

**T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BAZI FENOL TÜREVLİ ELEKTROPOLİMERİK FİLMLERİN
ÜRİK ASİT SEÇİCİLİĞİNİN İNCELENMESİ**

SEZEN KURŞUN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**MALATYA
2010**

Tezin Başlığı : Bazı Fenol Türevli Elektropolimerik Filmlerin Ürik Asit Seçiciliğinin İncelenmesi

Tezi Hazırlayan : Sezen KURŞUN

Sınav Tarihi : 15 Temmuz 2010

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

Sınav Jürisi Üyeleri

Prof. Dr. Engin ŞENER İnönü Üniversitesi

Prof. Dr. Ergun EKİNCİ İnönü Üniversitesi

Doç. Dr. Gamze ERDOĞDU İnönü Üniversitesi

İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Onayı

Prof.Dr.Asım KÜNKÜL
Enstitü Müdürü

ONUR SÖZÜ

Yüksek Lisans tezi olarak sunduğum “Bazı Fenol Türevli Elektropolimerik Filmlerin Ürik Asit Seçiciliğinin İncelenmesi” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin içinde hem de kaynaçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Sezen KURŞUN

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BAZI FENOL TÜREVLİ ELEKTROPOLİMERİK FİLMLERİN ÜRİK ASİT SEÇİCİLİĞİNİN İNCELENMESİ

Sezen KURŞUN

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

73 + xi

2010

Danışman: Prof. Dr. Ergun EKİNCİ

Bu tezin amacı, poli(3-aminofenol), politiramin ve poli(4-klorofenol) polimerlerinden yararlanarak amperometrik ürik asit sensörlerinin hazırlanmasıdır. Bu amaçla, 3-aminofenol, tiramin ve 4-klorofenol monomerlerinin sabit potansiyelde elektrokimyasal polimerizasyonu ile poli (3-aminofenol), politiramin ve poli(4-klorofenol) filmleri hazırlanmıştır. Hazırlanan filmlerin askorbik asit, okzalik asit, sistein, dopamin, epinefrin, laktoz, sukroz ve üre varlığında ürik asite karşı seçimli geçirgenlik karakteristikleri DPV tekniği ile incelenmiştir.

Poli(3-aminofenol) ve politiramin elektrodun askorbik asit, okzalik asit, sistein, laktoz, sukroz, ve üre varlığında ürik asite karşı seçimli davrandığı film kalınlığı belirlenmiş ve anılan elektropolimerik filmlerin sensör karakteristiklerini etkileyen parametreler (monomer derişimi, destek elektroliti, polimerizasyon potansiyel) optimize edilmiştir. Ayrıca, sensörlerin kararlılıkları da test edilmiş ve üstün yönleri vurgulanmıştır.

Anahtar Kelimeler: 3-Aminofenol, tiramin, 4-klorofenol, ürik asit, seçimli geçirgenlik.

ABSTARCT

MC. Thesis

INVESTIGATION OF URIC ACID SELECTIVITY OF PHENOL- DERIVATED ELECTROPOLYMERIC FILMS

Sezen KURŞUN

İnönü University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

73 + xi

2010

Supervisor: Prof. Dr. Ergun EKİNCİ

The aim of this thesis is to prepare amperometric uric acid sensors by using poly(3- aminophenol), polytyramine, poly(4-chlorophenol). For this reason, poly(3- aminophenol), polytyramine and poly(4-chlorophenol) films have been prepared at a constant potential by the electrochemical polymerization of 3-aminophenol, tyramine and 4-chlorophenol monomers. The permselectivity characteristics for uric acid of the prepared films have been investigated by DPV technique in the presence of ascorbic acid, oxalic acid, cysteine, dopamine, epinephrine, lactose, sucrose and urea.

The film thickness of poly(3- aminophenol) and polytyramine electrode permselectivity to uric acid in the presence of ascorbic acid, oxalic acid, cysteine, lactose, sucrose and urea was determined and the parameters affecting sensor characteristics (monomer concentration, supporting electrolyte, polymerization potential) were optimized. Moreover, the stabilities of the sensors have also been tested and their advantages were emphasized.

Key words: 3-aminophenol, tyramine, 4-chlorophenol, uric acid, permselectivity.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım boyunca her konuda yardımlarını gördüğüm, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım hocam Sayın Prof. Dr. Ergun EKİNCİ'ye;

Tez çalışmalarımın her aşamasında desteklerini gördüğüm Yrd. Doç. Dr. Süleyman KÖYTEPE'ye, , Yrd. Doç. Dr. Bilge ZABCI EKİNCİ'ye, Sayın Dr. Aziz PAŞAHAN'a, Arş. Grv. Ali ERDOĞAN'a, Arş. Grv. Sema VURAL'a ve Arş. Grv. M. Olgun KARATAŞ'a;

Yüksek lisans öğrenimim boyunca her zaman yanımda olan, destek ve yardımını esirgemeyen sevgili arkadaşım Hatice ÇAĞLAR'a;

Bu çalışmanın yapılmasında 108 T 227 No'lu “Elektropolimerik Ürik Asit Sensörlerinin Geliştirilmesi” başlıklı proje ile maddi destek sağlayan TÜBİTAK' a;

Beni bugünlere getiren ve manevi desteklerini hiç esirgemeyen aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ	iv
TABLolar DİZİNİ	ix
SEMBOL VE KISALTMALAR.....	x
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	2
2.1. Elektrokimya	2
2.1.1. Elektrokimyasal Teknikler	2
2.1.1.1. Voltametrik Teknikler	2
2.1.1.1.1. Çevrimli Voltametri	3
2.1.1.1.2. Diferansiyel Puls Voltametrisi	5
2.1.1.2. Potansiyel Kontrollü Kulometri (Bulk Elektroliz).....	6
2.2. Elektropolimerizasyon	7
2.2.1. Elektropolimerizasyon Parametrelerinin Seçimi.....	8
2.2.1.1. Monomer Seçimi.....	8
2.2.1.2. Destek Elektroliti ve Çözgen Seçimi	8
2.2.1.3. Akım Yoğunluğu.....	8
2.2.1.4. Polimerizasyon Sıcaklığı.....	9
2.2.1.5. Elektrolit Değişimi.....	9
2.3. Elektrot Çeşitleri	9
2.3.1. Referans Elektrotlar	10
2.3.1.1. Standart Hidrojen Elektrodu	11
2.3.1.2. Gümüş/Gümüş Klorür Referans Elektrotlar.....	11
2.4. Kütle Aktarımı	12
2.4.1. Difüzyon.....	12
2.4.2. Göç	13
2.4.3. Konveksiyon	13
2.5. Elektrotların Kimyasal Modifikasyonu.....	14
2.6. Kimyasal Sensörler	16
2.6.1. Kimyasal Sensörlerin Sınıflandırılması	17
2.6.2. Elektrokimyasal Sensörler	17
2.6.2.1. Elektrokimyasal Ürik Asit Sensörleri	18
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	20
3.1. Deneysel Araç ve Gereçler.....	20
3.1.1. Elektrotlar.....	21
3.1.1.1. Elektrotların Temizliği	21
3.1.1.2. Elektrotların Modifikasyonu	22
3.1.1.2.1. Poli(3-aminofenol) Filmleri	22
3.1.1.2.2. Politiramin Filmleri.....	22
3.1.1.2.3. Poli(4-klorofenol) Filmleri	22
3.2. Kimyasal Maddeler	23

4. ARAŞTIRMA VE BULGULAR.....	24
4.1. Poli(3-aminofenol) Sensörü	24
4.1.1. Monomerin Polimerleşme Potansiyelinin Belirlenmesi.....	24
4.1.2. Film Kalınlığının Belirlenmesi ve Elektrodun İnterferantlara Karşı Voltametrik Davranışı.....	24
4.1.3. Destek Elektroliti Seçimi ve Monomer Derişiminin Belirlenmesi	32
4.1.4. Polimerleşme Potansiyelinin Belirlenmesi	34
4.1.5. Poli(3-aminofenol) Sensörünün Kararlılığı.....	36
4.2. Politiramin Sensörü.....	37
4.2.1. Monomerin Polimerleşme Potansiyelinin Belirlenmesi.....	37
4.2.2. Film Kalınlığının Belirlenmesi ve Elektrodun İnterferantlara Karşı Voltametrik Davranışı.....	37
4.2.3. Destek Elektroliti Seçimi ve Monomer Derişiminin Belirlenmesi	53
4.2.4. Polimerleşme Potansiyelinin Belirlenmesi	55
4.2.5. Politiramin Sensörünün Kararlılığı	58
4.3. Poli(4-klorofenol) Sensörü.....	58
4.3.1. Monomerin Polimerleşme Potansiyelinin Belirlenmesi.....	58
4.3.2. Film Kalınlığının Belirlenmesi ve Elektrodun İnterferantlara Karşı Voltametrik Davranışı.....	59
5. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	68
6. KAYNAKLAR.....	70
ÖZGEÇMİŞ.....	73

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Çevrimli Voltamogram	4
Şekil 2.2. Diferansiyel puls voltametrisinde elektroda uygulanan gerilim programı (a) ve elde edilen akım-gerilim eğrisi (b)	5
Şekil 2.3. Standart hidrojen elektrodunun şematik yapısı	11
Şekil 2.4. Ag/AgCl referans elektrodunun yapısı	12
Şekil 2.5. CME hazırlama yöntemlerinin şematik gösterimi	15
Şekil 2.6. Elektrokimyasal sensörün şematik gösterimi	16
Şekil 2.7. Dönüştürücü mekanizmalarına göre kimyasal sensörler	17
Şekil 3.1. BAS 100W elektrokimyasal analizör	20
Şekil 3.2. Mikro hücre ve montajı	21
Şekil 3.3. Tiraminin elektropolimerizasyonu	22
Şekil 4.1. Çıplak Pt elektrodun 0,1M KCl içerisinde 25 mM monomer (3-aminofenol) yokluğunda (A) ve varlığındaki (B) CV	24
Şekil 4.2. 0,1 M KCl içerisindeki 25mM 3-Aminofenol'ün 0,04 mC'luk filmine ait BE	25
Şekil 4.3. 0,04 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 0,5 mM ürik asite davranışı	
Şekil 4.4. 0,04 mC' luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 1 mM askorbik asite davranışı	26
Şekil 4.5. 0,1 M KCl içerisindeki 25 mM 3-aminofenolün 0,06 mC'luk filmine ait BE	27
Şekil 4.6. 0,06 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 0,5 mM ürik asite davranışı	27
Şekil 4.7. 0,06 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 1 mM askorbik asite davranışı	28
Şekil 4.8. 0,06 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 2 mM okzalik asite davranışı	28
Şekil 4.9. 0,06 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 2 mM sisteine davranışı	29
Şekil 4.10. 0,06 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 1 mM dopamine davranışı	29
Şekil 4.11. 0,06 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 1 mM epinefrine davranışı	30
Şekil 4.12. 0,1 M KCl içerisindeki 25 mM 3-aminofenol'ün 0,08 mC'luk filmine ait BE	30
Şekil 4.13. 0,08 mC' luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 0,5 mM ürik asite davranışı	31
Şekil 4.14. 0,08 mC' luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 1 mM dopamine davranışı	32
Şekil 4.15. 0,08 mC' luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 1 mM epinefrine davranışı	32
Şekil 4.16. Farklı destek elektrolitlerinde hazırlanan 0,06 mC'luk filmin ürik asit yanıtları	33
Şekil 4.17. 0,5 mM'lık ürik asit yanıtı üzerine monomer derişiminin etkisi	33
Şekil 4.18. Farklı potansiyellerde (400 - 800 mV) hazırlanan 0,06 mC'luk filmin PBS (pH 7) içerisindeki 0,5 mM ürik asite davranışının karşılaştırılması.	33

Şekil 4.19. Farklı potansiyelerde (400 - 600 mV) hazırlanan 0,06 mC'luk filmin PBS(pH 7) içerisindeki 1 mM askorbik asite davranışının karşılaştırılması.	35
Şekil 4.20. Optimal koşullarda hazırlanan poli(3-aminofenol) elektrodun 2 mM laktoz, 2 mM sukroz, 2 mM üre, 2 mM sistein, 2 mM okzalik asit ve 1 mM askorbik asit varlığında artan ürik asit konsantrasyonuna karşı verdiği yanıtlar	36
Şekil 4.21. Optimize poli(3-aminofenol) elektrodun ürik asite ait doğrusal yanıt aralığı	36
Şekil 4.22. 0,1M KCl içerisinde monomer yokluğunda (A) ve 20 mM Tiramin (B) varlığındaki CV	37
Şekil 4.23. 100 mM KCl içerisindeki 20 mM Tiraminin 0,02 mC'luk filmine ait BE	39
Şekil 4.24. 0,02 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 0,5 mM ürik asite davranışı	39
Şekil 4.25. 0,02 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 1 mM askorbik asite davranışı	40
Şekil 4.26. 0,02 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 1 mM dopamine davranışı	40
Şekil 4.27. 0,02 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 1 mM epinefrine davranışı	41
Şekil 4.28. 0,02 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 2 mM sisteine davranışı	41
Şekil 4.29. 0,02 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 2 mM okzalik asite davranışı	42
Şekil 4.30. 100 mM KCl içerisindeki 20 mM Tiraminin 0,03 mC'luk filmine ait BE	42
Şekil 4.31. 0,03 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 0,5 mM ürik asite davranışı	43
Şekil 4.32. 0,03 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 1 mM dopamine davranışı	43
Şekil 4.33. 0,03 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 1 mM askorbik asite davranışı	44
Şekil 4.34. 0,03 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 1 mM epinefrine davranışı	44
Şekil 4.35. 0,03 mC'luk filmin 14. kullanımdan sonra 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 1 mM askorbik asite davranışı	45
Şekil 4.36. 0,1M KCl içerisindeki 20 mM Tiraminin 0,04 mC'luk filmine ait BE	45
Şekil 4.37. 0,04 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 0,5 mM ürik asite davranışı	46
Şekil 4.38. 0,04 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 1 mM askorbik asite davranışı	46
Şekil 4.39. 0,04 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 1 mM dopamine davranışı	47
Şekil 4.40. 0,04 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 1 mM epinefrine davranışı	47
Şekil 4.41. 0,04 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 1 mM askorbik asite davranışı (16. kullanım)	48

Şekil 4.42. 100 mM KCl içerisindeki 20 mM Tiraminin 0,06 mC'luk filmine ait BE	48
Şekil 4.43. 0,06 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 0,5 mM ürik asite davranışı	49
Şekil 4.44. 0,06 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 1 mM askorbik asite davranışı	49
Şekil 4.45. 0,06 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 1 mM dopamine davranışı	50
Şekil 4.46. 0,06 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 1 mM epinefrine davranışı	50
Şekil 4.47. 100 mM KCl içerisindeki 20 mM Tiraminin 0,08 mC'luk filmine ait BE	51
Şekil 4.48. 0,08 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 0,5 mM ürik asite ilk ölçümdeki (A), ikinci ölçümdeki (B) yanıtı	51
Şekil 4.49. 0,08 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 1 mM dopamine davranışı	52
Şekil 4.50. 0,08 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 1 mM epinefrine davranışı	52
Şekil 4.51. 0,08 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 1 mM askorbik asite davranışı	53
Şekil 4.52. Farklı destek elektrolit ortamlarında hazırlanan 0,04 mC'luk filmlerin PBS (pH 7) içerisindeki 0,5 mM ürik asit davranışlarının karşılaştırılması	54
Şekil 4.53. Farklı destek elektrolit ortamlarında hazırlanan 0,04 mC'luk filmlerin PBS (pH 7) içerisindeki 0,5 mM ürik asite vermiş oldukları yanıt büyüklükleri	54
Şekil 4.54. Ürik asit yanıtı üzerine monomer derişiminin etkisi	55
Şekil 4.55. Farklı potansiyellerde hazırlanan 0,04 mC'luk filmlerin PBS (pH 7) içerisindeki 0,5 mM ürik asit davranışlarının karşılaştırılması	56
Şekil 4.56. Optimize politiramin sensörün interferantlar varlığında artan ürik asit konsantrasyonuna karşı yanıtı	57
Şekil 4.57. Optimize politiramin sensörün ürik asite doğrusal yanıt aralığı	57
Şekil 4.58. Politiramin sensörün kararlılığı	58
Şekil 4.59. 0,1M KCl içerisinde monomer yokluğunda (A) ve 50 mM 4-klorofenol (B) varlığındaki CV	59
Şekil 4.60. 0,1 M KCl içerisindeki 50 mM 4-klorofenolün 0,06 mC'luk filmine ait BE	60
Şekil 4.61. 0,06 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 0,5 mM ürik asite davranışı	60
Şekil 4.62. 0,06 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 1 mM askorbik asite davranışı	61
Şekil 4.63. 0,06 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 2 mM sisteine davranışı	61
Şekil 4.64. 0,06 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 2 mM okzalik asite davranışı	62
Şekil 4.65. 0,06 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 1 mM epinefrine davranışı	62
Şekil 4.66. 0,06 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 1 mM dopamine davranışı	63

Şekil 4.67. 0,1 M KCl içerisindeki 50 mM 4-klorofenolün 0,08 mC'luk filmine ait BE	63
Şekil 4.68. 0,08 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 0,5 mM ürik asite davranışı	64
Şekil 4.69. 0,08 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 1 mM askorbik asite davranışı	64
Şekil 4.70. 0,08 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 2 mM sisteine davranışı	65
Şekil 4.71. 0,08 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 2 mM okzalik asite davranışı	65
Şekil 4.72. 0,08 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 1 mM epinefrine davranışı	66
Şekil 4.73. 0,08 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 1 mM dopamine davranışı	66
Şekil 4.74. 0,1 M KCl içerisindeki 50 mM 4-klorofenolün 0,1 mC'luk filmine ait BE	67
Şekil 4.75. 0,1 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 0,5 mM ürik asite davranışı	67

TABLolar DİZİNİ

Tablo 4.1. Farklı kalınlıklarda hazırlanan filmlerin interferantlara karşı davranışlarının yanıtları	25
Tablo 4.2. Farklı kalınlıklarda hazırlanan filmlerin interferantlara karşı davranışlarının yanıtları	38
Tablo 4.3. Farklı film kalınlıklarında hazırlanan poli(4-klorofenol) filmlerin interferanslara karşı yanıtları	59

SEMBOL VE KISALTMALAR

A	Elektrot yüzey alanı
BE	Kitle elektrolizi
CME	Kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrot
CV	Çevrimli voltametri
DPV	Diferansiyel puls voltametrisi
E	Elektrot potansiyeli
E_p	Pik Potansiyeli
E_{1/2}	Yarı dalga potansiyeli
F	Faraday sabiti
i	Akım
M	Molar derişim
mC	Milicoulomb
μA	Mikroamper
n	Elektron sayısı
PBS	Fosfat tampon çözeltisi
Ω	Ohm
μV	Mikrovolt

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Ürik asit, bütün vücut dokularında bulunan ve pürin olarak adlandırılan maddelerin metabolizmadaki son ürünüdür. Sağlıklı bir insandaki ürik asit, kanda çözünerek böbreklerde süzülme suretiyle ürin olarak vücuttan atılır. Vücuttaki ürik asit miktarı arttığında, böbrekler yeteri kadar ürik asiti temizleyemediğinde ya da pürince zengin gıdalar fazla tüketildiğinde kandaki ürik asit miktarı artar. Kandaki ürik asit miktarının fazla olması hiperürisema, gut, Lesch-Nyhan ve böbrek taşı gibi hastalıklara yol açmaktadır.

Çevre izleme, klinik analiz ya da süreç denetiminde kullanılmak üzere, elektrokimyasal olarak ölçüm yapan cihazların hazırlanmasına karşı olan ilgi hızla artmaktadır. Elektrokimyasal sensörler; böyle cihazlar için, özellikle doğal seçicilikleri, hızlı yanıt süreleri, duyarlılıkları ve hazırlanma kolaylıkları açısından birçok gereksinimi karşılamaktadır. Bununla birlikte, gerçek biyolojik sistemlerin karmaşıklığı voltametrik sinyallerin çakışmasına neden olabilir. Dahası, sınırlı sayıdaki elektrot materyali, sadece sınırlı sayıdaki analitin elektrokimyasal olarak yüksek duyarlılık ve seçicilikle belirlenmesi için uygundur [1]. Polimerle modifiye edilmiş elektrotların geliştirilmesiyle ilgili son 30 yıl içerisinde hızla artan sayıda çalışmalar yapılmaktadır. Elektrokimyasal olarak hazırlanan iletken ya da yalıtkan filmler gaz sensörler [2,3], biyosensörler [4,5] ve permselektif membranlar [6] gibi potansiyel uygulamaları ile dikkat çekmektedir [6].

Ürik asit tayini için kullanılan kolorimetrik ve enzimatik yöntemlere kıyasla pratikliği, ekonomik oluşu, hızlı yanıt süresine sahip olması gibi avantajları nedeniyle elektrokimyasal yöntemin dikkat çekici olduğu görülmektedir.

Bu çalışmada; 3-aminofenol, tiramin ve 4-klorofenol monomerlerinden elektrokimyasal polimerizasyon yöntemi ile elde edilen filmlerin, elektroaktif askorbik asit, okzalik asit, dopamin, epinefrin, sistein ve elektroinaktif laktoz, süktroz ve üre gibi interferantlar varlığında ürik aside karşı seçimli geçirgenliği incelenmiş ve hazırlanan sensörler için ürik asit yanıtını etkileyen parametreler sistematik olarak optimize edilmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Elektrokimya

Elektrokimya, maddenin elektrik enerjisi ile etkileşmesini ve bunun sonucunda oluşan kimyasal dönüşümler ile fiziksel değişiklikleri ve kimyasal enerjinin elektrik enerjisine çevrilmesini inceleyen bilim dalıdır. Elektrokimyasal tepkimelerde elektron transferi veya geçişi söz konusudur ve elektrokimyasal hücre adı verilen hücrede yürütülür. Elektrokimyasal hücre, incelenen bir maddeyi içeren bir çözelti ya da erimiş tuz, maddenin kimyasal dönüşüme uğradığı elektrotlar ve bu elektrotları birbirine bağlayan bir dış devreden oluşur.

2.1.1. Elektrokimyasal Teknikler

Elektrokimyasal teknikler, elektrot-çözelti sistemine bir elektriksel etki yapılarak sistemin verdiği yanıtın ölçülmesi temeline dayanır. Genellikle akım olarak ortaya çıkan bu yanıt, sistemin özellikleri hakkında bilgi verir. Bir elektrokimyasal tekniğin adından, sistemin verdiği cevabın türü ve elektriksel etki tam olarak anlaşılmayabilir. Genel olarak tüm elektrokimyasal tekniklerde potansiyel, akım ve zaman parametreleri bulunur ve bu parametreler de ilgili elektrokimyasal tekniğin adını belirler. Örneğin, voltametri de akım-potansiyel, kronoamperometri de akım-zaman ve kronokulometride ise yük-zaman parametreleri bulunmaktadır.

2.1.1.1. Voltametrik Teknikler

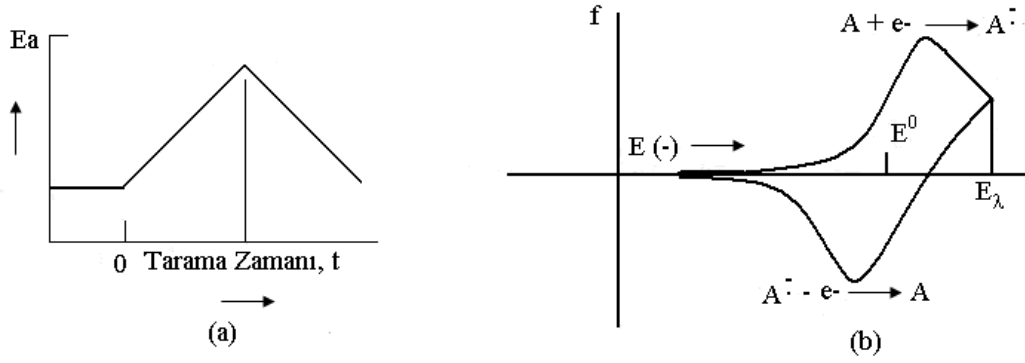
Dengedeki bir elektrokimyasal hücreye dışarıdan denge geriliminden farklı bir gerilim uygulandığında, sistem yeniden dengeye ulaşmaya çalışacağından bu sırada elektrot yüzeyinde bir tepkime gerçekleşir, yani akım geçer. Voltametri yönteminde; yüzey alanı çok küçük olan bir çalışma elektrodu ile bir karşılaştırma elektrodu arasına değeri zamanla değişen bir potansiyel uygulandığında, çalışma elektrodu ile karşıt elektrot arasındaki akım ölçülür. Uygulanan gerilime karşı ölçülen akım değerleri grafiğine voltamogram denir. Voltametrik yöntemle herhangi bir maddenin elektrokimyasal davranışının incelenmesinde, kullanılan çalışma elektrodu ile çözücü ve destek elektrolitin türü elektroda uygulanacak gerilimin sınırlarını belirler. Örneğin, hücrede kullanılan karşılaştırma elektrodu doygun kalomel ve çalışma elektrodu Pt ise, sulu ortamda +0,65V'dan daha pozitif potansiyel değerine gidilemez, zira daha pozitif

gerilim değerinde su yükseltgenerek O_2 açığa çıkar ve devreden büyük bir akım geçer. Bu akım, düşük derişimlerdeki daha pozitif potansiyel değerlerinde yükseltgenebilecek bir maddenin neden olabileceği akımı örter. Bu akımı suyun yükseltgenmesinden kaynaklanan akımdan ayırmak mümkün olamayacağından, bu elektroaktif maddenin elektrokimyasal davranışına ilişkin bir bilgi elde edilemez. Negatif gerilim sınırını ise çözücünün ya da destek elektrolit katyonunun indirgenme potansiyeli belirler. Pt elektrotta -0,45 V, Hg elektrotta ise asidik ortamda -1.80 V, bazik ortamda -2.40 V’ da su indirgenerek H_2 gazı oluşumu sonucunda büyük bir akım oluşur. Bazı organik çözücüler suya göre daha güç indirgenirler ya da daha güç yükseltgenirler. Bazı çözücülerde ise hem indirgenme sınırı, hem de yükseltgenme sınırı suya göre daha yüksek gerilim değerlerine çıkar. Böylece susuz çözücülerin kullanılması ile uygun bir elektrot malzemesi ve destek elektroliti seçilerek çalışılabilen voltametrik gerilim sınırları hem anodik hem de katodik yönde daha büyük gerilim değerlerine kaydırılabilir.

Çalışma elektrodunun potansiyeli negatif yönde artırılırsa, bu elektrotteki indirgenme tepkimesi hızlanarak çalışma elektrodu katot olarak davranır ve katodik akım, i_k , oluşur. Çalışma elektronun gerilimi belli bir pozitif değere geldiğinde elektrot bu kez anot olarak davranır ve anodik akım, i_a , oluşur. Çalışma elektrodunun hangi gerilim değerinde katot, hangi gerilim değerinde ise anot olarak davranacağını elektroaktif maddenin, ortamın ve elektrodun türü belirler [7].

2.1.1.1.1. Çevrimli Voltametri

Elektroaktif maddeyi içeren durağan bir çözeltide bir elektroda uygulanan doğrusal gerilim ileri yönde belli bir gerilim değerine ulaştıktan sonra yine doğrusal olarak azalacak biçimde ters çevrilirse bu yönteme çevrimli voltametri denir. Çevrimli voltametrinde ileri ve geri yöndeki tarama hızları aynı tarama hızları olabileceği gibi, istendiğinde farklı tarama hızları da kullanılabilir. Ayrıca ileri ve geri yöndeki tarama birer kez yapılabilirdiği gibi, birçok kez de yapılabilir. Şekil 2.1 çevrimli voltametrinde, elektroda uygulanan potansiyel programı ile elde edilen tipik bir voltamogramı göstermektedir.



Şekil 2.1. Çevrimli Voltamogram (CV)

Çevrimli voltametrde, ileri yöndeki gerilim taraması sırasında bir elektroindirgenme olduğunda, tersi yönde ise indirgenme sonucunda oluşan ürünün yeniden yükseltgenmesi gerçekleşir. Geri yöndeki pik gerilimi $E_{1/2}$ değerine,

$$E_p = E_{1/2} + \frac{0.0285}{n} \quad (2.1)$$

eşitliği ile bağlıdır.

Tersinir bir elektrot tepkimesi için anodik pik potansiyeli, $E_{p(a)}$, ile katodik pik gerilimi, $E_{p(k)}$, arasında $(0,059/n)$ V'luk bir potansiyel farkı vardır ve bu iki pik potansiyelinin orta noktası, incelenen redoks çiftinin formal potansiyeline (E^0) eşittir. İleri yöndeki tarama sırasında oluşan ara ürün kararlı ise anodik pik akımı $i_{p(a)}$, katodik pik akımına, $i_{p(k)}$, eşittir. Ürünün kararlı olmadığı durumlarda anodik pik akımının değeri katodik pik akımının değerine göre daha küçük olur ve ürünün çok hızlı bir biçimde tükendiği durumlarda ters yöndeki pik tamamen kaybolur.

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

Elektrot tepkimesinin tersinirliği azaldıkça katodik ve anodik pikler birbirinden daha ayrıık gerilimlerde ve daha yayvan olarak gözlenir. Bir başka deyişle, ΔE_p değeri elektrot tepkimesinin hızının bir ölçüsüdür. Tam tersinmez bir elektrot tepkimesinde ise geri pik gözlenmez. Tam tersinmez elektrot tepkimelerinde ileri yöndeki pik akımı tarama hızının karekökü ile orantılı olup, pik gerilimi tarama hızı artınca negatif

gerilimlere kayar. Yarı tersinir elektrot tepkimelerinde, tersinir sistemlerde olduğu gibi, pik akımı belli bir tarama hızına kadar tarama hızının karekökü ile artar, ancak belli bir tarama hızından sonra ise artış tersinmez sistemlerdeki gibi olur [7].

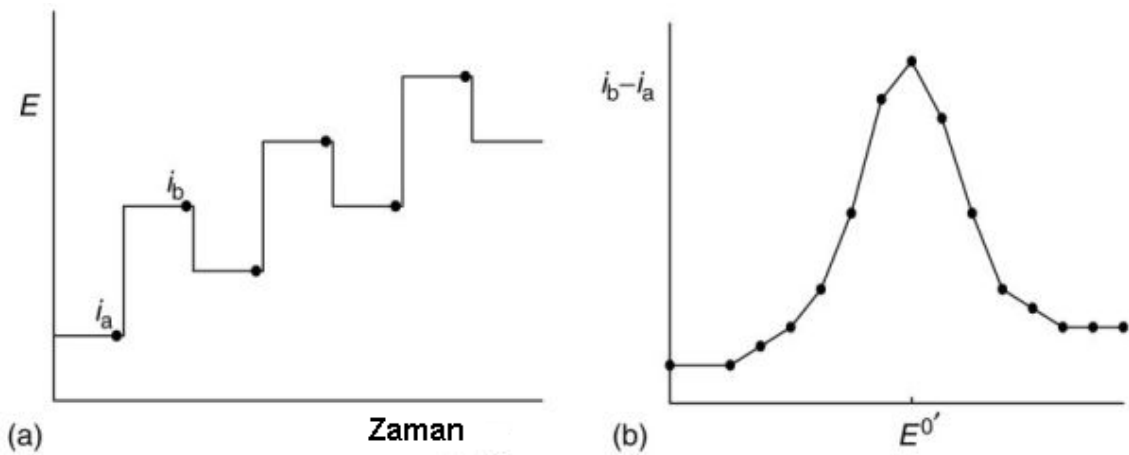
2.1.1.1.2. Diferansiyel Puls Voltametrisi (DPV)

Voltametrinin duyarlılığı artık akıma bağlı olduğundan duyarlılığı arttırmak için artık akımın giderilmesi gerekir. Gerilimlerin puls şeklinde uygulanması artık akımın giderilmesine, dolayısıyla duyarlılığın artmasına neden olur.

Çalışma elektroduna puls şeklinde gerilim uygulandığında artık akımın kapasitif bileşeni neredeyse sıfır gibidir. Böylece pulsun sonundaki artık akım, faradaik akımdan kaynaklanmaktadır.

Normal puls voltametrisinde puls sonundaki artık akım az da olsa kapasitif akım içerir. Kapasitif akımın artık akım içindeki payını azaltmak, duyarlılığı artırmak amacıyla pulsun başlangıcında ve sonunda ölçülen akımların farkları alınmış ve diferansiyel puls voltametrisi adında yeni bir teknik elde edilmiştir. Bu teknik normal puls voltametrisinden daha duyarlı olup, bu duyarlılık $10^{-7} - 10^{-8}$ M düzeyindedir.

Pulsar, giderek artan bir doğru akım potansiyeline sabit genlikli pulslar bindirilerek uygulanabileceği gibi, sabit doğru bir potansiyele giderek artan genlikli pulslar bindirilerek de uygulanabilir. Puls uygulanmasından önce ve sonra akım ($i_b - i_a$) ölçülerek, iki akım arasındaki fark alınmak suretiyle bulunan akım değeri potansiyele karşı grafiğe geçirilir [8].



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

2.1.1.2. Potansiyel Kontrollü Kulometri (BE)

Bir elektrokimyasal hücrede bulunan elektroaktif madde ya da maddelerin tamamının elektroliz edilerek harcandığı yöntemlere kulometrik yöntemler adı verilir. Bu tür yöntemlerde, harcanan elektrik yükü miktarı ile madde miktarı arasındaki eşitlik aşağıdaki gibidir:

$$\text{Elektroliz edilen maddenin eşdeğer gram sayısı} = \frac{1}{F} \int_0^t i_t \times dt \quad (2.2)$$

Kulometrik yöntemlerde yukarıdaki basit eşitlikten nicel anlamda yararlanılması için, elektrik yükünün tamamının o maddenin elektrolizinde harcanmış, yani elektrolizin söz konusu madde için %100 akım verimiyle yürütülmüş olması gerekir. Bir maddenin elektrolizi o maddeye ait voltamogramın plato bölgesinden seçilen sabit bir gerilim değerinde gerçekleştirilirse, yöntem potansiyel kontrollü kulometri adını alır. Plato bölgesindeki gerilimlerde elektroliz sırasında akan elektrik akımı gerilime bağımlı olmaz ve elektroaktif maddenin yüzey derişimi sürekli olarak sifıra eşit olur, yani madde yüzeye ulaşır ulaşmaz hemen elektrolizle harcanır. Bu yöntemde herhangi bir zamanda ölçülen akım, ortamda elektroliz edilmeden kalan maddenin derişimi ile orantılı olup, zamanla $c_t/c_0 = i_t/i_0 = e^{-(A/V)m}$ eşitliğine göre değişir. Bu eşitlikte i_0 elektrolizin başlangıcında ölçülen akım, A çalışma elektrodunun alanı, V çözelti hacmi ve m elektroaktif maddenin kütle aktarım katsayısıdır. Bu eşitliğe göre, herhangi bir zamanda maddenin elektroliz edilmiş kesri, c_t/c_0 , başlangıç derişimine bağımlı değildir ve $e^{-(A/V)m}$ terimiyle orantılıdır [7].

Sabit potansiyel elektrolizinde sadece bir maddenin elektroliz olması için potansiyel sabit tutulur. Bir hücre içerisinde farklı olaylar cereyan ettiğinden (aşırı gerilimlerde iletkenliklerde meydana gelen değişmeler) katodun potansiyelini sabit tutmak mümkün olmaz. O halde katodun potansiyelini sabit tutmak için, bilinen hücreden farklı bir düzenek olması gerekir. Katot potansiyelini sabit tutmak için bir potansiyostat ve üçüncü bir elektroda ihtiyaç vardır. Bu üçüncü elektrot, referans elektrotdur. Referans elektrodun potansiyeli belli olduğundan, katot potansiyeli sabit bir değerde tutulabilir. Elektroliz ilerledikçe, devreden geçen akım şiddeti azalır ve sifıra yaklaştığında reaksiyonun sona erdiği anlaşılır.

Potansiyostatik (sabit potansiyelde) kulometrik metotlarla kantitatif bir yükseltgenme veya indirgenme reaksiyonu esnasında potansiyeli sabit tutulan bir

Çalışma elektrodu veya indikatör elektrot kullanılır. Bir analizde söz konusu potansiyelde analizi yapılandıan daha az aktif olan türler çözeltide kalır. Böyle bir analizde akım başlangıçta yüksektir. Ancak, zaman geçtikçe hızla düşer ve analizi yapılan maddenin ortamdaki derişimi sıfıra yaklaşırken akım da yaklaşık sıfır olur.

2.2. Elektropolimerizasyon

Polimerleşmede, polimerizasyonu başlatacak aktif türler (radikal, anyon, katyon) elektrotlar üzerinde ilerleyen tepkimelerle sağlanıyorsa bu işleme elektropolimerizasyon denir. Çoğu monomerler elektrokimyasal yöntemle polimerleşmeye yatkındır. İndirgenmeye yatkın bir monomer uygun potansiyelde elektroliz edildiğinde, katotta monomer moleküllerine elektron aktarılarak radikal-anyonlar oluşur. Polimerizasyonun, radikalik veya anyonik mekanizma ya da her ikisi üzerinden ilerlemesi olasıdır. Yükseltgenmeye yatkın monomerler elektroliz edildiğinde, monomerden tek elektron kopması halinde bir radikal-katyon oluşur. Bu koşullarda polimerizasyon, katyonik veya radikalik mekanizma ya da her ikisi üzerinden ilerleyebilir.

Laboratuvarda yapılacak elektrolizlerde elektroliz hücresi denilen, üzerinde elektrotların yerleşebileceği uygun yerlerin bulunduğu iki bölmeli cam kaplar kullanılır. Elektropolimerizasyon genelde sabit potansiyel veya sabit akım altında yapılır. Sabit potansiyel elektrolizinde öncelikle, monomerin çevrimli voltamogramı alınarak yükseltgenme veya indirgenme potansiyeli belirlenir ve elektropolimerizasyon bu potansiyelde (veya daha yüksek) yürütölür. özölü ve destek elektroliti gibi polimerizasyon ortamında bulunan maddelerin çalışma elektroduna uygulanan potansiyelde elektroaktif olmaması gerekir. Bu koşullar sağlandığında, polimerizasyon doğrudan monomerin anot ya da katotda vereceği tepkimeler üzerinden kontrollöl bir şekilde başlar (doğrudan başlama).

Sabit akım elektrolizinde potansiyel yerine elektroliz hücresine uygulanan akım sabit tutulur. Çalışma elektrodunun potansiyeli kontrol edilemediği için monomer yanında ortamda bulunan maddeler de elektrotlarda yükseltgenme veya indirgenme tepkimlerine girerek radikal-anyon veya radikal-katyon verebilir (dolayöl başlama). Bu nedenle sabit akımda yapılan elektropolimerizasyon çalışmalarında başlama tepkimesinin tipini belirlemek her zaman olası değildir [9].

2.2.1 Elektropolimerizasyon Parametrelerinin Seçimi

İstenen amaca yönelik sensör hazırlarken dikkat edilecek ve incelenecek beş temel faktör vardır.

2.2.1.1. Monomer Seçimi

Düşük yükseltgenme potansiyellerine sahip bileşiklerin elektrokimyasal teknikler kullanarak elektrofilik süstitüsyon reaksiyonuna uğratılmasıyla elektrot yüzeyinde iletken polimerik filmlerin elde edilebileceği düşünülmektedir. [10]

İletken polimerlerle kıyaslandığında, yalıtkan polimerler kendini kısıtlayan yapıları sebebiyle hayli ince (~10 nm-100 nm) membranlar oluştururlar. Ayrıca hızlı yanıt süresi, mükemmel seçicilik ve yüksek tekrarlanabilirlik gibi önemli analitik performansa sahiptirler [11].

2.2.1.2. Destek Elektrolit ve Çözgen Seçimi

Elektrolit seçimi, elektrolitin çözünürlüğü ve nükleofililiği göz önünde bulundurularak yapılır. Anyonun hidrofobik karakterine ve polimerle anyon arasındaki etkileşime bağlı olan film üretiminin kalitesinde, anyonun yapısı önemli bir etkiye sahiptir. Örneğin, Kassim ve arkadaşları, sulu çözeltilerde büyük aromatik sülfat iyonları kullanıldığında, perklorat anyonu kullanılmasına göre daha iyi mekanik özelliklerde iletken polimerler elde etmiştir [12].

Elektropolimerizasyonda kullanılan çözgen, sadece elde edilen iletken polimerin kalitesini değil, aynı zamanda iletkenlik, morfoloji ve elektrokimyasal davranışını da kontrol eden önemli bir faktördür. Bunun yanı sıra, çözücünün polarlığı, çözücü ve elektrolit anyonları arasındaki etkileşimin gücünü de etkiler [13].

2.2.1.3. Akım Yoğunluğu

Elektrokimyasal polimerizasyonda, akım yoğunluğu, elektrot yüzeyinde elde edilecek olan polimerik filmin başta elektriksel iletkenlik olmak üzere birçok özelliğini etkileyen parametrelerden birisidir. Akım yoğunluğunun belirli bir dereceye kadar artması, elde edilen polimerik filmin elektriksel iletkenliğini artırır. Bununla birlikte, yüksek akım yoğunluğu oluşan polimerik filmin sert ve kırılgan olmasına neden olur.

Ayrıca akım yoğunluğu, söz konusu monomerin elektrokimyasal polimerizasyon hızını da etkileyen bir parametredir [14].

2.2.1.4. Polimerizasyon Sıcaklığı

Elektropolimerizasyon sıcaklığının, polimerizasyon kinetiğinin yanı sıra filmin mekanik karakteristiği, iletkenliği ve redoks özellikleri üzerinde de önemli bir etkisi vardır. Düşük sıcaklıklarda hazırlanan filmler daha pürüzlü bir görünüme sahiptirler ve yüksek sıcaklıkta hazırlanan filmlerden daha zayıf tutunma özelliği gösterirler. İletken bir polimerin iletkenliği azalan sıcaklıkla azalır [13].

2.2.1.5. Elektrolit Değişimi

Elektropolimerizasyon esnasında kullanılan fazla anyon değişimi, elektrolit çözeltisinin elektriksel iletkenliği gibi meydana gelen polimerik filmin stokiometrisini ve morfolojisini de etkilemektedir.

2.3. Elektrot Çeşitleri

Elektrokimyasal pillerde iki elektrot kullanılırken elektroanalitik işlemlerde genellikle üç elektrot kullanılır. Bu elektrotlardan biri çalışma elektrodudur. Bu elektrot bazı tekniklerde test elektrodu veya indikatör elektrot olarak da adlandırılmaktadır. Bu elektrot, incelenen elektrokimyasal olayın gerçekleştiği elektrot olup, işlevi elektrokimyasal ölçüm bölgesini oluşturmaktır. Bu elektrotlar amaca bağla olarak soy (inert) veya soy olmayan materyallerden seçilebilir. İkinci elektrot, karşılaştırma elektrodu olarak adlandırılır ve aynı zamanda polarizlenmeyen elektrot olarak da bilinir. Bu elektrodun potansiyeli yeterince sabit olup, pil hücresinde potansiyeli ölçülen diğer elektrotlara kıyasla bir referans görevi görür. Yardımcı ya da karşı elektrot olarak da bilinen üçüncü elektrodun görevi elektronlar için kaynak veya havuz oluşturmak ve böylece referans elektrottan akımın geçmemesini sağlamaktır. Çoğunlukla potansiyeli ölçülmez ve bilinmez. Genellikle soy metallerden seçilir.

İndikatör elektrot fonksiyonu itibarıyla diğer elektrotlarla birleştirilmez ve bu nedenle ayrı bir fiziksel elektrot olarak daima mevcuttur. Diğer iki elektrodun fonksiyonları ise kimi zaman birleştirilebilir ve böylece sistemde biri indikatör olmak üzere iki fiziksel elektrot bulunur. Bu düzenlemenin avantajı basit ve pratik oluşu, dezavantajı ise referans ve yardımcı elektrotların fonksiyonlarının birbirinden tamamen

farklı olmasından kaynaklanır ve karşı elektrottan akım geçmesi sonucunda referans elektrodun potansiyelindeki kararlılık olumsuz yönde etkilenir. Bu nedenle iki elektrotlu sistemler ve referans elektrodun polarizasyonuna neden olmadığı durumlarda kullanılabilir.

Çalışma ve karşı elektrot olarak en yaygın şekilde kullanılan materyaller; civa, bakır, altın ve karbondur. Civa, karşı elektrot olarak civa havuzu şeklinde kullanılırken, çalışma elektrodu olarak civa, havuzu da dahil olmak üzere çok çeşitli şekillerde kullanılmaktadır. En yaygın kullanım şekli, polarografik civa damla elektrottur. İkinci olarak asılı civa damla kullanılmaktadır.

Bunların dışında katı elektrot olarak platin, gümüş, paladyum, rodyum, rutenyum ve iridyum yüzeyler de kullanılmaktadır.

Üç elektrotlu sistemle ölçümün en önemli avantajı uygulanan potansiyelden etkilenmeyen referans elektrodun direncidir. Referans elektrodun direncinin değeri 10^4 - $10^6 \Omega$ aralığında olmalıdır ve voltmetre için $10^{12} \Omega$ giriş direnci ile kombine edilmelidir, bu ölçülen potansiyeldeki hatanın $1 \mu V$ veya daha az olmasını sağlar. Çalışma elektrodundaki potansiyel değişimi, pratik olarak üzerinden akım geçmeyen bir referans elektroda karşı ölçülür. Bu yolla yardımcı ve çalışma elektrodunu içeren bir devrede akan/oluşan polarizlenme akımının, referans ve çalışma elektrodundan oluşan, gerçekte akımın sıfır olduğu farklı bir devre içindeki potansiyel değişimleri ölçülür [15]. Referans elektrot üzerinden akım geçmediğinden, çalışma (karşıt) elektrottan geçen akıma bakılmaksızın potansiyelin sabit olduğu düşünülebilir.

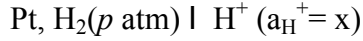
2.3.1. Referans Elektrotlar

Polarize olmayan metal-metal iyonu elektrotları kullanılır. Referans elektrodunun potansiyeli sabit kalırken çalışma elektrodunun potansiyeli değişir. Çünkü referans elektrot polarize olmayan, çalışma elektrodu ise polarize elektrotudur. En çok kullanılanları kalomel ve Ag/AgCl referans elektrotlarıdır. Bu elektrotlardan anodik akım geçirildiğinde metaller yükseltgenir ve ortamdaki aşırı klorürle çökelek verdiklerinden elektrot yüzeyindeki derişimleri değişmez ve böylece potansiyelleri akımdan fazla etkilenmez. Bu elektrotlardan katodik akım geçirildiğinde ise çözünürlükten gelen metal iyonları indirgenir, elektrot yüzeyinde çökelek ayrışarak tekrar aynı denge düzeyinde metal iyonu oluşturur, böylece potansiyeli değişmeden

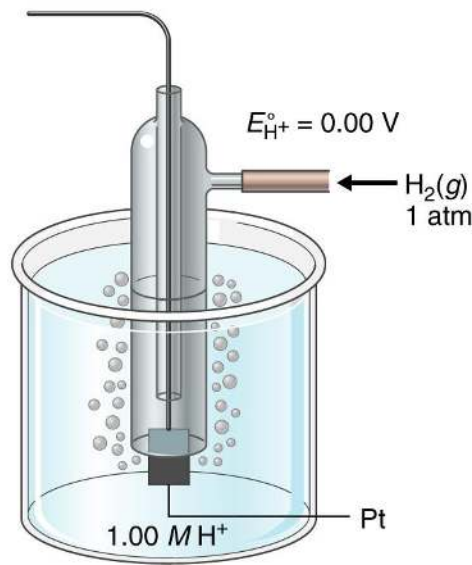
kalır. Sudan başka çözücülerle çalışıldığında başka uygun karşılaştırma elektrotları kullanılır [8].

2.3.1.1. Standart Hidrojen Elektrodu

Hidrojen gaz elektrotlar, eskiden elektrokimyasal çalışmalarda sadece referans elektrot olarak değil, aynı zamanda pH tayinlerinde indikatör elektrotlar olarak da yaygın biçimde kullanılmıştır. Bu tip elektrotların yapısı:



şeklinde gösterilebilir.



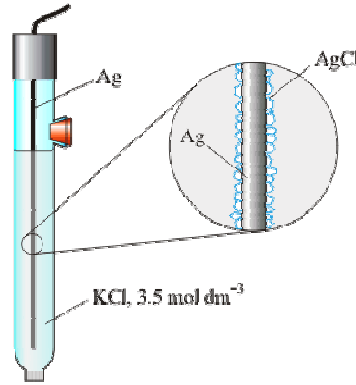
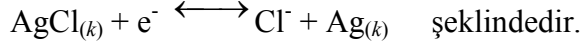
Şekil 2.3. Standart hidrojen elektrodunun şematik yapısı [16]

Hidrojen elektrodunun potansiyeli, sıcaklığa, çözeltideki hidrojen iyonu aktivitesine ve elektrot yüzeyindeki hidrojen gazının basıncına bağlıdır. Geleneksel olarak bu elektrodun potansiyeli tüm sıcaklıklarda, 0 volt olarak kabul edilir [17].

2.3.1.2. Gümüş/ Gümüş Klorür Referans Elektrodu

Standart hidrojen elektrot temelde çok önemli olmasına rağmen, elektrot yüzeyinin hazırlanmasında ve reaktif aktivitelerinin kontrolünde karşılaşılan güçlük, elektrodun yeteri kadar pratik olmadığını gösterir. Bu nedenle hazırlanması daha kolay, daha sağlam ve kullanımı daha kolay referans elektrotlar hidrojen gaz elektrodun yerini almıştır. Bunlar içerisinde, en yaygın olanlardan biri, gümüş/ gümüş klorür elektrotudur. Bu elektrot, seyreltik hidroklorik asit çözeltisine batırılmış bir gümüş tele yükseltgeyici

bir potansiyel uygulanarak hazırlanır. Böylece tele sıkıca bağlanmış ince bir gümüş klorür tabakası oluşur. Daha sonra tel doymuş potasyum klorür çözeltisine batırılır. Bir tuz köprüsü potasyum klorür çözeltisi ile çalışılan elektrot sistemini birbirine bağlar. Bu elektrodun potansiyeli standart hidrojen elektroda göre yaklaşık 0,2 V daha pozitifdir ve elektrot yarı reaksiyonu:



Şekil 2.4. Ag/AgCl referans elektrodunun yapısı [18]

2.4. Kütle Aktarımı

Bir elektrot sadece elektrot yüzeyindeki çok ince bir çözelti tabakasında etkili olabildiğinden, faradayik akım, ana çözeltiden elektrot yüzeyinde reaksiyona giren türlerin devamlı kütle aktarımını gerektirir. Eğer arayüzeyde elektron transferi ve elektrot boyunca elektron iletiminin mekanizmalarının ikisi de hızlıysa, elektroaktif türlerin hareketi yük akış hızını sınırlar.

Elektrokimyasal hücrenin çalışması sırasında maddenin elektrot yüzeyine aktarımına kütle aktarımı başka bir deyişle konsantrasyon/derişim polarizasyonu denir ve elektrot-çözelti ara fazında bir molekülün elektrokimyasal indirgenmesi veya yükseltgenmesiyle gerçekleşir. Kütle transferi, migrasyon (göç), konveksiyon ve difüzyon olmak üzere üç ayrı mekanizma ile incelenir [19].

2.4.1. Difüzyon

Bir çözeltide bulunan bir türün katottaki indirgenmesi (anotta yükseltgenmesi) sonucu çözeltinin iki bölgesi (katot bölgesi ve çözeltinin büyük kısmı) arasındaki,

indirgenen tür bakımından bir derişim farkı meydana gelir. Bu fark nedeniyle çözeltinin derişimi büyük olan ana kısmından, katot bölgesine doğru bir iyon veya molekül hareketi olur. Böyle harekete difüzyon denir. Difüzyon için bir türün derişiminin çözeltinin iki ayrı yerinde farklı olması gerekir. Difüzyon hızı (dc/dt),

$$dc/dt=k(c-c_0) \quad (2.3)$$

bağıntısıyla verilir. Burada c , çözeltinin büyük kısmında bulunan ve tepkimeye giren türün derişimi, c_0 , aynı türün elektrot yüzeyinde kurulan dengedeki derişimi gösterir. Bağıntıda geçen, k ise bir orantı kat sayısıdır. Daha önce gösterildiği gibi c_0 , elektrot potansiyeliyle tespit edilen bir değer olup Nernst denkleminde hesaplanır. Elektroda daha yüksek potansiyeller uygulandığı zaman c_0 derişimi düşmeye, difüzlenmeye artmaya başlar. Sonunda c_0 derişimi c derişiminin yanında ihmal edilebilir bir hale gelir, $c_0 \rightarrow 0$ olur. Bunun sonucu difüzlenme hızı,

$$dc/dt=kc-c \quad (2.4)$$

şeklini alır. Bu durumda derişim polarizasyonu tamamlanmış olur ve elektrot polarizlenmiş ideal bir elektrot haline gelir.

2.4.2. Göç

Bir çözeltide bulunan iyonların, elektrostatik alanın çekim etkisinde hareket etmesi olayına göç etme denir. Yük aktarılmasında veya kütle aktarılmasında en etkin olay budur. Burada söz konusu olan elektrostatik alan, bir elektrodun meydana getirdiği alandır. Bu alan ortamda bulunan bütün iyonlar üzerinde etkilidir. Ancak, iki yüklü bir iyon üzerine olan etkisi, tek yüklü bir iyon üzerine olan etkisinden daha büyüktür. Bir elektrodun kimyasal tepkimeye iştirak eden bir iyon üzerindeki etkisi ortamın toplam iyon derişimi arttıkça azalır. Elektrot tepkimelerinde rolü olan bir iyon derişimi, ortamda bulunan iyonların toplam derişimi yanında çok küçük kalırsa (1/100 gibi), elektrodun bir iyon üzerindeki çekim etkisi sıfıra yaklaşır.

2.4.3. Konveksiyon

Tepkimeye giren iyon türü, konveksiyonla da, çözeltinin büyük kısmından, çok ince olan elektrot tabakasına taşınır. Konveksiyonla taşınma ikiye ayrılır: Mekanik

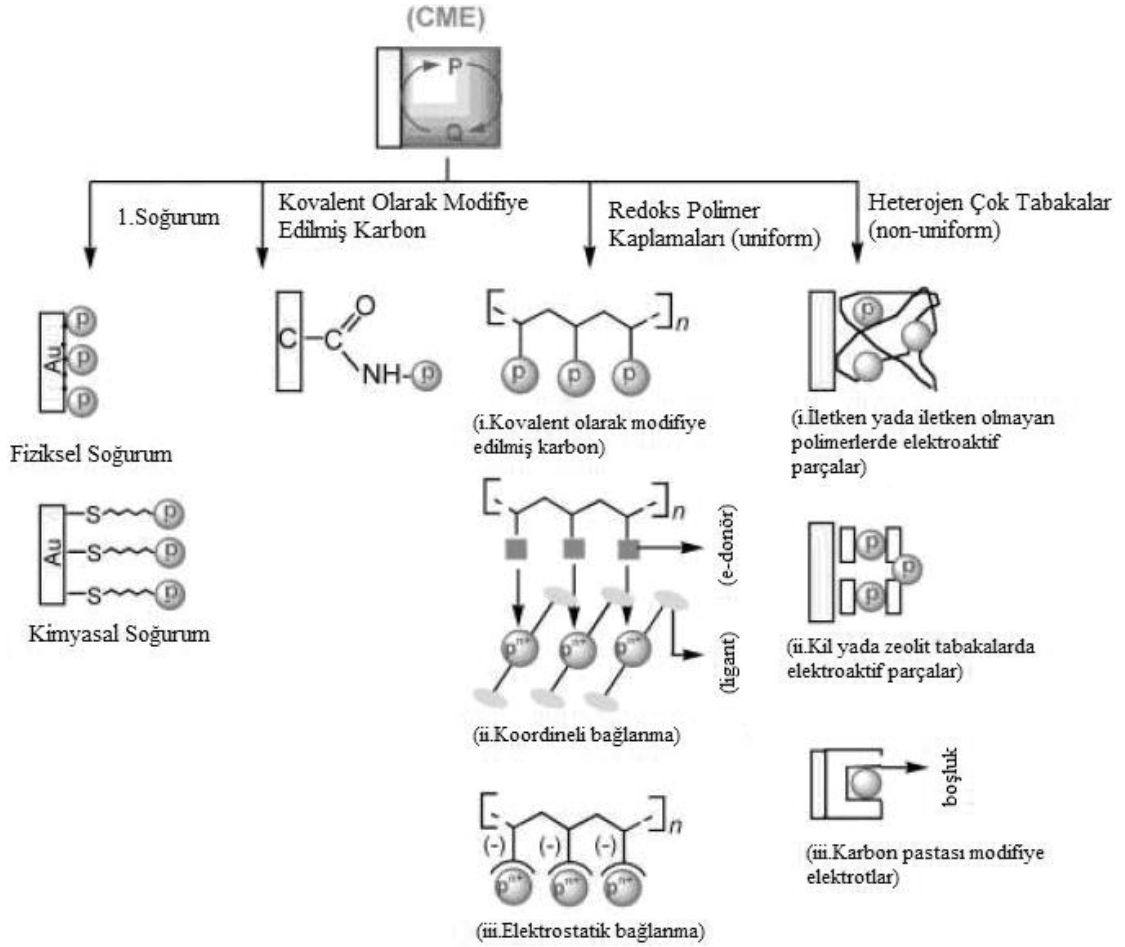
taşınma ve doğal taşınma. Mekanik taşınma çözeltinin elle veya bir motorla karıştırılmasıyla olur. Böylece elektrot üzerindeki derişim polarizasyonu büyük ölçüde önlenir. Doğal konveksiyon, sıcaklık veya yoğunluk farkından ileri gelir [20].

2.5. Elektrotların Kimyasal Modifikasyonu

Modifiye edilmiş elektrotlar, iletken bir substratın modifikasyonu ile hedeflenen özellikler kazandırılmış, modifiye edilmemiş substrattan farklı özellikleri olan elektrotlardır. Elektrot yüzeylerine çeşitli türlerin kuvvetli ve tersinmez olarak adsorbe olmasıyla elektrotların elektrokimyasal davranışlarının değiştiği bilinmektedir [21].

Elektrokimyasal teknikler; kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrotları (CME), seçici ve duyarlı analitik uygulamalar için uygun hale getirmede kolaylık sağlamaktadır. Kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrotlarla kombine edilmiş elektrokimyasal teknikler, elektrosentetik organik kimya ve materyal karakterizasyonunda önemli uygulamalara da dönüşebilir. CME hazırlamak için genellikle seçilen bir kimyasalın ince bir filmi elektrot yüzeyine ya bağlanır, ya da kaplanır. 1970lerin ortalarından önce, elektrokimya C, Au, Hg ve Pt gibi elektrot materyalleri ile sınırlı iken, Murray ve arkadaşları SnO₂ ve Pt-OH fonksiyonel grup değişimi ile CME alanına giriş yapmışlardır [22].

CME hazırlamak için olası 4 yöntem vardır. Bunlar Şekil 2.5’de şematik olarak gösterilmiştir. Tek tabaka yapılarla modifikasyon yapmak için soğurum temelli CME’lerin fiziksel ve kimyasal etkileşim özellikleri kullanışlıdır. Bu metodun başlıca avantajları kolay yüzey modifikasyonu ve fonksiyonel grup eklenmesidir. Ancak tek tabaka kapsamının sınırlı olması, elektrot yüzeyindeki aktif bileşiklerin miktarını kısıtlamaktadır. Bu problemin aşılmasında, alternatif olarak polimer temelli CME’ler önemli bir rol oynar. Böyle CME’ler homojen (uniform) ve heterojen (non-uniform) koşullarda hazırlanabilir. Homojen çok tabakaların hazırlanmasında iyonomer, redoks polimerleri, inorganik polimerler, basit metal ya da metal komplekslerinin elektrokimyasal biriktirilmesi vb kullanılır [23]. Entegre heterojen sistem durumunda, CME’ler kil, zeolit, SiO₂, fosfomolibdik asit (PMo₁₂), karbon pastası ve diğer polimerik sistemler gibi heterojen destek ortamında hazırlanır [24].



Şekil 2.5. CME hazırlama yöntemlerinin şematik gösterimi [22].

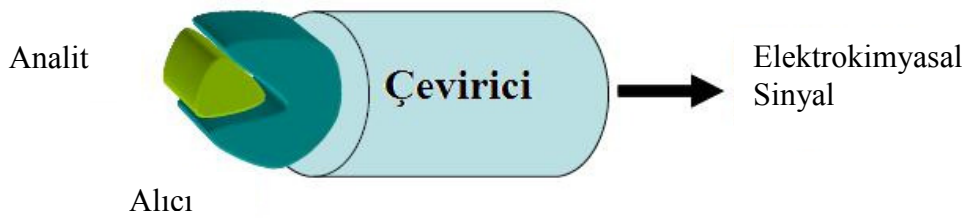
Analiz basamağında polimerik malzemelerin uygulandığı pek çok çalışma mevcuttur. Polimerler; amperometrik sensör, yakıt hücreleri, katalizör, iyon seçici elektrot ve korozyondan korunma gibi pek çok uygulamalarda kullanılmaktadır. Bazı önemli uygulamalarda polimerin tutuklama özelliği ön plana çıkmaktadır. Polimerin içine hapsedilen iyon veya moleküller, elektrot yüzeyine değişik özellikler kazandırmakta ya da kullanım amacına göre bazı olumsuzlukları gidermektedir. Örneğin, polimerin içerisine enzim immobilizasyonu ile, ilgili maddeye duyarlı elektrotlar elde edilmektedir. Ayrıca, polimerin kendisi (doplanmış hali) de elektrot yüzeyini modifiye etmede kullanılabilir.

Elektroanaliz, organik ve biyoelektrokimya, elektrokataliz, membranlar, elektrosentez, fotoelektrokimya, metallerin ve yarı iletkenlerin korozyondan korunması, enerji depolama ve elektrokromik görüntüleme alanlarında elektroaktif polimerik materyaller yaygın şekilde kullanılmaktadır. Elektrokimyacıların elektroaktif polimerik materyallere olan ilgisini artıran diğer bir husus da bu tür yüzey filmlerde meydana

gelen prosesleri daha iyi anlama ihtiyacıdır. Mekanistik ve kinetik çalışmalar, yeni sistemlerin üretilmesini ve bunların yeni uygulama alanlarında kullanılmasını sağlamaktadır [21].

2.6. Kimyasal Sensörler

Kimyasal sensörler, analiz edilen bileşene karşı, spesifik bir numunenin derişiminden yararlanarak elde edilen kimyasal bilgiyi analitik olarak yararlı bir sinyale dönüştüren sistemlerdir. Genel olarak bir sensörün çalışma mekanizması aşağıdaki gibi şematize edilebilir:



Şekil 2.6. Elektrokimyasal sensörün şematik gösterimi [25].

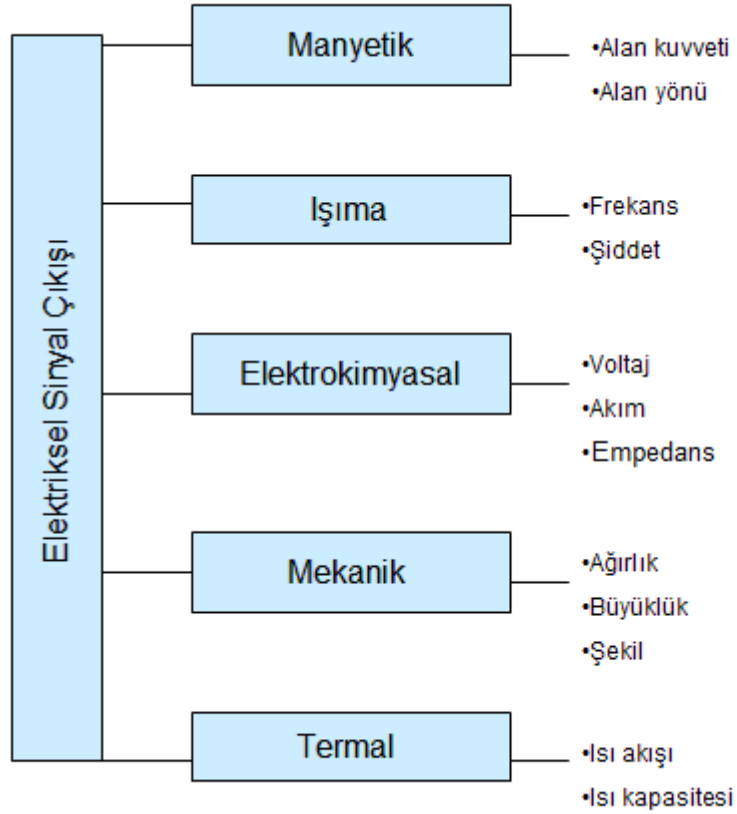
Bir kimyasal sensör iki kısım içerir. Bunlar, fiziksel dönüştürücü (çevirici) ve kimyasal ara yüzey tabakasıdır. Kimyasal ara yüzeyde; analit bir kimyasal aktif yüzey ile kimyasal olarak etkileşir. Böylece fiziksel / kimyasal özelliklerde bir değişme meydana gelir. Bu değişiklikler, fiziksel dönüştürücü (çevirici) ile ölçülebilir bir duruma getirilir. Değişiklikler, elektriksel sinyal ile ilişkili olarak meydana gelir ve monitörden okunur.

Kimyasal sensörlerin bazı özellikleri [26];

1. Analite maruz bırakıldıktan sonra, duyarlı tabakanın kimyasında bir değişiklik olmaktadır.
2. Minyatürize edilebilirler.
3. Tek bir fiziksel ya da kimyasal özelliğin ölçülmesi gerekli değildir.
4. Kimyasal sensörlerde duyarlı bir tabaka analit ile kimyasal etkileşim içindedir.
5. Aynı kimyasal ölçümler için eşdeğer aletlerden genel olarak daha az masraflıdır.

2.6.1. Kimyasal Sensörlerin Sınıflandırılması

Aşağıdaki şekilde dönüşüm mekanizmalarına göre kimyasal sensörler sınıflandırılmıştır. Bütün sensör kategorilerinde, arayüzlerdeki reaksiyonların katalitik ya da absorptif olduğu görülür. Arayüzlerde meydana gelen kimyasal reaksiyonların türlerine göre sensörleri düzenlemek daha kullanışlıdır. Bu kimyasal reaksiyonların her biri hemen hemen her dönüştürücü platform üzerinde kullanılır [27].



Şekil 2.7. Dönüştürücü mekanizmalarına göre kimyasal sensörler.

2.6.2. Elektrokimyasal Sensörler

Elektrokimyasal sensörler (elektrokimyasal algılayıcı sistemler) analitik kimyada oldukça yaygın kullanımı olan cihazlardır. Bu cihazlara IUPAC tarafından literatürde getirilen tanım ise şu şekildedir:

“Kimyasal bileşiklere ya da iyonlara seçici ve tersinir bir şekilde cevap veren ve derişime bağımlı elektriksel sinyaller oluşturan küçültülmüş cihazlara elektrokimyasal sensörler denir ” [28].

Elektrokimyasal sensörler, kimyasal sensörlerin en eski ve en geniş grubudur. Bu sensörlerin birçoğu gelişme safhasında olup, bazıları da ticari olarak kullanılmaktadır.

Elektrokimyasal sensörler ölçüm biçimlerine göre genel olarak dört grupta incelenebilir [29];

1. Potansiyometrik Sensörler,
2. Amperometrik Sensörler,
3. Kondüktometrik Sensörler,
4. Voltametrik Sensörler.

2.6.2.1. Elektrokimyasal Ürik Asit Sensörleri

Ürik asit; vücudun genetik yapı taşları olan DNA ve RNA'nın yapısındaki pürin maddelerinin metabolizmadaki son ürünüdür. Diyetle fazla protein alımı, vücuttaki aşırı üretim ya da böbreklerdeki fonksiyonel bozukluklar, ürik asidin vücuttan atılamamasına ve sonuç olarak da kandaki ürik asit düzeyinin yükselmesine neden olmaktadır. Ayrıca, aşırı miktardaki ürik asit, dolaşım sisteminde, damarlarda, kalpte, böbreklerde ve daha pek çok organda birikerek, gut, hiperürisema ve Lesch-Nyhan gibi hastalıklara yol açmaktadır [4,5]. Dolayısıyla, anılan klinik örneklerdeki ürik asit düzeyinin belirlenmesi, ilgili hastalıkların hem teşhisi ve hem de tedavisi açısından son derece önemlidir.

Genellikle, ürik asit, sulu çözeltide dönüşümsüz olarak yükseltgenmek suretiyle, majör ürün olan allantoini oluşturmaktadır [5]. Kan, serum ve idrar gibi biyolojik sıvılardaki pek çok interferant varlığında, ürik asidin seçimli olarak tayin edilmesi elektroanaliz açısından oldukça önemlidir.

Elektroanalitik uygulamalarda çalışma elektrodu olarak çıplak elektrot kullanıldığında, elektroaktif interferantlar iletken elektrot yüzeyinde elektroaktivite göstererek algılanması arzu edilen türe ait amperometrik yanıtta katkıda bulunmak suretiyle ilgili türün karakteristik pikini önemli ölçüde değiştirmekte ve sonuç olarak da analitlere ait pik ayırımında yeterli potansiyel farklarına ulaşamamaktadır. Çıplak elektrodun bu dezavantajı, modifiye elektrotların kullanımını zorunlu hale getirmiştir. Ayrıca, elektrot modifikasyonu; aşırı potansiyelin düşürülmesi, reaksiyon hızının artırılması ve duyarlılığın iyileştirilmesi gibi daha pek çok avantaj sunmaktadır [21].

Ürik asit tayininde başlıca; kalorimetrik, enzimatik ve elektrokimyasal yöntemler kullanılmaktadır. Kalorimetrik metot diğer yöntemlerden daha popüler olmasına karşın, interferantların varlığı bu metot için önemli bir dezavantajdır. Enzimatik metotda ise, yüksek bir seçicilik olmasına rağmen, enzim aktivitesindeki azalma düşük kararlılığa sebep olmaktadır. Ayrıca, kullanılacak olan enzimin izolasyonu ve saflaştırılması bu yöntemi hem daha zahmetli, hem de oldukça pahalı hale getirmektedir. Alternatif olarak, daha seçici, daha ucuz ve diğer yöntemlere kıyasla daha kısa sürede hazırlanabilirliği gibi avantajları sebebiyle, elektrokimyasal yöntem son zamanlarda daha fazla ilgi çekmektedir. Elektrokimyasal yöntemle ürik asit tayininde değişik polimerik elektrotlar kullanılmaktadır. Bu elektrotların kullanımındaki en önemli dezavantaj ise, ürik asidin tayin edileceği ortamda bulunan elektroaktif ve elektroinaktif interferantların elektrot yanıtını olumsuz etkileyerek analizi imkansız hale getirebilmesidir. Elektroinaktif interferantlar elektrot yüzeyini kirleterek; elektroaktif interferantlar ise, ürik aside yakın bir potansiyelde elektroaktivite göstererek, ürik asit ölçümünü önemli ölçüde engellemektedir. Son yıllarda yapılan çalışmalarda, genel olarak askorbik asit ve dopamin kaynaklı interferans probleminin giderilebilmesi amacıyla, iletken polimer elektrotların elektrokataliz yeteneklerinden yararlanılarak, analitlere ait oksidasyon piklerinin birbirinden ayrılmasına çalışılmaktadır. Bu ve benzeri makalelerde dikkati çeken önemli diğer bir husus da, az sayıda interferantla (dopamin ve askorbik asit gibi) çalışılmasıdır. Oysa, biyolojik örneklerde, okzalik asit, l-sistein, epinefrin, laktoz, sukroz ve üre gibi daha pek çok interferant bulunmaktadır. Bu durumda, sözü edilen interferantların bir kısmının veya tümünün varlığında da seçici davranabilecek bir ürik asit sensörü şu ana kadar geliştirilememiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Deneysel Araç ve Gereçler

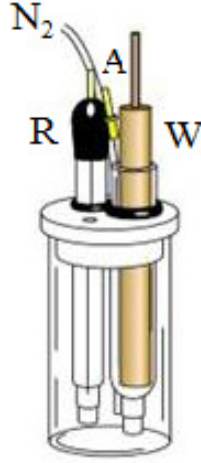
Voltametrik ölçümlerde Elektrokimyasal analizör olarak BAS (Bioanalytical Systems, Inc) 100W kullanılmıştır. Analizör kişisel bir bilgisayara bağlanarak cihazın kontrolü ve veri depolaması gerçekleştirilmiştir. Analizör genel hatlarıyla Şekil 3.1’de gösterildiği gibidir.



Şekil 3.1. BAS 100W elektrokimyasal analizör

Ölçüm çözeltisinden gaz geçirilmesi ve çözeltinin karıştırılması ilgili cihaz aracılığıyla sağlanmıştır. Faraday kafesi görevini gören C2 hücre kafesi (cell stand) sayesinde ölçüm için kullanılan elektrokimyasal hücre, dış elektrik ve manyetik etkilerden yalıtılmıştır. Kullanılan referans elektrodu, periyodik olarak hiç kullanılmamış bir referans elektroduna karşı BAS 100W analizör ile ölçülerek kontrol edilmiştir. Stereo mikroskop kullanarak, polimerin oluşup oluşmadığı, elektrot yüzeyinin temizliği ve homojenliği kontrol edilmiştir. Çözelti pH’larının ayarlanmasında Jenway 3010 pH metre kullanılmıştır. Kimyasalların tartımı için Mettler Toledo Ab204-S terazi kullanılmıştır.

Çalışmalarda aşağıda gösterilen, yaklaşık 10 mL hacimli pyrex cam hücreler kullanılmıştır.



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

Hücrelerin ve diğer cam malzemelerin kurutulması için Nüve marka EN 400 model etüv kullanılmıştır.

3.1.1. Elektrotlar

Çalışma elektrodu olarak polimerlerle modifiye edilmiş Pt (CHI marka) elektrot, referans elektrot olarak 3 M KCl içinde Ag/AgCl (CHI marka) ve yardımcı elektrot olarak da spiral disk şeklinde hazırlanmış platin tel kullanılmıştır.

3.1.1.1. Elektrotların Temizliği

Çalışma elektrodu olarak kullanılan Pt elektrotların temizliğinde, Pt çalışma elektrodu önce ıslatılmış zımpara disk üzerine “8” çizilecek şekilde fazla bastırmadan 1-2 dakika hareket ettirilmiş, daha sonra elektrot eksenine etrafında 90° döndürülerek aynı işlem tekrarlanmış ve elektrot distile su ile yıkanmıştır.

Referans elektrotlar distile su ile yıkanmış ve kullanılmadığı zaman 3 M KCl çözeltisi içinde saklanmıştır. Yardımcı elektrot olarak kullanılan platin elektrotlar zaman zaman ateşle ısıtılarak, temizlenmiştir.

3.1.1.2. Elektrotların Modifikasyonu

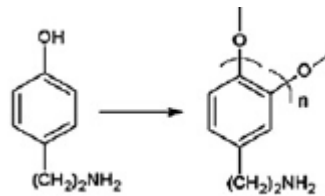
3.1.1.2. 1. Poli(3-aminofenol) Filmleri:

Elektrot yüzeyinde yalıtkan film oluşumu esnasında, yalıtkan katmanlar filmin ince kalmasına sebep olmakta ve bu tür filmler yüksek direnç göstermektedirler [30]. İki adet yükseltgenebilir gruba (NH_2 ve OH) sahip aminofenollerin polimerizasyon mekanizması aromatik halkadaki amino ve hidroksil grubunun bağl pozisyonuna bağlıdır. 3-aminofenol monomerinin, NH_2 ve OH grupları boyunca polimerleşebileceği bilinmektedir [31].

Monomer derişiminin 25 mM olduğu, 0,1 M 5 mL KCl çözeltisi içerisinde polimerizasyon öncesi (~10 dak.) ve polimerizasyon sırasında N_2 gazı geçirilerek Pt elektrot üzerinde BE tekniği ile poli(3-aminofenol) filmleri hazırlanmıştır.

3.1.1.2. 2. Politiramin Filmleri:

Tiramin, birçok fenol ve türevleri arasında, elektrot yüzeyine kuvvetli tutunan bir film oluşturmak için uygundur. Tiraminde fenolik halkadan iki metil grubuyla ayrılan amino grubu ve bir de hidroksil grubu bulunmaktadır. Polimerizasyona sadece fenol kısmı katılır [32].



Şekil 3.3 Tiraminin elektropolimerizasyonu [33].

0,1 M KCl içerisindeki 20 mM tiramin çözeltilerinden polimerizasyon öncesi ve polimerizasyon sırasında N_2 gazı geçirilerek Pt elektrot üzerinde BE tekniği ile politiramin filmleri elde edilmiştir.

3.1.1.2.3. Poli(4-klorofenol) Filmleri:

0,1 M KCl içerisinde monomer derişimi 50 mM olacak şekilde hazırlanan çözelti içerisinde polimerizasyon öncesi ve polimerizasyon sırasında N_2 gazı

geçirilerek Pt elektrot yüzeyinde BE tekniği ile poli(4-klorofenol) filmleri hazırlanmıştır.

3.2. Kimyasal Maddeler

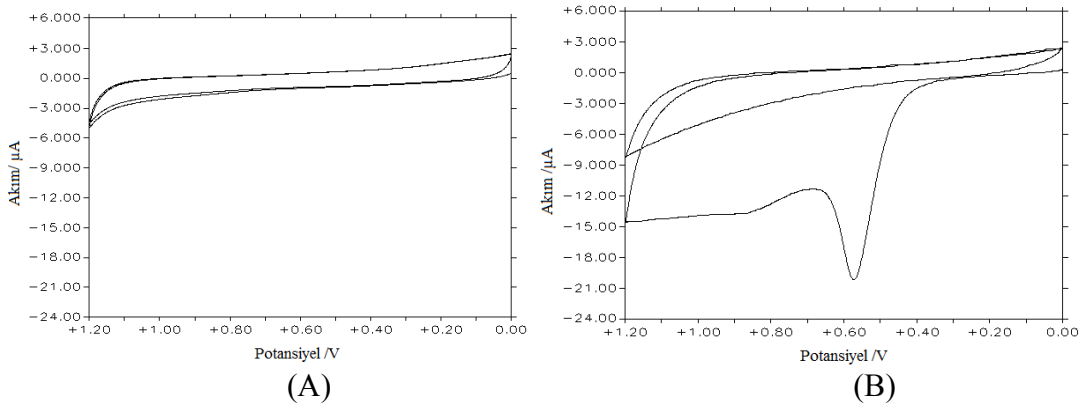
Polimerlerin hazırlanmasında kullanılan monomerler; 4-klorofenol Merck; 3-aminofenol ve tiramin Fluka marka, elektrolit olarak ve PBS içerisinde kullanılan KCl, NaCl, Na₂HPO₄ ve KH₂PO₄ Sigma Aldrich olarak kullanılmıştır. Ürik asit, laktoz ve üre Merck; sistein ve askorbik asit Aldrich; okzalik asit Fluka; dopamin ve epinefrin Sigma marka olarak kullanılmıştır.

4. ARAŞTIRMA VE BULGULAR

4.1. Poli(3-aminofenol) Sensörü

4.1.1. Monomerin Polimerleşme Potansiyelinin Belirlenmesi

25 mM 3-aminofenol'ün 0,1 M KCl içerisindeki CV'si alınmış yaklaşık olarak 0,4 V'dan itibaren yükseltgenerek polimerleşebileceği görülmüş ve polimerleşme potansiyeline 0,6 V olarak karar verilmiştir.



Şekil 4.1. Çıplak Pt elektrodun 0,1M KCl içerisinde 25 mM monomer (3-aminofenol) yokluğunda (A) ve varlığındaki (B) CV.

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

0,1 M KCl içerisindeki 3-aminofenolün 0,6V'da BE (Bulk Electrolysis) tekniği ile elektropolimerizasyonundan farklı kalınlıklarda (0,04-0,08 mC) polimerik filmler hazırlanmış ve bu filmlerin ürik asit, askorbik asit, dopamin, epinefrin, sistein ve okzalik asit geçirgenliği DPV tekniği ile sistematik olarak incelenmiştir. 0,06 mC'luk filmin ürik asite ardıl yanıtlar verirken, 2 mM sistein, 2 mM okzalik asit ve 1 mM askorbik asite yanıt vermediği gözlenmiştir. Ayrıca, bu film 5-10 saniye gibi kısa bir zaman aralığında hazırlanabilmektedir.

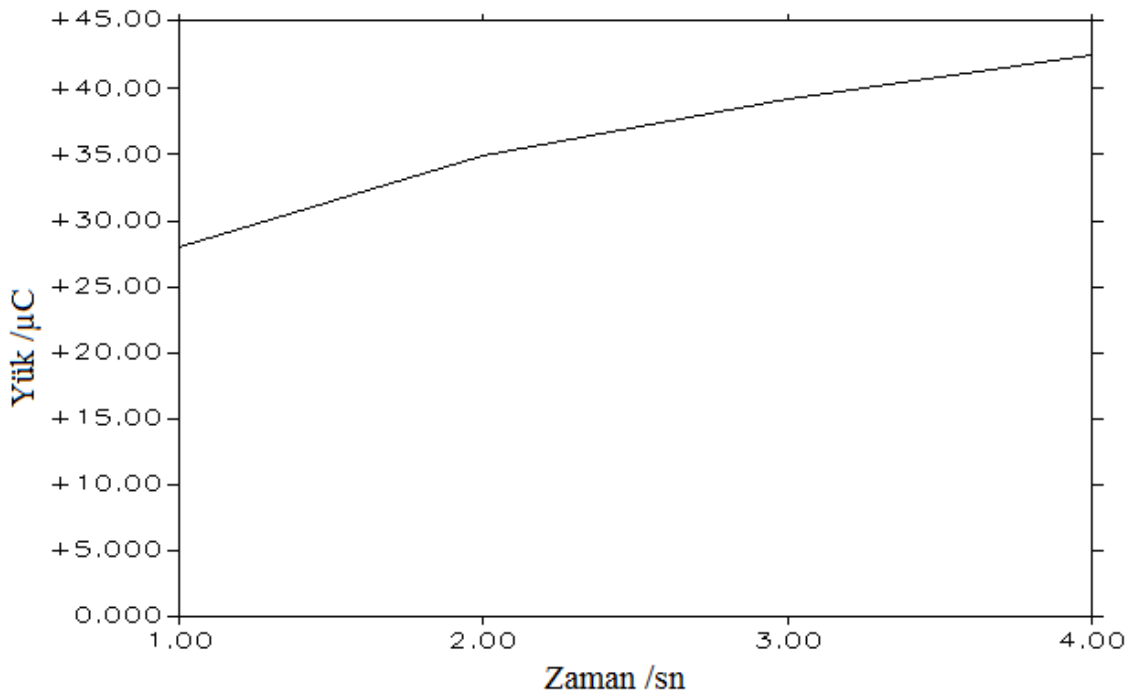
Aşağıda farklı kalınlıklarda hazırlanan filmlerin interferantlara karşı davranışlarının yanıtları mikroamper olarak Tablo 4.1'de gösterilmiştir.

Tablo 4.1. Farklı kalınlıklarda hazırlanan filmlerin interferantlara karşı davranışlarının yanıtları

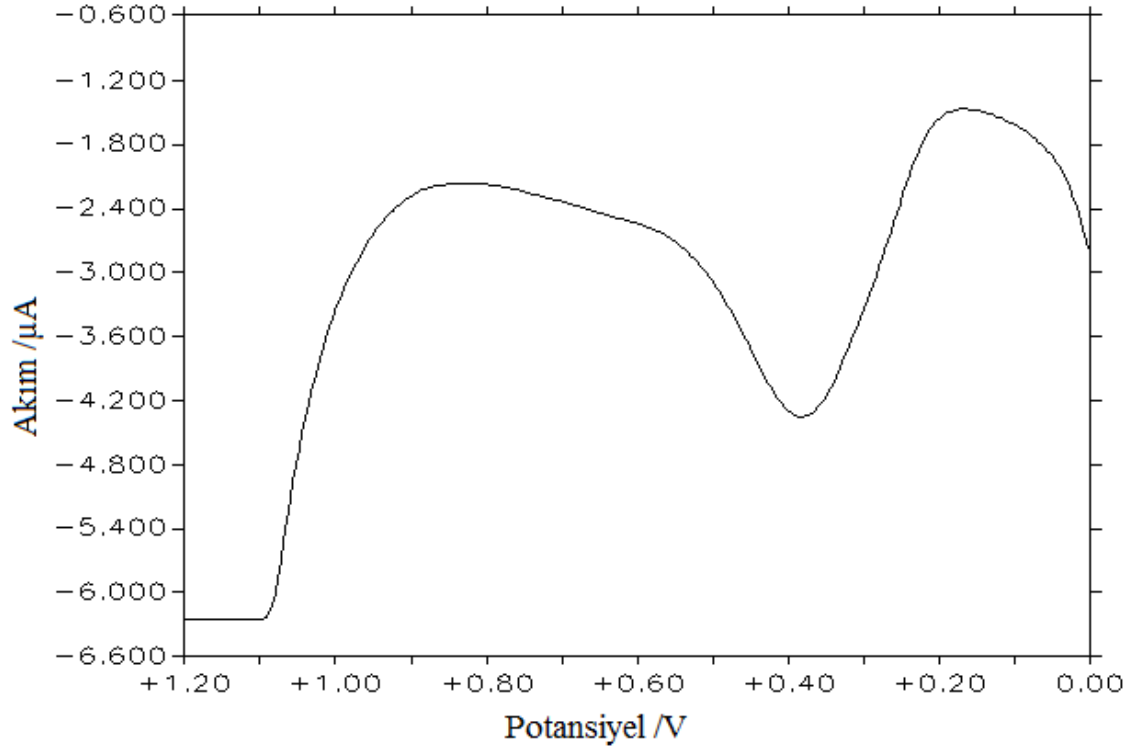
	0,04 mC	0,06 mC	0,08 mC
Ürik Asit	2,574	2,249	-
Askorbik Asit	0,388	-	-
Dopamin	*	6,657	4,683
Epinefrin	*	2,735	1,500
Okzalik Asit	*	-	-
Sistein	*	-	-

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

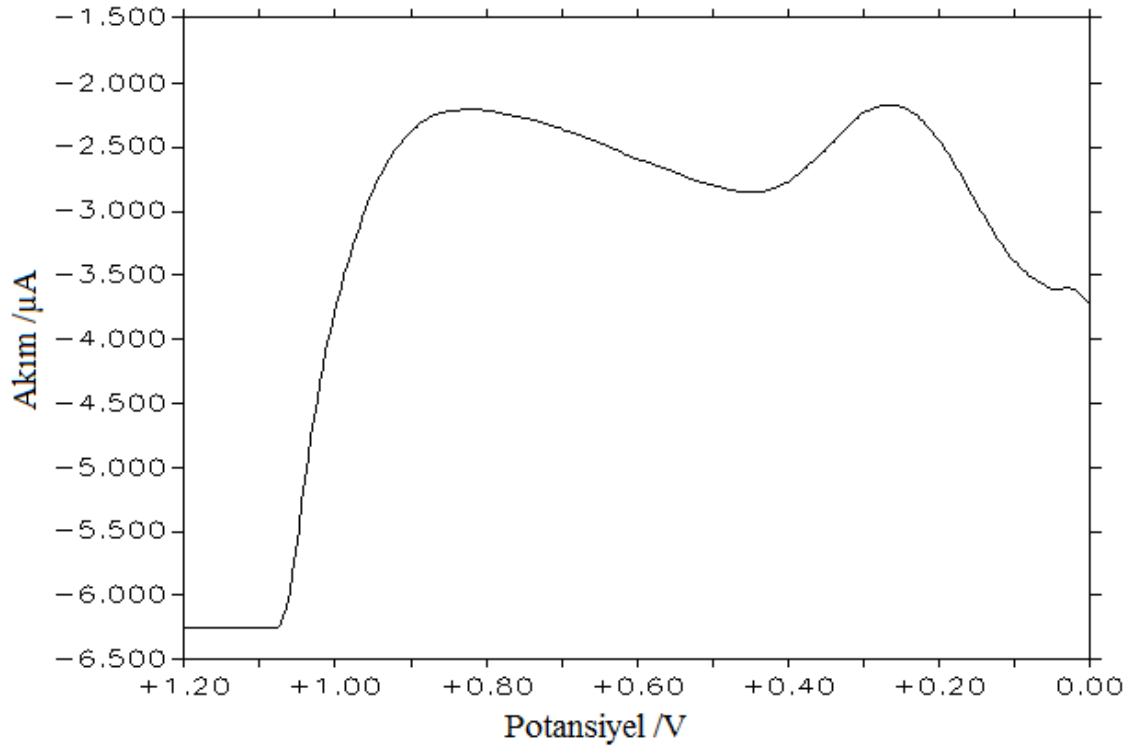
Tablo incelendiğinde, en iyi sonuç alınan film kalınlığı olarak 0,06 mC seçilmiştir. Aşağıdaki şekillerde farklı kalınlıklarda hazırlanan filmlerin interferantlara karşı davranışları gösterilmiştir.



Şekil 4.2. 0,1 M KCl içerisindeki 25mM 3-Aminofenol'ün 0,04 mC'luk filmine ait BE

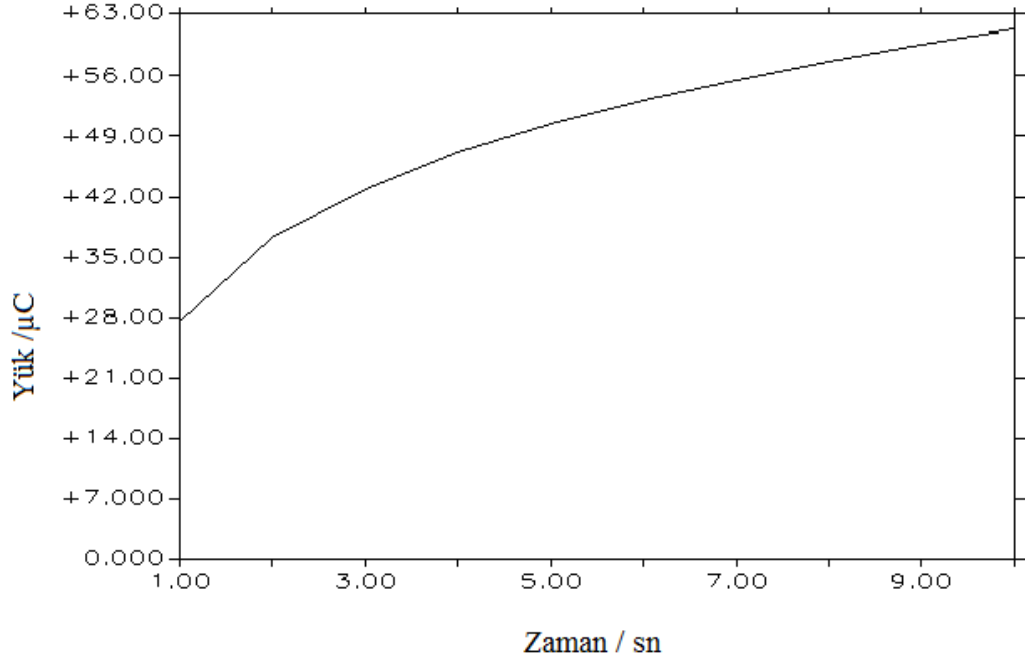


Şekil 4.3. 0,04 mC’luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 0,5 mM ürik asite davranışı

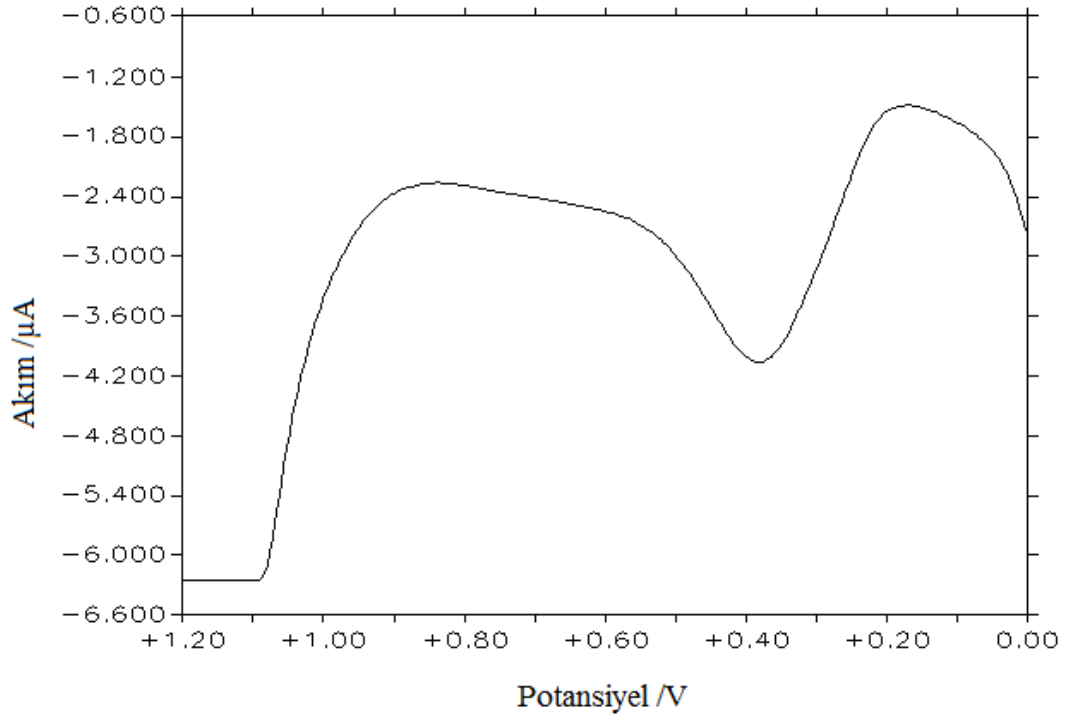


Şekil 4.4. 0,04 mC’ luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 1 mM askorbik asite davranışı

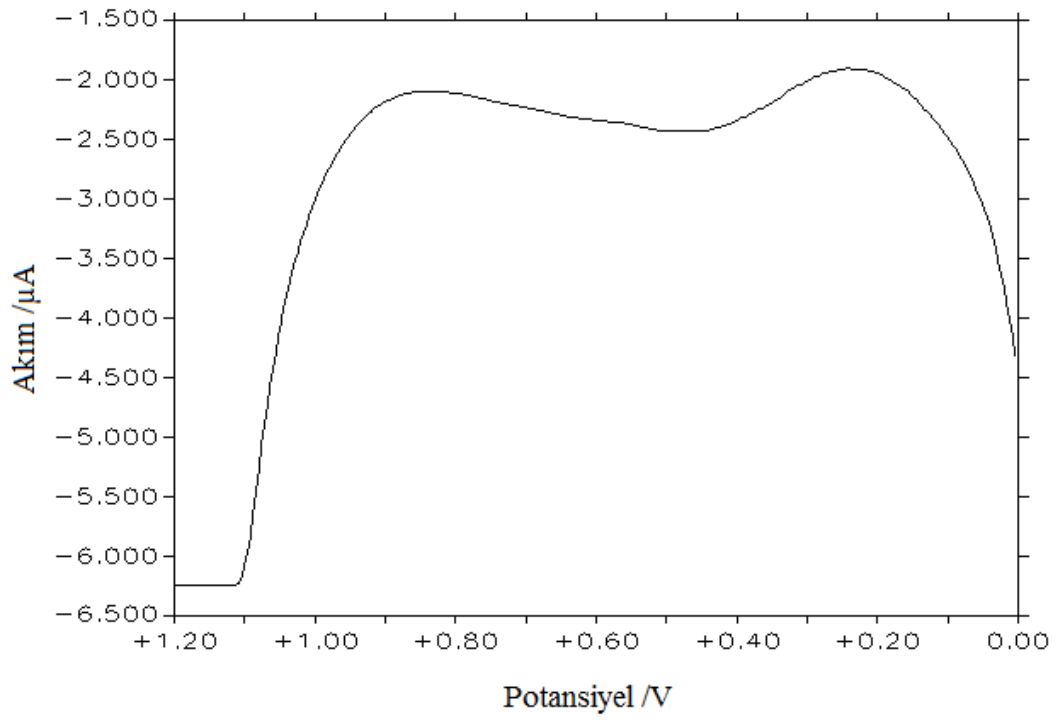
0,04 mC'luk polimerik film ürik asit ile birlikte, yaklaşık 80 mV'da en önemli interferant olan askorbik asite de yanıt verdiğiinden diğer interferantlar incelenmeksizin film kalınlığı artırılmıştır.



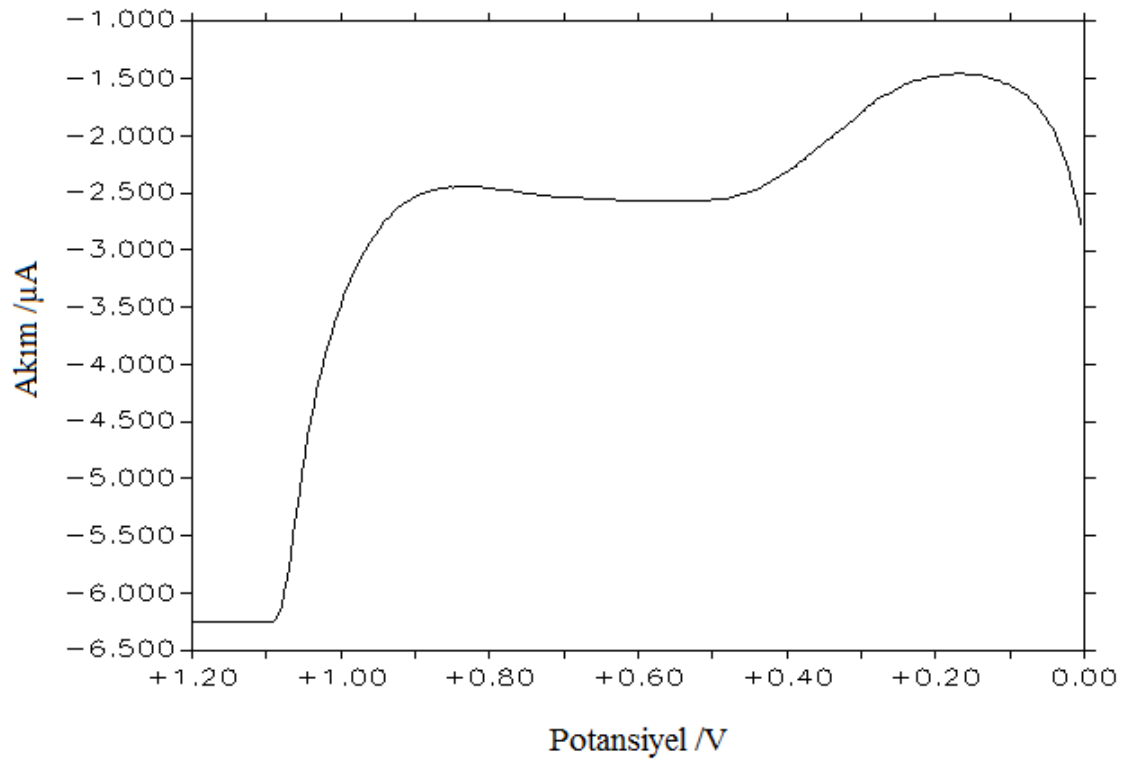
Şekil 4.5. 0,1 M KCl içerisindeki 25 mM 3-aminofenolün 0,06 mC'luk filmine ait BE



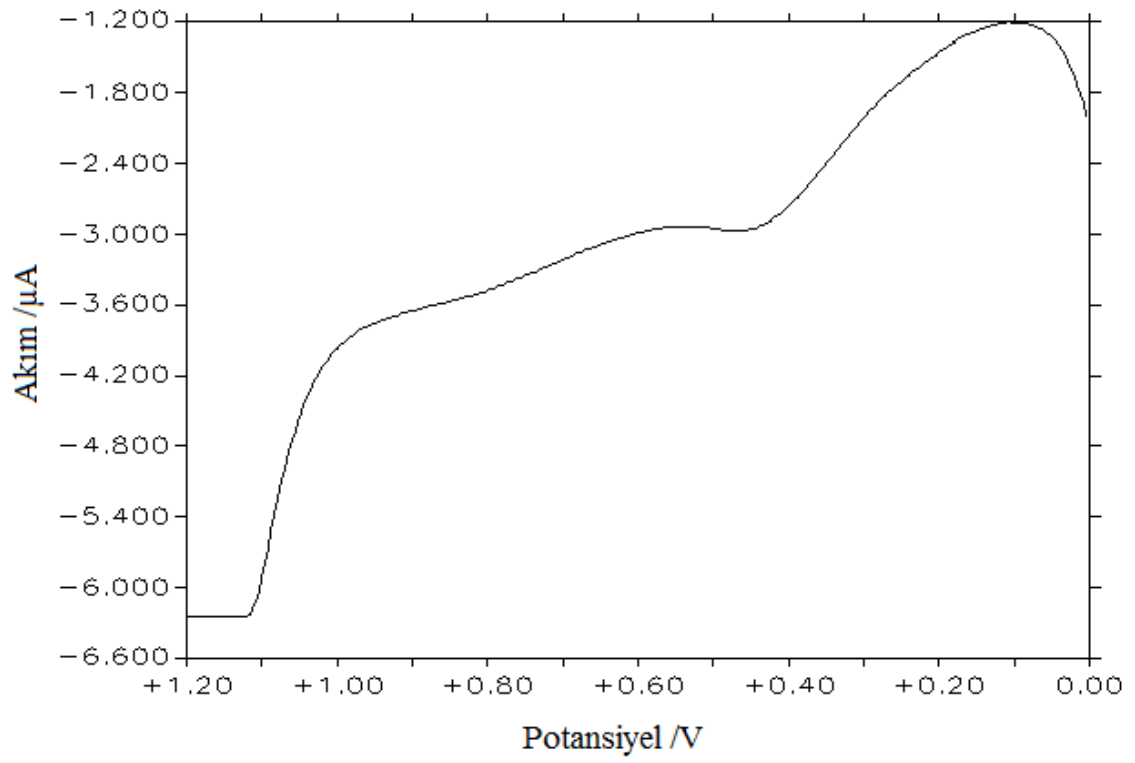
Şekil 4.6. 0,06 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 0,5 mM ürik asite davranışı



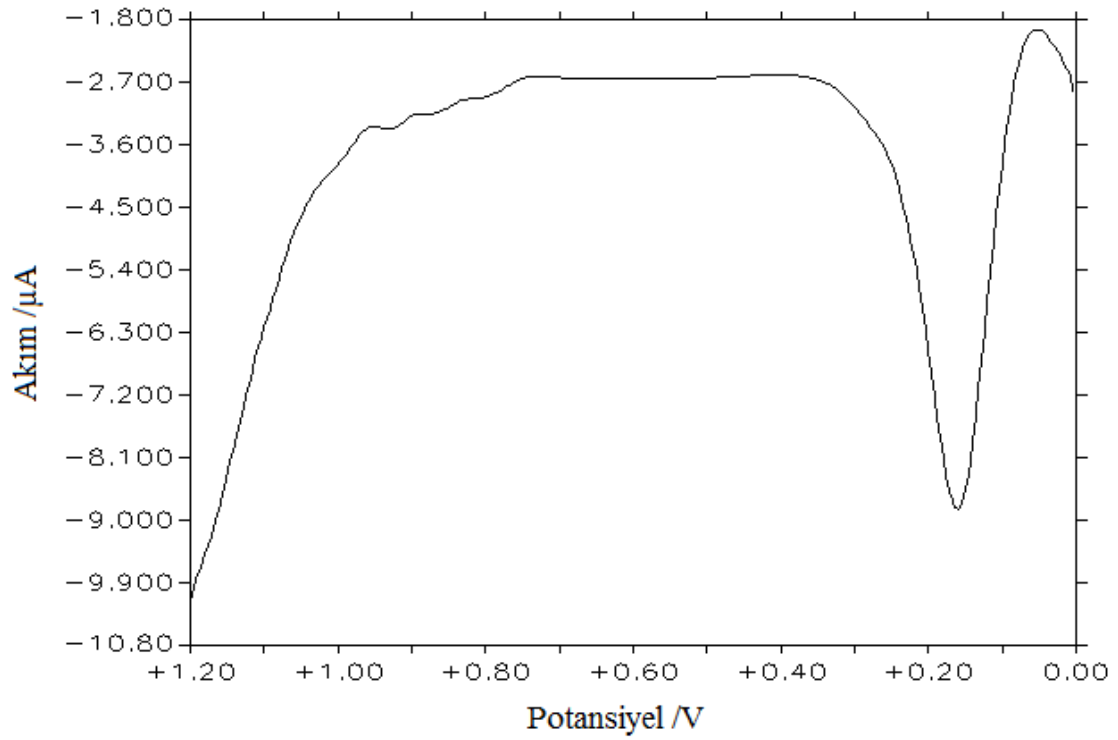
Şekil 4.7. 0,06 mC’luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 1 mM askorbik asite davranışı



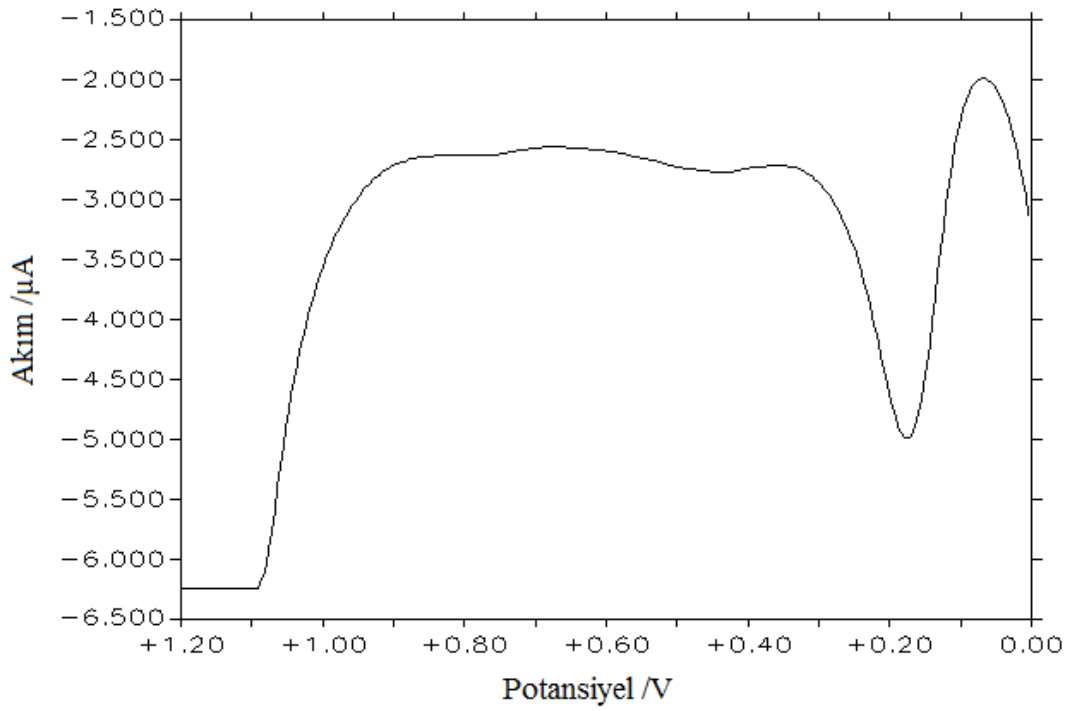
Şekil 4.8. 0,06 mC’luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 2 mM okzalik asite davranışı



Şekil 4.9. 0,06 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 2 mM sisteine davranışı

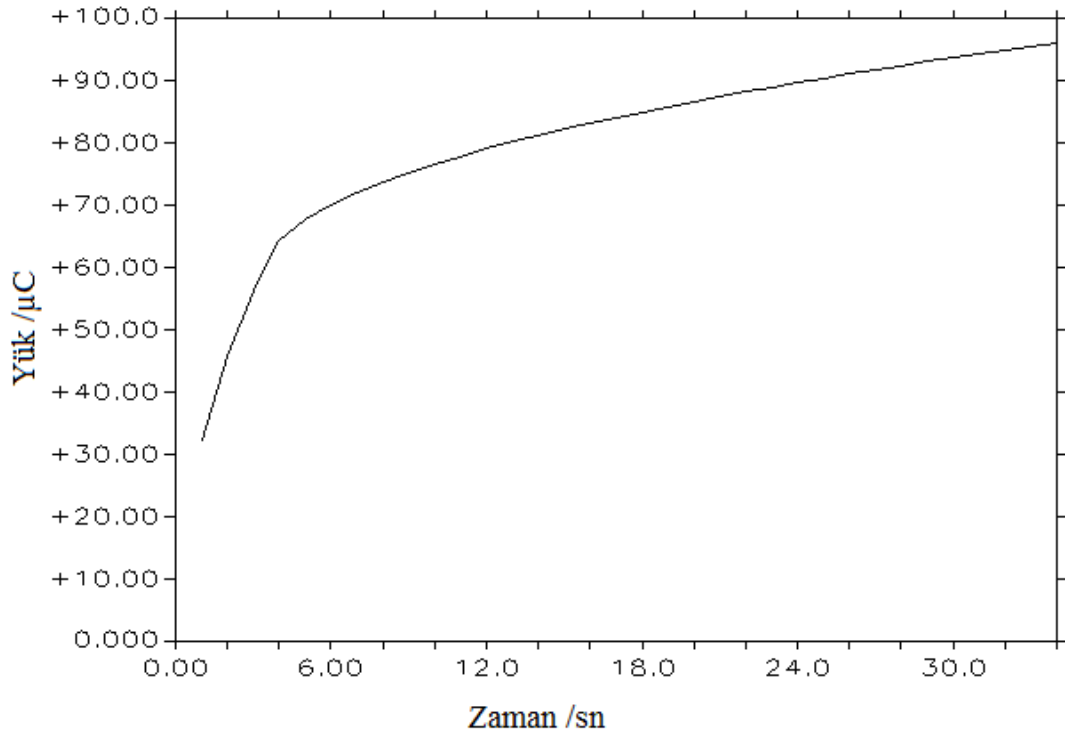


Şekil 4.10. 0,06 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 1 mM dopamine davranışı

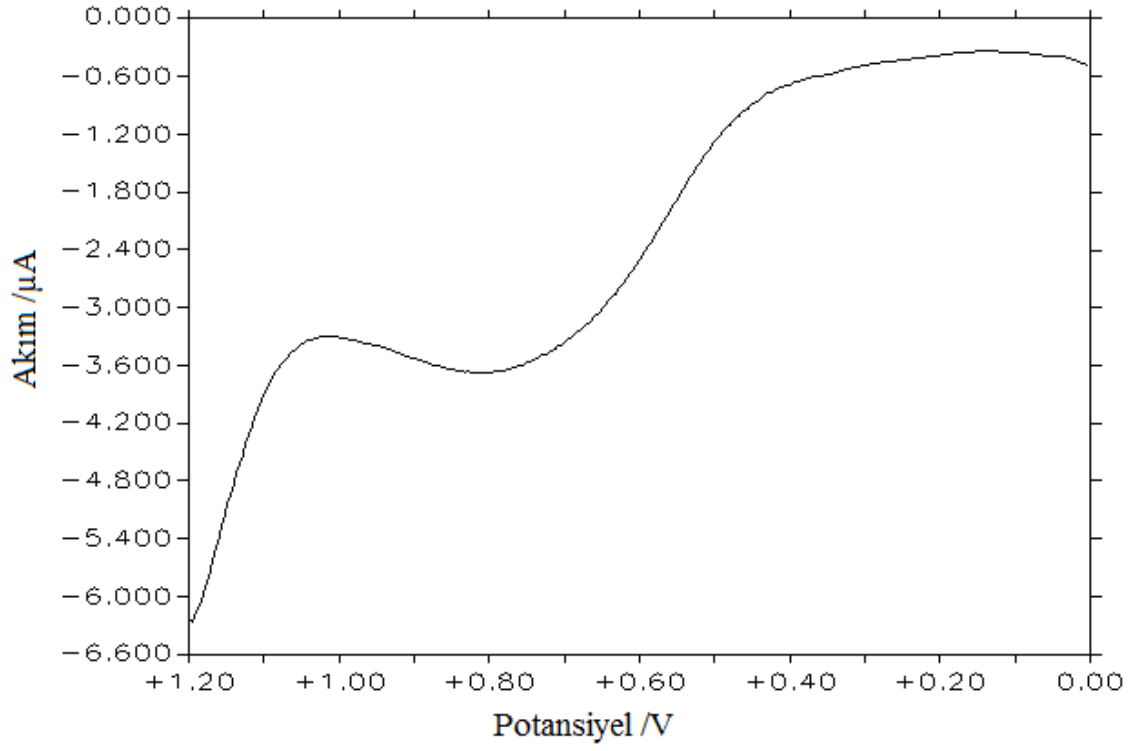


Şekil 4.11. 0,06 mC’luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 1 mM epinefrine davranışı

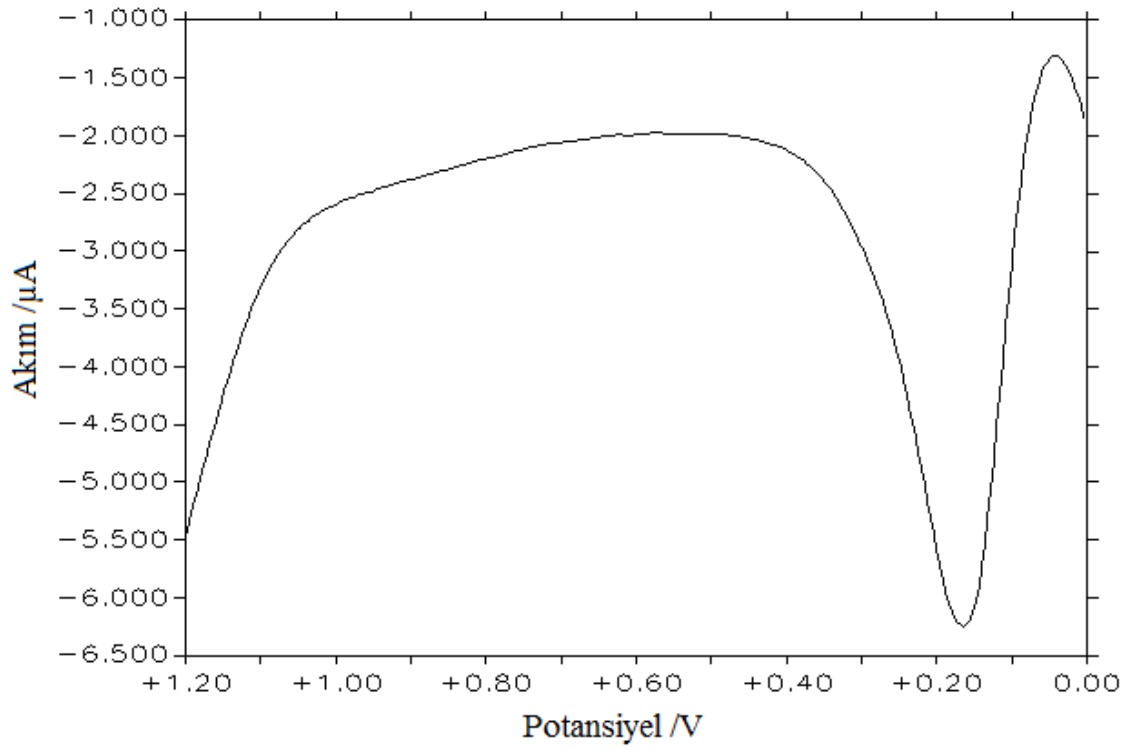
0,06 mC’luk film dopamin ve epinefrini geçirdiğinden, bu interferantları da engellemek amacıyla film kalınlığı 0,08 mC’a yükseltilmiştir.



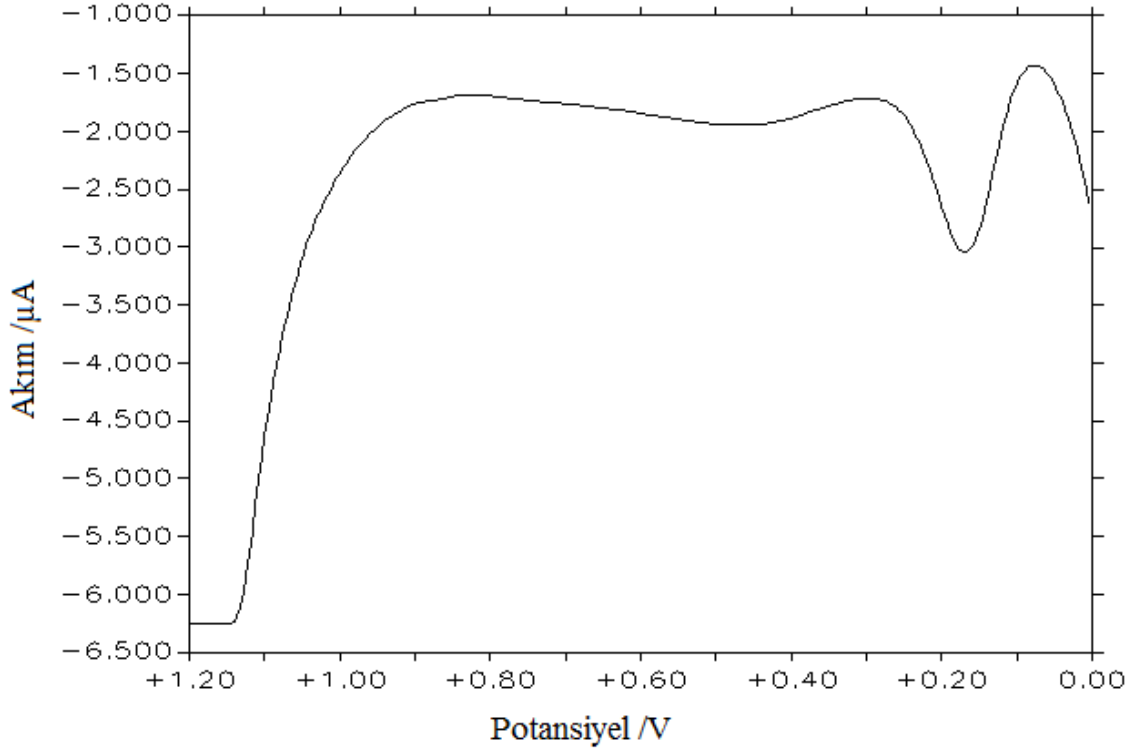
Şekil 4.12. 0,1 M KCl içerisindeki 25 mM 3-aminofenol’ün 0,08 mC’luk filmine ait BE



Şekil 4.13. 0,08 mC' luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 0,5 mM ürik asite davranışı



Şekil 4.14. 0,08 mC' luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 1 mM dopamine Davranışı

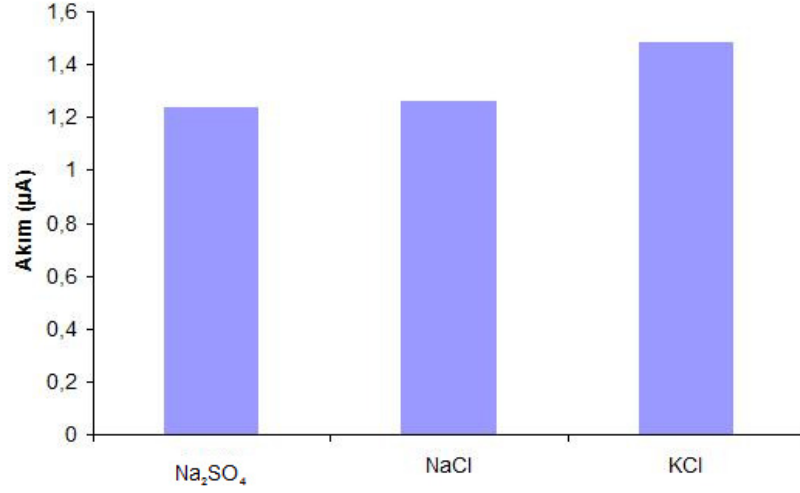


Şekil 4.15. 0,08 mC' luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 1 mM epinefrine davranışı

0,08 mC' luk filmin dopamin ve epinefrine yanıt verirken ürik asiti geçirmediği gözlenmiştir. Buna göre en iyi sonuç alınan film kalınlığı olarak 0,06 mC seçilmiştir.

4.1.3. Destek Elektroliti Seçimi ve Monomer Derişiminin Belirlenmesi

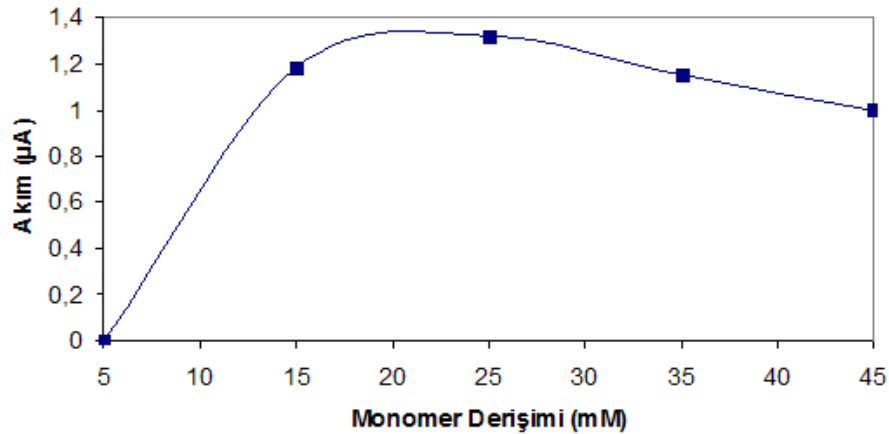
Polimerizasyon ortamında kullanılan destek elektroliti seçimi için; herbiri aynı derişimde (0,1 M) olan dört farklı elektrolit (Na_2SO_4 , PBS, KCl ve NaCl) sistemi ile monomer derişimi 25 mM olacak şekilde 0,6mV'da 0,06 mC'luk filmler hazırlanmış ve bu filmlerin 0,5 mM ürik asite verdiği yanıtların büyüklükleri incelenmiştir. PBS'de hazırlanan polimer elektrodun ürik asite yanıt vermediği gözlenmiştir.



Şekil 4.16. Farklı destek elektrolitlerinde hazırlanan 0,06 mC’luk filmin ürik asit yanıtları

Yukarıdaki grafikte görüldüğü gibi, en yüksek yanıtın KCl ortamında hazırlanan filminden alındığı gözlemlendiğinden, polimerleşme için destek elektroliti olarak sulu KCl çözeltisi kullanılmıştır.

Sulu KCl destek elektrolitine karar verildikten sonra, ürik asit yanıtları üzerine monomer derişiminin etkisi incelenmiştir. Bu amaçla; 5-45 mM monomer (3-aminofenol) çözeltileri kullanılarak, 600 mV’da 0,06 mC’luk polimerik filmler hazırlanmıştır. Aşağıdaki grafikte farklı monomer derişimlerinde hazırlanan polimerik filmlerin 0,5 mM ürik asite verdikleri yanıtlardan, en yüksek yanıtın 25 mM monomer derişiminden hazırlanan polimer elektrottan alındığı görülmektedir.

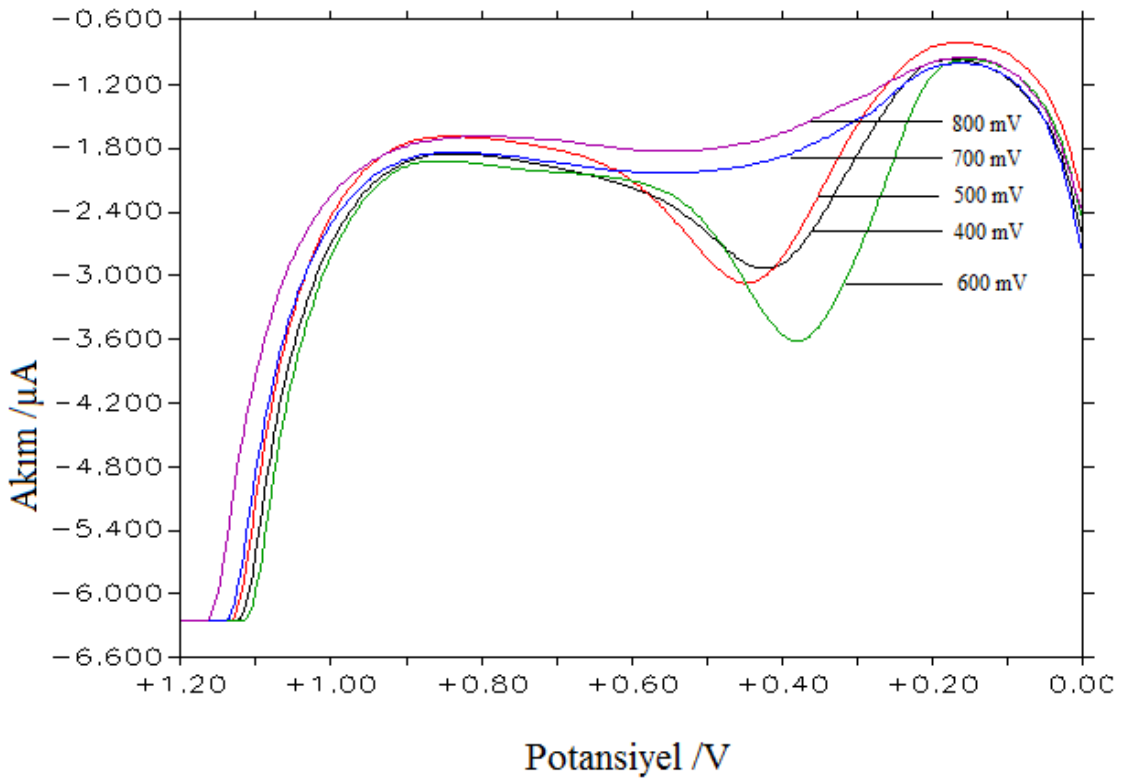


Şekil 4.17. 0,5 mM’lık ürik asit yanıtları üzerine monomer derişiminin etkisi

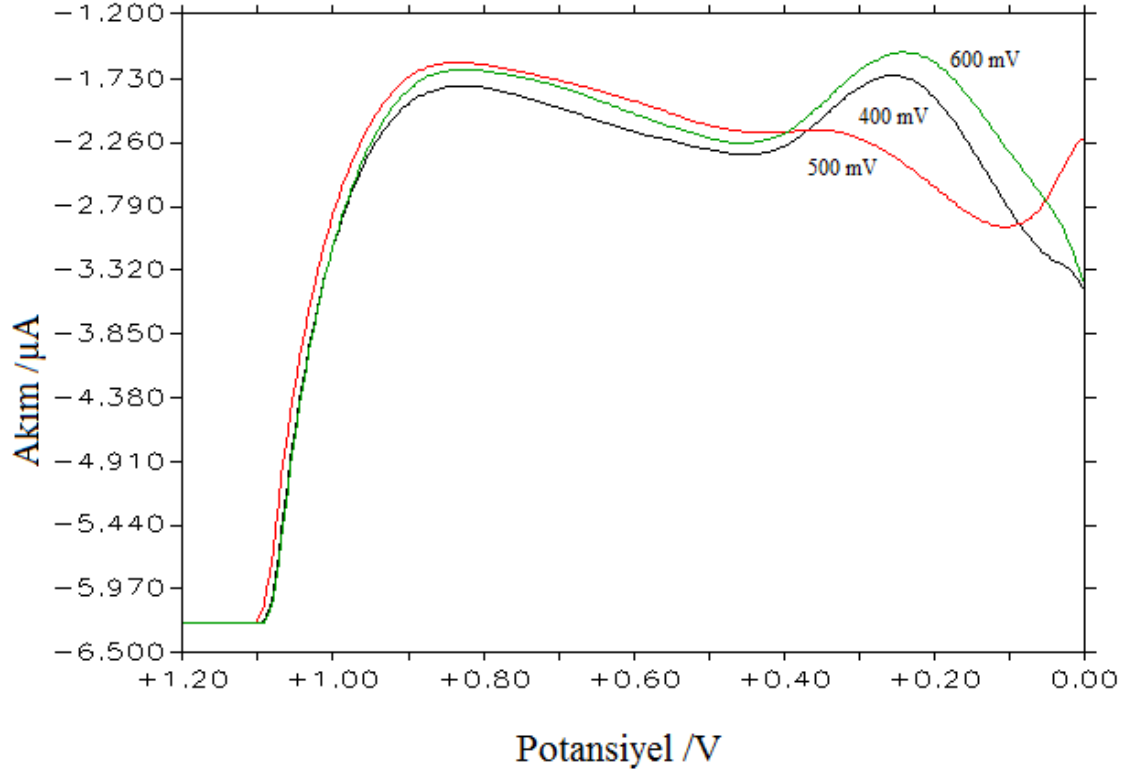
4.1.4. Polimerleşme potansiyelinin Belirlenmesi

Film kalınlığının 0,06 mC, destek elektrolitin KCl ve monomer derişiminin 25 mM olduğu optimum koşullarda hazırlanan polimerik sensörün ürik asit yanıtı üzerine polimerleşme potansiyelinin etkisini incelemek amacıyla 400-800 mV potansiyel aralığında çalışılmıştır. Aşağıdaki şekilde görülebileceği gibi 700 mV ve 800 mV’da hazırlanan polimerik fimlerin ürik asite yanıt vermediği, 500 mV’da hazırlanan filmin ise, ürik asitin yanında daha önce engellenmiş olan askorbik asite de yanıt verdiği görülmektedir. 400 mV ve 600 mV’da hazırlanan polimerik filmlerin ürik asit yanıtları kıyaslandığında, 600 mV’da hazırlanan filmin ürik asit yanıtının daha büyük olduğu görüldüğünden, polimerleşme potansiyeli olarak 600 mV seçilmiştir.

Aşağıda, 400-800 mV aralığında hazırlanan polimerik filmlerin ilgili türlere karşı yanıtları görülmektedir.

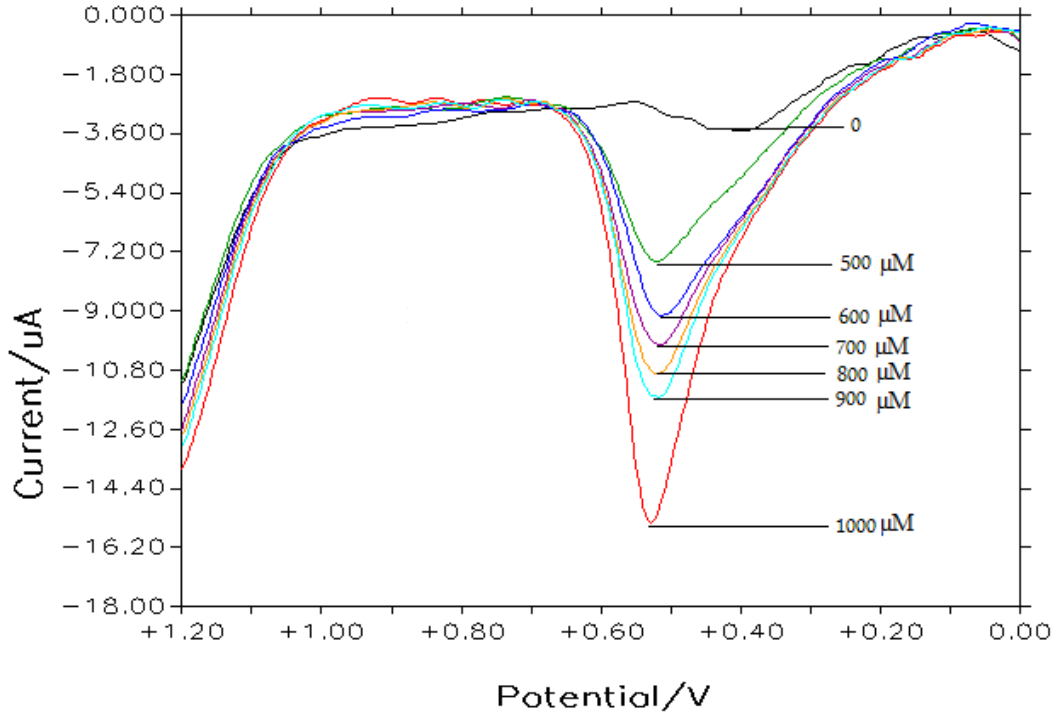


Şekil 4.18. Farklı potansiyelerde (400 - 800 mV) hazırlanan 0,06 mC’luk filmin PBS (pH 7) içerisindeki 0,5 mM ürik asite davranışının karşılaştırılması

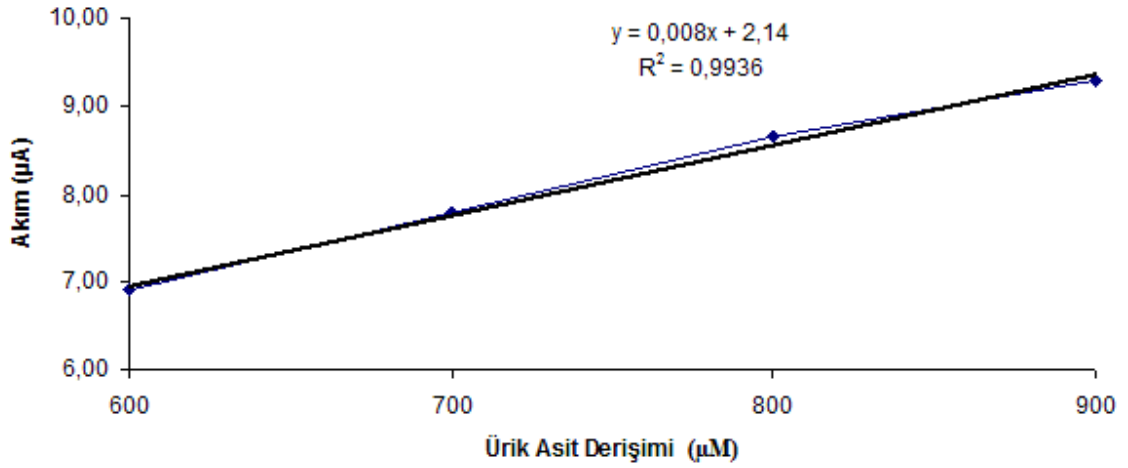


Şekil 4.19. Farklı potansiyellerde (400 - 600 mV) hazırlanan 0,06 mC'luk filmin PBS (pH 7) içerisindeki 1 mM askorbik asite davranışının karşılaştırılması

Aşağıdaki şekilde optimal koşullarda (film kalınlığı: 0,06 mC, destek elektrolit: KCl, monomer derişimi: 25 mM, polimerleşme potansiyeli: 600 mV) hazırlanan poli (3-aminofenol) sensörünün artan ürik asit konsantrasyonuna karşı verdiği amperometrik yanıtlar görülmektedir. 2 mM laktoz, 2 mM sukroz, 2 mM üre, 2 mM sistein, 2 mM okzalik asit, 1 mM askorbik asit ve 500-1000 mM ürik asit içeren çözeltilerin DPV'leri incelendiğinde, özellikle 600-900 μ M arasındaki ürik asit yanıtlarının doğrusal olduğu görülmektedir.



Şekil 4.20. Optimal koşullarda hazırlanan poli(3-aminofenol) elektrodun 2 mM laktoz, 2 mM sukroz, 2 mM üre, 2 mM sistein, 2 mM okzalik asit ve 1 mM askorbik asit varlığında artan ürik asit konsantrasyonuna karşı verdiği yanıtlar



Şekil 4.21. Optimize poli(3-aminofenol) elektrodun ürik asite ait doğrusal yanıt aralığı

4.1.5. Poli(3-aminofenol) Sensörünün Kararlılığı

Optimize edilmiş poli(3-aminofenol) sensörünün ürik asit yanıtlarındaki zamanla değişimi incelemek amacıyla, 0,1 M PBS içerisinde bekletilen filmin üç gün aralıklarla 0,5 mM ürik asite yanıtları incelenmiş ve ilk üç ölçümde ürik asit yanıtlarında önemli

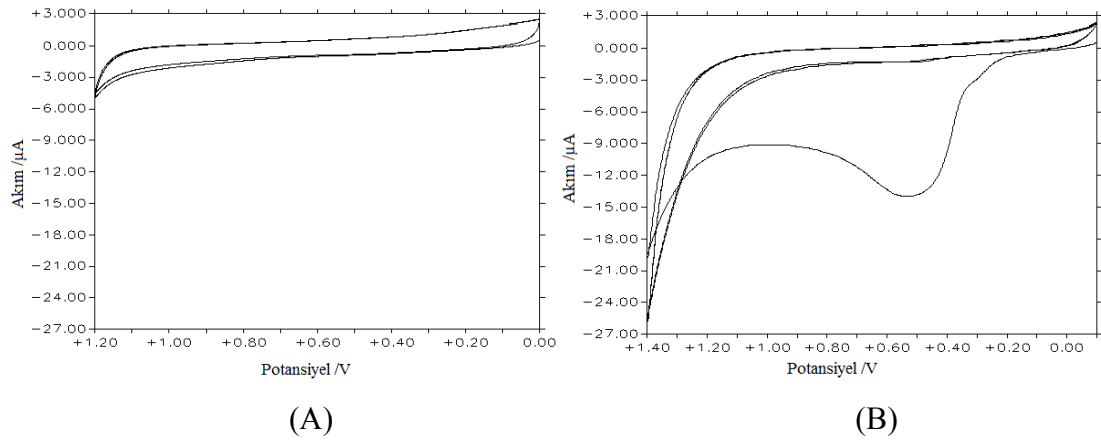
bir değişimin olmadığı dördüncü ölçümde ise yanıtta önemli ölçüde (~%48) artışın olduğu gözlenmiştir. Bu artışın; tampon ortamında bekletilen polimerik filmdeki kanalların / gözeneklerin zamanla açılması sebebiyle meydana gelebileceği tahmin edilmekle birlikte, ilgili filmin daha önce engellenmiş olan askorbik asite de yanıt verebileceği şüphesiyle, 1 mM askorbik asit yanıtı da incelenmiş ve askorbik asit geçişinin söz konusu olmadığı görülmüştür.

Oldukça kısa sürede (5-10 saniye) hazırlanabilme gibi önemli bir avantaja sahip olan poli(3-aminofenol) elektrodun, ürik asite karşı vermiş olduğu yanıtı etkileyebilecek pek çok faktörün etkisi sistematik olarak incelenmiş ve optimize edilmiştir.

4.2. Politiramin Sensörü

4.2.1. Monomerin Polimerleşme Potansiyelinin Belirlenmesi

20 mM tiraminin 0,1 M KCl içerisindeki CV'si alındığında yaklaşık 0,4 V'da monomerin polimerleşmeye başlayabileceği görülmektedir. Böylece, polimerleşme potansiyeli 0,4 V olarak seçilmiştir.



Şekil 4.22 0,1M KCl içerisinde monomer yokluğunda (A) ve 20 mM Tiramin (B) varlığındaki CV

4.2.2. Polimerik Film Kalınlığının Belirlenmesi ve Polimer Elektrodun İnterferanlara Karşı Voltametrik Davranışı

Elektropolimerizasyon esnasındaki harcanan yük miktarını değiştirmek suretiyle farklı kalınlıklarda politiramin filmleri hazırlanmış ve bu polimerik filmlerin; ürik asit, askorbik asit, dopamin, epinefrin, sistein ve okzalik asite karşı davranışı DPV tekniği ile incelenmiştir. 0,1 M KCl içerisinde 400 mV'da farklı kalınlıklarda (0,02-0,08 mC) hazırlanan filmlerden, 0,02 mC'luk filmin ürik asite yanıt verdiği halde askorbik asit

interferansını engelleyemediği, 0,03 mC'luk filmin ise 2 mM sistein, 2 mM okzalik asit ve 1 mM askorbik asite karşı yanıt vermediği halde ürik asite yanıt verdiği, ancak 14. kullanımdan sonra tekrar askorbik asit yanıtı incelendiğinde, filmin askorbik asiti geçirdiği görülmüştür (Şekil 4.35). İlgili filmin incelendiği düşünülerek 0,04 mC'luk daha kalın bir polimerik film hazırlanmış ve bu filmin, ürik asite ardıl yanıtlar verirken, 2 mM sistein, 2 mM okzalik asit ve 1 mM askorbik asite yanıt vermediği, dopamin ve epinefrini ise geçirdiği gözlenmiştir. 0,06 mC'luk filmin ürik asit ile birlikte dopamin ve epinefrini de geçirdiği, dopamin ve epinefrini engelleyebilmek için ise kalınlığı 0,08 mC olan film hazırlanarak bu filmin de ürik asite ilk ölçümde yanıt vermediği gözlenmiştir. Bu kalınlık testlerinden, 3-23 saniye gibi oldukça kısa bir polimerizasyon süresinde hazırlanabilen 0,04 mC'luk kalınlığın uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

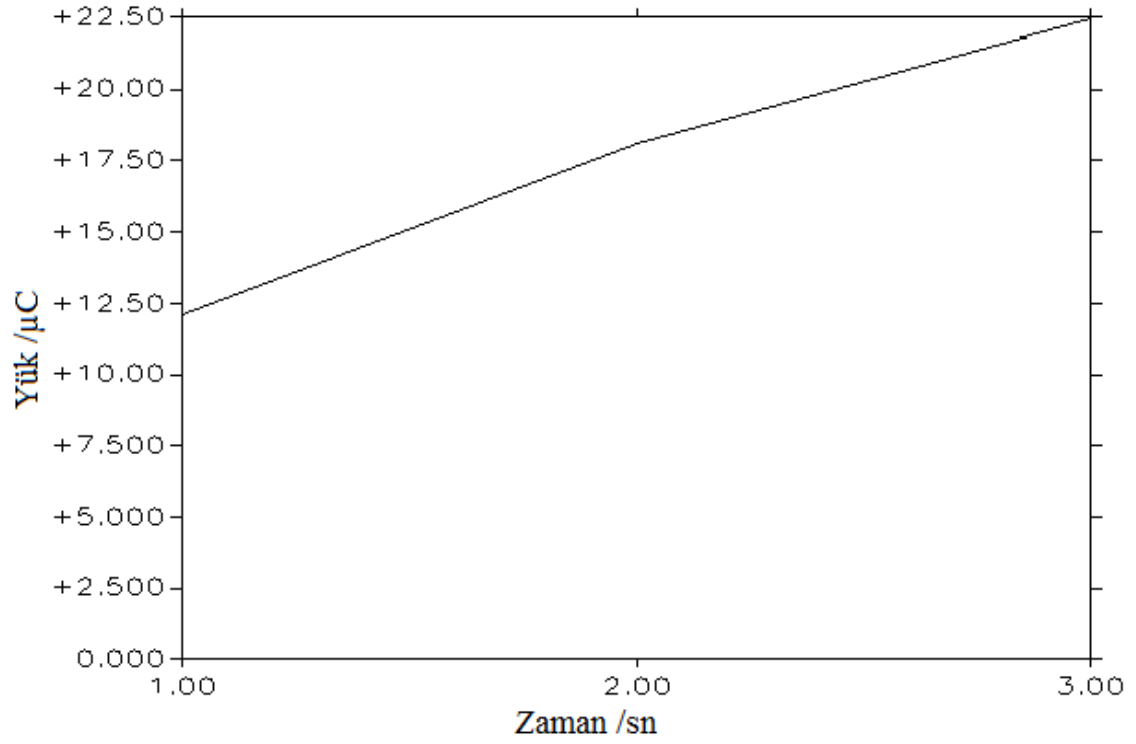
Aşağıdaki tabloda farklı kalınlıklarda hazırlanan filmlerin oluşum süreleri ve interferantlara karşı gösterdikleri yanıtlar mikroamper olarak verilmiştir.

Tablo 4.2. Farklı kalınlıklarda hazırlanan filmlerin interferantlara karşı davranışlarının yanıtları

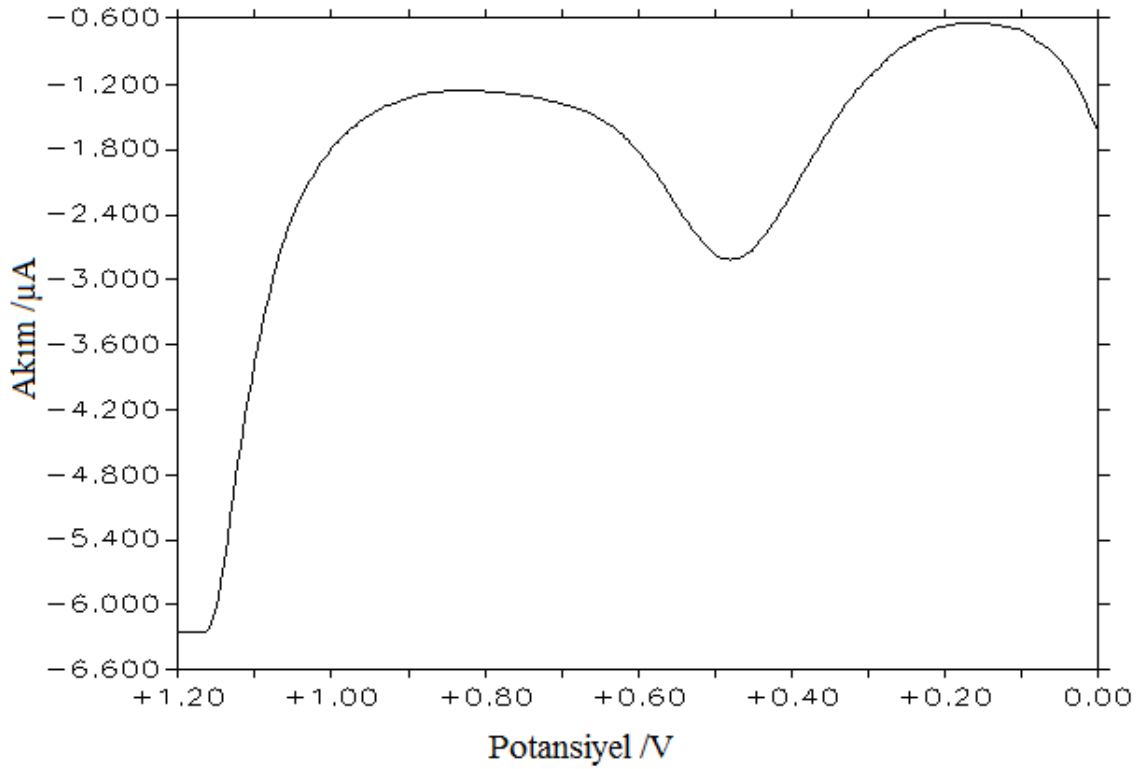
	0,02 mC	0,03 mC	0,04 mC	0,06 mC	0,08 mC
Ürik Asit	1,874	2,720	2,100	2,500	-
Askorbik Asit	0,088	-/ 0,459*	-	-	-
Dopamin	5,572	4,727	7,600	11,700	7,79
Epinefrin	0,744	2,190	1,940	3,072	1,650
Okzalik Asit	-	-	-	-	-
Sistein	-	-	-	-	-
Oluşum Süresi	~3 sn	~3 sn	~6 sn	~9 sn	~30 sn

* 14. kullanımdan sonra tekrar DPV'si alınan 1 mM askorbik asitin yanıtı

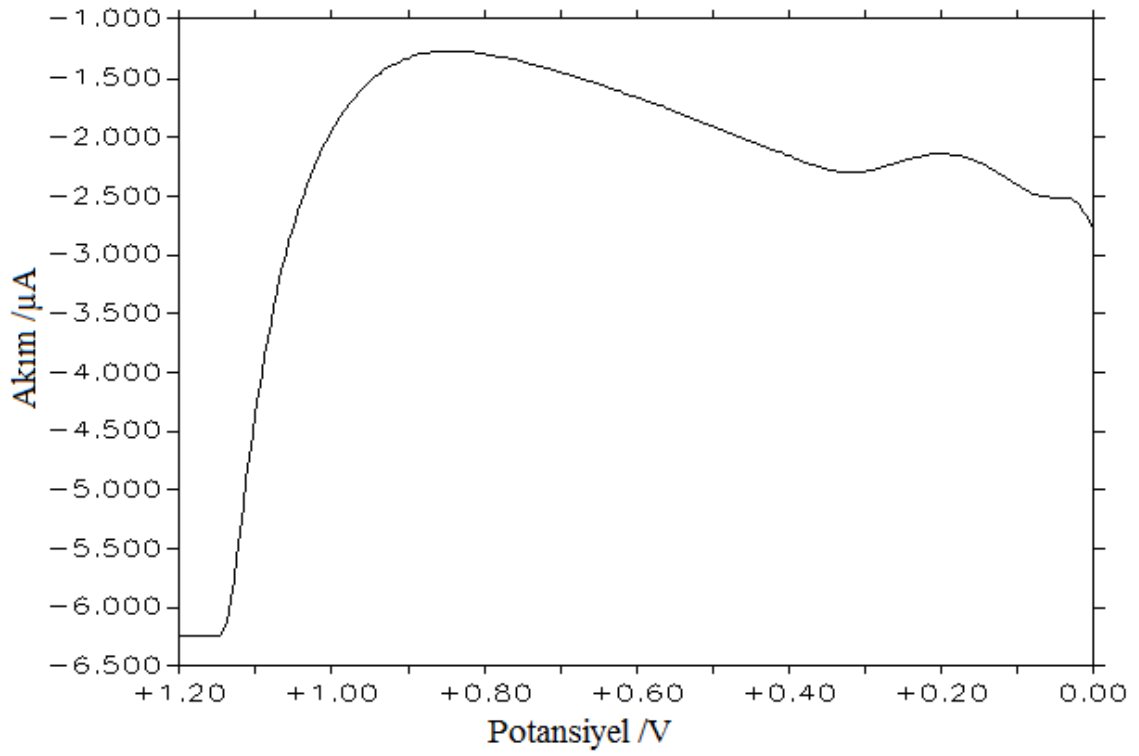
Aşağıda farklı film kalınlıklarına ait BE ve DPV sonuçları sunulmuştur.



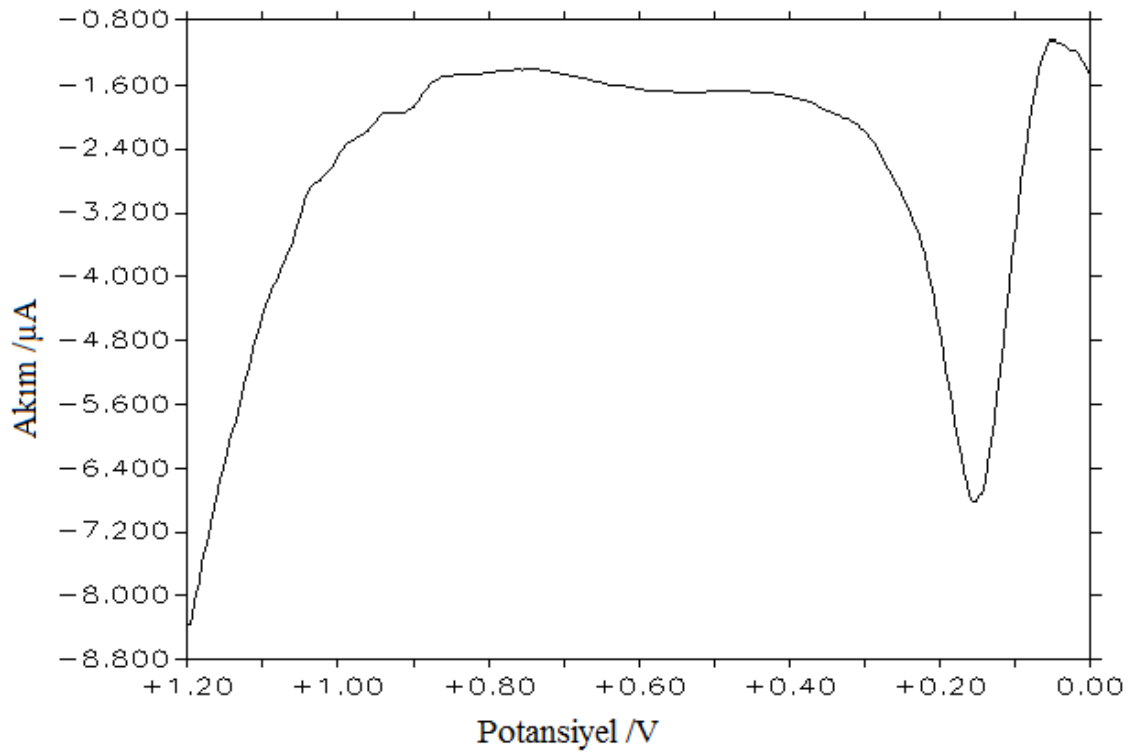
Şekil 4.23. 100 mM KCl içerisindeki 20 mM Tiraminin 0,02 mC’luk filmine ait BE



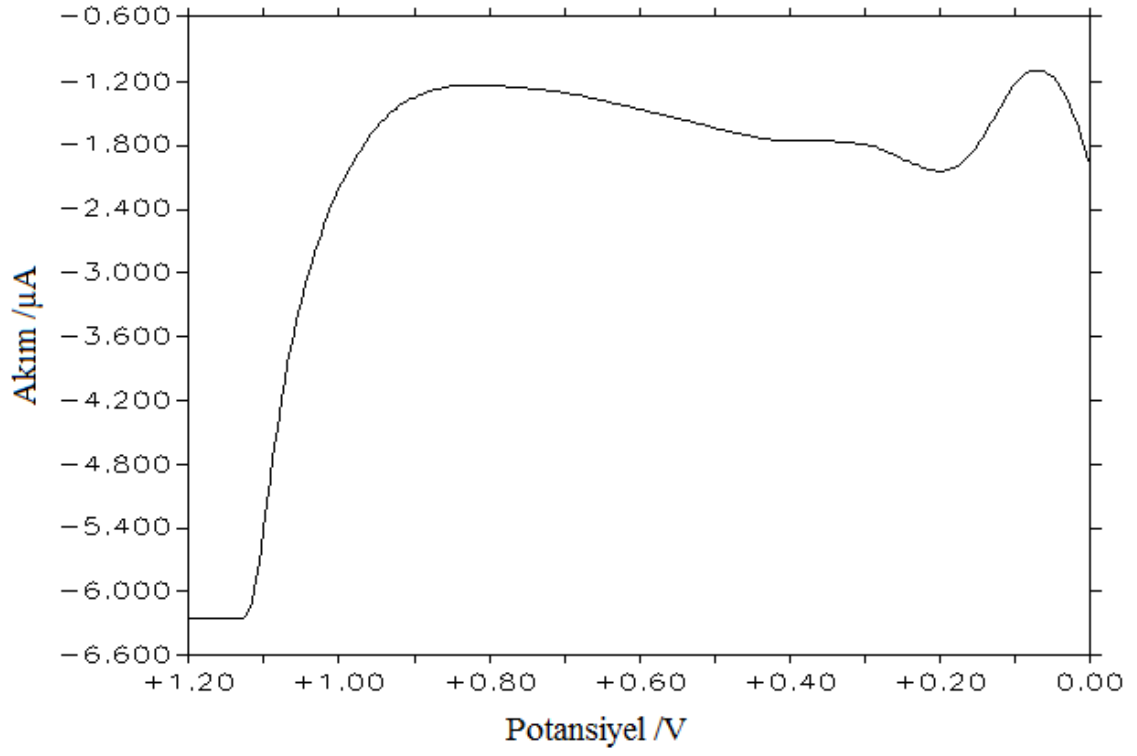
Şekil 4.24. 0,02 mC’luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 0,5 mM ürik asite davranışı



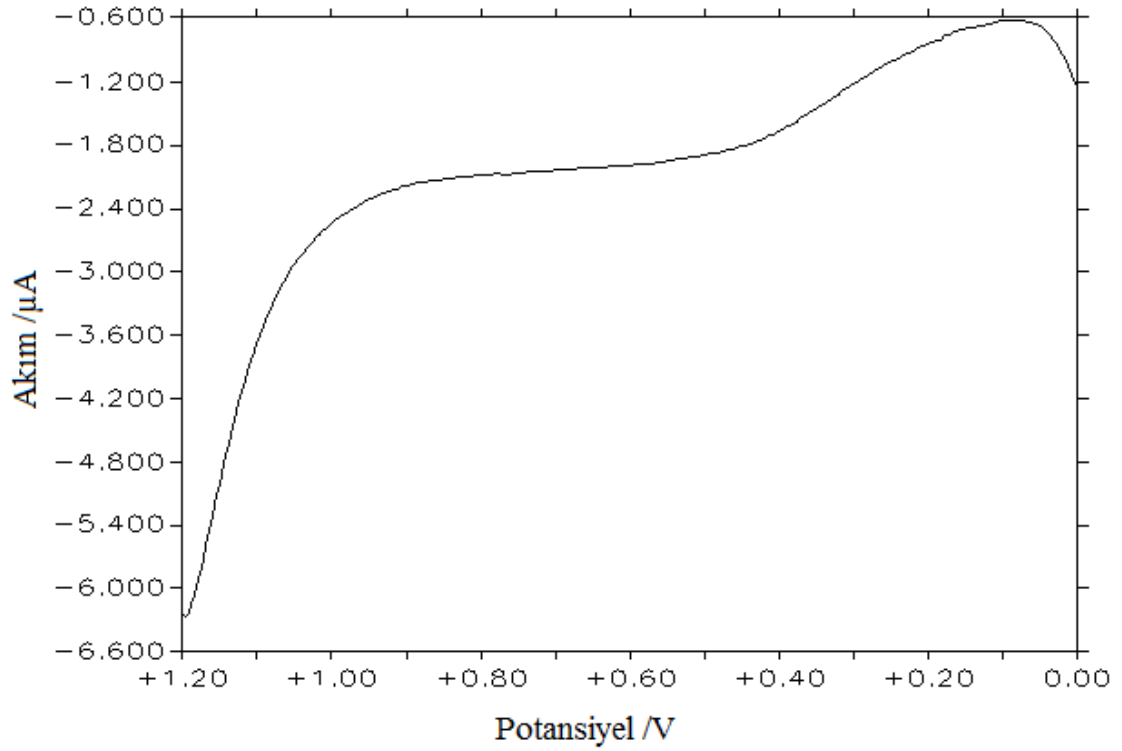
Şekil 4.25. 0,02 mC’luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 1 mM askorbik asite davranışı



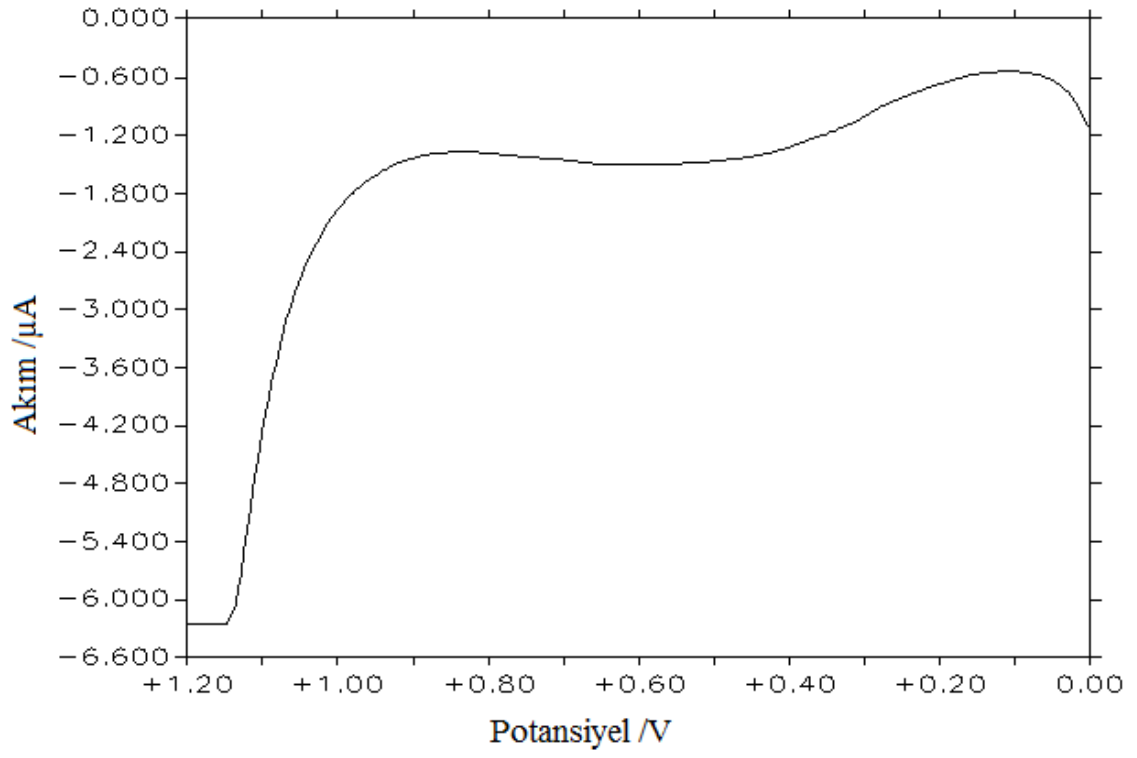
Şekil 4.26. 0,02 mC’luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 1 mM dopamine davranışı



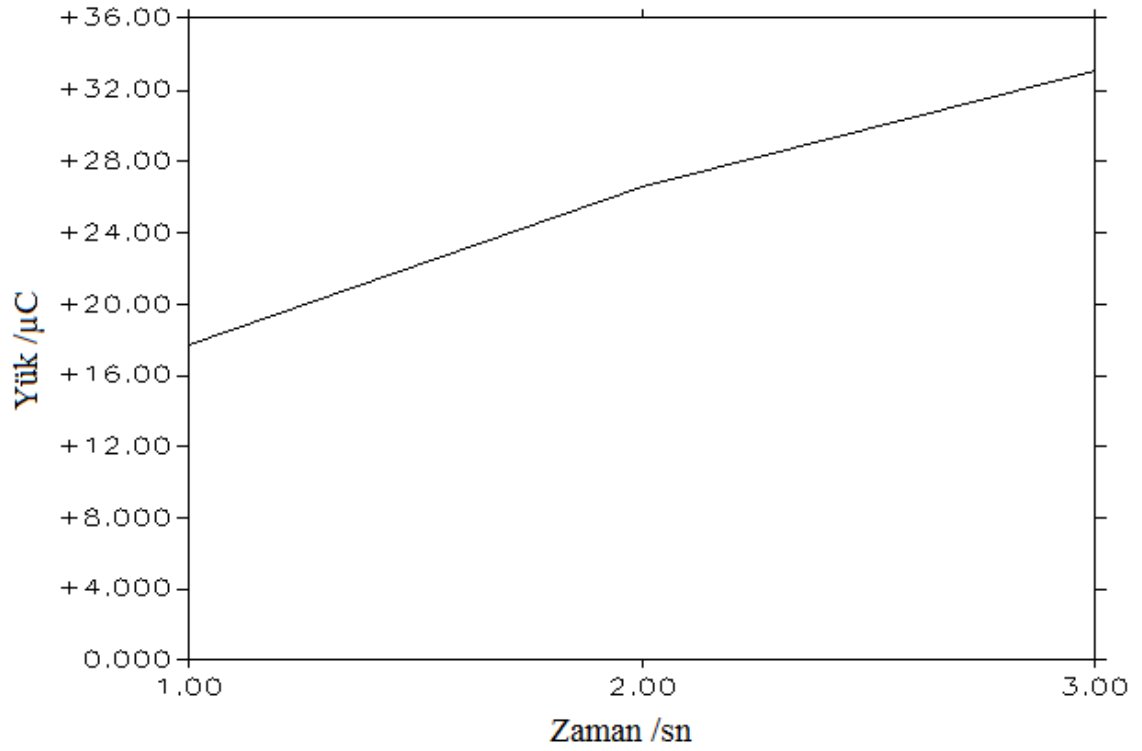
Şekil 4.27. 0,02 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 1 mM epinefrine davranışı



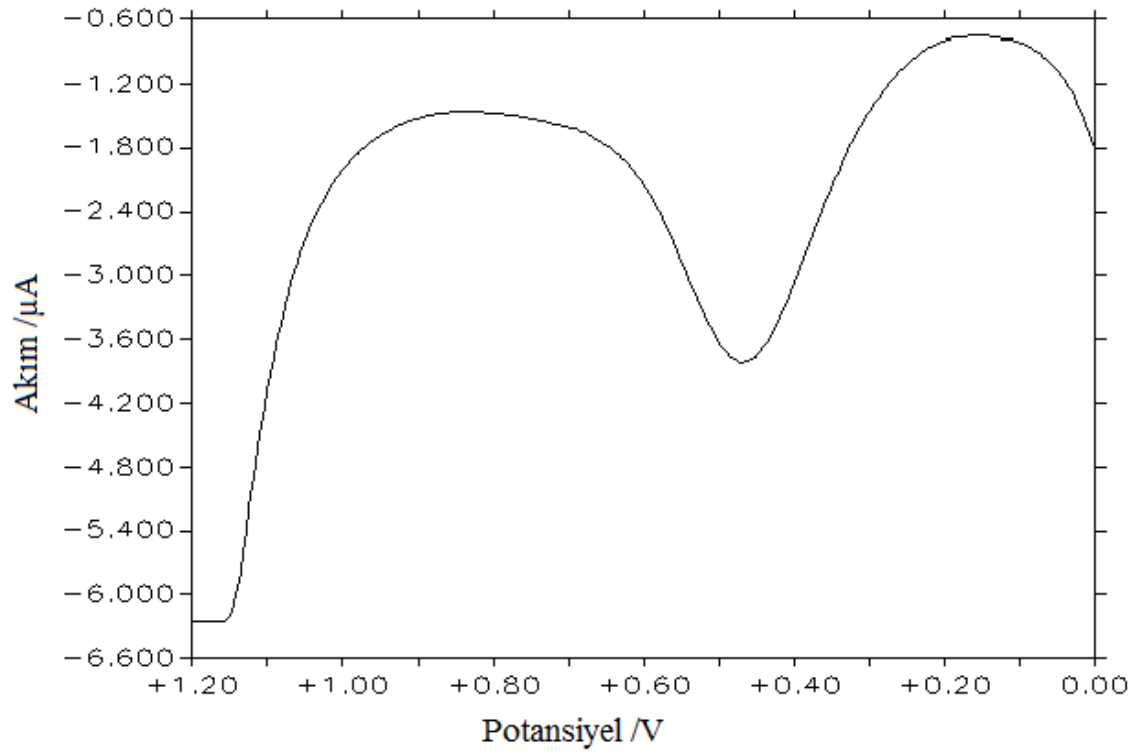
Şekil 4.28. 0,02 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 2 mM sisteine davranışı



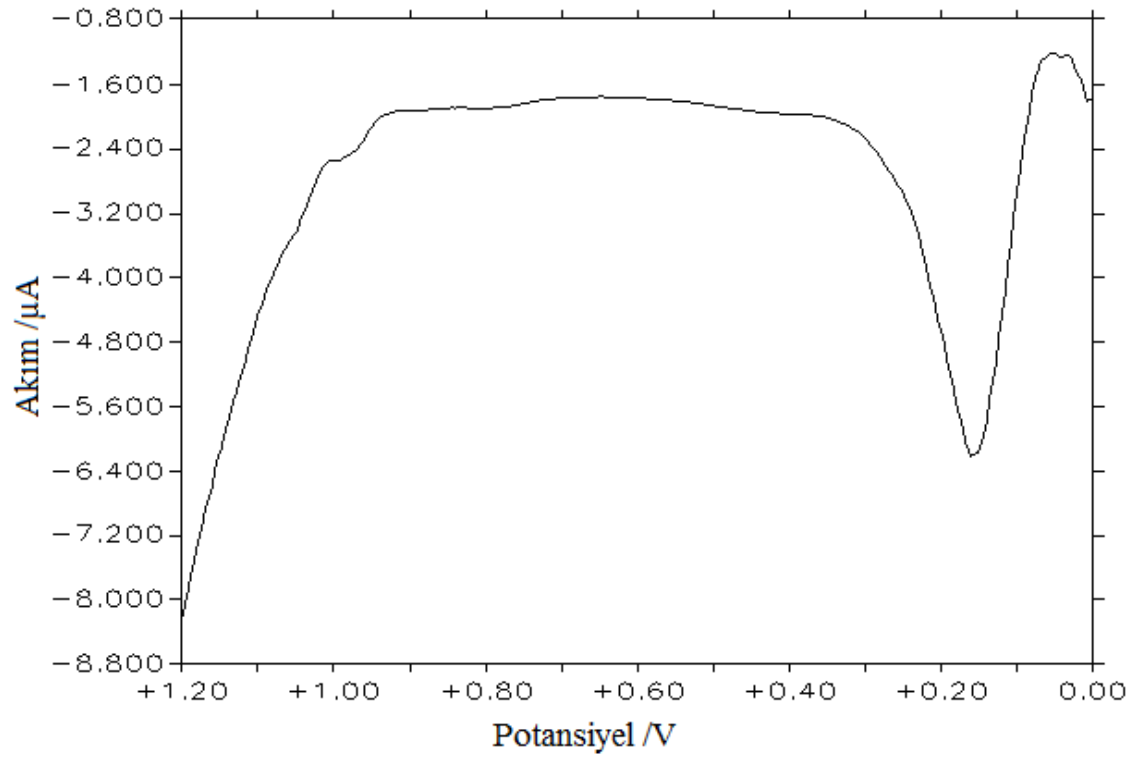
Şekil 4.29. 0,02 mC’luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 2 mM okzalik asite davranışı



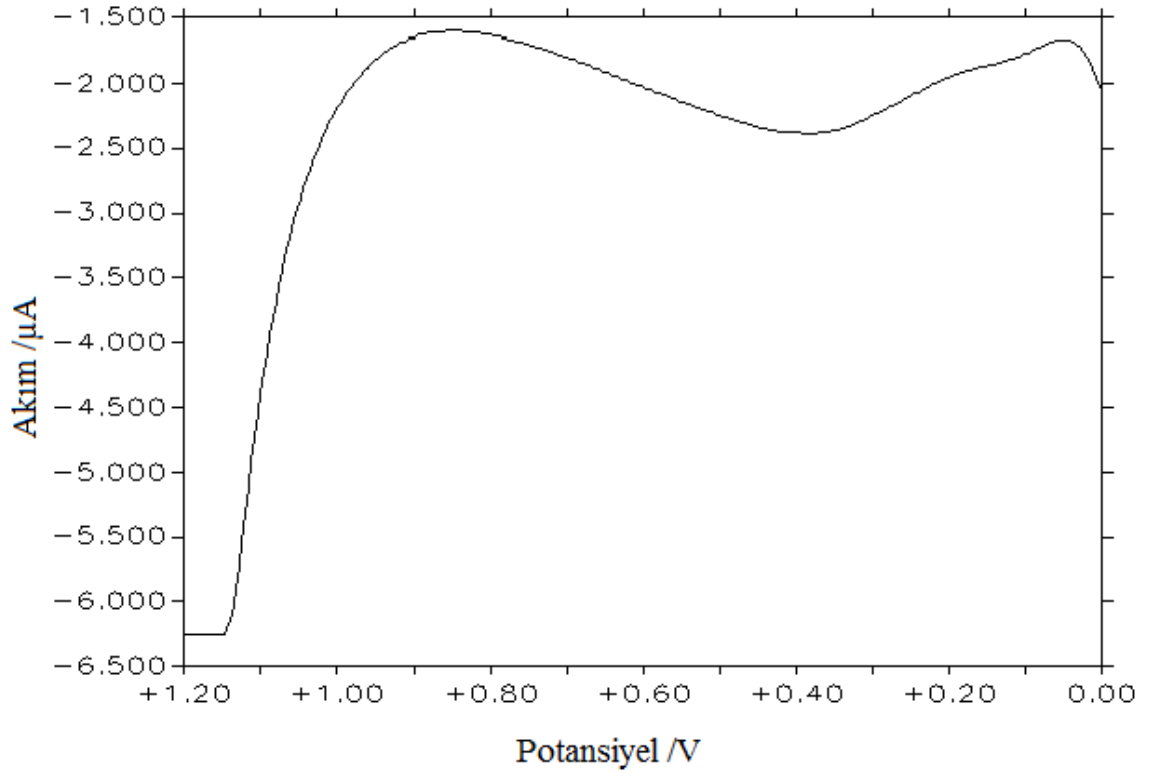
Şekil 4.30. 100 mM KCl içerisindeki 20 mM Tiraminin 0,03 mC’luk filmine ait BE



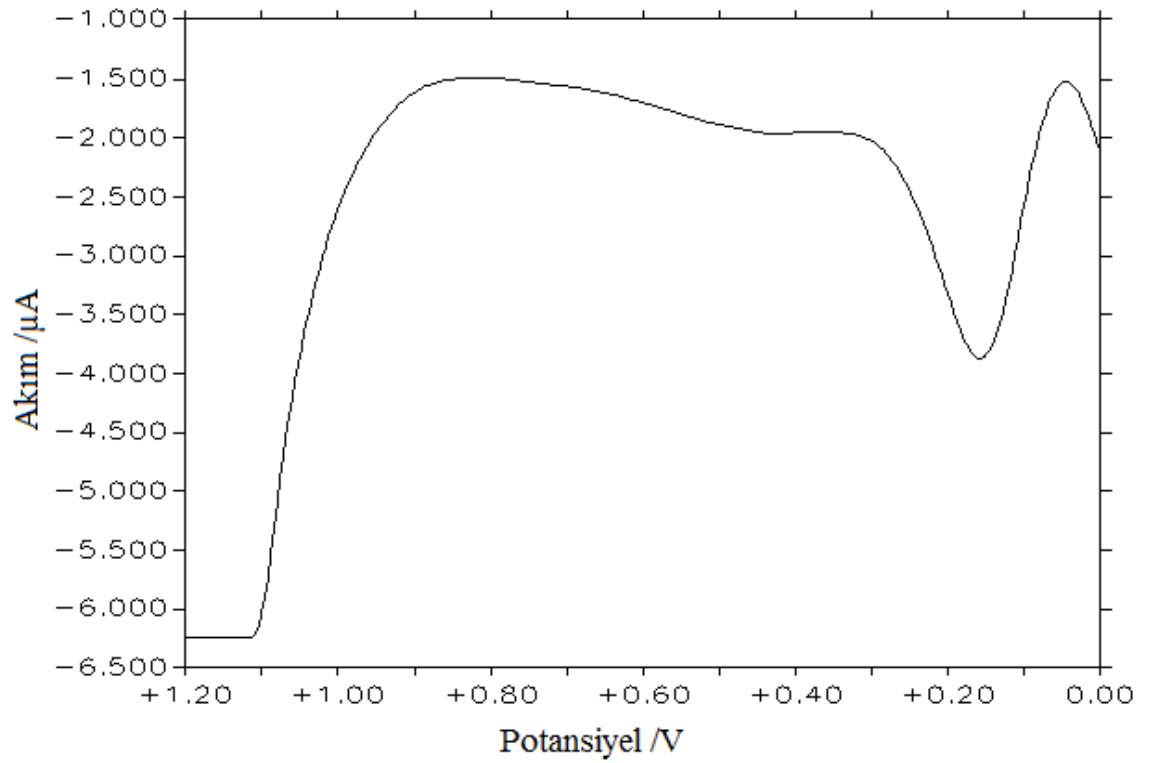
Şekil 4.31. 0,03 mC’luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 0,5 mM ürik asite davranışı



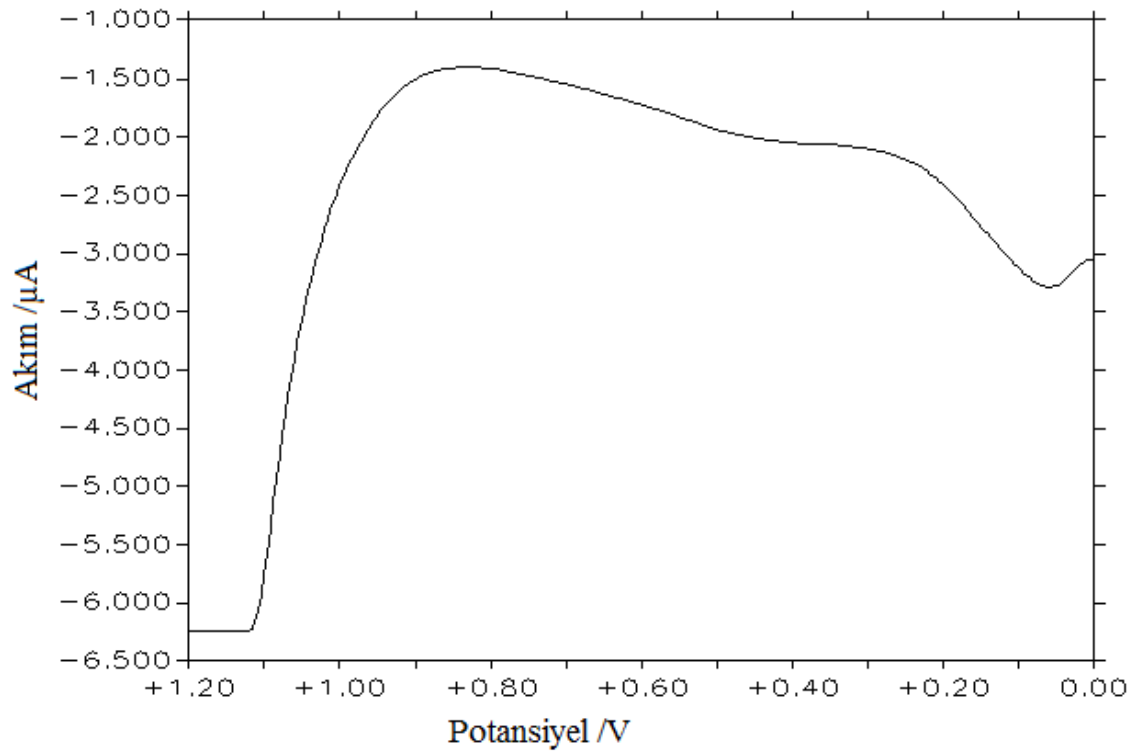
Şekil 4.32. 0,03 mC’luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 1 mM dopamine davranışı



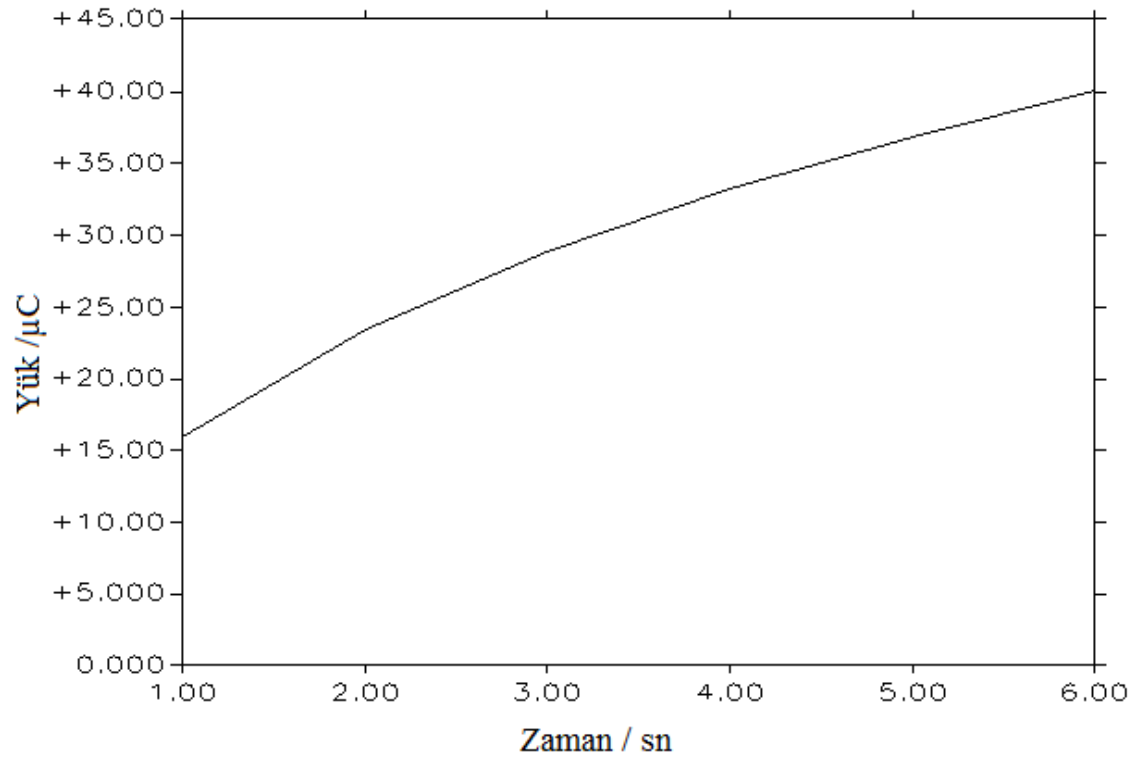
Şekil 4.33. 0,03 mC’luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 1 mM askorbik asite davranışı



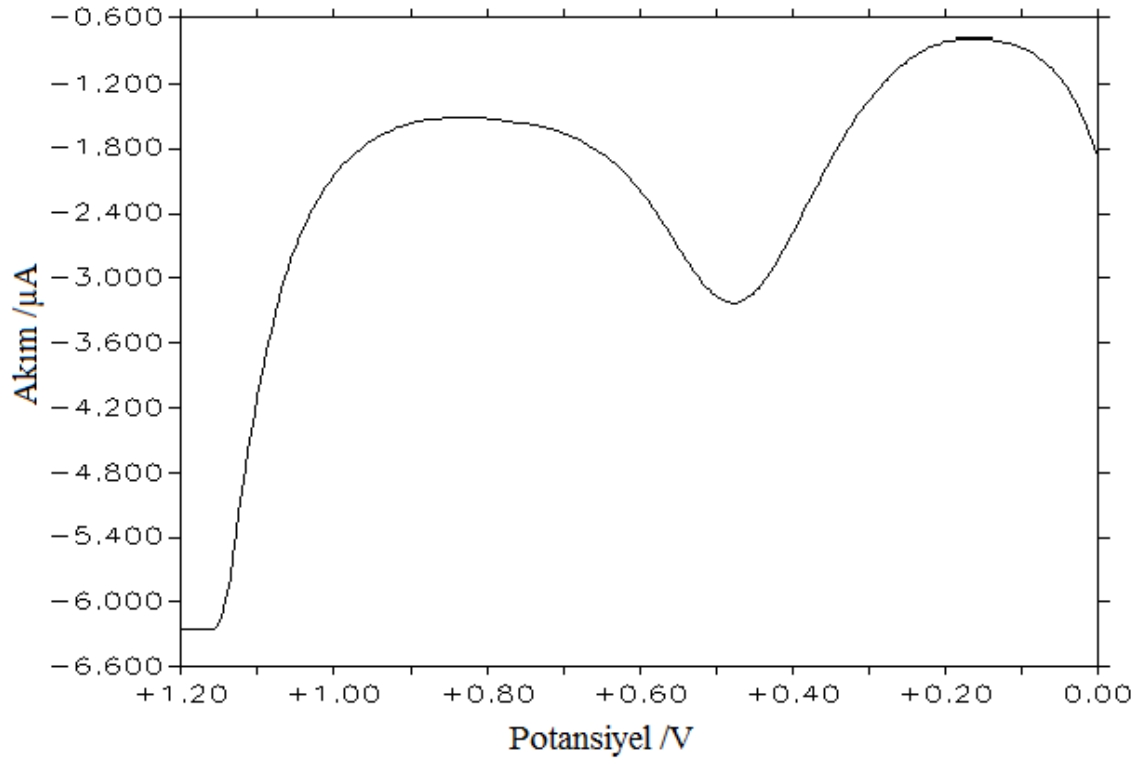
Şekil 4.34. 0,03 mC’luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 1 mM epinefrine davranışı



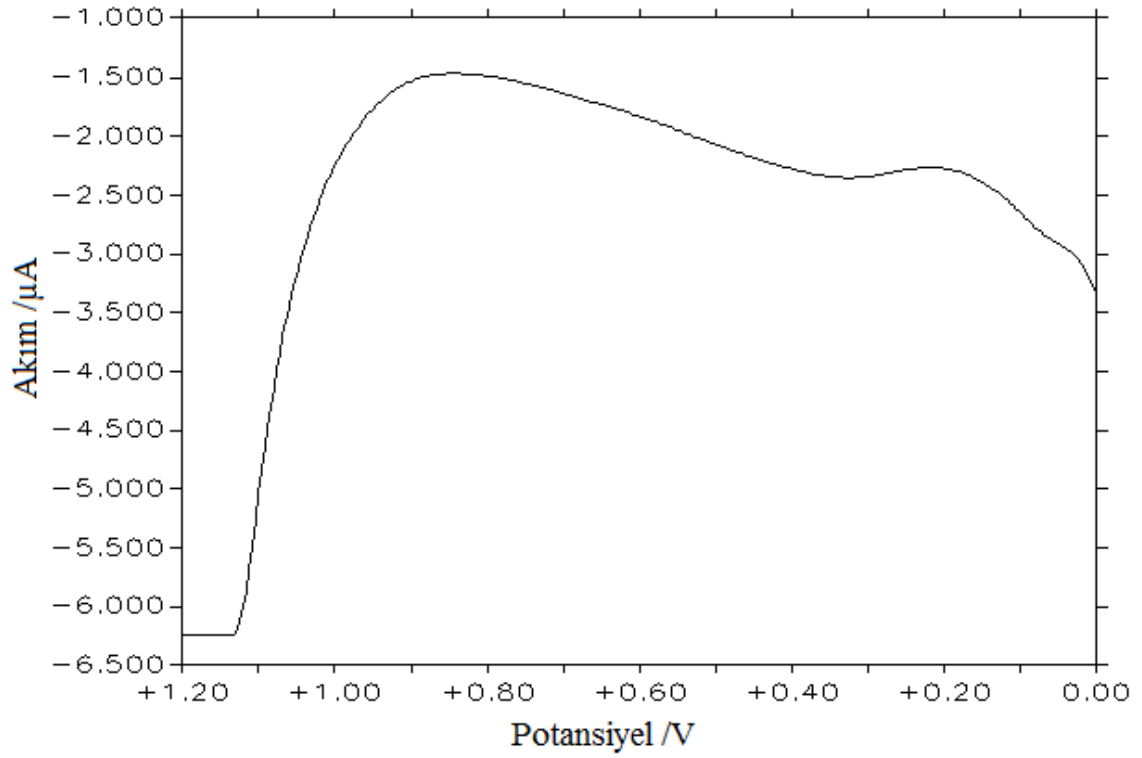
Şekil 4.35. 0,03 mC’luk filmin 14. kullanımdan sonra 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 1 mM askorbik asite davranışı



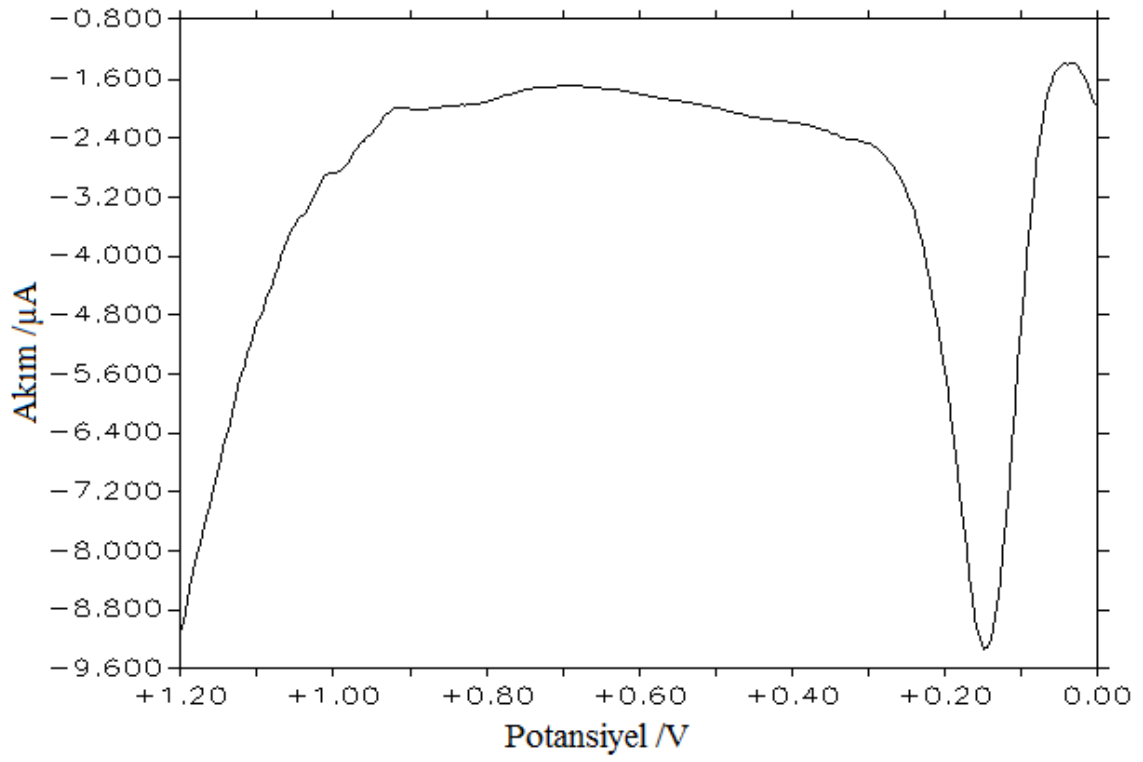
Şekil 4.36. 0,1M KCl içerisindeki 20 mM Tiraminin 0,04 mC’luk filmine ait BE



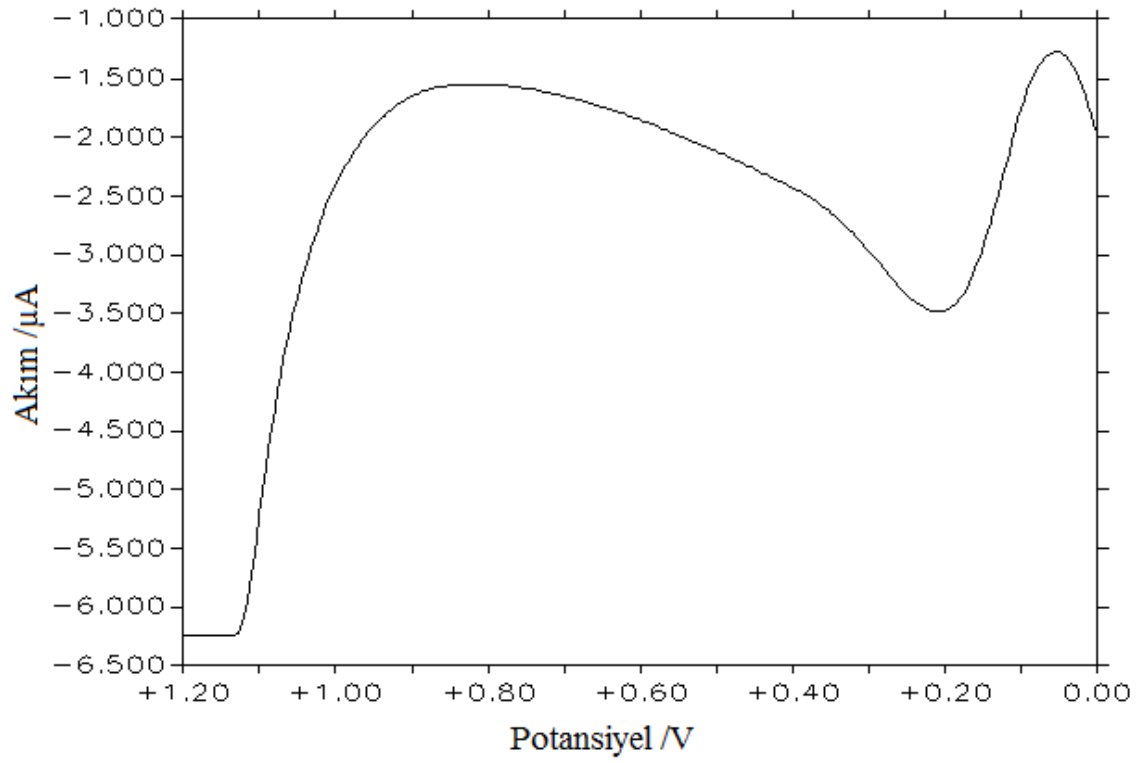
Şekil 4.37 0,04 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 0,5 mM ürik asite davranışı



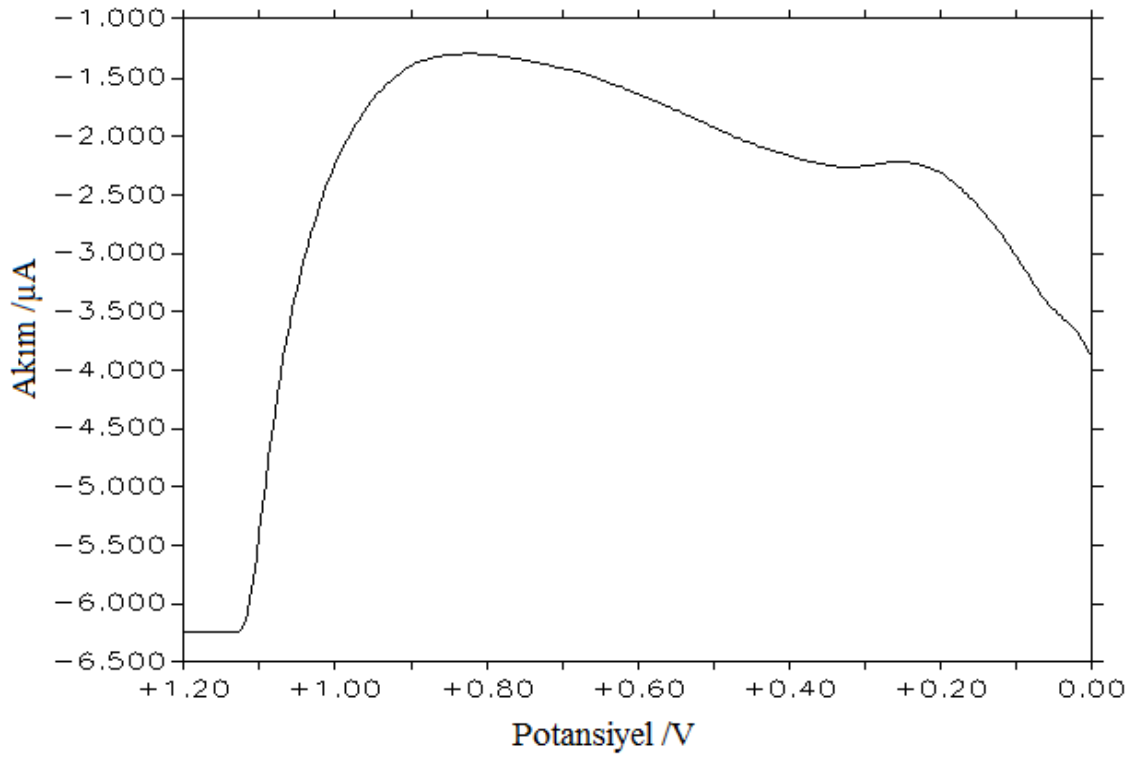
Şekil 4.38. 0,04 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 1 mM askorbik asite davranışı



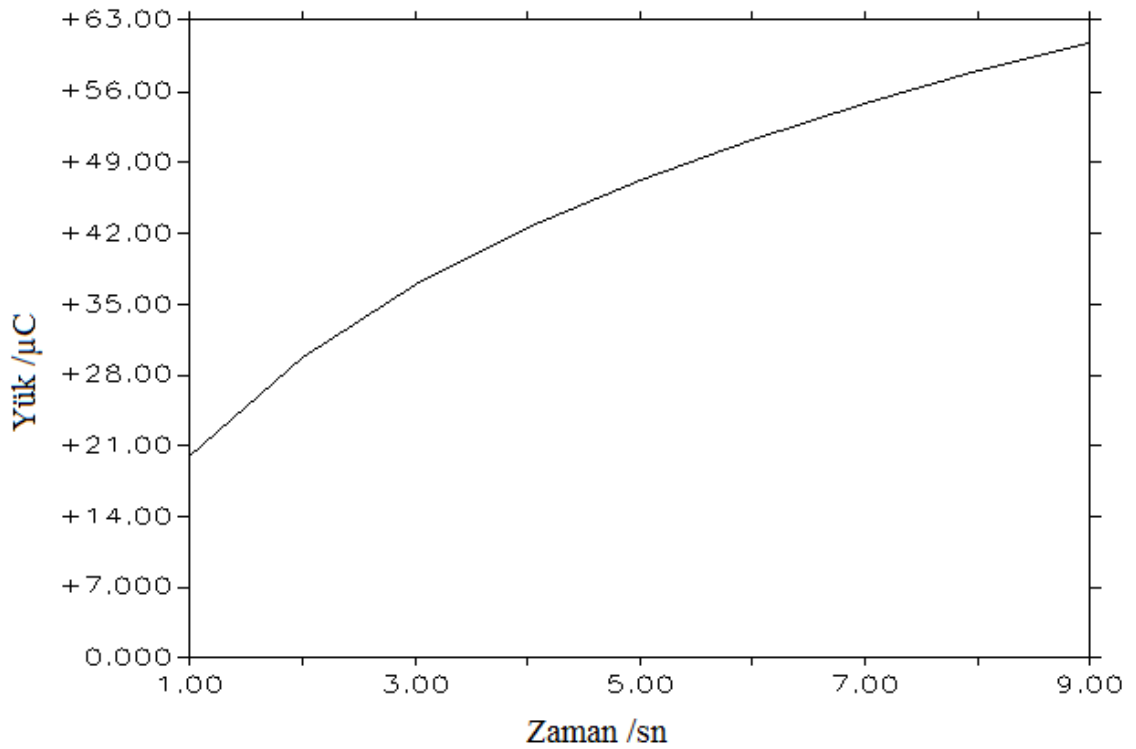
Şekil 4.39. 0,04 mC’luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 1 mM dopamine davranışı



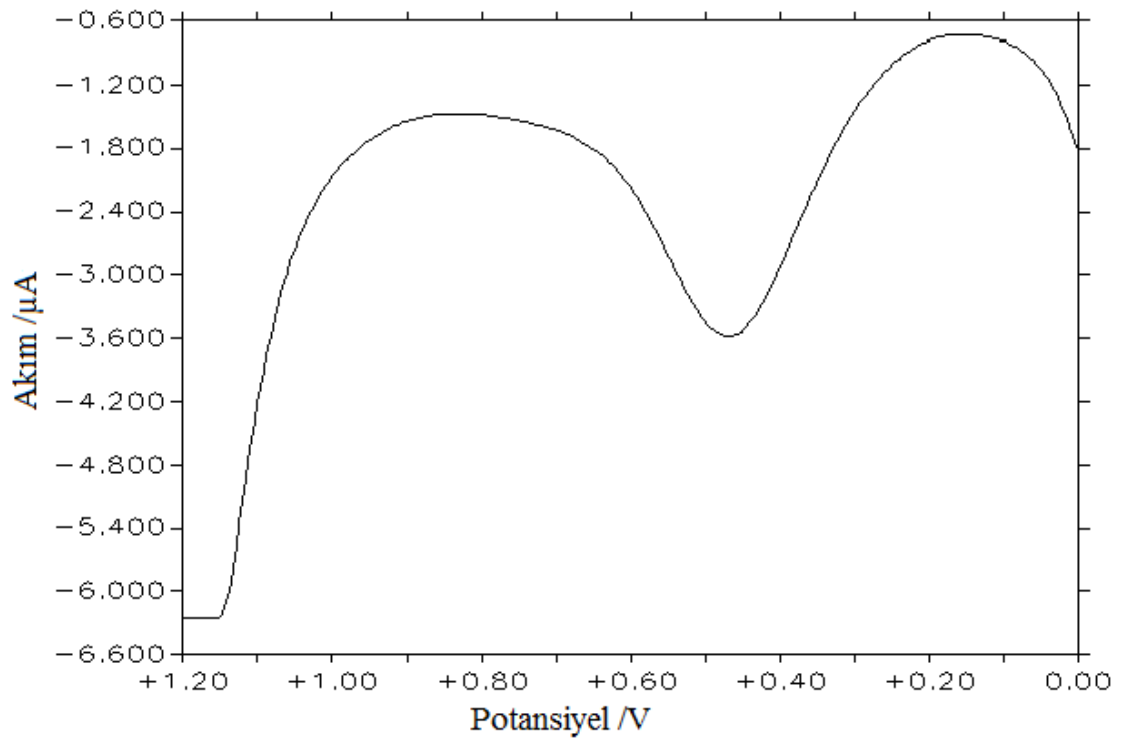
Şekil 4.40. 0,04 mC’luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 1 mM epinefrine davranışı



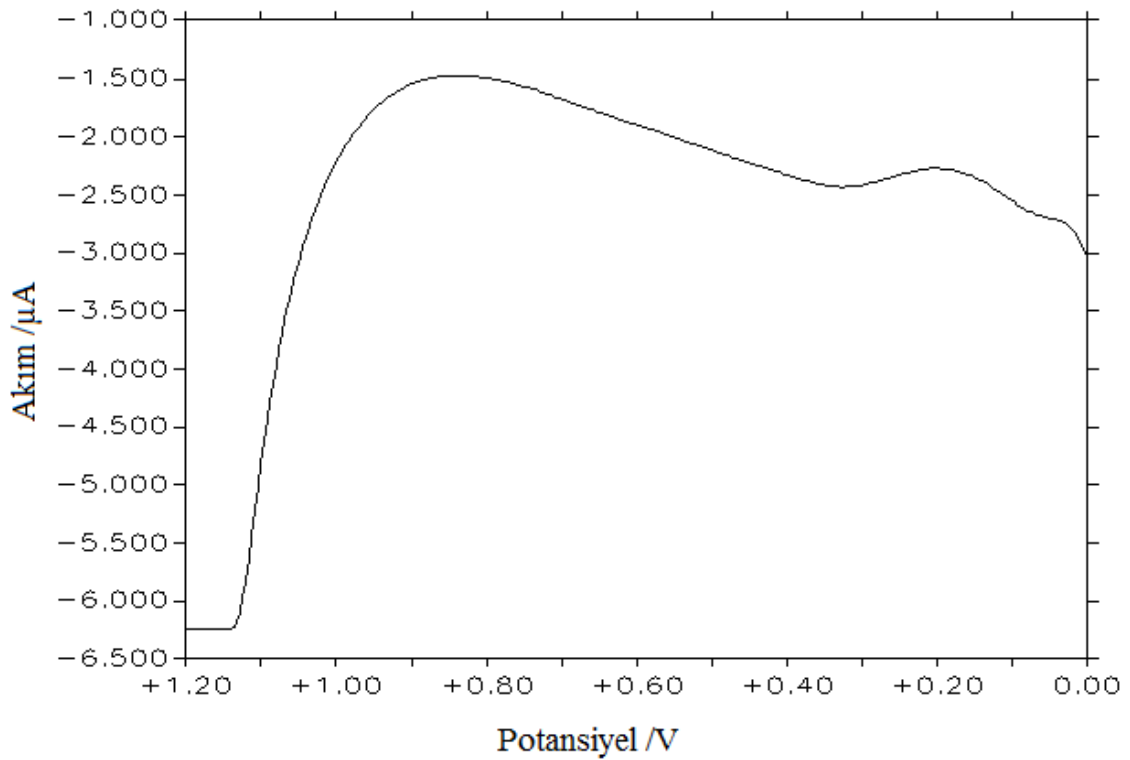
Şekil 4.41. 0,04 mC’luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 1 mM askorbik asite davranışı (16. kullanım)



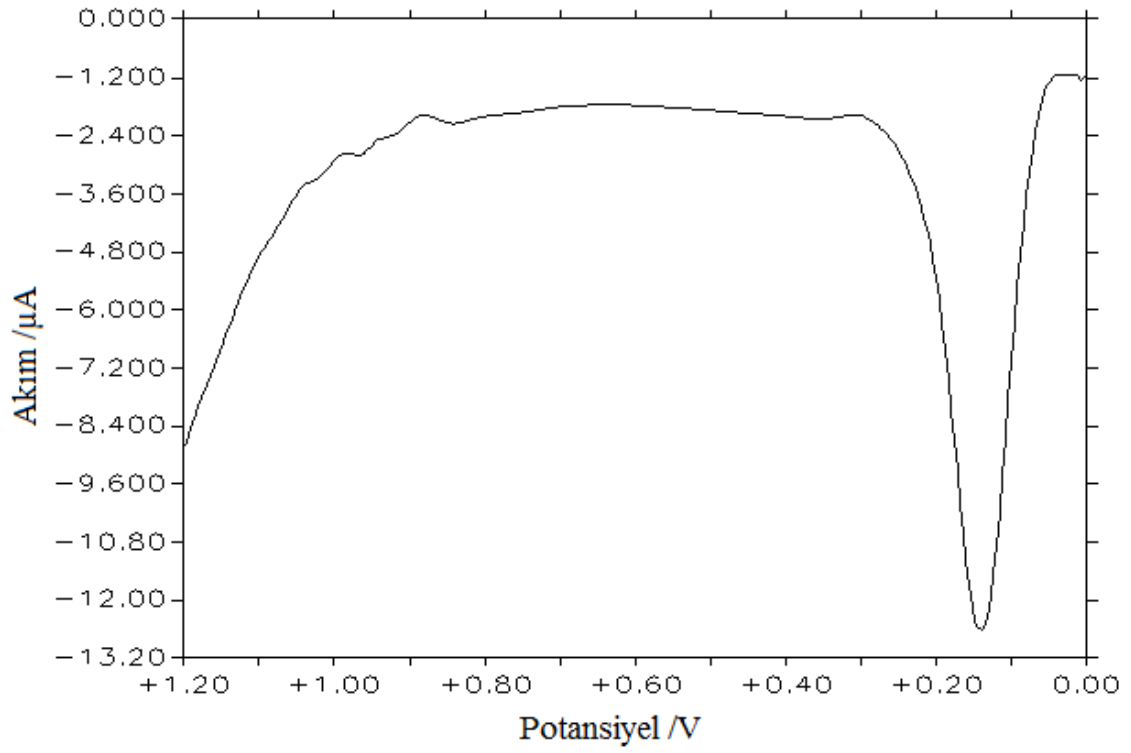
Şekil 4.42. 100 mM KCl içerisindeki 20 mM Tiraminin 0,06 mC’luk filmine ait BE



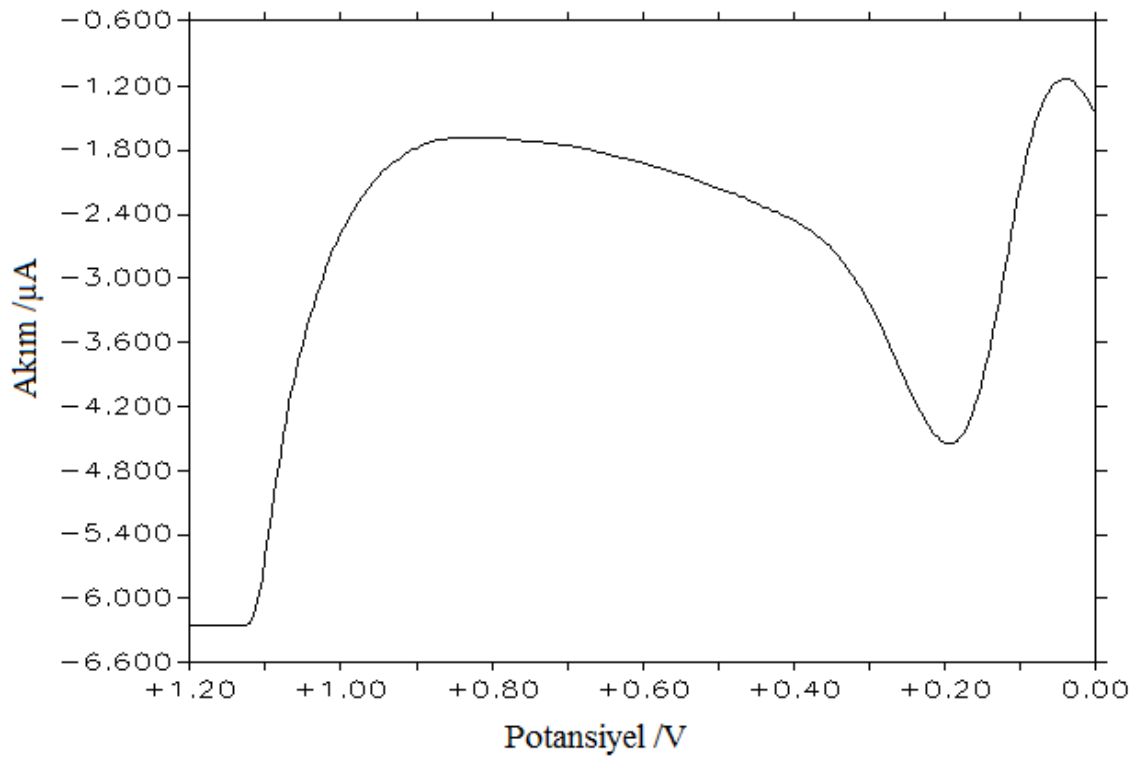
Şekil 4.43. 0,06 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 0,5 mM ürik asite davranışı



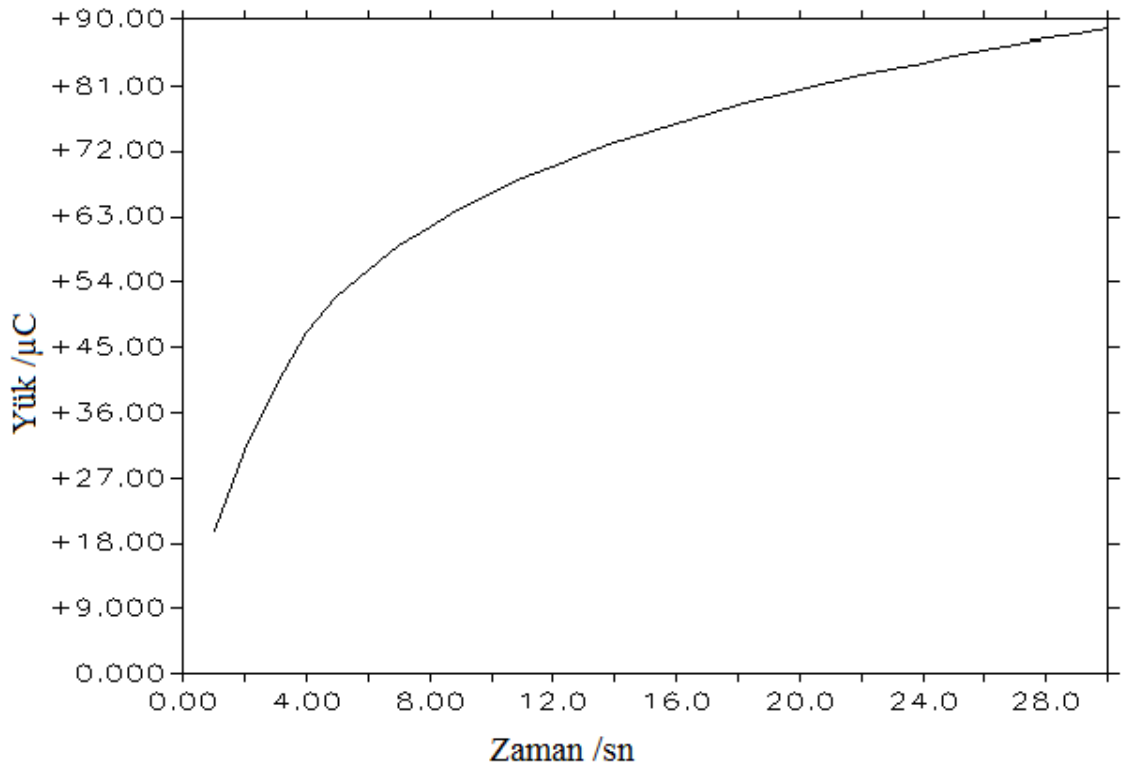
Şekil 4.44. 0,06 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 1 mM askorbik asite davranışı



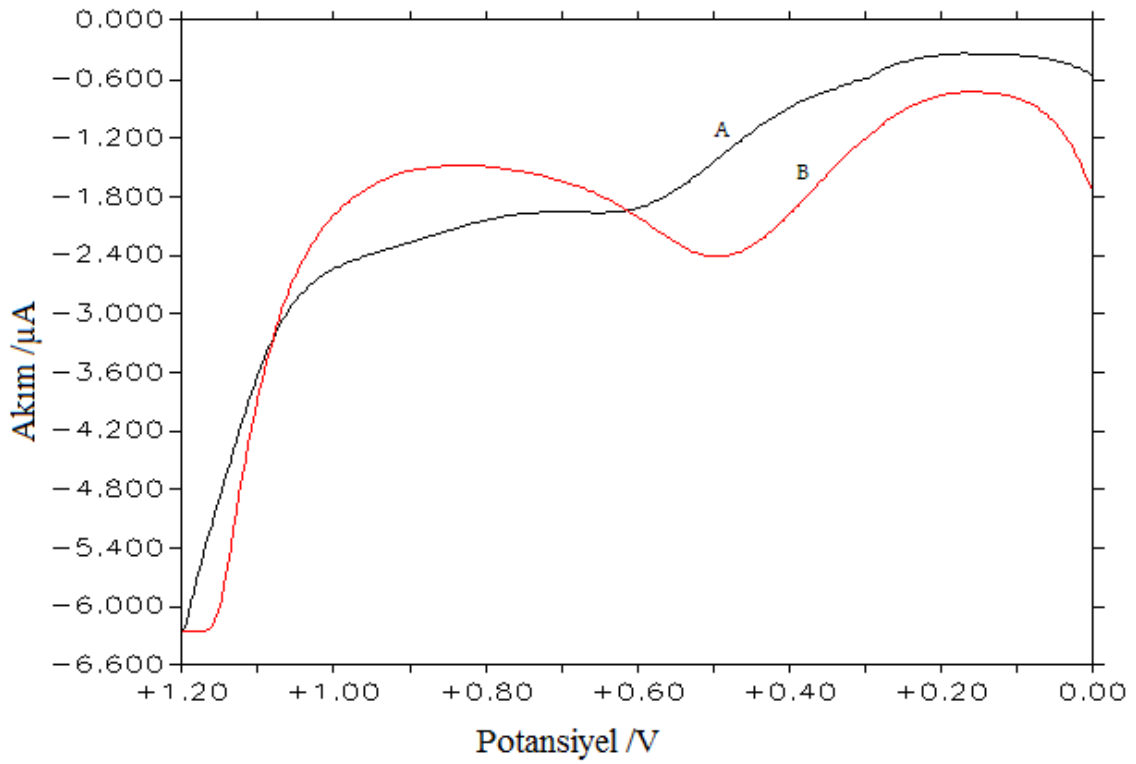
Şekil 4.45. 0,06 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 1 mM dopamine davranışı



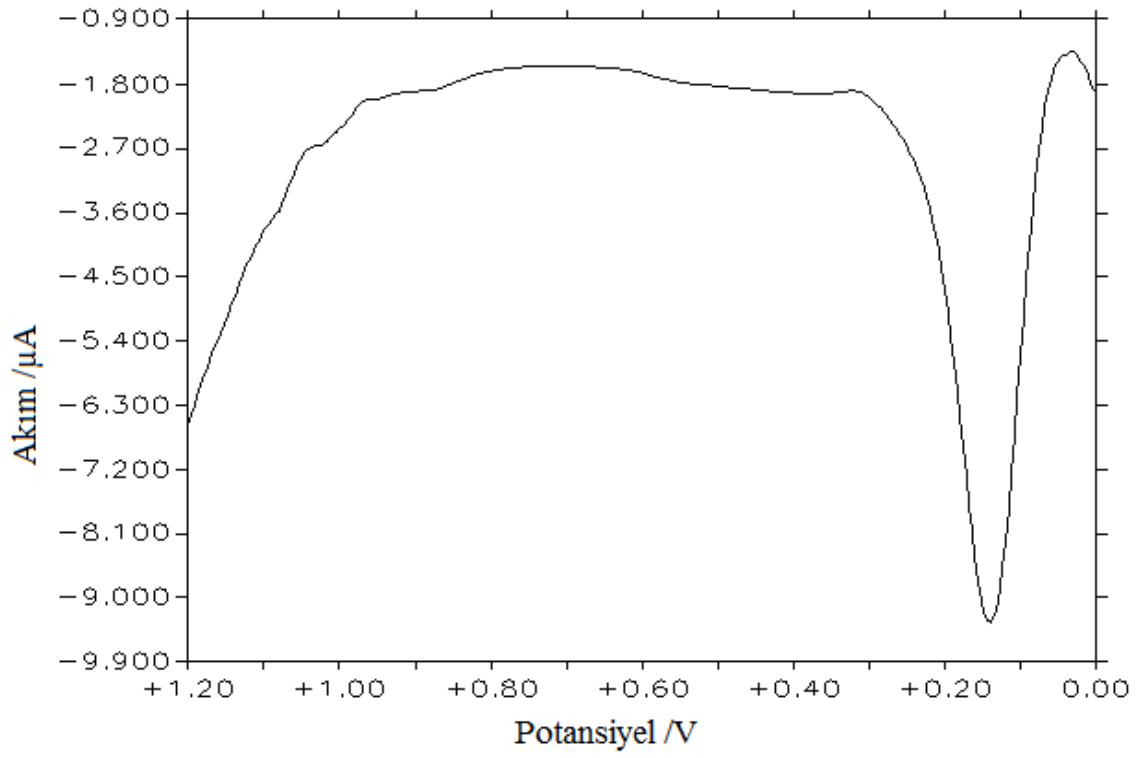
Şekil 4.46. 0,06 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 1 mM epinefrine davranışı



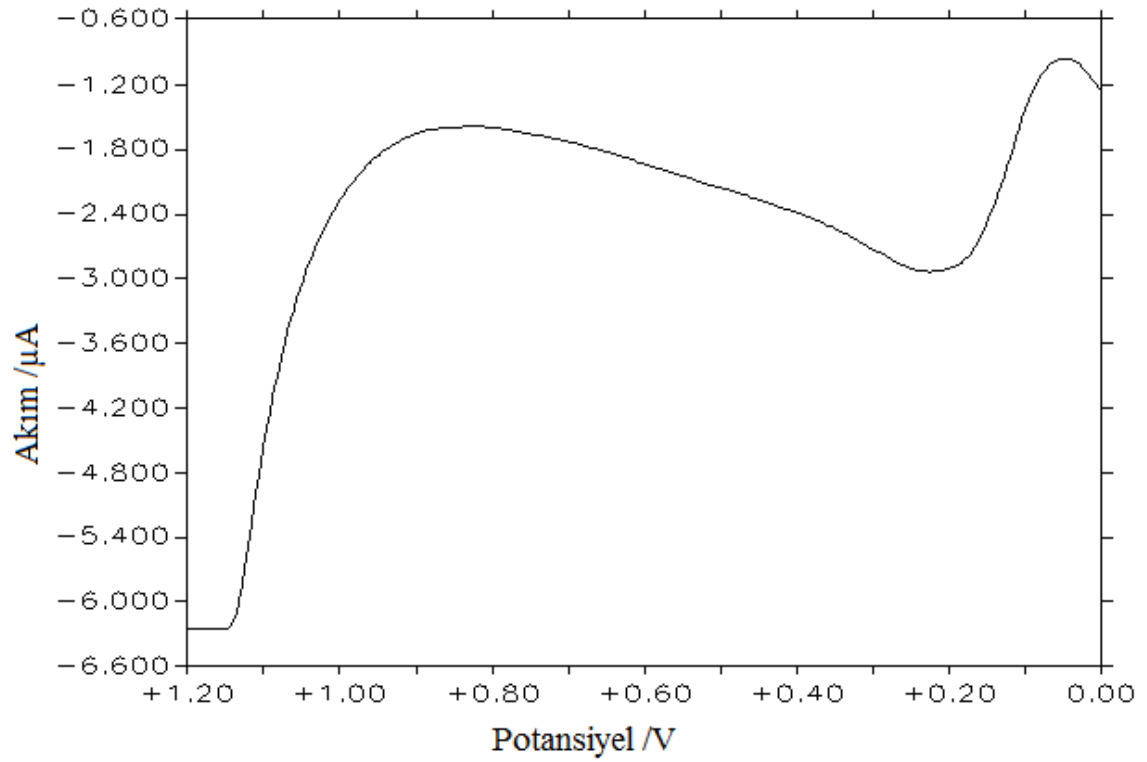
Şekil 4.47. 100 mM KCl içerisindeki 20 mM Tiraminin 0,08 mC’luk filmine ait BE



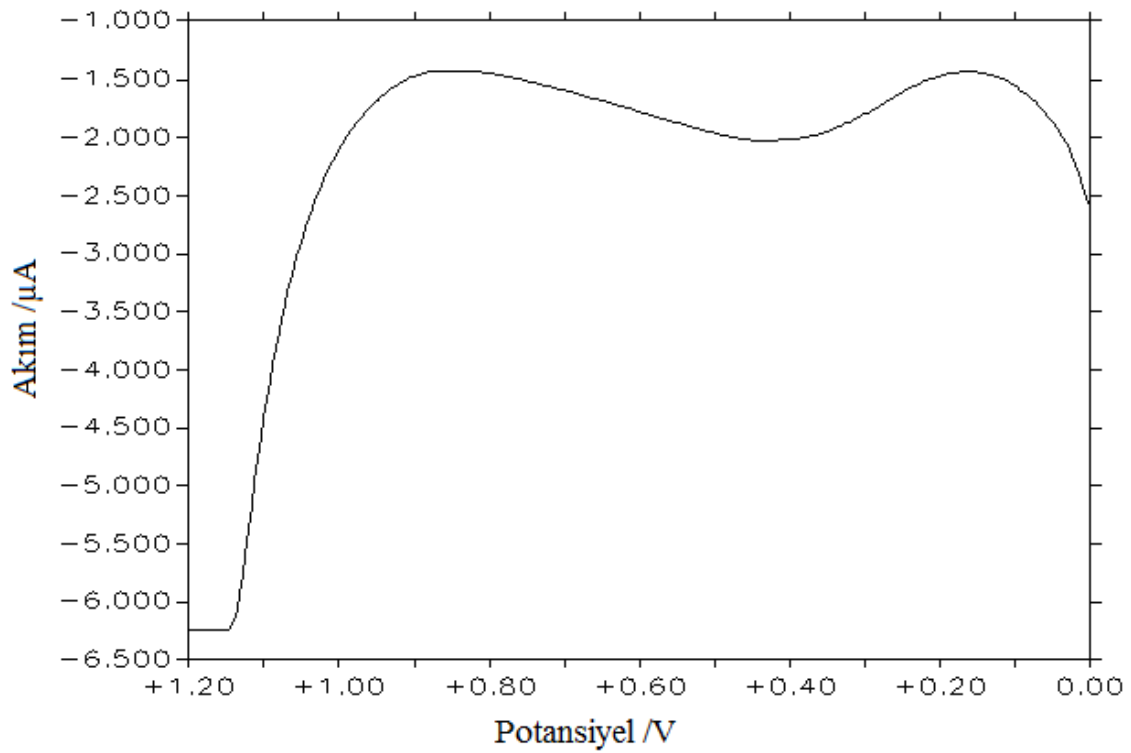
Şekil 4.48. 0,08 mC’luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 0,5 mM ürik asite ilk ölçümdeki (A), ikinci ölçümdeki (B) yanıtı



Şekil 4.49. 0,08 mC’luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 1 mM dopamine davranışı



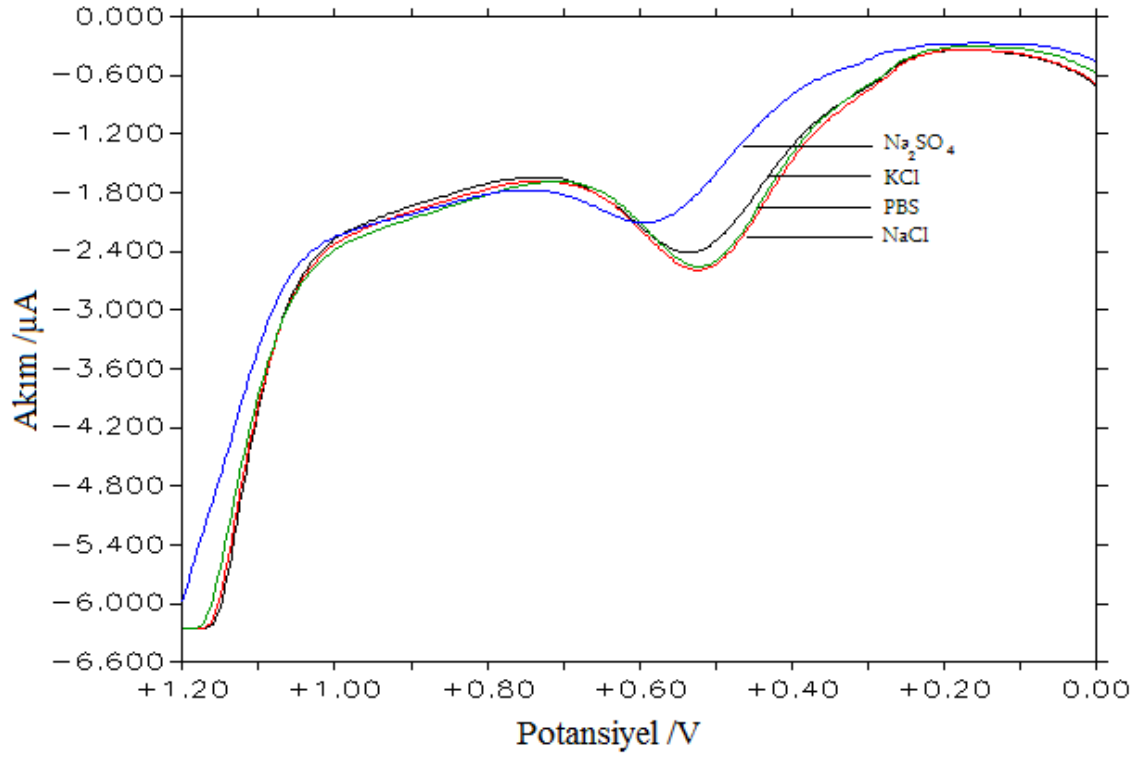
Şekil 4.50. 0,08 mC’luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 1 mM epinefrine davranışı



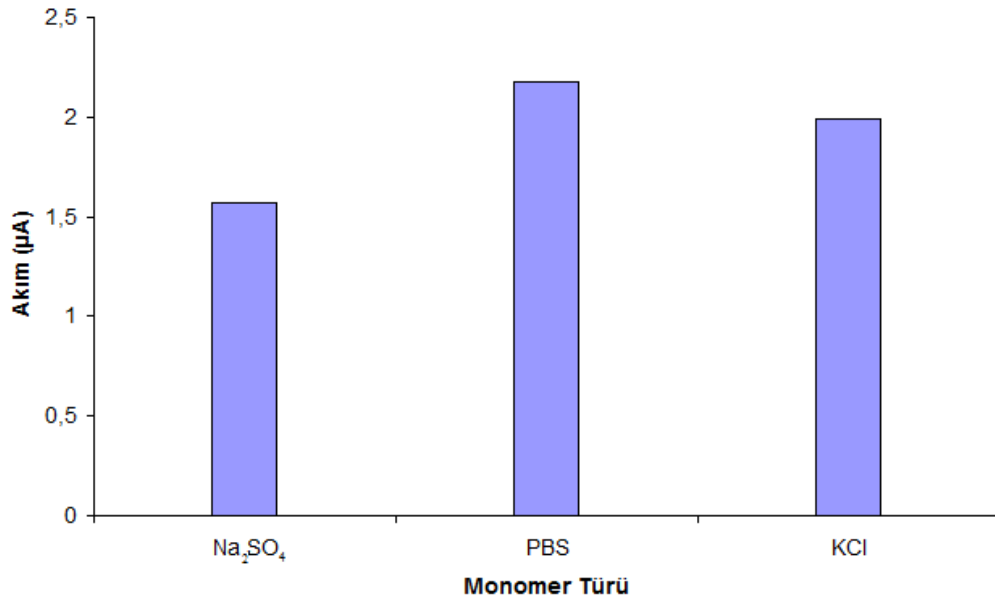
Şekil 4.51. 0,08 mC’luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 1 mM askorbik asite davranışı

4.2.3. Destek Elektroliti Seçimi Ve Monomer Derişiminin Belirlenmesi

Polimerik film kalınlığı olarak 0,04 mC’a karar verdikten sonra, polimerizasyon ortamındaki uygun destek elektrolitini seçebilmek amacıyla; herbiri 0,1 M derişimde olmak üzere dört farklı elektrolit (Na_2SO_4 , PBS, KCl ve NaCl) sisteminde, tiramin derişimi 20 mM olacak şekilde hazırlanan çözeltilerden 400mV’da 0,04 mC’luk filmler hazırlanmış ve bu filmlerin 0,5 mM ürik asit karşı yanıtları incelenmiştir. Aşağıdaki şekillerde görülebileceği gibi, yanıt karakteristikleri açısından NaCl ile PBS’nin birbirine benzer olduğu, yanıt büyüklükleri açısından ise bu iki elektrolitin, KCl ve Na_2SO_4 ’den daha avantajlı olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, NaCl ortamında hazırlanan film, 1 mM askorbik asite de yanıt verdiğiinden, destek elektroliti olarak PBS’nin kullanılmasına karar verilmiştir.

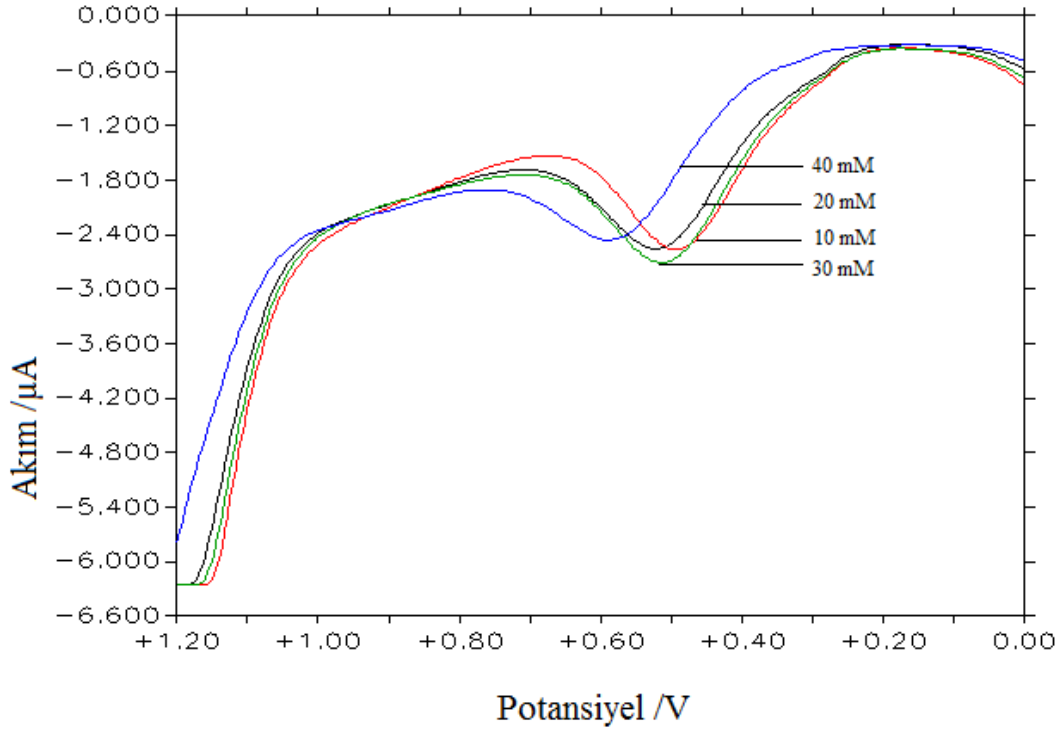


Şekil 4.52. Farklı destek elektrolit ortamlarında hazırlanan 0,04 mC’luk filmlerin PBS (pH 7) içerisindeki 0,5 mM ürik asit davranışlarının karşılaştırılması



Şekil 4.53. Farklı destek elektrolit ortamlarında hazırlanan 0,04 mC’luk filmlerin PBS (pH 7) içerisindeki 0,5 mM ürik asite vermiş oldukları yanıt büyüklükleri

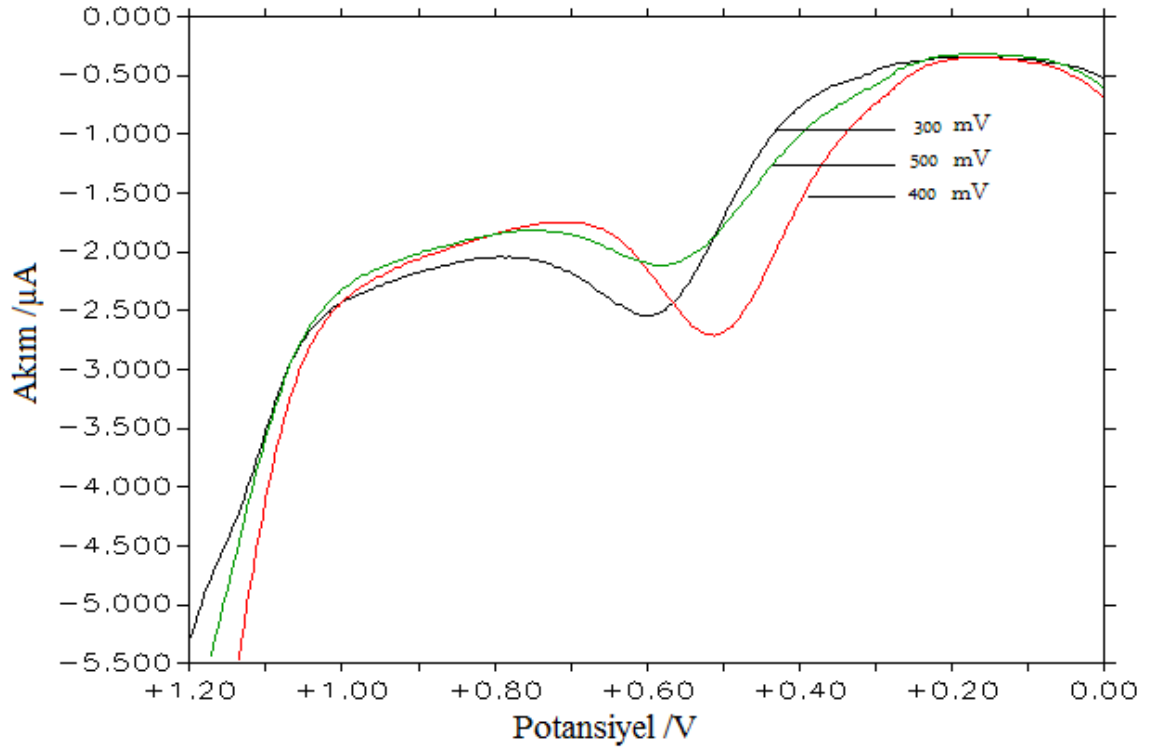
Polimerik sensörün ürik asit yanıtı üzerine monomer derişiminin etkisini incelemek amacıyla, PBS ortamında hazırlanan 10-40 mM'lık tiramin çözeltilerinden, 400 mV'da 0,04 mC'luk filmler hazırlanmıştır. Bunlardan, 10 mM tiramin çözeltisi ile hazırlanan filmin askorbik asit interferansını önleyemediği görülmüştür. Askorbik asit geçişinin engellendiği ve ürik asit akımının en büyük olduğu film ise 30 mM'lık monomer çözeltilisinden hazırlanmıştır. Dolayısıyla, optimal monomer derişimi olarak 30 mM'a karar verilmiştir.



Şekil 4.54. Ürik asit yanıtı üzerine monomer derişiminin etkisi

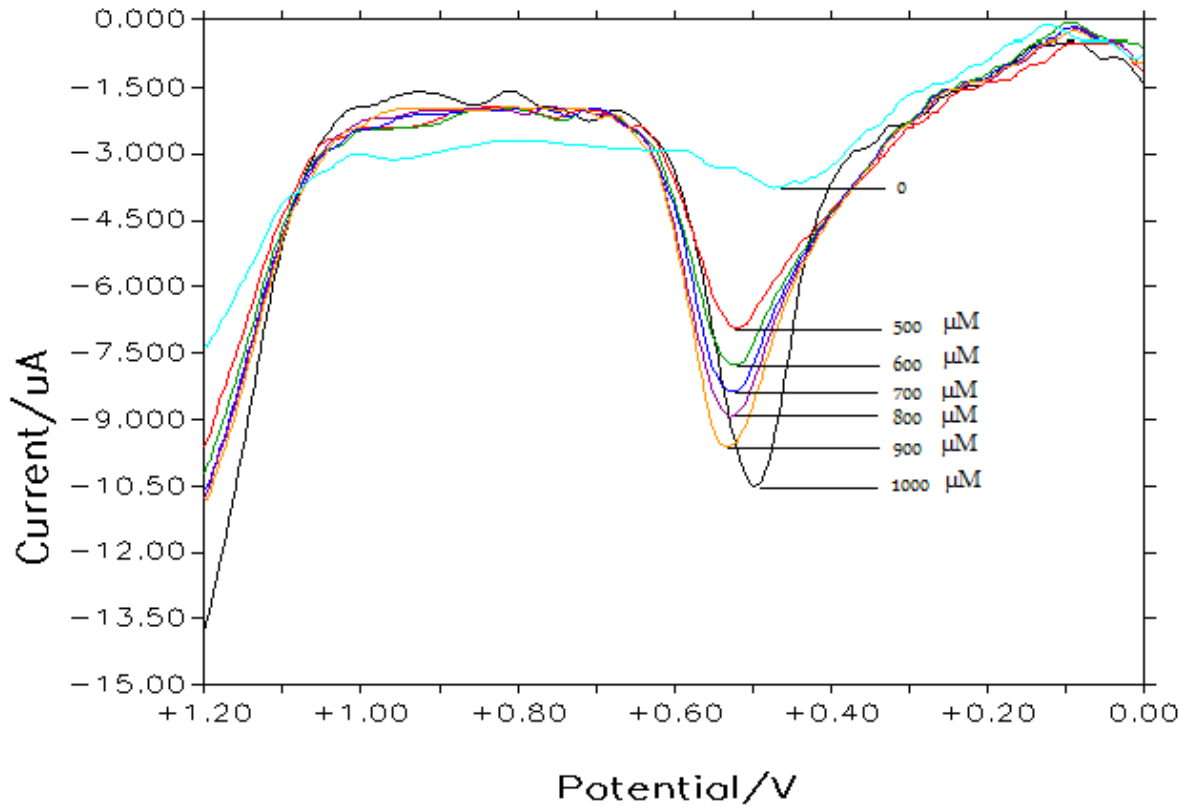
4.2.4. Polimerleşme Potansiyelinin Belirlenmesi

Polimerik sensörün ürik asit yanıtı üzerine polimerleşme potansiyelinin etkisini incelemek amacıyla, 30 mM tiramin içeren PBS ortamında hazırlanan 0,04 mC kalınlığındaki polimerik sensörün ürik asit yanıtları farklı polimerleşme potansiyellerinde (200-500 mV) incelenmiştir. 200 mV'da istenilen kalınlıkta film elde edilememiş, diğer potansiyellerde (300-500 mV) hazırlanan 0,04 mC'luk politiramin filmlerinden ise, en yüksek ürik asit yanıtının 400 mV'luk potansiyelde hazırlanan filminden elde edildiği görülmüştür.

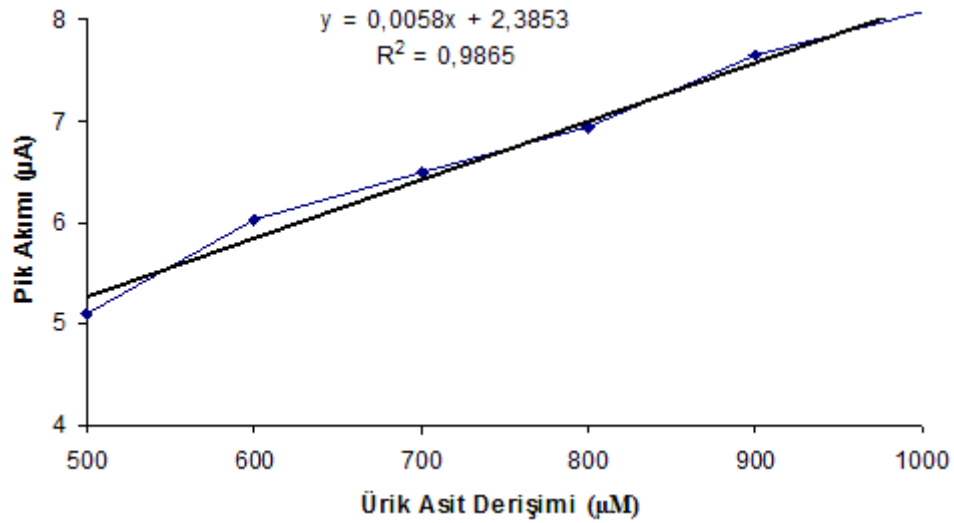


Şekil 4.55. Farklı potansiyellerde hazırlanan 0,04 mC’luk filmlerin PBS (pH 7) içerisindeki 0,5 mM ürik asit davranışlarının karşılaştırılması

Optimum koşullarda (film kalınlığı: 0,04 mC, destek elektroliti: PBS, monomer derişimi: 30 mM ve polimerleşme potansiyeli: 400 mV) hazırlanan politiramin sensörün, 1 mM askorbik asit, 2 mM okzalik asit, 2 mM sistein, 2 mM laktoz, 2 mM sukroz, 2 mM üre ve 500-1000 μM ürik asit içeren çözeltilerdeki DPV’leri Şekil 4.56’de gösterilmektedir. Optimize polimerik sensörün ürik asite doğrusal yanıt aralığı ise Şekil 4.57’de gösterilmiştir.



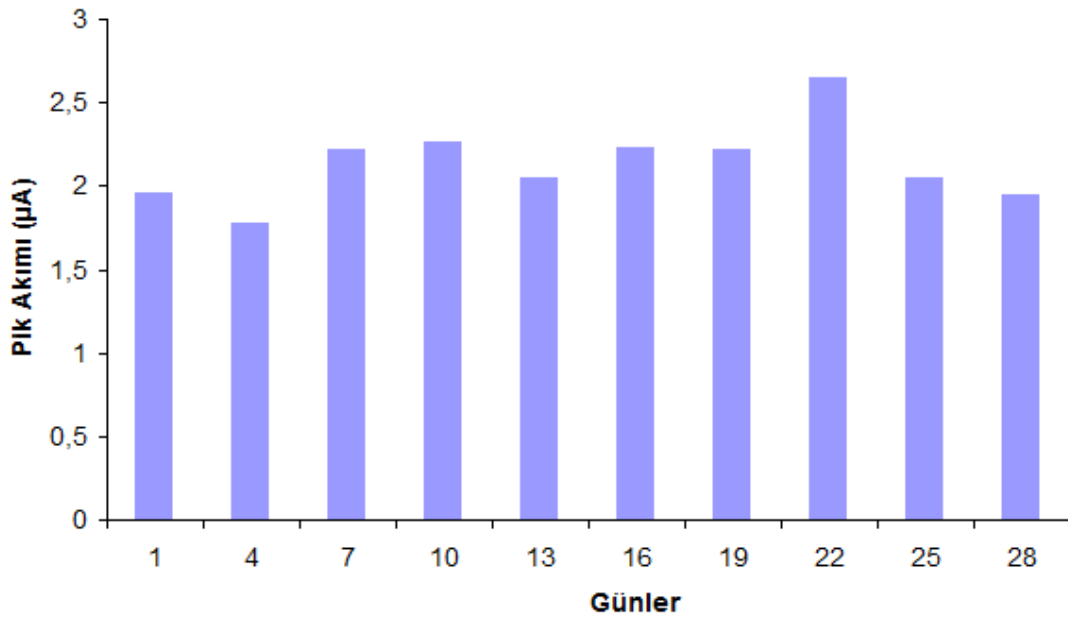
Şekil 4.56. Optimize politiramin sensörün interferantlar (1 mM askorbik asit, 2 mM okzalik asit, 2 mM sistein, 2 mM laktoz, 2 mM sukroz ve 2 mM üre) varlığında artan ürik asit derişimine karşı yanıtı



Şekil 4.57. Optimize politiramin sensörün ürik asite doğrusal yanıt aralığı

4.2.5. Politiramin Sensörünün Kararlılığı

Optimum koşullarda hazırlanarak PBS (pH 7) içerisinde oda sıcaklığında bekletilen politiramin sensörün, üçer gün aralıklarla 0,5 mM ürik asit ve 1 mM askorbik asite verdiği yanıtlar incelendiğinde, 31. günde (11. ölçüm) filmin askorbik asite verdiği gözlenmiş ve kararlılık testi sona erdirilmiştir. Aşağıdaki grafikte gösterilen her bir sütun 4 ürik asit ölçümünün ortalamasıdır. Askorbik asit yanıtları için de iki ölçüm alındığı düşünüldüğünde, anılan sensör ile 28 gün içerisinde 60 kez ölçüm yapılmıştır.

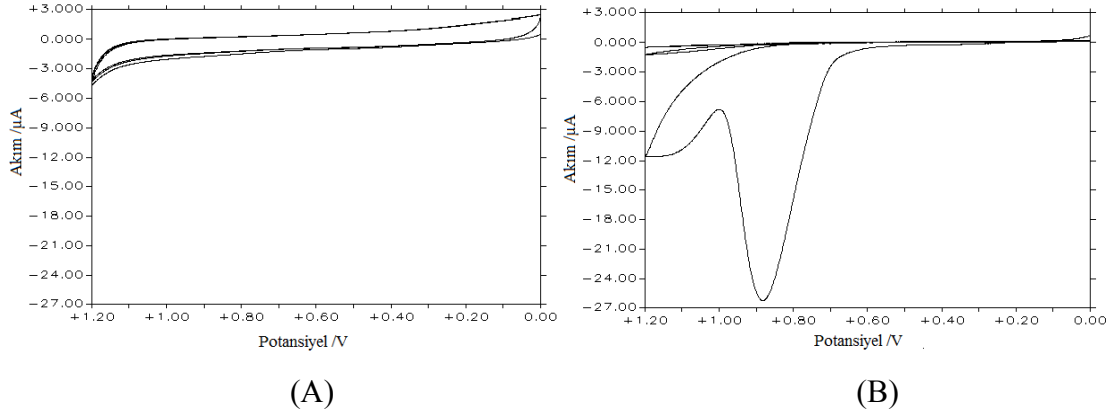


Şekil 4.58. Politiramin sensörün kararlılığı

4.3. Poli(4-klorofenol) Sensörü

4.3.1. Monomerin Polimerleşme Potansiyelinin Belirlenmesi

0,1 M KCl içerisinde 50 mM 4-klorofenolün çevrimli voltamogramı alınmış ve aşağıdaki şekilden de görülebileceği gibi ilgili monomerin yaklaşık 800 mV'da yükseltgenmeye başladığı gözlemlendiğinden, polimerleşme potansiyeline 800 mV olarak karar verilmiştir.



Şekil 4.59. 0,1M KCl içerisinde monomer yokluğunda (A) ve 50 mM 4-klorofenol (B) varlığındaki CV

4.3.2. Polimerik Film Kalınlığının Belirlenmesi ve Polimer Elektrodun İnterferanlara Karşı Voltametrik Davranışı

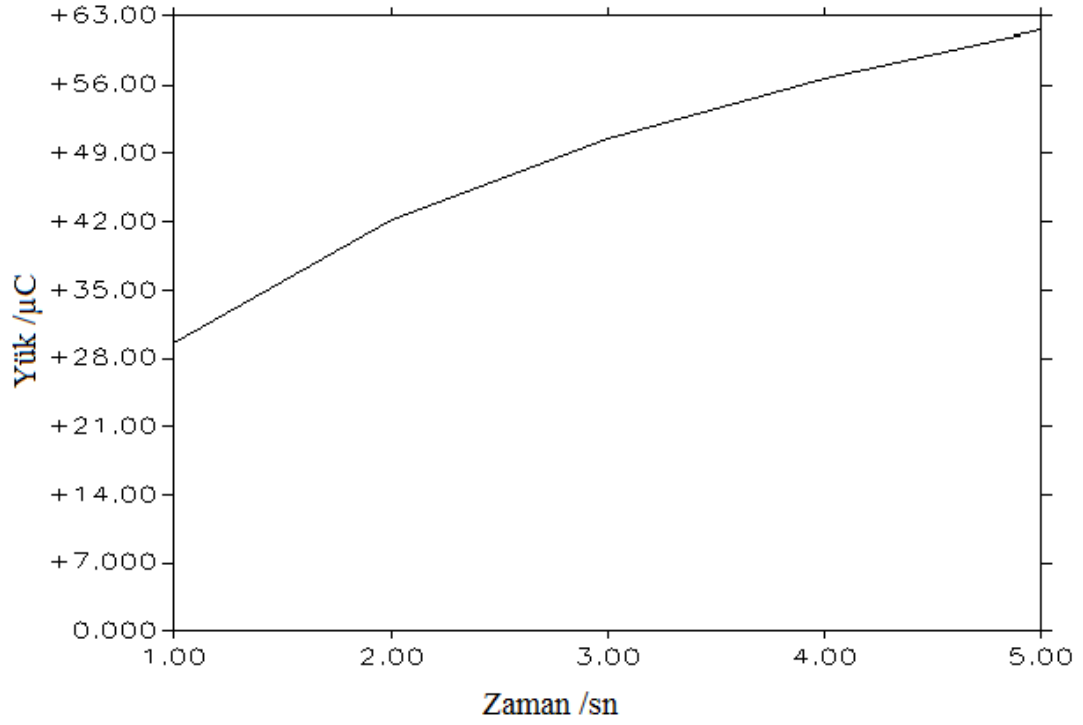
0,1M KCl içerisindeki 50 mM 4-klorofenolün 800 mV'daki kitle elektrolizinden farklı kalınlıklarda (0,06-0,1 mC) polimerik filmler hazırlanmış ve bu filmlerin interferanlara karşı voltametrik davranışları incelenmiştir. 0,06 mC'luk film ürik asite art arda yanıtlar verirken, askorbik asit, dopamin ve epinefrin yanıtını engelleyememiştir, Film kalınlığı 0,08 mC'a yükseltilerek askorbik asit, dopamin ve epinefrin yanıtlarının engellenmesi amaçlanmış, ancak bu film kalınlığında da anılan interferantların yanıtları engellenememiştir. Hazırlanan 0,1 mC'luk poli(4-klorofenol) filmi ise ürik asite yanıt vermemiştir. Aşağıdaki tabloda her film kalınlığı için alınan DPV sonuçları μA olarak özetlenmiştir.

Tablo 4.3. Farklı film kalınlıklarında hazırlanan poli(4-klorofenol) filmlerin interferanslara karşı yanıtları

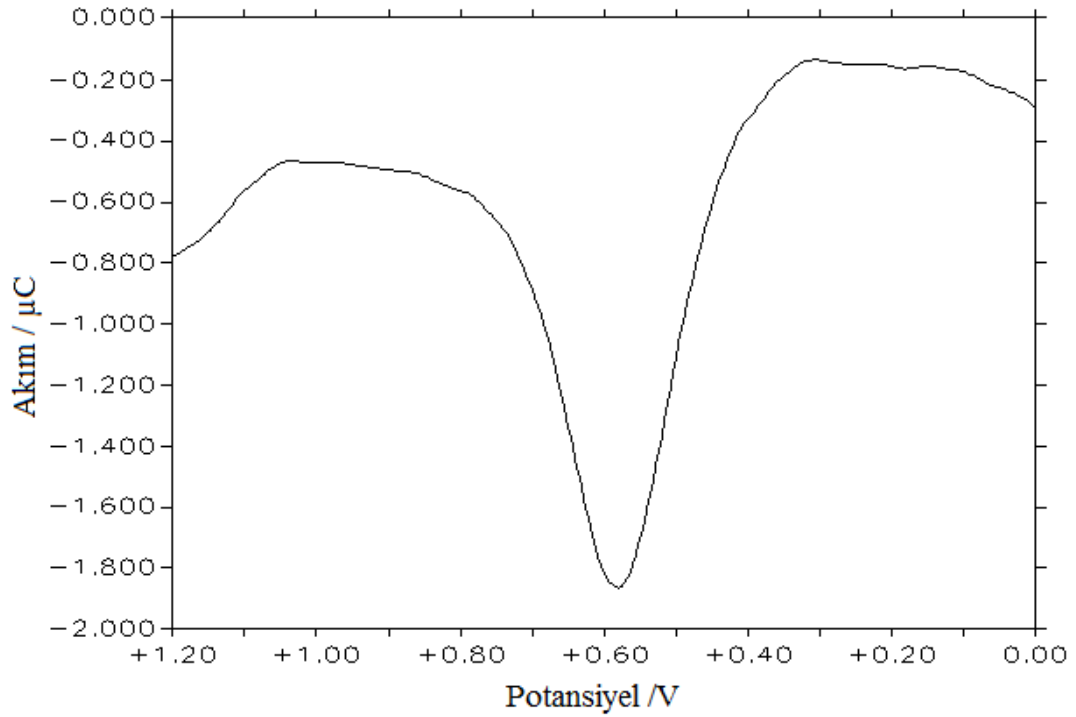
	0,06 mC	0,08 mC	0,1 mC
Ürik Asit	1,556	1,196	-
Askorbik Asit	0,488	0,926	*
Dopamin	4,297	4,897	*
Epinefrin	1,107	1,742	*
Okzalik Asit	-	-	*
Sistein	-	-	*

*Ürik asite yanıt alınmadığı için diğer interferantların yanıtları incelenmemiştir.

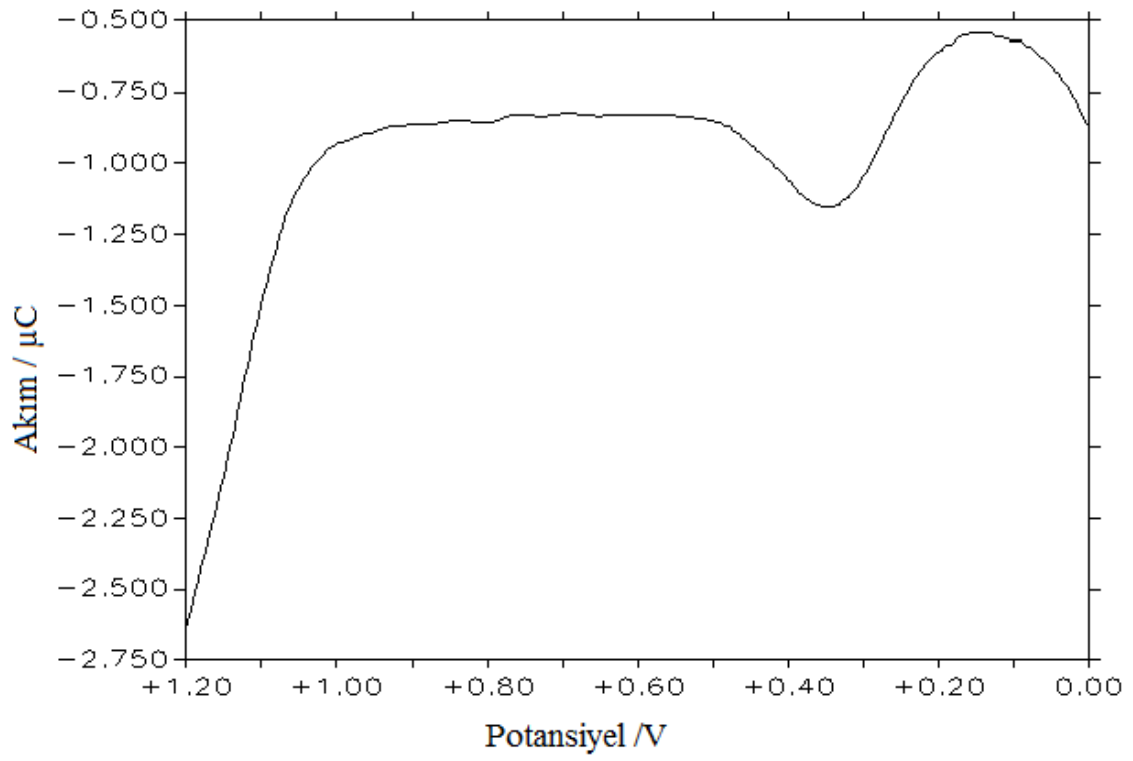
Aşağıda farklı film kalınlıklarına ait BE ve DPV sonuçları sunulmuştur.



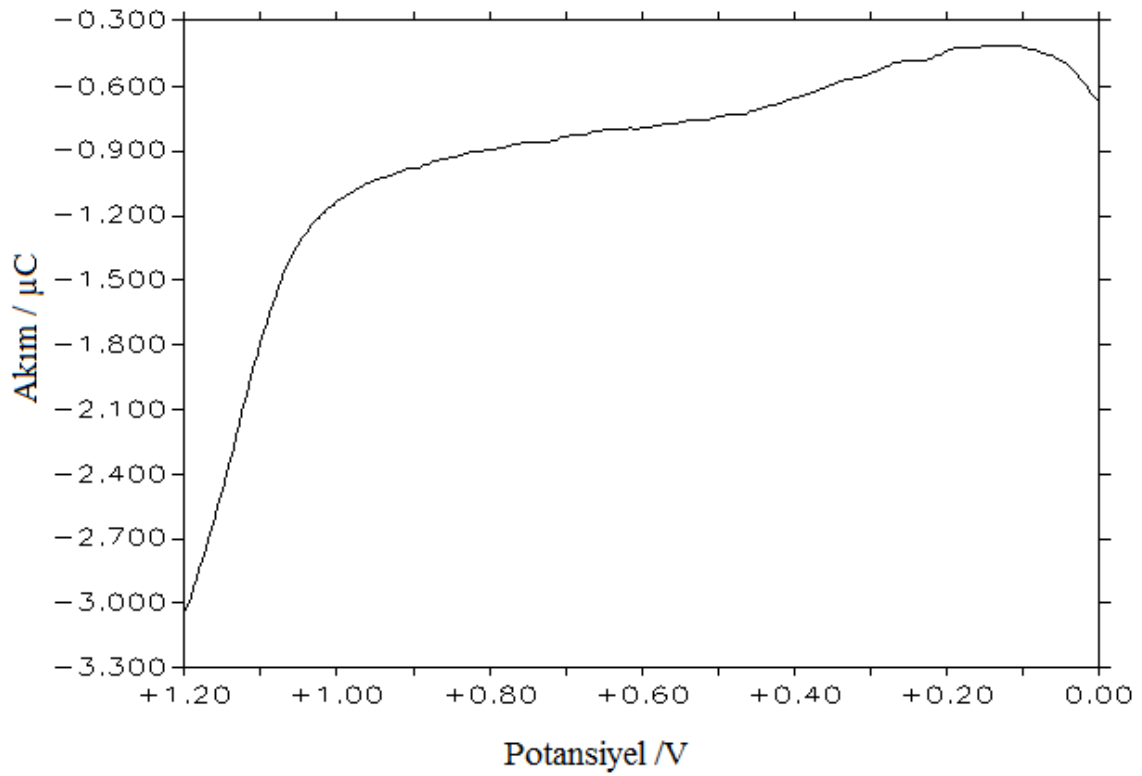
Şekil 4.60. 0,1 M KCl içerisindeki 50 mM 4-klorofenolün 0,06 mC’luk filmine ait BE



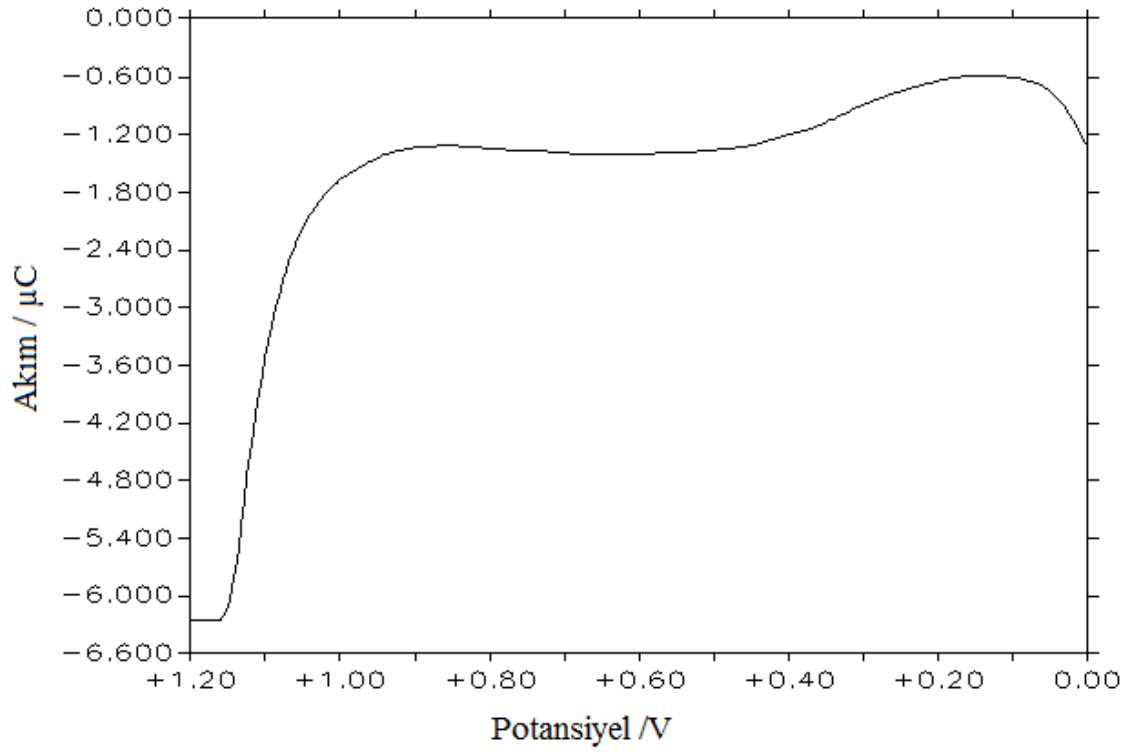
Şekil 4.61. 0,06 mC’luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 0,5 mM ürik asite davranışı



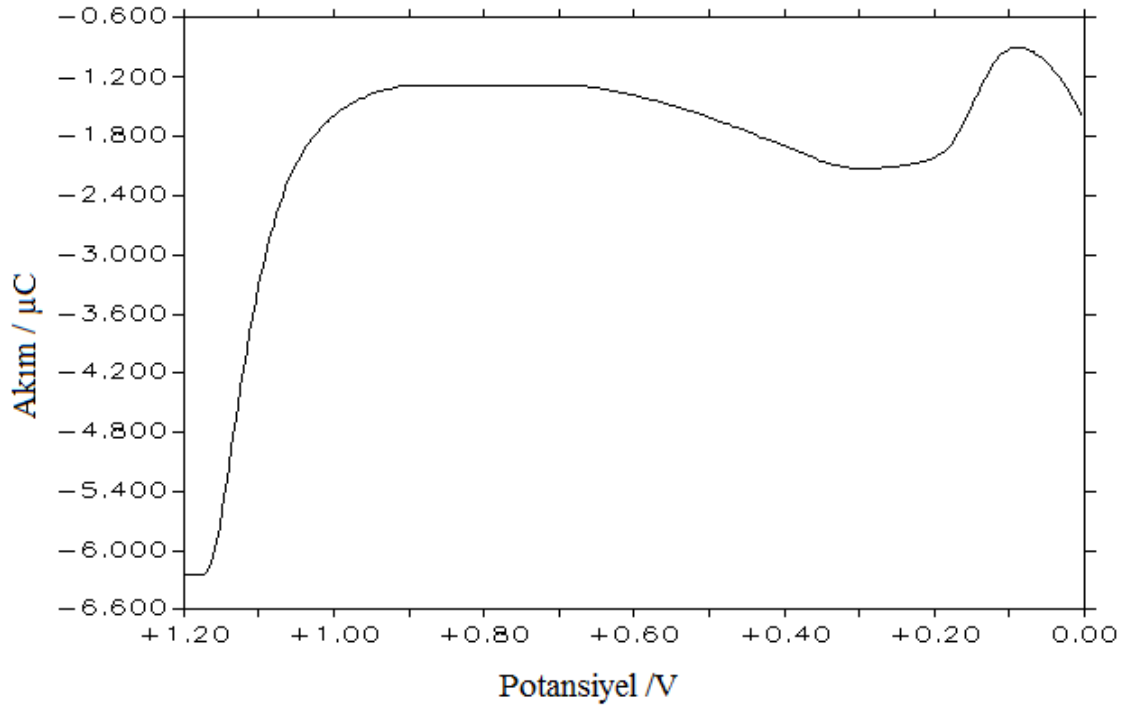
Şekil 4. 62. 0,06 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 1 mM askorbik asite davranışı



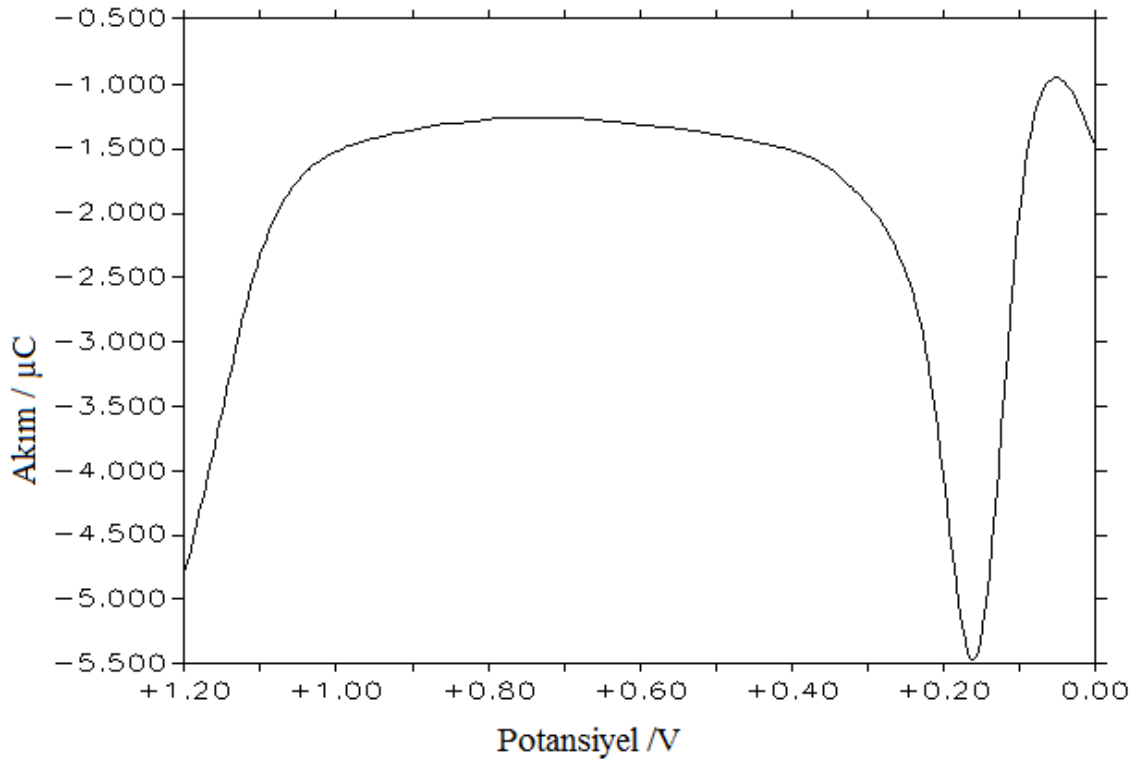
Şekil 4.63. 0,06 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 2 mM sistine davranışı



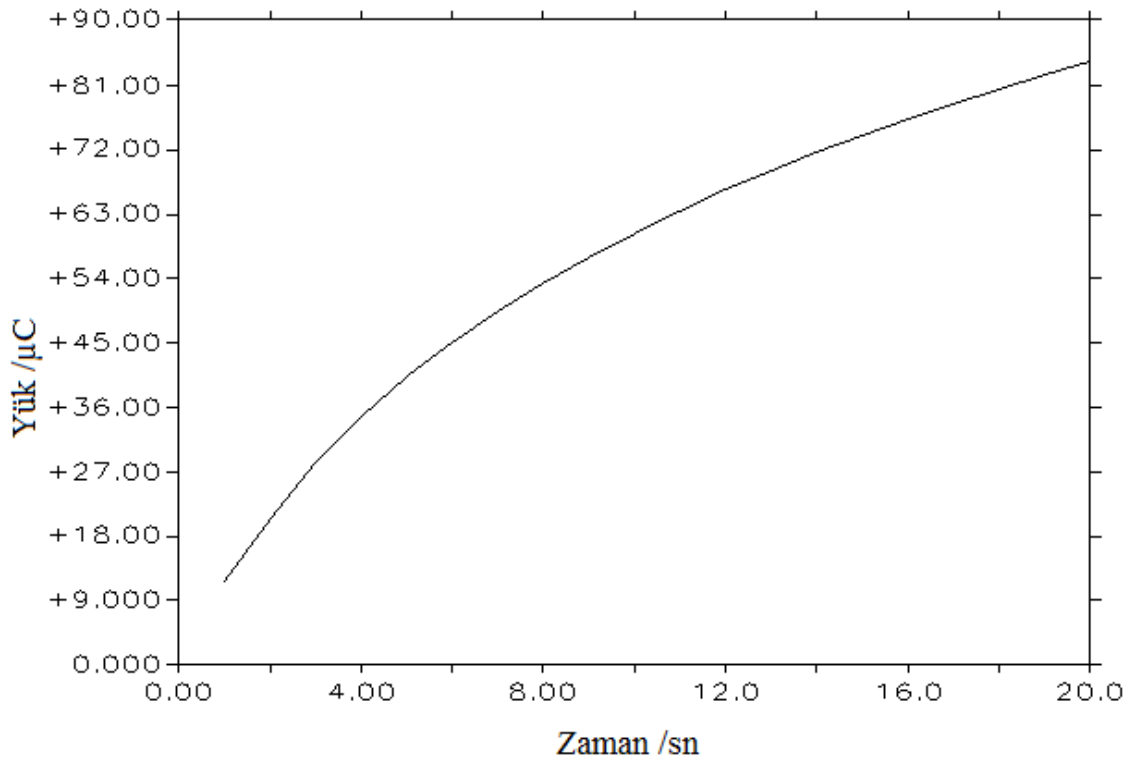
Şekil 4.64. 0,06 mC’luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 2 mM okzalik asite davranışı



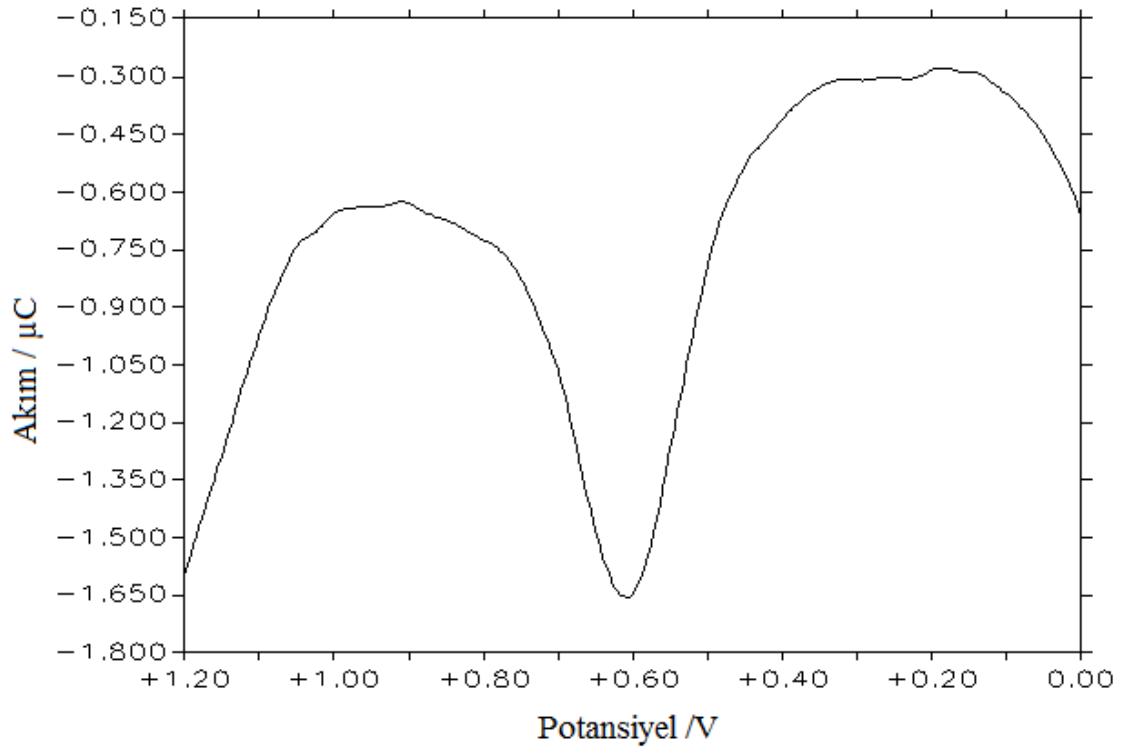
Şekil 4.65. 0,06 mC’luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 1 mM epinefrine davranışı



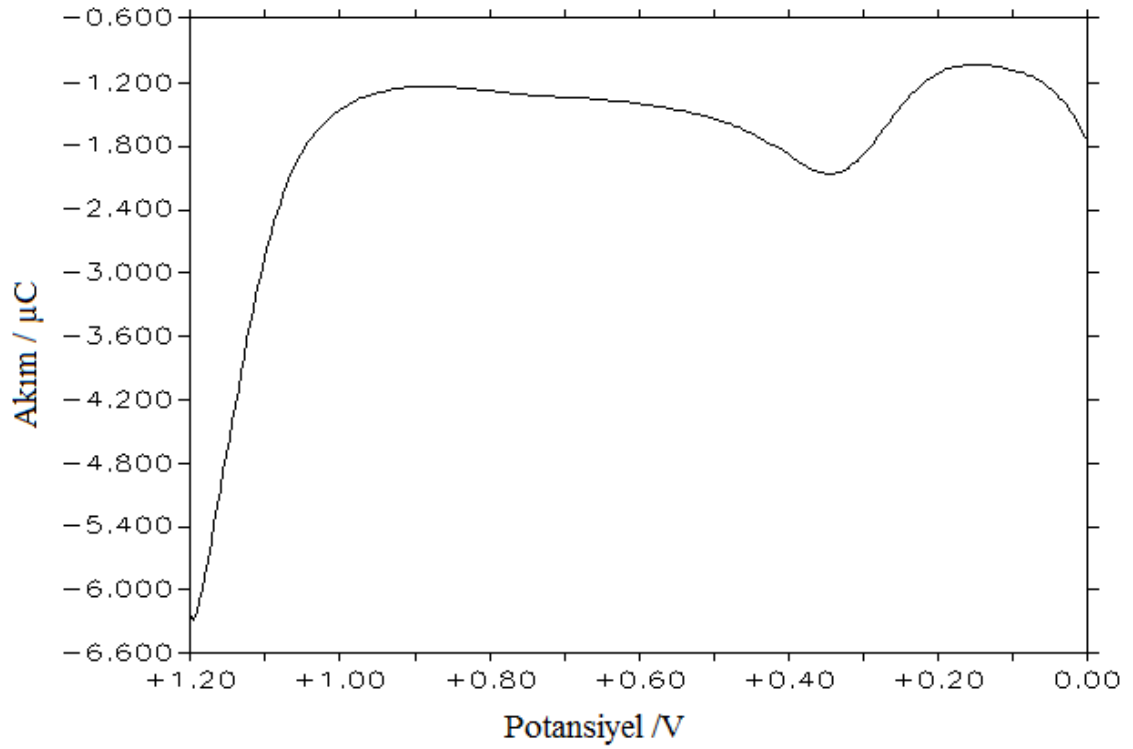
Şekil 4.66. 0,06 mC’luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 1 mM dopamine davranışı



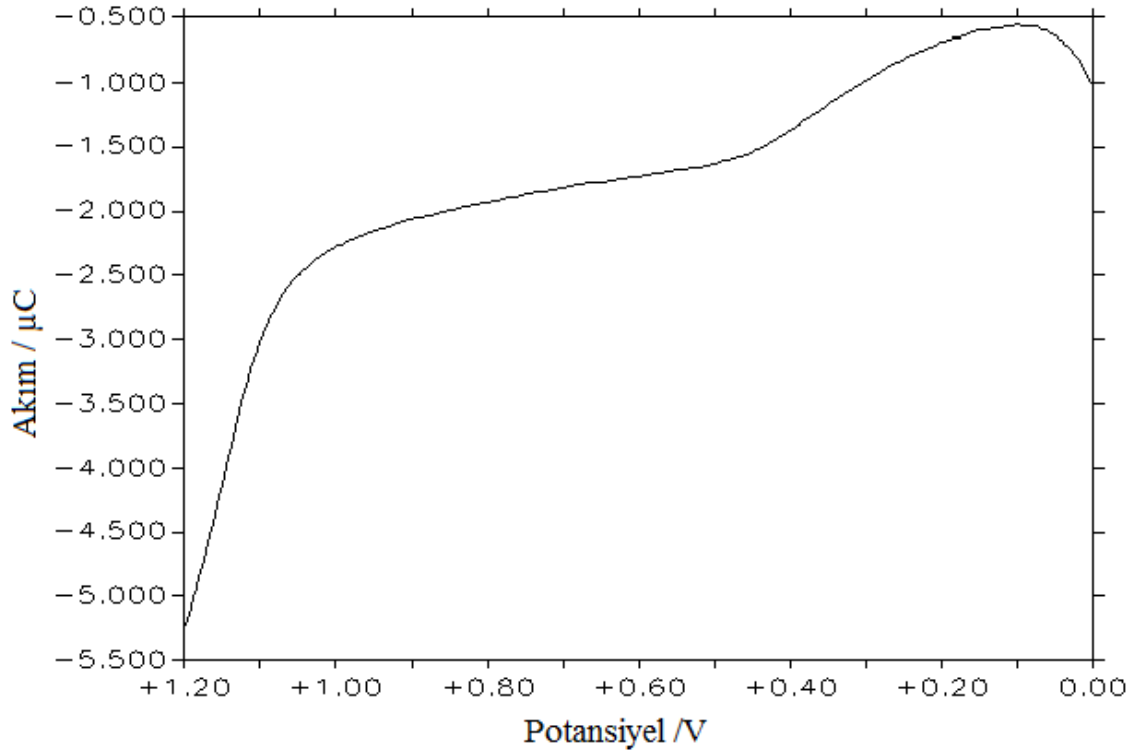
Şekil 4.67. 0,1 M KCl içerisindeki 50 mM 4-klorofenolün 0,08 mC’luk filmine ait BE



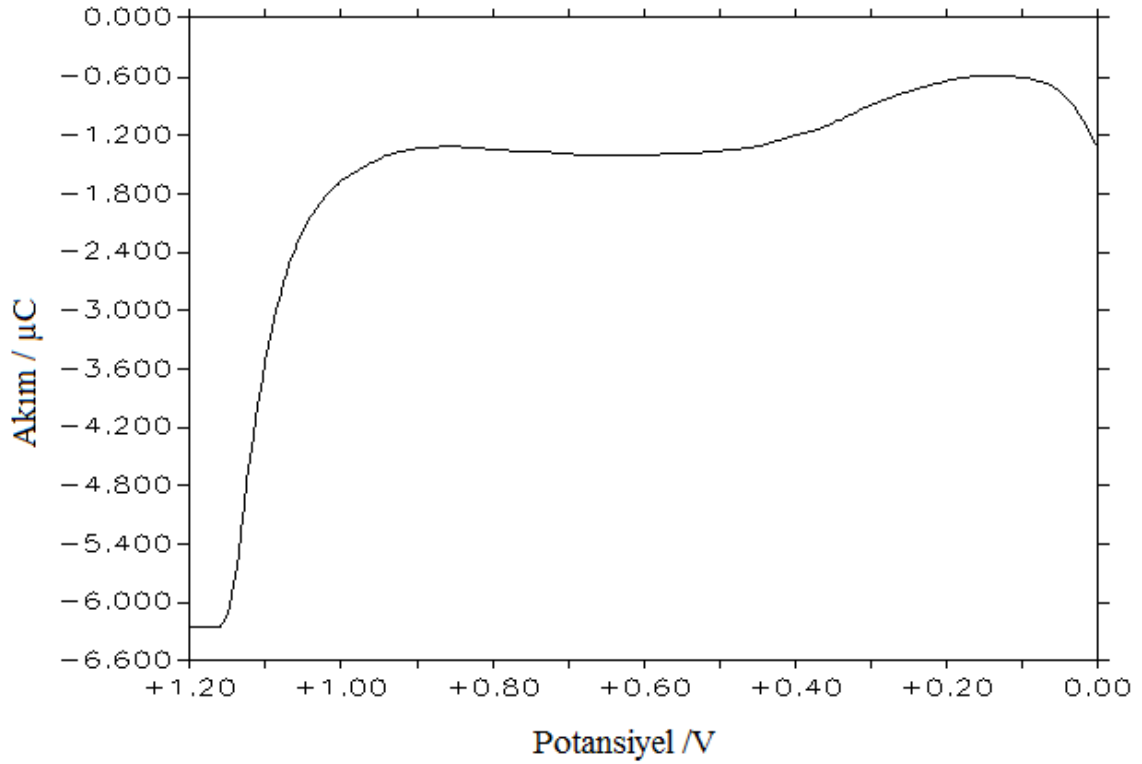
Şekil 4.68. 0,08 mC’luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 0,5 mM ürik asite davranışı



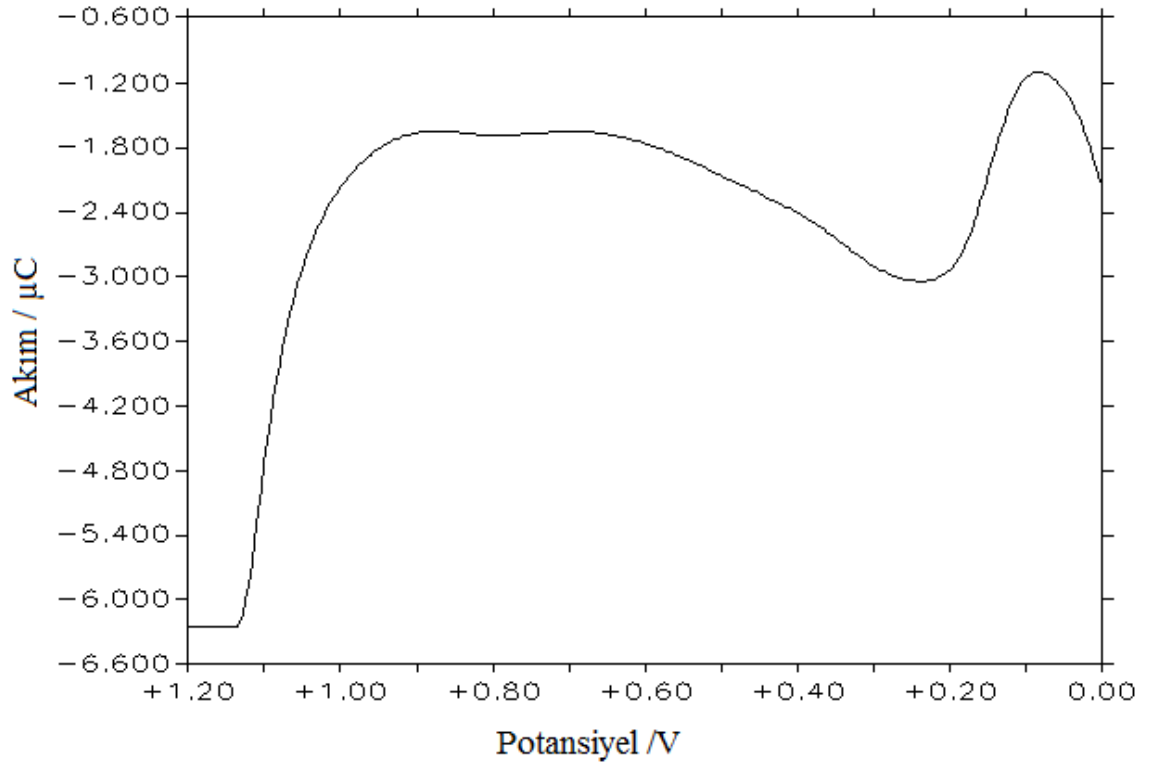
Şekil 4.69. 0,08 mC’luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 1 mM askorbik asite davranışı



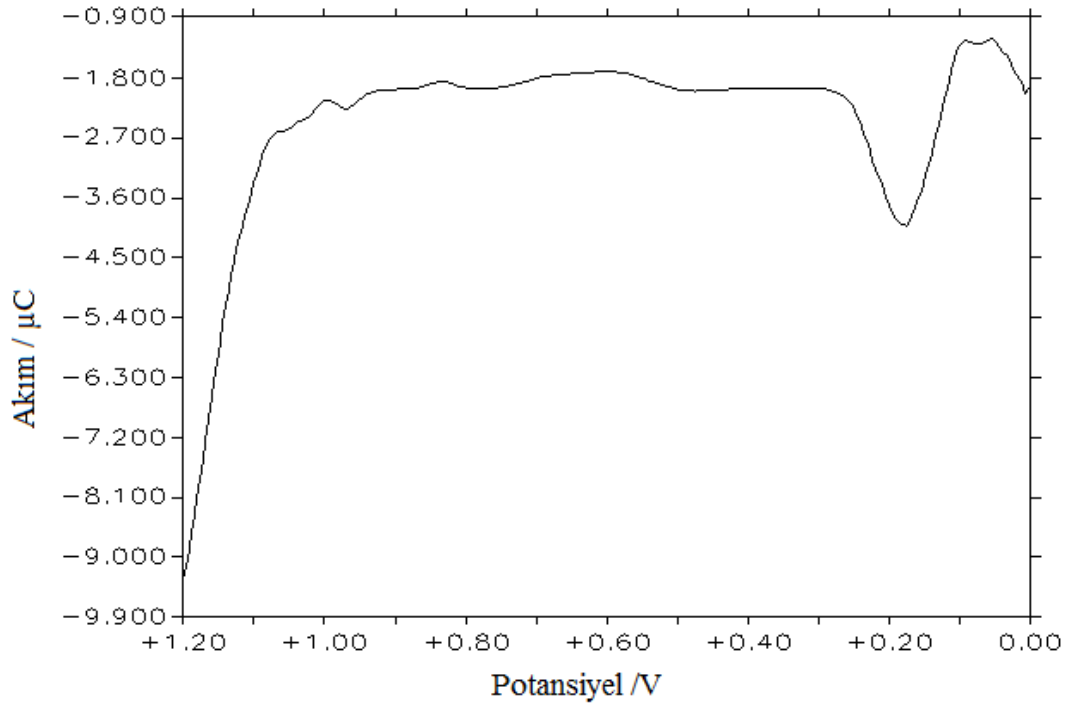
Şekil 4.70. 0,08 mC’luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 2 mM sisteine davranışı



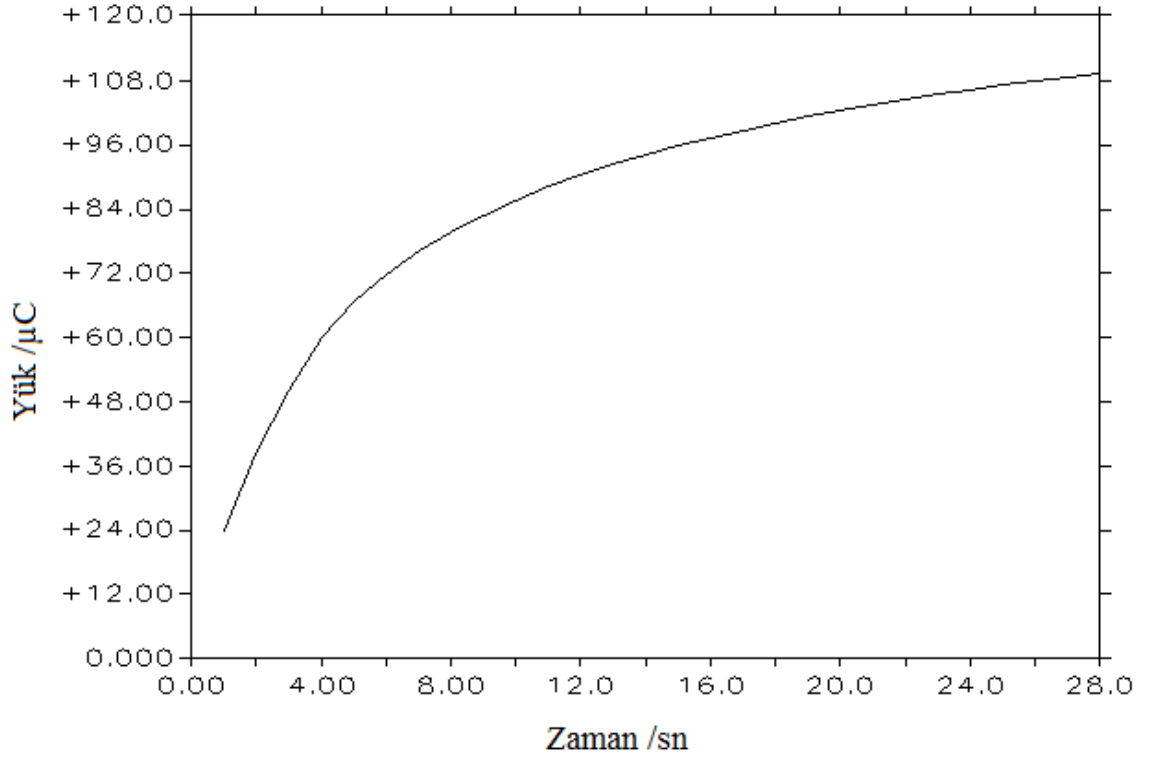
Şekil 4.71. 0,08 mC’luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 2 mM okzalik asite davranışı



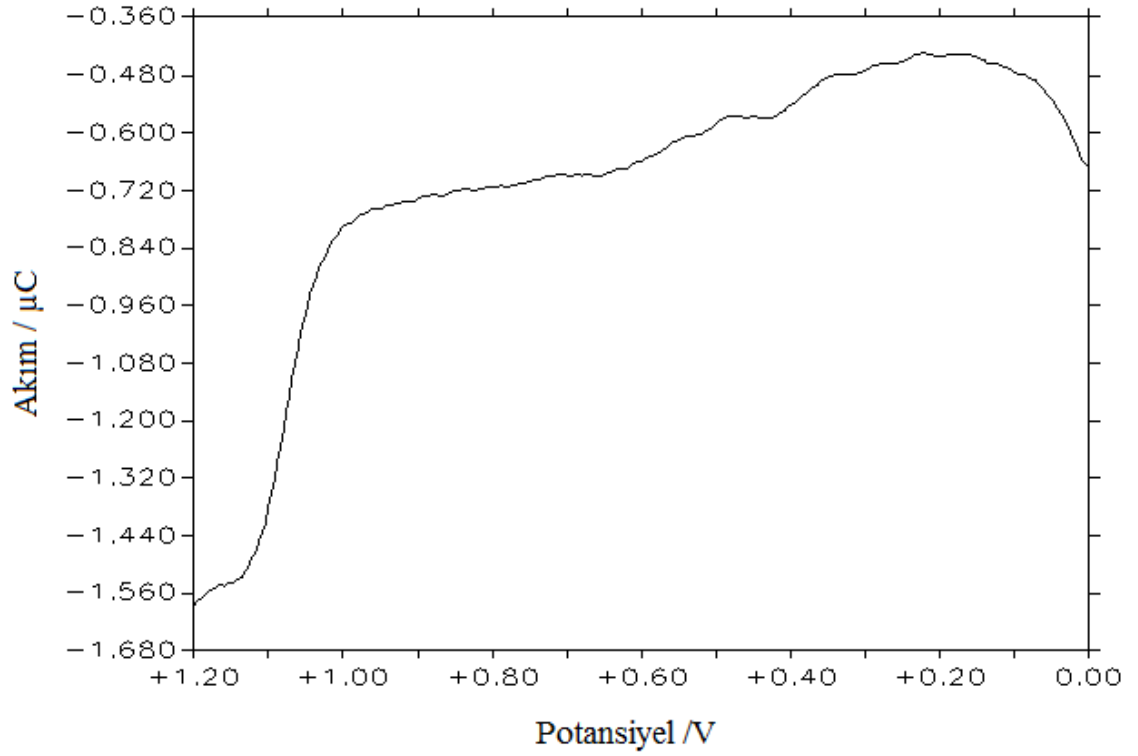
Şekil 4.72. 0,08 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 1 mM epinefrine davranışı



Şekil 4.73. 0,08 mC'luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 1 mM dopamine davranışı



Şekil 4.74. 0,1 M KCl içerisindeki 50 mM 4-klorofenolün 0,1 mC’luk filmine ait BE



Şekil 4.75. 0,1 mC’luk filmin 0,1 M PBS (pH=7) içerisindeki 0,5 mM ürik asite davranışı

5. SONUÇ VE TARTIŞMALAR

Ürik asit tayini elektrokimyasal yöntemlerle hızlı ve ucuz bir şekilde yapılabilir. Ancak biyolojik sistemlerin karmaşıklığı kullanılabilir elektrot materyal çeşidini kısıtlamaktadır. Zira ortamda bulunan interferant türler ya ölçümü yapılacak analitin sinyaline katkıda bulunmakta ya da elektrot yüzeyini kirletmektedirler. Bu durumda ürik asit tayini doğru ve duyarlı bir şekilde yapılamamaktadır. Şayet, elektrot yüzeyi permselektif (seçimli geçirgen) bir polimerik materyal ile kaplanırsa sözü edilen interferans problemi bir ölçüde bertaraf edilebilir.

Film kalınlığı, elektropolimerizasyon ile hazırlanan polimer elektrotların ilgili maddenin tayininde kullanılabilirliğini etkileyen en önemli parametrelerden birisidir. Elektropolimerizasyon yöntemi, polimerizasyon boyunca geçen yük miktarını kontrol etmek suretiyle farklı kalınlıklarda filmler hazırlanmasına imkan tanımaktadır. Bir başka deyişle, elektrot yüzeyinde oluşacak filmin kalınlığı elektropolimerizasyon süresi ve dolayısıyla da yük ile kontrol edilebilmektedir. Elektrot yüzeyinde oluşan polimerik filmin kalınlığı başta olmak üzere, kullanılan monomerin türü, iletkenliği, morfolojisi dolayısıyla da kaplamanın gözenek yapısı ve polimerik kanallar analitlerin film içerisindeki difüzyonunu önemli ölçüde etkilemektedir.

Bu çalışmada fenol türevli monomerler olan, 3-aminofenol, tiramin ve 4-klorofenolden yararlanarak farklı kalınlıklarda yalıtkan polimerik filmler oluşturulmuş ve bu filmlerin seçici geçirgenlik özellikleri voltametrik yöntemle incelenmiştir. 3-aminofenol ve tiramin monomerlerinden hazırlanan poli(3-aminofenol) ve politiramin filmlerin ürik asit sensör seçiciliğini etkileyebilecek film kalınlığı, elektrolit türü, monomer derişimi ve polimerleşme potansiyeli sensör karakteristikleri sistematik bir yaklaşımla optimize edilmek suretiyle optimize polimerik sensörler hazırlanmış ve bu sensörlerin, askorbik asit, okzalik asit, sistein, laktoz, sükroz ve üre varlığında ürik asit tayini için kullanılabileceği ortaya konmuştur. Ayrıca, ürik asit sensörlerinin tatminkar bir kararlılığa sahip oldukları da gözlenmiştir. 4-klorofenol monomerinden hazırlanan poli(4-klorofenol) filmin ise ürik asit sensörü olarak kullanılamayacağı gözlenmiştir. Ayrıca, elde edilen bulgulardan poli(3-aminofenol) ve politiramin filmlerinin, epinefrin ve özellikle de dopamin sensörü olarak kullanılabilme potansiyeline sahip oldukları anlaşılmaktadır.

Sonuç olarak, tek basamaklı prosedürle oldukça kısa bir sürede hazırlanabilen bu sensörlerin, önemli interferantların varlığında artan ürik asit konsantrasyonuna karşı doğrusal bir şekilde yanıt vermesi, ürik asit seçici elektrot olarak kullanılabileceklerini ortaya koymaktadır.

6. KAYNAKLAR

- [1] Milczarek G., Ciszewski A., *2,2-Bis (3-Amino-4-hydroxyphenyl) hexafluoropropana Modified Glassy Carbon Elektrodes as Selective and Sensitive Voltammetric Sensors. Selective Detection of Dopamine and Uric Acid, Electroanalysis*, 16: (2004); 1977-1983.
- [2] Javadpour S., Gharavi A., Feizpour A., Khanehzar A., Panahi F., *Morpholine doped poly(3,4-ethylenedioxy)thiophene-poly(styrenesulfonate) as a low temperature and quick carbon monoxide sensor, Sensors and Actuators*, 142: (2009); 152-158
- [3] Surwade S. P., Agnihotra S. R., Dua V., Manohar S. K., *Nitrogen dioxide vapor detection using poly-o-toluidine, Sensors and Actuators*, 143: (2009); 454-457
- [4] Çete S., Yaşar A., Arslan F., *An Amperometric Biosensor for Uric Acid Determination Prepared From Uricase Immobilized in Polypyrrole Film, Artificial Cells, Blood Substitutes, and Biotechnology*, 34: (2006); 367-380
- [5] Nakaminami T., Ito S., Kuwabata S., Yoneyama H., *A Biometric Phospholipid/Alkanethiolate Bilayer Immobilizing Uricase and electron Mediator on an Au Electrode For Amperometric Determination of Uric Acid, Anal. Chem.*, 71: (1999); 4278-4283
- [6] Ekinçi E., Erdoğan G., Karagözler A. E., *Preparation, Optimization, and Voltammetric Characteristics of Poly(o-phenylenediamine) Film as a Dopamine-Selective Polymeric Membrane, J.Appl.Polym. Sci.*, 79: (2001); 327-332
- [7] A. Yıldız, Ö. Genç, *Enstrümantal Analiz*, Ankara, 1993; 341-398.
- [8] G. Aşkın, “İlaç ve Bazı Meyvelerdeki Askorbik Asit Miktarının Voltametrik Tekniklerle Belirlenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, 2008.
- [9] M. Saçak, *Polimer Kimyası*, Ankara, 2008; 258-260
- [10] Diaz A.F., Bargon J., *Handbook of conducting Polymers*. (T.A. Stokheim, Ed.), Marcel Dekker Inc., New York, 1986; 81-82
- [11] Stern E., Jay. S., Bertram J., Boese B., Kretzschmar I., Evans D. T., Dietz C., LaVan D.A., Malinski T., Fahmy T., Fahmy M.A., *Electropolymerization on Microelectrodes: Functionalization Technique for Selective Protein and DNA Conjugation, Anal. Chem.*, 78: (2006); 6340-6346
- [12] Kassim, A., Davis, F.J. and Mitchell, G.R., 1994, *The Role of the Counter-Ion During Electropolymerization of Polypyrrole Camphor Sulfonate Films, Synth. Met.*, 62:(1994); 41-47.

- [13] M. Ateş, “Electrochemical Characterization And Sensor Behaviours Of Carbazole Based Copolymers”, Ph.D. Thesis, İstanbul Technical University, 2007
- [14] A. Paşahan, “Dopamin Seçici Polimerik Materyallerin Hazırlanması ve polimerizasyon Parametrelerinin Optimizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, 2002
- [15] E. Gileadi, Electrode Kinetics, Canada, 1993, 38-44.
- [16] <http://www.debatescience.com/viewtopic.php?f=94&t=6548>
- [17] D. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, Enstrümental Analiz İlkeleri, Ankara, 1998 572-573
- [18] http://www.ktf-split.hr/glossary/en_o.php?def=silver/silverchloride%20electrode
- [19] E. Kılıç, F. Köseoğlu and H. Yılmaz, *Enstrümantal Analiz İlkeleri*, Bilim Yayıncılık, Türkiye, 1998, 656-657.
- [20] T. Gündüz, İnstrümental Analiz, Ankara, 2007; 893-895
- [21] G. Erdoğan, “Elektrot Yüzeylerine Tutturulmuş Organik Moleküllerin Elektrokimyasal Tekniklerle Pka Değerlerinin Tayini”, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, 2006
- [22] Zen J. M., Kumar A. S., Tsai D. M., *Recent Updates of Chemically modified electrodes in Analytical Chemistry*, **Electroanalysis**, 15, (2003); 1073-1087
- [23] W. Murray, Molecular Design of Electrode Surfaces, Wiley, New York 1992
- [24] J. Lipowski, P. N. Ross, Electrochemistry of Novel Materials, Frontiers of Electrochemistry VCH, New York 1994
- [25] Rahman A., Kumar P., Park D. S., Shim Y. B., *Electrochemical Sensors Based Organic Conjugated Polymers*, **Sensors**, 8, (2008); 118-141
- [26] Stetter J., Penrose W., *Understanding Chemical Sensors and Chemical Sensors Arrays; Past, Present and Future*, **Sensors Update**, 10: (2002); 189-229
- [27] Stetter J., Penrose W., *Understanding Chemical Sensors and Chemical Sensors Arrays; Past, Present and Future*, **Sensors Update**, 10, (2002); 189-229
- [28] Camman, K., Lemke, U., Rohen, A., Sander, J., Wilken, H., Winter, B., *Chemical Sensors and Biosensors-Principles and Applications*, **Angew. Chem. Int. De.Engl.**, 30: (1991); 516-539
- [29] R. Güre, “Düşük Sıcaklık Amonyak Gaz Sensörlerinin Geliştirilmesi ve Uygulamaları”, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, 2005

- [30] Cosnier S., *Biosensors Based on Electropolymerized Films: New Trends*, **Anal Bioanal Chem.**, 377:(2003); 507–520
- [31] Franco D.L., Afonso A.S., Vieira S. N., Ferreira L.F., Goncalves R.A., Brito-Madurro A.G., Madurro J.M., *Electropolymerization of 3-aminophenol on Carbon Graphite Surface: Electric and Morphologic Properties*, **Materials Chemistry and Physics**, 107:(2008); 404–409
- [32] Tenreiro A., Nabais C., Correia J., Fernandes F., Romero J., Abrantes L., *Progress in the Understanding of Tyramine Electropolymerisation Mechanism* **J. Solid State Electrochem.**, 11:(2007); 1059–1069
- [33] Shang F., Liu Y., Hrapovic S., Glennon J. D., Luong J. H.T., *Selective detection of dopamine using a combined permselective film of electropolymerized (poly-tyramine and poly-pyrrole-1-propionic acid) on a boron-doped diamond electrode*, **Analyst**, 134:(2009); 519-527

ÖZGEÇMİŞ

22.06.1984 tarihinde Susurluk'da doğdu. İlköğrenimini Erzurum'da, orta öğrenimini Gelibolu'da tamamladı. 2002 yılında Gelibolu Anadolu Lisesinden, 2007 yılında da İnönü Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Bölümünden mezun oldu. 2007 yılında İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans programına kayıt yaptırdı. 2007 yılından bu yana İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktadır.