

**TiO<sub>2</sub> MODİFİYE ELEKTROTLARIN  
ELEKTROKİMYASAL VE FOTO-ELEKTROKİMYASAL  
SENSÖR OLARAK KULLANIMI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Esra EFE**

**DANIŞMAN  
Doç. Dr. Levent ÖZCAN  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**Temmuz 2014**

Bu tez çalışması 12.FEN.BİL.10 numaralı proje ile Afyon Kocatepe Üniversitesi BAP Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir.

**AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**TiO<sub>2</sub> MODİFİYE ELEKTROTLARIN ELEKTROKİMYASAL VE  
FOTO-ELEKTROKİMYASAL SENSÖR OLARAK KULLANIMI**

**Esra EFE**

**Doç. Dr. Levent ÖZCAN**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**Temmuz 2014**

## TEZ ONAY SAYFASI

Esra EFE tarafından hazırlanan “**TiO<sub>2</sub> Modifiye Elektrotların Elektrokimyasal ve Foto-Elektrokimyasal Sensör Olarak Kullanımı**” adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca 21/07/2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından **oy birliği** ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

**Danışman** : Doç. Dr. Levent ÖZCAN

**Başkan** : Doç. Dr. Meltem DİLEK İmza  
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi

**Üye** : Doç. Dr. Aysel BÜYÜKSAĞIŞ İmza  
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi

**Üye** : Doç. Dr. Levent ÖZCAN İmza  
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi

Afyon Kocatepe Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun  
...../...../..... tarih ve  
..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

.....  
Prof. Dr. Yılmaz YALÇIN  
Enstitü Müdürü

**ÖZET**  
Yüksek Lisans Tezi

TiO<sub>2</sub> MODİFİYE ELEKTROTLARIN ELEKTROKİMYASAL ve  
FOTO-ELEKTROKİMYASAL SENSÖR OLARAK KULLANIMI

Esra EFE

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

**Danışman:** Doç. Dr. Levent ÖZCAN

Bu tez çalışmasında flor katkılı kalay oksit elektrot (FTO) yüzeyine TiO<sub>2</sub> ince bir tabaka olarak kaplanmış ve FTO yüzeyi TiO<sub>2</sub> ile modifiye edilmiştir. Modifiye elektrotların parasetamol tayinlerinde kullanımları elektrokimyasal ve fotoelektrokimyasal olarak incelenmiştir. Modifiye elektrotların cevabını etkileyen parametreler belirlenmiştir. Modifiye elektrotlar ile parasetamol için elde edilen fotoakım değerleri elektrokimyasal olarak elde edilenden daha yüksektir. Elde edilen sonuçlar TiO<sub>2</sub> modifiye elektrotların fotoelektrokimyasal sensör olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

**2014, x + 44 sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** TiO<sub>2</sub>, Fotoelektrokimyasal sensör, Modifiye elektrot, Parasetamol

## **ABSTRACT**

M. Sc. Thesis

### USE of TiO<sub>2</sub> MODIFIED ELECTRODES AS ELECTROCHEMICAL and PHOTO-ELECTROCHEMICAL SENSOR

Esra EFE

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

**Supervisor:** Assoc. Prof. Dr. Levent ÖZCAN

In this study, the surface of fluorine-doped tin oxide electrode (FTO) was coated with TiO<sub>2</sub> and FTO surface has been modified with TiO<sub>2</sub>. Modified electrodes have been used for determination of paracetamol by electrochemical and photoelectrochemical method. Parameters affecting the response of modified electrodes were investigated. Photocurrent value for paracetamol obtained by the modified electrodes is higher than the value obtained electrochemically. The results showed that TiO<sub>2</sub> modified electrodes can be used as a photoelectrochemical sensor.

**2014, x + 44 pages**

**Key Words:** TiO<sub>2</sub>, Photoelectrochemical sensor, Modified electrode, Paracetamol

## TEŞEKKÜR

Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum bu tez konusunun seçilmesi, planlanması, yürütülmesi, hazırlanması ve Yüksek Lisans'ın ders aşamasından tezin bitim aşamasına kadar fedakarlık, sabır, samimi ilgi, anlayış gösteren, değerli bilgi ve yardımlarıyla beni yönlendiren, deneysel çalışmaların takip edilmesi, sonuçların değerlendirilmesi ve yazımı aşamasında yapmış olduğu büyük katkılarından dolayı tez danışmanım Doç. Dr. Levent ÖZCAN'a,

Bu tez çalışmasını 12.FEN.BİL.10 numaralı proje ile destekleyen Afyon Kocatepe Üniversitesi BAP Koordinasyon Birimine,

Çalışmalarım boyunca laboratuvar imkânlarından faydalanmamı sağlayan Kimya Bölüm Başkanı Prof. Dr. İbrahim EROL ve tüm Kimya Bölümü öğretim elemanlarına,

Bu tez çalışması sırasında sabrını ve anlayışını esirgemeyen Canım Aileme

Yürekten teşekkürlerimi sunarım.

Esra EFE

AFYONKARAHİSAR, 2014

# İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
RESİMLER DİZİNİ.....	x
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR BİLGİLERİ.....	2
2.1 Modifiye elektrotlar.....	2
2.2 Sensör ve Biyosensörler.....	3
2.2.1 Sensör Bileşenleri.....	5
2.2.1.1 Tanıma Birimleri.....	5
2.2.1.2 Dönüştürücüler.....	5
2.2.2 Sensör ve Biyosensörlerin Uygulama Alanları.....	5
2.2.2.1 Tıbbi amaçlı uygulamalar.....	5
2.2.2.2 Endüstriyel işlemlerin kontrolü.....	6
2.2.2.3 Çevresel analizler.....	6
2.3 Parasetamol ve Modifiye Elektrotlarla Tayinleri.....	6
2.4 TiO <sub>2</sub> ve kullanım Alanları.....	8
2.5 Fotoelektrokimyasal Ölçümler.....	9
2.5.1 Fotoelektrokimyasal sensör ve biyosensörler.....	9
2.5.2 Yüzeyi ışıkla uyarılmayan fotoelektrokimyasal biyosensörler.....	10
2.6 Fotoelektrokimyasal sistemlerde TiO <sub>2</sub> 'nin kullanımı.....	10
2.7 Elektroanalitik Yöntemler.....	11
2.7.1 Potansiyometri.....	12
2.7.2 Kulometri.....	12
2.7.3 Kondüktometri.....	13
2.7.4 Voltametri.....	13

## İÇİNDEKİLER DİZİNİ (DEVAMI)

	Sayfa
2.7.4.1 Voltametrinin Çalışma Prensibi.....	14
2.7.4.2 Voltametrik Hücrenin Bileşenleri.....	15
3. MATERTAL ve METOT.....	20
3.1 Materyal.....	20
3.1.1 Kullanılan cihazlar.....	20
3.1.2 Kullanılan elektrotlar.....	21
3.1.3 Kullanılan kimyasal maddeler.....	21
3.2 Metod.....	22
3.2.1 Termal Yükseltgemeyle TiO <sub>2</sub> Modifiye Elektrotların Hazırlanması.....	22
3.2.2 Daldırmayla kaplama (Dip-Coating) yöntemiyle TiO <sub>2</sub> Modifiye Elektrot Hazırlanması.....	22
3.2.3 TiO <sub>2</sub> ile modifiye edilmiş FTO elektrotların hazırlanması.....	23
3.2.4 Elektrokimyasal ve fotoelektrokimyasal ölçümler.....	24
4. BULGULAR.....	26
4.1 FTO/DeTiO <sub>2</sub> /4T modifiye elektrotların performansları.....	26
4.2 FTO/MeTiO <sub>2</sub> /4T modifiye elektrotların performansları.....	27
4.3 Termal yükseltgemeyle elde edilen TiO <sub>2</sub> modifiye elektrotların performansları.....	28
4.4 Dip-coating yöntemiyle üretilen TiO <sub>2</sub> modifiye elektrotların performansları.....	29
4.5 FTO/DeTiO <sub>2</sub> /4T modifiye elektrotların fotoelektrokimyasal performansına TiO <sub>2</sub> miktarının etkisi.....	30
4.6 FTO/DeTiO <sub>2</sub> /4T elektrotların fotoelektrokimyasal performansına gerilimin etkisi.....	31
4.7 FTO/DeTiO <sub>2</sub> /4T elektrotların fotoelektrokimyasal performansına pH etkisi.....	32
4.8 FTO/DeTiO <sub>2</sub> /4T elektrotların fotoelektrokimyasal performansına parasetamol derişiminin etkisi.....	33
5. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	37
6. KAYNAKLAR.....	38
ÖZGEÇMİŞ.....	45



## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

### Simgeler

---

$\mu\text{A}$	Mikroamper
$\mu\text{M}$	Mikromolar
mM	Milimolar
mg	Miligram
mL	Mililitre
$\mu\text{L}$	Mikrolitre

### Kısaltmalar

---

PS	Parasetamol
ÇE	Çalışma elektrotu
DE	Destek elektrot
DTV	Doğrusal taramalı voltametri
DV	Dönüşümlü voltametri
FT	Fosfat tamponu
FTO	Flor katkılı kalay oksit elektrot
FTO/DeTiO <sub>2</sub>	Yüzeyi Degussa P25 TiO <sub>2</sub> ile modifiye edilmiş FTO
FTO/MeTiO <sub>2</sub>	Yüzeyi Merck TiO <sub>2</sub> ile modifiye edilmiş FTO
ITO	İndiyum katkılı kalay oksit elektrot
KE	Karşı elektrot
RE	Referans elektrot
Ti500	500 °C de 3 saat ısıtılan titanyum levha
Ti600	600 °C de 3 saat ısıtılan titanyum levha
Ti700	700 °C de 3 saat ısıtılan titanyum levha

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1	Bir biyosensörün şematik gösterimi.....	3
Şekil 2.2	Bir biyosensör olarak burun.....	4
Şekil 2.3	Parasetamolün kimyasal yapısı.....	7
Şekil 2.4	FeTPPS-TiO <sub>2</sub> ile modifiye edilmiş ITO elektrot yüzeyinde glutatyonun yükseltgenmesi için foto-elektrokimyasal işlemin şematik gösterimi.....	11
Şekil 2.5	Elektroanalitik yöntemlerin genel şematik gösterimi.....	11
Şekil 2.6	Voltametrde akım ve potansiyel için kullanılan koordinat sistemi.....	15
Şekil 2.7	Tipik bir voltametrik deney hücresi ve bileşenleri.....	16
Şekil 2.8	Ag/AgCl referans elektrot.....	17
Şekil 2.9	Platin tel karşıt elektrotlar.....	17
Şekil 3.1	FTO yüzeyinin modifiye edilen kısmı.....	24
Şekil 4.1	FTO/DeTiO <sub>2</sub> /4T kullanılarak 0,5 mM PS içeren ve içermeyen pH 7 FT çözeltisinde elektrokimyasal (karanlıkta) ve fotoelektrokimyasal (UV ışığında) olarak elde edilen doğrusal taramalı voltamogramlar.....	27
Şekil 4.2	FTO/MeTiO <sub>2</sub> /4T kullanılarak 0,5 mM PS içeren ve içermeyen pH 7 FT çözeltisinde elektrokimyasal (karanlıkta) ve fotoelektrokimyasal (UV ışığında) olarak elde edilen doğrusal taramalı voltamogramlar.....	28
Şekil 4.3	Ti500, Ti600 ve Ti700 kullanılarak 0,5 mM PS içeren ve içermeyen pH 7 FT çözeltisinde elektrokimyasal (karanlıkta) ve fotoelektrokimyasal (UV ışığında) olarak elde edilen doğrusal taramalı voltamogramlar.....	29
Şekil 4.4	Ti/TiO <sub>2</sub> /700/1T kullanılarak 0,5 mM PS içeren ve içermeyen pH 7 FT çözeltisinde elektrokimyasal (karanlıkta) ve fotoelektrokimyasal (UV ışığında) olarak elde edilen doğrusal taramalı voltamogramlar.....	30
Şekil 4.5	0,5 mM PS varlığında ve yokluğunda FTO/DeTiO <sub>2</sub> /4T ve FTO/DeTiO <sub>2</sub> /1T ile UV ışığı altında pH 7 FT de elde edilen DT voltamogramlar.....	31
Şekil 4.6	FTO/DeTiO <sub>2</sub> /4T kullanılarak UV ışığı altında pH 6 FT de yapılan ölçüm.....	32
Şekil 4.7	Farklı pH değerlerindeki FT'de FTO/DeTiO <sub>2</sub> /4T ile 0,5mM parasetamol için elde edilen fotoakım değerleri .....	33
Şekil 4.8	Farklı derişimdeki parasetamol çözeltileri için FTO/DeTiO <sub>2</sub> /4T elektrodu ile ölçülen akım değerleri.....	34

## ŞEKİLLER DİZİNİ (DEVAMI)

	Sayfa
<b>Şekil 4.9</b> Fotoakım ve parasetamol arasındaki ilişkinin grafiği.....	34
<b>Şekil 4.10</b> FTO/DeTiO <sub>2</sub> /4T ve FTO'un UV ışığında artarda parasetamol ilaveleri ile elde edilen kronoamperogramları.....	35
<b>Şekil 4.11</b> FTO/DeTiO <sub>2</sub> /4T ve FTO için parasetamol derişimi ve fotoakım arasındaki ilişki.....	36

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

**Çizelge 3.1** Kullanılan kimyasal ürünler temin edildiği firma ve saflık yüzdeleri.....22

## RESİMLER DİZİNİ

Sayfa

<b>Resim 3.1</b>	Bilgisayar kontrollü potansiyostat-galvanostat sistemi deney düzeneği.....	20
<b>Resim 3.2</b>	Çalışmalarda kullanılan FTO elektrotlar.....	21

## 1. GİRİŞ

Biyolojik önemi olan pek çok bileşik elektrokimyasal olarak tayin edilebilmektedir. Bu tayinlerde pek çok elektrot kullanılmaktadır ve çoğu durumda yüksek gerilimlerin uygulanması gerekmektedir. Bazı durumlarda ise akım değerleri istenilen düzeylerde olmamaktadır. Bu tür problemlerin aşılmasında modifiye elektrotların kullanımı büyük önem arz etmektedir. Özellikle katalitik etki gösteren maddelerin yüzeye modifikasyonu sayesinde hem daha düşük gerilimlerde analizler gerçekleştirilmekte hem de çok daha yüksek akım değerleri elde edilebilmektedir. Son zamanlarda yapılan çalışmalarla fotoaktif maddelerin modifiye edildiği elektrotların kullanıldığı fotoelektrokimyasal ölçümlerde önemli avantajlar elde edildiği görülmektedir (Tu *et al.* 2010). Fotoelektrokimyasal çalışmalarda daha çok şeffaf cam yüzeyine ince bir film şeklinde kaplanmış elektrotların kullanılmaktadır. Cam yüzeyine kaplı indiyum katkılı kalay oksit (ITO) elektrot bunlar arasında en çok bilinenlerinden biridir. Fakat pahalı olması bir dezavantaj olarak görülmektedir. Bununla beraber son zamanlarda kullanılmaya başlanan flor katkılı kalay oksit (FTO) çok daha ucuz bir elektrot malzemesidir ve fotoelektrokimyasal çalışmalarda kullanılmak üzere modifikasyona da uygundur.

TiO<sub>2</sub> fotoaktif malzemeler arasında en çok kullanılanlardan biri olup biyolojik olarak uyumlu olması, oldukça kararlı olması gibi pek çok avantaja sahiptir. Bu çalışmada bahsedilen bu avantajlar gözönünde bulundurularak TiO<sub>2</sub> modifiye elektrotlar elde edilmesi ve bunların elektrokimyasal ve fotoelektrokimyasal sensör olarak kullanılabilirliğinin gösterilmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda titanyum levha ve FTO elektrot yüzeyleri TiO<sub>2</sub> ile modifiye edilmiş ve modifiye elektrotların parasetamol tayinlerindeki performanslarını etkileyen parametreler incelenmiştir.

## 2. LİTERATÜR BİLGİLERİ

### 2.1 Modifiye elektrotlar

Pek çok bileşimin elektrokimyasal tayinlerinde karşılaşılan problemlerin üstesinden gelinmesinde modifiye elektrotların kullanımı önemli avantajlar sağlamaktadır. Bir elektrot yüzeyini modifiye edilmesiyle, modifiye edilmemiş yüzeyde gerçekleşmeyen bazı kimyasal olaylar gerçekleşebilir ve elektrot yüzeyinin seçiciliğinde artma meydana gelir (Oni *et al.* 2005). Bir elektrodun modifikasyonunda çoğunlukla elektrotlar iletken veya yarı iletken bir malzemeyle kaplanır veya kimyasal bir modifikasyon ajanı yük transfer reaksiyonları veya ara yüzey bağlantılarıyla yapıya sokulur (Leznoff and Lever 1989).

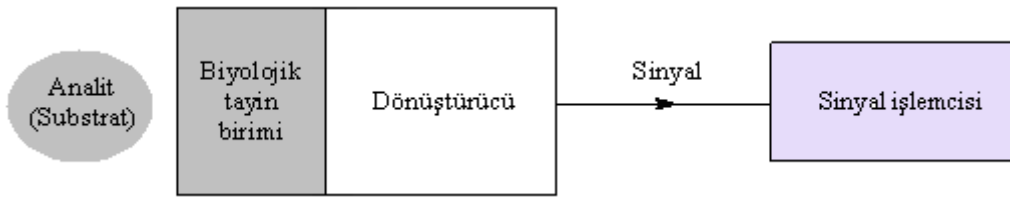
Ayrıca modifikasyon çalışmalarında enzimlerin kullanımıyla belli bir türe seçici davranan elektrot geliştirilmesi de yaygın olarak kullanılmaktadır. Enzim kullanılarak yapılan çalışmalarda en yaygın sorun enzim doğasından kaynaklanan kararlılık problemleridir. Enzim modifiye edilmiş elektrotlar (biyosensör) üretim, saklama ve kullanımları sırasında termal ve kimyasal bozunmaya uğrayabilmektedir. Bunun yanında sıcaklık, pH, nem ve sterilizasyonda kullanılan zehirli kimyasallar hem saklamada hem de kullanımda elektrotların davranışını olumsuz etkiler. Bu yüzden pek çok araştırmacı enzim vb. nin kullanılmadığı modifikasyon işlemlerine yönelmektedir.

## 2.2 Sensörler ve Biyosensörler

Sensör uygulamalarının en iyi bilinenlerinden biri asit ve bazlar için turnusol kâğıdıyla yapılan testtir. Bu testte, asit varlığı veya yokluğu renk değişimine neden olan bir reaksiyon ile kalitatif olarak gösterilir. Asitlik derecesini daha kesin göstermek için başka bir yöntem ise özel indikatör çözeltilerine ait renklenme reaksiyonlarının daha kapsamlı olarak kullanılması veya pH kağıtlarının kullanılmasıdır. Bununla birlikte asitlik ölçümü amacıyla kullanılacak en iyi yöntem bir pH-metrenin kullanılmasıdır. pH-metre, bir mikroişlemci yardımıyla elektriksel cevabın (gerilim değişimi) (dönüştürücü, transduser) okunduğu elektrokimyasal bir cihazdır. Bu yöntemde, asitliğe cevap veren yani  $H^+$  iyonuna karşı seçici olan sensör pH-metrenin cam membran elektrodudur. Bu nedenle cam elektrot iyon seçici elektrot veya  $H^+$  sensörü olarak ta tanımlanabilir.

Bir biyosensör ise, tayini yapılacak analite cevap veren algılayıcı birim doğal olarak bulunabilen biyolojik bir türdür. Biyolojik tayin birimi dönüştürücü ile uygun bir şekilde bağlantılı olduğunda gözlenebilir bir cevap elde edebilir.

Bununla beraber, biyosensörler bazı durumlarda özel kimyasalların algılanarak tayin edilmesi işlemlerinde de kullanılabilir. Tayin edilen bu kimyasal maddeler genelde analit bazı durumlarda da substrat olarak adlandırılmaktadır. Şekil 2.1 bir biyosensör sisteminin yapısını genel bir şema şeklinde göstermektedir.

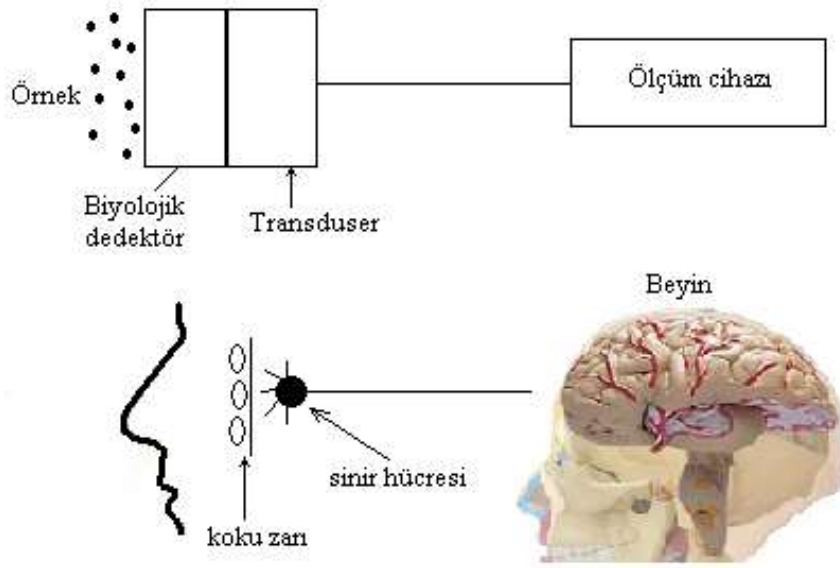


Şekil 2.1. Bir biyosensörün şematik gösterimi

Örneğin burnumuzla hissettiğimiz “koku” gerçekte miktarı çok düşük kimyasallardan kaynaklanmaktadır. Kimyasallar koku zarlarından geçerek kimyasal maddelere duyarlı koku keselerine (biyolojik bileşen) ulaşır ve burada tespit edilirler. Genelleştirilmiş bir



biyosensör sistemiyle koku alma sistemi karşılaştırmalı olarak Şekil 2.2 de görülmektedir. Kokuya neden olan maddeler burun delikleri vasıtasıyla toplanır ve sonrasında koku zarları (biyolojik bileşen) tarafından algılanır. Koku zarlarının elde ettiği cevap koku sinir hücreleri (dönüştürücü) tarafından elektriksel sinyale dönüştürülür ve sinirler yardımıyla değerlendirilmek üzere beyne iletilir. Beyin bu sinyali koku dediğimiz hisse dönüştürdüğünden bir mikroişlemci gibi davrandığı düşünülebilir.



**Şekil 2.2.** Bir biyosensör olarak burun

Bu örneklerde görüldüğü gibi, bir dönüştürücüyle bağlantılı biyolojik bir algılama biriminin birlikteliğinden oluşan cihaz biyosensör olarak tanımlanır. Dönüştürücü, çoğunlukla özel bir kimyasal veya kimyasal türünün derişimiyle orantılı elektronik bir sinyali gözlenebilen fiziksel ve/veya kimyasal bir birime dönüştürür. Böylece biyolojik sistemlerin sahip olduğu hassasiyet ve spesifiklik özellikleri mikroişlemcilere ait bilgisayarlı hesaplama üstünlüğü ile biraraya gelmektedir (Eggins 2002).

## **2.2.1 Sensör Bileşenleri**

### **2.2.1.1 Tanıma birimleri**

Bir sensörün anahtar bileşenlerinden biri tanıma birimi olup belli bir analit veya analit türüne karşı sensörün seçici olarak davranmasını sağladığı için seçicilikteki en önemli pay tanıma birimine aittir. Diğer maddelerin girişimlerini engellemede oldukça önemlidirler. Bazı iyonik türlerin belirlenmesinde, tayin edilecek türü seçici olarak geçiren bir membrana (zar) sahip elektrotlar uzun zamandan beri kullanılmaktadır. Biyosensörlerde yaygın olarak kullanılan tanıma birimi çoğu zaman bir enzim olmaktadır. Diğer tanıma birimleri arasında reseptör, antibadi ve nükleik asit gibi türler sayılabilir (Eggins 2002).

### **2.2.1.2 Dönüştürücüler**

Analitik yöntemler, spektroskopik ve kolorimetrik tayinlerde olduğu gibi fotometrik dönüştürücüler vasıtasıyla yürütülmektedir. Bununla beraber yapımı basit ve maliyeti düşük olduğu için elektrokimyasal dönüştürücülerin kullanıldığı çok sayıda sensör uygulaması mevcuttur. Dönüştürücüleri başlıca dört alt grupta toplayabiliriz (Eggins 2002).

- i) Elektrokimyasal dönüştürücüler
- ii) Optik dönüştürücüler
- iii) Piezo-elektrik cihazlar
- iv) Termal sensörler

## **2.2.2 Sensör ve Biyosensörlerin Uygulama Alanları**

### **2.2.2.1 Tıbbi amaçlı uygulamalar**

Biyosensör ve kimyasal sensörlerin temel uygulamaları tıbbi teşhis ile ilgili çalışmalarda karşımıza çıkmaktadır. Kan ve vücut sıvılarındaki bileşenlerin, gazların,

iyonların ve metabolitlerin tayinleri hastaların metabolik durumları hakkında önemli bilgilere ulaşılmasını sağlar ki özellikle yoğun bakımdaki hastalarda bu tür analizler daha da önem arz etmektedir. Bahsedilen bu türlerin büyük çoğunluğu, tıbbi teşhis laboratuvarlarında kan ve idrardan ayrıştırılarak tayin edilebilmekte ve analizler uzun zaman almaktadır. Bu açıdan değerlendirildiğinde alınan numunenin doğrudan ve yerinde tayinleri yapılabilirse dakika veya saniyeler içinde sonuca ulaşılacaktır. Bu ise önemli avantajlar sağlayacaktır.

#### **2.2.2.2 Endüstriyel işlemlerin kontrolü**

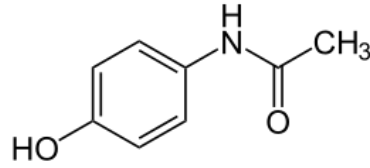
Fermantasyon işlemlerinin değişik aşamalarında sensörlerin üç farklı şekilde kullanımını görmekteyiz. i) laboratuvarında çevrimdışı (off-line), ii) çevrimdışı fakat işlem bölgesine mümkün olduğunca yakın ve iii) eşzamanlı olarak çevrim içi (on-line). Günümüzde eşzamanlı olarak izleme, sıcaklık ve pH ölçümleri gibi bazı işlemlerin dışında hala sınırlı olarak gerçekleştirilebilmektedir. Bununla beraber, reaktiflerin ve ürünlerin doğrudan takibini ve izlenmesini sağlayan sensör ve biyosensörler bulunmaktadır. Örneğin şekerler, mayalar, maltlar, alkoller, fenolik bileşikler bunlar arasında sayılabilir. Bu tür uygulamalar çok sayıda verinin izlenmesini ve kontrolünü sağlayacağı için ürün eldesindeki verimliliği ve kaliteyi önemli oranda arttırabilir. Çoğunlukla gıda ve meşrubat endüstrisinde oldukça geniş bir uygulama alanına sahiptir.

#### **2.2.2.3 Çevresel analizler**

Çevreye ait hava, su, toprak ve diğer ortamlarda biyosensörler geniş bir uygulama potansiyeline sahiptir. Biyokimyasal oksijen ihtiyacı, asitlik, tuzluluk, nitrat, fosfat, kalsiyum ve flor analizlerini içeren su ile ilgili çok sayıda analiz bunlar arasında yer alır. Ayrıca hem endüstriyel hem de içme sularında zirai mücadele ilaçlarının ve suni gübrelerin çok sıkı bir şekilde kontrol edilmesi gerekmektedir. Bazı maddelerin eşzamanlı olarak sürekli izlenmesi, bazılarının ise herhangi bir anda izlenmesi için uygun analiz yöntemlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Ayrıca tarımda, bahçecilikte, veterinerlikte ve madencilikte belli kirletici maddelerin tespit edilmesinde de sensör veya biyosensör uygulamalarına rastlanmaktadır.

### 2.3 Parasetamol ve Modifiye Elektrotlarla Tayinleri

Parasetamol (asetaminofen, N-asetil-p-aminofenol) yaygın olarak kullanılan ateş düşürücü ve ağrı kesici bir ilaçtır (Şekil 2.3). Baş ağrısı, sırt ağrısı, artrit ve ameliyat sonrasındaki orta dereceli ağrılarda, rahatlama için kullanılan etkili ve güvenli bir ağrı kesici maddedir. Aynı zamanda, virüs ve bakteriyel kaynaklı ateşin düşürülmesi için kullanılır (Fan *et al.* 2011).



Şekil 2.3 Parasetamolün kimyasal yapısı ( İnt.kayn.1)

Parasetamol, merkezi sinir sisteminde prostaglandin sentezini inhibe ederek ve hipotalamik ısı düzenleyici merkezi sakinleştirerek ağrı ve ateşi hafifletir (Martindale 1989). Zayıf bir asit olan parasetamol (pKa: 9,5), hızlı bir şekilde emilir ve oral uygulamadan sonra kolayca vücutta dağılır ve idrarla kolayca dışarı atılır (Parojcic *et al.* 2003). Genellikle, parasetamolün, herhangi zararlı bir yan etki gözlenmez (Fan *et al.* 2011). Bununla birlikte, parasetamol aşırı duyarlılıkta veya aşırı dozda alınırsa karaciğerle ilgili metabolitlerin ve nefrotoksik oluşumuna yol açar (Fan *et al.* 2011). Üstelik, parasetamolün hidrolitik bozunma ürünü olan 4-aminofenol teratojenik etkiye ve nefrotoksisiteye sebep olabilir (Fan *et al.* 2011). Bu türler parasetamolün bir bozunma ürünü olarak farmasötik preparatlarda bulunabildiği gibi sentetik bir ara ürün olarak da bulunabilir (Yesilada *et al.* 1991). Bu nedenle, insan plazmasında ve farmasötik preparatlarda parasetamolün tayini için basit, hassas ve doğruluğu yüksek analitik yöntemlerin geliştirilmesi büyük bir önem taşımaktadır (Fan *et al.* 2011).

Bugüne kadar, elektrokimyasal yöntemler diğer analitik yöntemlere göre daha az zaman alıcı, yüksek hassasiyetli ve daha düşük maliyetli olduğu için parasetamol tayinleri amacıyla yaygın olarak araştırılmaktaydı (Fan *et al.* 2011). Ancak, geleneksel bir elektrot yüzeyinde, parasetamol sadece belirgin olmayan voltametrik bir cevap vermektedir (Fan *et al.* 2011). Bu nedenle parasetamol tayinlerinde, analitik

performansı ve voltametrik cevabı artırmak için kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrotların geliştirilmesi amacıyla önemli çaba harcanmaktadır (Boopathi *et al.* 2004, Goyal *et al.* 2006, Li *et al.* 2007, Wang *et al.* 2007, Kachoosangi *et al.* 2008, Kumar *et al.* 2008, Atta *et al.* 2009, Lourencao *et al.* 2009, Nematollahia *et al.* 2009, Fanjul-Bolado *et al.* 2009, Kang *et al.* 2010, Özcan ve Şahin 2011).

Bu amaçla gerçekleştirilen modifikasyon çalışmalarında yüksek adsorptivitesi ve iyi biyoyumluluğu nedeniyle, TiO<sub>2</sub>'nin son zamanlarda tercih edildiği görülmektedir (Fan *et al.* 2011).

## 2.4 TiO<sub>2</sub> ve kullanım alanları

TiO<sub>2</sub> tozlar genellikle eski çağlardan beri beyaz pigment olarak kullanılmaktadır. Ucuz, kimyasal olarak kararlı ve zararsızdır ve görünür bölgede herhangi bir absorpsiyonu yoktur. Bu nedenle, rengi beyazdır. Ancak, TiO<sub>2</sub> sadece karanlıkta kimyasal kararlılığa sahiptir. UV ışığı altında aktiftir. TiO<sub>2</sub>'nin fotoaktivesi ile ilgili bilimsel çalışmalar 20. yüzyılın başlarından bu yana görülmektedir (Hashimoto *et al.* 2005). Örneğin, 1938'de hem oksijen hem de vakum altında TiO<sub>2</sub> ile boyaların fotobozunması hakkında çalışma yapılmıştır (Goodeve and Kitchener 1938). UV absorpsiyonunun TiO<sub>2</sub> yüzeyindeki aktif oksijen türlerini oluşturarak boyaların fotobozunmasına neden olduğu bildirilmiştir (Hashimoto *et al.* 2005).

Pek çok fotokatalizör arasında TiO<sub>2</sub> endüstriyel kullanım için şu an ve muhtemelen gelecekte uygun olan tek madde olarak gözükmektedir. TiO<sub>2</sub>'nin fotoaktifliğinin oldukça iyi olması, yüksek kararlılığa ve düşük maliyete sahip olması bunun ana nedenlerindedir. Daha da önemlisi, antik çağlardan beri beyaz pigment olarak kullanılmıştır ve bu yüzden, insanlar ve çevre için güvenli olduğu tarihsel açıdan da görülmektedir. Ultraviyole ışığa maruz kalındığında TiO<sub>2</sub> yüzeyinde fotokimyasal olarak iki tür reaksiyon gerçekleşmektedir. Bunlardan biri adsorbe olmuş maddelerin ışığın etkisiyle oluşan yükseltgenme-indirgenme reaksiyonlarını diğeri ise TiO<sub>2</sub>'nin kendisinin ışığın etkisiyle hidrofilik dönüşümünü içerir. Birinci türü 20. yüzyılın başlarından bu yana bilinmektedir, ama ikincisi yüzyılın sonunda bulunmuştur. Bu iki

fonksiyonun beraberliği ile yapı malzemeleri alanında, TiO<sub>2</sub>'nin pek çok yeni uygulaması ortaya çıkmıştır (Hashimoto *et al.* 2005).

TiO<sub>2</sub> aynı zamanda fotokatalitik olarak atık suların işlenmesi gibi alanlarda oldukça ümit verici şekilde kullanılmaktadır (Fujishima *et al.* 2008). Bu işlemlerde değerlik bandında kalan fotoholler (boşluklar), özellikle •OH gibi serbest radikallerin rol aldığı farklı mekanizmalarla kademeli olarak organik bileşikleri yükseltgeyebilir (Legrini *et al.* 1993).

Ayrıca mikroakışkan sistemlerde önişlem amacıyla TiO<sub>2</sub>'nin etkili bir şekilde kullanılabilirdiği bildirilmiştir (Daniel and Gutz 2007). Bunun yanında otomatikleştirilmiş voltametrik akış enjeksiyon analizlerinde TiO<sub>2</sub> ve UV ışınının kullanılmasıyla analiz performanslarının iyileştirilmesi mümkün olmaktadır (Baccaro and Gutz 2013).

Fotokimya çalışmalarında geniş bir kullanım alanına sahip olsa da elektrokimyasal çalışmalarda nano-TiO<sub>2</sub> temelli çalışmalara çok fazla rastlanmamaktadır (Yang *et al.* 2006, Quan *et al.* 2007). TiO<sub>2</sub> nanoparçacıkların düşük çözünürlüğü ve elektrot yüzeyindeki TiO<sub>2</sub> filmlerinin kararlılığı ile ilgili bazı engellerin aşılmasına yönelik çabalar gerekmektedir (Raouf *et al.* 2009). Bununla birlikte son zamanlarda, yüksek yüzey alanı, optik şeffaflığı, iyi biyoyumluluğu ve nispeten iyi iletkenliği nedeniyle TiO<sub>2</sub> nanoparçacıklar modifikasyonlarda dikkate değer bir ilgi görmektedir ( Raouf *et al.* 2009). Nano yapılı TiO<sub>2</sub> ile modifiye edilmiş elektrot elde etmek için sol-jel yöntemi (Collinson *et al.* 2002) ve organik çözücülerde nano-TiO<sub>2</sub>'lerin dispersiyonu kullanılmaktadır (Li *et al.* 2001).

## **2.5 Fotoelektrokimyasal Ölçümler**

### **2.5.1 Fotoelektrokimyasal sensör ve biyosensörler**

Fotoelektrokimyasal ölçümler biyomoleküllerin tayini için geliştirilmiş yeni bir tekniktir (Wang *et al.* 2009a,b). Uygun enerjideki ışıkla işleyen elektrokimyasal

sensörler (fotoelektrokimyasal sensörler) hem optik yöntemlerin hem elektrokimyasal sensörlerin sahip olduğu avantajlara sahiptir (Haddour *et al.* 2006, Ikeda *et al.* 2009). Fotoduyarlı sistemler alanındaki çok sayıda araştırmayla karşılaştırıldığında fotoelektrokimyasal biyosensörlerin algılama temeline yönelik araştırmalar çok daha sınırlıdır (Zhang *et al.* 2013). Sinyal mekanizması derişimdeki değişim ile ışığın tetiklediği sinyalin (cevabın) yükselmesi/alçalması ile ilgilidir (Zhang *et al.* 2013).

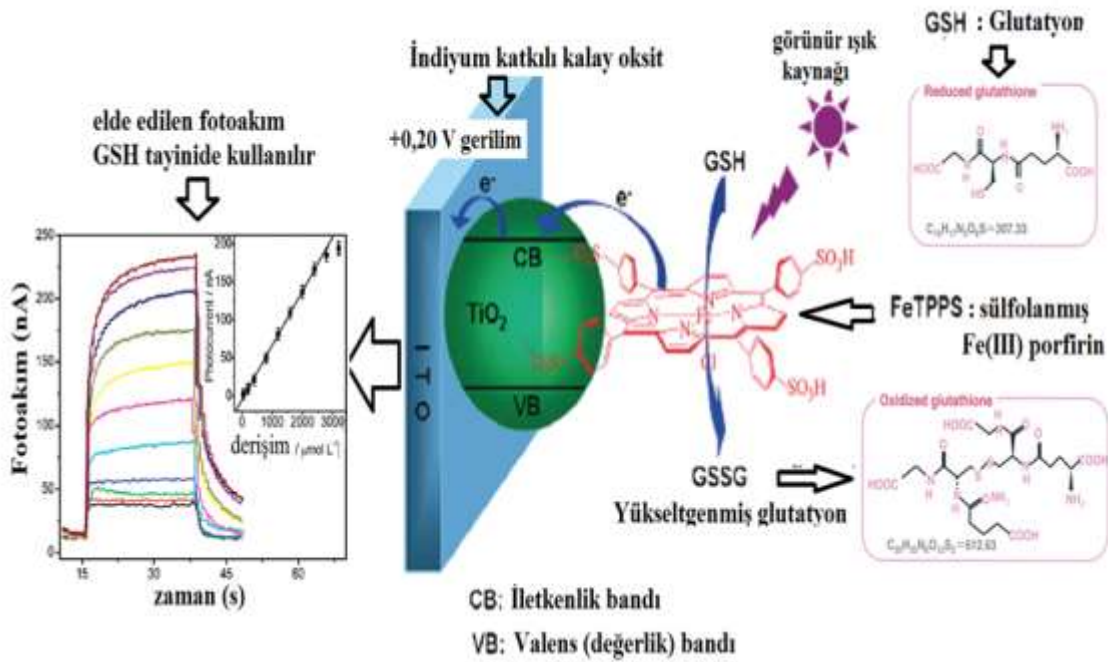
### **2.5.2 Yüzeyi ışıkla uyarılmayan fotoelektrokimyasal biyosensörler**

Yukarıda sözü edilen çalışmalarda, fotoakım üretmek için, taşınabilir (portatif) biyosensörlere uygun olmayan daha büyük hacimler gerektiren fiziksel bir ışık kaynağı ve monokromatör gereklidir. Bu açıdan bakılınca, fiziksel ışık kaynağının yerine geçebilecek bir strateji oldukça iyi bir yaklaşım olacaktır. Kemilüminesans emisyonu fiziksel ışık kaynağının yerine umut verici bir alternatif olmaktadır (Zhang *et al.* 2011). Kemilüminesans sisteminde reaksiyon koşullarının ayarlanmasıyla, harici bir ışık kaynağı ve monokromatöre gerek olmaksızın fotoelektrokimyasal tayinler gerçekleştirilebilir. Son zamanlardaki çalışmaların bazılarında bu konu üzerinde yoğunlaşmıştır (Ding *et al.* 2010). Ding vd. (2010) kanser hücrelerinde fizyolojik tiollerin tayini için ışık kaynağı olarak izoluminol-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Co<sup>2+</sup> sistemini kemilüminesans emisyonunu amacıyla kullanmışlar ve fotoelektrokimyasal olarak tayinlerin yapılabildiğini göstermişlerdir.

### **2.6 Fotoelektrokimyasal sistemlerde TiO<sub>2</sub> nin kullanımı**

ZnO, ZrO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub> gibi bazı metal oksit yarı-iletken nanoparçacıklar önemli fotoelektrokimyasal malzemeler olarak kullanılmaktadır (Tu *et al.* 2010). Bu tür malzemeler içinde özellikle TiO<sub>2</sub>'nin ışıkla etkileştiğinde kuvvetli yükseltgeyici güce sahip olması ve UV ışığı altında yüksek fotoelektrokimyasal aktiviteye sahip olması daha çok tercih edilmesine neden olmaktadır (Wang *et al.* 2009a). Bu nedenle fotoelektrokimyasal sensör çalışmalarında TiO<sub>2</sub>'nin başarıyla kullanıldığı görülmektedir (Zhou *et al.* 2005, Wang *et al.* 2009a, Tu *et al.* 2010, Zhao *et al.* 2011).

Tu vd. (2010) yaptıkları çalışmada biyolojik önemi olan glutasyon bileşiğinin kantitatif tayinini fotoelektrokimyasal olarak gerçekleştirmişlerdir. Elektrokimyasal yöntemler kullanıldığında glutasyonun yükseltgenmesi oldukça yüksek gerilimlerde gerçekleşmektedir. Bununla beraber Tu vd. (2010) fotoelektrokimyasal yöntemi kullanarak çok daha düşük bir gerilimde ve görünür ışık altında glutasyon tayini yapmışlardır (Şekil 2.7). Burada demir tetrasülfo porfirin bileşiği (FeTPPS) TiO<sub>2</sub> ile beraberce ITO yüzeyine modifiye edilmiş ve bu modifikasyonla UV ışığı yerine görünür bölge ışığının kullanımı mümkün olmuştur. Şekil 2.4'de görüldüğü gibi glutasyon derişimi arttıkça fotoakım değeri de artmaktadır. Artan derişime karşı elde edilen fotoakım değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile doğrusal çalışma aralığı belirlenebilmektedir.



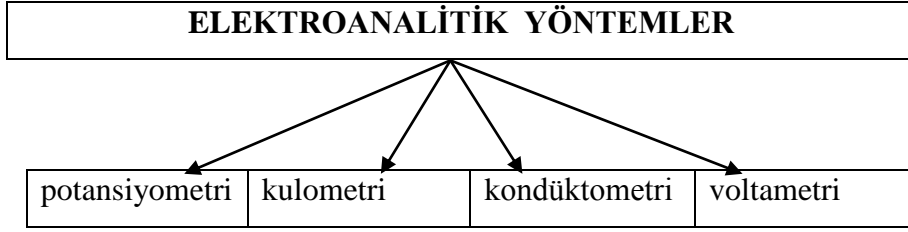
**Şekil 2.4** FeTPPS-TiO<sub>2</sub> ile modifiye edilmiş ITO elektrot yüzeyinde glutasyonun yükseltgenmesi için fotoelektrokimyasal işlemin şematik gösterimi (Tu *et al.* 2010).

## 2.7 Elektroanalitik Yöntemler

Elektroanalitik kimyada potansiyometri, kulometri kondüktometri ve voltametri teknikleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Şekil 2.5' de elektroanalitik yöntemler genel



olarak verilmiştir.



Şekil 2.5 Elektroanalitik yöntemlerin genel şematik gösterimi

Bu yöntemler; duyarlı, hızlı, seçici yöntemler olup düşük tayin sınırı, ekonomiklik ve numune hazırlama kolaylığı gibi önemli üstünlüklere de sahiptir. Bu nedenle günümüzde spektroskopik ve kromatografik yöntemlerle yarışabilmekte ve özellikle elektroaktif türlerin belirlenmesinde önemli avantajlara sahiptir. Elektrokimyasal tayinlerin doğru, güvenilir, hassas ve kolay bir şekilde gerçekleştirilebilmesi için uygun bir elektroanalitik yöntem seçilmelidir (Yılmaz 2012). Bu tez çalışmasında voltametri yöntemi kullanıldığından özellikle voltametrik yöntemler üzerinde biraz daha ayrıntılı durulacak ve diğer yöntemlerden de kısaca bahsedilecektir.

### 2.7.1. Potansiyometri

Potansiyometrik analizler, elektrokimyasal hücrelerde fark edilebilir bir akım geçmeksizin yapılan gerilim ölçümleri temeline dayanmaktadır. Elektrokimyasal hücredeki çözeltiden akım geçmeksizin gerilimin ölçülmesiyle madde derişiminin belirlenmesi potansiyometri veya potansiyometrik analiz olarak adlandırılır ve titrimetrik analizlerde yaygın olarak kullanılır. Bu yöntemde kullanılan cihazlara potansiyometre denilmektedir ve bu cihazlar oldukça basittir (Kılıç *et al.* 1998).

### 2.7.2. Kulometri

Kulometri, bir analitin uygun bir süre içinde başka bir yükseltgenme basamağına kantitatif olarak dönüşümünü elektrolitik olarak sağlamak amacıyla kullanılır. Bu yöntemde bir elektrot üzerinde gerçekleşen kimyasal reaksiyonun yürüme miktarıyla

aktarılan yük miktarı arasındaki ilişkiyi yararlanır. Bu ilişki Faraday yasalarına dayanır, Faraday yasaları da iki tanedir (Kılıç *et al.* 1998, Yılmaz 2012). Bunlardan;

Kulometrik yöntemlerde yük miktarı

$$Q = I \cdot t \quad \text{eşitliği ile hesaplanır.} \quad (2.1)$$

Burada

Q : Coulomb olarak yük miktarını,

I : Amper olarak akımı,

t : Saniye olarak zamanı

gösterir.

### **2.7.3. Kondüktometri**

Kondüktometri elektrolitik çözeltilerin elektrik akımını iletmeleri üzerine kurulmuş bir yöntemdir. Bu ölçümlerde kullanılan ve iletkenliğin ölçüldüğü cihazlar kondüktometre olarak adlandırılmaktadır. Cihazlar oldukça basit ve kullanımı kolaydır. Özellikle kondüktometrik titrasyonlarda yaygın olarak kullanılırlar (Yılmaz 2012).

### **2.7.4. Voltametri**

Voltametri Jaroslav Heyrovsky tarafından 1920' lerin başında polarografi yöntemine dayanarak geliştirilmiştir (voltametrinin özel bir türü) ve bu buluş kendisine 1959 yılında Kimya Nobel Ödülü'nü kazandırmıştır. Voltametrinde, yükseltgenebilen ve/veya indirgenebilen elektroaktif inorganik ve organik maddelerin çözeltilerinin uygun deney şartlarında elde edilen akım-gerilim özellikleri incelenir ve değerlendirilir. Voltametri yönteminde kullanılan çalışma elektrotları çoğunlukla yüzey alanları birkaç milimetrekare veya daha küçük olan elektrotlardır. Çalışma elektrodu olarak civa kullanıldığında yöntem polarografi olarak isimlendirilir.

Voltametri (özellikle klasik polarografi) 1950 öncesinde, kimyacılar tarafından sulu çözeltilerdeki inorganik iyonların ve bazı organik maddelerin tayininde kullanılan en önemli yöntemler arasında yer almaktaydı.

Bir ara diğer yöntemlerin bu alanda kullanımı yaygınlaşmaya başlasa da 1960'lı yılların ortalarında klasik voltametrde yapılan pek çok değişiklik, voltametri yönteminin duyarlılığını ve seçiciliğini önemli oranda arttırmıştır. Bunun sonucunda özellikle tıp, eczacılık, biyokimya ve çevre alanda yöntem tercih edilmiş daha da önemli hale gelmiştir. Günümüzde ise voltametri ilaç, biyomolekül, biyosensör uygulamaları ve çevre örnekleri gibi pek çok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır.

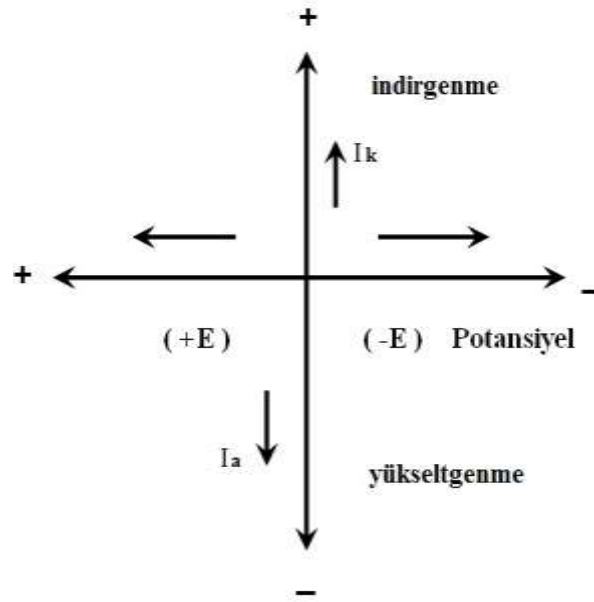
Özellikle düşük derişimdeki ilaç etken maddelerinin analizlerinin yapılabilmesi, numunelerin kolay ve çok kısa sürede hazırlanabilmesi, analiz sürelerinin kısalığı, ortamda bulunan katkı maddesi veya safsızlıkların analiz sonucunu etkilememesi bu yöntemleri ürün kalite kontrolünde de kullanılan yöntemler arasına sokmuştur.

Ayrıca voltametrik yöntemlerde çok az miktarda numuneye ihtiyaç duyulması ilaç örneklerinde maliyeti önemli ölçüde azaltan faktörlerdendir. Özellikle eser miktardaki ağır metal ve bunların farklı yükseltgenme basamağındaki türlerinin (*species*) belirlenmesi gerektiği çevre ile ilgili analizlerde (toprak, su, vb.) bu yöntemin yaygın olarak kullanılması mümkündür (Yılmaz 2012).

#### **2.7.4.1. Voltametrinin Çalışma Prensibi**

Voltametrde; elektrokimyasal hücrede polarize olabilen bir çalışma (indikatör) elektrodu ile karşılaştırma (referans) elektrodu arasındaki gerilim zamanla değiştirilerek üç elektrotlu hücrelerde çalışma elektrodu ile yardımcı (karşıt) elektrot, iki elektrotlu hücrelerde ise çalışma elektrodu ile karşılaştırma elektrodu arasındaki akım ölçülür. Hücreye uygulanan gerilim değiştirilerek bir akım-gerilim eğrisi elde edilir. Bu işlemde çalışma elektrodu olarak katı elektrotlar (civa hariç) kullanılırsa elde edilen bu eğriye voltamogram; çalışma elektrodu olarak civa elektrodu kullanılırsa polarogram adı

verilir. Voltametrde akım-potansiyel için uygulanan koordinat sistemi Şekil 2.6' da verilmiştir.

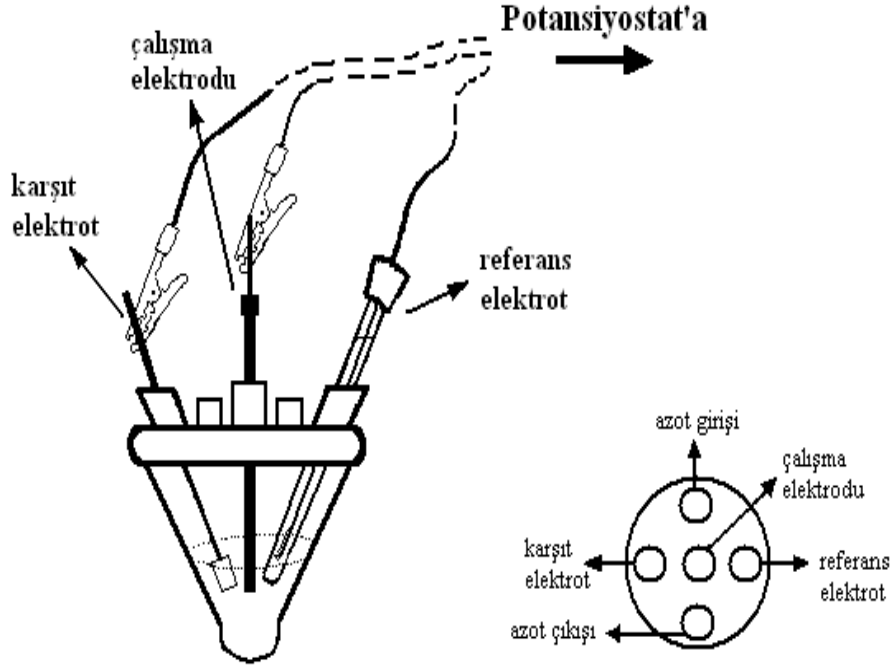


Şekil 2.6 Voltametrde akım ve potansiyel için kullanılan koordinat sistemi

#### 2.7.4.2. Voltametrik Hücrenin Bileşenleri

Voltametrik bir hücre genel olarak elektrokimyasal hücre içerisinde yer alan destek elektrolit (DE), çalışma elektrodu (ÇE), karşılaştırma (referans) elektrodu (RE) ve karşıt (yardımcı) elektrottan (KE) oluşmaktadır. Şekil 2.7'de voltametrik bir hücrenin bileşenleri görülmektedir.

**Elektrokimyasal hücre** kuartz, teflon veya borosilikat camdan oluşmaktadır. Bu malzemeler kullanılarak adsorpsiyon ve kirlenme olayları en aza indirgenebilir. Tipik bir voltametrik deney hücresi ve bileşenleri Şekil 2.7'de gösterilmektedir.



Şekil 2.7 Tipik bir voltametrik deney hücresi ve bileşenleri

**Destek Elektrolit** hücre içindeki çözeltilerde tayini yapılacak maddenin (analitten) haricinde ve deney şartlarında elektrolit olan bir maddedir. Buna destek maddesi veya destek elektroliti denir ve iyonların elektriksel alanda çekim etkisiyle elektrotlara göçlerini en aza indirmek için kullanılır.

Destek elektrolitin derişimi, analitin derişiminin en az 100 katı olmalıdır. Bu durumda analitin elektrik alanı etkisiyle elektroda doğru göçü ve dolayısıyla taşıdıkları elektrik miktarı ihmal edilecek düzeye iner. Destek elektrolit olarak genellikle alkali metal tuzları kullanılır. pH kontrolünün gerektiği durumlarda ise sitrat, asetat, fosfat veya Britton-Robinson (BR) tampon sistemlerini kullanmak uygun olacaktır. Destek elektrolitin derişimi genellikle 0,10 M civarında olmakla beraber 0,01-1,0 M arasında değişebilen değerler de kullanılabilir. 0,10 M seviyesi en düşük kirlilik ile yüksek iletkenlik arasındaki uygun bir değerdir.

**Referans Elektrot** voltametrik bir hücrenin önemli bileşenlerindedir. Bu elektrotlar akım şiddeti artınca ideal konumlarından sapsalar bile küçük akım şiddetlerinde

polarlanmazlar. İyi bir referans elektrodun performansı sıcaklık değiştiğinde önemli bir farklılık göstermez, az miktarlarda akım elde edildikten sonra yine eski haline kısa sürede gelebilmelidir (Kılıç *et al.* 1998, Yılmaz 2012).

En çok kullanılan referans elektrotlar Ag/AgCl ve kalomel elektrotlardır. Şekil 2.8’de Ag/AgCl referans elektrot verilmiştir.



Şekil 2.8 Ag/AgCl referans elektrot.

**Karşıt (Yardımcı) Elektrot**, üç elektrotlu bir sistemde çalışma elektrodu ile birlikte elektroliz devresini tamamlar. Çoğunlukla spiral, tel veya levha halinde platin karşıt elektrot olarak kullanılır. Şekil 2.9’da platin tel ve platin spiral tel halinde karşıt elektrotlar görölmektedir.



Şekil 2.9 Platin tel karşıt elektrotlar

**Voltametik Çalışma Elektrotları**; Voltametik çalışmalarda kullanılan elektrotların kimyasal ve elektrokimyasal özellikleri büyük önem arz ettiğinden voltametricde

kullanılan elektrot sayısı sınırlıdır. Voltametri de kullanılan bu elektrotları, civa kökenli elektrotlar, döner elektrotlar ve modifiye elektrotlar olarak sınıflandırabiliriz.

**Civa elektrotlar:** Hidrojen çıkış gerilimleri yüksektir ve bu nedenle geniş bir katodik çalışma aralığına sahiptir. Her damlada elektrot yüzeyinin yenilenmesi önemli bir avantaj sağlamaktadır. Metallerle amalgam oluşturduklarından, civa elektrotta metal iyonları metalik hale önderiştirilebilir. Bu özellikleri voltametri de oldukça yaygın kullanılmalarını sağlamıştır.

Civa kökenli elektrotların anodik çalışma bölgesi dardır ve bu nedenle daha pozitif gerilimlerde gerçekleşen yükseltgenme olaylarının incelenmesi gerektiğinde elektrot malzemesinin anodik çözünmesi daha pozitif gerilimlerde olmalıdır. Böyle durumlarda ise bu özelliğe sahip platin, altın gibi soy metaller ve karbon kökenli elektrot malzemeleri kullanılmalıdır.

**Katı elektrotlar** daha geniş anodik çalışma bölgesine sahiptirler. Katı elektrotlar arasında karbon kökenli elektrotlar hem yükseltgenme hem de indirgenme bölgesinde geniş bir çalışma aralığına sahiptir (sulu ortamda -1,8 V ile +1,8 V arası). Aynı zamanda düşük artık akım göstermeleri, zengin yüzey kimyasına sahip olmaları, ucuz olmaları, kimyasal olarak inert davranmaları ve dedektör uygulamalarına uygun olmaları bu elektrotların elektrokimyasal tayinlerde oldukça önemli hale gelmesine neden olmuştur.

Elektroanalitik çalışmalarda oldukça yaygın kullanılan grafit doğal olarak oluşur. Ancak %5-%20 kül içeriği nedeniyle elektrokimyasal uygulanabilirliği sınırlıdır. Bu nedenle pratikte saflaştırıp kullanmak yerine yapay grafit tercih edilmektedir. Ayrıca toz grafitin nujol gibi organik bir sıvı ile karıştırılmasıyla hazırlanan karbon pasta elektrot bir diğer karbon kökenli elektrottur. Pasta hazırlandıktan sonra bir tüp (örneğin teflon tüp) içine sıkıştırılarak doldurulur. Elektriksel bağlantı için platin veya bakır bir tel kullanılabilir. Karbon pasta elektrotlar oldukça geniş bir gerilim aralığında çalışma imkânına sahiptirler.

Camsı karbon yüzeyinde daha küçük gözeneklere sahip olduğundan diğer karbon elektrotlarla kıyaslandığında elektrot malzemesi kullanımı daha yaygındır. Diğer katı elektrotlarda olduğu gibi camsı karbon elektrotla da aktivasyonu sağlamak ve tekrarlanabilirliği yüksek sonuçlar elde edebilmek için çeşitli ön işlemler gerekmektedir.

Bu işlemler parlatma, kimyasal, elektrokimyasal, radyofrekans, düşük basınç altında sıcaklık uygulaması, vakum-sıcaklık uygulaması, lazer ışını ile uyarılma ve metal oksit filmlerinin elektrot yüzeyinde kaplanması gibi pek çok farklı yöntem olabilir. Standart bir aktivasyon işlemi şu ana kadar saptanamamıştır. Aktivasyonun kullanılan çözeltiye ve incelenecek maddeye bağlı olarak değişmesi bunun en önemli sebebidir (Kılıç *et al.* 1998, Yılmaz 2012).

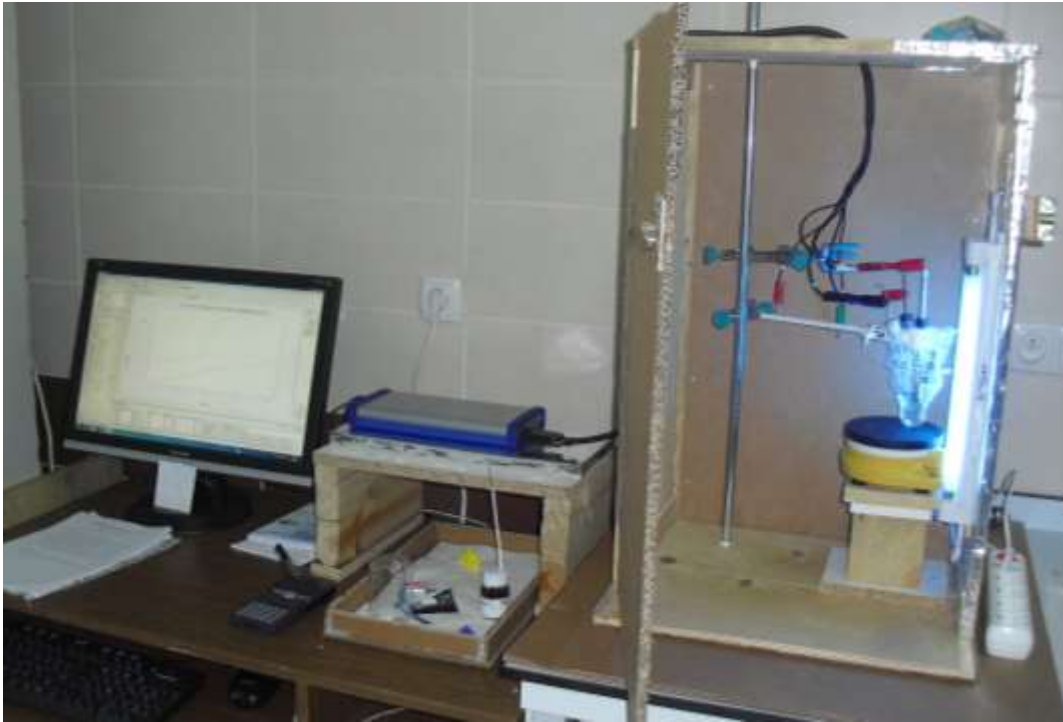


### 3. MATERYAL ve METOT

#### 3.1. Materyal

##### 3.1.1 Kullanılan Cihazlar

Doğrusal taramalı voltametri (DTV) ve kronoamperometri (KA) deneyleri CompactStat model (Ivium) potansiyostat-galvanostat sistemi kullanılarak yapılmıştır. Veri analizi ve değerlendirmeleri bu sisteme ait Ivium Soft yazılımıyla gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal ölçümlerin tümü oda sıcaklığında ( $25^{\circ}\text{C}\pm 2$ ) yapılmıştır. Elektrokimyasal ve fotoelektrokimyasal analizlerin yapıldığı bilgisayar kontrollü potansiyostat-galvanostat sistemi ve UV ışık sistemi Resim 3.1’de görülmektedir. Resim 3.1’in en sağında görülen UV ışık sistemi fotoelektrokimyasal ölçümler sırasında UV ışınlarının etkisinden korunmak için tamamen kapatılmaktadır.



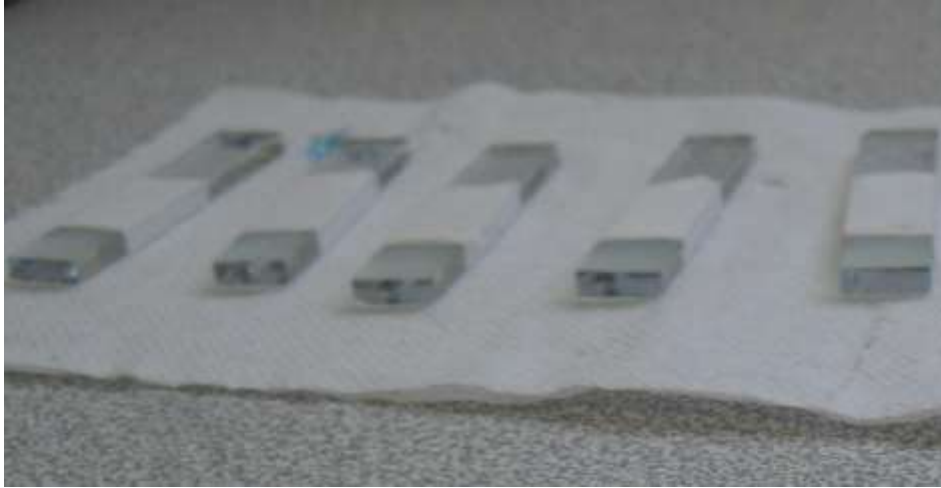
**Resim 3.1** Bilgisayar kontrollü potansiyostat-galvanostat sistemi deney düzeneği

pH ölçümleri Orion 3 Star model ( Thermo Scientific) pH metre ile gerçekleştirilmiştir. Bazı çözeltilerin ve süspansiyonların hazırlanması ve elektrotların temizlenmesi

işlemlerinde Sonorex model (Bandelin) ultrasonik su banyosu kullanılmıştır. Yapılan çalışmalarda düzenli bir karıştırma sağlanması gerektiğinde ısıtıcıli manyetik karıştırıcı (IKA) kullanılmıştır. Bütün tartım işlemleri AS220/C/2 model (Radwag) analitik terazi ile gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal ve fotoelektrokimyasal ölçümlerde kullanılan stok, tampon ve elektrolit çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan ultra saf su, TKA Smart 2 Pure marka (Thermo Fisher Scientific) ultra saf su cihazından elde edilmiştir (direnç: 18,2 MΩ) .

### 3.1.2. Kullanılan Elektrotlar

Bu çalışmada, 1x1 cm boyutlarında Pt levha karşıt elektrot olarak kullanılmıştır (Aldrich % 99,9). Çalışma elektrodu olarak veya modifikasyonda kullanılan florür katkıli kalay dioksit (FTO) ve Ti levha Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Referans olarak Ag/AgCl (3 M KCl) elektrot kullanılmıştır. Deneysel çalışmalar 5 boyunlu elektrokimyasal hücrede üç elektrotlu sistem kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Resim 3.2’de FTO elektrotlar görülmektedir.



**Resim 3.2** Çalışmalarda kullanılan FTO elektrotlar

### 3.1.3. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Kullanılan kimyasal maddelerin temin edildiği firma ve saflık yüzdeleri Çizelge 3.1’ de verilmiştir.

**Çizelge 3.1.** Kullanılan kimyasal ürünler temin edildiği firma ve saflık yüzdeleri

<b>Kullanılan Kimyasal Maddeler</b>	<b>Temin edilen Firma</b>	<b>Saflık</b>
Azot gazı	HABAŞ	% 99,999
Etanol	Sigma-Aldrich	% 99,8+(G.C)
Aseton	Sigma-Aldrich	% 99,8+(G.C)
Fosforik asit	Riedel-de Haen	% 85
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	Sigma-Aldrich	%99+
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	Sigma-Aldrich	%99+
KCl	Fluka	%99+
NaOH	Merck	%99+
Parasetamol	Fluka	%99+
Titanyum (IV) izopropoksit	Merck	%99+

Destek elektrolit olarak fosfat tamponu kullanılmıştır.

### 3.2 Metot

#### 3.2.1 Termal Yükseltgemeyeyle TiO<sub>2</sub> Modifiye Elektrotların Hazırlanması

1x5 cm boyutlarındaki Ti levhalar hava varlığında fırında belli bir sıcaklıkta 3 saat bekletilerek Ti levhanın üst yüzeyinde TiO<sub>2</sub>'nin ince bir film şeklinde oluşması sağlanmıştır. 500 °C, 600 °C ve 700 °C ısıtım işlemi uygulanarak üç farklı elektrot hazırlanmıştır. Termal yükseltgenmeyle hazırlanan bu elektrotlar Ti500, Ti600 ve Ti700 olarak isimlendirilmişlerdir. Ti'den sonra gelen rakam TiO<sub>2</sub> oluşturmak için hangi sıcaklıkta ısıtım işlemi uygulandığını belirtmektedir.

#### 3.2.2 Daldırmayla kaplama (Dip-Coating) yöntemiyle TiO<sub>2</sub> Modifiye Elektrot Hazırlanması

Öncelikle titanyum (IV) izopropoksit çözeltisinin hazırlamak için 94 mL saf su, 1 mL nitrik asit ve 5 mL titanyum (IV) izopropoksit içeren karışım berrak bir çözelti elde

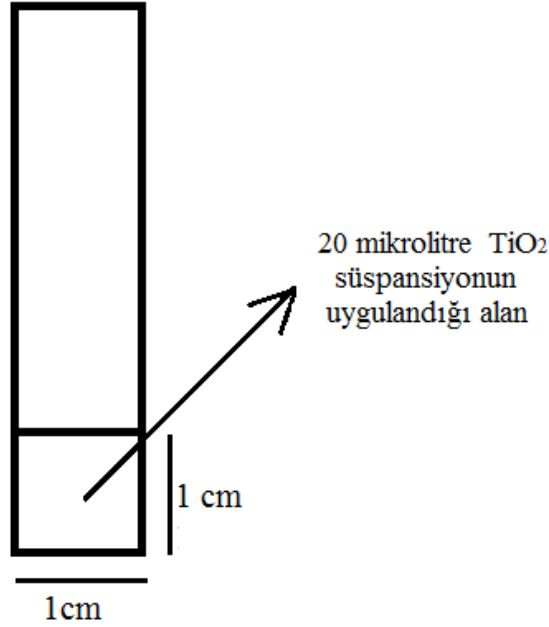
edilinceye kadar 60 °C 'da 18 saat karıştırıldı. Bu çözelti içerisine 1x5 cm boyutlarında kesilmiş titanyum elektrot yavaşça daldırılarak 2 dakika bu çözeltide bekletildikten sonra yavaşça çıkarılmıştır. Bu işlemin ardından elektrot etüvde 100°C'de 10 dakika bekletilerek yüzeyin titanyum (IV) isopropoksit tabakasıyla kaplanması sağlanmıştır. Bu işlemin bir kez yapılması bir tabaka ile kaplama anlamına gelmektedir. İşlem kaç kez tekrarlandı ise o kadar tabaka ile kaplama yapılmış demektir. Son olarak Ti yüzeyine kaplanan titanyum (IV) isopropoksitin TiO<sub>2</sub>'ye dönüşümünü sağlamak amacıyla yüksek sıcaklıkta 3 saat süreyle ısıtım işlemi uygulanmıştır. Hazırlanan elektrotlar Ti/TiO<sub>2</sub>/X/YT olarak adlandırılmıştır. Burada X uygulanan termal sıcaklığı, YT ise dipcoating yöntemiyle hazırlanan kaplama işleminin sayısıdır. Örneğin Ti/TiO<sub>2</sub>/700/5T elektrodu, Ti levhaya yukarıda bahsedilen dip-coating işleminin 5 kez uygulandığını ve sonra 700°C'deki fırında 3 saat bekletilerek ısıtım işlemi uygulandığını ifade eder.

### **3.2.3 TiO<sub>2</sub> ile modifiye edilmiş FTO elektrotların hazırlanması**

Öncelikle satın alındıklarında 10x10 cm boyutlarında olan FTO elektrotlar elmas uçlu cam kesme aleti kullanılarak 1x5cm boyutlarında kesilmiştir. Kesme işlemi sonrasında FTO elektrotlar kullanılmadan önce sırasıyla aseton, etanol ve deiyonize suda 30 dakika süreyle ultrasonik temizleme işlemi uygulanmıştır. Temizlenen FTO elektrotlar toz vb. kirliliklerden etkilenmeyecek şekilde kapalı bir ortamda kurutulmuş ve kullanılmadıklarında aynı ortamda muhafaza edilmişlerdir.

FTO elektrotlarda, cam yüzeyinin sadece bir yüzeyi flor katkılı kalay oksit ile kaplıdır ve gözle bu yüzeyi ayırt etmek mümkün değildir. Bu nedenle iletken olan bu yüzeyin belirlenmesi için multimetre kullanılmış ve ondan sonra modifikasyon işlemine geçilmiştir. FTO elektrotların TiO<sub>2</sub> ile modifiye edilebilmesi için öncelikle 1mL deiyonize suda 1 mg TiO<sub>2</sub> içeren süspansiyonlar hazırlanmıştır. Hazırlanan süspansiyonlar 10 dakika ultrasonik banyoda bekletilerek TiO<sub>2</sub> parçacıklarının iyice dağılması sağlanmıştır. Hemen sonra bu süspansiyondan mikropipet yardımıyla alınan 20 µL kısmın FTO yüzeyinin 1x1 cm lik yüzeyini tamamen kaplaması sağlanmıştır (Şekil 3.1). Kaplanan bu yüzeydeki suyun tamamen uzaklaşması için oda sıcaklığında 15 dakika beklenmiş ve TiO<sub>2</sub> nin FTO yüzeyine modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu

işlem bir kez yapıldığında tek tabakalı kaplama olarak değerlendirilmiştir. İşlemin tekrar sayısı kaplama sayısı ile ilişkilendirilmiştir. Elde edilen elektrotlar FTO/TiO<sub>2</sub>/XT olarak isimlendirilmiştir. Örneğin FTO/TiO<sub>2</sub>/4T yukarıda bahsedilen kaplama işleminin FTO yüzeyine 4 kez uygulandığını ifade etmektedir. T ise tabaka anlamında kullanılmaktadır.



**Şekil 3.1** FTO yüzeyinin modifiye edilen kısmı

Bu çalışmada FTO yüzeyleri ticari olarak iki farklı kaynaktan elde edilen TiO<sub>2</sub> ile modifiye edilmiş ve performansları karşılaştırılmıştır. Bunlardan biri Degussa P25 olarak bilinen ve fotokataliz çalışmalarında da oldukça aktif olan özel bir katalizördür. Diğeri ise Merck firmasından temin edilen TiO<sub>2</sub> dir. Degussa P25 “De” olarak Merck’den temin edilen ise “Mer” ile ifade edilecektir. Modifiye elektrotlardaki kısaltmaları da bu şekilde kullanılacaktır. Örneğin FTO/DeTiO<sub>2</sub>/3T olarak ifade edilen elektrot, FTO elektrodun modifikasyonunda TiO<sub>2</sub> kaynağı olarak Degussa P25 in kullanıldığını ve yukarıda bahsedilen kaplama işleminin 3 kez tekrarlandığını ifade etmektedir.

### 3.2.4 Elektrokimyasal ve fotoelektrokimyasal ölçümler

Kronoamperometri (KA) ve fotoakım ölçümleri üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede 0,10 M derişimdeki fosfat tampon (FT) çözeltilerinde gerçekleştirilmiştir. Uygulanan yöntemleri otomatik olarak gerçekleştirmek ve elde edilen verileri değerlendirmek için Ivium Soft elektrokimyasal yazılımı kullanılmıştır. Bütün elektrokimyasal ve fotoelektrokimyasal ölçümler öncesinde çözeltiden 10 dakika süreyle azot gazı geçirilmiş ve çözünmüş oksijenin çözeltilerden uzaklaştırılması sağlanmıştır. Fotoelektrokimyasal ölçümlerde kullanılan ışık sistemi 8 W lık UV floresan lambalar (Philips) kullanılarak laboratuvarımızda hazırlanmıştır. Işık kaynağı ile elektrot yüzeyleri arasındaki mesafe 5,5 cm dir. Bu mesafeden elektrot yüzeyine düşen ışık şiddeti radyometre cihazı ile 27,5 W/m<sup>2</sup> olarak ölçülmüştür.

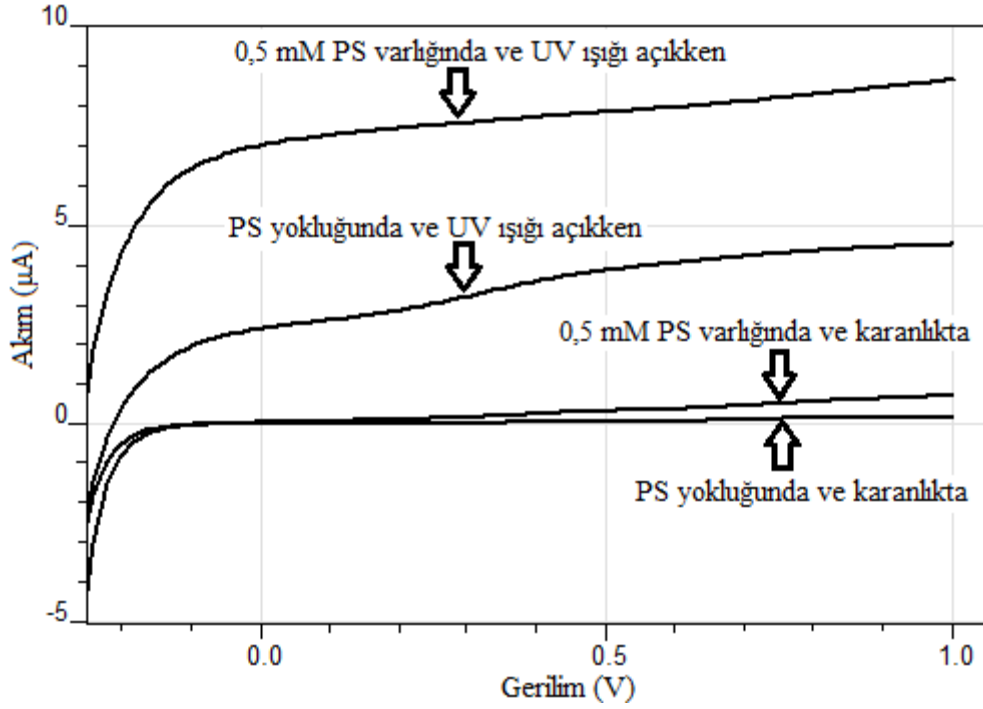
Ayrıca fotoelektrokimyasal ölçümlerde UV ışığın 1 cm<sup>2</sup> lik alana düşmesini sağlamak için elektrotların çözeltiye temas eden diğer kısımları teflon bant ile kaplanmıştır.

## 4. BULGULAR

Bu çalışmada öncelikle üç farklı yöntemle hazırlanmış  $TiO_2$  modifiye elektrotların fotoelektrokimyasal performansları parasetamol (PS) bileşiği için test edilmiştir. Bu amaçla 0,10 M derişimindeki fosfat tamponu (FT) içerisinde parasetamol yokken ve 0,50 mM parasetamol varlığında doğrusal taramalı voltametri (DTV) ölçümleri yapılmıştır. DTV ölçümleri hem karanlık ortamda hem de UV ışığı ortamında gerçekleştirilmiştir. Böylece modifikasyonların elektrokimyasal ve fotoelektrokimyasal performanslarının karşılaştırılması mümkün olmuştur. DTV ölçümlerinin tamamı -0,30 V ile 1,0 V gerilimleri arasında (Ag/AgCl'ye karşı) 10 mV/s gerilim tarama hızında yapılmıştır. DTV yöntemi kullanılmasıyla farklı gerilimlerde ayrı ayrı ölçümler yapılmadan performansların değerlendirilmesi mümkün olmaktadır. Fotoelektrokimyasal sensör çalışmalarında DTV yöntemini kullanılarak fotoakım performansın değerlendirilmesi literatürde de kullanılmaktadır (Tang *et al.* 2014).

### 4.1 FTO/DeTiO<sub>2</sub>/4T modifiye elektrotların performansları

Yüzeyi Degussa P25 ile modifiye edilmiş FTO elektrotların (FTO/DeTiO<sub>2</sub>/4T) karanlıkta ve UV ışığında elde edilen doğrusal taramalı voltamogramları Şekil 4.1'de görülmektedir. Karanlıkta pH 7 FT'de elde edilen voltamogramlardan görüldüğü gibi 0,5 mM PS içeren çözelti ile içermeyen çözelti arasında akım değerlerinde kayda değer bir fark gözlenmemiştir. Akımda meydana bir miktar artış ise +0,25 V tan sonra gözlenmektedir. Fakat UV ışığı altında elde edilen (fotoelektrokimyasal ölçüm) doğrusal taramalı (DT) voltamogramlarda fotoakım değerindeki kaydadeğer artış net bir şekilde belli olmaktadır. Hatta 0,0 V gibi oldukça düşük gerilim değerlerinde bile fotoakım değerlerindeki artış görülmektedir. Buradan elde edilen sonuçlar FTO/DeTiO<sub>2</sub>/4T elektrodunun fotoelektrokimyasal performansı önemli oranda arttırdığını göstermektedir. Yüzeyi modifiye olmamış FTO elektrotta böyle bir etki gözlenmemiştir (Şekilde gösterilmemiştir). Bu sonuçlar bize PS tayinlerinde FTO/DeTiO<sub>2</sub>/4T elektrodunun elektrokimyasal olarak değil fotoelektrokimyasal olarak kullanımının uygun olacağını göstermektedir.



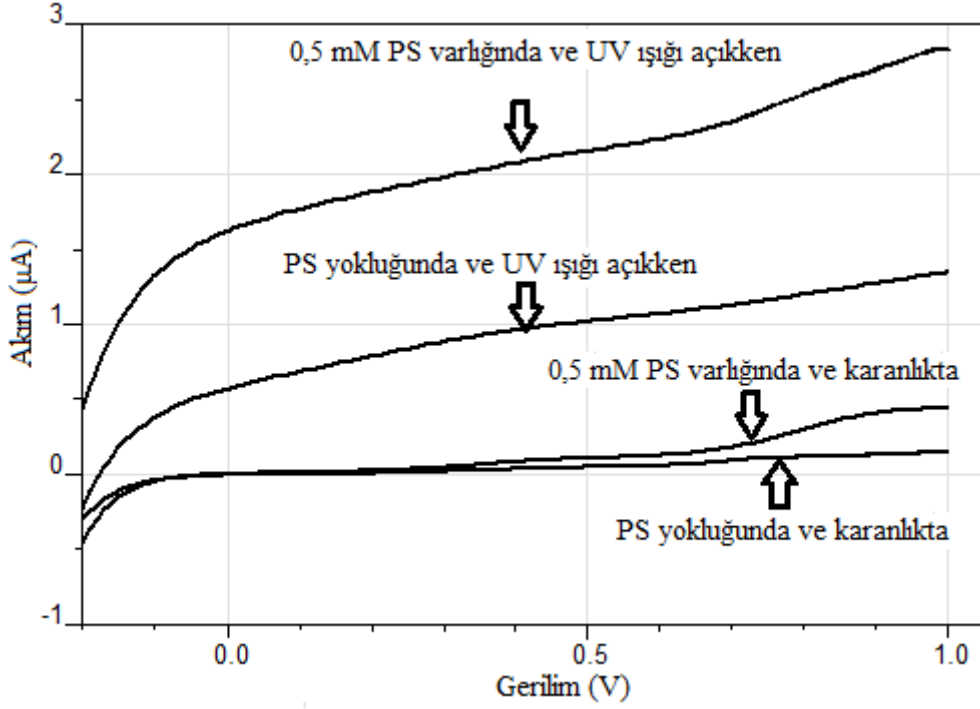
**Şekil 4.1** FTO/DeTiO<sub>2</sub>/4T kullanılarak 0,5 mM PS içeren ve içermeyen pH 7 FT çözeltisinde elektrokimyasal (karanlıkta) ve fotoelektrokimyasal (UV ışığında) olarak elde edilen doğrusal taramalı voltamogramlar.

#### 4.2. FTO/MerTiO<sub>2</sub>/4T modifiye elektrotların performansları

Yüzeyi Merck TiO<sub>2</sub> ile modifiye edilmiş FTO elektrotların (FTO/MerTiO<sub>2</sub>/4T) karanlıkta ve UV ışığında elde edilen doğrusal taramalı voltamogramları Şekil 4.2’de görülmektedir. Karanlıkta pH 7 FT’de elde edilen voltamogramlardan görüldüğü gibi 0,5 mM PS içeren çözelti ile içermeyen çözelti arasında akım değerlerinde kayda değer bir fark gözlenmemiştir. Bununla beraber +0,70 V tan sonra gerilimlerde akımda değeri nispeten artış göstermektedir. UV ışığı açıkken elde edilen doğrusal taramalı (DT) voltamogramlarda fotoakım değerindeki artış daha fazladır. FTO/DeTiO<sub>2</sub>/4T elektrotta olduğu gibi FTO/MerTiO<sub>2</sub>/4T elektrot ile de fotoelektrokimyasal akım değerlerinin elektrokimyasal olana kıyasla daha iyi olduğu gözlenmiştir.

FTO/DeTiO<sub>2</sub>/4T ile FTO/MerTiO<sub>2</sub>/4T kıyaslandığında ise fotoakım değerlerindeki artış miktarının aynı derişimdeki parasetamol için FTO/DeTiO<sub>2</sub>/4T ile daha yüksek olduğu görülmektedir.



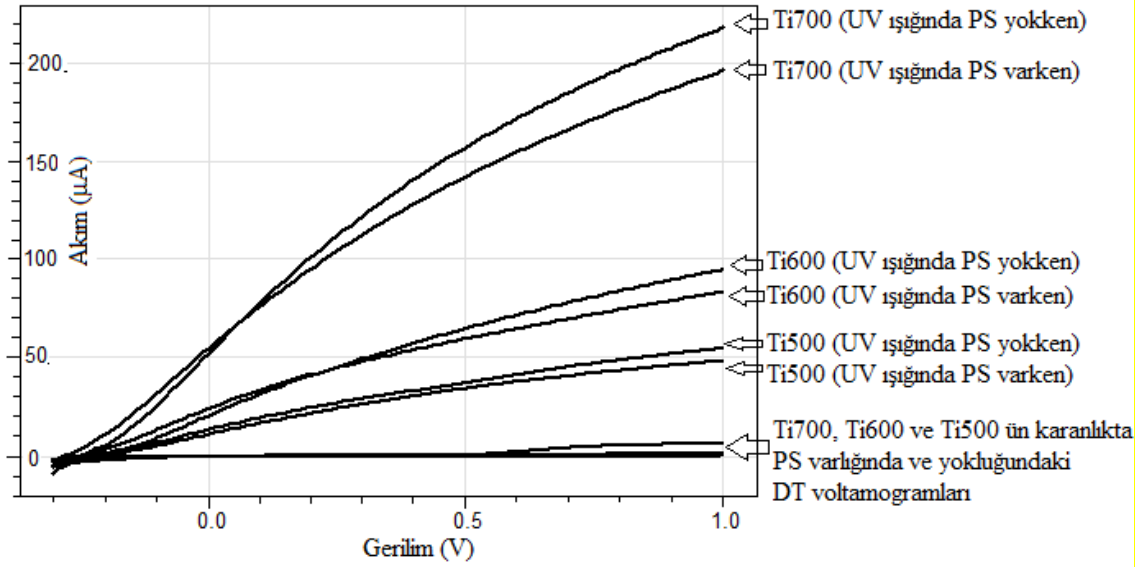


**Şekil 4.2** FTO/MerTiO<sub>2</sub>/4T kullanılarak 0,5 mM PS içeren ve içermeyen pH 7 FT çözeltisinde elektrokimyasal (karanlıkta) ve fotoelektrokimyasal (UV ışığında) olarak elde edilen doğrusal taramalı voltamogramlar.

### 4.3 Termal yükseltgemeye elde edilen TiO<sub>2</sub> modifiye elektrotların performansları

Termal yükseltgemeye elde edilen TiO<sub>2</sub> modifiye elektrotların (Ti500, Ti600 ve Ti700) karanlıkta ve UV ışığında elde edilen doğrusal taramalı voltamogramları Şekil 4.3'te görülmektedir. Şekil 4.3 incelendiğinde en yüksek fotoakım değerleri Ti700 ile elde edilmiştir. Sonra sırasıyla Ti600, Ti500 gelmektedir. Ancak her üç modifiye elektrot için 0,5 mM Parasetamol içeren çözeltilerin fotoakım değerlerinde artış gözlenmemiştir. Hatta gerilim 0,0 V'tan 1,0 V'ta doğru artarken fotoakım değerinin düştüğü görülmektedir. Bu nedenle termal yükseltgemeye hazırlanan TiO<sub>2</sub> modifiye elektrotların parasetamolün fotoelektrokimyasal tayinlerinde kullanılması mümkün gözükmemektedir.

Ayrıca karanlıkta Ti700, Ti600 ve Ti500 ile karanlıkta elde edilen voltamogramlar incelendiğinde akım değerlerinde dikkate değer bir artış gözlenmemiştir.

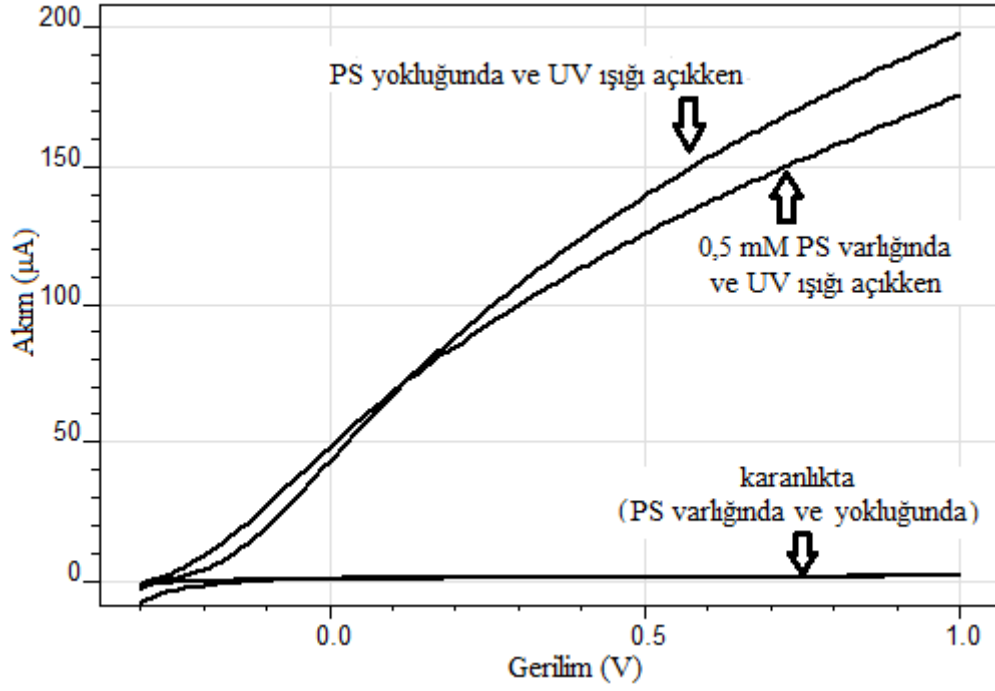


**Şekil 4.3** Ti500, Ti600 ve Ti700 kullanılarak 0,5 mM PS içeren ve içermeyen pH 7 FT çözeltisinde elektrokimyasal (karanlıkta) ve fotoelektrokimyasal (UV ışığında) olarak elde edilen doğrusal taramalı voltamogramlar.

#### 4.4 Dip-coating yöntemiyle üretilen TiO<sub>2</sub> modifiye elektrotların performansları

Termal yükseltgeme ile hazırlanan elektrotlar içinde en yüksek fotoakım değerleri 700°C’de hazırlanan elektrotlarda elde edilmişti. Bu nedenle dip-coating yönteminde de bu sıcaklık tercih edilmiştir. Bu yöntemle hazırlanan Ti/TiO<sub>2</sub>/700/1T elektroduna ait doğrusal taramalı voltamogramlar Şekil 4.4’de görülmektedir. Şekil 4.4 incelendiğinde gerilim arttıkça parasetamol için elde edilen fotoakım değerinde bir artış gözlenememiştir. Ayrıca bu elektrotlarla karanlıkta elde edilen voltamogramlar incelendiğinde akım değerlerinde iyileşme görülmemiştir.

Bu sonuçlar bize şunu göstermektedir: Hem termal yükseltgeme ile hem de dip-coating yöntemleri ile elde edilen TiO<sub>2</sub> modifiye elektrotlar parasetamol tayinlerinde etkili bir şekilde kullanılamamaktadır. Bu hem elektrokimyasal hem de fotoelektrokimyasal ölçümler için geçerlidir. Dolayısıyla üç farklı yöntem kullanılarak elde edilen modifiye elektrotlardan FTO/DeTiO<sub>2</sub>/4T ve FTO/MerTiO<sub>2</sub>/4T elektrotların fotoelektrokimyasal olarak parasetamol tayinlerinde kullanılabileceği belirlenmiştir. Bununla beraber FTO/DeTiO<sub>2</sub>/4T elektrodunun parasetamol için elde edilen fotoakım değerleri FTO/MerTiO<sub>2</sub>/4T kıyasla oldukça yüksektir. Bu nedenle çalışmanın bundan sonraki kısımları ve optimizasyonu FTO/DeTiO<sub>2</sub> elektrotları kullanılarak sürdürülecektir.

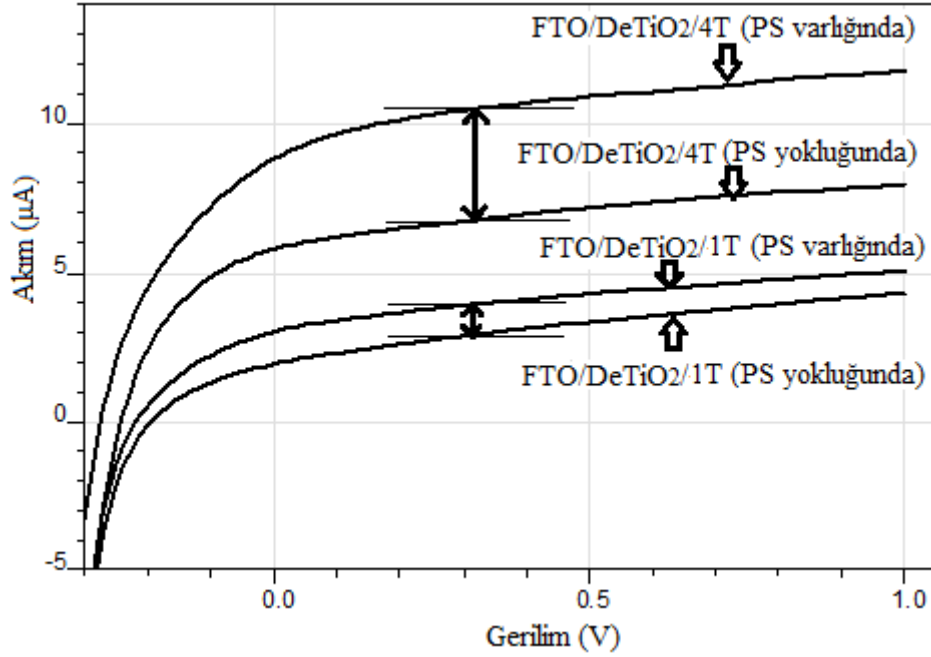


**Şekil 4.4** Ti/TiO<sub>2</sub>/700/1T kullanılarak 0,5 mM PS içeren ve içermeyen pH 7 FT çözeltisinde elektrokimyasal (karanlıkta) ve fotoelektrokimyasal (UV ışığında) olarak elde edilen doğrusal taramalı voltamogramlar.

#### 4.5 FTO/DeTiO<sub>2</sub> modifiye elektrotların fotoelektrokimyasal performansına TiO<sub>2</sub> miktarının etkisi

FTO yüzeyine modifiye edilen DegussaP25 (De) miktarının fotoakım cevabına etkisini belirlemek için FTO/DeTiO<sub>2</sub>/1T, FTO/DeTiO<sub>2</sub>/2T, FTO/DeTiO<sub>2</sub>/3T, FTO/DeTiO<sub>2</sub>/4T, FTO/DeTiO<sub>2</sub>/5T, FTO/DeTiO<sub>2</sub>/10T elektrotları hazırlanmıştır. Hazırlanan bu elektrotlar kullanılarak doğrusal taramalı voltametri ölçümleri yapılmıştır. Şekil 4.5’de FTO/DeTiO<sub>2</sub>/4T ve FTO/DeTiO<sub>2</sub>/1T kullanılarak elde edilen doğrusal taramalı voltamogramlar görülmektedir. Bütün elektrotlara ait voltamogramların birarada verilmesi şekli çok karışık hale getireceğinden bu ikisi verilmiştir. Şekilde parasetamol ilavesi ile fotoakım değerlerinin FTO/DeTiO<sub>2</sub>/4T ve FTO/DeTiO<sub>2</sub>/1T için ne kadar arttığı görülmektedir. Bu ölçümler sonucu en yüksek fotoakım değeri FTO/DeTiO<sub>2</sub>/4T elde edilmiştir. Modifiye TiO<sub>2</sub> miktarlarının daha fazla olduğu FTO/DeTiO<sub>2</sub>/5T ve

FTO/DeTiO<sub>2</sub>/10T elektrotları fotoakım değerlerini artırmamaktadır. Bu nedenle en iyi cevap veren elektrot FTO/DeTiO<sub>2</sub>/4T dir.



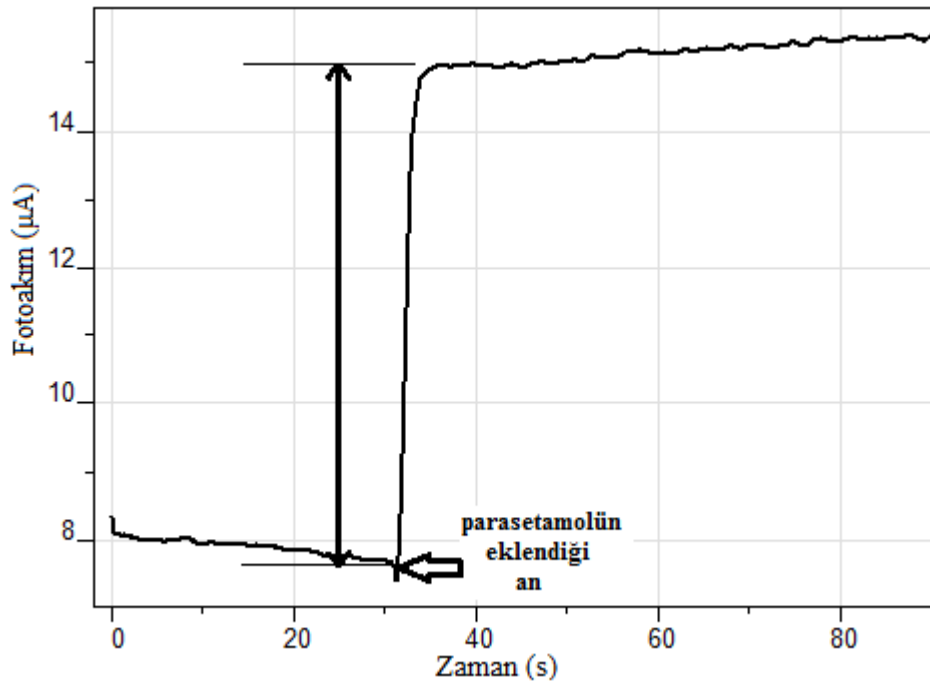
**Şekil 4.5** 0,5 mM PS varlığında ve yokluğunda FTO/DeTiO<sub>2</sub>/4T ve FTO/DeTiO<sub>2</sub>/1T ile UV ışığı altında pH 7 FT'de elde edilen DT voltamogramları (Tarama hızı: 10 mV/s).

#### 4.6 FTO/DeTiO<sub>2</sub>/4T elektrotların fotoelektrokimyasal performansına gerilimin etkisi

Şekil 4.5'te FTO/DeTiO<sub>2</sub>/4T elektrodu ile pH 7 fosfat tamponu (FT) ve 0,5mM PS içeren FT'de elde edilen voltamogramlardan uygun gerilim değerinin belirlenmesinde kullanılmıştır. Bunun için belli bir gerilim değerinde parasetamol varken elde edilen fotoakım değeri parasetamol yokken elde edilen fotoakım değerinden çıkarılmıştır. Bu işlem yapıldığında fotoakım değerlerinin 0,0V'tan 0,30 V'a kadar arttığı bu gerilimden sonra önemli bir artışın olmadığı belirlenmiştir. Bu nedenle optimum çalışma gerilimi 0,3V olarak belirlenmiştir. Ayrıca 0,0V, 0,10V, 0,20V, 0,30, 0,40V ve 0,50V sabit gerilim yapılan ölçümler neticesinde de aynı değer tespit edilmiştir.

#### 4.7 FTO/DeTiO<sub>2</sub>/4T elektrotların fotoelektrokimyasal performansına pH etkisi

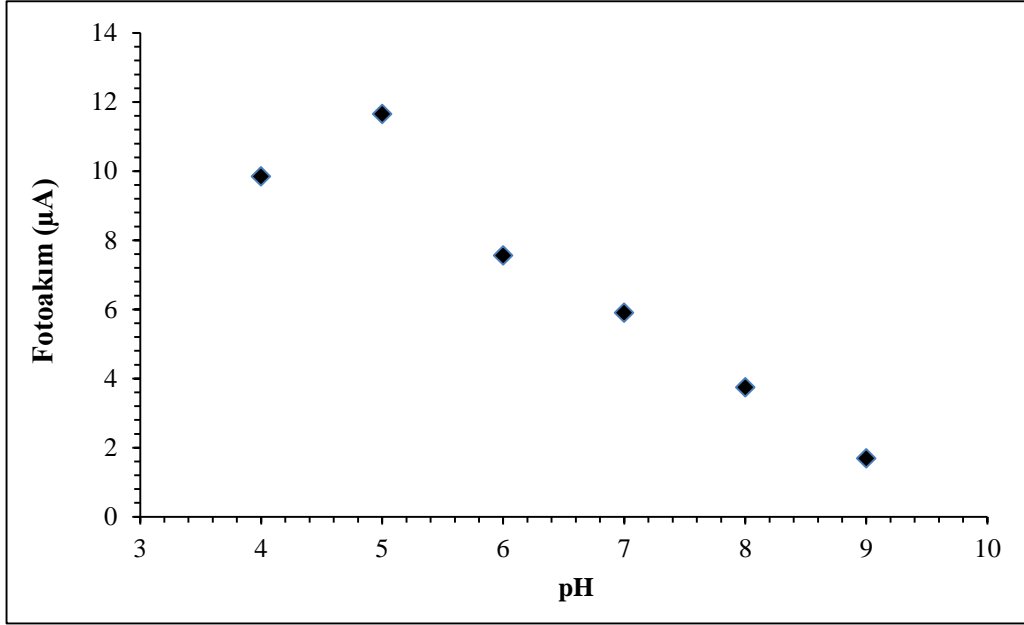
FTO/DeTiO<sub>2</sub>/4T elektrotları kullanılarak yapılan parasetamol tayinlerine pH etkisini belirlemek için 0,3V sabit gerilimde farklı pH değerlerindeki fosfat tamponlarında kronoamperometrik ölçümler yapılmıştır. Kronoamperometrik ölçümlerde öncelikle UV ışığı açılır ve analize başlanır. Karıştırılan çözeltilerde yapılan bu ölçümlerde 30.saniyeye kadar FTO/DeTiO<sub>2</sub>/4T elektrodun kendine ait fotoakım değeri ölçülmektedir. 30. Saniyede çözelti derişimi 0,5mM olacak şekilde stok parasetamol çözeltisinden ilave edilir. Parasetamolün yükseltgenmesi nedeniyle akımda ani bir artış meydana gelir. Sonra akım değeri parasetamol derişimine bağılı olarak sabit bir değerde kalır. Şekil 4.6'da pH 6 FT'de gerçekleştirilen kronoamperometrik ölçüm görülmektedir. Şekilde de belirtildiği gibi parasetamol ilave edilmeden önce ve ilave edildikten sonra elde edilen akım değerleri farkı tespit edilir.



Şekil 4.6 FTO/DeTiO<sub>2</sub>/4T kullanılarak UV ışığı altında pH 6 FT de yapılan ölçüm.

Herbir pH değerinde 0,5mM Parasetamol için elde edilen akım değerlerinin grafiği şekil 4.7'de görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi enyüksek fotoakım değeri pH 5 değerinde elde edilmiştir. Bu nedenle çalışılacak en uygun pH değerinin 5 olduğuna karar verilmiştir. Bu pH değerinde yapılacak ölçümlerle daha hassas tayinler yapmak

mümkündür.

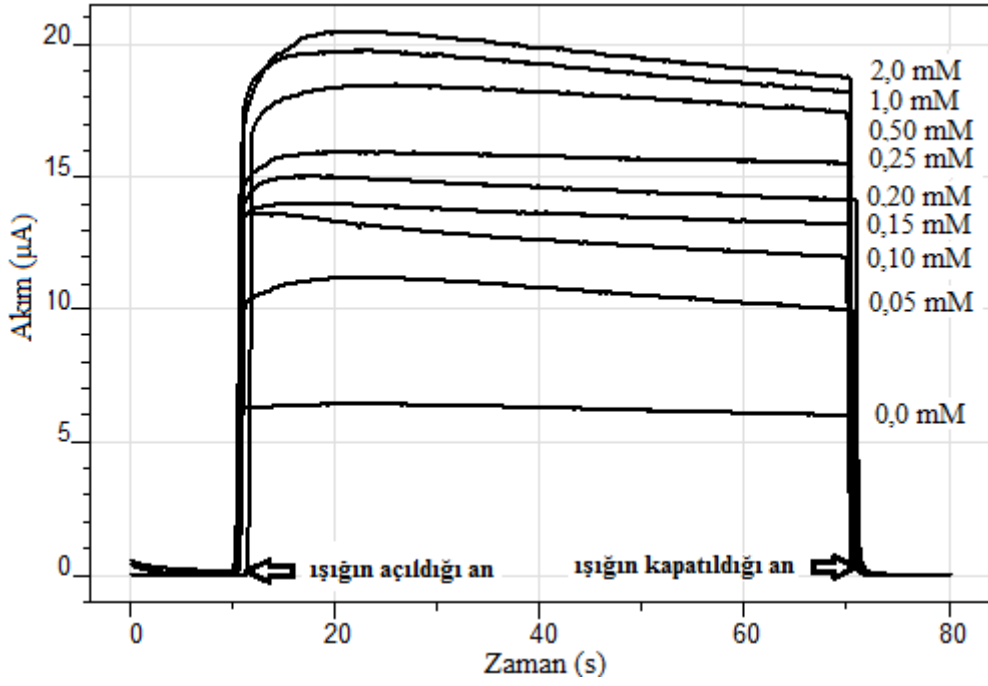


**Şekil 4.7** Farklı pH değerlerindeki FT’de FTO/DeTiO<sub>2</sub>/4T ile 0,5mM parasetamol için elde edilen fotoakım değerleri (Uygulanan gerilim 0,3V)

Bütün bu çalışmalar sonunda parasetamol tayinleri için en uygun elektrodun FTO/DeTiO<sub>2</sub>/4T, en uygun gerilimin 0,3V ve en uygun pH’nın 5 olduğu belirlenmiştir.

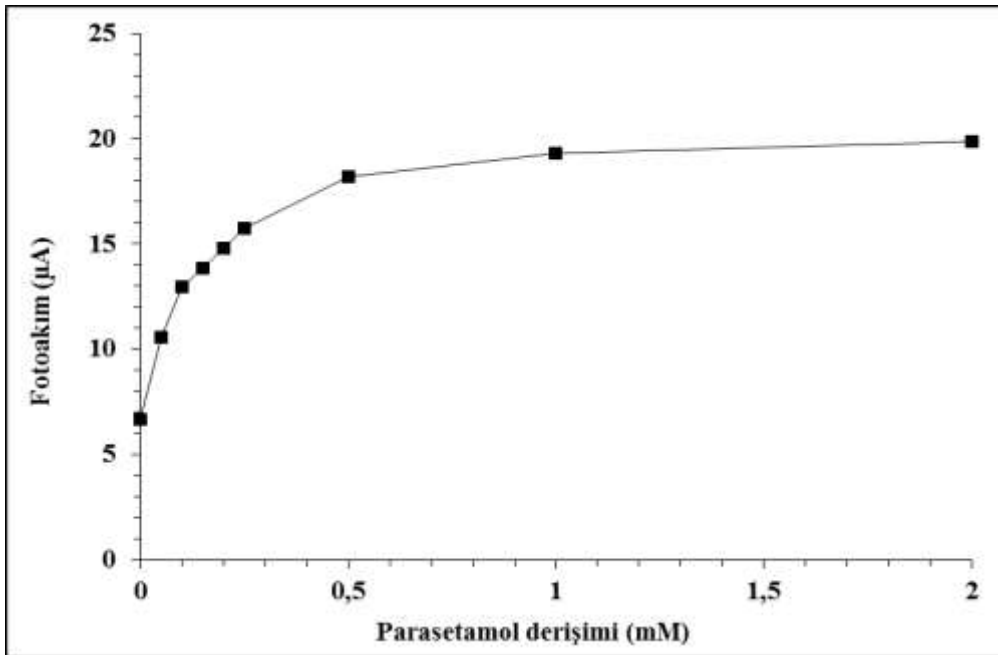
#### **4.8 FTO/DeTiO<sub>2</sub>/4T elektrotların fotoelektrokimyasal performansına parasetamol derişiminin etkisi**

FTO/DeTiO<sub>2</sub>/4T elektrodun parasetamole karşı fotoakım cevabının derişim nasıl değiştii Şekil 4.8’de görölmektedir. Bu analizlerde 0,30V sabit gerilimde gerçekleştirilmiştir. Öncelikle PS içermeyen pH5 FT’de fotoakım değeri tespit edilmiştir. Ardından çözeltiye farklı derişimlerdeki parasetamol içeren pH5 FT için fotoakım değerleri aynı şekilde belirlenmiştir. Şekil 4.8’de PS derişimi arttıkça fotoakım değerlerindeki arttığını görölmektedir.



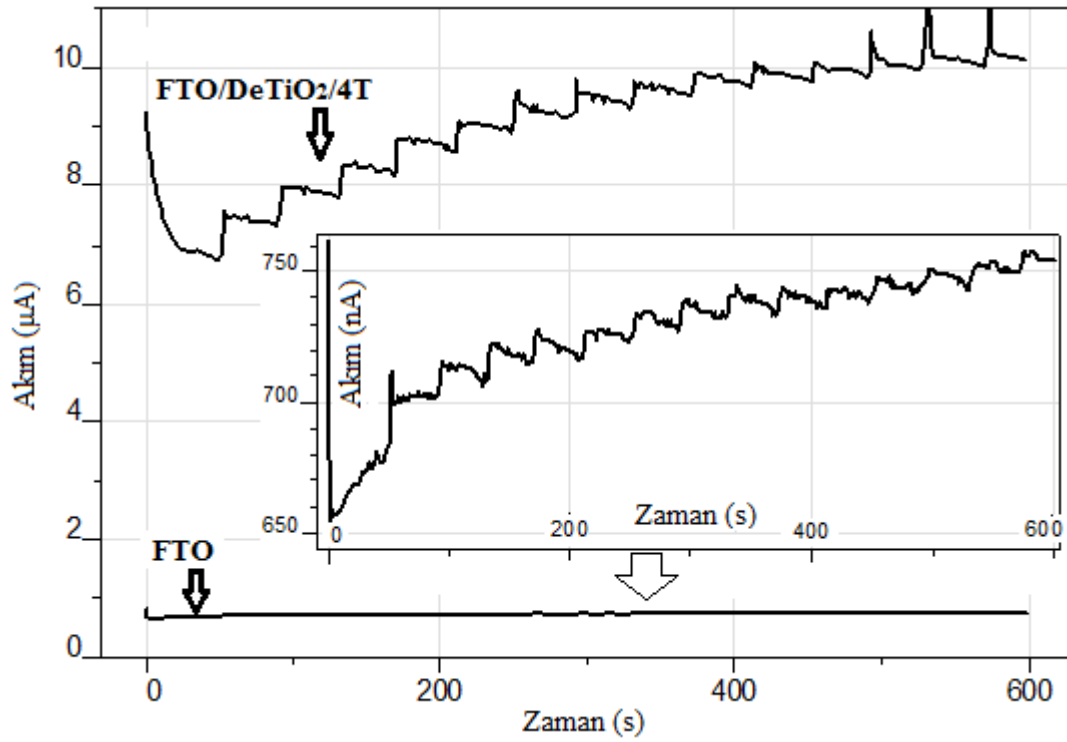
**Şekil 4.8** Farklı derişimdeki parasetamol çözeltileri için FTO/DeTiO<sub>2</sub>/4T elektrodu ile ölçülen akım değerleri (Uygulanan gerilim 0,3V)

Elde edilen fotoakım değerleri artan parasetamol derişimine karşı grafiğe geçirildiğinde düşük derişimlerde akım değerlerinin çok daha hızlı bir şekilde arttığı ve bir süre sonra akımın neredeyse sabitlendiği görülmektedir (Şekil 4.9).



**Şekil 4.9** Fotoakım ve parasetamol arasındaki ilişkinin grafiği

Daha düşük derişimlerde FTO/DeTiO<sub>2</sub>/4T elektrodunun performansını belirlemek için kronoamperometrik ölçümler yapılmıştır. Bu yöntem kullanıldığında her defasında yeni bir elektrot kullanılmasına gerek kalmamaktadır. Bu ölçümlerde öncelikle UV ışığı açık iken pH 5 fosfat tamponunda FTO/DeTiO<sub>2</sub>/4T elektrodunun kendine ait cevabı 50. saniyeye kadar ölçülmektedir. 50. saniyede stok parasetamol çözeltisinden ekleme yapılarak her 40 saniyede bir ekleme işlemine devam edilmiştir. Her bir ekleme ile parasetamol derişimi arttığı için elektrodun parasetamole verdiği fotoakım değerleri de artmaktadır (Şekil 4.10). Bu işlem FTO için de tekrar edilmiştir. Şekil 4.10'da FTO/DeTiO<sub>2</sub>/4T ve FTO için elde edilen kronoamperometrik ölçümler görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi yapılan modifikasyon sayesinde fotoakım değerlerinde çok ciddi artış sağlanmıştır.

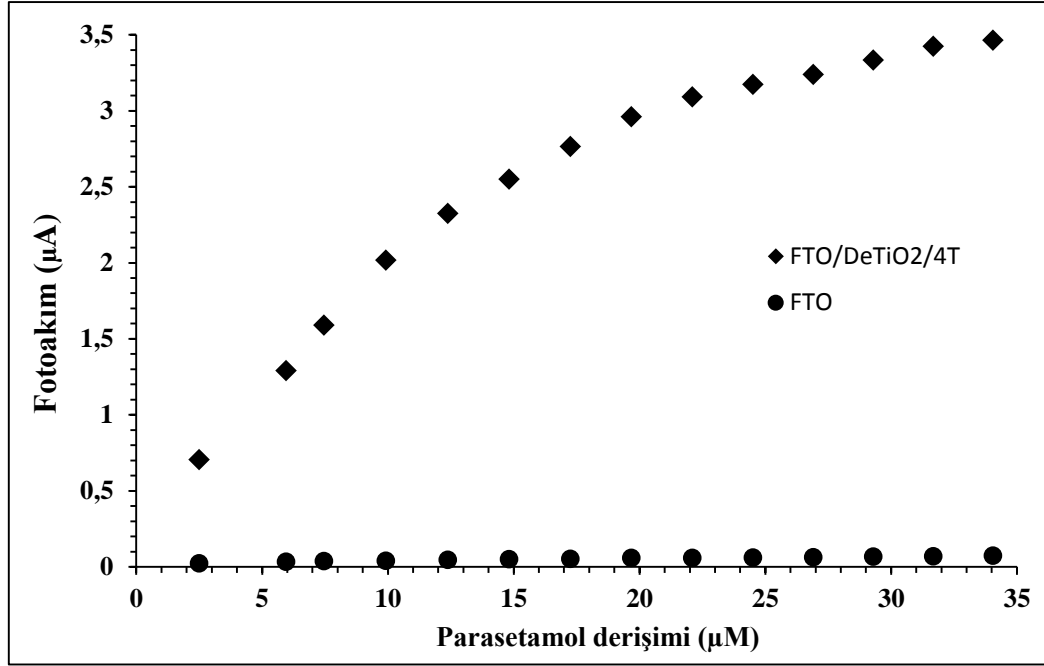


**Şekil 4.10** FTO/DeTiO<sub>2</sub>/4T ve FTO'un UV ışığında ard arda parasetamol ilaveleri ile elde edilen kronoamperomogramları (uygulanan gerilim: 0,30 V)

Şekil 4.10'da görülen kroamperometrik verilerden yararlanılarak parasetamol derişimi ve fotoakım arasındaki ilişki Şekil 4.11'de görülmektedir. Şekilden yapılan modifikasyonla parasetamol için elde edilen fotoakım değerinin büyük oranda arttığı ve



FTO/DeTiO<sub>2</sub>/4T elektrodun parasetamole karşı fotoakım cevabının 10 µM a kadar doğrusal olduğu görülmektedir.



Şekil 4.11 FTO/DeTiO<sub>2</sub>/4T ve FTO için parasetamol derişimi ve fotoakım arasındaki ilişki

## 5. SONUÇ VE TARTIŞMA

Üç farklı yöntem kullanılarak yüzeyi  $TiO_2$  ile modifiye edilmiş elektrotlar hazırlanmış ve parasetamol tayinlerinde elektrokimyasal ve fotoelektrokimyasal sensör olarak kullanımları araştırılmıştır. Bu modifikasyonlar içinde flor katkılı kalay oksit kaplı cam yüzeyine (FTO)  $TiO_2$  modifiye edilerek hazırlanan elektrotların (FTO/De $TiO_2$  ve FTO/Mer $TiO_2$ ) fotoelektrokimyasal sensör olarak kullanılabilmesi belirlenmiştir. FTO/De $TiO_2$  ve FTO/Mer $TiO_2$ /4T elektrotlar arasında FTO/De $TiO_2$  ile parasetamole karşı daha yüksek fotoakım değerleri elde edildiğinden en uygun koşulların belirlenmesinde bu elektrot kullanılmıştır. Bu modifikasyonda kullanılan  $TiO_2$  kaynaklarından Degussa P25'in %80 anataz ve %20 rutil kristal fazlarından Merck'in ise tamamen anataz kristal fazından oluştuğu ve parçacık boyutlarının da farklı olduğu bildirilmektedir (Augugliario *et al.* 2008). Bu farklılıkların performansları etkilediği düşünülmektedir.

Optimizasyon çalışmaları sonucu parasetamole karşı en iyi fotoakım değerlerinin FTO/De $TiO_2$ /4T ile 0,30 V ta ve pH 5 fosfat tamponun elde edildiği belirlenmiştir. Bu koşullarda FTO/De $TiO_2$ /4T elektrodun fotoakım değeri 10  $\mu$ M parasetamol derişimine kadar doğrusaldır. Bu sonuç elde ettiğimiz modifiye elektrotlarımızın oldukça düşük derişimlerdeki parasetamol tayinlerinde fotoelektrokimyasal sensör olarak kullanılabilmesini göstermektedir.

Fotoelektrokimyasal ölçümlerde sıklıkla kullanılan indiyum katkılı kalay oksit (ITO) ile karşılaştırıldığında FTO elektrot çok daha ucuzdur. Son yıllarda kullanımı yaygınlaşmaya başlayan FTO'nun uygun modifikasyonlarla fotoelektrokimyasal ölçümlerde kullanılabilmesi bu çalışma ile de gösterilmiştir.

Ayrıca çalışmada kullanılan  $TiO_2$  katalizörünü katalitik etkiye sahip başka maddeler ile birlikte kullanımı daha etkili modifiye elektrot üretilmesini sağlayabilir. Bu açıdan düşünüldüğünde yöntemin geliştirilme potansiyelinin yüksek olduğu görülmektedir.

## 6. KAYNAKLAR

- Atta, N.F., El-Kady, M.F. and Galal, A. (2009). Palladium nanoclusters-coated polyfuran as a novel sensor for catecholamine neurotransmitters and paracetamol. *Sensors and Actuators B*, **141**: 566-574.
- Augugliaro, V., Caronna, T., Loddo, V., Marc, G., Palmisano, G., Palmisano, L. and Yurdakal S. (2008). Oxidation of aromatic alcohols in irradiated aqueous suspensions of commercial and home-prepared rutile TiO<sub>2</sub>: A selectivity study. *Chemistry A European Journal*, **14**: 4640-4646.
- Baccaro, A.L.B. and Gutz, I.G.R. (2013). Novel photoelectrocatalytic approach aiming at the digestion of water samples, estimation of organic matter content and stripping analysis of metals in a special UV-LED irradiated cell with a TiO<sub>2</sub>-modified gold electrode. *Electrochemistry Communications*, **31**: 28–30.
- Boopathi, M., Won, M.S. and Shim, Y.B. (2004). A sensor for acetaminophen in a blood medium using a Cu(II)-conducting polymer complex modified electrode. *Analytica Chimica Acta*, **512**: 191-197.
- Collinson, M.M. , Wang, H., Makote, R. and Khramov, A. (2002). The effects of drying time and relative humidity on the stability of sol–gel derived silicate films in solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **519**: 65–71.
- Daniel, D. and Gutz, I.G.R. (2007). Microfluidic cell with a TiO<sub>2</sub>-modified gold electrode irradiated by an UV-LED for in situ photocatalytic decomposition of organic matter and its potentiality for voltammetric analysis of metal ions. *Electrochemistry Communications*, **9**: 522-528.
- Ding, C. F., Li, H., Li, X.L. and Zhang, S. S. (2010). A new strategy of photoelectrochemical analysis without an external light source based on isoluminol chemiluminescence probe. *Chemical Communications*, **46**: 7990-7992.
- Goodeve, C.F., and Kitchener, J. A. (1938). The mechanism of photosensitisation by solids. *Transaction of the Faraday Society*, **34**: 902-908.
- Eggins, B.R. (2002). *Chemical Sensors and Biosensors*, John Wiley & Sons, West Sussex, İngiltere., **5-9**.

- Fan, Y., Liu, J., Lu, H. and Zhang, Q. (2011). Electrochemical behavior and voltammetric determination of paracetamol on Nafion/TiO<sub>2</sub>-graphene modified glassy carbon electrode. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **85**: 289–292.
- Fanjul-Bolado, P., Lamas-Ardisana, P.J., Hernandez-Santos, D. and Costa-Garcia, A. (2009). Electrochemical study and flow injection analysis of paracetamol in pharmaceutical formulations based on screen-printed electrodes and carbon nanotubes. *Analytica Chimica Acta*, **638**: 133-138.
- Fujishima, A., Zhang, X. and Tryk, D.A. (2008). TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports*, **63**: 515-582.
- Goyal, R.N. and Singh, S.P. (2006). Voltammetric determination of paracetamol at C<sub>60</sub>-modified glassy carbon electrode. *Electrochimica Acta*, **51**: 3008-3012.
- Haddour, N., Chauvin, J., Gondran, C. and Cosnier, S. (2006). Photoelectrochemical immunosensor for label-free detection and quantification of anti-cholera toxin antibody. *Journal of the American Chemical Society*, **128**: 9693–9698.
- Hashimoto, K., Irie, H. and Fujishima, A. (2005). TiO<sub>2</sub> photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects. *Japanese Journal of Applied Physics*, **44**: 8269-8285.
- Ikeda, A., Nakasu, M., Ogasawara, S., Nakanishi, H., Nakamura, M. and Kikuchi, J. (2009). Photoelectrochemical Sensor with Porphyrin-Deposited Electrodes for Determination of Nucleotides in Water. *Organic Letters*, **11**: 1163–1166.
- Kachoosangi, R.T., Wildgoose, G.G. and Compton, R.G. (2008). Sensitive adsorptive stripping voltammetric determination of paracetamol at multiwalled carbon nanotube modified basal plane pyrolytic graphite electrode, *Analytica Chimica Acta*, **618**: 54-60.
- Kang, X., Wang, J., Wu, H., Liu, J., Aksay, I.A. and Lin, Y. (2010). A graphene-based electrochemical sensor for sensitive detection of paracetamol, *Talanta*, **81**: 754-759.
- Kılıç, E., Köseoğlu, F. ve Yılmaz, H. (1998). Enstrümantal Analiz İlkeleri, Bilim Yayıncılık, Ankara.

- Kumar, S.A., Tang, C.F. and Chen, S.M. (2008). Electroanalytical determination of acetaminophen using nano-TiO<sub>2</sub>/polymer coated electrode in the presence of dopamine, *Talanta*, **76**: 997-1005.
- Leznoff, C.C. and Lever, A.B.F. (eds), (1989). *Phthalocyanines: Properties and Applications*. VCH, New-York, A.B.D.
- Legrini, O., Oliveros, E. and Braun, A.M. (1993). Photochemical Processes for Water-Treatment. *Chemical Reviews*, **93**: 671-698.
- Li, M. and Jing, L. (2007). Electrochemical behavior of acetaminophen and its detection on the PANI-MWCNTs composite modified electrode. *Electrochimica Acta*, **52**: 3250-3257.
- Li, Q., Luo, G. and Feng, J. (2001). Direct electron transfer for heme proteins assembled on nanocrystalline TiO<sub>2</sub> film. *Electroanalysis*, **13**: 359-363.
- Lourencao, B.C., Medeiros, R.A., Rocha-Filho, R.C., Mazoa, L.H. and Fatibello-Filho, O. (2009). Simultaneous voltammetric determination of paracetamol and caffeine in pharmaceutical formulations using a boron-doped diamond electrode. *Talanta*, **78**: 748-752.
- Martindale, W. The Extra Pharmacopoeia, 29th ed. (1989). *The Pharmaceutical Press*, London, p: **32**.
- Nematollahia, D., Shayani-Jama, H., Alimoradib, M. and Niroomandb, S. (2009). Electrochemical oxidation of acetaminophen in aqueous solutions: Kinetic evaluation of hydrolysis, hydroxylation and dimerization processes. *Electrochimica Acta*, **54**: 7407-7415.
- Oni, J., Diab, N., Reiter, S. and Schuhmann, W. (2005). Metallophthalocyanine-modified glassy carbon electrodes: effects of film formation conditions on electrocatalytic activity towards the oxidation of nitric oxide. *Sens. Actuators B*, **105**: 208-213.
- Özcan, A. ve Sahin, Y. (2011). A novel approach for the determination of paracetamol based on the reduction of N-acetyl-p-benzoquinoneimine formed on the electrochemically treated pencil graphite electrode. *Analytica Chimica Acta*, **685**:

9-14.

- Parojcic, J., Karljikovic-Rajic, K., Ćuric, Z., Jovanovic, M. and Ibric, S. (2003). Development of the second-order derivative UV spectrophotometric method for direct determination of paracetamol in urine intended for biopharmaceutical characterisation of drug products, *Biopharmaceutics & Drug Disposition*, **24**: 309-14.
- Quan, X., Ruan, X.L. and Zhao, H.M. (2007). Photoelectrocatalytic degradation of pentachlorophenol in aqueous solution using a TiO<sub>2</sub> nanotube film electrode. *Environmental Pollution*, **147**: 409–414.
- Raouf, J.-B., Ojani, R. and Baghayeri, M. (2009). Simultaneous electrochemical determination of glutathione and tryptophan on a nano-TiO<sub>2</sub>/ferrocene carboxylic acid modified carbon paste electrode. *Sensors and Actuators B*, **143**: 261–269.
- Tang, J., Wang, Y., Li, J., Da, P., Genga, J. and Zheng, G. (2014). Sensitive enzymatic glucose detection by TiO<sub>2</sub> nanowire photoelectrochemical biosensors. *Journal of Materials Chemistry A*, **2**: 6153-6157.
- Tu, W., Dong, Y., Lei, J. and Ju, H. (2010). Low-Potential Photoelectrochemical Biosensing Using Porphyrin-Functionalized TiO<sub>2</sub> Nanoparticles. *Analytical Chemistry*, **82**: 8711–8716.
- Wang, G.-L., Xu, J.-J., Chen, H.-Y. and Fu, S.-Z. (2009a). Label-free photoelectrochemical immunoassay for alpha-fetoprotein detection based on TiO<sub>2</sub>/CdS hybrid. *Biosensors and Bioelectronics*, **25**: 791–796.
- Wang, G.-L., Yu, P.-P., Xu, J.-J., and Chen, H.-Y. (2009b). A Label-Free Photoelectrochemical Immunosensor Based on Water-Soluble CdS Quantum Dots. *Journal of Physical Chemistry C*, **113**: 11142–11148.
- Wang, S.F., Xie, F., and Hu, R.F. (2007). Carbon-coated nickel magnetic nanoparticles modified electrodes as a sensor for determination of acetaminophen. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **123**: 495-500.
- Yang, S.G., Liu, Y.Z., and Sun, C. (2006). Preparation of anatase TiO<sub>2</sub>/Ti nanotube-like electrodes and their high photoelectrocatalytic activity for the degradation of

PCP in aqueous solution. *Applied Catalysis A: General*, **301**: 284–291.

- Yesilada, A., Erdogan, H., ve Ertan, M. (1991). 2nd Derivative Spectrophotometric Determination of para-aminophenol in the Presence of Paracetamol. *Analytical Letters*, **24**: 129.
- Yılmaz, S. (2012). Uygulama örnekleriyle Elektro Analitik Kimya, Kriter Yayınları, 2. Baskı, İstanbul.
- Zhang, X. R., Zhao, Y. Q., Zhou, H. R. and Qu, B. (2011). A new strategy for photoelectrochemical DNA biosensor using chemiluminescence reaction as light source. *Biosensors and Bioelectronics*, **26**: 2737-2741.
- Zhang, X., Guo, Y., Liua, M. and Zhang, S. (2013). Photoelectrochemically active species and photoelectrochemical biosensors. *RSC Advances*, **3**: 2846–2857.
- Zhao, W. W., Wang, J., Xu, J. J. and Chen, H. Y. (2011). Energy transfer between CdS quantum dots and Au nanoparticles in photoelectrochemical detection. *Chemical Communications*, **47**: 10990-10992.
- Zhou, H., Gan, X., Wang, J., Zhu, X. L., and Li, G. X. (2005). Hemoglobin based hydrogen peroxide biosensor tuned by the photovoltaic effect of nano titanium dioxide. *Analytical Chemistry*, **77**: 6102–6104.

## İNTERNET KAYNAKLARI

1. <http://www.wikipedi.org/wiki/Parasetamol>

01.05.2014

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Esra EFE  
Doğum Yeri ve Tarihi : Afyonkarahisar-1988  
Yabancı Dili : İngilizce  
İletişim (Telefon/e-posta) : esraefe03@hotmail.com

### Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Şaphane Cumhuriyet Çok Programlı Lisesi (2002-2004)  
Afyon Cumhuriyet Lisesi (2004-2005)

Lisans : Süleyman Demirel Üniversitesi,  
Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya (2007-2011)

Yüksek Lisans : Afyonkarahisar Kocatepe Üniversitesi,  
Fen Bilimleri Enstitüsü/Afyonkarahisar (2011-2014)

Yayımları (SCI ve diğer) :

### Bildiriler

- 1) Özcan, L., Efe, E., Telek, A., Tek, B.S., Yurdakal, S. (2014). Vanilin ve *p*-Anisaldehitin TiO<sub>2</sub> Elektrotlar Kullanılarak Fotoelektrokatalitik Sentezi. III. Ulusal Uygulamalı Elektrokimya Lisansüstü Yaz Okulu ve Çalıştayı. Balıkesir Üniversitesi, Balıkesir, 3-7 Haziran, syf 16.
- 2) Özcan, L., Efe, E., Yurdakal, S., Alagöz, O. (2014). Termal Yükseltgeme ve Dip-Coating Yöntemleri İle Üretilen TiO<sub>2</sub> Elektrotların Fotoakım Performansları. III. Ulusal Uygulamalı Elektrokimya Lisansüstü Yaz Okulu ve Çalıştayı. Balıkesir Üniversitesi, Balıkesir, 3-7 Haziran, syf 17.