı hale ulaşması için yaklaşık 1600 saniye 0.90 V da elektroliz yapıldıktan sonra 0.50, 1.0 ve 2.0 mM aralıklarında her fenol derişimi için üç farklı film kullanılarak 200 s sonunda kararlı hal akım değerleri alındı. Her bir fenol derişimi için elde edilen amperometrik I-t eğrileri, akım değerlerinin standart sapmaları ve % bağıl standart sapmaları tablo 3.2’de verildi. P3MT filmi üzerinden fenol tayini için kesinliğin değerlendirilmesi amacıyla yukarıda elde edilen akım değerleri kullanılarak birleşik standart sapma değeri  $S_{\text{birleşik}}$ : 0.1618  $\mu\text{A}$  olarak bulundu.

Rize merkez Gündoğdu Belediyesi sınırları içerisindeki Güneysu nehir suyu, optimum çalışma pH (2.0) değerine HCl asit ilavesi ile ayarlandı. pH’sı 2.0’a düşürülen nehir suyuna fenol ilave edilerek suni olarak kirletildi. P3MT filmi pH 2.0 tampon çözeltisinde kararlı hale ulaşması için yaklaşık 1600 saniye 0.90 V da elektroliz yapıldıktan sonra, fenol içeren nehir suyundan 1.0 ve 2.0 mM fenol için üç farklı film kullanılarak 200 s sonunda kararlı hal akım değerleri okundu. Okunan akım değerlerinin ortalaması tablo 3.2’deki 1.0 ve 2.0 mM standart fenol için okunan akım değerleri ile karşılaştırılarak % geri kazanım değeri hesaplandı (Tablo 3.3). Hesaplanan geri kazanım değerleri (%96.44 ve %99.60) incelendiğinde; çevre kirliliği için önemli bir bileşik olarak bilinen fenolün, metilen klorür ortamında hazırlanan P3MT modifiye elektrot ile nehir suyundaki tayininde, nehir suyunun girişim etkisinin çok az olduğu söylenebilir.



**Tablo 3.2.** P3MT modifiye elektrot üzerinden fenolün tayini için tekrarlanabilirlik deneylerinde elde edilen sonuçların güvenilirliği açısından değerlendirilmesi.

$C_{\text{Fenol/mM}}$	Amperometrik I-t Eğrisi	$I / \mu\text{A}$	$S / \mu\text{A}$	% BSS	$\bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}} / \mu\text{A}^*, **$
0,50		1,650 1,681 1,600	0,0409	2,486	1,644±0,401
1,00		2,101 2,180 2,161	0,0412	1,920	2,147±0,401
2,00		2,782 2,641 2,756	0,0750	2,752	2,726±0,401

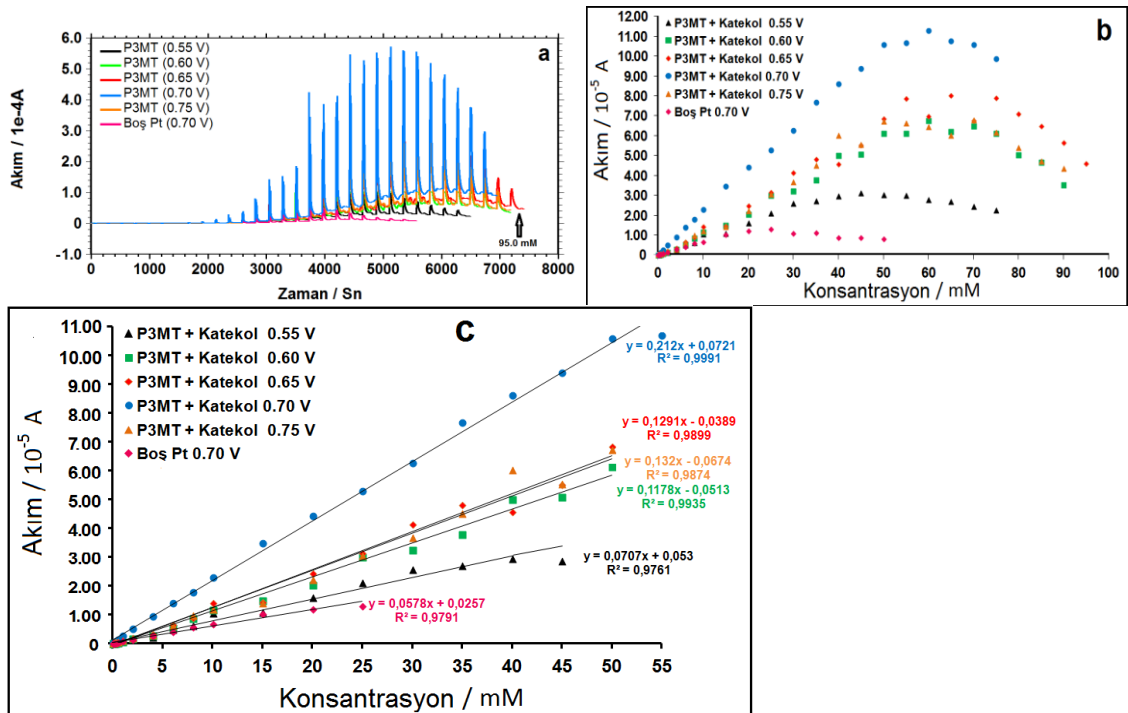
\*% 95 güven seviyesinde hesaplanmıştır. \*\*Güven aralığı hesaplanırken birleşik standart sapma kullanılmıştır.

**Tablo 3.3.** P3MT modifiye elektrot üzerinden Rize ili Güneysu nehir suyunda fenol tayini

Örnekler	Eklenen ( $C_{\text{Fenol/mM}}$ )	Bulunan ( $C_{\text{Fenol/mM}}$ )	Geri Kazanım (%)
1	1.00	0,96	96,44
2	2,00	1,99	99,60

### 3.1.3.2. Katekol Tayini

Katekolün amperometrik I-t yöntemi ile tayini için; metilen klorür ortamında P3MT kaplı Pt disk elektrot kullanıldı. P3MT filmi üzerinden katekol tayini için uygulanan 0.55, 0.60, 0.65, 0.70, 0.75 gerilim değerlerinde amperometrik I-t eğrileri (Şekil 3.150a) NaHSO<sub>4</sub> / Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde (pH 2.0) kaydedildi ve maksimum akımların elde edildiği gerilim 0.70 V olarak belirlendi. Şekil 3.30a'da 0.70 V'da,  $9.77 \times 10^{-4}$  katekol ilavesinden sonra akım artışı başladı, ancak 60.0 mM'dan sonra akım değerleri yeniden düştü. 0.55 - 0.75 V aralıklarında amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin katekol derişimine karşı grafikleri Şekil 3.30b'de verilmiştir. Şekil 3.30c'de P3MT ile modifiye edilmiş elektrot ve kaplanmamış Pt elektrot üzerinden katekol tayini için doğrusal aralıkta elde edilen kalibrasyon grafiklerinden; tayin sınırı (LOQ), gözlenebilme sınırı (LOD), doğrusal çalışma aralığı, doğrunun denklemi, regresyon katsayısı ( $R^2$ ) değerleri tablo 3.4 gösterilmiştir.

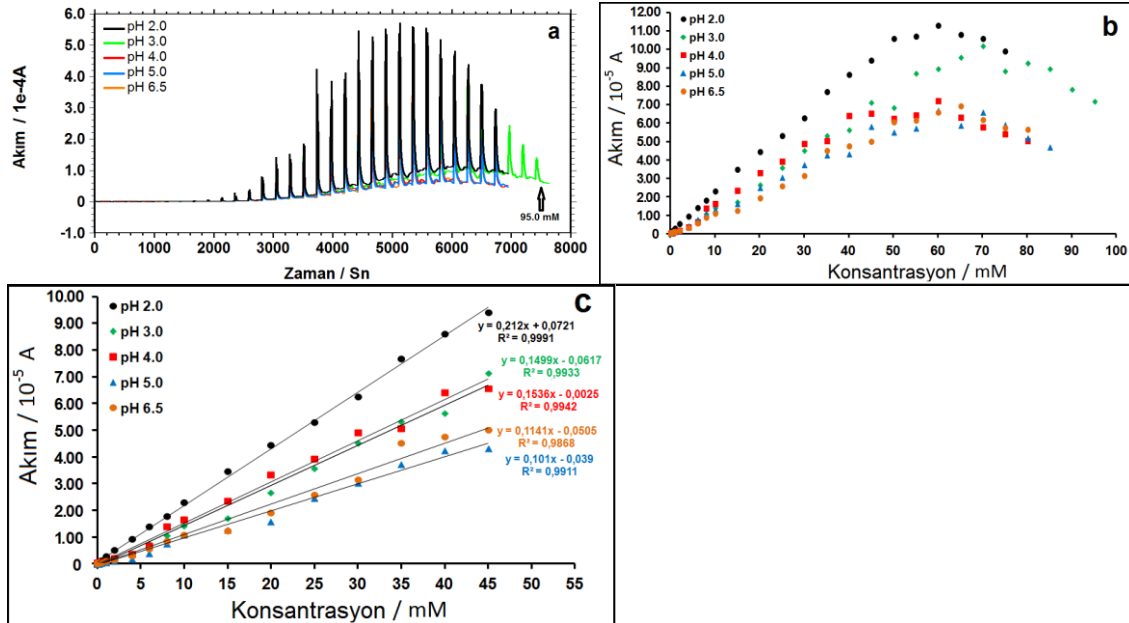


Şekil 3.30. Metilen klorür ortamında hazırlanmış P3MT filmi üzerinden  $9.77 \times 10^{-4}$  mM – 95.0 mM aralığında katekol içeren çözeltiden 0.55-0.75 V'da a) elde edilen amperometrik I-t eğrileri b) amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin katekol derişimine göre değişimi c) doğrusal çalışma aralıklarında oluşturulan kalibrasyon grafikleri (vs DKE).

**Tablo 3.4.** Metilen klorür ortamında hazırlanan P3MT filmi üzerinden katekol tayini için analitik veriler.

Uygulanan Potansiyel (V)	Elektrot	Gözlemlenebilir Sınırı (LOD), mM	Tayin Sınırı (LOQ), mM	Doğrusal Çalışma Aralığı (mM)	Doğrunun Denklemi	R <sup>2</sup>
0,55	P3MT	4,15 x10 <sup>-4</sup>	1,38x10 <sup>-3</sup>	1,38x10 <sup>-3</sup> – 45,0	y= 0,0707x + 0,053	0,9874
0,60	P3MT	2,31x10 <sup>-4</sup>	7,71x10 <sup>-4</sup>	7,71x10 <sup>-4</sup> – 50,0	y=0,1178 x - 0,513	0,9935
0,65	P3MT	1,77x10 <sup>-4</sup>	5,89x10 <sup>-4</sup>	5,89x10 <sup>-4</sup> – 50,0	y=0,1291 x - 0,389	0,9899
	Pt	1,23x10 <sup>-4</sup>	4,09x10 <sup>-4</sup>	4,09x10 <sup>-4</sup> - 20,0	y= 0,0522x - 0,004	0,9924
0,70	P3MT	1,35x10 <sup>-4</sup>	4,51x10 <sup>-4</sup>	4,51x10 <sup>-4</sup> – 50,0	y=0,212 x + 0,721	0,9991
	Pt	2,96x10 <sup>-4</sup>	9,89x10 <sup>-4</sup>	9,89x10 <sup>-4</sup> –25,0	y= 0,0578x + 0,026	0,9791
0,75	P3MT	1,23x10 <sup>-4</sup>	4,10x10 <sup>-4</sup>	4,10x10 <sup>-4</sup> – 50,0	y=0,132 x - 0,0674	0,9874

Optimum gerilimde (0.70 V)'da katekolün amperometrik I-t yöntemi ile tayini için P3MT filmi üzerinden farklı NaHSO<sub>4</sub> / Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözelti ortamlarında (pH 2.0-6.5) amperometrik I-t eğrileri Şekil 3.31a'da, amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen katekol derişimine göre akım değerleri şekil 3.31b'de ve doğrusal çalışma aralıkları da şekil 3.31c'de verilmiştir.

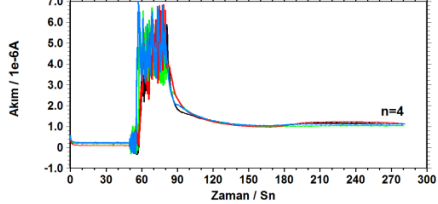
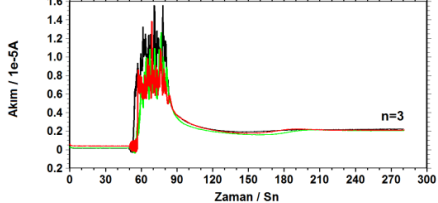
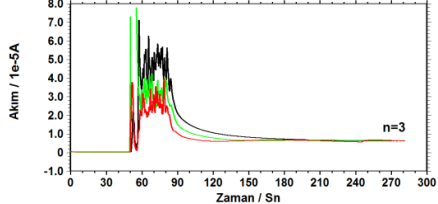
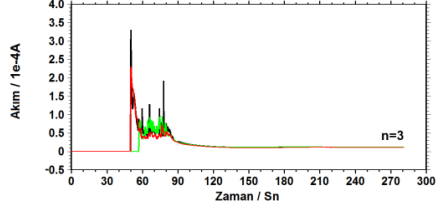
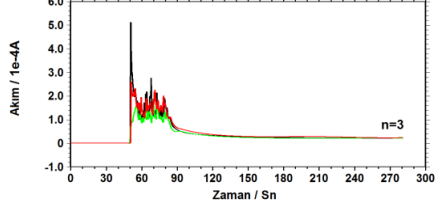


**Şekil 3.31.** Metilen klorür ortamında hazırlanmış P3MT filmi üzerinden NaHSO<sub>4</sub> / Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözelti ortamlarında (pH 2.0-6.5) 9.77x10<sup>-4</sup> mM – 95.0 mM aralığında katekol içeren çözümden 0.70 V'da a) elde edilen amperometrik I-t eğrileri b) pH 2.0 -6.5 ortamlarında amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin katekol derişimine göre değişimi c) doğrusal çalışma aralıklarında oluşturulan kalibrasyon grafikleri (vs DKE)

Metilen klorür ortamında elektrokimyasal olarak sentezlenmiş P3MT filmi üzerinden katekol tayini için kaydedilen amperometrik I-t eğrilerinden okunan akım değerlerinin tekrarlanabilirliği her bir ölçüm için farklı filmler kullanılarak test edildi. P3MT filmi pH 2.0 tampon çözeltisinde kararlı hale ulaşması için yaklaşık 1600 saniye 0.70 V da elektroliz yapıldıktan sonra 0.50, 1.00, 5.00, 10.00 mM ve 20.00 mM aralıklarında her katekol derişimi için en az üç farklı film kullanılarak 200 s sonunda kararlı hal akım değerleri alındı. Her bir katekol derişimi için elde edilen amperometrik I-t eğrileri, akım değerlerinin standart sapmaları ve % bağıl standart sapmaları Tablo 3.5’de verildi. P3MT filmi üzerinden katekol tayini için kesinliğin değerlendirilmesi amacıyla yukarıda elde edilen akım değerleri kullanılarak birleşik standart sapma değeri  $S_{\text{birleşik}}$ : 0.3946  $\mu\text{A}$  olarak bulundu.

Rize merkez Gündoğdu Belediyesi sınırları içerisindeki Güneysu nehir suyu, optimum çalışma pH (2.0) değerine HCl asit ilavesi ile ayarlandı. pH’sı 2.0’a düşürülen nehir suyuna katekol ilave edilerek suni olarak kirletildi. P3MT filmi pH 2.0 tampon çözeltisinde kararlı hale ulaşması için yaklaşık 1600 saniye 0.70 V da elektroliz yapıldıktan sonra, katekol içeren nehir suyundan 5.00 mM ve 10.0 mM katekol için en az üç farklı film kullanılarak 200 s sonunda kararlı hal akım değerleri okundu. Okunan akım değerlerinin ortalaması tablo 3.5’deki 5.00 ve 10.0 mM standart katekol için okunan akım değerleri ile karşılaştırılarak % geri kazanım değeri hesaplandı (tablo 3.6). Hesaplanan geri kazanım değerleri (%99.95 ve %97.80) incelendiğinde; çevre kirliliği için önemli bir bileşik olarak bilinen katekolün, metilen klorür ortamında hazırlanan P3MT modifiye elektrot ile nehir suyundaki tayininde, nehir suyunun girişim etkisinin çok az olduğu söylenebilir.

**Tablo 3.5.** P3MT modifiye elektrot üzerinden Katekol için tekrarlanabilirlik deneylerinde elde edilen sonuçların güvenilirliği açısından değerlendirilmesi.

$C_{\text{Katekol/mM}}$	Amperometrik I-t Eğrisi	I / $\mu\text{A}$	S / $\mu\text{A}$	% BSS	$\bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}} / \mu\text{A}^*$ , **
0,50		1,118 1,050 1,148 1,125	0,0422	3,797	1,110±0,627
1,00		2,215 2,065 2,108	0,0772	3,628	2,129±0,979
5,00		6,362 6,362 6,474	0,0647	1,010	6,399±0,979
10,00		11,67 12,27 11,19	0,5411	4,621	11,71±0,979
20,00		22,07 22,09 23,79	0,9873	4,359	22,65±0,979

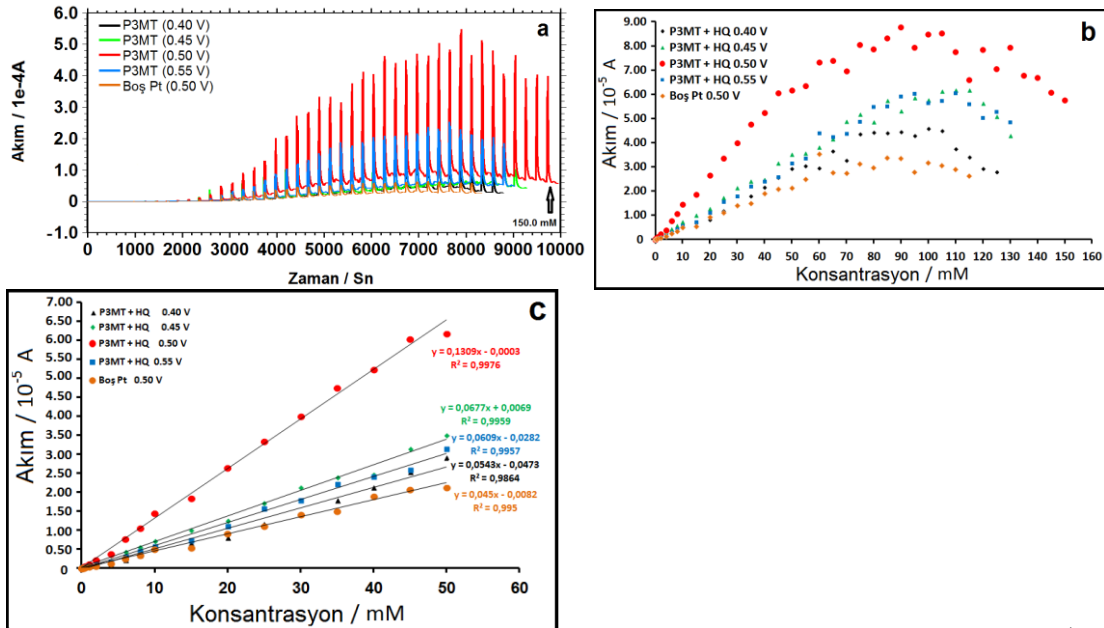
\*% 95 güven seviyesinde hesaplanmıştır. \*\*Güven aralığı hesaplanırken birleşik standart sapma kullanılmıştır.

**Tablo 3.6.** P3MT modifiye elektrot üzerinden Rize ili Güneysu Nehir Suyunda Katekol Tayini

Örnekler	Eklene(C <sub>Katekol/mM</sub> )	Bulunan (C <sub>Katekol/mM</sub> )	Geri Kazanım (%)
1	5,00	4,99	99,95
2	10,00	9,78	97,80

### 3.1.3.3. Hidrokinon Tayini

Hidrokinonun amperometrik I-t yöntemi ile tayini için; metilen klorür ortamında P3MT kaplı Pt disk elektrot kullanıldı. P3MT filmi üzerinden hidrokinon tayini için uygulanan 0.40, 0.45, 0.50, 0.55 gerilim değerlerinde amperometrik I-t eğrileri (Şekil 3.32a) NaHSO<sub>4</sub> / Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde (pH 2.0) kaydedildi ve maksimum akımların elde edildiği gerilim 0.50 V olarak belirlendi. Şekil 3.152a'da 0.50 V'da,  $9.77 \times 10^{-4}$  hidrokinon ilavesinden sonra akım artışı başladı, ancak 105.0 mM'dan sonra akım değerleri yeniden düştü. 0.40 - 0.55 V aralıklarında amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin hidrokinon derişimine karşı grafikleri Şekil 3.32b'de verilmiştir. Şekil 3.32c'de P3MT ile modifiye edilmiş elektrot ve kaplanmamış Pt elektrot üzerinden hidrokinon tayini için doğrusal aralıkta elde edilen kalibrasyon grafiklerinden; tayin sınırı (LOQ), gözlenebilme sınırı (LOD), doğrusal çalışma aralığı, doğrunun denklemi, regresyon katsayısı ( $R^2$ ) değerleri tablo 3.7'de gösterilmiştir.

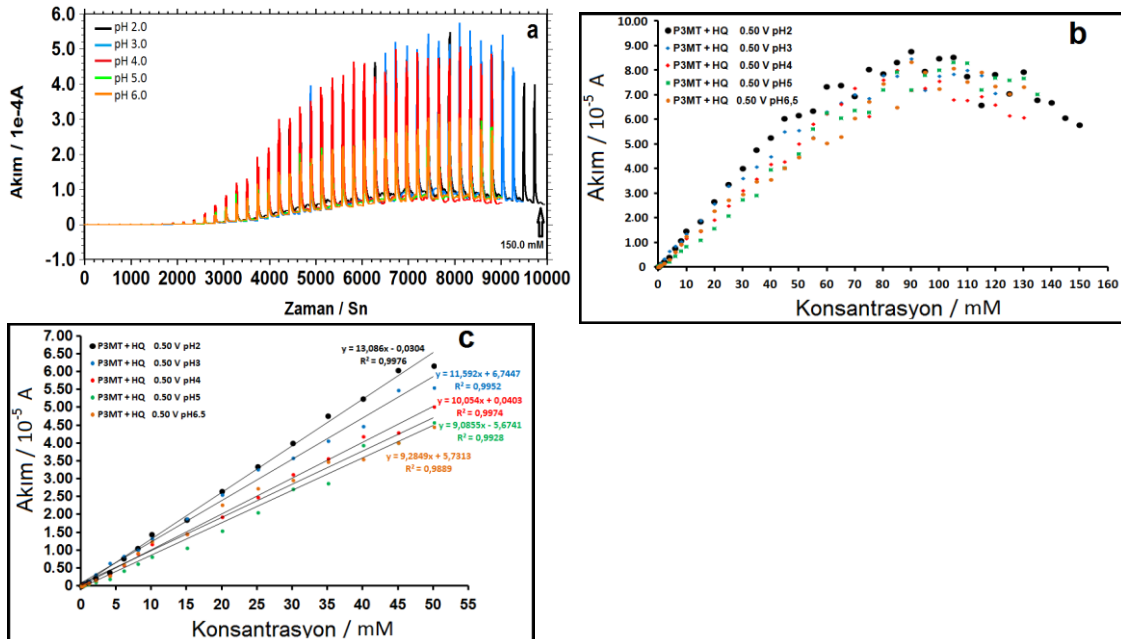


Şekil 3.32. Metilen klorür ortamında hazırlanmış P3MT filmi üzerinden  $9.77 \times 10^{-4}$  mM – 150.0 mM aralığında hidrokinon içeren çözeltiden 0.40-0.55 V'da a) elde edilen amperometrik I-t eğrileri b) amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin hidrokinon derişimine göre değişimi c) doğrusal çalışma aralıklarında oluşturulan kalibrasyon grafikleri (vs DKE).

**Tablo 3.7.** Metilen klorür ortamında hazırlanan P3MT filmi üzerinden hidrokinon tayini için analitik veriler.

Uygulanan Potansiyel (V)	Elektrot	Gözlenebilme Sınırı (LOD), mM	Tayin Sınırı (LOQ), mM	Doğrusal Çalışma Aralığı (mM)	Doğrunun Denklemi	R <sup>2</sup>
0,40	P3MT	$7,0 \times 10^{-3}$	$2,34 \times 10^{-2}$	$2,34 \times 10^{-5} - 50,0$	$y = 0,543x - 0,0473$	0,9864
0,45	P3MT	$1,29 \times 10^{-4}$	$4,31 \times 10^{-4}$	$4,31 \times 10^{-4} - 50,0$	$y = 0,0677x + 0,0069$	0,9959
	Pt	$1,31 \times 10^{-4}$	$4,40 \times 10^{-4}$	$4,38 \times 10^{-5} - 25$	$y = 0,0209x + 0,0022$	0,9976
0,50	P3MT	$1,32 \times 10^{-5}$	$4,41 \times 10^{-5}$	$4,41 \times 10^{-5} - 50,0$	$y = 0,1309x - 0,003$	0,9976
	Pt	$1,19 \times 10^{-4}$	$3,98 \times 10^{-4}$	$3,98 \times 10^{-4} - 50,0$	$y = 0,045x - 0,0082$	0,9950
0,55	P3MT	$2,56 \times 10^{-7}$	$8,53 \times 10^{-7}$	$8,53 \times 10^{-7} - 50,0$	$y = 0,0609x - 0,0282$	0,9957

Optimum gerilimde (0.50 V)'da hidrokinonun amperometrik I-t yöntemi ile tayini için P3MT filmi üzerinden farklı NaHSO<sub>4</sub> / Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözelti ortamlarında (pH 2.0-6.5) amperometrik I-t eğrileri Şekil 3.33a'da, amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen hidrokinon derişimine göre akım değerleri şekil 3.33b'de ve doğrusal çalışma aralıkları da şekil 3.33c'de verilmiştir.



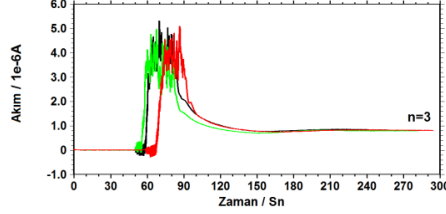
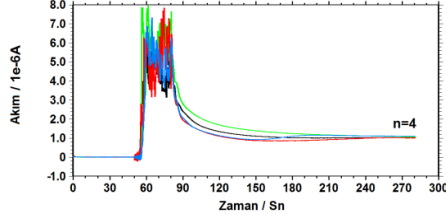
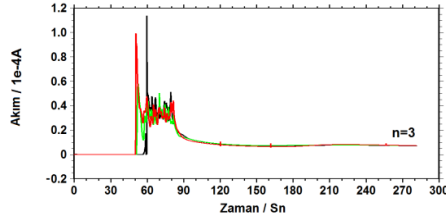
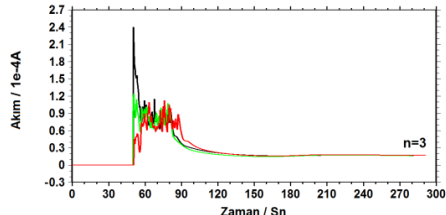
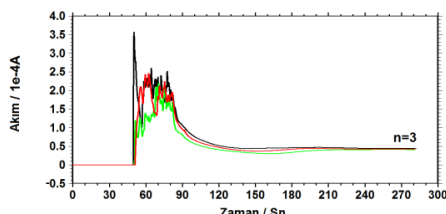
**Şekil 3.33.** Metilen klorür ortamında hazırlanmış P3MT filmi üzerinden NaHSO<sub>4</sub> / Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözelti ortamlarında (pH 2.0-6.5)  $9.77 \times 10^{-4}$  mM – 150.0 mM aralığında hidrokinon içeren çözeltilerden 0.50 V'da a) elde edilen amperometrik I-t eğrileri b) pH 2.0 -6.5 ortamlarında amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin hidrokinon derişimine göre değişimi c) doğrusal çalışma aralıklarında oluşturulan kalibrasyon grafikleri (vs DKE)

Metilen klorür ortamında elektrokimyasal olarak sentezlenmiş P3MT filmi üzerinden hidrokinon tayini için kaydedilen amperometrik I-t eğrilerinden okunan akım değerlerinin tekrarlanabilirliği her bir ölçüm için farklı filmler kullanılarak test edildi. P3MT filmi pH 2.0 tampon çözeltisinde kararlı hale ulaşması için yaklaşık 1600 saniye 0.50 V da elektroliz yapıldıktan sonra 0.50, 1.00, 5.00, 10.00 mM ve 20.00 mM aralıklarında her derişimi için en az üç farklı film kullanılarak 200 s sonunda kararlı hal akım değerleri alındı. Her bir hidrokinon derişimi için elde edilen amperometrik I-t eğrileri, akım değerlerinin standart sapmaları ve % bağıl standart sapmaları tablo 3.8'de verildi. P3MT filmi üzerinden hidrokinon tayini için kesinliğin değerlendirilmesi amacıyla yukarıda elde edilen akım değerleri kullanılarak birleşik standart sapma değeri  $S_{\text{birleşik}}$ : 0.4431  $\mu\text{A}$  olarak bulundu.

Rize merkez Gündoğdu Belediyesi sınırları içerisindeki Güneysu nehir suyu, optimum çalışma pH (2.0) değerine HCl asit ilavesi ile ayarlandı. pH'sı 2.0'a düşürülen nehir suyuna hidrokinon ilave edilerek suni olarak kirletildi. P3MT filmi pH 2.0 tampon çözeltisinde kararlı hale ulaşması için yaklaşık 1600 saniye 0.50 V da elektroliz yapıldıktan sonra, hidrokinon içeren nehir suyundan 5.00 mM ve 10.0 mM hidrokinon için en az üç farklı film kullanılarak 200 s sonunda kararlı hal akım değerleri okundu. Okunan akım değerlerinin ortalaması tablo 3.8'deki 5.00 ve 10.0 mM standart hidrokinon için okunan akım değerleri ile karşılaştırılarak % geri kazanım değeri hesaplandı (tablo 3.9). Hesaplanan geri kazanım değerleri (%101.45 ve %98.87) incelendiğinde; çevre kirliliği için önemli bir bileşik olarak bilinen hidrokinonun, metilen klorür ortamında hazırlanan P3MT modifiye elektrot ile nehir suyundaki tayininde, nehir suyunun girişim etkisinin çok az olduğu söylenebilir.



**Tablo 3.8.** P3MT modifiye elektrot üzerinden HQ için tekrarlanabilirlik deneylerinde elde edilen sonuçların güvenilirliği açısından değerlendirilmesi.

$C_{HQ/mM}$	Amperometrik I-t Eğrisi	$I / \mu A$	$S / \mu A$	% BSS	$\bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}} / \mu A$ *,**
0,50		0,804 0,796 0,802	0,0042	0,519	0,801±1,10
1,00		1,022 1,054 1,011 1,059	0,0236	2,278	1,036±0,704
5,00		7,003 7,336 7,244	0,1719	0,390	7,194±1,10
10,00		16,33 16,01 16,77	0,3722	2,272	16,376±1,10
20,00		43,85 40,71 42,70	1,5886	3,745	42,420±1,10

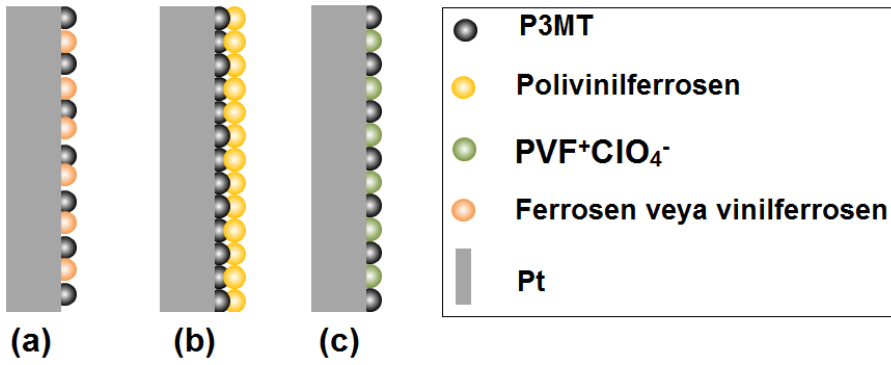
\*% 95 güven seviyesinde hesaplanmıştır. \*\*Güven aralığı hesaplanırken birleşik standart sapma kullanılmıştır.

**Tablo 3.9.** P3MT modifiye elektrot üzerinden HQ için Rize İli Güneysu Nehir Suyunda hidrokinon Tayini

Örnekler	Eklene (C <sub>HQ/mM</sub> )	Bulunan (C <sub>HQ/mM</sub> )	Geri Kazanım (%)
1	5,00	5,07	101,45
2	10,00	9,89	98,87

### 3.2. Ferrosen Türleri İçeren P3MT Kompozit Filmlerin Sentezi ve Karakterizasyonu

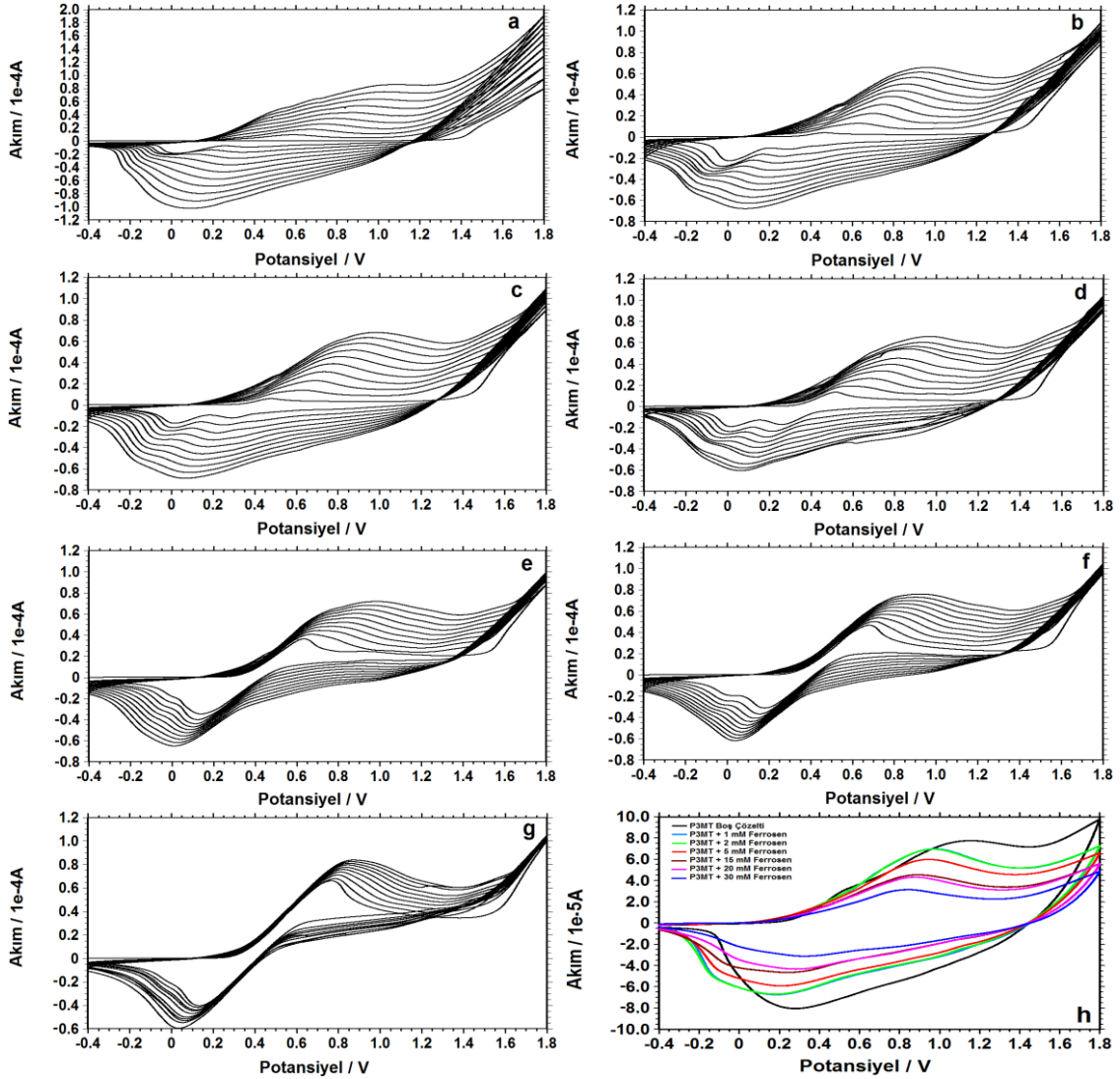
İletken bir polimer bir film olan P3MT ile katalitik özellikleri bilinen ferrosen, vinilferrosen ve polivinilferrosen(PVF) içeren kompozit filmlerin sentezi gerçekleştirildi. Metilen klorür ortamında ferrosen (şekil 3.34a), vinilferrosen (Şekil 3.34a), P3MT kaplı modifiye elektrot yüzeyine daldırma kurutma (Şekil 3.34b), damlatma buharlaştırma (Şekil 3.34b) yöntemi ile PVF kaplanması ve polivinilferrosenyumperklorat ( $PVF^+ClO_4^-$ ) (Şekil 3.34c) içeren P3MT filmlerinin sentezi şekil 3.34’de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.34. a) ferrosen veya vinilferrosen b) polivinilferrosen içeren P3MT kompozit film ve c)  $PVF^+ClO_4^-$  -P3MT kompozit filmlerin şematik gösterimi

#### 3.2.1. Ferrosen – P3MT Kompozit Filmin Sentezi

0.10 M TBAP / 500 mM 3MT ve farklı miktarlarda ferrosen (1.00 – 30.0 mM) içeren metilen klorür çözeltisinde -0.40 V ile 1.80 V gerilim aralığında Pt disk elektrot yüzeyinde siyah renkli ferrosen içeren P3MT kompozit filmlerinin biriktirilmesine ait voltamogramlar(şekil 3.35 b-g) ve karşılaştırmak için 0.10 M TBAP / 500 mM 3MT içeren metilen klorür çözeltisinde -0.40 V ile 1.80 V gerilim aralığında Pt disk elektrot yüzeyinde P3MT filmine ait voltamogram (Şekil 3.35a) verilmiştir. Elde edilen kompozit filmlerin, 0.10 M TBAP içeren metilen klorür çözeltisinde (boş çözeltisi) - 0.40 V ile 1.80 V arasında voltamogramları alındı (Şekil 3.35h).

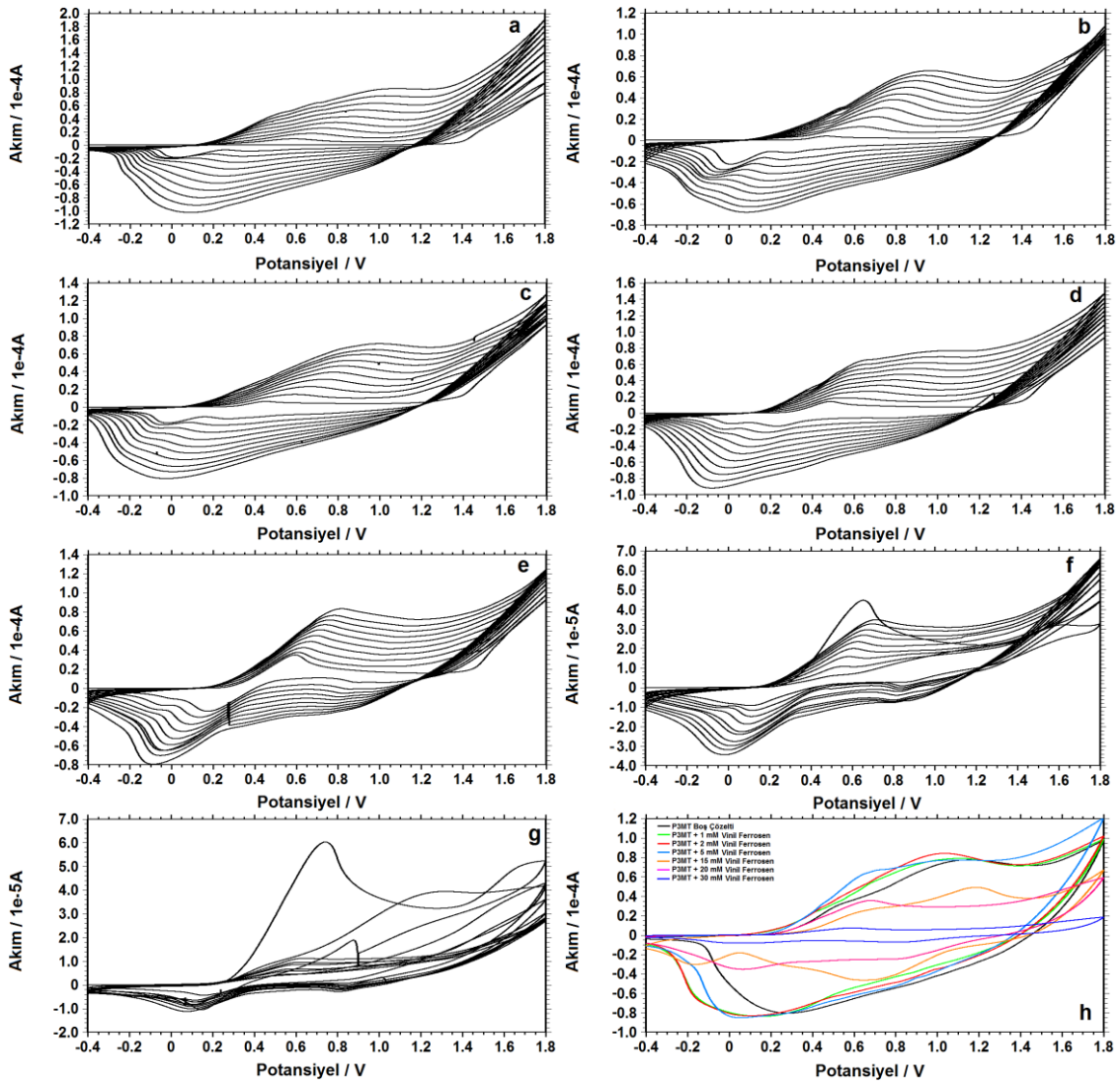


**Şekil 3.35.** Metilen klorür çözeltisinde -0.40 V ile 1.80 V gerilim aralığında Pt disk elektrot yüzeyinde a) 0.10 M TBAP / 500 mM 3MT ve farklı miktarlarda b) 1.00 mM c) 2.00 mM d) 5.00 mM e) 15.0 mM f) 20.0 mM g) 30.0 mM ferrosen içeren P3MT filmlerin biriktirilmesine (20 döngü) ait voltamogramlar h) elde edilen bu filmlerin boş çözelti voltamogramları (vs. Ag / AgCl,  $v=100 \text{ mV s}^{-1}$ ).

### 3.2.2. Vinilferrosen – P3MT Kompozit Filmlerin Sentezi

0.10 M TBAP / 500 mM 3MT ve farklı miktarlarda vinilferrosen (1.00 – 30.0 mM) içeren metilen klorür çözeltisinde -0.40 V ile 1.80 V gerilim aralığında Pt disk elektrot yüzeyinde siyah renkli vinilferrosen içeren P3MT kompozit filmlerinin biriktirilmesine ait voltamogramlar (Şekil 3.36b-g) ve karşılaştırmak için 0.10 M TBAP / 500 mM 3MT içeren metilen klorür çözeltisinde -0.40 V ile 1.80 V gerilim aralığında Pt disk elektrot yüzeyinde P3MT filmine ait voltamogram (Şekil 3.36a) verilmiştir. Elde

edilen kompozit filmlerin, 0.10 M TBAP içeren metilen klorür çözeltisinde (boş çözeltisi) -0.40 V ile 1.80 V arasında voltamogramları alındı (Şekil 3.36h).

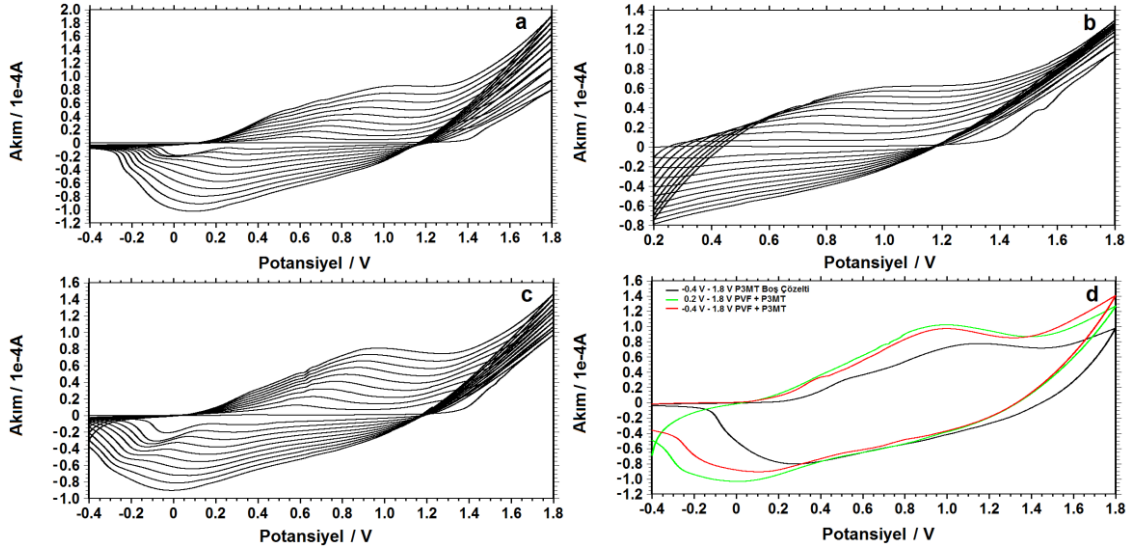


**Şekil 3.36.** Metilen klorür çözeltisinde -0.40 V ile 1.80 V gerilim aralığında Pt disk elektrot yüzeyinde a) 0.10 M TBAP / 500 mM 3MT ve farklı miktarlarda b) 1.00 mM c) 2.00 mM d) 5.00 mM e) 15.0 mM f) 20.0 mM g) 30.0 mM vinilferrosen içeren P3MT filmlerin biriktirilmesine (20 döngü) ait voltamogramlar h) elde edilen bu filmlerin boş çözelti voltamogramları (vs. Ag / AgCl,  $v=100 \text{ mV s}^{-1}$ ).

### 3.2.3. $\text{PVF}^+\text{ClO}_4^-$ – P3MT Kompozit Filmlerin Sentezi

0.10 M TBAP / 500 mM 3MT ve 1 mg/mL polivinilferrosenyumperklorat içeren metilen klorür çözeltisinde -0.40 V ile 1.80 V gerilim aralığında Pt disk elektrot yüzeyinde siyah renkli polivinil  $\text{PVF}^+\text{ClO}_4^-$  içeren P3MT kompozit filmlerinin biriktirilmesine ait voltamogramlar (Şekil 3.37b-c) ve karşılaştırmak için 0.10 M TBAP / 500 mM 3MT içeren metilen klorür çözeltisinde -0.40 V ile 1.80 V gerilim aralığında Pt

disk elektrot yüzeyinde P3MT filmine ait voltamogram (Şekil 3.37a) verilmiştir. Elde edilen kompozit filmlerin, 0.10 M TBAP içeren metilen klorür çözeltisinde (boş çözeltisi) -0.40 V ile 1.80 V arasında voltamogramları alındı (Şekil 3.37d).

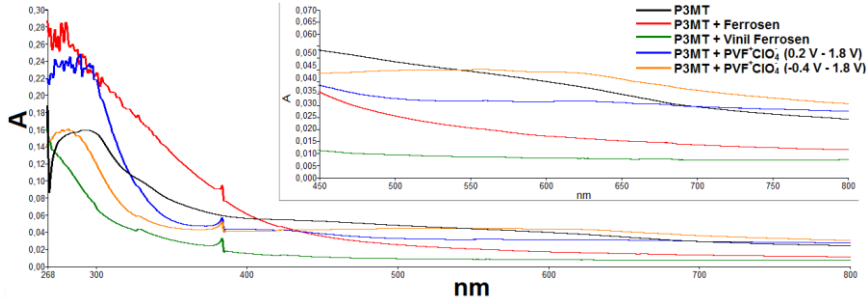


**Şekil 3.37.** 0.10 M TBAP / 500 mM 3MT içeren metilen klorür çözeltisinde Pt disk elektrot yüzeyinde a) -0.40 V ile 1.80 V gerilim aralığında P3MT ve 0.10 M TBAP / 500 mM 3MT / 1.0 mg /mL PVF içeren metilen çözeltisinde b) 0.20 V ile 1.80 V c) -0.40 V ile 1.80 V gerilim aralığında Pt disk elektrot yüzeyinde P3MT - PVF<sup>+</sup>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> filmlerin biriktirilmesine ait voltamogramlar (20 döngü) d) Biriktirilen filmlerin boş çözelti voltamogramları (vs. Ag / AgCl, v= 100 mV s<sup>-1</sup>).

### 3.2.4. Ferrosen, Vinilferrosen ve PVF<sup>+</sup>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> içeren P3MT filmlerinin Karakterizasyonu

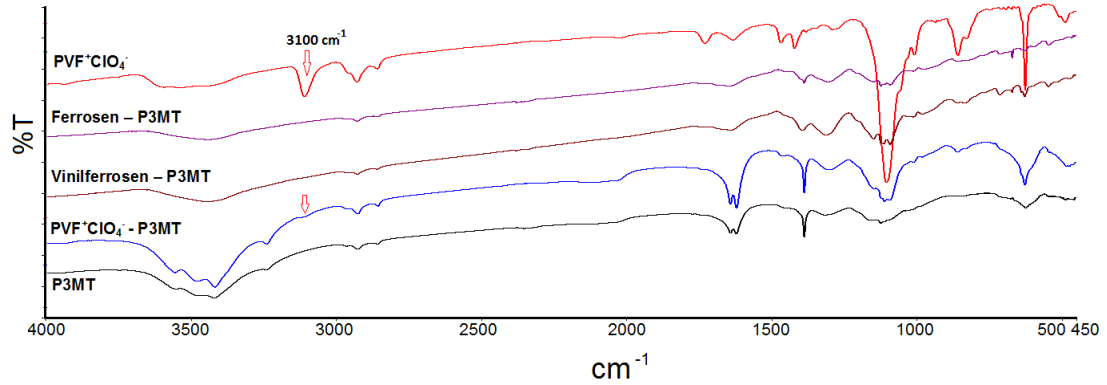
Hazırlanan bu kompozit filmlerinin gözeneklerinde bulunan ya da adsorplanan monomerleri, oligomerik türleri, çözünebilen düşük molekül ağırlıklı polimer ve elektroliti uzaklaştırmak için asetonitril veya metilen klorür çözeltisinde bekletildi, vakumda kurutuldu. 3.0 mL dimetil sülfoksit (DMSO)'te çözülerek UV-vis absorpsiyon spektrumları (Şekil 3.38). Pt levha elektrot yüzeyinden kazınan filmler KBr ile pellet yapılarak FT-IR spektrumları (Şekil 3.39), direkt Pt levha üzerinden eş zamanlı olarak SEM görüntüleri (Şekil 3.40-48) ve EDS spektrumları (Şekil 3.49) alınmıştır.

UV-vis absorpsiyon spektrumları incelendiğinde; metilen klorür ortamında hazırlanan kopolimer filmlerin spektrumları birbirine benzemekle birlikte.



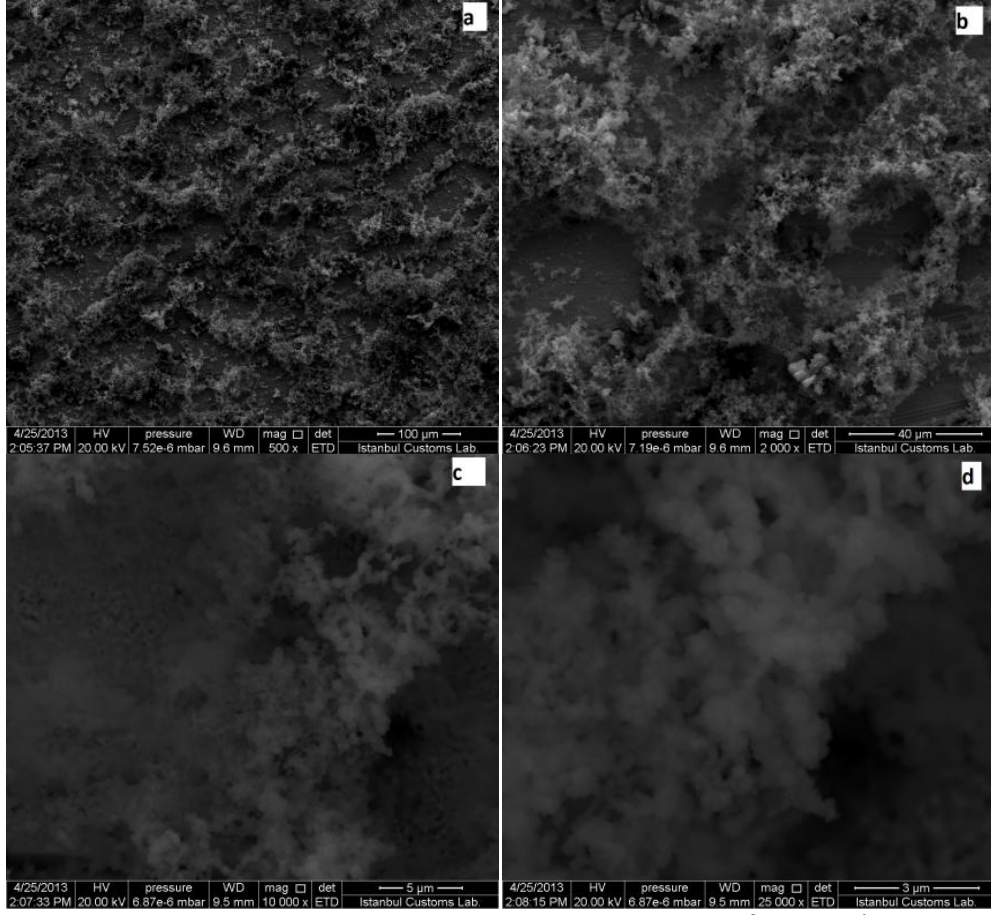
**Şekil 3.38.** Ferrosen, vinilferrosen ve  $PVF^+ClO_4^-$  içeren P3MT kompozit filmlerinin DMSO'daki çözeltilerinin UV-vis absorpsiyon spektrumları.

FT-IR spektrumları incelendiğinde; P3MT - ferrosen, P3MT - vinilferrosen, kompozit filmlerinin spektrumlarının birbirine benzediği, P3MT -  $PVF^+ClO_4^-$  kompozit filminin spektrumunda;  $PVF^+ClO_4^-$ 'a ait  $3100\text{ cm}^{-1}$ 'deki absorpsiyon pikinin kompozit filmin spektrumunda da gözlenmesi  $PVF^+ClO_4^-$  - P3MT kompozitinin Pt elektrot yüzeyinde oluşturulduğunun kanıtıdır(Kavanoz 2009).

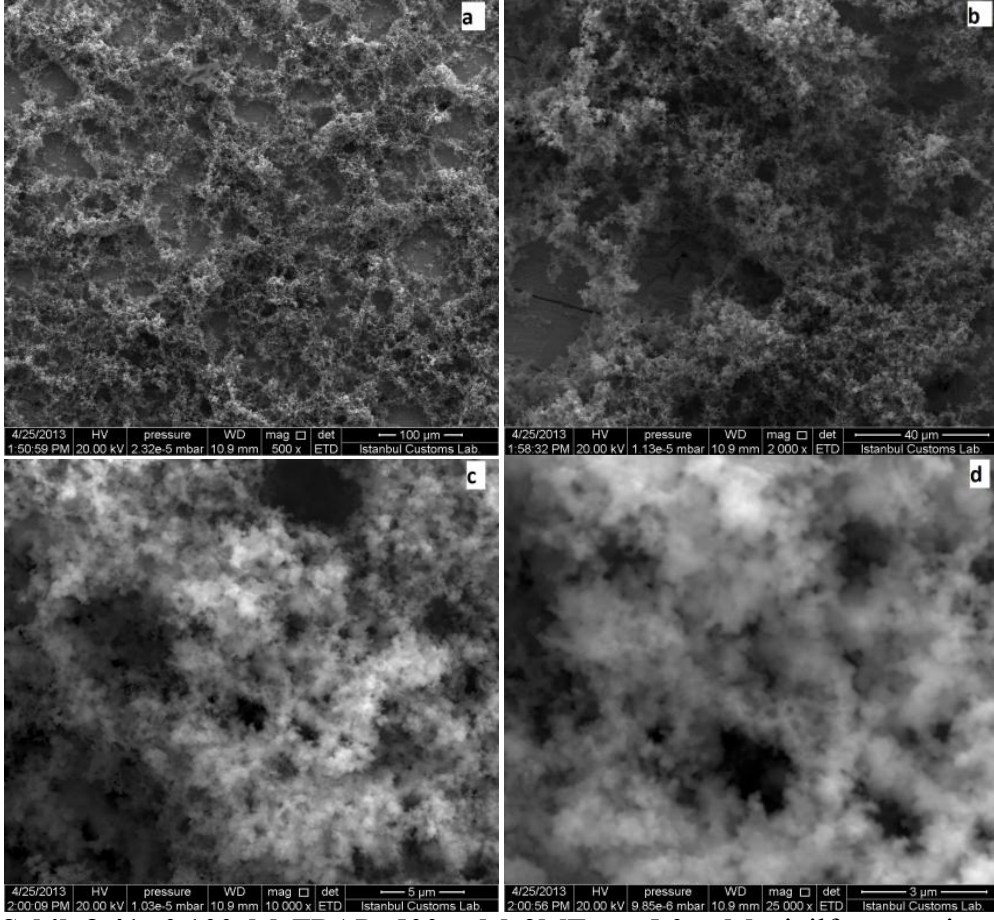


**Şekil 3.39.** Ferrosen, vinilferrosen ve  $PVF^+ClO_4^-$  içeren P3MT kompozit filmlerinin FT-IR spektrumları.

SEM görüntüleri incelendiğinde; Şekil 3.34a, b, c şematik olarak gösterilen farklı olarak hazırlanan P3MT - ferrosen, P3MT - vinilferrosen, P3MT - PVF ve P3MT -  $PVF^+ClO_4^-$  kompozit filmlerinin yüzey morfolojilerini ve  $PVF^+ClO_4^-$  - P3MT kompozit filminin fenol, katekol ve hidrokinon çözeltilerinde bekletilerek etkileşimlerini belirlemek amacıyla 500 - 25000 kat aralığında büyütülerek alınan SEM görüntüleri Şekil 3.40-48'de verilmiştir.

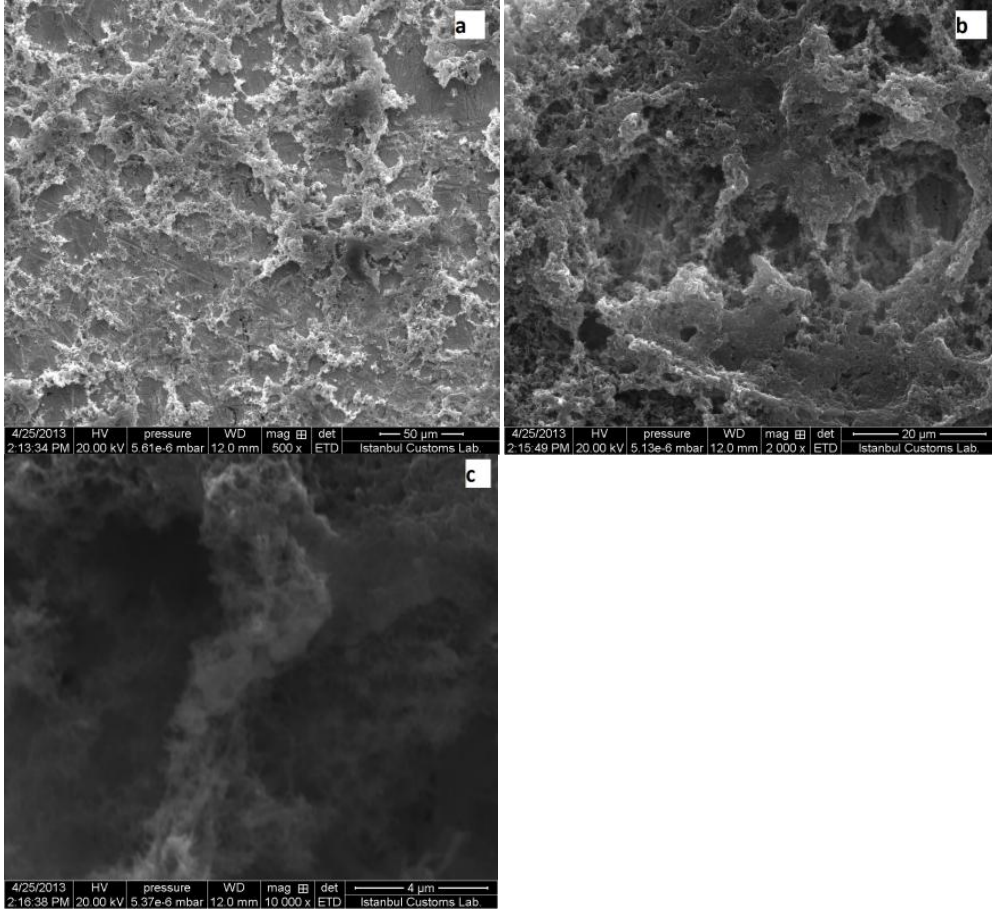


**Şekil 3.40.** 0.100 M TBAP, 500 mM 3MT ve 5.0 mM ferrosen içeren metilen klorür çözeltisinde potansiyodinamik yöntemle (-0.40 V ile 1.80 V) Pt levha elektrot yüzeyine kaplanmış ferrosen içeren P3MT kompozit filminin a) 500 b) 2000 c) 10000 d) 25000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri.

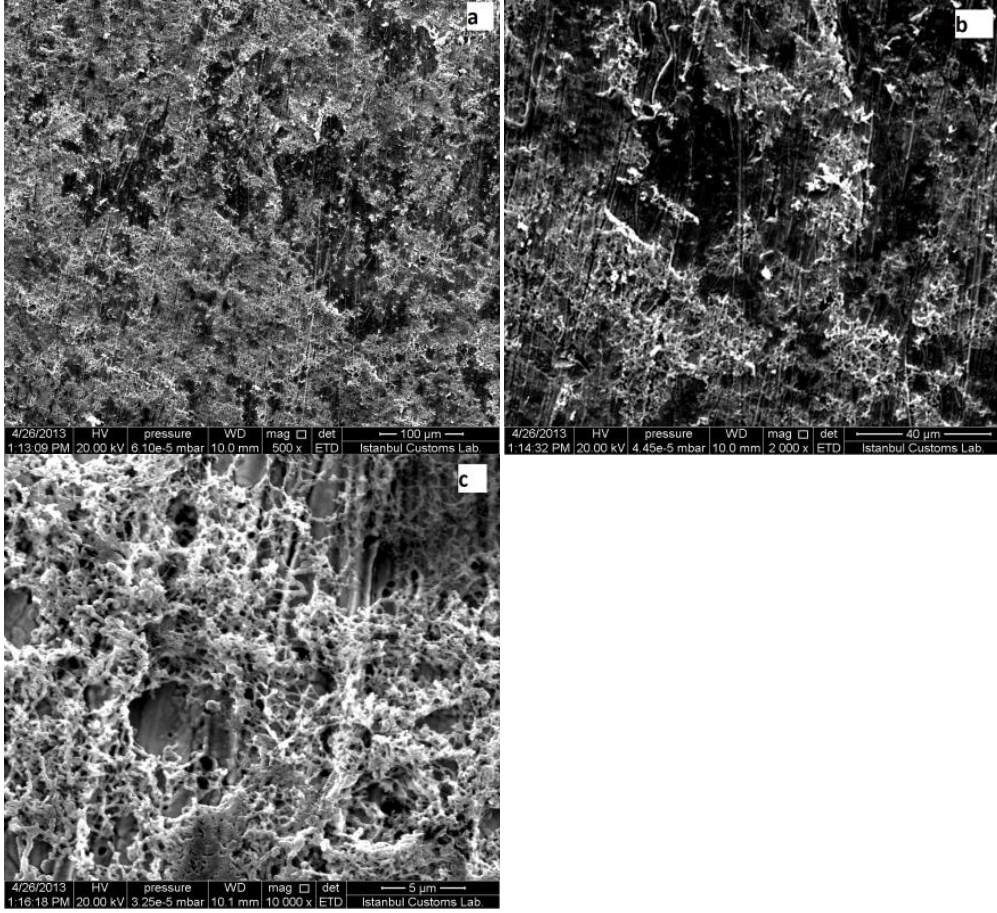


**Şekil 3.41.** 0.100 M TBAP, 500 mM 3MT ve 5.0 mM vinilferrosen içeren metilen klorür çözeltisinde potansiyodinamik yöntemle (-0.40 V ile 1.80 V) Pt levha elektrot yüzeyine kaplanmış vinilferrosen içeren P3MT kompozit filminin a) 500 b) 2000 c) 10000 d) 25000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri.

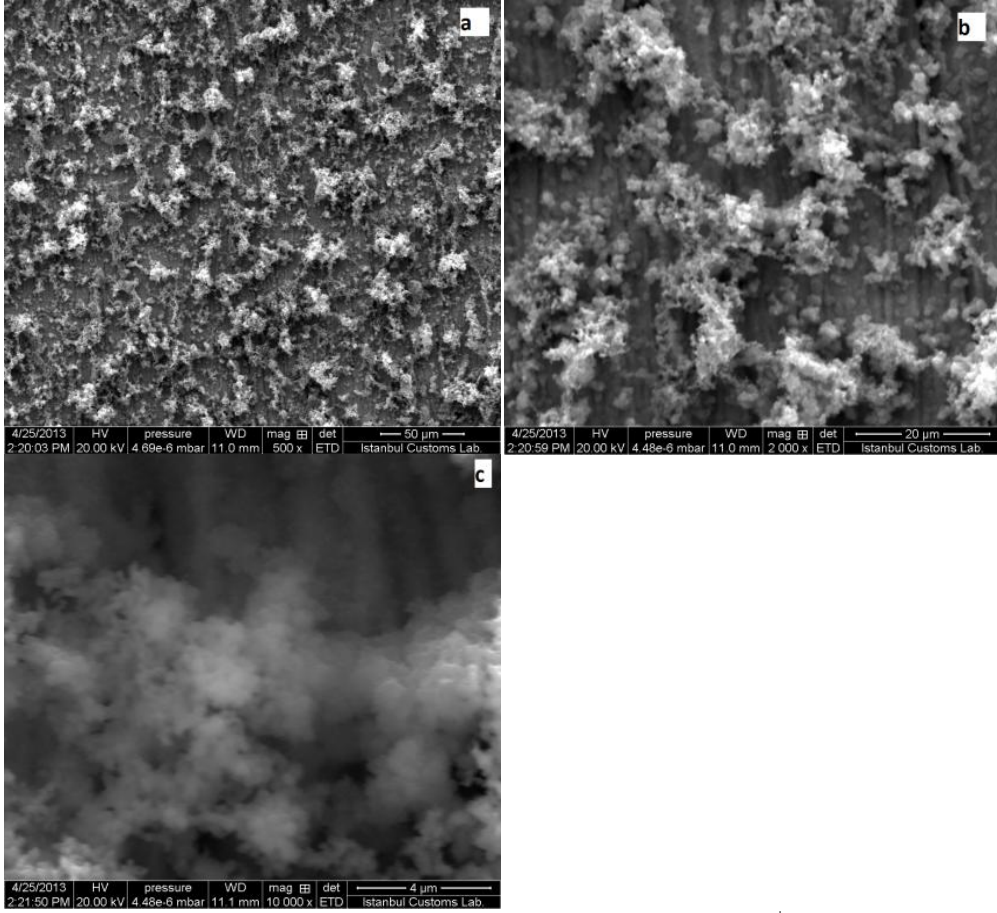




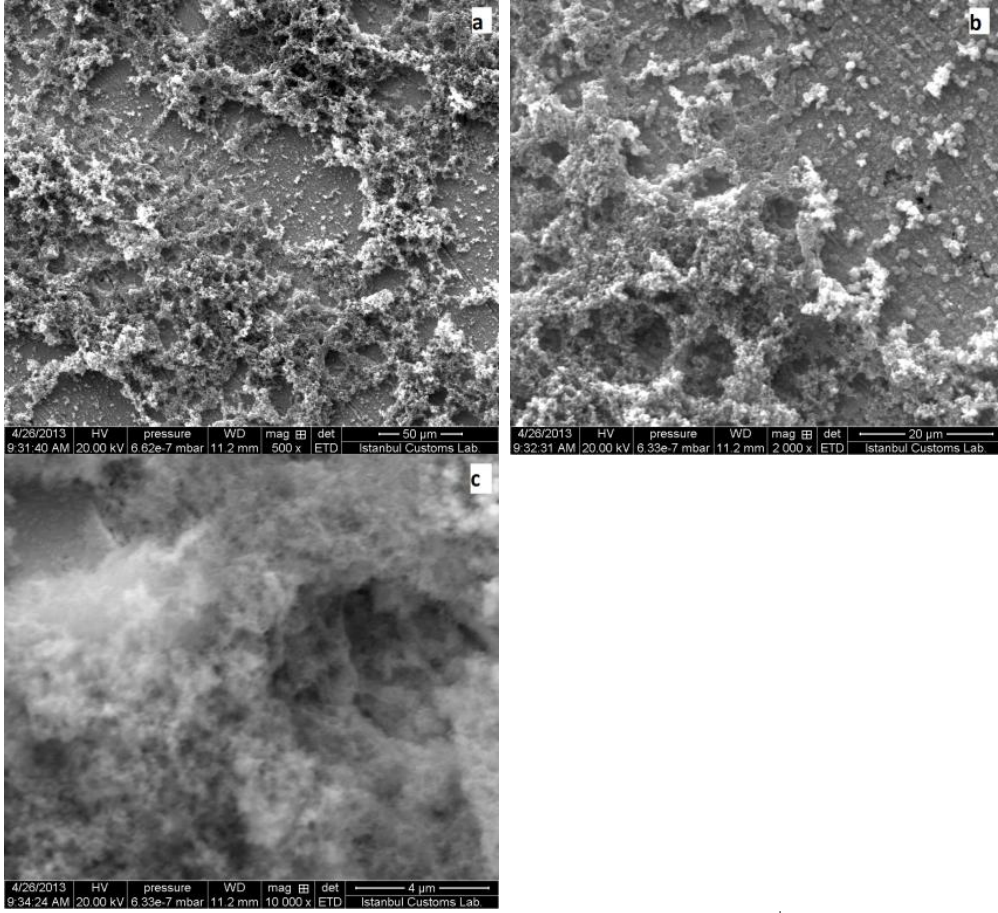
**Şekil 3.42.** Metilen klorür ortamında (1.0 mg/mL PVF) çözülerek hazırlanan PVF çözeltilisine daldırılan P3MT filmi üzerine daldırma kurutma yöntemi ile PVF kaplanmış filmin a) 500 b) 2000 c) 10000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri



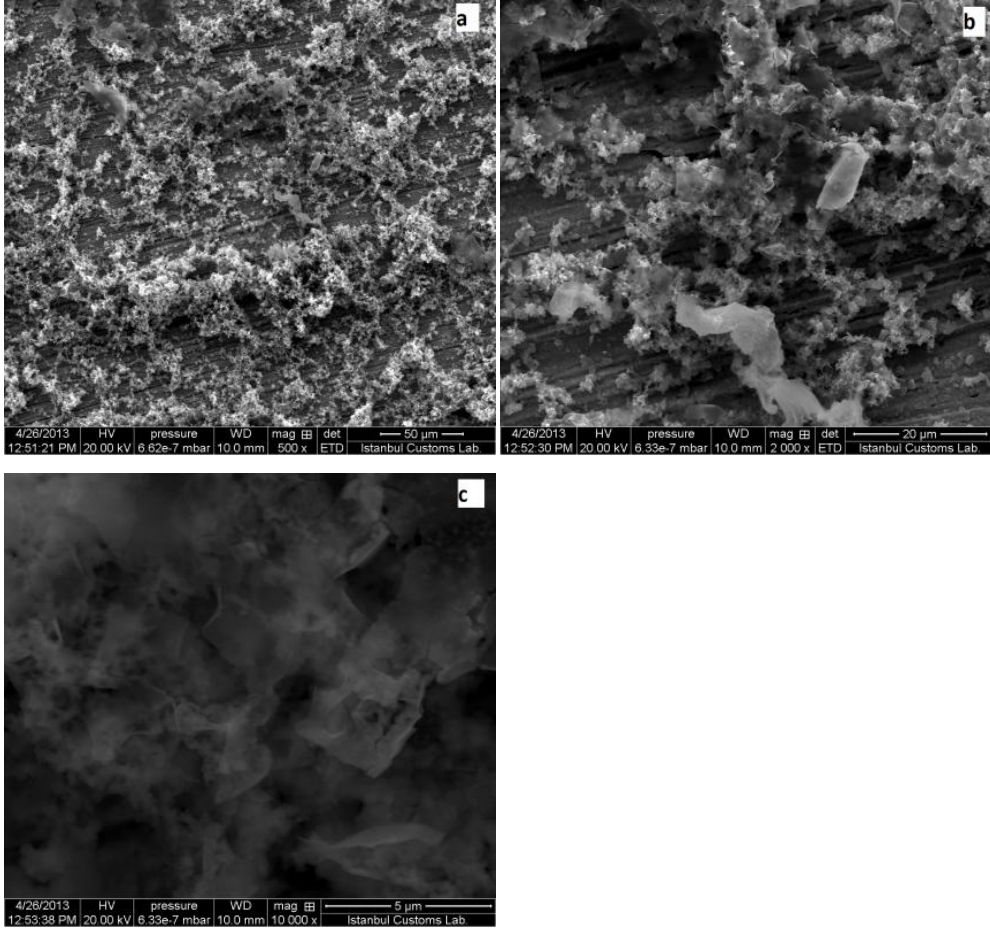
**Şekil 3.43.** Metilen klorür ortamında (1.0 mg/mL PVF) çözülerek hazırlanan PVF çözeltisi damlatılan P3MT filmi üzerine damlatma buharlaştırma yöntemi ile PVF kaplanmış filmin a) 500 b) 2000 c) 10000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri



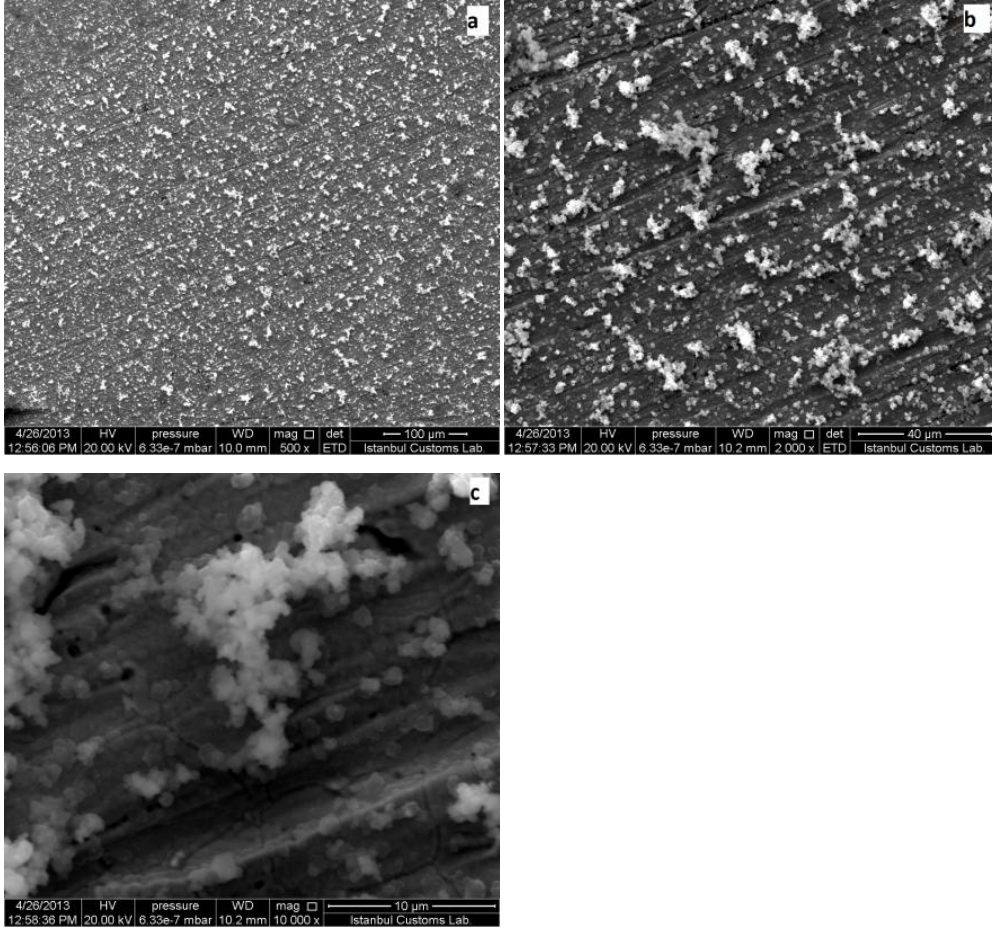
**Şekil 3.44.** 0.100 M TBAP, 500 mM 3MT ve 1 mg/mL  $PVF^+ClO_4^-$  içeren metilen klorür çözeltisinde potansiyodinamik yöntemle (0.20 V ile 1.80 V) gerilim aralığında Pt levha elektrot yüzeyine kaplanmış  $PVF^+ClO_4^-$  - P3MT kompozit filminin a) 500 b) 2000 c) 10000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri.



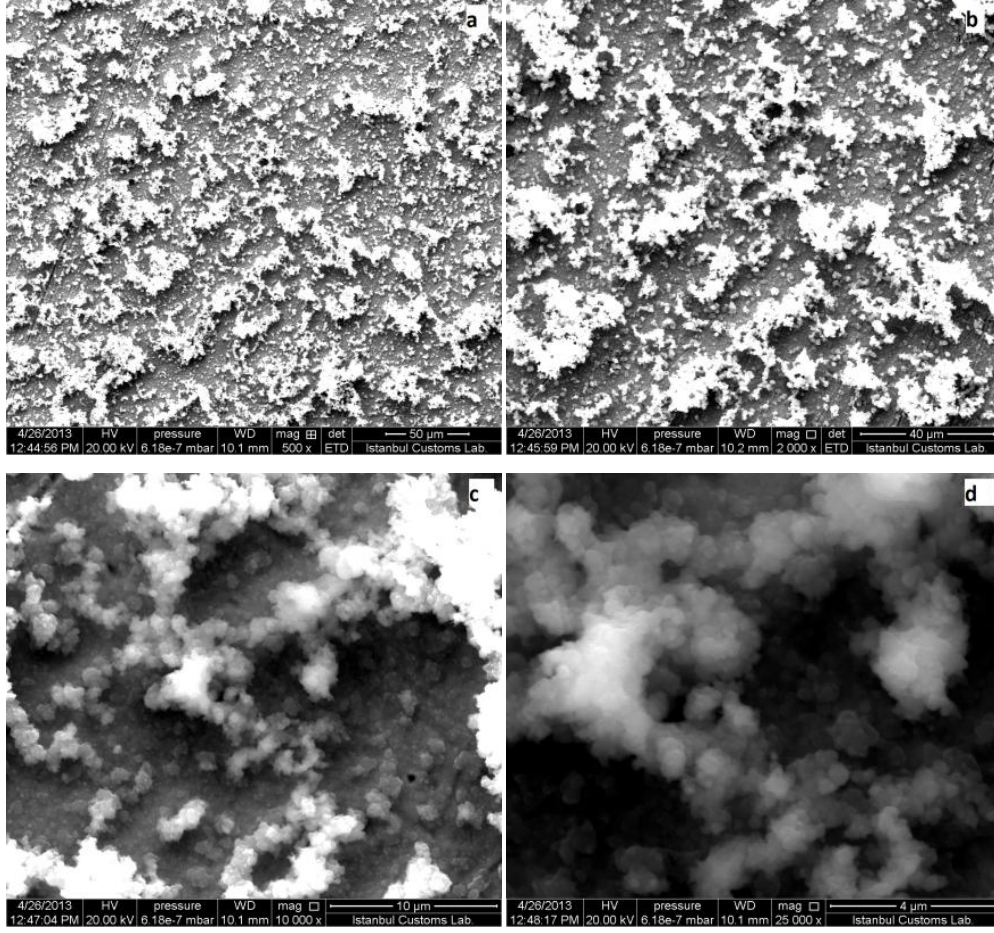
**Şekil 3.45.** 0.100 M TBAP, 500 mM 3MT ve 1 mg/mL  $PVF^+ClO_4^-$  içeren metilen klorür çözeltisinde potansiyodinamik yöntemle (-0.40 V ile 1.80 V) gerilim aralığında Pt levha elektrot yüzeyine kaplanmış  $PVF^+ClO_4^-$  - P3MT kompozit filminin a) 500 b) 2000 c) 10000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri.



**Şekil 3.46.** 0.100 M TBAP, 500 mM 3MT ve 1 mg/mL  $PVF^+ClO_4^-$  içeren metilen klorür çözeltisinde potansiyodinamik yöntemle (0.20 V ile 1.80 V) gerilim aralığında Pt levha elektrot yüzeyine kaplanmış P3MT -  $PVF^+ClO_4^-$  kompozit filminin 20.0 mM fenol içeren çözeltisinde 30 dk bekletilmiş filmin a) 500 b) 2000 c) 10000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri.

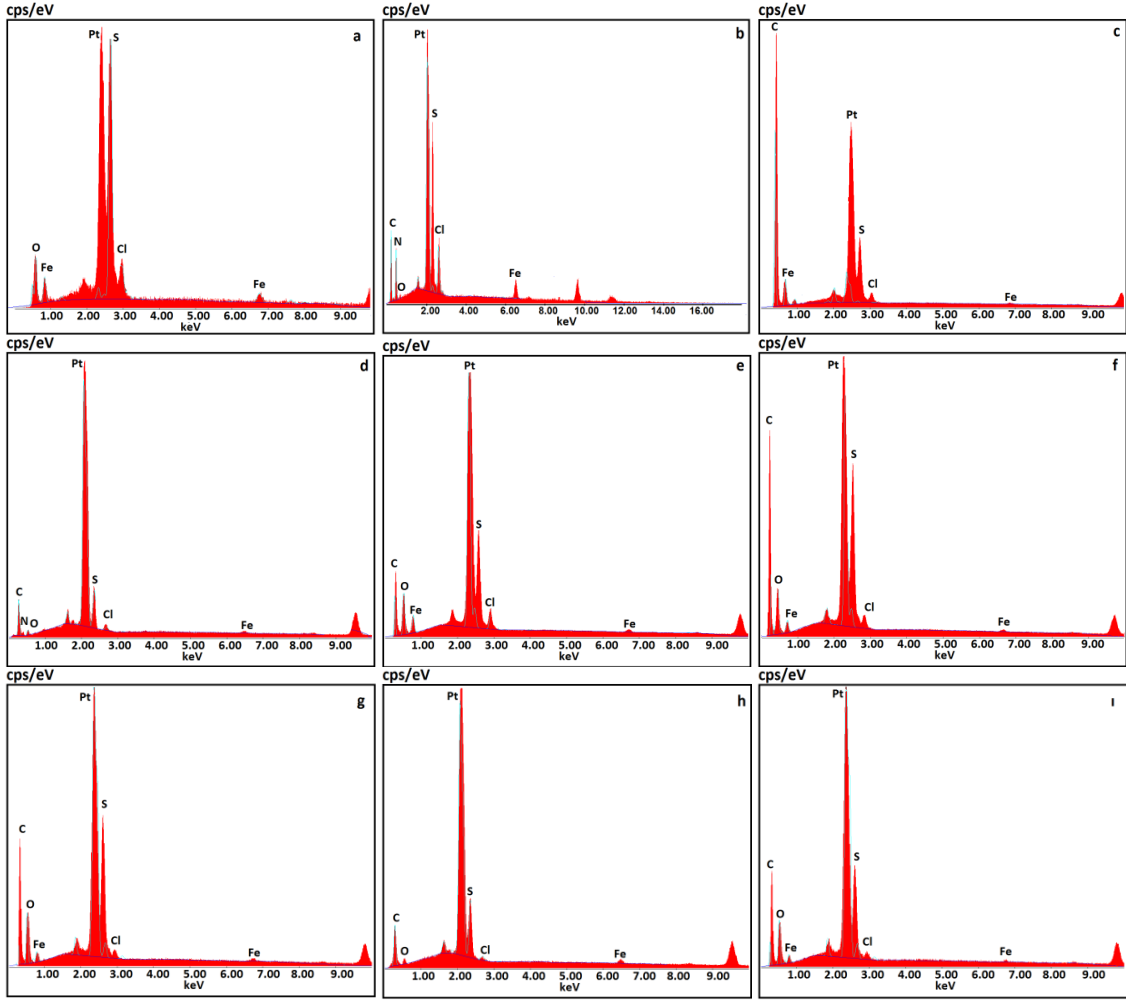


**Şekil 3.47.** 0.100 M TBAP, 500 mM 3MT ve 1 mg/mL  $PVF^+ClO_4^-$  içeren metilen klorür çözeltisinde potansiyodinamik yöntemle (0.20 V ile 1.80 V) gerilim aralığında Pt levha elektrot yüzeyine kaplanmış  $PVF^+ClO_4^-$  - P3MT kompozit filminin 20.0 mM katekol içeren çözeltisinde 30 dk bekletilmiş filmin a) 500 b) 2000 c) 10000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri.



**Şekil 3.48.** 0.100 M TBAP, 500 mM 3MT ve 1 mg/mL  $PVF^+ClO_4^-$  içeren metilen klorür çözeltisinde potansiyodinamik yöntemle (0.20 V ile 1.80 V) gerilim aralığında Pt levha elektrot yüzeyine kaplanmış  $PVF^+ClO_4^-$  - P3MT kompozit filminin 20.0 mM hidrokinon içeren çözeltisinde 30 dk bekletilmiş filmin a) 500 b) 2000 c) 10000 d) 25000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri

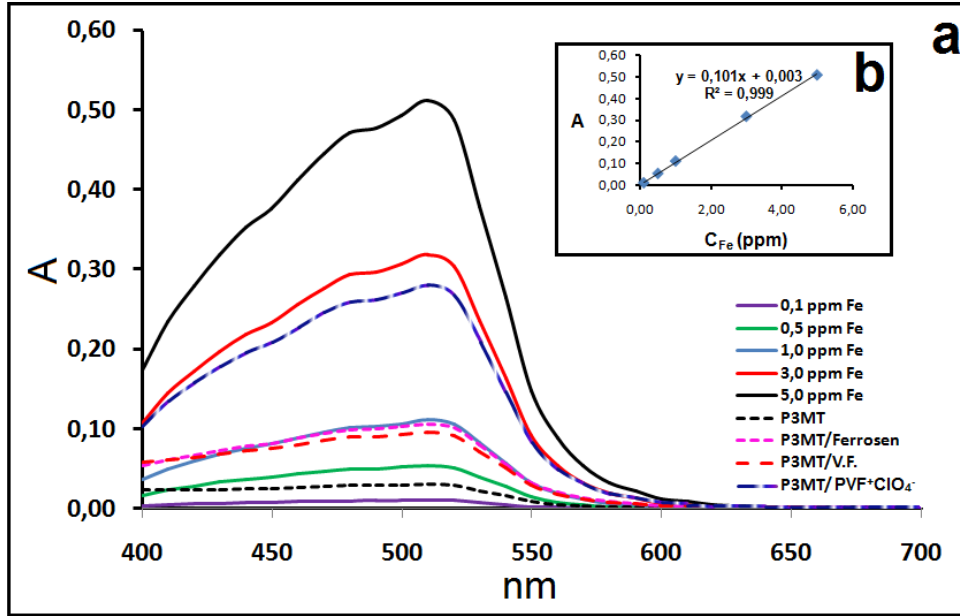
Bu filmlerinin SEM görüntüleri alındıktan sonra kimyasal kompozisyonunu belirlemek için EDS spektrumları da kaydedilmiştir (Şekil 3.49 a-ı). Bu spektrumda 0.277 keV da C, 0.392 keV da N, 0.523 keV da O, 2.465 keV da S, 2.622 keV da Cl, 0.600 ve 6.40 keV'larda Fe pikleri bulundu. Cl pikinin varlığı yapıda karşı anyon olarak  $ClO_4^-$  bulunduğunu göstermektedir.



**Şekil 3.49.** a) Şekil 3.40'daki b) Şekil 3.41'deki, c) Şekil 3.42e'deki, d) Şekil 3.43'deki, e) Şekil 3.44'deki f) Şekil 3.45'deki g) Şekil 3.46'daki h) Şekil 3.47'deki i) Şekil 3.48'deki kompozit filmlerin EDS spektrumları.

Ferrosen türleri içeren kompozit filmlerdeki demirin 1.10 Fenatrolin kompleksinin UV-vis yöntemi ile tayini incelendiğinde; yukarıda bölüm 2.3 de “UV-vis ve FT-IR spektrumları, AAS, SEM, EDS ölçümü için polimer örneklerin hazırlanması” konu başlığı altında karakterizasyon için çözeltilerin hazırlanması verilmişti. Standart  $Fe^{2+}$  çözeltilerinin 1.10 fenatrolin ile oluşturulan kompleksine ait spektrumlar ve 510 nm deki  $Fe^{2+}$  -1.10 fenatrolin kompleksine ait kalibrasyon grafiği (Şekil 3.50b), P3MT filminin nitrik asitte parçalanması ve gerekli reaktiflerin eklenmesi ile elde edilen boş çözeltinin, ferrosen türleri içeren kompozit filmlerin nitrik asitte parçalanması ile elde edilen  $Fe^{2+}$  çözeltilerinin 1.10 fenatrolin ile oluşturdukları komplekse ait spektrumların, standart çözeltilerdeki  $Fe^{2+}$ 'nin 1.10 fenatrolin komplekslerine ait spektrumların karşılaştırılması (Şekil 3.50a) gösterilmiştir.





Şekil 3.50. a) Standart  $Fe^{2+}$  çözeltilerinin, P3MT filminin, P3MT- ferrosen, P3MT – Vinilferrosen, P3MT /  $PVF^+ClO_4^-$  kompozit filmlerinin  $HNO_3$  de parçalanması ile elde edilen  $Fe^{2+}$ 'in 1.10 fenantrolin komplekslerinin UV-vis spektrumları b) 510 nm'deki standart  $Fe^{2+}$  çözeltilerinin kalibrasyon grafiği.

Ferrosen türleri içeren kompozit filmlerdeki demirin AAS yöntemi ile tayini incelendiğinde; Atomik Absorpsiyon Spektroskopi (AAS) ölçümleri için; P3MT, P3MT-ferrosen, P3MT – Vinilferrosen, P3MT /  $PVF^+ClO_4^-$  kompozit filmlerinin Pt levha üzerine biriktirildi. Biriktirilen filmler analitik terazide tartıldı ve porselen kroze konuldu. Yukarıda bölüm 3.3 de “UV-Vis ve FT-IR spektrumları, AAS, SEM, EDS ölçümü için polimer örneklerin hazırlanması” konu başlığı altında anlatılan yöntemle çözeltileri hazırlandı. Standart Fe çözeltileri kullanılarak kalibrasyon grafiği oluşturuldu (Şekil 3.98) ve filmlerin demir içerikleri AAS yardımıyla belirlendi (Tablo 3.10)

**Tablo 3.10.** Ferrosen türevleri içeren P3MT kompozitlerindeki demirin AAS yöntemi ile tayini

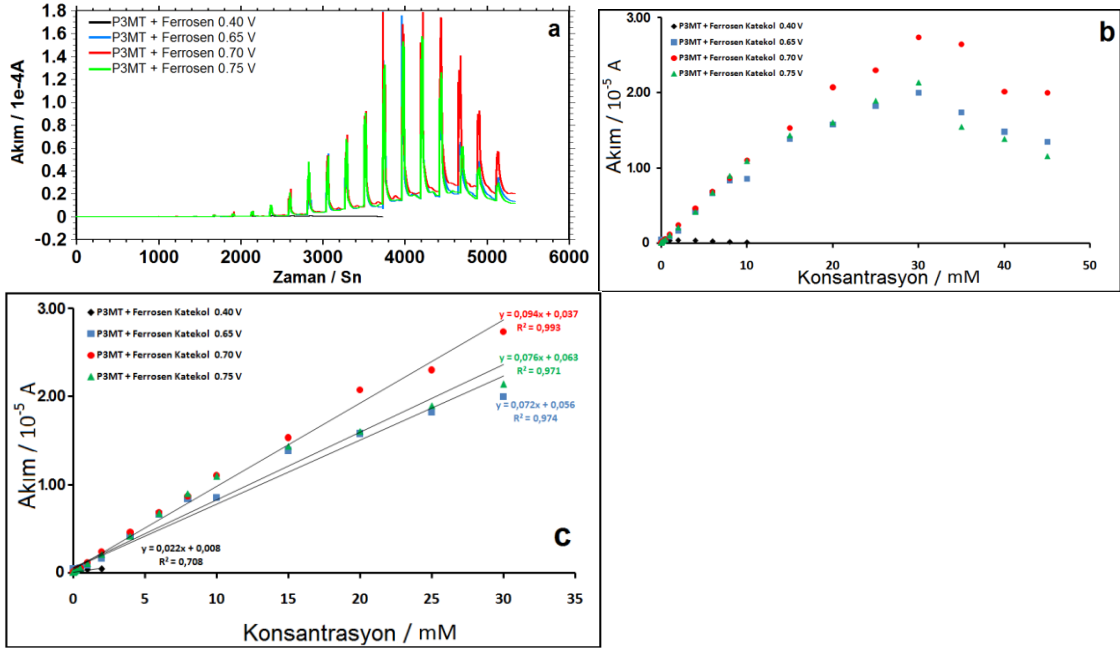
Numune	Bulunan $C_{Fe}$ (ppm)	Bulunan% Fe
P3MT	0,301	0.17
P3MT - Ferrosen	0,801	0.46
P3MT - Vinilferrosen	0,709	0.40
P3MT - $PVF^+ClO_4^-$	2,190	1.24

### **3.2.5. P3MT - Ferrosen, P3MT - Vinilferrosen ve P3MT - PVF<sup>+</sup>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> Kompozit Filmlerle Üzerinden Amperometrik I-t Yöntemi İle Fenolik Türlerin Tayini**

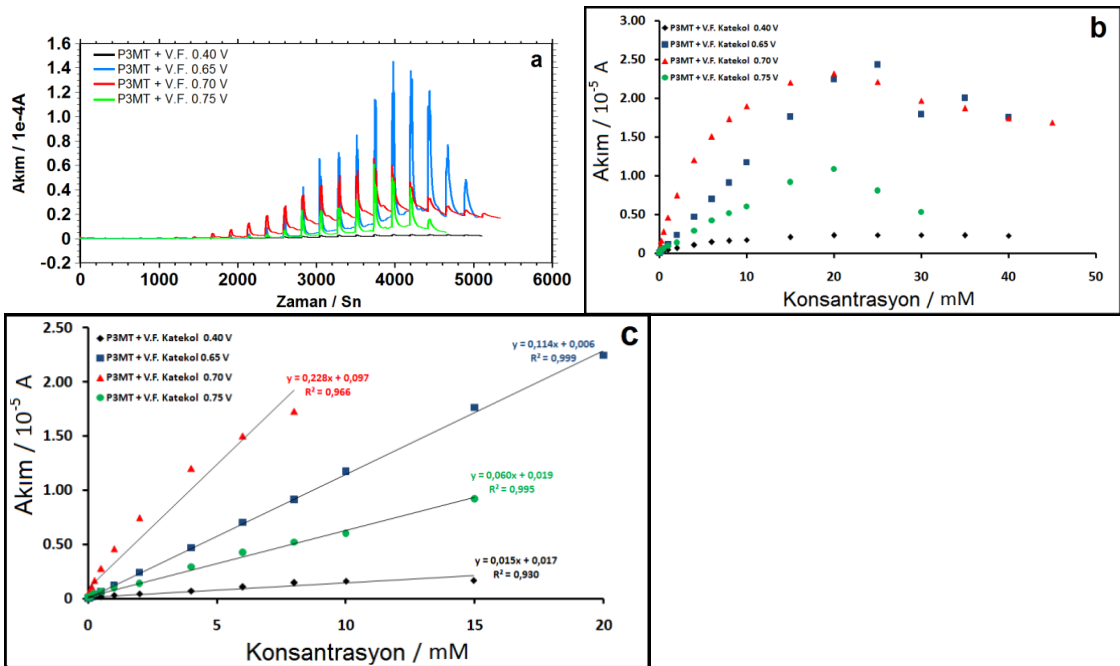
İletken bir polimer film olan P3MT ile katalitik özellikleri bilinen ferrosen, vinilferrosen ve PVF<sup>+</sup>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> içeren kompozit filmlerin sentezi gerçekleştirildi. P3MT - Ferrosen ve P3MT - Vinilferrosen kompozit filmleri -0.40 V ile 1.80 V gerilim aralığında 20 döngü olacak şekilde biriktirildi. P3MT/ PVF<sup>+</sup>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> kompozit filmi ise +0.2 V ile 1.80 V gerilim aralığında 20 döngü olacak şekilde biriktirildi. Bu sonuçlar doğrultusunda en uygun ferrosen konsantrasyonu 2.0 mM ve en uygun vinilferrosen konsantrasyonu 5.0 mM olarak belirlendi. PVF<sup>+</sup>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> konsantrasyonu ise 1.0 mg / mL PVF<sup>+</sup>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> olarak belirlendi. Elde edilen bu kompozit filmler kullanılarak; amperometrik I-t yöntemi ile fenol, katekol ve hidrokinon bileşiklerin tayini doygun kalomel elektroda (DKE) karşı gerçekleştirildi. Hazırlanan bu modifiye elektrodun elektroaktivitelerinin en iyi olduğu NaHSO<sub>4</sub> / Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde (pH 2.0) kararlı hale gelinceye kadar uygulanan farklı gerilimlerde yaklaşık 1200 saniye elektroliz yapıldı. Film kararlı hale ulaştıktan sonra NaHSO<sub>4</sub> / Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde (pH 2.0) çözülerek hazırlanan stok fenolik türleri içeren çözeltilerden 9.77x10<sup>-4</sup> mM olacak şekilde ilk ekleme gerçekleştirildi. Karıştırıcı ile bu bileşiklerin çözeltiliye homojen bir şekilde dağılması sağlandı. 30 saniye sonra karıştırıcı kapatıldı ve eklemenin başlangıç süresi temel alınarak 200. saniyenin sonundaki akım değeri kaydedildi. Fenolik türlerin derişimi artırılarak akım değerleri benzer şekilde ölçüldü ve bu değerler kullanılarak kalibrasyon grafikleri oluşturuldu.

#### **3.2.5.1. Katekol Tayini**

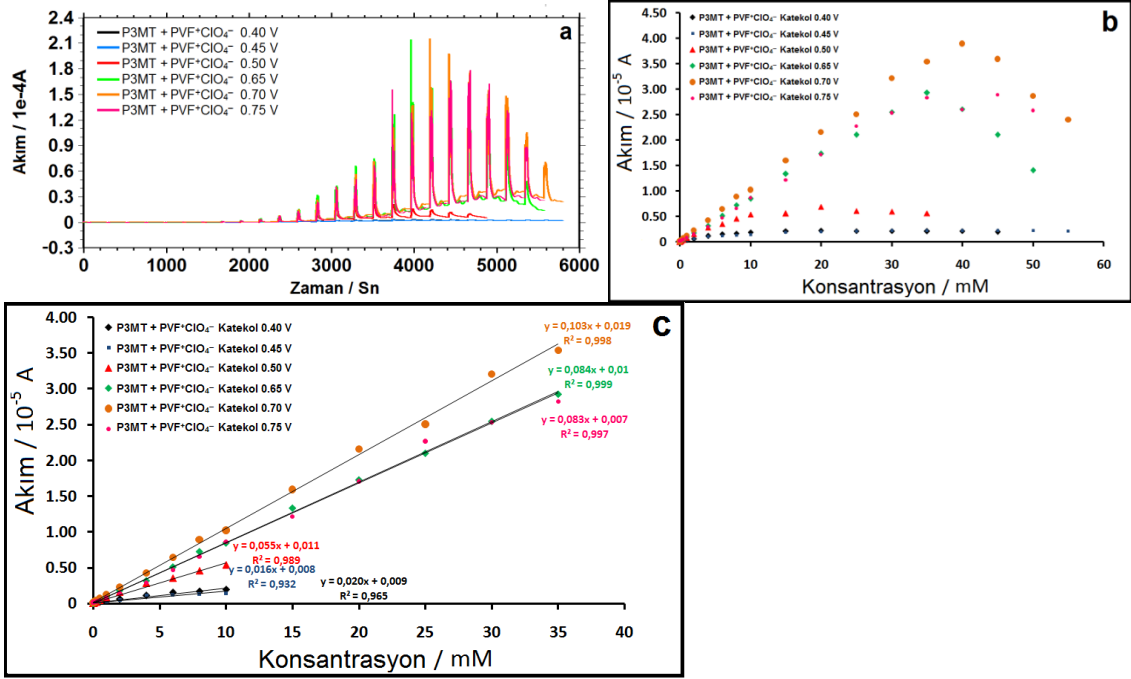
Amperometrik I-t yöntemi ile katekol tayini için; P3MT – ferrosen ve P3MT – vinilferrosen kompozitleri kullanılarak 0.40, 0.65, 0.70, 0.75 V ve P3MT - PVF<sup>+</sup>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> kompozit film üzerinden 0.40, 0.45, 0.50, 0.65, 0.70, 0.75 V gerilim değerlerinde 9.77x10<sup>-4</sup> mM derişimden başlayan katekol ilavesi ile elde edilen amperometrik I-t eğrileri sırası ile (Şekil 3.51-3a); amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin katekol derişimine karşı grafikleri (Şekil 3.51-3b); doğrusal çalışma aralıkları (Şekil 3.51-3c) gösterilmiştir.



Şekil 3.51. P3MT – ferrosen üzerinden a) elde edilen amperometrik I-t eğrileri b) Amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin katekol derişimine göre değişimi c) Doğrusal çalışma aralıklarında oluşturulan kalibrasyon grafikleri (vs DKE).

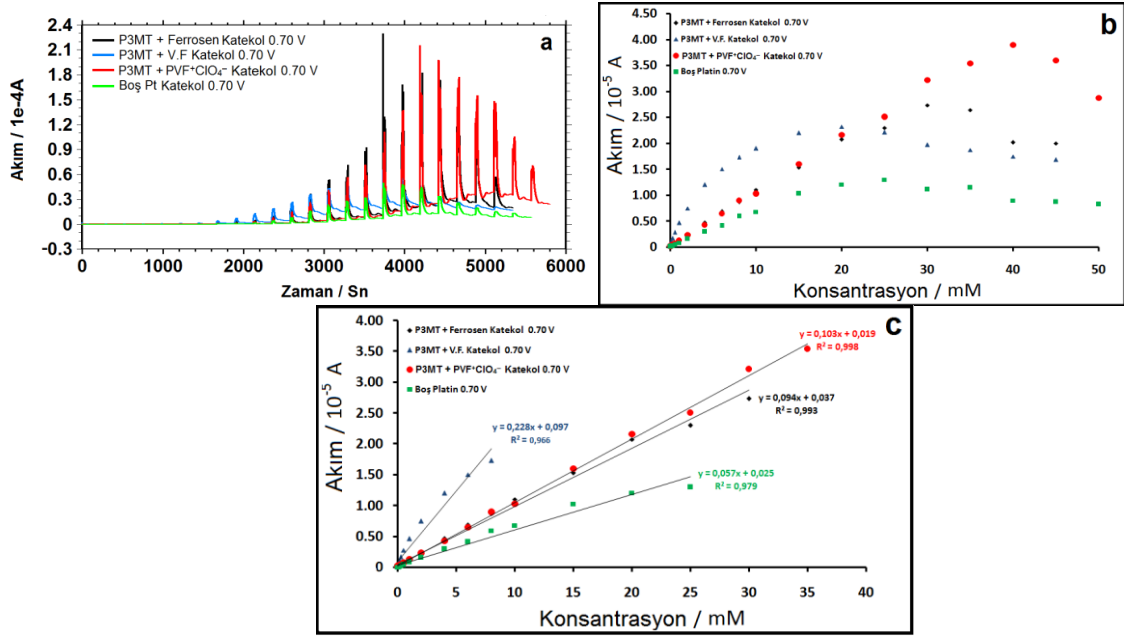


Şekil 3.52. P3MT – vinilferrosen üzerinden a) elde edilen amperometrik I-t eğrileri b) Amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin katekol derişimine göre değişimi c) Doğrusal çalışma aralıklarında oluşturulan kalibrasyon grafikleri (vs DKE).



**Şekil 3.53.** P3MT – PVF<sup>+</sup>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> üzerinden a) elde edilen amperometrik I-t eğrileri b) Amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin katekol derişimine göre değişimi c) Doğrusal çalışma aralıklarında oluşturulan kalibrasyon grafikleri (vs DKE).

0.70'Vda P3MT – ferrosen, P3MT –vinilferrosen ve P3MT - PVF<sup>+</sup>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> kompozit filmleri ile elde edilen sonuçlar boş Pt'le karşılaştırıldı ve a) amperometrik I-t eğrileri (Şekil 3.54a); amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin katekol derişimine karşı grafikleri (Şekil 3.54b); doğrusal çalışma aralıkları (Şekil 3.54c) gösterilmiştir. Doğrusal aralıkta elde edilen kalibrasyon grafiklerin; gözlenebilme sınırı (LOD), tayin sınırı (LOQ), doğrusal çalışma aralığı, doğrunun denklemi, regresyon katsayısı (R<sup>2</sup>) değerleri tablo 3.11 gösterilmiştir.



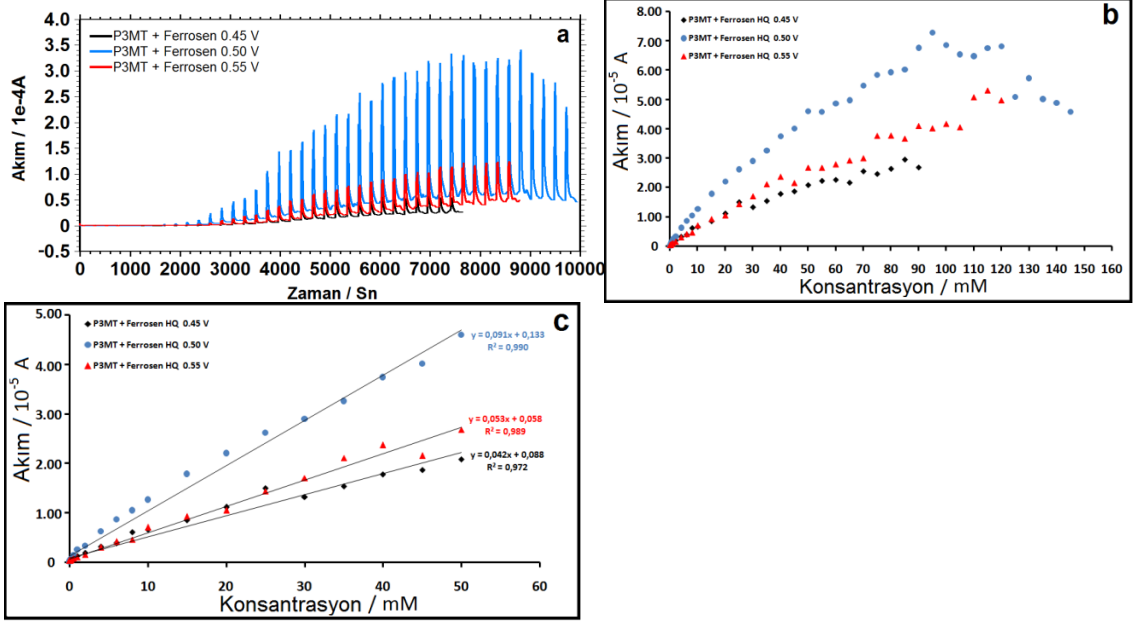
**Şekil 3.54.** P3MT – ferrosen, P3MT –vinilferrosen ve P3MT - PVF<sup>+</sup>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> kompozit filmleri üzerinden  $9.77 \times 10^{-4}$  mM başlayan katekol içeren çözeltilerden 0.70 V’da a) elde edilen amperometrik I-t eğrileri b) Amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin katekol derişimine göre değişimi c) Doğrusal çalışma aralıklarında oluşturulan kalibrasyon grafikleri (vs DKE).

**Tablo 3.11.** P3MT – ferrosen, P3MT –vinilferrosen ve P3MT - PVF<sup>+</sup>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> kompozit filmleri üzerinden katekol tayini için analitik veriler.

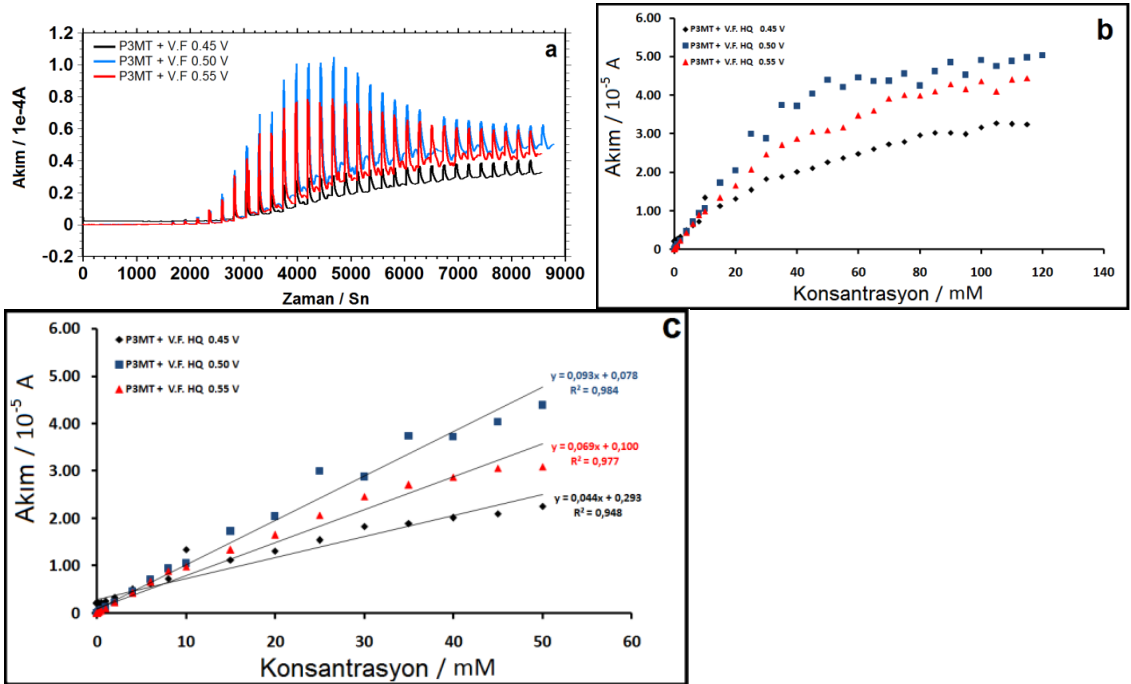
Uygulanan Potansiyel (V)	Elektrot	Gözlenebilir Sınırı (LOD) mM	Tayin Sınırı (LOQ), mM	Doğrusal Çalışma Aralığı (mM)	Doğrunun Denklemi	R <sup>2</sup>
0.70	P3MT - Ferrosen	$1.15 \times 10^{-4}$	$3.82 \times 10^{-4}$	$3.82 \times 10^{-4}$ –30.0	$y = 0,094x + 0,037$	0.993
	P3MT - PVF	$1.10 \times 10^{-4}$	$3.66 \times 10^{-4}$	$3.66 \times 10^{-4}$ –8.0	$y = 0,228x + 0,097$	0.966
	P3MT-PVF <sup>+</sup> ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	$1.06 \times 10^{-4}$	$3.53 \times 10^{-4}$	$3.53 \times 10^{-4}$ –35.0	$y = 0,103x + 0,019$	0.998
	Pt	$2.96 \times 10^{-4}$	$9.89 \times 10^{-4}$	$9.89 \times 10^{-4}$ –25.0	$y = 0.0578x + 0.026$	0.979

### 3.2.5.2. Hidrokinon Tayini

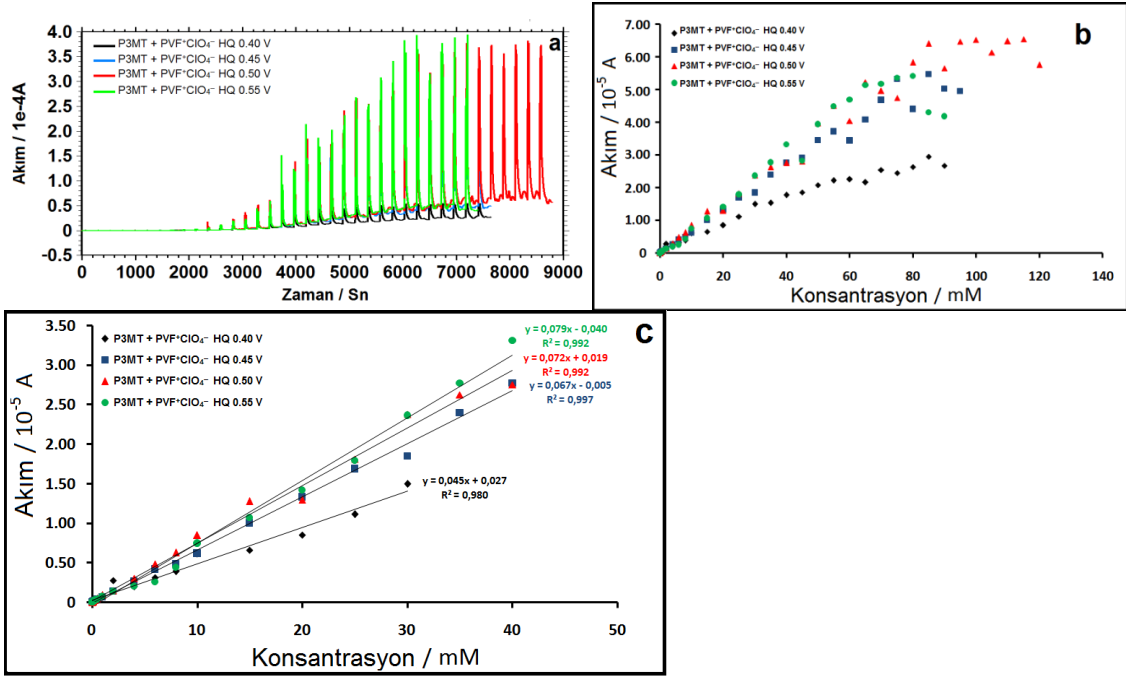
Amperometrik I-t yöntemi ile HQ tayini için; P3MT – ferrosen ve P3MT –vinilferrosen kompozitleri kullanılarak 0.45, 0.50, 0.55 V ve P3MT - PVF<sup>+</sup>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> kompozit film üzerinden 0.40, 0.45, 0.50, 0.55 V gerilim değerlerinde  $9.77 \times 10^{-4}$  mM derişimden başlayan HQ ilavesi ile elde edilen amperometrik I-t eğrileri sırası ile (Şekil 3.55-7a); amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin HQ derişimine karşı grafikleri (Şekil 3.55-7b); doğrusal çalışma aralıkları (Şekil 3.55-7c) gösterilmiştir.



**Şekil 3.55.** P3MT – ferrosen üzerinden a) elde edilen amperometrik I-t eğrileri b) Amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin HQ derişimine göre değişimi c) Doğrusal çalışma aralıklarında oluşturulan kalibrasyon grafikleri (vs DKE).

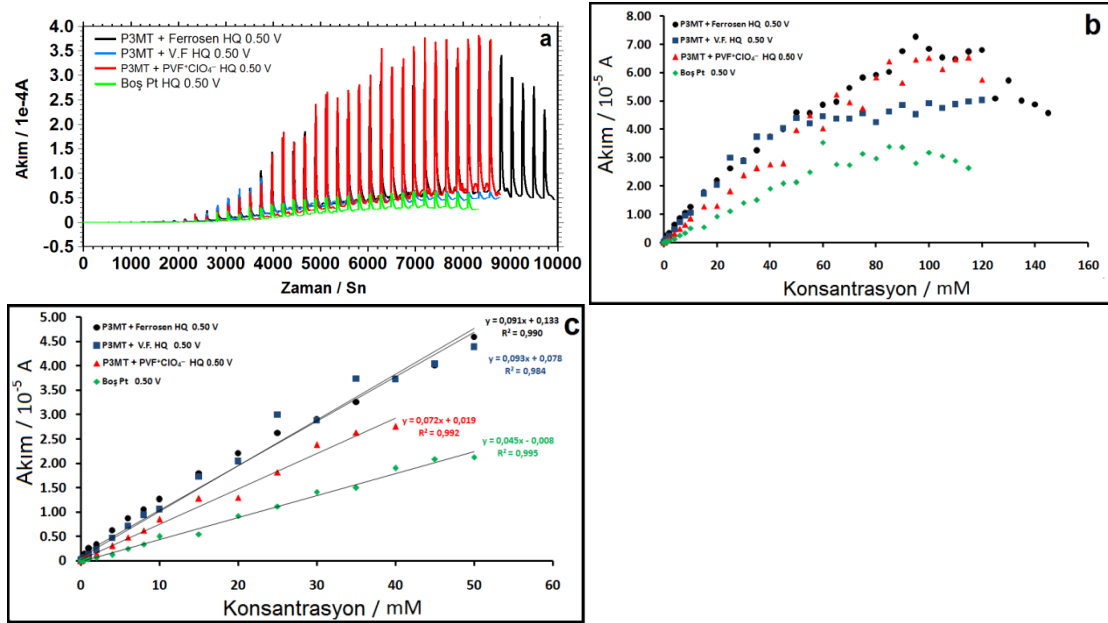


**Şekil 3.56.** P3MT – vinilferrosen üzerinden a) elde edilen amperometrik I-t eğrileri b) Amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin HQ derişimine göre değişimi c) Doğrusal çalışma aralıklarında oluşturulan kalibrasyon grafikleri (vs DKE).



**Şekil 3.57.** P3MT – PVF<sup>+</sup>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> üzerinden a) elde edilen amperometrik I-t eğrileri b) Amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin HQ derişimine göre değişimi c) Doğrusal çalışma aralıklarında oluşturulan kalibrasyon grafikleri (vs DKE).

0.50'Vda P3MT – ferrosen, P3MT –vinilferrosen ve P3MT - PVF<sup>+</sup>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> kompozit filmleri ile elde edilen sonuçlar boş Pt'le karşılaştırıldı ve a) amperometrik I-t eğrileri (Şekil 3.58a); amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin HQ derişimine karşı grafikleri (Şekil 3.58b); doğrusal çalışma aralıkları (Şekil 3.58c) gösterilmiştir. Doğrusal aralıkta elde edilen kalibrasyon grafiklerin; gözlenebilme sınırı (LOD), tayin sınırı (LOQ), doğrusal çalışma aralığı, doğrunun denklemleri, regresyon katsayısı (R<sup>2</sup>) değerleri tablo 3.12 gösterilmiştir.



**Şekil 3.58.** P3MT – ferrosen, P3MT –vinilferrosen ve P3MT - PVF<sup>+</sup>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> kompozit filmleri üzerinden  $9.77 \times 10^{-4}$  mM başlayan HQ içeren çözeltiden 0.50 V’da a) elde edilen amperometrik I-t eğrileri b) Amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin HQ derişimine göre değişimi c) Doğrusal çalışma aralıklarında oluşturulan kalibrasyon grafikleri (vs DKE).

**Tablo 3.12.** P3MT – ferrosen, P3MT –vinilferrosen ve P3MT - PVF<sup>+</sup>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> kompozit filmleri üzerinden HQ tayini için analitik veriler.

Uygulanan Potansiyel (V)	Elektrot	Gözlenebilme Sınırı (LOD), mM	Tayin Sınırı (LOQ), mM	Doğrusal Çalışma Aralığı (mM)	Doğrunun Denklemi	R <sup>2</sup>
0.50	P3MT-Ferrosen	$1.99 \times 10^{-4}$	$6.62 \times 10^{-4}$	$6.62 \times 10^{-4}$ – 50.0	$y = 0,091x + 0,133$	0.990
	P3MT-VF	$5.25 \times 10^{-4}$	$1.75 \times 10^{-3}$	$1.75 \times 10^{-3}$ – 50.0	$y = 0,093x + 0,078$	0.984
	P3MT-PVF <sup>+</sup> ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	$3.12 \times 10^{-4}$	$1.04 \times 10^{-3}$	$1.04 \times 10^{-3}$ – 40.0	$y = 0,072x + 0,019$	0.992
	Pt	$1.19 \times 10^{-4}$	$3.98 \times 10^{-4}$	$3.98 \times 10^{-4}$ – 50.0	$y = 0.045x - 0.0082$	0.995



#### 4. SONUÇ ve ÖNERİLER

- Metilenklorür ortamında P3MT homopolimeri, ferrosen, vinilferrosen ve  $PVF^+ClO_4^-$  içeren P3MT kompozit filmlerinin potansiyodinamik yöntemle elektrokimyasal sentezleri Pt disk elektrot üzerine ilk kez gerçekleştirildi.
- Metilenklorür ortamında P3MT homopolimeri 1.80 V ile -0.40 V, -0.20 V, 0.0 V ve 0.20 V gerilim aralıklarında Pt disk elektrot yüzeyine P3MT filmlerinin sentezi ilk kez gerçekleştirildi. Bu filmlerin boş çözelti voltamogramları karşılaştırıldığında; -0.40 V ile 1.80 V gerilim aralığında biriktirilen P3MT filminin elektroaktivitesi en yüksek çıkmıştır.
- Metilenklorür polimerizasyon çözeltisi kullanılarak ferrosen, vinilferrosen ve  $PVF^+ClO_4^-$  içeren P3MT kompozit filmlerinin Pt disk elektrot üzerine potansiyodinamik yöntemle sentezleri ilk kez gerçekleştirildi. En iyi elektroaktivite gerilim değerleri P3MT - ferrosen, P3MT – vinilferrosen kompozit filmleri için -0.40 V ile 1.80 V; P3MT -  $PVF^+ClO_4^-$  kompozit filmi için 0.20 V ile 1.80 V gerilim aralıklarında biriktirilen filmlerde elde edildi.
- Sentezlenen homopolimerlerin ve kompozit filmlerin karakterizasyonu dönüşümlü voltametri, FT-IR, Raman, UV-vis, AAS, SEM, EDS gibi yöntemler kullanılarak yapıldı.
- Biriktirilen tüm filmlerinin voltametrik davranışları pH : 2.0, 3.0, 4.0, 5.0 ve 6.5 olan  $NaHSO_4/Na_2SO_4$  çözeltisi ortamında incelendiğinde, elektroaktivitelerinin en iyi olduğu ortamın pH 2.0 olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle homopolimer ve kompozit filmlerle sulu ortamda çalışılırken pH 2.0 ortamı seçilmiştir.
- Amperometrik I-t yöntemi ile fenol, katekol ve hidrokinon tayinleri Pt disk elektrot ve P3MT üzerinden gerçekleştirildi. Elde edilen analitik veriler karşılaştırıldığında P3MT filmi üzerinde daha iyi analitik veriler elde edildi. Fenol, katekol ve HQ tayinleri sırasıyla 0.90 V, 0.70 V ve 0.50 V (vs Ag/AgCl) da yapıldı. P3MT için fenolik bileşiklerin gözlenebilme sınırları sırasıyla  $4.22 \times 10^{-5}$  mM,  $1.35 \times 10^{-4}$  mM ve  $1.32 \times 10^{-5}$  mM ; doğrusal çalışma aralıkları sırasıyla,  $1.41 \times 10^{-4}$  – 4.00 mM,  $4.51 \times 10^{-4}$  – 50.0 mM,  $4.41 \times 10^{-5}$  – 50.0 mM; regresyon katsayıları sırasıyla, 0.9932, 0.9991 ve 0.9976; eğim  $1.064 \mu A/mM$ ,  $0.212 \mu A/mM$ ,  $0.1309 \mu A/mM$  olarak bulunmuştur.
- Katekol için P3MT – ferrosen, P3MT – vinilferrosen ve P3MT -  $PVF^+ClO_4^-$  kompozit filmleriyle amperometrik tayinleri kıyaslandığında en iyi analitik veriler P3MT -  $PVF^+ClO_4^-$  kompozit filmiyle elde edildi ve 0.70 V da katekol için

gözlenebilme sınırı  $1.06 \times 10^{-4}$  mM; doğrusal çalışma aralığı  $3.53 \times 10^{-4}$  – 35.0 mM; regresyon katsayısı 0.998; eğim  $0.103 \mu\text{A}/\text{mM}$  olarak bulundu. HQ için ise P3MT – ferrosen, P3MT –vinilferrosen ve P3MT -  $\text{PVF}^+\text{ClO}_4^-$  kompozit filmleriyle amperometrik tayinleri kıyaslandığında en iyi analitik veriler P3MT – ferrosen kompozit filmiyle elde edildi ve 0.50 V da HQ için gözlenebilme sınırı  $1.99 \times 10^{-4}$  mM; doğrusal çalışma aralığı  $6.62 \times 10^{-4}$  – 50.0 mM; regresyon katsayısı 0.990; eğim  $0.091 \mu\text{A}/\text{mM}$  olarak bulundu.

- Sentezlenen modifiye elektrotların tekrarlanabilirlikleri en az üç farklı film kullanılarak test edildi. Sonuçlar istatistik olarak değerlendirildiğinde; farklı derişimlerde okunan akım değerlerinin kendi içlerinde birbirine yakın çıktığı, standart sapma, %95 seviyesinde güven aralık değerlerinin iyi, bağıl standart sapma değerlerinin ise % 5'in altında çıkması filmlerin tekrarlanabilirliklerinin iyi olduğunu göstermektedir.
- P3MT homopolimer filmi kullanılarak 1.0 mM ve 2.0 mM fenol içeren gerçek örneklerin (suni olarak kirletilmiş nehir suyu) analizi yapıldı. Elde edilen akım değerleri, 1.0 mM ve 2.0 mM standart fenol için okunan akım değerleri ile karşılaştırılarak % geri kazanım değerleri hesaplandı. Sırasıyla fenol için 96.44 ve 99.60 olarak bulundu. 5.0 mM ve 10.0 mM katekol ve HQ içeren gerçek örneklerin (suni olarak kirletilmiş nehir suyu) analizi yapıldı. Elde edilen akım değerleri, 5.0 mM ve 10.0 mM standart katekol ve HQ için okunan akım değerleri ile karşılaştırılarak % geri kazanım değerleri hesaplandı. Sırasıyla katekol için 99.95 ve 97.80; HQ için 101.45 ve 98.87 olarak bulundu.
- Bu analitik veriler literatürde benzer çalışmalarda elde edilen sonuçlarla karşılaştırıldığında, bu çalışmada hazırlanan modifiye elektrotlar kullanılarak gözlenebilme sınırının bir çok çalışmada bulunan değerlerden daha iyi, özellikle doğrusal çalışma aralığının literatürdeki daha geniş aralıkta olduğu görülmektedir (EK-1).
- Elde edilen modifiye elektrotlar ile bazı fenolik bileşiklerin ve ilaç etken maddesi olarak kullanılan katekolamin türlerinin tayini için elde edilen analitik veriler ışığında; yeni modifiye yüzeyler üzerinden bu tür bileşiklerin elektroanalizinin hızlı, güvenilir ve maliyeti düşük olması bakımından literatüre önemli katkı sağlayacağı düşünülmektedir. Analizlerdeki başarı çevreyi kirleten fenolik bileşiklerin rutin izlenebilmesini sağlayabilecektir. Ayrıca biyolojik örneklerdeki fenolik bileşiklerin tayini için yeni elektrotların geliştirilmiş olması bu alandaki istenilen hedefe ulaşmamıza katkı

sağlayacaktır. Bu modifiye elektrotların SEM görüntüleri göz önüne alındığında; gözenekli yapıda olmaları nedeniyle, yüzey aktif maddelerin, enzimlerin vb. türlerin immobilizasyonu ile sensör veya biyosensör uygulamaları için kullanılması öngörülebilmektedir.

## 5. KAYNAKLAR

- Abdullah, J., Ahmada, M., Heng, L.Y., Karuppiah, N. and Sidek, H. 2006.** Chitosan-based tyrosinase optical phenol biosensor employing hybrid nafion/sol-gel, silicate for MBTH immobilization. *Talanta*, 70, 527-532.
- Akhtar, M. Weakliem, H. A. Paiste, M. and Gaughan, K. 1988.** Polianiline thin film electrochromic devices. *Synth. Met.* 26; 203-208.
- Ameer Q. and Adeloju S. B. 2009.** Development of a potentiometric catechol biosensor by entrapment of tyrosinase within polypyrrole film. *Sensors and Actuators B*, 140, 5–11.
- Atta N. F. and El- Maher F. K. 2009.** Poly(3-methylthiophene)/palladium sub-micro-modified sensor electrode. Part II: Voltammetric and EIS studies, and analysis of catecholamine neurotransmitters, ascorbic acid and acetaminophen. *Talanta*, 79, 639–647.
- Atta N. F. and El-Kady M. F. 2010.** Novel poly(3-methylthiophene)/Pd, Pt nanoparticle sensor: Synthesis, characterization and its application to the simultaneous analysis of dopamine and ascorbic acid in biological fluids. *Sensors and Actuators B*, 145, 299–310.
- Bard L. A. and Faulkner R. L. 1944.** *Electrochemical Methods Fundamentals and Application*. New York: John Wiley & Sons.
- Bazzaoui E.A., Aeiyaeh S. and Lacaze P.C. 1994.** Low potential electropolymerization of thiophene in aqueous perchloric acid. *J. Electroanal. Chem.*, 364, 63-69.
- Besombes, J.L., Cosnier, S., L.P. and Reverdy, G. 1995.** Determination of phenol and chlorinated phenolic compounds based on a PPO-bioelectrode and its inhibition. *Anal. Lett.* 28, 405–424.
- Cameron, C., 2000.** Enhanced Rates of Electron Transport in Conjugated-Redox Polymer Hybrids, A thesis submitted to the School of Graduate Studies in partial fulfillment of the requirement for the degree of Doctor of Philosophy, Department of Chemistry, Memorial University of Newfoundland St. John's, Newfoundland, Canada, 217.
- Campuzano, S., Serra, B., Pedrero, M. F., Villena, J. M. and Pingarrón, J. M. 2003.** Amperometric flow-injection determination of phenolic compounds at self-assembled monolayer-based tyrosinase biosensors. *Analytica Chimica Acta*, 494, 187-197.
- Chiang, C. K., Fincher, C.R., Park, Y.W., Heeger, A.J., Shirakawa, H., Louis, E.J., Gau, S.C. and MacDiarmid, A.G., 1977.** Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. *Physical Review Letters*, 39, 17, 1098-1101.

- Coche-Gu´erente, L., Desprez, V., Labb´ e, P. and Therias, S. 1999.** Amplification of amperometric biosensor responses by electrochemical substrate recycling. Part II. Experimental study of the catechol–polyphenol oxi-dase system immobilized in a laponite clay matrix. *J. Electroanal. Chem.*, 470, 61-69.
- Cosnier, S., Fombon, J.J., Labb´ e, P. and Limosin, D. 1999.** Development of a PPO-poly(amphiphilic pyrrole) electrode for on site monitoring of phenol in aqueous effluents. *Sens. Actuators B*, 59, 134–139.
- Cui, F. and Zhang, X. 2012.** Electrochemical sensor for epinephrine based on a glassy carbon electrode modified with graphene/gold nanocomposites. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 669, 35–41.
- Çelikkan H., 2001.** Polipirol ile modifiye edilmiş karbon elektrot kullanılarak ASV yöntemiyle Pb ve Cu tayini. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye, 88.
- David, E. R. and Henry. T., 1980.** Determination of E20-E10 in multistep charge transfer by stationary-electrode pulse and cyclic voltammetry: application to binuclear ruthenium ammines. *Inorg. Chem.*, 20 (4), 1278-1285.
- Dempsey, E., Diamond, D. and Collier, A. 2004.** Development of a biosensor for endocrine disrupting compounds based on tyrosinase entrapped within a poly(thionine) film. *Biosens. Bioelectron.*, 20, 367-377.
- Deng, Q., Guo, Y. and Dong, S. 1996.** Cyro-hydrogel for the construction of a tyrosinase-based biosensor. *Anal. Chim. Acta*, 319, 71-77.
- Dinçkaya, E., Akyılmaz, E., Telefoncu, A. ve Akgöl, S. 1999.** Eggplant tissue homogenate-based bioselective membrane electrode for determination of catechol. *Indian Journal of Biochemistry&Biophysics*, 36 (1), 36-38.
- Doğan, S., Akbulut, U., Yalçın, T. ve Süzer, Ş. 1993.** Conducting polymers of aniline II. A composite as a gas sensor, *Synth. Met.*,60, 27-30.
- Eguilaz M., Agüi L., Yanez-Sedeno P. and Pingarron J.M. 2010.** A biosensor based on cytochrome c immobilization on a poly-3-methylthiophene/multi-walled carbon nanotubes hybrid-modified electrode. Application to the electrochemical determination of nitrite. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 644, 30–35.
- Erdik E. 1993.** Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler. Ankara: Gazi büro Kitabevi.
- Fan, Q., Shan, D., Xue, H., He, Y. and Cosnier, S. 2007.** Amperometric phenol biosensor based on laponite clay–chitosan nanocomposite matrix. *Biosensors and Bioelectronics*, 22 (6), 816-821.
- Fang, B., Sun, J., Wang, G., Yu, Y. and Jiao, S. 2007.** Preparation and application of La(OH)<sub>3</sub> nanoparticles self-assembled film modified electrode. *Analytical Letters*, 40, 705-714.

- Ghanem, M. A. 2007.** Electrocatalytic activity and simultaneous determination of catechol and hydroquinone at mesoporous platinum electrode. *Electrochemistry Communications*, 9, 2501-2506.
- Gomes, S.A.S.S., Nogueira, J.M.F. and Rebelo, M.J.F. 2004.** An ampero-metric biosensor for polyphenolic compounds in red wine. *Biosens. Bioelectron.*, 20, 1211-1216.
- Gutes, A., C' espedes, F., Alegret, S. and Valle, M. 2005.** Determination of phenolic compounds by a polyphenolic oxidase amperometric biosensor and artificial neural network analysis. *Biosens. Bioelectron.*, 20, 1688-1673.
- Haga, M., Ano, T., Kano, K. and Yamabe, S., 1991.** Proton-induced switching of metal-metal interactions in dinuclear ruthenium and osmium complexes bridged by 2,2'-bis(2-pyridyl)bibenzimidazole. *Inorg. Chem.*, 30 (20), 3843-3849.
- Haga, M., Matsumura-Inoue, T. and Yamabe, S., 1987.** Binuclear complexes of ruthenium and osmium bridged by 2,2'-bibenzimidazolate: preparation, electrochemistry, and formation of mixed-valence complexes. *Inorg. Chem.*, 26 (25), 4148-4154.
- Haga, M., Meser, M.A., Koseki, S., Kaori, Fujimoto, Y.A., Nozaki, K., Ohno, T., Nakajima, K., and Stufkens Derk, J., 1996.** Proton-Induced Tuning of 172 Electrochemical and Photophysical Properties in Mononuclear and Dinuclear Ruthenium Complexes Containing 2,2'-Bis(benzimidazol-2-yl)- 4,4'-bipyridine: Synthesis, Molecular Structure, and Mixed-Valence State and Excited-State Properties, *Inorg. Chem.*, 35 (11), 3335-3347.
- He G. W. X., Zhou F., Li Z., Fang B., Zhang X. and Lun W. 2012.** Application of gold nanoparticles/TiO<sub>2</sub> modified electrode for the electrooxidative determination of catechol in tea samples. *Food Chemistry*, 135, 446-451.
- He, X. and Shi, G., 2006.** Electrochemical actuator based on monolithic polypyrrole-TiO<sub>2</sub> nanoparticle composite film. *Sensors and Actuators B*, 115, 488-493.
- Honglan, Q. and Chengxiao, Z. 2005.** Simultaneous determination of hydroquinone and catechol at a glassy carbon electrode modified with multiwall carbon nanotubes. *Electroanalysis*, 17 (10), 832-838.
- Huang, Y., Cheng, C., Tian, X., Zheng, B., Li, Y., Yuan, H., Xiao, D. and Choi M. M. F. 2013.** Low-potential amperometric detection of dopamine based on MnO<sub>2</sub> nanowires/chitosan modified gold electrode. *Electrochimica Acta*, 89, 832-839.
- Imanishi K., Yasuda Y., Satoh M., Tsushima R. and Aoki S. 1988.** Solvent Effect on Electrochemical Polymerization of Aromatic Compounds. *J. Electroanal. Chem.*, 242, 203-208.

- Kaim, W. and Kasack, V., 1990.** Stability rules for d5/d6 mixed-valent dimers. Effects from the donor/acceptor capability of the metal (ruthenium vs osmium) and from the occupancy of the mediating ligand orbital (LUMO vs HOMO). *Inorg. Chem.*, 29 (23), 4696-4699.
- Kamat S. V., Yadav J.B., Puri V., Puri R.K. and Joo O.S. 2011.** Characterization of poly (3-methyl thiophene) thin films prepared by modified chemical bath deposition. *Applied Surface Science* 258, 482– 488.
- Karakışla, M. ve Saçak M. 2002.** The chemical synthesis of conductive polyaniline by using benzoyl peroxide. *Journal of Macromolecular Science*, A39, 11; 1349-1359.
- Kavanoz M. ve Pekmez N. O. 2012.** Poly(vinylferrocenium) Perchlorate – polyaniline composite film-coated electrode for amperometric determination of hydroquinone. *J Solid State Electrochem* , 16 (3), 1175-1186.
- Kavanoz M. 2009.**, Polivinilferrosen / Polianilin Kompozit Elektrodun Elektrokimyasal Olarak Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Fenolik Bileşiklerin Tayininde Kullanılması, (Doktora Tezi), Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Beytepe / Ankara, Türkiye.
- Kavanoz M., Sen M. ve Pekmez N. O. 2011.** Electrochemical Preparation of Poly(vinylferrocenium)-perchlorate- Polyaniline Composite- Modified Platinum Electrode in Methylene Chloride. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 76 (12), 1855-1877.
- Khan M.M.I., Haque A. J. and Kim K. 2013.** Electrochemical Determination of Uric Acid in the Presence of Ascorbic acid on Electrochemically Reduced Graphene Oxide Modified Electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 700 , 54–59.
- Kim, M. A. and Lee, W. Y. 2003.** Amperometric phenol biosensor based on sol–gel silicate/Nafion composite film. *Analytica Chimica Acta*, 479, 143-150.
- Kong Y., Xu Y., Mao H., Yao C. and Ding X. 2012.** Expanded graphite modified with intercalated montmorillonite for the electrochemical determination of catechol. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 669, 1–5.
- Kong, B., Yin, T., Liu, X. and Wei, W. 2007.** Voltammetric determination of hydroquinone using  $\beta$ -cyclodextrin poly(n-acetylaniline)/carbon nanotube composite modified glassy carbon electrode. *Analytical Letters*, 40, 2141-2150.
- Korri, H., Youssoufi, M., Hmyene, A., Yassar and F. Garnier, 1996.** Complexing properties of poly[3-(aza crown ether) pyrroles] to cobalt<sup>2+</sup> and their catalytic properties towards oxygen reduction. *J. Electroanal. Chem.*, 406, 187.
- Li, J., Chia, L.S., Goh, N.K. and Tan, S.N. 1998.** Silica sol-gel immobilized amperometric biosensor for the determination of phenolic compounds. *Analytica Chimica Acta*, 362, 203-211.

- Li, M., Zhao, G., Geng, R., Liu, M. and Li, D. 2008.** Enhanced electron transfer by bovine serum albumin covalently attached to glassy carbon electrode and its application to determination of hydroquinone. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 88, 571-582.
- Li, Y. F. Liu, Z. M., Liu, Y. L., Yang, Y. H., Shen, Y. G. L. and Yu, R. Q. 2006.** A mediator-free phenol biosensor based on immobilizing tyrosinase to ZnO nanoparticles. *Analytical Biochemistry*, 349, 33-40.
- Liang L., Chen W., Xu N., Xiao Z. and Xue G. 2004.** Electrochemical copolymerization of furan and 3-methyl thiophene. *Journal of Materials Science*, 39, 2395-2398.
- Liaw, H.W., Chen, J.M. and Tsai Y.C. 2006.** Development of an amperometric ethanol biosensor based on a multiwalled carbon nanotube-Nafion-alcohol dehydrogenase nanobiocomposite. *J.Nanosci.Nanotechnol.*, 6, 2396-2402.
- Lin, Y., Luo, X and Liying, H.H. 2005.** Voltammetric determination of catechol with poly (congo red) film electrode. *Zhongguo Shenghua Yaowu Zazhi*, 26 (2), 90-92.
- Lindgren, A., Emn' eus, J., Ruzgas, T., Gorton, L. and Marko-varga, G. 1997.** Amperometric detection of phenols using peroxidase-modified graphite electrodes. *Anal. Chim. Acta*, 347, 51-62.
- Liu, J. and Wan, M., 2001.** Polypyrrole doped with 1,5 -naphthalenedisulfonic acid. *Synthetic metals*, 124, 317-321.
- Liu, X., Luo, L., Ding, Y., Wu, Q., Wei, Y. and Ye, D. 2012.** A highly sensitive method for determination of guanine, adenine and epinephrine using poly-melamine film modified glassy carbon electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 675, 47-53.
- Liu, Z., Liu, B. Kong, J. and Deng, J. 2000.** Probing trace phenols based on mediatorfree alumina sol-gel-derived tyrosinase biosensor. *Anal. Chem.*, 72, 4707-4712.
- Long G. L. and Winefordner J. D. 1983.** Limit of detection. *Anal Chem*, 55(7):712A-724A.
- Luz, R. C. S., Damos, F. S., Oliveira, A. B., Beck, J. and Kubota, L.T. 2006.** Development of a voltammetric sensor for catechol in nanomolar levels using a modified electrode with  $\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{TCNQ})_2$  and PLL. *Sensors and Actuators B*, 117, 274-281.
- MacDiarmid, A.G., Chiang, J.C., Richter, A.F. and Epstein, A.J. 1987.** Polyaniline: A new concept in conducting polymers. *Synthetic Metals*, 18; 285-290.
- Marko-varga, G., Emn' eus, J., Gorton, L. and Ruzgas, T. 1995.** Development of enzyme-based amperometric sensors for the determination of phenolic compounds. *Trends Anal. Chem.*, 14, 319-328.



- Mashhadizadeh, M. H., Yousefi, T. and Golikand, A. N. 2012.** A nickel hexacyanoferrate and poly(1-naphthol) hybrid film modified electrode used in the selective electroanalysis of dopamine. *Electrochimica Acta*, 59, 321– 328.
- Michael S. F., and Bhavana A.D. 2007.** *Self-Doped Conducting Polymers*. Canada, John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex PO19 8SQ, England, p:11.
- Mu, S. 2006.** Catechol sensor using poly(aniline-co-o-aminophenol) as an electron transfer mediator. *Biosensors and Bioelectronics*, 21, 1237-1243.
- Ohno, T., Nozaki, K. and Haga, M., 1992.** A metal-to-ligand charge-transfer excited state of a biruthenium(II) compound bridged by 2,6-bis(2-pyridyl) benzodiimidazole. *Inorg. Chem.*, 31 (21), 4256–4261.
- Ortega, F., Dominguez, E., Jonsson-Pettersson, G. and Gorton, L. 1993.** Amperometric biosensor for the determination of phenolic compounds using a tyrosinase graphite electrode in a flow injection system. *J. Biotechnol.*, 31, 289-300.
- Osaka, T., Naoi, K. and Ogano, S., 1988.** Effect of polymerization anion on electrochemical properties of polypyrrole and on Li/LiClO<sub>4</sub>/Polypyrrole battery performance. *J. Electrochem. Soc.:Electrochem, Sci. and Tech.*, 135, 5, 1071-1077.
- Oyama, N., Ohsaka, T. and Shimizu, T., 1985.** Electrochemically polymerized N,N dimethyl aniline film with ion-exchange properties as an electrode modifier. *Anal. chem.*, 57, 8, 1526-1532.
- Pena, N., Reviejo, A. J. and Pingarron, J. M. 2001.** Detection of phenolic compounds in flow systems based on tyrosinase-modified reticulated vitreous carbon electrodes. *Talanta*, 55, 179-187.
- Perez, J.P.H.M., Lopez-Cabarcos, S. P. and L'opez-Ruiz, E. B. 2006.** Amperometric tyrosinase biosensor based on polyacrylamide microgels. *Biosensors and Bioelectronics*, 22, 429-439.
- Rajesh, W. and Kaneto K. 2005.** A new tyrosinase biosensor based on covalent immobilization of enzyme on N-(3-aminopropyl) pyrrole polymer film. *Current Applied Physics*, 5, 178-183.
- Rajesh, W. and Takashima, K. K. 2004.** Amperometric phenol biosensor based on covalent immobilization of tyrosinase onto an electrochemically prepared novel copolymer poly (N-3-aminopropyl pyrrole-co-pyrrole) film. *Sensors and Actuators B*, 102, 271-277.
- Ren, X., and Pickup, P.G., 1994.** Strong dependence of the electron-hopping rate in poly-tris (5-amino- 1,10-phenanthroline) iron(III/II) on the nature of the counter-anion. *J. Electroanal. Chem.*, 365, 289.

- Rosane, I.W., Oliveira, Z. and Vieira, I.C. 2006.** Immobilization procedures for the development of a biosensor for determination of hydroquinone using chitosan and gilo (*Solanum gilo*). *Enzyme and Microbial Technology*, 3, 449-456.
- Rosatto, S., S., Kubota, L., T. and Neto, G. O. 1999.** Biosensor for phenol based on the direct electron transfer blocking of peroxidase immobilising on silica-titanium. *Analytica Chimica Acta*, 390, 65-72.
- Roth, S. and Bleier, H., 1987.** Solitons in polyacetylene. *Advances in Physics*, 36, 385.
- Russell, I.M. and Burton, S.G. 1999.** Development and demonstration of an immobilized-polyphenol oxidase bioprobe for the detection of phenolic pollutants in water. *Anal. Chim. Acta*, 389, 161-170.
- Ruzgas, T., Emn' eus, J., Gorton, L. and Marko-varga, G. 1995.** The development of a peroxidase biosensor for monitoring phenol and related aromatic compounds. *Anal. Chim. Acta*, 311, 245-253.
- Ruzgas, T., Gorton, L., Emn' eus, J. and Marko-varga, G. 1995.** Kinetic models of horseradish peroxidase action on a graphite electrode. *J. Electroanal. Chem.*, 391, 41-49.
- Sato M., Tanaka S. and Kaerigma K. 1985.** Electrochemical Preparation of Highly Conducting Polythiophene Films *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 713-714.
- Serra, B., Jimenez, S., Mena, M.L., Reviejo, A.J. and Pingarr'on, J.M. 2002.** Composite electrochemical biosensor: A comparison of three different electrode matrices for the construction of amperometric tyrosinase biosensors. *Biosens. Bioelectron.*, 17, 217-226.
- Shan, D., Mousty, C., Cosnier, S. and Mu, S. 2002.** A composite poly azure B-/clay-/enzyme sensor for the mediated electrochemical determination of phenols. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 537, 103-109.
- Shan, D., Mousty, C., Cosnier, S. and Mu, S.L. 2003.** A new polyphenol oxidase biosensor mediated by azure B in laponite clay matrix. *Electroanalysis*, 15, 1506-1512.
- Shen X., Cui Y., Pang Y. and Qian H. 2012.** Pre-concentration and in situ electrochemical sensing of 1-hydroxypyrene on an electrodeposited poly(3-methylthiophene) film modified electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 667, 1-6.
- Shirakawa, H., Louis, E. J., MacDiarmid, A. G., Chiang, C. K. and Heeger, A. J., 1977.** Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene. *Chemical Communications* , 578.
- Skladal, P., Morozova, N.O. and Reshetilov, A.N. 2002.** Amperometric biosensors for detection of phenol using chemically modified electrodes containing immobilized bacteria. *Biosens. Bioelectron.*, 17, 867-873.

- Smith, T. W., Kuder, J. E. and Wychick D. 1976.** Voltammetric behavior of poly(vinylferrocene). *J. Polym. Sci.*, 14, 2433.
- Sotomayor, M. D. P. T., Tanaka, A. A. L. and Kubota, T. 2002.** Development of an enzymeless biosensor for the determination of phenolic compounds. *Analytica Chimica Acta*, 455, 215-223.
- Sukeerthi, S. and Contractor, A.Q., 1994.** Applications of conducting polymers as sensors. *Ind. J. Chem.*, 33 (A), 565-571.
- Sun X., , Hu S., Li L., Xiang J., Sun W. 2011.** Sensitive electrochemical detection of hydroquinone with carbon ionogel electrode based on BMIMPF<sub>6</sub>. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 651, 94–99.
- Sun, W., Wang, X., Wang, Y., Ju, X., Xu, L., Li, G., Sun, Z. 2013.** Application of graphene–SnO<sub>2</sub> nanocomposite modified electrode for the sensitive electrochemical detection of dopamine. *Electrochimica Acta*, 87, 317–322.
- Syed, A. A. and Dinesan, M. K., 1991.** Review: Polyaniline—A novel polymeric material. *Talanta*, 38, Issue 8, 815-837.
- Talaie, A., 1997.** Conducting polymer based pH detector: A new Outlook top H sensing technology, *Polymer*, 38, 5, 1145-1150.
- Temoçin, Z. 2013.** Modification of glassy carbon electrode in basic medium by electrochemical treatment for simultaneous determination of dopamine, ascorbic acid and uric acid. *Sensors and Actuators B*, 176, 796–802.
- Tsai, Y. C. and Chiu, C. C. 2007.** Amperometric biosensors based on multiwalled carbon nanotube-Nafion-tyrosinase nanobiocomposites for the determination of phenolic compounds. *Sensors and Actuators B*, 125, 10-16.
- Udum Y. A., Pekmez K. ve Yıldız A. 2004.** Electrochemical synthesis of soluble sulfonated poly(3-methyl thiophene). *European Polymer Journal*, 40, 1057-1062.
- Umasankar Y., Periasamy A. P. and Chen S. 2011.** Electrocatalysis and Simultaneous Determination of Catechol and Quinol by Poly(Malachite Green) Coated Multiwalled Carbon Nanotube Film. *Analytical Biochemistry*, 411, 71–79.
- Vieira, I.C. and Fatibello-Filho, O. 1997.** Amperometric biosensor for the determination of phenols using a crude extract of sweet potato. *Anal. Lett.*, 30, 895-907.
- Wang H. S., Huang D. Q. and Liu R. M. 2004.** Study on the electrochemical behavior of epinephrine at a poly(3-methylthiophene)-modified glassy carbon electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 570, 83–90.
- Wang H. S., Li T. H., Jia W. L. and Xu H. Y. 2006.** Highly selective and sensitive determination of dopamine using a Nafion/carbon nanotubes coated poly(3-methylthiophene) modified electrode. *Biosensors and Bioelectronics*, 22, 664–669.

- Wang J., Musameh M. and Lin Y.H. 2003.** Solubilization of Carbon Nanotubes by Nafion toward the Preparation of Amperometric Biosensors. *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 2408-2409.
- Wang, G., Xu, J.J., Ye, L.H., Zhu, J.J. and Chen, H.Y. 2002.** Highly sensitive sensors based on the immobilization of tyrosinase in chitosan. *Bioelectrochemistry*, 57, 33-38.
- Wang, J. 2005.** Carbon-nanotube based electrochemical biosensors: A review. *Electroanalysis*, 17, 7-14.
- Wang, J., Musameh, M. and Lin, Y. 2003.** Solubilization of carbon nanotubes by Nafion toward the preparation of amperometric biosensors. *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 2408-2409.
- Wang, L., Huang, P. F, Wang, H. J., Bai, J. Y., Zhang, L. Y. and Zhao, Y. Q. 2007.** Covalent modification of glassy carbon electrode with aspartic acid for simultaneous determination of hydroquinone and catechol. *Annali di Chimica*, 97.
- Wang, L., Huang, P. F., Bai, J. Y., Wang, H., Zhang, L. Y. and Zhao, Y.Q. 2007.** Direct Simultaneous Electrochemical Determination of Hydroquinone and Catechol at a Poly(glutamic acid) Modified Glassy Carbon Electrode. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2, 123-132.
- Wang, L., Huang, P. F., Bai, J. Y., Wang, H. J., Zhang, L. Y., and Zhao, Y. Q. 2007.** Covalent modification of a glassy carbon electrode with penicillamine for simultaneous determination of hydroquinone and catechol. *Microchim Acta*, 158, 151-157.
- Wang, L., Huang, P., Bai, J., Wang, H., Zhang, L. and Zhao, Y. 2006.** Simultaneous Electrochemical Determination of Phenol Isomers in Binary Mixtures at a Poly (phenylalanine) Modified Glassy Carbon Electrode. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 1, 403-413.
- Wang, M., Xu, X., Gao, J. and Cheng, Q. 2007.** Electrocatalytic oxidation and determination of hydroquinone by glassy carbon electrode modified by bipyridine-bridged dicopper(II) complex. *Fenxi Ceshi Xuebao Bianjibu*, 26 (3), 373-376.
- Wang, S., Tan, Y., Zhao, D. and Liu, G. 2008.** Amperometric tyrosinase biosensor based on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles-chitosan nanocomposite. *Biosensors and Bioelectronics*, 23 (12), 1781-1787.
- Wei Y., Chan C. C., Tian J., Jang G. W. and Hsueh K. F. 1991.** Electrochemical Polymerization of Thiophenes in the Presence of Bithiophene or Terthiophene: Kinetics and Mechanism of the Polymerization. *Chem. Mater*, 3, 888-897.
- Yang P., Zhu Q., Chen Y. and Wang F. 2009.** Simultaneous determination of hydroquinone and catechol using poly(p-aminobenzoic acid) modified glassy carbon electrode. *Journal of Applied Polymer Science*, 113, 2881-2886.

- Yang, S., Chen, Z., Jin, X. and Lin, X. 2006.** HRP biosensor based on sugar-lectin biospecific interactions for the determination of phenolic compounds. *Electrochimica Acta*, 52, 200-205.
- Yaropolov, A.I., Skorobogatko, O.V., Vartanov, S.S. and Varfolomeyev, S.D. 1994.** Laccase properties, catalytic mechanism and applicability. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 49, 257-280.
- Zhang, X. and Wang, S. 2002.** Electrocatalytic oxidation of dopamine on 2-mercaptoethanol self-assembled monolayer modified gold electrode and its application. *Fenxi Huaxue*, 30 (11), 1312-1315.
- Zhang, Y., Zeng, G. M., Tang, L., Huang, D. L., Jiang, X. Y. and Chen, Y. N. 2007.** A hydroquinone biosensor using modified core shell magnetic nanoparticles supported on carbon paste electrode. *Biosensors and Bioelectronics*, 22, 2121-2126.
- Zhang, Y., Yuan, R., Chai, Y., Fu, Y., Zhuo, Y., Li, X., Zhu, Q. and Wang, N. 2007.** Electrochemical determination of catechol with nano-gold modified glassy carbon electrode. *Lihua Jianyan Zazhishu*, 43 (6), 468- 475.
- Zhang, Y., Zeng, G.M., Tang, L., Huang, D. L., Jiang, X. Y. and Chen, Y.N. 2007.** A hydroquinone biosensor using modified core shell magnetic nanoparticles supported on carbon paste electrode. *Biosensors and Bioelectronics*, 22, 2121-2126.
- Zhao, J., Yu, Y., Weng, B., Zhang, W., Harris, A. T., Minett, A. I., Yue, Z., Huang, X. F. and Chen, J. 2013.** Sensitive and selective dopamine determination in human serum with inkjet printed Nafion/MWCNT chips. *Electrochemistry Communications*, 37, 32–35.
- Zhou Y., Xian H., Li F., Wu S., Lu Q., Li Y. and Wang L. 2010.** Construction of hybrid nanocomposites containing Pt nanoparticles and poly(3-methylthiophene) nanorods at a glassy carbon electrode. Characterization, electrochemistry, and electrocatalysis. *Electrochimica Acta*, 55, 5905-5910.
- Zhu, Y., Wang, H., Bai, H. Y. and Lang, J. Q. 2006.** Direct determination of hydroquinone in wastewater by differential pulse voltammetry on ferric hydroxide modified silicone oil-carbon paste electrode, *Guangpu Shiyanshi*, 23 (6), 1154-1158.
- Zhu, Y., Wang, J. and Ji, H. 2006.** Determination of hydroquinone by cyclic voltammetry with ferrocene modified graphite-epoxy resin solid electrode. *Fenxi Ceshi Xuebao Bianjibu*, 25 (5), 45-47.

## 6. EKLER

**Ek Tablo 1.** Literatürde fenolik bileşiklerin tayini için yöntem, kullanılan modifiye elektrot ve analitik veriler.

Yöntem	Kullanılan modifiye elektrot	Tayin Edilen Madde	Alt Tayin Sınırı ( $\mu\text{M}$ )	Doğrusal Çalışma aralığı ( $\mu\text{M}$ )	R <sup>2</sup>	Referans
Dönüşümlü voltammetri	[LCu] <sub>2</sub> BP(ClO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub>	Hidrokinon	0,2	1-3000	0,9901	Wang Ming-yan vd. 2007
Dönüşümlü voltammetri	Ferrosen ile modifiye edilmiş grafit epoksi reçine $\beta$ -cyclodextrin/ poly(N-acetylaniline)/carbon	Hidrokinon	0,1	1-800	0,995	Zhu. Yongchun vd. 2006
Dönüşümlü voltammetri (HQ sensör)	nanotube composite (b-CD/PAA/MWNTs) modified glassy carbon electrode	Hidrokinon	0,8	1-5000	0,9999	Bo Kong vd. 2007
Dönüşümlü voltammetri ve DPV	Mesoporous platin elektrot	Katekol Hidrokinon	1,20 0,54	20-1000 50-2000	0,997 0,998	Mohamed A.Ghanem vd. 2007
Sensör	Nanopartikül modifiye manyetic core-shell (Fe <sub>3</sub> S <sub>4</sub> -SiO <sub>2</sub> ) Penicillamine (Pen)	Hidrokinon	0,015	0,1-137,5	0,9933	Yi Zhang vd. 2007
Dönüşümlü voltammetri	kovalent modifikasyonu ile camsı karbon Camsı karbon elektrot	Hidrokinon	1,0	15-115	0,9953	Liang Wang vd. 2007
Dönüşümlü voltammetri	da aspartik asitin (Asp) kovalent bağlanma ile modifiye edildi	Hidrokinon Katekol	0,9 0,5	5-60 1-60	0,9961 0,9971	Liang WANG vd. 2007
DPV	Ferik hidroksit modifiye silikon yağ – karbon pasta elektrot La(OH) <sub>3</sub>	Hidrokinon	0,3125	0,625-500	0,9997	Zhu Yong-Chun vd. 2006
Dönüşümlü voltammetri	nanopartiküller ile modifiye edilmiş camsı karbon elektrot	Hidrokinon	0,06	0,27-6500	0,9992	Bin Fang et al.. 2007
Dönüşümlü voltammetri	Bovine serum albumin (BSA) elektrokimyasal metot ile camsı karbon elektrot yüzeyine kavalent tutturuldu,	Hidrokinon	0,0086	0,025-1,325	0,996	Mingfang Li vd. 2008

**Ek Tablo 1'in devamı**

DPV	pGlu	Hidrokinon	1,0	5-80	0,9971	Liang Wang vd. 2007
Kare dalga voltammetrisi	chitosan bipolymer içine gilo (solanum gilo) crude extract in immobilizasyonu	Hidrokinon	2	250-5500	0,9996	Ines Rosane W. vd. 2006
Dönüştümlü voltammetri	poly(aniline-co-o- aminophenol)/Pt Cu(phen) <sub>2</sub> (TCNQ) <sub>2</sub>	Katekol		5-80	0,997	Shaolin Mu. 2006
Dönüştümlü Voltammetri	and Poly-L-lysine hydrochloride (PLL)/GCE	Katekol	3nM	10nM-20	0,999	Rita de Cassia Silva Luz vd. 2006
Amperometri	Thiol-modifiye altın yüzeye Horseradish peroksidaz enzim eelktrot	Katekol	0,7	6-120	0,999	Shaoming Yang vd. 2006
Amperometri	Copper phtalocyanine (CuPc) and histidine (His)/GCE	Fenol Dopamin Katekol	29 11 9	40-350 40-290 40-250		Maria Del Pilar Taboada Sotomayor. vd. 2002
Amperometri	Titanyum oksit ile slika jel modifikasyonu üzerine Horseradish peroxidase (HRP) immobilizasyonu İletken N-(3- aminopropyl) pyrroler	Fenol	1	10-50	0,9995	Simone S. Rosatto vd. 1999
Amperometri	filmine tirozinaz enziminin kovalent bağlı biyosensör	Fenol Katekol	0,9 0,7	1,8-170 1,3-110		Rajesh. K.Kaneto vd. 2005
Dönüştümlü Voltammetri	Poly(congo red)/GCE	Katekol		20-2000		Yafeng Lin vd. 2005
Dönüştümlü voltammetri	Eggplant tissue homogenate-based bioselective membrane elektrot	Katekol		5-250		Diñçkaya. Erhan vd. 1999
Amperometri	Poly (N-3- aminopropyl pyrrole- co-pyrrole) (PAPCP) ITO	Fenol Katekol p-cresol	0,7 1,2 1,6	1,35-222 1,6-118 1,9-257,8	0,999 0,998 0,999	Rajesh. W. Vd. 2004
Amperometri	Poliakrilamit mikrojelleri konsantr emilsiyon polimerizasyon/ tirozinaz enzimi	Fenol Katekol Dopamine m-cresol p-cresol 4-chlorophenol	1,40 0,30 39,60 0,002 0,009 0,03	5-22 0,5-24 120-360 0,1-0,4 1,6-12 2-24	0,9998 0,9928 0,9947 0,9986 0,9946 0,9962	J.P. Hervas Perez vd. 2006

**Ek Tablo 1'in devamı**

Optik biyosensör	chitosan içine tirozinaz ve hibrit nafyon/sol-gel	Fenol	0,18 mg/L	0,5-7,0 mg/L	0,992	Jaafar Abdullah vd. 2006
	içine 3-methyl-2-benzothiazolinone	Katekol	0,23 mg/L	0,5-10 mg/L	0,997	
	hydrazone (MBTH) nun immobilizasyonu	m-cresol	0,43 mg/L	1,0-13,0 mg/L	0,999	
Amperometri	Thiol-modifiye altın elektrot yüzeyine	Fenol	0,2	7,6-68,4	0,999	Shaoming Yang vd. 2006
	glikoprotein	Katekol	0,6	6-48	0,999	
	horseradish peroksidaz ve concanavalin A (Con A)	Rezorsinol	4,0	6,1-110	0,999	
Amperometri	Reticulated vitreous carbon (RVC) temelli	Fenol	0,26	0,5-30	0,998	N. Pena vd. 2001
	tirozinaz bioelektrot	4-chlorophenol	0,041	0,2-50	0,998	
	Poly azure B film (PAB) modifiye	2-aminophenol	20	50-400	0,998	
Amperometri	elektrot yüzeyine	Fenol	4 nM	0,004-18	0,9997	Dan Shan vd. 2002
	polyphenol oxidase (PPO) tutturulmuş	p-chlorophenol	7 nM	1,8-34	0,9979	
	laponite clay film	m-cresol	0,2 nM	0,030-13	0,9986	
Amperometri	tutturulması ile hazırlanan biyosensör	p-cresol	0,4 nM	0,0004-2,6	0,9998	J. Li vd. 1998
	Karbon pasta üzerine ince slika-jel tabakası	Fenol	1,28	0,4- 20	0,999	
	oluşturulup tirozinaz enzimi immobilizasyonu	Katekol	1,45	0,2-26	0,999	
Amperometri	Slika/nafyon kompozit	Fenol	1	5-100	0,999	Min Ah Kim vd. 2003
	film içine tirozinaz immobilizasyonu	Katekol	0,35	1-100	0,999	
		P-Cresol	0,34	1-50	0,998	
Amperometri	Düşük izoelektrik	4-chlorophenol	0,67	5-50	0,999	Yin-Feng Li vd. 2006
	noktasındaki tirozinaz	Fenol	0,05	0,15-65		
	chitosan vasıtasıyla oluşan film/GCE	Katekol	0,03	0,2-75		
Amperometri	multiwalled	Fenol	0,13	1-19	0,998	Yu-Chen Tsai vd. 2007
	carbonnanotube-	Katekol	0,22	1-23	0,997	
	Nafion-tyrosinase nanobiocomposites	Dopamin	0,52	5-23	0,998	
Amperometri	Altın disk üzerine 3-mercaptopropionic acid (MPA) self-assembled monolayer (SAM)/tirozinaz	Fenol	0,088	20-20000	0,996	Susana Campuzano vd. 2003
		Katekol	0,11	20-10000	0,999	
		m-cresol	0,12	40-20000	0,998	
		p-cresol	0,23	60-8000	0,998	
		4-chlorophenol	0,15	40-4000	0,998	



**Ek Tablo 1'in devamı**

Dönüştürümlü voltammetri	Camsı karbo elektrot üzerine H <sub>Au</sub> Cl <sub>4</sub> ün direct indirgenmesi ile nanogold modifiye elektrot hazırlandı	Katekol	0,5	5-4200	0,9976	Zhang. Ying vd. 2007
Amperometri	Laponite clay–chitosan nanocomposite matrix	Fenol	11 nM	0,011-40	0,999	Quan Fan vd. 2007
		Katekol	5,3 nM	0,0053-40	0,998	
		m-cresol	22 mM	0,022-40	0,999	
Amperometri	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> nanoparticles–chitosan nanocomposite/tirosin az	p-cresol	7,4 mM	0,0074-20	0,999	Shengfu Wang vd. 2008
		Fenol	0,025	0,083-83	0,999	
		Katekol	0,025	0,083-70	0,999	
Dönüştürümlü voltammetri	multiwall carbon nanotube ( MWNT)	p-cresol	0,025	0,083-78	0,999	Qi. Honglan vd. 2005
		Katekol	0,2	0,6-100		
Kare dalga voltammetrisi	Çıplak altın üzerine 2-Mercaptoethanol self-assembled monolayers modified electrode (ME/Au SAMs)	Hidrokinon	0,75	1-100		Zhang. Xiuhua vd. 2002
Dönüştürümlü voltammetri	Phe modifiye elektrot	Dopamin	0,4	2-100		Liang Wang vd. 2006
		Katekol	1	10-140		
Diferansiyel Puls	Poli(p-aminobenzoik asit) Modifiye Camsı Karbon Elektrot	Hidrokinon	0,7	10-140		Ping Yang vd.
		Katekol	0,5	2,0 – 900	0,998	
Potensiyometri	Tirosiyonaz ile polipirol film üzerine Pt Elektrot	Hidrokinon	0,4	1,2 – 600	0,998	Qaisar Ameer ve Samuel B. Adeloju 2009
Dönüştürümlü Voltametri (CV) ve DPV	multiwalled Karbon Nanotüp(MWCNTs), Nafion (NF), ve poli(Malahit Yeşili) (PMG), GCE, altın, ve İndium tin oksit (ITO) elektrot	Katekol	1,0	1,0 - 16		Yogeswaran Umasankar vd. 2011
		Kinol	29,3	0,36 – 4,05	0,9831	
DPV	Altın Nanopartikülleri/TiO <sub>2</sub> Kompozit modifiye ITO elektrot	Katekol	22,3	0,22 – 1,62	0,992	Guangfeng Wang Xiuping He 2012
		Katekol	0,05	0,1 - 500	0,999	
Amperometri	Montmorillonit ile Modifiye Edilmiş Grafit Elektrot	Katekol	1,13	10 - 1000	0,9987	Yong Kong vd. 2012
DPV	BMIMPF <sub>6</sub> ile Modifiye Karbon İyonojel Elektrot	Hidrokinon	0,07	0,13 - 100		Xiaoying Sun vd. 2011

**Ek Tablo 1'in devamı**

Elektrokimyasal						Md. Mohibul
indirgenmiş						Islam Khan vd.
DPV	grafinoksitle modifiye İndium tin oksit (ITO) elektrot	Ürik Asit	0,3	0,30 - 100	0,9462	2013
Dönüşümlü Voltametri	Poli-3-metiltiyofen ile modifiye camı karbon elektrot	1-Hydroxypyrene (1-OHP)	12,72	0,5 – 20,0	0,9953	Xiaofang Shen vd. 2012
Dönüşümlü Voltametri ve DPV	Poli-3-metiltiyofen ile modifiye Platin Elektrot	Dopamin Askorbik Asit	0,009 6	0,05 – 1 20 - 120	0,9988 0,9991	Nada F. Atta vd. 2010
DPV	nickel hexacyanoferrate and poly(1-naphthol) hybrid (NiHCF-PNH) film was prepared on a gold (Au) manganese dioxide (MnO <sub>2</sub> )	Dopamin	$2,1 \times 10^{-8}$ M	4,3 - 9,6	0,9969	Mashhadizadeh M. H. vd. 2012
Amperometri	nanowires/chitosan-modified gold (Au) electrode	Dopamin	0,04	$1 \times 10^{-4} - 1,1$		Ying Huang 2013
DPV	treated GCE in 0,5 M NaOH	Dopamin Askorbik asit Ürik asit	2,67 23,38 4,70	3–30 25–300 5-70	0,994 0,998 0,996	Zülfikar Temoçin 2013
DPV amperometri	Nafion/MWCNT	Dopamin	0,2	0,1-10	0,999	Jie Zhao vd. 2013
DPV	GR-SnO <sub>2</sub> nanocomposite	Dopamin	0,13	0,5- 500		Wei Sun vd. 2013
Kare dalga voltametri	melaminin (PMel/GCE)	guanin adenin epinefrin	0,08 0,07 0,05	0,1-50 0,1-60 0,1-100		Xiao Liu vd. 2012
CV	GR/Au/GCE	epinefrin	$7,0 \times 10^{-3}$	$5,0 \times 10^{-2} - 8,0$		Fei Cui vd.2012

## **ÖZGEÇMİŞ**

08.06.1987 yılında Tirebolu/Giresun'da doğdu. İlköğrenimini Espiye'de tamamladı. Orta öğretimini Özel Yavuz Ortaokulu'nda tamamladıktan sonra, 2001 yılında Özel Yavuz Fen Lisesi'ne başladı ve 2004'de bitirdi. Aynı yıl Atatürk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nü kazandı. 2008 yılında mezun oldu. 2010 yılında, Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim dalında yüksek lisans eğitimine başladı.