



**T. C.
NECMETTİN ERBAKAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DOPAMİN'İN ELEKTROKİMYASAL TAYİNİ İÇİN SENSÖR
ELEKTROT GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SELİMHAN SAĞIR

KİMYA ANABİLİM DALI

KONYA-2018

Her Hakkı saklıdır.

TEZ ONAYI

Danışman: Prof. Dr. Bedrettin Mercimek

Juri Üyeleri

İmza:

Prof. Dr. İbrahim Ender MÜLAZIMOĞLU

Prof. Dr. Bedrettin MERCİMEK

Doç. Dr. Mustafa TOPKAFA

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all materials and results that are not original to this work.

Selimhan SAĞIR

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Dopamin'in Elektrokimyasal Tayini için Sensör Elektrot Geliştirilmesi

Selimhan Sağır

Necmettin Erbakan Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Bedrettin Mercimek

Dopamin, literatürde sıklıkla karşılaşılan moleküllerdendir. Farklı kimyasal teknikler kullanılarak tayinleri yapılmaya çalışılmaktadır. Elektrokimyanın gelişimi ile bu maddelerin tayini için sensör elektrotlar geliştirilmeye çalışılmıştır. Bu çalışmalardan elde edilen veriler literatürde mevcuttur. Bu amaçla elektroaktif olduğu bilinen amin uçlu veya indirgenme yoluyla amine dönüştürülebilir moleküller sentezlenmiştir. Yüzey modifikasyonu ve karakterizasyonu, elektroanalitik kimyada, bir elektrotun sensör elektrot olarak kullanılabilirliğinin ortaya koyulması için son derece önemli iki parametredir. Yüksek lisans tez çalışması olarak yapılan bu çalışma ile yeni sentezlenmiş kimyasal türler öncelikle farklı tipteki elektrot yüzeylerine elektrokimyasal olarak modifiye edilmiş, farklı elektrokimyasal, spektroskopik ve mikroskopik teknikler kullanılarak yüzey karakterizasyonları yapılmış ve sonrasında da bu elektrotların farklı organik ve inorganik türlerin tayinleri için sensör elektrot olarak kullanılıp kullanılmayacağı yine elektrokimyasal tekniklerle ortaya konulmaya çalışılmıştır. Modifikasyon ve karakterizasyon verilerine dayanılarak yeni sentezlenmiş olan kimyasal türlerin elektrokimyasal davranışlarının ortaya çıkartılması da bu çalışmanın önemli bir kısmını oluşturmaktadır. Çalışmada, elektrokimyasal metotlar olarak dönüşümlü voltametri (CV) başta olmak üzere, elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), doğrusal taramalı voltametri (LSV), kare dalga voltametri (SWV) ve diferansiyel puls voltametri (DPV) kullanılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Kimyasal Sensör Elektrot, Elektrokimyasal Modifikasyon, Yüzey Karakterizasyonu, Eşzamanlı Tayin

ABSTRACT

M.Sc. THESIS

Development of Sensor Electrode for Electrochemical Determination of Dopamine

Selimhan SAĞIR

Necmettin Erbakan University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Bedrettin Mercimek

Dopamine is frequently encountered in the literature. Attempts are made to make determinations using different chemical techniques. With the development of electrochemistry, it has been tried to develop sensor electrodes for the identification of these substances. The data obtained from these studies are available in the literature. For this purpose, amine-terminated or amine-convertible molecules, which are known to be electroactive, will be synthesized. Surface modification and Characterization, in electroanalytical chemistry, is two parameters extremely important to put forward the availability as sensor electrodes of an electrode. In this study, which will be held in the master thesis, the newly synthesized chemical compounds will be primarily modified electrochemical different types of electrode surface, revealed by different electrochemical, spectroscopic and microscopic techniques using surface characterizations to be made and then again electrochemical techniques will be used as a sensor electrode for determination of different organic and inorganic compounds these electrodes It will be put. Based on the data modification and characterization eliciting electrochemical behavior of newly synthesized chemical compounds are an important part of this work. In this study, electrochemical methods of cyclic voltammetry (CV) and, mainly, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), linear sweep voltammetry (LSV), square wave voltammetry (SWV) and differential pulse voltammetry (DPV) will be used.

Keywords: Chemical Sensor Electrode, Electrochemical Modification, Surface Characterization, Simultaneously Determination

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans tez çalışmamda, her konuda desteğini esirgemeyen, ihtiyaç duyduğum her türlü imkanı sağlayan, yapıcı konuşmalarıyla her zaman cesaret ve ümit veren, danışanım, saygıdeğer Hocam, Necmettin Erbakan Üniversitesi, Ahmet Keleşoğlu Eğitim Fakültesi, Kimya Eğitimi Anabilim Dalı Öğretim Üyesi Prof. Dr. Bedrettin Mercimek'e tez çalışmam boyunca önerileri ve yardımları dolayısıyla sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yine Yüksek Lisans tez çalışmamda, değerli öngörülleri ve isabetli yorumlarıyla kendisinden çok şey öğrendiğim, her soruma cevap bulabildiğim, bilgisini hiçbir zaman esirgemeyen, çok değerli Hocam Necmettin Erbakan Üniversitesi, Ahmet Keleşoğlu Eğitim Fakültesi, Kimya Eğitimi Anabilim Dalı Öğretim Üyesi Prof. Dr. İbrahim Ender Mülazımoğlu'na rehberliğinden, sabrından ve bana da aşıladığı şevkinden dolayı sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Özellikle yapmış olduğu yönlendirmeler ile çalışmalarımın her zaman katkı sağlamış, azmini ve merakını örnek aldığım kıymetli hocam Doç. Dr. Ayşen Demir Mülazımoğlu'na en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam boyunca destekleri ve önerileri için Doç. Dr. Ecir Yılmaz hocama çok teşekkür ederim.

Selimhan SAĞIR
2018

İÇİNDEKİLER

Özet	iii
Abstract	iv
Önsöz ve Teşekkür	v
İçindekiler	vi
Simgeler Dizini	ix
Şekil ve Çizelgeler Dizini	xii
1. GİRİŞ	1
1.2. Elektrokimya	1
1.3. Elektrokimyasal Teknikler	1
1.3.1. Voltametri	2
1.3.1.1. Dönüşümlü voltametri (CV)	4
1.3.1.1.1. Tersinir reaksiyonlar	5
1.3.1.1.2. Tersinmez reaksiyonlar	9
1.3.1.1.3. Elektrot mekanizmasının CV ile incelenmesi	10
1.3.1.1.3.1. CE mekanizması	11
1.3.1.1.3.2. EC mekanizması	11
1.3.1.1.3.3. ECE mekanizması	11
1.3.1.2. Diferansiyel puls voltametri (DPV)	12
1.3.1.3. Kare dalga voltametri (SWV)	13
1.3.1.4. Sabit potansiyelli elektroliz (Bulk elektroliz, BE)	13
1.4. Voltametrik Cihazlar	14

1.4.1.	Voltametricde Kullanılan Destek Elektrolit ve Çözücüler	15
1.4.2.	Referans Elektrotlar	16
1.4.2.1.	Standart hidrojen elektrot (SHE)	16
1.4.2.2.	Kalomel referans elektrot	17
1.4.2.3.	Gümüş-gümüş klorür referans elektrot	17
1.4.2.4.	Ag/Ag ⁺ referans elektrot	17
1.4.3.	Çalışma Elektrotları	18
1.4.3.1.	Platin, altın ve diğer soy metal (Pd, Rh, Ir) elektrotlar	18
1.4.3.2.	Karbon pasta elektrot	19
1.4.3.3.	Camsı karbon elektrot	20
1.4.4.	Modifiye Elektrotlar	20
1.5.	Modifikasyon Metotları	21
1.5.1.	Alkol oksidasyonu modifikasyonu	22
1.5.2.	Amin oksidasyonu modifikasyonu	23
1.5.3.	Diazonyum tuzu indirgenmesi modifikasyonu	24
1.6.	Modifiye Yüzeylerin Karakterizasyonu	26
1.6.1.	Elektrokimyasal yöntemler	38
1.6.1.1.	Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) tekniği	29
1.6.2.	Spektroskopik yöntemler	29
1.6.3.	Mikroskopik yöntemler	30
2.	KAYNAK ARAŞTIRMASI	31
3.	MATERYAL VE METOT	37

3.1.	Kullanılan Teçhizat ve Kimyasallar	37
3.2.	Britton-Robinson (BR) Tampon Çözeltisinin Hazırlanması	39
3.3.	Çalışma Elektrotlarının Temizlenmesi ve Parlatılması	39
3.4.	Çalışmalarda Kullanılan Elektrotların Kalibrasyonu	40
3.5.	Yapılan Çalışmalar İçin Hazırlanan Çözeltiler ve Hazırlanma Şartları	41
4.	ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	42
4.1.	4-hidroksifenetil-4-(4-nitrofenil)piperazin-1-karbaditiyot (HPNPC) Molekülü'nün Sentezi	42
4.2.	HPNPC Molekülünün GC Elektrot Yüzeyine Modifikasyonu ve Karakterizasyonu	43
4.3.	HPNPC Molekülünün GC Elektrot Yüzeyinde Kararlılıklarının İncelenmesi	51
4.4.	Analitik Uygulamalar	61
5.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER	65
6.	KAYNAKLAR	66
	ÖZGEÇMİŞ	68

SİMGELER DİZİNİ

SHE	Standart hidrojen elektrot
DPV	Diferansiyel puls voltametrisi
SWV	Kare dalga voltametrisi
CV	Dönüşümlü voltametri
ASV	Anodik sıyırma voltametri
SWASV	Kare dalga anodik sıyırma voltametri
LSASV	Doğrusal tarama anodik sıyırma voltametri
BE	Bulk elektroliz
E_i	Başlangıç potansiyeli
E_f	Sınır potansiyeli
E_p^k	Katodik pik potansiyeli, V
E_p^a	Anodik pik potansiyeli, V
Ox	Yükseltgenen tür
e^-	Elektron
E	Uygulanan potansiyel, (V)
E_0	Standart potansiyel, (V)
R	İdeal gaz sabiti, (J/K mol)
T	Sıcaklık, (K)
F	Faraday sabiti, (C/eg)
I_p	Akım yoğunluğu, A/cm^2
D	Difüzyon katsayısı, cm^2/s
V	Tarama hızı, V/s
C_0	O_x 'un ana çözelti konsantrasyonu, mol/cm^3
R	Ultramikro elektrodun yarıçapı
I_p	Akım yoğunluğu, (A/cm ²)
E_p	Pik potansiyeli, (V)
$E_{p1/2}$	Yarı pik potansiyeli, (V)
i_{ss}	Ultramikro elektrotla elde edilen sınır akımı, (A)
mV	Milivolt
N	Aktarılan toplam elektron sayısı
α	Elektrot reaksiyonunun transfer katsayısı
K	Kimyasal basamağın denge sabiti

°C	Derece Santigrat
CE	Kimyasal-Elektrokimyasal Mekanizma
EC	Elektrokimyasal-Kimyasal Mekanizma
ECE	Elektrokimyasal-Kimyasal-Elektrokimyasal Mekanizma
i_1	İleri yöndeki pulsun sonunda ölçülen akım
i_2	Geri yöndeki pulsun sonunda ölçülen akım
T_p	Puls genişliği
f	Frekans
ES	Birbirini takip eden kare dalgalar arasındaki yükseklik farkı
ESW	Her bir dalganın alt ve üst noktaları arasındaki farkın yarısıdır
Q	Devreden geçen yük miktarı, (C)
I	Akım (amper)
t	Zaman (sn)
N	Elektrolizlenen maddenin mol sayısı, (mol)
EIS	Elektrokimyasal impedans spektroskopisi
CA	Kronoamperometri
CC	Kronokulometri
EQCM	Elektrokimyasal kuartz kristal mikrobalans
XPS / ESCA	X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi
SEM	Taramalı elektron mikroskopisi
IR	Kızıl ötesi spektroskopisi
AFM	Atomik kuvvet mikroskopisi
CRT Ekranı	Katot ışınları tüpü
Ψ	Yönlenme (Psi)
Δ	Eliptik derece (Delta)
R, R'	Aril veya alkil sübstütientleri
DAS	Diazonyum tuzu
HBF ₄	Tetrafloroborik asit
HOPG	Pirolitik grafit
HPNPC	(Z)-2-(2-(hidroksiimino)-2-(3-metil-3-fenilsiklobütil)etil)-3a,7a-dihidro-1H-isoindol-1,3(2H)-dion
GC	Camsı karbon
SPE	Ekran baskılı elektrot

SWCNT	Tek duvarlı karbon nanotüp
MWCNT	Çok duvarlı karbon nanotüp
NBu ₄ BF ₄	Tetrabütülamonyum tetrafloroborat
CH ₃ CN	Asetonitril
BR	Britton-Robinson tampon çözeltisi
NaOH	Sodyum hidroksit
KCl	Potasyum klorür
H ₃ BO ₃	Borik asit
H ₃ PO ₄	Fosforik asit
CH ₃ COOH	Asetik asit
K ₃ Fe(CN) ₆	Potasyum ferrisiyanür
K ₄ Fe(CN) ₆	Potasyum ferrosiyanür
HCF (II)	Hegzasiyanoferrat II
HCF (III)	Hegzasiyanoferrat III

ŞEKİL VE ÇİZELGELER DİZİNİ

Şekil 1.3.	Elektroanalitik teknikler için sınıflandırma örneği	3
Şekil 1.3.1.	Üç elektrotlu hücre düzeneği	4
Şekil 1.3.4.2	A)Analog cihazlarda diferansiyel puls voltametrisi için kullanılan uyarma sinyali B)Diferansiyel puls voltametrisine ait bir voltomogram	13
Şekil 1.3.4.3.	Kare dalga voltametrde puls tipi uyarma sinyalinin dalga şekli	14
Şekil 1.4.	Voltametri için potantiyostat	15
Şekil 1.4.3.	Çeşitli çalışma elektrotlarına ait çalışma potansiyeli aralıkları	19
Şekil 1.4.3.2	Tipik bir karbon pasta elektrot ve pasta karışımının elektroda doldurulması	20
Şekil 1.5.1	Alkol oksidasyonu modifikasyonu	23
Şekil 1.5.1.1.	Alkol oksidasyonu modifikasyonu voltomogramı	23
Şekil 1.5.2.	Amin oksidasyonu modifikasyonu	24
Şekil 1.5.2.1.	Amin oksidasyonu modifikasyonu voltomogramı	24
Şekil 1.5.3	Diazonyum tuzu indirgenmesi oksidasyonu modifikasyonu	25
Şekil 1.5.3.1.	Diazonyum tuzu indirgenmesi oksidasyonu modifikasyon voltomogramı	26
Şekil 1.6.1.	Ferrosen(susuz ortam)'de CV ile yüzey karakterizasyonu	27
Şekil 1.6.1.1.	HCF(sulu ortam)'de CV ile yüzey karakterizasyonu	28
Şekil 1.6.1.2.	EIS ile yüzey karakterizasyonu	29
Şekil 1.6.2.	Sem ile yüzey karakterizasyonu	30
Şekil 3.1.	Deneyde kullanılan cihazlar	31
Şekil 3.2.	Elektrokimyasal deneyler ve İmpedans deneylerinin gerçekleştirildiği sistem ve üç elektrotlu hücre düzeneği	32
Şekil 3.3.	Çıplak GC yüzeyi için testler. a) ferrosen testi, -200/+400 mV pot. arl. ve 100 mV s ⁻¹ tarama hızında, b) HCF (III) testi, +600/0.0 mV pot. arl. ve 100 mV s ⁻¹ tarama hızında	34

Şekil 4.1.	Çalışmada kullanılan HPNPC molekülünün sentez mekanizması	43
Şekil 4.2	HPNPC* molekülünün GC elektrot yüzeyine CV tekniği kullanılarak alınan modifikasyon voltamogramı	44
Şekil 4.3.	GC elektrot yüzeyinde modifiye HPNPC molekülünün CV tekniği kullanılarak alınan indirgenme voltamogramı	45
Şekil 4.4.	GC yüzeyine HPNPC modifikasyonu sonrası CV kullanılarak alınan ferrosen voltamogramının çıplak GC yüzeyi için alınan ferrosen* voltamogramı ile karşılaştırılmış görüntüsü	46
Şekil 4.5.	GC yüzeyine HPNPC modifikasyonu sonrası CV kullanılarak alınan HCF(III)* voltamogramının çıplak GC yüzeyi için alınan HCF(III) voltamogramı ile karşılaştırılmış görüntüsü	47
Şekil 4.6.	GC yüzeyine HPNPC modifikasyonu sonrası EIS kullanılarak alınan HCF(II/III)* Nyquist eğrisinin çıplak GC yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile karşılaştırılmış görüntüsü	48
Şekil 4.7.	Modifikasyon olayının difüzyon kontrollü olarak gerçekleşip gerçekleşmediğini anlamak için alınan farklı tarama hızlarındaki voltamogramların karşılaştırılmış görüntüleri	50
Şekil 4.8.	HPNPC molekülünün GC elektrot yüzeyine bağlanma mekanizması (EC mekanizması)	50
Şekil 4.9.	GC yüzeyine HPNPC modifikasyonu sonrası modifiye elektrotun 15, 30, 45 ve 60 dakika hava ortamında bekletilmesi sonrası alınan ferrosen voltamogramlarının çıplak GC yüzeyi için alınan ferrosen voltamogramı ile karşılaştırılmış görüntüleri	51
Şekil 4.10	GC yüzeyine HPNPC modifikasyonu sonrası modifiye elektrotun 15, 30, 45 ve 60 dakika su ortamında bekletilmesi sonrası alınan ferrosen voltamogramlarının çıplak GC yüzeyi için alınan ferrosen voltamogramı ile karşılaştırılmış görüntüleri	52

Şekil 4.11.	GC yüzeyine HPNPC modifikasyonu sonrası modifiye elektrotun 15, 30, 45 ve 60 dakika CH ₃ CN ortamında bekletilmesi sonrası alınan ferrosen voltamogramlarının çıplak GC yüzeyi için alınan ferrosen voltamogramı ile karşılaştırılmış görüntüleri	53
Şekil 4.12.	GC yüzeyine HPNPC modifikasyonu sonrası modifiye elektrotun 15, 30, 45 ve 60 dakika su ortamında sonikasyona tabi tutulması sonrasında alınan ferrosen voltamogramlarının çıplak GC yüzeyi için alınan ferrosen voltamogramı ile karşılaştırılmış görüntüleri	54
Şekil 4.13	GC yüzeyine HPNPC modifikasyonu sonrası modifiye elektrotun 15, 30, 45 ve 60 dakika CH ₃ CN ortamında sonikasyona tabi tutulması sonrasında alınan ferrosen voltamogramlarının çıplak GC yüzeyi için alınan ferrosen voltamogramı ile karşılaştırılmış görüntüleri	55
Şekil 4.14.	GC yüzeyine HPNPC modifikasyonu sonrası modifiye elektrotun 15, 30, 45, 60 ve 90 dakika hava ortamında bekletilmesi sonrası alınan Nyquist eğrilerinin çıplak GC yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile karşılaştırılmış görüntüleri	56
Şekil 4.15.	GC yüzeyine HPNPC modifikasyonu sonrası modifiye elektrotun 15, 30, 45, 60 ve 90 dakika su ortamında bekletilmesi sonrası alınan Nyquist eğrilerinin çıplak GC yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile karşılaştırılmış görüntüleri	57
Şekil 4.16.	GC yüzeyine HPNPC modifikasyonu sonrası modifiye elektrotun 15, 30, 45, 60 ve 90 dakika CH ₃ CN ortamında bekletilmesi sonrası alınan Nyquist eğrilerinin çıplak GC yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile karşılaştırılmış görüntüleri	58
Şekil 4.17.	GC yüzeyine HPNPC modifikasyonu sonrası modifiye elektrotun 15, 30, 45, 60 ve 90 dakika su ortamında sonikasyona tabi tutulması sonrası alınan Nyquist eğrilerinin çıplak GC yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile karşılaştırılmış görüntüleri	59
Şekil 4.18.	GC yüzeyine HPNPC modifikasyonu sonrası modifiye elektrotun 15, 30, 45, 60 ve 90 dakika CH ₃ CN ortamında sonikasyona tabi tutulması sonrası alınan Nyquist eğrilerinin çıplak GC yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile karşılaştırılmış görüntüleri	60
Şekil 4.19.	1 mM Dopamin çözeltisi kullanılarak -100 mV ile +500 mV potansiyel aralığında alınan DPV voltamogramı	61

Şekil 4.20. 1 mM Dopamin çözeltisi kullanılarak -100 mV ile +500 mV potansiyel aralığında alınan SWV voltamogramı. 61

Şekil 4.21. Farklı konsantrasyonlarda (1 mM ile 100 mM arasında) hazırlanan Dopamin çözeltisi kullanılarak -100 mV ile +500 mV potansiyel aralığında alınan DPV voltamogramı 63

Şekil 4.22. Farklı konsantrasyonlarda (1 mM ile 100 mM arasında) hazırlanan Dopamin çözeltileri kullanılarak -100 mV ile +500 mV potansiyel aralığında alınan SWV voltamogramı. 64



1. GİRİŞ

Bu tez çalışmasında, kullanılan yeni sentezlenen farklı moleküllerin (özellikle amin, hidroksil, nitro gibi fonksiyonel ve elektrokimyasal çalışmalar için oldukça önemli uçlar içeren) öncelikle elektrokimyasal davranışları ilk kez bu çalışma ile incelenmiştir. Geleneksel olarak kullanılan elektrokimyasal tekniklerin yanı sıra bazı yeni teknikler de bu çalışmada kullanılmıştır. Bu amaçla farklı tipte katı elektrot yüzeyleri (camsı karbon, karbon pasta, grafen ve türevleri, karbon nanotüpler) grubumuz tarafından sentezlenen moleküllerle modifiye edilmiştir. Elektrokimyasal, spektroskopik ve mikroskopik teknikler kullanılarak modifiye elektrotların yüzey karakterizasyonları yapılmış ve geliştirilen elektrotların dopamin tayinlerinde kullanılıp kullanılmayacağı incelenmiştir.

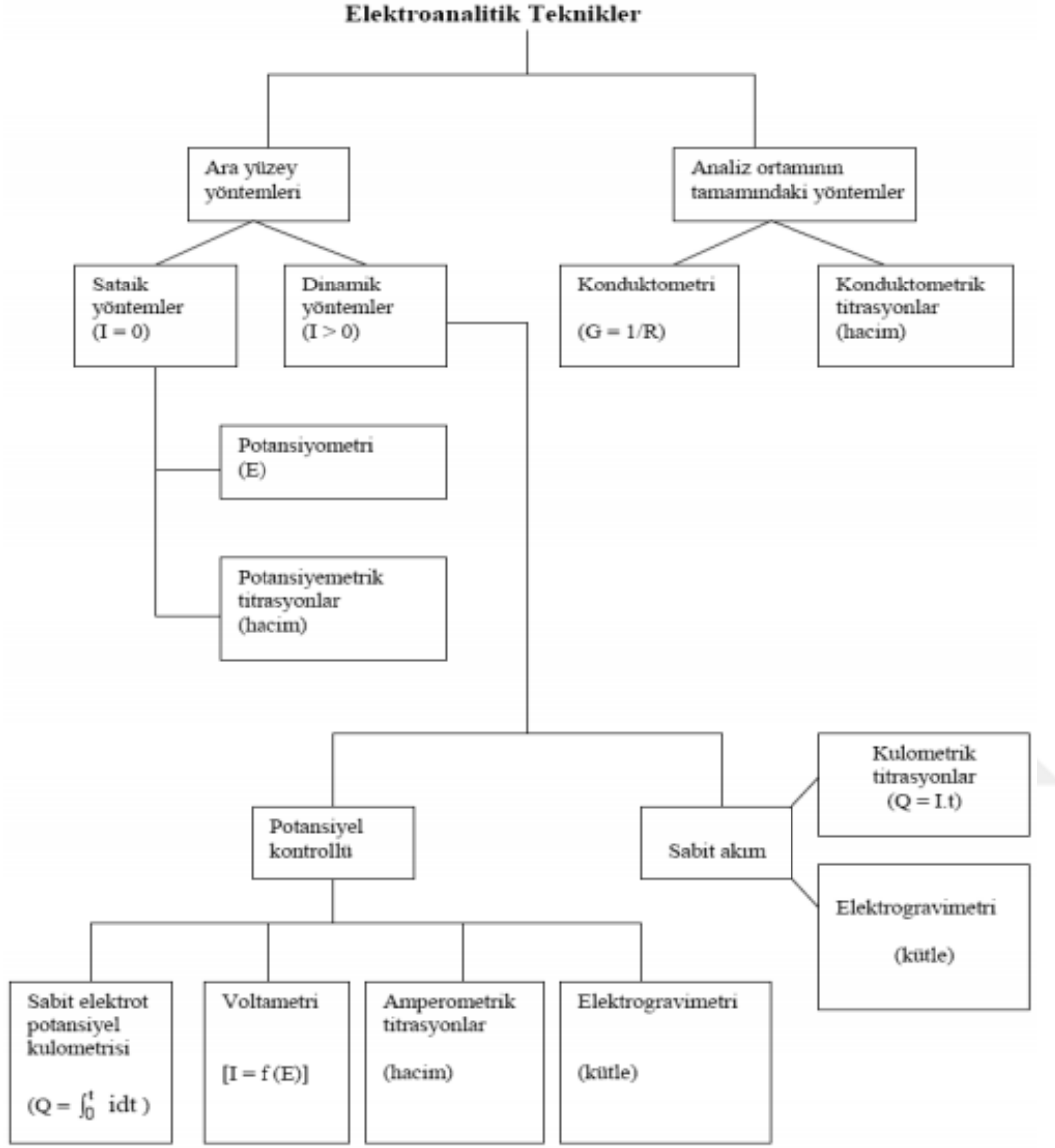
1.2.Elektrokimya

Elektriksel ve kimyasal etkilerin birbiri arasındaki ilişkileriyle ilgilenen bir kimya dalıdır. Elektrokimyanın büyük bir kısmı, bir elektrik akımının geçmesinin neden olduğu kimyasal değişikliklerin araştırılmasıyla ve kimyasal reaksiyonlar sonucu elektrik enerjisinin üretilmesiyle ilgilenir. Aslında, elektrokimya, çok sayıda farklı olayların, araçların ve teknolojilerin yer aldığı bir daldır.

1.3.Elektrokimyasal Teknikler: Hemen hemen bütün elektrokimyasal tekniklerde potansiyel, akım ve zaman parametreleri bulunur ve bu parametrelere tekniğin adında yer verilir. Mesela, voltametri, kronoamperometri, kronokulometri gibi adlandırmalarda sırasıyla potansiyel-akım, zaman-akım ve zaman-yük parametrelerinden teknik hakkında kabaca bilgi edinilebilir. Elektrokimyasal tekniklerde, elektrot-çözelti sistemine bir elektriksel etki yapılarak sistemin verdiği cevap ölçülür. Bu cevap sistemin özellikleri hakkında bilgi verir. Bir elektrokimyasal tekniğin adından, elektriksel etkinin ve sistemin verdiği cevabın türü tam olarak anlaşılmayabilir.

Elektroanalitik tekniklerin çok çeşitli sınıflandırma yolları vardır. En yaygın ve kabul görmüş olan sınıflandırma metodu Şekil 1.3 'de şema halinde verilmiştir. Şemada görüldüğü gibi elektroanalitik teknikler, genelde net akımın sıfır olduğu denge durumundaki statik metotlar ve denge durumundan uzakta net akımın gözlemlendiği dinamik metotlar olmak üzere ikiye ayrılır. Dinamik metotlar çoğunlukla ya potansiyel kontrollü veya akım kontrollüdür. Potansiyel veya akımın kontrol edildiği tekniklerde bu parametreler büyük genlikli veya

küçük genlikli olarak uygulanır. Büyük genlikli teknikler diğerlerine göre daha yaygın olarak kullanılır.



Şekil 1.3.: Elektroanalitik teknikler için bir sınıflandırma örneği

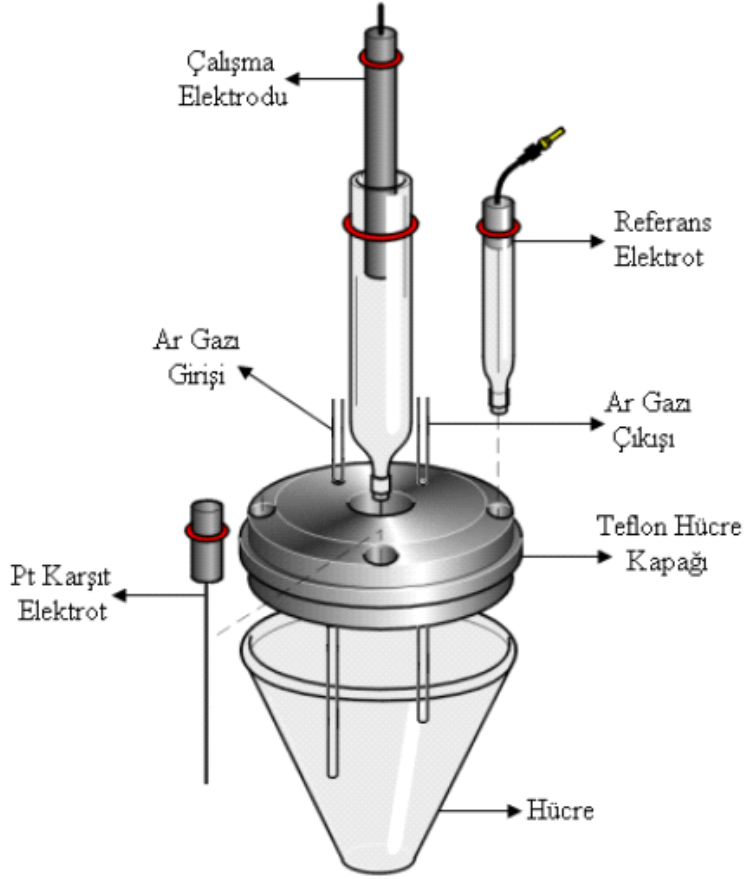
1.3.1. Voltametri

Dengedeki bir elektrokimyasal hücreye dışarıdan denge potansiyelinden farklı bir potansiyel uygulanırsa sistem yeniden dengeye ulaşmaya çalışır, böylece bir elektrot tepkimesi oluşur ve devreden bir akım geçer. Voltametri, uygulanan potansiyelle karşı akımın ölçülmesine dayanan elektro analitik bir tekniktir. Genellikle polarizasyonu artırmak için

yüzey alanı birkaç mm^2 olan mikro elektrotlar çalışma elektrotu olarak kullanılır. Çalışma elektrotu ile referans elektrot arasına zamanla değişen bir potansiyel uygulanarak hücrede çalışma elektrotu ile karşıt elektrot arasındaki akımın değişimi incelenir. Elde edilen potansiyel-akım grafiğine *voltamogram* denir.

Voltametri, çeşitli ortamlarda meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme tepkimelerinin incelenmesi, yüzeydeki adsorpsiyon olayının araştırılması, kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrot yüzeyinde cereyan eden elektron aktarım mekanizmalarının aydınlatılması ve elektroaktif maddelerin tayinleri için oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Voltametri, Çek kimyacı Jaroslav Heyrovsky tarafından 1920'lerin başında geliştirilen ve uygulanan polarografi tekniğine dayalı bir yöntemdir.

Şekil 1.3.1'de görülen üç elektrotlu hücre düzeneği, Elektroanalitik kimyada özellikle de voltametrik çalışmalarda yaygın olarak kullanılan bir sistemdir. Bu çalışma için sistem, küçük bir cam hücre, içerisine koyulan bir çözelti ve çözelti içerisine daldırılarak kullanılan çalışma elektrodu, referans elektrot ve karşıt elektrottan ibarettir. Sistemde, çözelti içerisine daldırılmış bir kapiler hortum yardımı ile çalışmadan önce çözelti içerisinden yaklaşık 10 dakika süre ile oksijeni bertaraf etmek için Ar (veya N_2) gazı geçirilmektedir.



Şekil 1.3.1: Üç elektrotlu hücre düzeneği

1.3.1.1. Dönüşümlü voltametri (CV)

Elektrokimyasal karakterizasyon yöntemi olarak kullanılan yöntemlerden biri de dönüşümlü voltametridir (CV). Bu yöntemin en büyük avantajı değerlendirilmesinin kolay olması, farklı redoks problemleriyle modifiye yüzeylerdeki farkın kolay ayırt edilebilmesidir. Dönüşümlü voltametri tekniğiyle, elektrot yüzeyinde elektrokimyasal olarak aktif olan türün davranışı yine elektrokimyasal olarak net bir şekilde incelenebilir. Bu teknikte, aktif tür barındıran bir elektrolit çözelti içindeki elektroda, zaman içinde doğrusal olarak artan bir gerilim uygulandığında ortaya çıkan akım ile gerilim arasındaki değişim cihaz vasıtasıyla bir voltamogram dönüştürülür. Bu voltamograma dönüşümlü voltamogram denir. Dönüşümlü voltamogram ile çeşitli değişkenleri (tarama hızı, derişim, sıcaklık vb.) değiştirilerek aktif türün davranışı hakkında bilgiler elde edilir.

Bu teknik kullanılarak, bir sistemde indirgenme ve yükseltgenmenin olup olmadığını, oluyorsa sistemin hangi potansiyellerde ve kaç adımda indirgenip yükselttiğini ve

indirgenme veya yükseltgenme ürünlerinin kararlı olup olmadığını anlamak mümkündür.(Mülazımoğlu, 2008).

Dönüşümlü voltametri tekniği daha çok nitel amaçlı kullanılmaktadır. Dönüşümlü voltametri tekniğinin elektrokimyasal reaksiyonlar hakkında nitel bilgi edinilmesinde en yaygın olarak kullanılan teknik olmasının nedeni, kimyasal reaksiyonlar ve adsorpsiyon olaylarıyla ilgili güvenilir bilgileri hızlı bir şekilde sağlamasıdır. Elektroanalitik çalışmalarda genellikle ilk olarak uygulanan deneysel basamaktır. Özellikle, elektroaktif türlerin redoks potansiyellerinin yerinin hızlı bir şekilde belirlenmesini ve ortamın redoks reaksiyonuna etkisinin değerlendirilmesini sağlar (Wang, 2000).

Dönüşümlü voltametrde üçgen dalga şeklinde bir potansiyel taraması kullanılır. Çalışma elektrotuna önce bir başlangıç potansiyelinden (E_i), bir sınır potansiyeline (E_f) kadar doğrusal olarak artan bir potansiyel taraması uygulanır. Sonra bu potansiyel taraması E_f potansiyelinden E_i potansiyeline geri çevrilir. Dönüşümlü voltametrde ileri yönde (negatif potansiyel yönünde) tarama yapılırken madde indirgendi ise bir katodik pik (E_{p_k}), geri yöndeki (pozitif potansiyel yönünde) potansiyel taramasında da bu indirgenmiş maddenin elektrotta tekrar yükseltgenmesinden dolayı bir anodik pik (E_{p_a}) gözlenebilir. Tersinir bir elektrot tepkimesi için anodik pik potansiyeli ile katodik pik potansiyeli arasında $(0,0592/n)$ V'luk bir potansiyel farkı olmalıdır.

$$\Delta E_p = E_{p_a} - E_{p_k} = 0.0592/n \quad (1.3)$$

Ürün kararlı ise ileri yönde yapılan taramada anodik pik akımı, katodik pik akımına eşittir. Yapılan taramada ürün kararlı değil ise anodik pik akımının değeri, katodik pik akımının değerine göre daha küçük olur ve ürünün çok hızlı olarak tüketildiği durumlarda anodik pik tamamen kaybolur.

Elektrot tepkimesinin tersinirliği azaldıkça katodik ve anodik pikler birbirinden daha uzak potansiyellerde ve daha yayvan olarak gözlenir. Bir başka deyişle ΔE_p değerleri elektrot tepkimesinin hız sabitinin bir ölçüsüdür.

1.3.4.1.1. Tersinir reaksiyonlar

Başlangıçta çözültide yalnız Ox maddesinin olduğu, tersinir bir indirgenme reaksiyonunda elektrot reaksiyonunun;



şeklinde olduğunu düşünelim. Burada adsorbsiyon gerçekleşmediği ve elektron aktarımı hariç hiçbir bir kimyasal reaksiyon olmadığını farz edelim. Burada iki durum söz konusudur. Birincisi, potansiyel tarama hızının çok hızlı, ikincisi ise çok yavaş olduğu durumlardır.

Potansiyel tarama hızı çok yavaş ise i-E grafiği belli bir potansiyelden sonra sınır akıma ulaşır. Sonrasında ise akım potansiyelden bağımsız hale gelir. Potansiyel tarama hızı artırılınca i-E grafiği pik şeklinde gözlenir pik yüksekliğinin artması için tarama hızının da artması gerekir.

Herhangi bir potansiyelde elektrot yüzeyinden belli uzaklıktaki reaktif konsantrasyonu sabit olduğu durumlarda kararlı hâl durumu söz konusudur. Ve durumda tarama hızı yavaş demektir. Diğer taraftan 'Nernst Difüzyon Tabakası' adı verilen, derişim farkının etkisiyle oluşan, elektrot yüzeyine çok yakın bir tabakada konsantrasyon gradienti doğrusaldır. Bu tabakada, tersinir bir reaksiyon için [Ox]/[Red] oranı Nernst eşitliği ile potansiyele bağlıdır. Potansiyel değeri negatifleştikçe reaktifin elektrot yüzeyindeki konsantrasyonu ([Ox]) azalır, yani konsantrasyon gradienti artar. Konsantrasyon gradientindeki bu artış sistemde oluşan akımın artmasına sebep olur. Aşağıda verilen eşitlikten durum kolayca anlaşılabilir.

$$E = E^0 - (RT/nF) \ln [Red] / [Ox] \quad (1.5)$$

Bu durum reaktifin elektrot yüzeyindeki konsantrasyonu sıfır oluncaya kadar devam eder. Bu potansiyelden sonra artık konsantrasyon gradienti değişmez ve buna bağlı olarak akım sabitleşir.

Tarama hızı yüksek olduğu durumlarda ise difüzyon hızı denge durumuna ulaşacak kadar yüksek değildir. Dolayısıyla konsantrasyon profili doğrusal olmaz ve bu durumda potansiyel ile [Ox]/[Red] ilişkisi Nernst eşitliği ile ifade edilemez. Böyle durumlarda akım Ox'un indirgebileceği potansiyele ulaşıldığı zaman başlar. Ox'un indirgenebileceği potansiyelde ise yüzey konsantrasyonu ile çözelti konsantrasyonu birbirine eşittir. Ox'nun indirgenmeye başladığı potansiyelde elektrot yüzeyi ile ana çözeltideki Ox konsantrasyonu arasında bir fark oluşacaktır. Oluşan bu farktan dolayı elektrot yüzeyi ile ana çözelti arasında konsantrasyon gradienti meydana gelecektir. Bu gradient etkisi ile elektroaktif madde elektrot yüzeyine doğru difüzlenecek ve bunun sonucunda akım oluşacaktır. Potansiyel değeri negatifleştikçe elektrot yüzeyindeki Ox konsantrasyonu çözeltideki değerine göre daha da azalacaktır. Bunun sonucunda da belli bir potansiyelde Ox'un elektrot yüzeyindeki konsantrasyonu sıfır olacaktır.

Hızlı taramada akımın daha fazla olmasının sebebi, herhangi bir potansiyeldeki yüzey konsantrasyon gradienti kararlı hâl gradientinden daha büyük olmasıdır.

Elektrot yüzeyindeki Ox konsantrasyonu sıfır olunca konsantrasyon gradienti azalacak ve akım da buna bağlı olarak azalacaktır. Bu etkilerin toplamında i-E grafiği pik şeklinde olacaktır. Pikin yüksekliği de tarama hızındaki artış ile artacaktır.

Potansiyel taraması geriye doğru yapıldığı zaman tarama hızlı ise elektrot yüzeyinde yeteri kadar Red bulunacağından E° değerinden itibaren daha pozitif potansiyellerde Red yükseltgenmeye başlayacaktır. Bu nedenle ters taramada da akım oluşacaktır. Ters tarama esnasında E° değerine kadar Ox indirgenmeye yani Red oluşmaya devam edecektir. Ters taramada potansiyel pozitifleştikçe Nernst eşitliğine göre Red yüzey konsantrasyonu azalacak ve yeteri kadar pozitif değerlerde sıfıra gidecektir. İleri taramadaki düşünce şekli ile geri taramada da bir pik elde edileceği kolayca anlaşılabilir. Ancak deney esnasında yüzeyde oluşan Red, çözeltiye doğru difüzleneceğinden ters pik akımı (anodik akım) katodik akımdan biraz daha düşük olacaktır.

CV'de pik akımının değeri (I_p) için sınır durumları ve tarama hızı göz önüne alınarak ve D_{Ox} = D_{Red} = D kabul edilerek Fick'in ikinci kanunundan matematiksel olarak aşağıdaki eşitlik türetilir.

$$I_p = 0.4463 nF (nF/RT)^{1/2} C_o^\infty D^{1/2} v^{1/2} \quad (1.6)$$

Bu eşitlik Randles-Sevcik eşitliği olarak bilinir. 25 °C de Randles-Sevcik eşitliği aşağıdaki şekle dönüşür.

$$I_p = -(2.69 \times 10^5) n^{3/2} C_o D^{1/2} v^{1/2} \quad (1.7)$$

Bu eşitliklerdeki terimlerin anlamları aşağıdaki şekildedir:

I_p : Akım yoğunluğu, A/cm²

D : Difüzyon katsayısı, cm²/s

v : Tarama hızı, V/s

C_o: O_x'un ana çözelti konsantrasyonu, mol/cm³

Bu bağlantılardan da anlaşıldığı gibi pik akımı elektroaktif maddenin konsantrasyonu ve tarama hızının kareköküyle doğru orantılıdır. Kullanılan elektrodun ultramikroelektrot olması durumunda bu eşitlik aşağıdaki gibidir.

$$i_{ss}=4 r nF C_0 D_0 \quad (1.8)$$

burada ultramikro elektrodun yarıçapı; r ile sembolize edilmiştir.

Bir reaksiyonun tersinir olup olmadığını anlayabilmek için CV verilerinden faydalanılabilir. Eğer $I_p-v^{1/2}$ grafiği doğrusal ise ve orijinden geçerse sistem tersinirdir. Ancak bir reaksiyonun tersinir olup olmadığını anlamada sadece bu yeterli değildir. Bunu anlayabilmek için diğer bazı özelliklerin de bulunması gerekir. Bu özelliklerin test edildiği değerler şunlardır.

1. $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pk} = 59/n \text{ mV}$
2. $|E_p - E_{p/2}| = 59/n \text{ mV}$
3. $|I_{pa} / I_{pk}| = 1$
4. $I_p \propto v^{1/2}$
5. E_p, v den bağımsızdır.
6. E_p 'den daha negatif (veya daha pozitif) potansiyellerde $I^2 \propto t$ 'dir.

Yukarıda belirtilen değerler bir veya birkaçının geçerli olması değil, kriterlerin hepsinin geçerli olması gerekir. Aksi halde sistem tersinir değildir. Böyle reaksiyonlar ya tersinmez ya da kabul edilenden daha kompleks bir mekanizmaya sahiptir. I_p ve E_p 'nin v ile ilişkisi yeteri kadar geniş bir tarama hızı aralığında test edilmelidir.

Fick kanunları olarak ifade edilen diferansiyel denklemlerin genişleyen küresel elektrot için çözülmesi ile ortalama akım için aşağıdaki Ilkovic eşitliği elde edilir.

$$i = 0.627 nFCD^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} \quad (1.9)$$

Bu eşitlikteki terimlerin açıklamaları aşağıdaki gibidir:

- i : damla ömrü sonundaki akım, A;
- n : aktarılan elektron sayısı, eq/mol;
- F : Faraday sabiti, C/eq;
- C : ana çözeltideki depolarizer konsantrasyonu, mol/cm³;
- D : difüzyon katsayısı, cm²/s;
- m : sıvının akış hızı, g/s;
- t : damla ömrü, s.

Bir polarografik deneyde cıva sütunun yüksekliği (h) sabit tutulursa cıvanın akış hızı (m) ve damla ömrü (t) de sabit kalır. Deney sabit sıcaklıkta yapılırsa difüzyon katsayısı da sabit olacağından Ilkoviç eşitliği aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$i_d = kC \quad (1.10)$$

Bu eşitlikte C, ana çözelti konsantrasyonu olduğu için polarografi, kantitatif analizlerde kullanılabilir. Yukarıda verilen Eşitlik 2.2, koordinat sisteminin sıfır noktasından geçen bir doğru denklemdir.

Polarografide difüzyon kontrollü sınır akımından başka kinetik ve adsorpsiyon kontrollü akımlara da rastlanır. Kinetik akım, elektroaktif maddenin bir kimyasal reaksiyon sonucu oluşması ile gözlenir. Elektroaktif maddenin konsantrasyonu kimyasal reaksiyonunun hızı ile kontrol edildiği için bu akıma kinetik akım adı verilir. Bazen de akım, elektrot yüzeyine elektroaktif maddenin, ürünün veya ortamda bulunan diğer maddelerin adsorpsiyonu ile kontrol edilir. Bu akıma da adsorpsiyon akımı adı verilir.

1.3.4.1.2. Tersinmez reaksiyonlar

Tersinir sistemlerde hangi potansiyel olursa olsun kütle aktarım hızı elektron aktarım hızından küçüktür ve elektrot yüzeyinde Nernst eşitliği geçerlidir.

Tersinmez sistemlerde elektron aktarım hızı yeteri kadar büyük olmadığından Nerst eşitliği geçerli değildir. Bu durumda CV voltamogramının şekli, tersinir durumdan farklıdır. Tersinmez durumlarda, potansiyel tarama hızı çok düşük ise kütle aktarım hızı elektron aktarım hızından daha düşüktür ve sistem tersinir gibi gözlenebilir. Tarama hızı arttıkça kütle aktarım hızı artar ve elektron aktarım hızı ile aynı seviyeye gelir. Tarama hızı arttıkça katodik ve anodik pik potansiyelleri birbirinden uzaklaşır.

Fick'in ikinci kanunu sınır değerlerinde çözülürse tersinmez sistemin 25 °C'de pik akımı için aşağıdaki eşitlik bulunur.

$$I_p = (2.99 \times 10^5) n(\alpha_c n_a)^{1/2} C_o D_o v^{1/2} \quad (1.11)$$

Burada n_a aktarılan toplam elektron sayısıdır. Buna hız tayin basamağında aktarılan elektron sayısı dahildir. Tersinir durumda olduğu gibi pik akımı konsantrasyon ve tarama hızının kare kökü ile doğru orantılıdır.

Ters tarama pikinin (anodik pik) gözlenmemesi tamamıyla tersinmez bir sistemin göstergesidir. Ama bunun tersi her zaman doğru değildir. Yani anodik pikin gözlenmeyişi mutlaka elektron aktarım basamağının tersinmez olduğunu göstermez. Örneğin, elektron basamağını takip eden çok hızlı bir kimyasal reaksiyonda meydana gelen ürün hızlı bir şekilde başka bir maddeye dönüşeceği için ters taramada yükseltgenme piki gözlenmeyebilir.

Tersinir durumda E_{pk} , tarama hızının bir fonksiyonu olmadığı halde tersinmez durumda, v ile aşağıdaki eşitliğe göre değişir.

$$E_{pk} = K - (2.3RT) / (2 \alpha_c n_a F) \log v \quad (1.12)$$

Bu eşitlikte, tersinmez bir elektron transfer reaksiyonunun katodik pik potansiyeli, tarama hızı arttıkça negatif bölgeye kayar ve bu kaymanın miktarı her 10 birimlik v artışına karşı 25°C 'de $30 / \alpha_c n_a$ mV dur.

Özetlenecek olursa tersinmez bir dalganın aşağıdaki kriterlerin tümüne uyması gerekir.

1. Anodik pik gözlenmez (Ters tarama piki gözlenmez)
2. $I_{pk} \propto v^{1/2}$
3. E_{pk} kayması 25°C 'de tarama hızındaki 10 birimlik artmada $30 / \alpha_c n_a$ mV dur.
4. Tarama hızı 10 kat artarsa $|E_p - E_{p/2}| = 48 / (\alpha_c n_a)$ mV'dur.

Bir reaksiyon aşağıdaki kriterleri sağlarsa yarı tersinirdir.

1. I_p , $v^{1/2}$ ile artar ancak doğrusal değildir.
2. $I_{pa} / I_{pk} = 1$ dir. (Eğer $\alpha_c = \alpha_a = 0.5$ ise)
3. $\Delta E_p > 59/n$ mV ve ΔE_p , v ile artar.
4. E_{pk} , v nin artması ile negatif değerlere kayar.

1.3.4.1.3. Elektrot mekanizmasının CV ile incelenmesi

Dönüşümlü voltametri ile elektron transferine eşlik eden kimyasal reaksiyonların varlığı ve bu reaksiyonların mekanizmalarının araştırmaları yapılır. En çok rastlanan mekanizmalar CE, EC ve ECE'dir. Burada E; elektrot üzerinde tek elektron transferini, C; elektron transferine eşlik eden kimyasal reaksiyonu belirtmektedir.

1.3.4.1.3.1. CE mekanizması

Bir elektrot reaksiyonunda önce elektrokimyasal açıdan aktif maddenin oluşması daha sonrada elektron aktarımının gerçekleşmesi 'CE mekanizması' olarak adlandırılır.

Böyle bir mekanizmada E basamağı tersinir ve C basamağının hızı yavaş ise CV de pik gözlenmez. Bunun yerine kararlı haldeki gibi DC polarogramına benzer bir voltamogram gözlenir. Burada gözlenen sınır akımından, kimyasal reaksiyonun hız sabitleri aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanır.

$$I_l = -nF C_y D^{1/2} K(k_f+k_b)^{1/2} \quad (1.13)$$

Bu eşitlikte K, kimyasal basamağın denge sabitidir. Kimyasal reaksiyonun hızının çok yüksek olması durumunda CV voltamogramı, normal difüzyon kontrollü durum ile aynıdır.

Bir elektrot reaksiyonu CE mekanizmasına göre yürüyorsa aşağıdaki kriterler geçerli olur.

1. Tarama hızı arttıkça $I_{pk} / v^{1/2}$ azalır.
2. I_{pa}/I_{pk} oranı v ile artar ve bu oran ≥ 1 dir.

1.3.4.1.3.2. EC mekanizması

Bir elektrot reaksiyonu ilk önce elektron aktarım basamağını (E) ve ardından bir kimyasal basamaktan oluşuyorsa EC mekanizması olarak adlandırılır.

Eğer elektrokimyasal basamak tamamen tersinmez ise kimyasal basamağın voltamogramda hiçbir etkisi bulunmayacağı için veriler kinetik açıdan incelenemez. Elektrokimyasal basamağın tersinir olduğu durumda kimyasal reaksiyon basamağının hız sabiti büyük ise yani hızlıysa anodik pik gözlenmez. Ancak kimyasal basamağın hızı küçük ise anodik pik gözlenir (Mülazımoğlu, 2008; İsbir, 2006).

1.3.4.1.3.3. ECE mekanizması

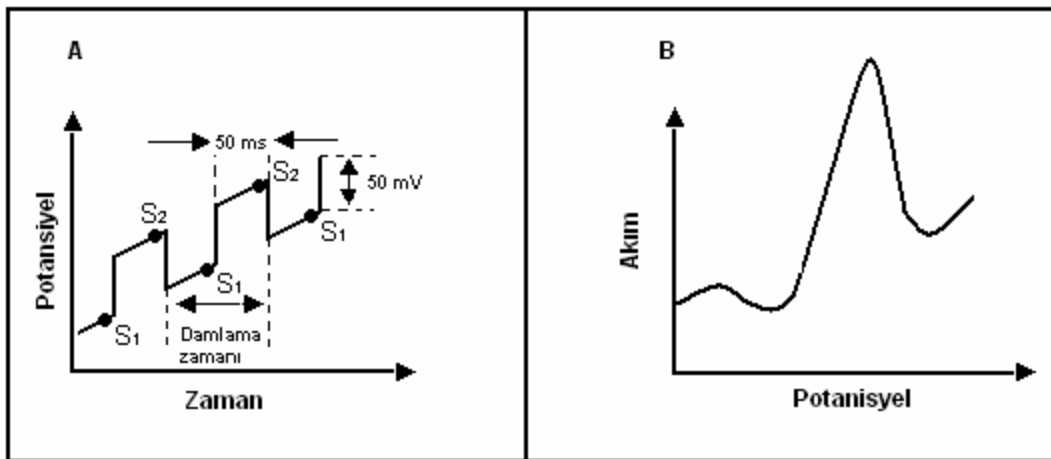
Bir elektrot reaksiyonunda elektron aktarım basamağını devamında homojen bir kimyasal reaksiyon ve bu homojen reaksiyonu takip eden de bir elektrokimyasal bir reaksiyon var ise, bu mekanizmaya ECE mekanizması denir. ECE mekanizması dönüşümlü voltametri tekniği kullanarak belirlenebilir (İsbir, 2007).

1.3.4.2. Diferansiyel puls voltametri (DPV)

Diferansiyel puls voltametri yöntemi civa damlası ile yapılan bir ölçümdür. Ancak bu yöntem bir civa damlası için en fazla iki kez kullanılabilir. Akımın ilk ölçümü puls uygulanmadan hemen önce diğeri ise damla düşmeden öncedir. Ölçülen bu iki akım arasındaki farkın zamanla değişimini gösteren grafiği yöntemden elde edilecek pik ortaya çıkarır. Pik, $E_{1/2}$ karşılık gelir ve pikin yüksekliği derişime bağlıdır. Diferansiyel puls voltametri için kullanılan uyarma sinyali ve diferansiyel puls voltametrisine ait voltamogram Şekil 1.3.4.2.'de verilmiştir.

Yöntemde pik akımı ile analit derişimi doğrusal olarak artar. Ayrıca pik akımı da doğrusal karmaşık bir şekilde olmak üzere pik puls genliği ile de artar. Genellikle uygulamalarda pik genişliğini ve çözünürlüğünü önemli ölçüde engellediği için 100 mV'tan daha büyük pulslar uygulanmaz (Özcan, 2014).

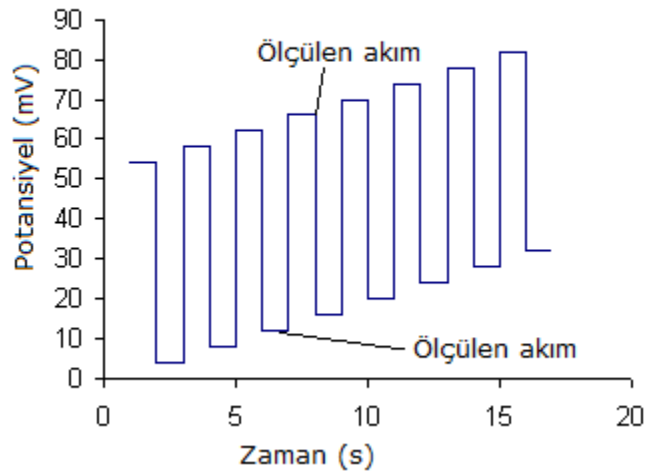
Bu yöntemde duyarlılık sınırı $10^{-7} - 10^{-8} M$ 'dır. Duyarlılığın yüksek olmasının iki sebebi vardır. Bunlardan birincisi faradayik akımın artması, ikincisi ise, faradayik olmayan yükleme akımının azalmasıdır. Potansiyel aniden arttırıldığında, elektrodu çevreleyen yüzey tabakasında (analit tabakasında) elektroaktif bir tür varsa, analit derişimini yeni potansiyel tarafından istenen seviyeye düşürecek bir akım artışı gözlenir. Fakat, bu potansiyel için gerekli olan denge derişimine erişilince, akım difüzyonu karşılayacak bir seviyeye düşer ki, buna "difüzyon kontrollü akım" denir (Turan, 2008; İsbir, 2007; Yalçın, 2007; Skoog ve ark., 1998).



Şekil 1.3.4.2. A) Analog cihazlarda diferansiyel puls voltametri için kullanılan uyarma sinyali
B) Diferansiyel puls voltametrisine ait bir voltamogram

1.3.4.3. Kare dalga voltametri (SWV)

Voltametik yöntemler içerisinde en hızlı ve duyarlı tekniklerden birisidir. Ölçüm hızı bir saniyeden daha kısa sürebilir. Ölçüm aralığı 10^{-14} - 10^{-15} M derişimlerine inebilmektedir. Elde edilen voltamogram birbirine simetrik ve doğrusal olarak artan kare dalgalarından oluşmuş yani merdiven görünümündedir. Kare dalga voltametriye uygulanan uyarma sinyalleri Şekil 1.3.4.3’de görülmektedir. Tersinir bir reaksiyonda kare dalganın anodik ve katodik bölgesindeki iki noktaya ait akım değerlerinin farkları akımı verir. Akımlardan biri negatif olduğu için akımların toplamı fark değeridir. Yöntem elektrot yüzeyinde eser miktarda madde biriktiği durumlarda tercih edilir. (Özcan, 2014). Bu iki akım arasındaki fark ise uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak grafiğe geçirildiğinde kare dalga voltogramı elde edilir.



Şekil 1.3.4.3. Kare dalga voltametriye uygulanan uyarma sinyalinin dalga şekli

Kare dalga voltametri ile diferansiyel puls voltametri karşılaştırılırsa, kare dalga akımlarının benzer diferansiyel puls sonuçlarından, tersinir ve tersinmez sistemler için sırasıyla 4 ve 3.3 kat daha yüksek olduğu söylenebilir (Kılıç, 2015; Turan, 2008; Yalçın, 2007; Özdemir, 2006).

1.3.4.4. Sabit potansiyelli elektroliz (Bulk elektroliz, BE)

Sabit Potansiyelli elektroliz, gerçekleşen bir reaksiyonda elektrot yüzeyinden aktarılan elektron sayısını doğrudan tespit edebileceğimiz önemli bir elektroanalitik tekniktir.

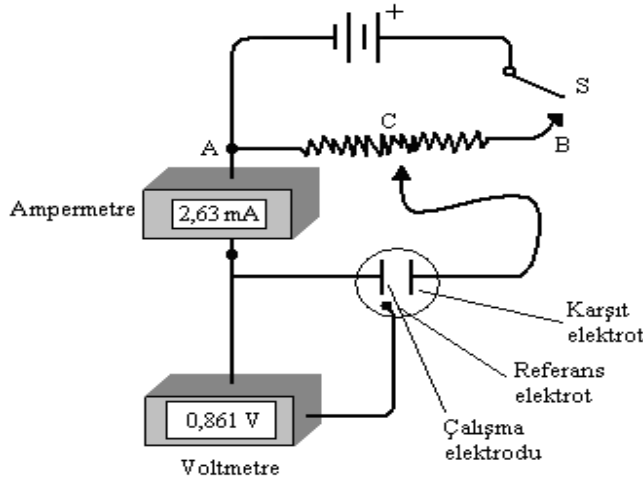
Bu teknikte önce analitin yükseltgendiği veya indirgendiği potansiyel sınırları diğer elektroanalitik tekniklerle (CV, SCP, NPP, NPV, DPP, DPV, SWV) belirlenir. Bu potansiyel sabit değerde tutularak belirli bir zaman süresince elektroliz yapılır. Potansiyel sabit tutularak ölçüm yapıldığı için de bu tekniğe Sabit Potansiyelli (potansiyel kontrollü) elektroliz ya da Bulk Elektroliz denir.

Bu yöntem diğer yöntemlerin aksine, çalışma elektrotunun yüzey alanının oldukça büyük olduğu bir yöntemdir. Çalışma süresi bir saat veya daha fazla zaman alabilir. Çalışma süresi sonunda elektroaktif türün derişimi, başlangıç derişiminin % 1'ine ulaştığı anda elektrolizin tamamlandığı kabul edilir.

Bulk elektroliz ile çalışacağımız maddenin belli bir süre içerisinde elektrolizi yapılır ve maddenin indirgenme yüzdesi belirlenebilir (Kılıç, 2015; Yılmaz, 2012; Turan, 2008; İsbir, 2007).

1.4. Voltametrik Cihazlar

Şekil 1.4'de doğrusal taramalı voltametrik ölçümleri yapmak için kullanılan hücre verilmiştir. Hücre, üç elektrotun destek ve analit elektrolit adı verilen aşırısını içeren bir çözeltiye daldırılmış haldedir. Bu elektrotlar; çalışma elektrotu, referans elektrot ve karşıt elektrottur.



Şekil 1.4. Voltametri için potantiyostat

Çalışma elektrotu yüzeyinde analitin redoks tepkimesinin görüldüğü elektottur. Çalışma elektrotu teflon ya da Kel-F gibi içine, bir bağlantı teli yerleştirilmiş olan inert bir malzemedir yapılmış olan küçük, düz iletken disklerdir. Bu çalışma elektrotunun potansiyeli

zamanla doğrusal olarak değişmektedir ve bu elektrotun polarizasyonunu artırmak için boyutları ufak tutulur. İkinci elektrot, referans elektrottur. Daldırıldığı çözeltinin bileşiminden etkilenmeyen elektrokimyasal uygulamalar sırasında potansiyeli dış ortamdan tarafından değişmeyen, deney süresince sabit kalan elektrottur. Üçüncü elektrot ise, ya helezon şeklinde sarılmış bir Pt tel ya da bir civa havuzu şeklinde olan ve elektriğin kaynaktan çözelti içinden mikro elektrota aktarılmasını sağlayan karşıt (yardımcı) elektrottur. Potansiyel, çalışma ve referans elektrotları arasında uygulanır ve karşıt elektrotun varlığı ile sabit kalmaktadır. Akım çalışma elektrotundan karşıt elektroda doğru akmaktadır. Destek Elektrolit, polarografik bir hücrede, analitin elektrot yüzeyine göç etme hızının uygulanan potansiyelden büyük ölçüde bağımsız olmasını sağlamak için çözeltiliye ilave edilen tuzdur ve en yaygın olarak kullanılanları alkali metal tuzlarıdır.

1.4.1. Voltametriye Kullanılan Destek Elektrolit ve Çözücüler

Elektroaktif maddenin elektroda taşınması difüzyonun yanında iyonik göç ile de sağlanır. Polarografide iyonik göç istenmeyen bir olaydır ve en aza indirilmesi gerekir. Elektroaktif maddenin iyonik göçünü engellemek için analiz ortamına eklenen çözeltilere destek elektrolit denir. Destek elektrolitten ortama fazlaca eklenmelidir. Destek elektrolit konsantrasyonu reaktantın konsantrasyonundan oldukça fazla olduğunda elektrot ile yüklü tanecikler arasındaki itme ve çekmenin sebep olduğu iyonik göç ihmal edilebilir düzeye iner ve polarizasyon istenildiği gibi difüzyon kontrollü olur.

Elektrokimyasal deneylerde deneye başlamadan önce çözücü ve destek elektrolitin belirlenmesi gerekmektedir. Seçilecek olan çözücünün, elektriksel iletkenlik, elektrokimyasal inertlik, çözme gücü, kimyasal inertlik, dielektrik sabiti, viskozite, kolay bulunabilirliği, ucuzluğu ve kolay saflaştırılabilir olması özelliklerinin bilinmesi gereklidir. Elektrokimyasal çalışmalarda en çok kullanılan organik çözücülere örnek dimetilformamid (DMF), dimetilsülfoksit (DMSO), asetonitril (CH_3CN) tetrabutylamonyum tetrafloroborat (NBu_4BF_4) ve tetrabutylamonyum tetrafloroperklorat (NBu_4BF_4)'dir. İnorganik maddeler için ise su ve alkoller daha uygundur (Mülazımoğlu, 2008).

1.4.2. Referans Elektrotlar

Elektrokimyasal analizler sırasında potansiyeli dış ortamdan etkilenmeyen ve analiz süresince sabit kalan elektrotlardır. Yani çalışılan çözeltide bulunan analitin veya diğer iyonların konsantrasyonundan etkilenmezler. Başka bir ifadeyle potansiyeli ortamda cereyan eden reaksiyona bağlı değildir. Bu elektrotlara ‘standart elektrotlar’ da denir. Referans elektrotlar çalışılan maddelere karşı da inert özellik gösterirler. Kolay hazırlanabilir olması, tersinir olması ve Nernst eşitliğine uyuyor olması, potansiyelinin zamanla değişmeden sabit kalması, çok küçük akımlara maruz bırakıldıklarında eski orijinal potansiyellerine geri dönebilmesi, sıcaklık değişimlerine karşı çok olmayan ufak değişimler göstermesi, ideal bir referans elektrotta aranan özellikler arasındadır.

Referans elektrotlarla çalışılırken dikkat etmek gereken bir konu vardır. Bu da; elektrotlarda bulunan gümüş ve civa (I) iyonu çok sayıda madde ile reaksiyona girer ve sonrasında elektrotların üzerindeki temas noktaları tıkanabilir. Referans elektrotların çalışılan çözeltilerin üzerinde tutulmasıyla bu durum önlenir. Böylece çalışılan numune çözeltisinin elektroda girmesi önlenmiş olur.

Referans elektrotlar, sabit bir potansiyele sahiptir ve karşılaştırma için kullanılırlar. Sulu ortam çalışmalarında Ag/AgCl, Hg/HgCl referans elektrotları kullanılırken susuz ortamlar için Ag/Ag⁺ referans elektrotu kullanılır.

1.4.2.1. Standart Hidrojen Elektrot (SHE)

Standart hidrojen elektrot; 1 atm basınçtaki hidrojen gazı ile doyurulmuş, 1M hidrojen iyonu içeren çözeltiliye bir platin tel batırmak suretiyle elde edilir. Bu elektrodun potansiyeli sıfır kabul edilmiştir.

Elektrokimyada ilk olarak standart hidrojen elektrot kullanılmıştır. Özellikle hücre potansiyeli ve pH ölçümlerinde kullanılır. Ölçümlerde diğer referans elektrotlar SHE ye göre ayarlanır ve yanına SHE ye göre işareti konur. Yaygın olarak kullanılan bir referans elektrottur ancak bazı dezavantajları da vardır. Saf hidrojen gazı temin etmek ve aktifliği bir olan HCl çözeltisini hazırlamak güç olduğundan pratik çalışmalarda diğer referans elektrotlar öncelikle tercih edilmektedir.

1.4.2.2. Kalomel Referans Elektrot

Doygun kalomel elektrotun hazırlanması kolaydır ve bu nedenle çalışmalarda yaygın olarak kullanılmaktadır.

Elektrotta;



reaksiyonu gerçekleşmektedir. Bu reaksiyonun potansiyeli ortamdaki çözünmeyen tuzun iyonunun (Cl^- iyonu) konsantrasyonuna bağlıdır.

Doygun kalomel referans elektrotun kullanımı tüm sistemler için elverişli değildir. Büyük sıcaklık katsayısına sahip olması en büyük dezavantajıdır.

Doygun kalomel referans elektrotun elektrot potansiyeli 25°C de standart hidrojen elektroda göre $+0.244\text{ V}$ 'tur. Kalomel elektrotlar 80°C 'nin üstünde kullanılmazlar.

Doygun kalomel elektrottaki "doygun" kelimesi kalomel derişimi değil, KCl'in derişimini ifade eder ve bütün kalomel elektrotlar Hg_2Cl_2 (kalomel) yönünden doygunur.

1.4.2.3. Gümüş-Gümüş Klorür Referans Elektrot

Sulu ortam referans elektrotu olan gümüş-gümüş klorür referans elektrotu oldukça yaygın kullanılmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda (275°C 'ye kadar) kullanılabilmesi gümüş-gümüş klorür referans elektrotun avantajlarındanıdır. Ayrıca gümüş iyonları cıva (I) iyonlarına göre daha az sayıda analitle reaksiyona girerler.

Gümüş bir telin, elektrolitik yoldan AgCl ile kaplanarak Cl^- iyonu içeren bir çözeltiye daldırılmasıyla elde edilen gümüş-gümüş klorür referans elektrotu;



reaksiyonuna dayanır. Bu elektrotun elektrot potansiyeli 25°C 'de 0.199 V 'tur.

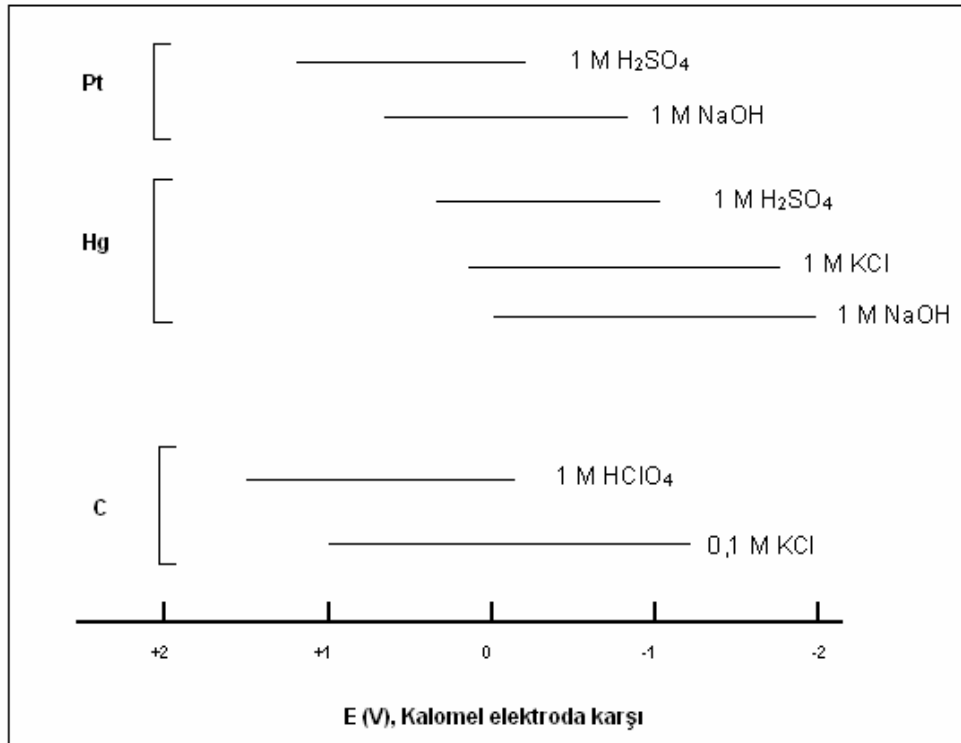
1.4.2.4. Ag/Ag⁺ Referans Elektrot

Gümüş-gümüş klorür referans elektrotu içerisindeki iyon yerine AgNO_3 ilave edilerek elde edilen bir referans elektrot çeşididir. Çalışmalarda susuz ortamlarda kullanılır.

1.4.3. Çalışma Elektrotları

Voltametricde kullanılan çalışma elektrotları yüzey alanı birkaç milimetrekareden daha küçük mikroelektrotlardır. Çalışma elektrotlarının zamanla potansiyeli doğrusal olarak değişir. Çalışma elektrotlarının yüzeyinde analitin yükseltgenmesi veya indirgenmesi gerçekleşir. Yapımında platin veya altın gibi iletken bir metal, pirolitik grafit ya da camsı karbon; kalay oksit ya da indiyum oksit gibi yarı iletken veya bir civa filmi ile kaplanmış bir metal kullanılabilir (Skoog. ve ark, 2004).

- Altın, gümüş, platin, camsı karbon, karbon pasta en sık kullanılan çalışma elektrotlarından. Belli potansiyellere karşı kullanılan çalışma elektrotları Şekil 1.4.3'te verilmiştir.



Şekil 1.4.3. Çeşitli çalışma elektrotlarına ait çalışma potansiyeli aralıkları

1.4.3.1. Platin, Altın ve Diğer Soy Metal (Pd, Rh, Ir) Elektrotlar

En çok kullanılan soy metal elektrotlar Pt ve Au'dur. Bu metallerin en önemli özellikleri açık atmosferde uzun süre oksitlenmemeleridir. Bunun yanında çok yüksek saflıkta hazırlanabilmeleri, kolay işlenebilmeleri, istenilen geometrik şekillerde imal edilebilir

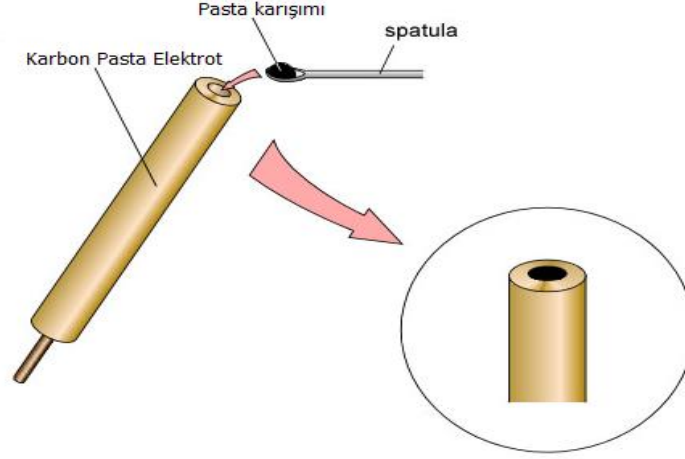
olmaları ve gibi özellikleri de tercih edilme sebeplerindedir. Çalışmanın içeriğine ve analitin niteliğine göre çalışmalarda istenilen doğrultuda farklı metaller tercih edilebilir. Mesela Au daha çok katodik çalışmalarda kullanılır. Bunun sebebi Au'nun hidrojeni fazla absorbe etmemesidir. Fakat diğer taraftan Pt, hidrojeni kolaylıkla absorbe eder, dolayısıyla absorplanmış hidrojen miktarından yola çıkılarak Pt'in gerçek yüzey alanı kolaylıkla hesaplanabilir. Sulu ortam voltametrik çalışmaları için Pd uygun bir metal değildir. Çünkü Hidrojen Pd metali içerisinde çözünmektedir. Sayılan metaller içerisinde Pt'in daha kolay işlenmesinden dolayı en fazla kullanılan metal olduğunu söyleyebiliriz.

1.4.3.2. Karbon Pasta Elektrot

Karbon pasta elektrotlar ilk olarak Adams (1958) tarafından ortaya atılmıştır. Modifiye karbon pasta elektrotlar, elektrot içeriğinin suda herhangi bir çözünmesini ya da dağılmasını engellemek için çeşitli organik bağlayıcılarla grafit tozunun belirli oranlarda karıştırılmasıyla hazırlanırlar. Bu sayede kolayca yenilenebilir modifiye yüzeyler elde edilebilir. Karbon pasta elektrotların iç malzemesi hazırlanırken organik bağlayıcı olarak genellikle mineral yağ türü maddeler kullanılmaktadır. Grafit tozu ise oluşturulan pastanın karbon kaynağıdır. Karbon pasta elektrotunun iç malzemesinin diğer bileşeni modifiye edici materyaldir. Modifiye edicinin karışımdaki oranı; maddenin pasta yüzeyine denk gelen kısımlarının aktiflik kapasitesine ve buna bağlı olarak gösterdiği performansa bağlıdır. Elektrotun elektron transfer hızı, bağlayıcı olarak kullanılan maddenin karışımdaki oranı ile ters orantılıdır. Bağlayıcı olarak kullanılan maddenin karışımdaki oranı arttıkça, elektrotun elektron transfer hızı azalmaktadır (İsbir, 2007; Yalçın, 2007). Tipik bir karbon pasta bileşimi % 2-15 modifiye edici, % 63-50 grafit tozu ve % 35 mineral yağından oluşur (Gang, 1991).

Toz halindeki grafitin piyasada birçok çeşidi mevcuttur ve bunlar karbon pasta elektrot yapımında mineral yağlarla karıştırılarak ya da elektrolizde gözenekli taban olarak kullanılırlar.

Modifiye karbon pasta elektrotların hazırlanması oldukça kolaydır. Hazırlanan karbon pasta karışımının elektrotta doldurulması Şekil 1.4.3.2'de görülmektedir. Karbon pasta elektrotta elde edilen yüzey yenilenebilir özelliktedir. Fakat karbon pasta elektrotun performansını etkileyen temel faktör yukarıda belirtilen üç temel bileşenin birleşme oranlarıdır. Bu yüzden en iyi sonucu elde etmek için dikkatli çalışıp en iyi bileşimi bulmak gerekir (Mülazımoğlu ve Yılmaz, 2010; Canpolat ve ark., 2007, Svancara ve ark., 2001).



Şekil 1.4.3.2. Tipik bir karbon pasta elektrot ve pasta karışımının elektroda doldurulması

1.4.3.3. Camsı Karbon Elektrot

Mikrometre boyutlu grafit tozu partiküllerinin, sert ve yapıştırıcı madde ile inert malzemeden yapılmış, elektrot gövdesi içerisine sıkıştırılmasıyla elde edilir. Su veya hava geçirmez, analitik uygulamalarda kullanılır. Karbon materyal modifikasyondan önce temizlenmelidir. Çünkü karbon çok kolay okside olabilir. Bu oksidasyon, oksijen içeren atmosferde ısıtma ve ya oksijen içeren plazma veya lazer ışınına maruz kalma sonucunda elde edilir. Karbon pastası elektrotlarına göre daha düzgün ve pürüzsüz elektrot yüzeyleri elde edilir. Fiziksel dayanıklılığı daha fazladır (Yılmaz, 2012; İsbir, 2007; Yalçın, 2007).

1.4.4. Modifiye Elektrotlar

Elektrokimya biliminde önemli bir araştırma alanına sahip ve gelecek yıllarda biyoteknolojik uygulamalar, analitik ve katalitik amaçlar için şu anda önde gelen konular arasında yerini alan elektrot modifikasyonu; iletken bir yüzeyi belli bir amaç için kimyasal değişikliğe uğratma işlemi olarak tarif edilebilir. Kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrotlar (CME) ise, iletken substratlar üzerinde elektroaktif tek tabakalı yapılar ve ince filmler olarak düşünülebilir. Özellikle son yıllarda elektrokatalitik reaksiyonlara ve elektrokimyasal sensör olarak modifiye elektrotlara ilgi artmıştır. Elektrot yüzeyinin modifikasyonu ile kimyasal, elektrokimyasal, katalitik, fotokimyasal ve optik özellikler elde edilebilmektedir. Geçen on yılda, elektrokimyasal olarak karbon elektrotların modifikasyonları genellikle oda şartlarında gerçekleştirilmiştir. Bu metotlar, temelde mesela; aril diazonyum tuzlarının indirgenmesi, karboksilat (Kolbe reaksiyonu), alkol ya da aminlerin oksidasyonu gibi organik fonksiyonel

grupların elektrokimyasal olarak indirgenmesi veya yükseltgenmesi üzerine kuruludur. Bu yüzden, karbon elektrotların modifikasyonu, organik bileşiklerin geniş çeşitliliği ile rapor edilebilir ve modifiye elektrotların karakteristikleri spektroskopik, elektrokimyasal ve mikroskobik metotlarla incelenebilir. Kısacası kimyasal olarak modifiye elektrotlar; elektrot sistemlerine modern bir yaklaşım sunmaktadırlar. Kimyasal olarak modifiye edilen elektrotların sadece yüzeyinde değişiklik yapılır ve elektrodun ana maddesi etkilenmez. Bunun yanında, voltametriye kullanılan elektrotların yüzey modifikasyonu kimyasal seçicilik ve elektrot kinetikleri gibi pek çok amaca hitap etmektedir. Çoğu durumda; yüzeye bağlı fonksiyonel gruplar, elektrostatik itme ve çekme bakımından, özel türler için bağlanma imkânı oluşturmak bakımından ya da kesin elektrokimyasal reaksiyonlar için katalizör gibi davranması bakımından seçiciliği etkileyebilir. Yüzeye bağlanan moleküllere ‘modifiye edici’ adı verilir. Bir modifikasyon işleminde modifiye edicinin seçimi de çalışmanın amacına bağlıdır. Modifikasyon ile elektrotların yüzeylerine uygun moleküller bağlanarak yüzeyin elektrokimyasal karakteri değiştirilebilir. Böylece yüzey, hem kimyasal hem de elektrokimyasal bakımdan bir değişime uğrar. Bu elektrotlar, belirli özelliklere sahip elektrotların üretilmesi amacıyla iletken substratların modifikasyonu ile hazırlanır ve hazırlanan bu elektrotların özellikleri modifiye edilmemiş olan substratından farklıdır. Modifiye elektrotlar, tersinmez adsorpsiyon, tek tabakanın kovalent bağlanması, polimer ya da diğer materyallerin filmi ile elektrodun kaplanması gibi farklı yollarla hazırlanabilir. Kuvvetli ve bazen tersinmez olan türlerin elektrot yüzeyine adsorpsiyonu, elektrodun davranışını değiştirebilirken, elektrot yüzeyinin adsorbe tabakalarla veya filmlerle kaplanması da elektrot yüzeyindeki elektron transfer hızını etkilemektedir.

Karbon elektrotlar (Camsı karbon, karbon pasta, karbon fiber vs.), Platin elektrotlar, Elmas ve Altın elektrotlar katı elektrotlara örnek olarak verilebilir. Bunlar arasında; Karbon elektrotlar, inert, iyi bir iletken ve kimyasal ya da çevresel atıklara karşı dirençli, yüzey atomlarının kimyasal bağ oluşturmaya çok yatkın olmaları ve çeşitli şekillerde modifikasyonlarının mümkün olması nedeniyle modifikasyon alanında en çok kullanılan elektrotlardır.

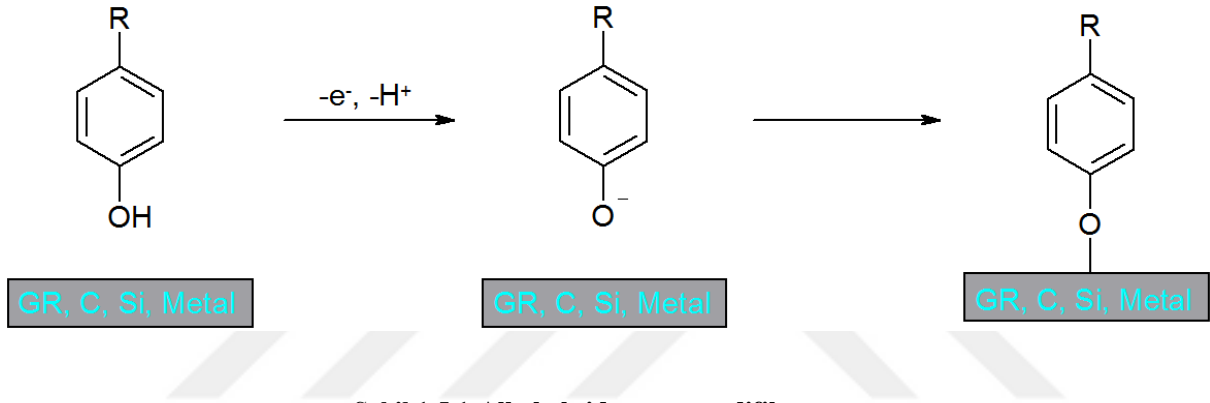
1.5. Modifikasyon Metotları

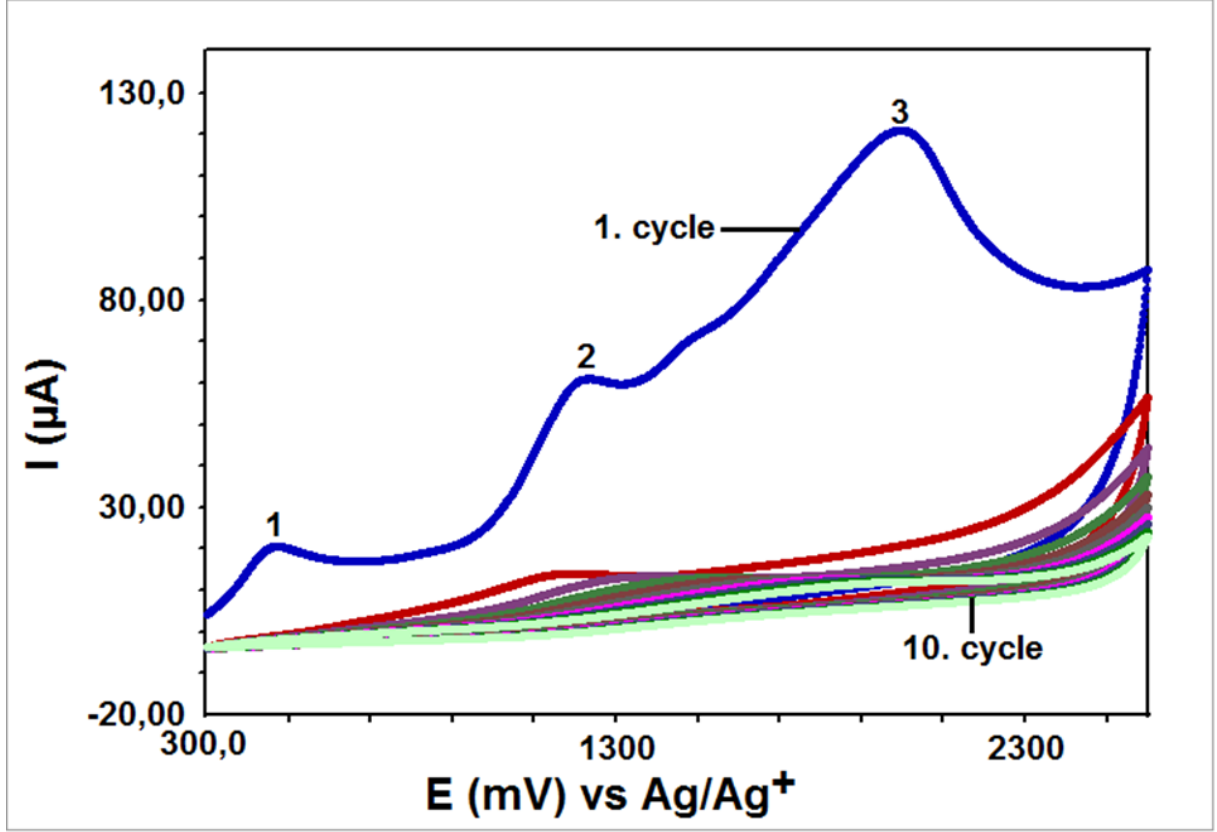
Bir modifikasyon işleminde çalışma amacımıza göre modifiye edicinin yani yüzeye bağlanan moleküllerin seçilmesi gerekir. Elektrotların modifikasyonunda çeşitli metotlar kullanılmaktadır. Bu metotlar şunlardır;

- Alkol oksidasyonu modifikasyonu,
- Amin oksidasyonu modifikasyonu,
- Diazonyum tuzu indirgenmesi modifikasyonu'dur.

1.5.1. Alkol Oksidasyonu Modifikasyonu

Alkol oksidasyonu modifikasyonu, hidroksil grubu bağı bir molekülün sulu ortamda camı karbon veya platin, altın gibi metal bir çalışma elektroduna dönüşümlü voltametri yöntemi uygulanarak tutturulması ile gerçekleşmekte ve aşağıdaki şekil 1.5.1'de görüldüğü gibi bir yüzey elde edilmektedir.

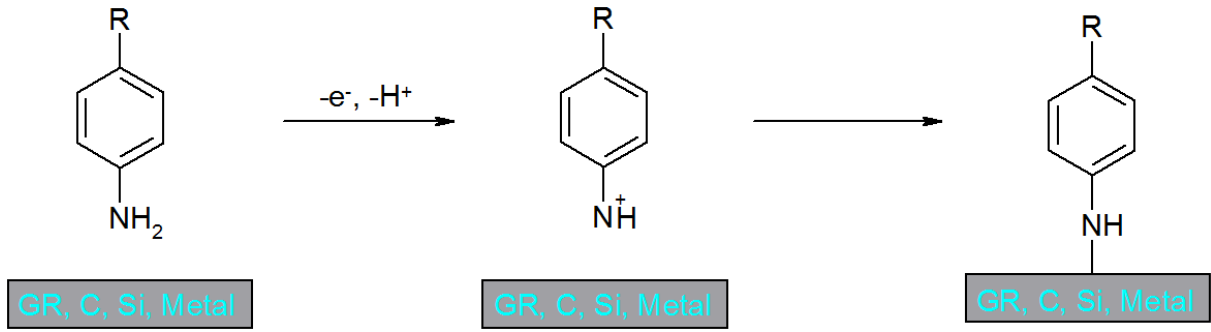




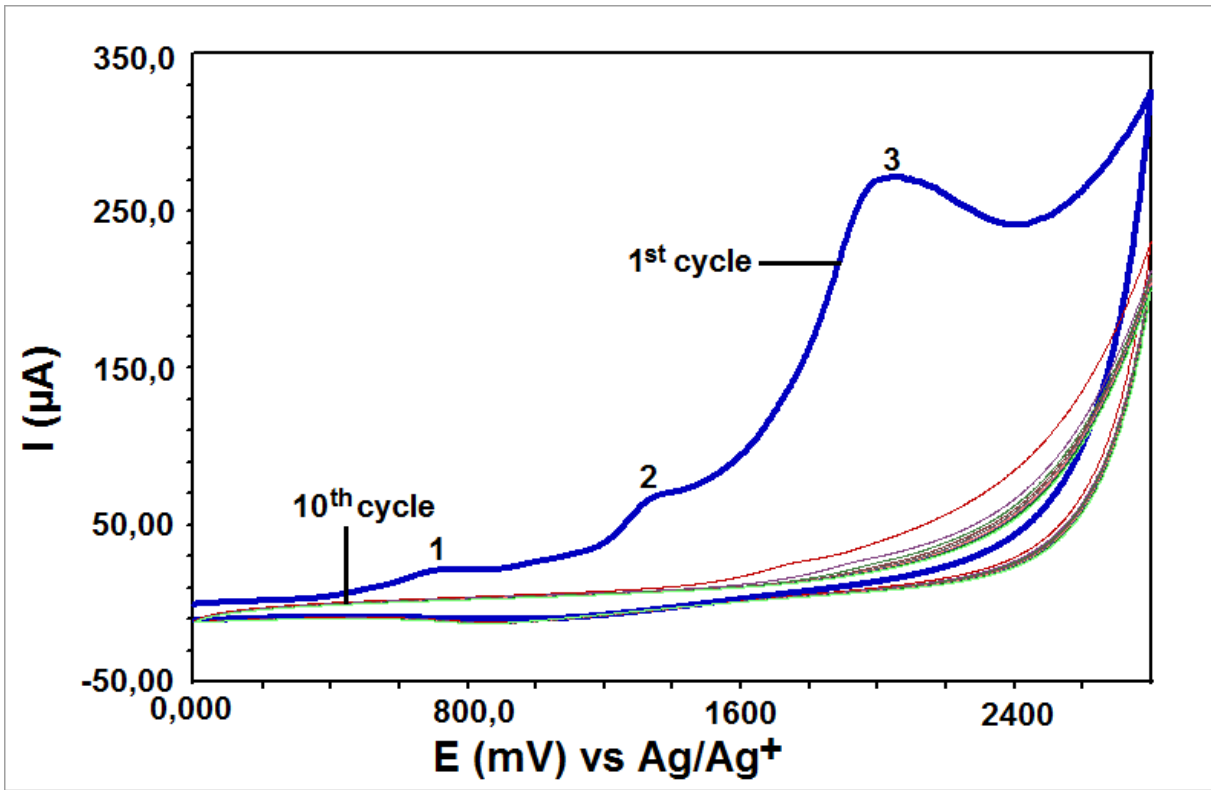
Şekil 1.5.1.1.:Alkol oksidasyonu modifikasyonu voltamogramı

1.5.2. Amin Oksidasyonu Modifikasyonu

Amin oksidasyonu modifikasyonu, amin grubu bağlı bir molekülün sulu ortamda camsı karbon veya platin, altın gibi bir metal çalışma elektroduna dönüşümlü voltametri yöntemi uygulanarak tutturulması ile gerçekleşmektedir ve oluşan yüzey şekil 1.5.2.' de görüldüğü gibidir. Dönüşümlü voltametri voltamogramında, pozitif tarama yapılarak, amin bileşiğinin yüzeye tutunma piki oldukça belirgin bir şekilde görülebilmektedir. Çoklu tarama yapılsa bile, molekül amin oksidasyonu yöntemi ile elektrot yüzeyine genellikle ilk taramada bağlanır ve ondan sonraki döngülerde pik gözlenmez. Ancak pik gözlenmese bile, döngü sayısı arttıkça, elektrot üzerinde çoklu tabakalar da oluşabilir.



Şekil 1.5.2. :Amin oksidasyonu modifikasyonu

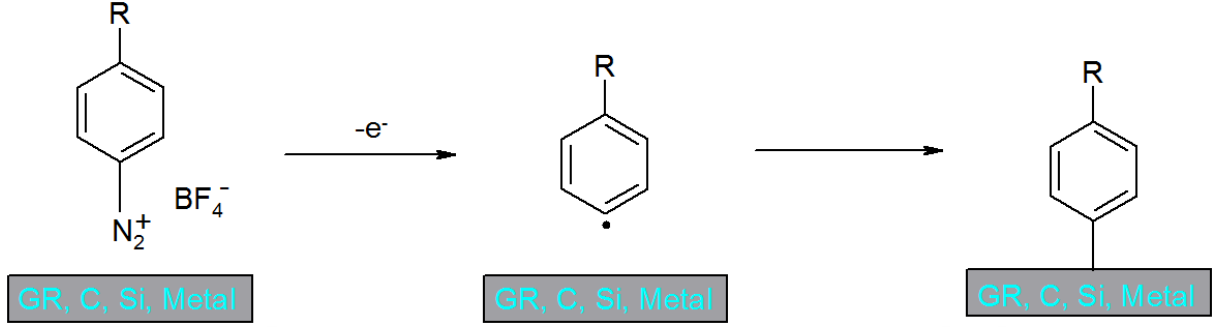


Şekil 1.5.2.1.:Amin oksidasyonu modifikasyonu voltomogramı

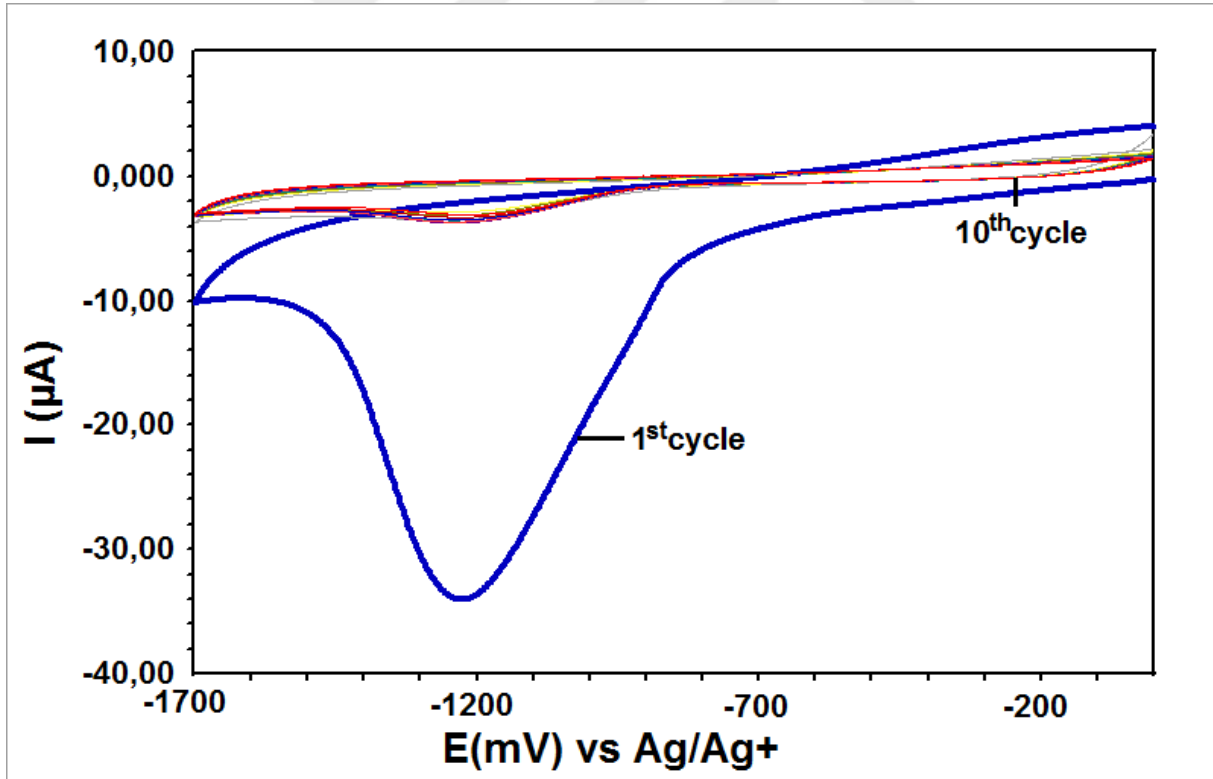
1.5.3. Diazonyum tuzu indirgenmesi modifikasyonu

Diazonyum tuzu (DAS) indirgenmesi modifikasyonunda, süstitüent olarak amin grubu bağlı bir molekülün diazonyum tuzu hazırlanır. Diazonyum tuzu sentezinde en çok dikkat edilmesi gereken işlem, sıcaklığın 0°C'i geçmesinin engellenmesidir. Bunun için, ekzotermik olan çıkış maddesi, tetrafloroborik asitte (HBF₄) çözünürse, diazonyum tuzunun tetrafloroborat anyonlu tuzu meydana gelir. Sentezlenen diazonyum tuzu, susuz ortamda dönüşümlü

voltametri tekniği kullanılarak, çalışma elektroduna modifiye edilir ve Şekil 1.5.3’de görüldüğü gibi bir yüzey elde edilir. Modifikasyon, genellikle çok döngülü olacak Şekilde yapılır. Çünkü ilk döngüde elektrot üzerinde pinholler oluşabilir ve tam olarak kaplanamayabilir. İlk taramada tam olarak kaplanamayan elektrot, ikinci ve daha sonraki taramalarda kaplanır ve modifiye elektrot adını alır.



Şekil 1.5.3.:Diazonyum tuzu indirgenmesi oksidasyonu modifikasyonu



Şekil 1.5.3.1:Diazonyum tuzu indirgenmesi oksidasyonu modifikasyonu voltomogramı

1.6.Modifiye Yüzeylerin Karakterizasyonu

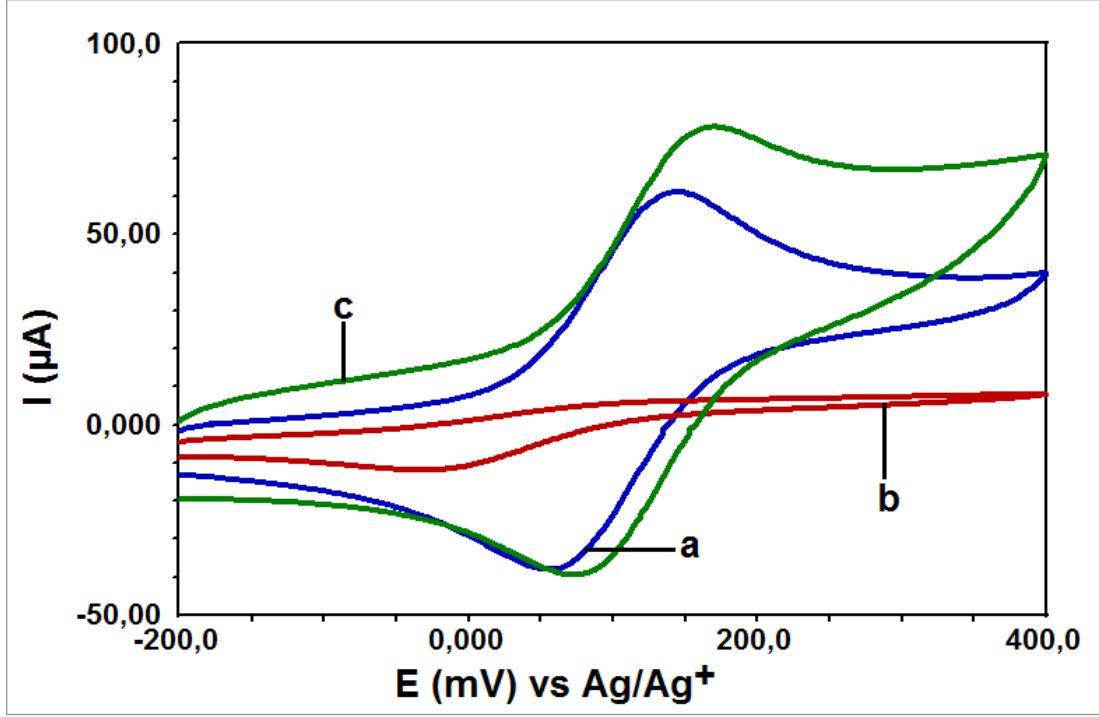
Modifiye yüzeylerin karakterizasyonu genel olarak üç yöntemle yapılmaktadır. Bu yöntemler;

- Elektrokimyasal yöntemler,
- Spektroskopik yöntemler,

1.6.1. Elektrokimyasal Yöntemler

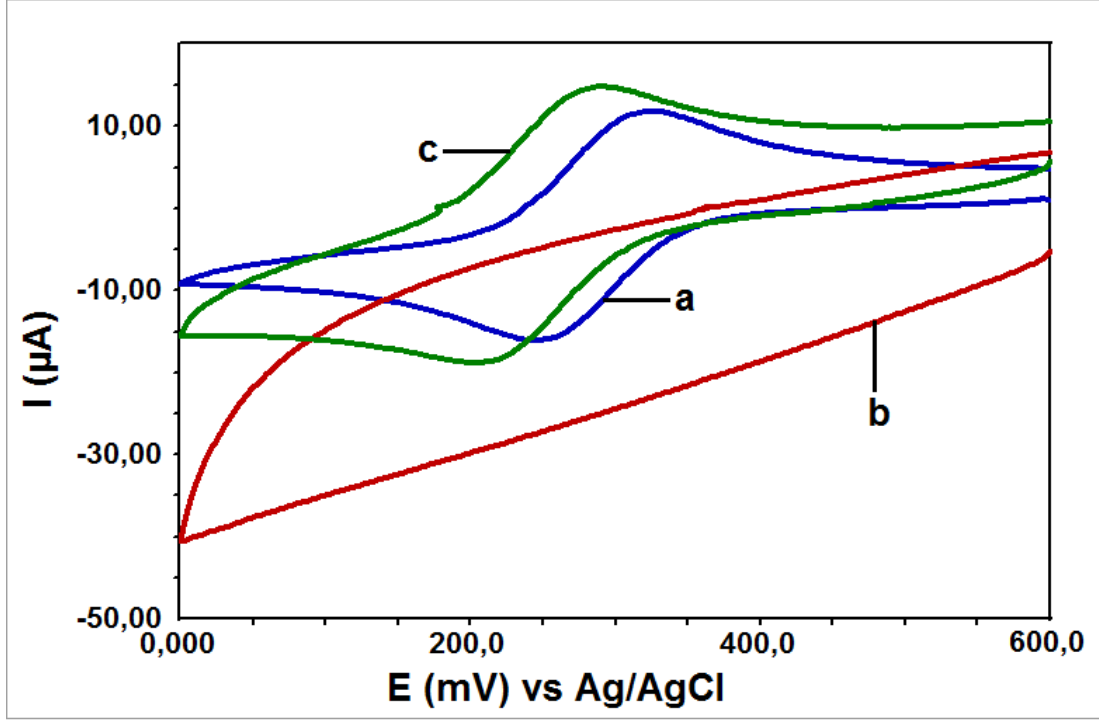
Yüzey karakterizasyonu ayrıca elektrokimyasal olarak dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal impedans spektroskopisi, kronoamperometri ve kronokulometri yöntemleri ile de yapılabilmektedir. Bu yöntemlere ek olarak oldukça yeni bir teknik olan elektrokimyasal kuartz kristal mikrobalsan yöntemi de kullanılmaktadır.

Şekil 1.6.1.'de yüzey karakterizasyonu olarak, susuz ortam olan ferrosen çözeltisi içerisinde, dönüşümlü voltametri tekniğinin kullanıldığı bir voltomogram yer almaktadır. Bu voltomogramda çıplak karbon elektrot (a), modifiye edilmiş karbon elektrot (b) ve modifikasyon sonrası indirgenmiş elektrot (c) yüzeylerinin karşılaştırılması yapılmıştır. Bu karşılaştırma sonucunda modifiye edilmiş karbon elektrot yüzeyinin (b) çıplak karbon elektrot yüzeyinden daha inaktif ancak modifiye edilmiş yüzeyin indirgenmesi sonucu elde edilen yüzeyin (c) her ikisinden de aktif olduğu açıkça görülmektedir.



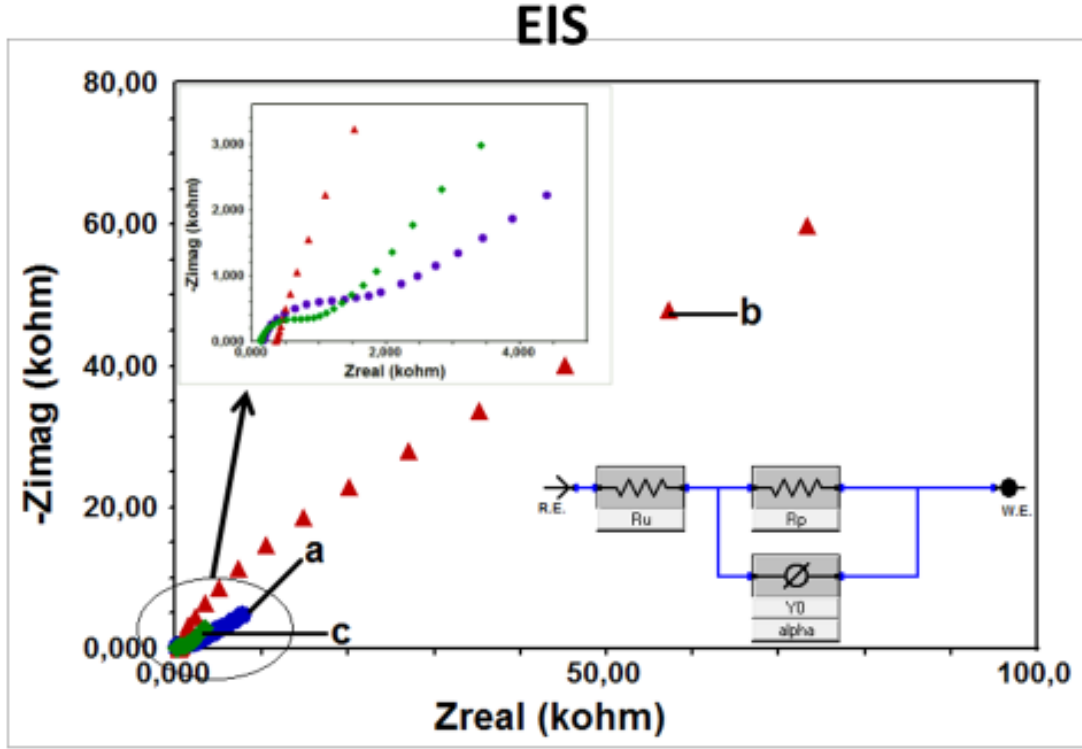
Şekil 1.6.1:Ferrosen(susuz ortam)'de CV ile yüzey karakterizasyonu

Şekil 1.6.1.1.de yüzey karakterizasyonu olarak, sulu ortam olan hcf çözeltisi içerisinde, dönüşümlü voltametri tekniğinin(CV) kullanıldığı bir voltomogram yer almaktadır. Bu voltomogramda çıplak karbon elektrot (a), modifiye edilmiş karbon elektrot (b) ve modifikasyon sonrası indirgenmiş elektrot (c) yüzeylerinin karşılaştırılması yapılmıştır. Bu karşılaştırma sonucunda modifiye edilmiş karbon elektrot yüzeyinin (b) çıplak karbon elektrot yüzeyinden daha inaktif ancak modifiye edilmiş yüzeyin indirgenmesi sonucu elde edilen yüzeyin (c) her ikisinden de aktif olduğu açıkça görülmektedir.



Şekil 1.6.1.1:HCF(sulu ortam)'de CV ile yüzey karakterizasyonu

Şekil 1.6.1.2.de yüzey karakterizasyonu olarak, elektrokimyasal impedans spektroskopisi'nin (EIS) kullanıldığı bir voltomogram yer almaktadır. Bu voltomogramda çıplak karbon elektrot (a), modifiye edilmiş karbon elektrot (b) ve modifikasyon sonrası indirgenmiş elektrot (c) yüzeylerinin karşılaştırılması yapılmıştır. Bu karakterizasyon metodunda yüzeyin elektron aktarımına izin verdiği nokta bir yarım daire oluşmak üzereyken yukarı yönde harekete başladığı andır. Oluşmak üzere olan dairenin çap büyüklüğü yüzeyin elektron aktarımına gösterdiği direncin ölçüsüdür. Bu karşılaştırma sonucunda modifiye edilmiş karbon elektrot yüzeyinin (b) çıplak karbon elektrot yüzeyinden daha inaktif ancak modifiye edilmiş yüzeyin indirgenmesi sonucu elde edilen yüzeyin (c) her ikisinden de aktif olduğu açıkça görülmektedir.

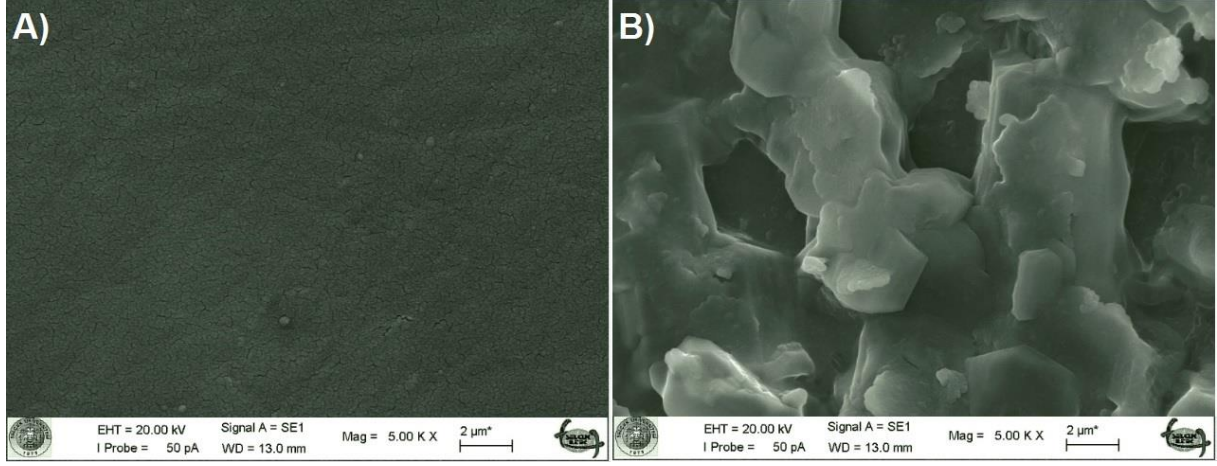


20

Şekil 1.6.1.2: EIS ile yüzey karakterizasyonu

1.6.2. Spektroskopik Yöntemler

Modifiye yüzeylerin spektroskopik yöntemlerle karakterizasyonunda kullanılan birçok yöntem vardır. Bu yöntemler, X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS), Raman Spektroskopisi, Taramalı elektron mikroskopisi (SEM), Geçirmeli elektron mikroskopisi (TEM), Taramalı geçirmeli elektron mikroskopisi (STEM), Elipsometri, Atomik kuvvet mikroskopisi (AFM), Taramalı elektrokimyasal mikroskopi (SECM), Infrared spektroskopisi (IR), Taramalı tünelleme mikroskopisi (STM) şeklinde sıralanabilir.



Şekil 1.6.2.: SEM ile yüzey karakterizasyonu

Şekil 1.6.2.de yüzey karakterizasyonu olarak, Taramalı elektron mikroskopisi(SEM) kullanıldığı bir görüntü yer almaktadır. Burada çıplak karbon elektrot yüzeyi (A) ile modifiye edilmiş karbon elektrot yüzeyi (B) karşılaştırılmıştır. Yüzeyin modifiye olduğu görülmektedir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Zhou ve ark. (2015), bir poliindol/grafen kuantum noktaları moleküler baskılanmış polimerlere (PIn/GQDs@MIPs) dayanan dopamin (DA) tayini için hazırlanmış bir floresans sensörü geliştirmişlerdir. Önerilen sensör, 5×10^{-10} ile 1.2×10^{-6} M arasında doğrusal bir aralık ile yüksek bir hassasiyet sergilemekte ve DA'nın belirlenmesinde 1×10^{-10} M tayin sınırı sunmaktadır. Hazırlanan sensör elektrot ile DA, ikili tipte yeniden bağlanabilir. Bunlardan birincisi, düşük afiniteli bir tip (kovalent olmayan etkileşim kapalı) iken, ikincisi yüksek afiniteli bir tiptir (kovalent olmayan etkileşim açıktır) ve yeniden bağlanma etkileşimi pH'ı ayarlayarak ayarlanabilir. Seçici olarak bağlanma etkileşimini ayarlamak için gerekli potansiyel, daha geniş aralıkta uygulamalar için izin vermiştir.

Zhang ve Yin (2014)'e göre, indirgenmiş grafen oksit (RGO) materyal esaslı değiştirilmiş elektrotlar, biyolojik açıdan önemli bir molekül olan ürik asit (UA) 'nın tespiti için voltametrik sensörler olarak giderek daha fazla kullanılmaktadır. Yapılan çalışmada, RGO elektrot filmlerindeki oksijen gruplarının içeriğinin, RGO modifiye elektrotlarda UA oksidasyonu için mevcut tepkinin önemli bir belirleyicisi olduğu ortaya koyulmuştur. Bunun ispatı için, farklı miktarlarda oksijen işlevsellikleri olan RGO filmleri, farklı indirgenme potansiyellerinde elektro-indirgeme yoluyla hazırlanmış ve UA oksidasyonu için elektrokatalitik etkinlikleri ayrıntılı olarak incelenmiştir. Oksijen işlevselliğinin ortaya konulmasında kullanılan elektro-indirgenmiş grafen oksit (pERGO) elektrot filminin, UA'nın oksidasyonuna karşı yüksek hassasiyet sergilediği belirlenmiştir. Çalışma ile pERGO modifiye elektrotlar kullanılarak, UA'nın hassas olarak belirlenmesi için basit bir voltametrik yöntem geliştirilmiş ve idrar örneklerinde yapılan analizler sonucunda tatmin edici sonuçlara ulaşılmıştır. Elde edilen bulgular, RGO filmindeki oksijen gruplarının RGO modifiye elektrotların elektrokatalitik özelliği üzerindeki önemli etkisini vurgulamaktadır ve bu nedenle, diğer elektroaktif moleküller için daha hassas RGO tabanlı voltametrik sensörlerin geliştirilmesi için yararlı olabilecek niteliktedir.

Adekunle ve ark. (2010) tarafından, elektrokimyasal sensör olarak pirolitik grafit elektrot modifiye edilmiş demir (III) oksit (SWCNT / Fe₂O₃) nanopartikülleri içeren tek duvarlı karbon nano tüplerle dopamanin hassas tayininde ilk kez gerçekleştirilmiştir. EPPGE-SWCNT-Fe₂O₃'ün yüzeyi alanı emisyon taramalı elektron mikroskobu, atomik kuvvet mikroskopisi ve X-ışını spektroskopisi kullanılarak karakterize edilirken, elektrokimyasal özellikler dönüşümlü voltametri, kare dalga voltametri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi teknikleri kullanılarak araştırılmıştır. Fe₂O₃ nanopartikülleri olmayan çıplak elektrot veya elektrotlar denenmiş ve karşılaştırıldığında, EPPGE-SWCNT-Fe₂O₃ 'ün DA'nın

hassas tayininde en iyi cevabı verdiği görülmüştür. (Çıplak EPPGE'den 7 kat daha fazla ve diğer iki modifiye edilmiş elektrottan 2 kat daha fazla). Ayrıca, EPPGE-SWCNT-Fe₂O₃, ~ 0.26 cm⁻¹'lik bir elektron aktarım hızı sabiti, 3.44 ± AA'-M⁻¹'lik bir hassasiyet, 0.36 ÅM'lik bir tayin limiti, katalitik bir elektron transfer hızı sabiti ile DA için en iyi analitik performansı göstermiştir. Hız sabiti 8.7 × 10⁻⁵ cm³ mol⁻¹ s⁻¹ ve bir difüzyon katsayısı 3.5 × 10⁻⁵ cm² s⁻¹ imiş. Bu elektrot DA'nın gerçek ilaç bileşiminde test edilmesi için güvenilir bir şekilde kullanılabilir.

Alothman ve ark (2010) tarafından, Dopamin (DA) 'nın ve asetaminofen (AP) 'nin eşzamanlı tayini için asitle fonksiyonlaştırılmış çok duvarlı karbon nanotüpler (f-MWCNTs) camısı karbon karbon elektrotlara (GCE) modifiye edilmesiyle oldukça hassas bir yöntem geliştirilmiştir. DA ve AP, f-MWCNT'lerin modifiye GCE yüzeyinde biriktirmişlerdir (30 sn süreyle). Diferansiyel puls voltametri (DPV) tekniğinde DA ve AP, sırasıyla 125 mV ve 307 mV'da hassas oksidasyon pikleri vermiştir. Optimize şartlar altında (destek elektrolit pH'sı, birikim zamanı ve tarama hızı, vb.) DA ve AP sırasıyla 3-200 µmol L⁻¹ (r = 0.992) ve 3-300 µmol L⁻¹ (r = 0.989) aralığında doğrusal tepki verirler. Tayin sınırları DA için 0.8 µmol L⁻¹, AP için 0.6 µmol L⁻¹ olduğu bulunmuştur. Askorbik asit (AA), ürik asit (UA) ve indirgenmiş şekli olan Nikotinamid adenin dinükleotidi (NADH) maddelerinin bozucu etki olarak kullanılmasında, DA ve AP'nin tayininde herhangi bir bozucu etki göstermemiştir. Araştırılan yöntem stabilite, (% 1.9) ve yüksek düzelme(% 1.7 (DA) ve% 2.7 (AP)), ve insan serumu (1.7% (DA) ve% 1.9 (AP)) göstermiştir.

Bhakta ve ark. (2015) tarafından, karbon pasta elektrot demir nanopartiküllü çok duvarlı karbon nanotüplerle (Fe-MWCNTs / MCPE) modifikasyon yöntemi ile hazırlanmıştır. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) modifiye elektrotta en az yük transfer direnci olduğunu göstermiştir. UA'nın elektrokimyasal davranışı, dönüşümlü voltametri (CV) kullanarak 0.1 M fosfat tampon çözeltisi (PBS) ile pH 3.0 değerinde çalışılırken, diferansiyel puls voltametri (DPV) kantitatif analiz için kullanılmıştır. Fe-MWCNTs / MCPE'de UA'nın oksidasyonunun spektroeletrokimyasal incelenmesi sonucunda Π ile π* ve n ileπ* geçişlerinden kaynaklı absorbansında bir azalma göstermiştir. Optimum koşullar altında DPV tepkisi, UA için 7.0 x 10⁻⁸ M-1.0 x 10⁻⁶ M ve 2.0 x 10⁻⁶ M-1.0 x 10⁻⁵ M konsantrasyon aralığında tayin doğruluğu (4.80 ± 0.35) × 10⁻⁸ M (S / N = 3)'dür. Bu sensörün pratik analitik uygulaması, insan kanı ve idrar gibi klinik örneklerde UA'nın belirlenmesiyle başarıyla değerlendirilmiştir ve yüzdeler düzeyi iyi bulunmuştur. Önerilen elektrokimyasal sensör, AA, DA, UA ve Tyr içeren biyomoleküllerin karşılıklı etkileşimler içermeyen dördü bir karışımının basit, güvenilir, hızlı, tekrarlanabilir ve maliyet etkin bir analizini sunmaktadır.

Breczko ve ark. (2012) tarafından, bir nano-karbon (CNO) ve polidialildimetilamonyum klorür (PDDA) kompozit kullanılarak dopaminin (DA) ilk kez tayin edilmiştir. Asılı CNO'lar ve PDDA içeren bir çözelti damla damla uygulanarak camı karbon elektrot yüzeyine film kaplama yöntemi ile çöktürülmüştür. Fosfat tampon (PBS) çözeltisindeki kompozitin elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir ve dopamin tayini doğrulanmıştır. Sonuçlar dopaminin tayini için seçicilik ve duyarlılık göstermiştir. Çözeltideki moleküller CNOs / PDDA kompozit, askorbik (AA) ve ürik (UA) asitlerin 5×10^{-5} ve 4×10^{-3} mol L⁻¹ aralığında dopaminin belirlenmesine ve her üçünün de eş zamanlı tayinlerine izin vermiştir. Modifiye elektrot, ayrıca dopaminin konsantrasyonunun tayininde kullanılabilir. Sonuçlar dönüşümlü voltametri, diferansiyel puls voltametri ve kare dalga voltametri ile araştırılmıştır.

Fakhri vd. (2016), çok duvarlı karbon nanotüp destekli platin tungsten alaşım nanopartüküllerinin (Pt-W/MWCNTs) sentezi alkol indirgenmesi işlemiyle gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen Pt-W/MWCNTs kompozitleri X-ray kırınım ve transmisyon elektron mikroskobu ve alan emisyon taramalı elektron mikroskobu tarafından karakterize edilmiştir. Sefiksime antibiyotiginin elektrokimyasal oksidasyonunu camı karbon elektrot üzerinde çok duvarlı karbon nanotüp destekli platin tungsten alaşım nanopartükülleri ile pH'sı 7.0 olan tampon çözeltide doğrusal tarama voltametri ve dönüşümlü voltametri ile çalışmışlardır. Çıplak camı karbon elektrot 1.02 V civarında pasif bir oksidasyon dalgası gösterirken Pt-w/MWCNTs/GCE'de Sefiksim antibiyotiginin 0.66 V'da belirgin bir oksidasyon piki göstermektedir. Sefiksim antibiyotigini ayırt etmek için 1.0×10^{-8} ile 3.2×10^{-6} M konsantrasyonunda ve 5×10^{-9} M saptama sınırında amperometri metodu uygulanmıştır.

Di Carlo ve ark. (2012) tarafından, bir sitosan türevi içerisine stabilize edilmiş kolloidal altın nanopartükülleri (AuNP), NH₃⁺-O²⁻ etkileşimi ile hazırlanmıştır. Sentezler sulu ortamda hazırlanan sitosan ve farklı organik asitlerde (asetik, malonik, okzalik vb) Au³⁺'ün Au⁰'a indirgenmesiyle yapılmıştır. Elde edilen metal nanopartüküllerin yüzey özelliklerini ve indirgenme ile hazırlanmış (HAuCl₄) elektrotun farklı doğal asidik ortamlarda değişimleri incelenmiştir. AuNP'ün yüzey modifikasyonu ve çok sayıda amino ve hidroksil grupları içeren polimerik yapılar sayesinde eş zamanlı olarak sentezleri sitosan kullanılarak yapılmıştır. Bu polimerlerin ve AuNP-sitosan çözeltilerinin çok yüksek kapasitede mükemmel tabaka oluşturma özelliğinden dolayı, çok sayıda fonksiyonel gruba sahip organik türlerle yüksek iletkenlik gösteren AuNP'nin nanokompozit hibrit film oluşturulmasında kullanılmıştır. Burada Au-sitosan nanokompozitler insan sağlığı için faydalı olmasında dolayı geçmişten bu yana çok kullanılan bir antioksidan olan kafeik asitin tayini için hassas ve seçici

bir elektrokimyasal sensör olarak başarılı bir biçimde kullanılmıştır. 5.00×10^{-8} M ile 2.00×10^{-3} M arasındaki kafeik asit konsantrasyonlarında faydalanarak çizilen doğrusal çalışma grafiğinden tayin sınırı (LOD) 2.50×10^{-8} M olarak belirlenmiştir. Ayrıca, daha ileri analizler Kafeik veya askorbik asitten etkilenmeden kafeik aside karşı yüksek bir seçicilik elde edilebileceğini göstermiştir. (Sırasıyla flavonoid ve nonfenolik antioksidanlar). Bu yeni sentez yaklaşımı ve Au- Kafeik asit tayininde sitosan hibrid materyalleri, yüksek etkili sensörlerin tasarımında yeni rotalar açar, ki bu da şarap, alkolsüz içecekler ve meyve suları gibi kompleks türlerin analizi için oldukça uygun görünmektedir.

Tesio vd. (2014) çalışmalarında, farmakolojik formüllerde bulunan iki flavonoid örneği olan luteolin ve rutin'in elektroanalitik metodla miktarlarının belirlenmesi üzerinde durmuşlardır. Çalışmaları polietilenin içine dağılmış çok duvarlı karbon nanotüp ile modifiye edilmiş camı karbon elektrotta kare dalga voltametri uygulanması temeline dayanmaktadır. Her iki flavonoid türü de 10% etanol + 1 mol/L HClO₄ sulu çözeltisi içinde yarı tersinir reaksiyon göstermekte ve birbirine çok yakın potansiyel değerlerinde belirlenmektedirler. Flavonoidlerin modifiye elektrot yüzeyine adsorpsiyonu 0.55 V potansiyelde ve 20 dk. sürede gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarında; yapay sinirsel ağ kullanarak elektrokimyasal sinyal uygulamışlar ve luteolin ve rutin'in elektrokimyasal tepkilerinin büyük ölçüde örtüştüğünü gözlemlemişlerdir. Yapay sinirsel ağ yöntemiyle her tablette luteolin ve rutin için sırasıyla 92.6 ± 4 ve 92 ± 1 mg değer tespit etmişler ve ulaştıkları sonuçların HPLC ile elde ettikleri sonuçları destekler nitelikte olduğunu belirtmişlerdir.

Solak ve arkadaşları (2003), bifenil ve nitrofenilin tek tabakaları ile modifiye edilmiş camı karbon elektrot yüzeylerini asetonitrilde çözülerek hazırlanmış ferrosen, benzokinon gibi yapılar için voltametrik elektrot olarak denemişlerdir. Çalışmalar sonucunda modifiye edilen elektrotlar, tek tabaka ve redoks sistemiyle değişebilen faktörlere bağlı olarak daha yavaş elektron transfer hızı göstermişlerdir.

Pinson ve Podvorica (2005), yüzeye kovalent bağlarla tutunmuş aromatik organik tabakaların oluşumuna bağlı olarak metal, silisyum ve karbon yüzeylerde aril diazoniyum tuzlarının elektrokimyasal davranışlarını incelemişlerdir. Yüzey ve aril grupları arasındaki kovalent bağlanma ve oluşum mekanizması tartışılmış, yüzey üzerinde oluşan tabakaların tek ya da çoklu tabaka olmasının reaksiyon şartlarına bağlı olduğuna karar verilmiştir.

Ortiz ve arkadaşları (1998), 4-nitrofenil ile modifiye edilmiş elektrotların elektroaktif türlerin bulunduğu ve bulunmadığı ortamlardaki elektrokimyasal davranışlarını incelemişlerdir. Yüzeyin bloke etme özelliğinin 4-nitrofenilin indirgenmesiyle değiştiğini, indirgenmenin nitrozofenil, hidroksiaminofenil ve aminofenil grupları oluşturduğunu ve 4-

nitrofenilin indirgenmesine bağlı olan redoks piklerinin nitrozofenil/hidroksiaminofenil ara dönüşümüyle ilişkili olarak 0,42 V civarında gözleendiğini tespit etmişlerdir.

Mülazımoğlu ve Solak (2011), çalışmalarını toprak numunelerinde bulunan Cu (II) iyonu tayini üzerinde yapmışlardır. Öncelikle camsı karbon elektrotu (GC) sulu ortamda polimer apigenin ile modifiye etmişler ve modifikasyon işlemini dönüşümlü voltametri ile pH'ı 7 olan fosfat tampon çözeltisi (PBS) kullanarak, 0 mV ile +1400 mV potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızında, 30 döngülü olarak gerçekleştirmişlerdir. Yüzey karakterizasyon işlemlerinde CV, SEM ve EIS yöntemlerini kullanmışlardır. pH'ı 5 olan Britton-Robinson (BR) tampon çözeltisini, Diferansiyel Puls Voltametrisi (DPV) ile Cu(II) iyonlarının tayininde kullanmışlardır. Tayin sınırını 1.0×10^{-11} M olarak buldukları toprak numunesindeki Cu(II) iyonlarının miktarını ise 7.34×10^{-7} M olarak bulmuşlardır.

DuVall ve McCreery (1999), dopamin, 4-metilkatekol, dihidroksifenil asetikasit, dihidroksifenil etilenglikol ve hidrokinoonun elektrokimyasal oksidasyonunu, çıplak ve modifiye camsı karbon elektrot yüzeyinde incelemişlerdir. Çalışmada dönüşümlü voltametri kullanılarak küçük ΔE_p potansiyellerinde hızlı elektron transfer kinetikleri incelenmiştir. Camsı karbon yüzeyindeki nitrofenil veya triflorometilfenil gruplarının tektabakalarındaki katekollerden electron transferi voltametrik dalgalarla görülmemiştir. Camsı karbon yüzeyinde katekol adsorpsiyonunun görülmesi için redoks system çalışmalarında hızlı electron transferi gerekli görülmüştür.

Solak ve arkadaşları (2002), karbon ve civa arasında moleküler birleşme ile 10-15 Å kalınlığında organik tek tabakalı yapıları incelemişlerdir. Çalışmada öncelikle civa ortamında karbon yüzeye negatif potansiyel uygulanarak dirençte ani büyük bir düşüş sağlanmış ve sonra pozitif tarama ile yüksek direnç sağlanmıştır. Çalışmada fenil halkası içeren yapıların tektabaka oluşturmaları sağlanmıştır. Çalışmada sadece yüksek iletkenlik ve mümkün olan moleküler uygulamalar değil aynı zamanda grafit substratın tek tabaka yüzeyindeki elektronik özellikleri de incelenmiştir. Bu çalışma sonucunda teklif edilen mekanizma kuru elektrokimyasal ortamında, yüksek elektrik alanı etkisi altında ve herhangi bir çözücü ve elektrolit ortamı olmaksızın verilmiştir.

Yavuz vd. (2016), grafen oksiti (GO) camsı karbon elektrota kovalent olarak bağlamışlar (GC-O-GO) ve anodik sıyırma diferansiyel puls voltametri (ASDPV) yöntemini kullanarak Pb^{+2} ve Cd^{+2} iyonlarını tayin eden bir sensör elektrot üretmişlerdir. Nano tabaka ile kaplanmış elektrotun yüzey karakterizasyon işlemleri için dönüşümlü voltametri (CV), taramalı elektron mikroskobu (TEM), atomik kuvvet mikroskobu ve X-ray fotoelektron spektroskopisi (XPS) tekniklerini kullanmışlardır. GC üzerine kovalent olarak bağlanan GO

'nın yüzey pKa değerlerini CV ile hesaplamışlardır. Optimal koşullar altında Pb^{+2} ve Cd^{+2} iyonları için doğrusal cevabı 1×10^{-8} ve 1×10^{-12} M. aralığında bulmuşlar, iyonların tayin sınırını sırasıyla 0.25 pM ve 0.28 pM olarak belirlemişlerdir. Uyguladıkları metot; pirinç, süt ve çeşme suyu örneklerinde Pb^{+2} ve Cd^{+2} iyonlarının miktarını belirlemede tekrar üretilebilirlik ve kararlılık bakımından mükemmel bir sonuç vermiş hatta ulaştıkları sonuçlar indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometri (ICP-OES) metodu ile elde ettikleri sonuçları destekler nitelikte olmuştur. Son olarak Pb^{+2} ve Cd^{+2} iyonlarının geri kazanımını %98 olarak belirtmişlerdir.



3. MATERYAL VE METOT

3.1. Kullanılan Teçhizat ve Kimyasallar

Deneylerde kullanılan dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi yöntemlerinin tamamı, Gamry Reference 600+ ve Series750 potantiyostat/galvanostat/ZRA (Gamry Instruments, Warminster, USA) (Şekil 3.1) cihazlarında gerçekleştirilmiştir. Gamry Series 750 cihazı ile 750 mA'lık akım okunabilmektedir. Impedans ölçümlerinde uygulanan frekans, 1 MHz'e kadar çıkarılabilmektedir. Bu cihazda Gamry Framework, Echem Analyst, PHE200 Physical Electrochemistry System ve EIS300 Electrochemical Impedance Spectroscopy System gibi yazılımlar kullanılmıştır.

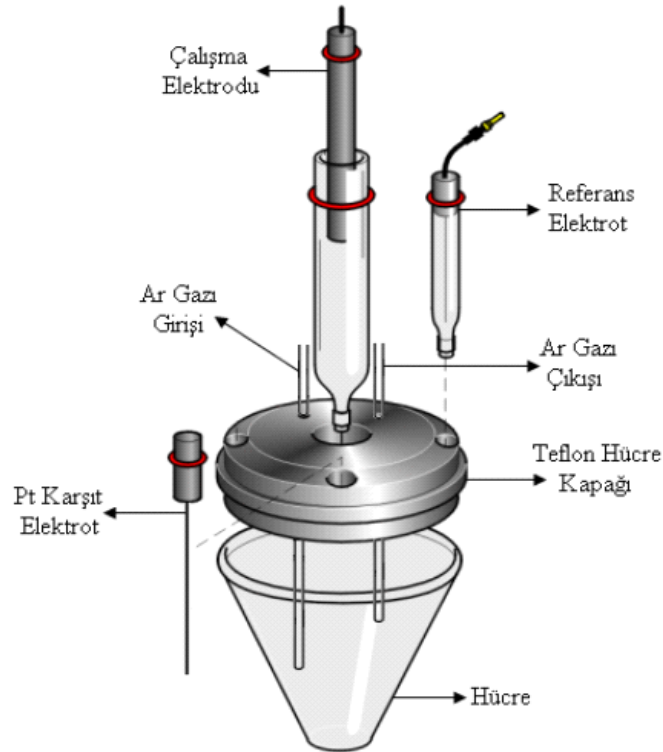


Şekil 3.1. Deneyde kullanılan cihazlar

Deneylerde kullanılan çalışma elektrodu, BAS (Bioanalytical Systems Inc., West Lafayette, USA) marka 0.071 cm² yüzey alanına sahip MF-2012 GC elektrottur. Kullanılan

zımpara kâğıdı Buehler marka P4000'dir. Alümina tozu olarak 0.3 µm tanecik boyutuna sahip Alfa Aesar marka süspansiyon kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan geleneksel üç elektrotlu sistem içerisinde referans elektrot olarak susuz ortam çalışmalarında Ag/Ag⁺ (0.01 M) ve sulu ortam çalışmalarında ise Ag/AgCl referans elektrotlar kullanılmıştır. Karşıt elektrot olarak ise Pt tel tercih edilmiştir. Bütün voltametrik ve impedans ölçümleri için BAS marka C3 hücre standı kullanılmıştır.

Bu çalışmada kullanılan; HPNPC molekülü araştırma grubumuz içerisinde bulunan Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi öğretim üyesi Prof. Dr. İbrahim Yılmaz tarafından sentezlenmiş ve yapı aydınlatması yapılmıştır. NBu₄BF₄, ferrosen, potasyum ferrisiyanür, potasyum ferrosiyanür, sodyum nitrit, CH₃CN, potasyum klorür, sülfürik asit, hidroklorik asit, asetik asit, fosforik asit ve dietil eter Sigma-Aldrich (Almanya) firmasından yüksek saflıkta ticari olarak satın alınmış ve herhangi bir ön saflaştırmaya tabii tutulmadan kullanılmışlardır. Çalışmada kullanılan saf su ise 18.2 MΩ iletkenliğe sahip ultra saf sudur (İ.E. Mülazımoğlu, E. Özkan, 2008).



Şekil 3.2. Elektrokimyasal deneyler ve İmpedans deneylerinin gerçekleştirildiği sistem ve üç elektrotlu hücre düzeneği

Şekil 3.2'de görülen üç elektrotlu hücre düzeneği elektroanalitik kimyada özellikle de voltametrik çalışmalarda yaygın olarak kullanılan bir sistemdir. Bu çalışma için sistem, küçük bir cam hücre, içerisine koyulan bir çözelti ve çözelti içerisine daldırılarak kullanılan çalışma

elektrodu, referans elektrot ve karşıt elektrottan ibarettir. Sistemde, çözelti içerisine daldırılmış bir kapiler hortum yardımı ile çalışmadan önce çözelti içerisinden yaklaşık 10 dakika süre ile oksijeni bertaraf etmek için Ar gazı geçirilmektedir. Ölçümler sırasında da hortum yukarıya çekilerek Ar gazının çözelti üzerinden oksijen girişini engellemek için sürekli geçmesi sağlanmıştır.

Deneylerde kullanılan camsı karbon elektrot, BAS marka MF-2012 elektrottur. Kullanılan zımpara kâğıtları Buehler P2400 ve P4000'dir. Alümina tozu olarak 1,0 µm, 0,3 µm ve 0,05 µm tanecik boyutuna sahip Alfa Aesar marka süspansiyonlar kullanılmıştır. Deneylerde, adsorpsiyonu engellemek ve inert bir ortamda çalışmak için çözelti içerisinden, deney esnasında da çözeltiliye oksijen girmesini engellemek ve inert ortamı korumak için çözelti üzerinden % 99,99 saflıkta Ar gazı geçirilmiştir.

3.2. Britton-Robinson (BR) Tampon Çözeltisinin Hazırlanması

pH 1,81-11,98 aralığında çalışma imkanı sağladığı için tampon çözelti olarak Britton-Robinson (BR) tampon çözeltisi seçilmiştir. Bu tampon çözelti: 2,69 mL fosforik asit (H_3PO_4), 2,29 mL asetik asit (CH_3COOH) ve 2,472 g borik asit (H_3BO_3) 1 litrelik balon jöje içerisine koyulur ve saf su ile litreye tamamlanarak hazırlanır. Hazırlanan bu çözeltiliye 0,02 M, 0,1 M veya 1,0 M'lık NaOH ilave edilerek, istenilen pH ayarlanır (Perrin ve Dempsey, 1974).

Çalışmalar sırasında hazırlanan bu BR tamponunun içerisine iyonik şiddetin sabit tutulması amacıyla 0,1 M KCl eklenmiştir.

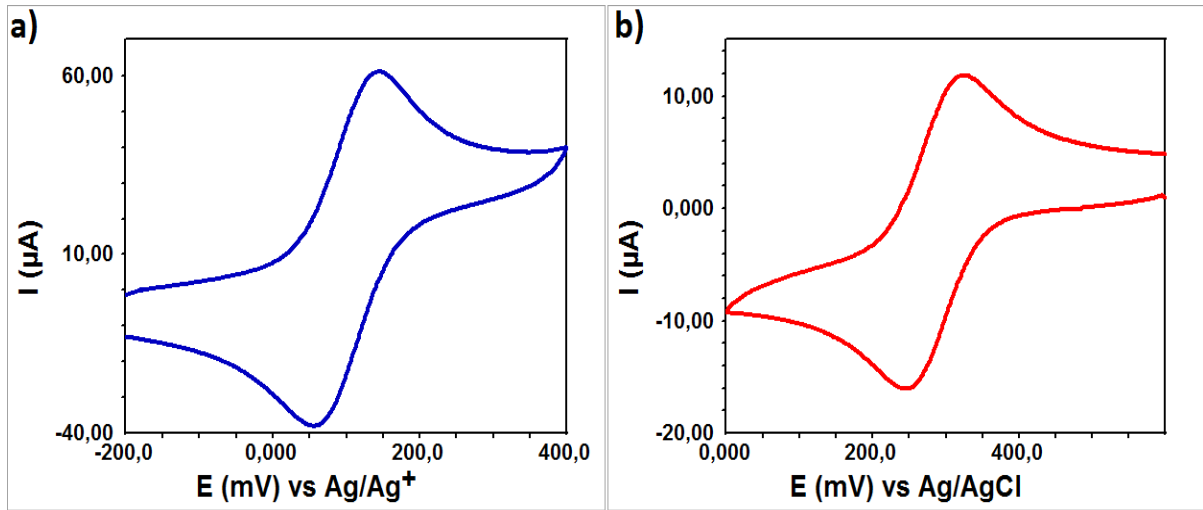
3.3. Çalışma Elektrotlarının Temizlenmesi ve Parlatılması

Modifikasyon işlemine başlamadan önce çalışma elektrodunun temizlenmesi ve elektrot yüzeyinin parlatılıp, düzgünleştirilmesi gerekir. Bunun için GC elektrot önce zımpara kâğıtları ile temizlenir. Zımpara kâğıdı olarak önce 2400, sonra 4000'lik Buehler zımpara kâğıtları kullanılır. Sonra elektrot saf su ile yıkanır ve alümina tozları ile işleme tâbi tutulur. Deneylerde 3 farklı boyutta alümina tozu kullanılmıştır. Bunlar, sırasıyla 1,0 µm, 0,3 µm ve 0,05 µm tanecik boyutlarına sahiptir. Her alümina tozu ile temizleme ve parlatma işleminden sonra farklı boyuttaki toz tanecikleri birbirine karışmasın diye elektrot yüzeyi saf su ile yıkanır. En son 0,05 µm tanecik boyutuna sahip alümina süspansiyonu kullanıldıktan sonra

elektrot önce saf suda 10 dakika sonikasyon işlemine tâbi tutulur. Daha sonra da asetonitril ve izopropil alkolün 1:1 oranındaki karışımında tekrar sonikasyon işlemine tâbi tutulur. Bu parlatma ve temizleme işlemleri ile daha önce modifiye edilmiş elektrot yüzeyindeki moleküller yüzeyden uzaklaştırılmış olur. Ayrıca yüzeye adsorbe olmuş organik ve inorganik kirlilikler giderilerek modifikasyon için temiz ve parlak yüzey elde edilir. Bunun yanı sıra tek tabaka oluşumuna uygun düzgün yüzey elde edilmiş olur.

3.4. Çalışmalarda Kullanılan Elektrotların Kalibrasyonu

Voltametrik ölçümlere başlamadan önce çalışma elektrotlarının yeterince temizlenip temizlenmediğini, susuz ortam referans elektrot ve sulu ortam referans elektrotların ölçümlerinin ne derece doğru olduğunu görmek amacı ile susuz ortamda asetonitrilde çözülmüş 0,1 M NBu_4BF_4 destek elektroliti içerisinde hazırlanan 1 mM ferrosen çözeltisi ile pozitif tarama yapılarak, sulu ortamda ise 0,1 M H_2SO_4 'de hazırlanmış 1 mM HCF (III) (hegzasiyanoferrat) çözeltisi ile negatif tarama yapılarak yüzey testleri yapılmıştır. Bu işlem elektrotların kalibrasyonları olarak adlandırılabilir ve çalışmada belirli sürelerle tekrarlanmıştır. Bu çalışma ile ilgili veriler Şekil 3.3'te verilmiştir. Burada ferrosen yüzey testi için ΔE_p değeri 89 mV, HCF (III) için ise 92 mV olarak elde edilmiştir.



Şekil 3.3. Çıplak GC yüzeyi için testler. a) ferrosen testi, -0,2/+0,4 V pot. aralığında ve 100 mVs⁻¹ tarama hızında, b) HCF (III) testi, +0,6/0,0 V pot. aralığında ve 100 mVs⁻¹ tarama hızında

3.5. Yapılan Çalışmalar İçin Hazırlanan Çözeltiler ve Hazırlanma Şartları

Çalışmalar süresince kullanılan kimyasal maddeler ve bunların hazırlanışları Çizelge 3.1’de verilmiştir. Özellikle asetonitril içerisinde hazırlanmış 0,1 M konsantrasyona sahip ve bütün susuz ortam çalışmaları için destek elektrolit olarak kullanılan NBu_4BF_4 içerisinde hazırlanan çözeltiler mümkün olduğunca düşük hacimlerde (tartım yapılabilecek düzeyde olmak şartı ile) ve günlük hazırlanmıştır. Çalışma sonucunda artan çözeltiler kesinlikle tekrar kullanılmamıştır. Çözelti hazırlanmasında yapılan tartımlar 0,0001 g (onbinde bir) hassasiyetli analitik terazide yapıldığından tartımdan gelen herhangi bir hata olmadığı düşünülmektedir.

Çizelge 3.1 Yapılan çalışmalar için hazırlanan çözeltiler ve hazırlanma şartları

Madde	Konsantrasyon	Çözelti Hacmi (mL)	Alınan Miktar	Çözücü
$\text{NBu}_4\text{BF}_4^*$	100 mM	1000	32.927 g	Asetonitril
KCl	100 mM	500	3.727 g	Su
H_2SO_4	100mM	500	2.72 mL	Su
$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	1 mM	50	0.0165 g	100 mM H_2SO_4
$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	1 mM	50	0.0165 g 0.0211 g [†]	100 mM KCl
Ferrosen	1 mM	50	0.0164 g	$\text{CH}_3\text{CN}/100$ mM NBu_4BF_4
HPNPC ^{††}	1 mM	50	0.01731 g	$\text{CH}_3\text{CN}/100$ mM NBu_4BF_4

* Tetrabutylamonyum tetrafloroborat

† EIS ile yapılan impedans ölçümlerinde kullanılan $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ için 1:1 oranında karışım kullanılmıştır.

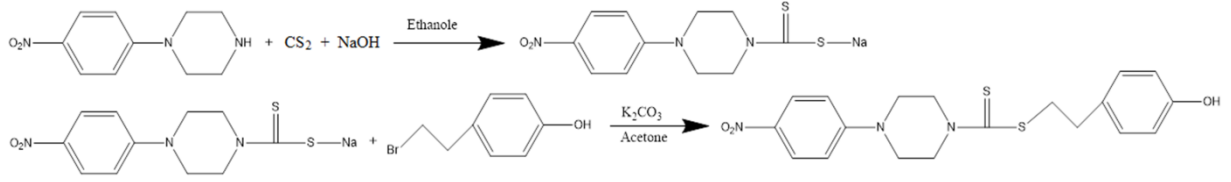
†† 4-hydroxyphenethyl-4-(4-nitrophenyl)piperazine-1-carbodithioate (HPNPC)

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Dopamin, askorbik asit ve ürik asitin eşzamanlı ve bağımsız tayinlerinin hedeflendiği bu çalışmada Şekil 4.1’de sentez mekanizması verilen 4-hidroksifenetil-4-(4-nitrofenil)piperazin-1-karbaditiyot (HPNPC) kullanılmıştır. Dönüşümlü voltametri tekniğinin modifikasyon, yine dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi tekniklerinin karakterizasyonu işlemlerinde kullanıldığı çalışmada, analitik uygulamalar kısımlarında diferansiyel puls ve kare dalga voltametri teknikleri kullanılmıştır. Ayrıca molekülün elektrot yüzeyine difüzyon kontrollü olarak bağlanıp bağlanmadığının incelenmesi için doğrusal taramalı voltametri tekniği kullanılmıştır. Molekülün sentezi sonrası yapı aydınlatma işlemlerinde FTIR ve NMR teknikleri kullanılmıştır.

4.1. 4-hidroksifenetil-4-(4-nitrofenil)piperazin-1-karbaditiyot (HPNPC) Molekülü’nün Sentezi

NaOH (3.0 mmol), uygun piperazin / piperidin türevi (1.0 mmol) (1- (4-nitrofenil) piperazin) etanole ait bir bileşik ve CS₂ (5.0 mmol) ihtiva eden bir karışım, oda sıcaklığında 1 saat reflaks edildi (Yurttaş vd. , 2016). Ardından, çözücüye uzaklaştırmak için karışım süzüldü. Çökelti, 25 mL eter ile muamele edildi. Katılaşmış ürün süzüldü, suyla yıkandı ve eterde yeniden kristallendirildi. Sentezlenen bileşik (1.0 mmol), aseton içerisinde çözüldü ve bu çözeltiliye 4-hidroksi-feniletıl bromit (1.0 mmol) ilave edildi ve K₂CO₃ (1.2 mmol) ilave dilerek 2 saat boyunca 40 ° C’de reflaks edildi. Soğutulduktan sonra, çözücü kuruyana kadar buharlaştırıldı ve etanolde yeniden kristallendirildi (Yurttaş vd., 2014). Verim: 69%. m.p. 197.5°C. FTIR (ATR) cm⁻¹ için: 3394 (O–H), 1577–1425 (C=C), 1516-1303 (NO₂), 821 (1,4-disubstituted benzene). ¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆) için: δ = 2.84 (2H, t, J=8.00 Hz, -CH₂-), 3.46 (2H, t, J=7.50, CH₂), 3.71 (4H, t, J=5.50 piperazine CH₂), 4.09 (2H, s, piperazine CH₂), 4.39 (2H, s, piperazine CH₂), 6.71(2H, d, J=8.50, 1,4-phenyl), 6.95 (2H, d, J=9.50, 1,4-phenyl), 7.09 (2H, d, J=8.00, 1,4-phenyl), 8.11 (2H, d, J=9.50, 1,4-phenyl), 9.25 (1H, s, OH). ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-d₆) için: δ =34.11, 38.18, 51.19, 53.17, 112.32, 115.66, 126.26, 129.87, 130.61, 137.35, 154.21, 153.35, 195.97. HRMS (m/z) C₁₉H₂₁N₃O₃S₂ için: [M+H]⁺ olarak hesaplanmıştır. Mol kütlesi 404.1097 g/mol olarak bulunmuştur.

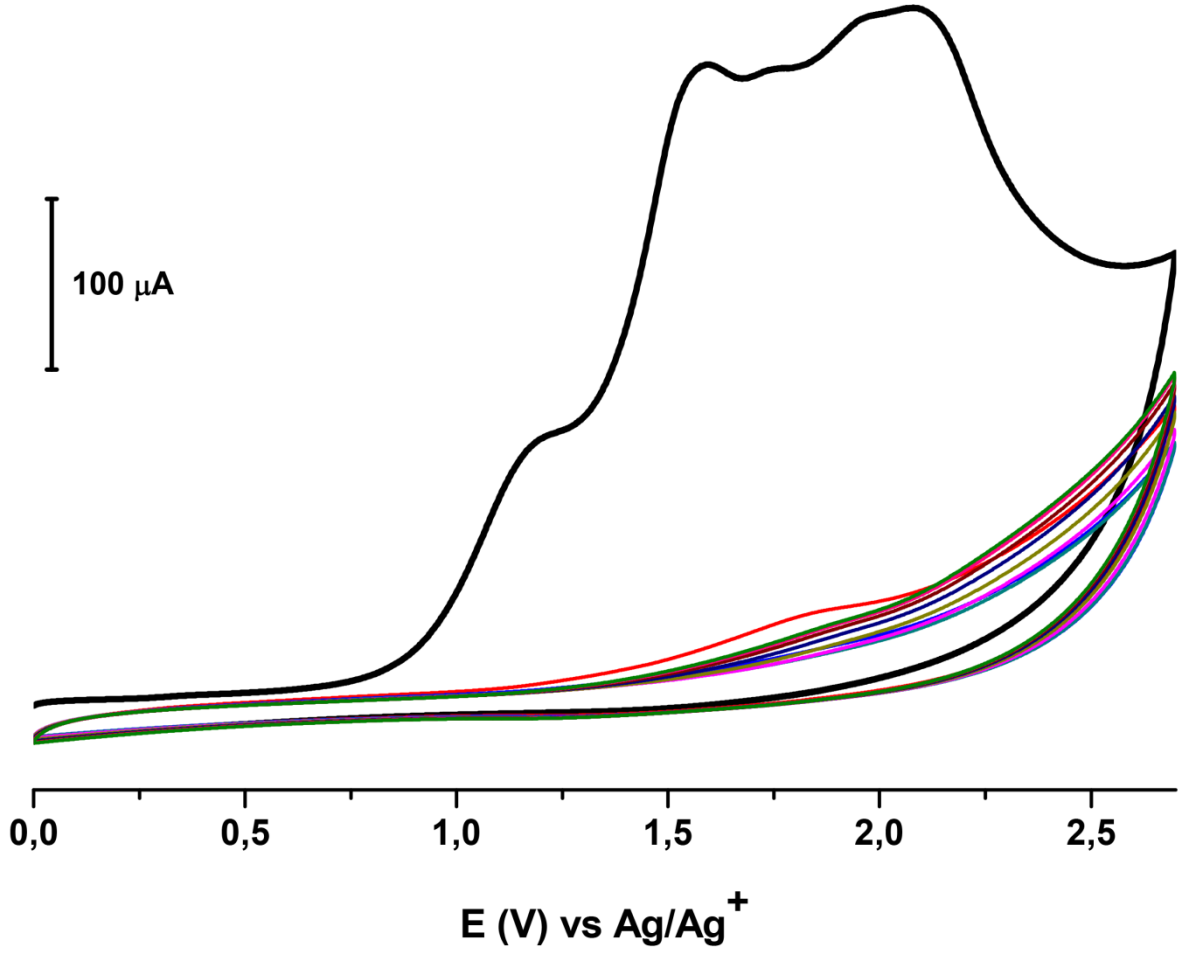


Şekil 4.1. Çalışmada kullanılan HPNPC molekülünün sentez mekanizması

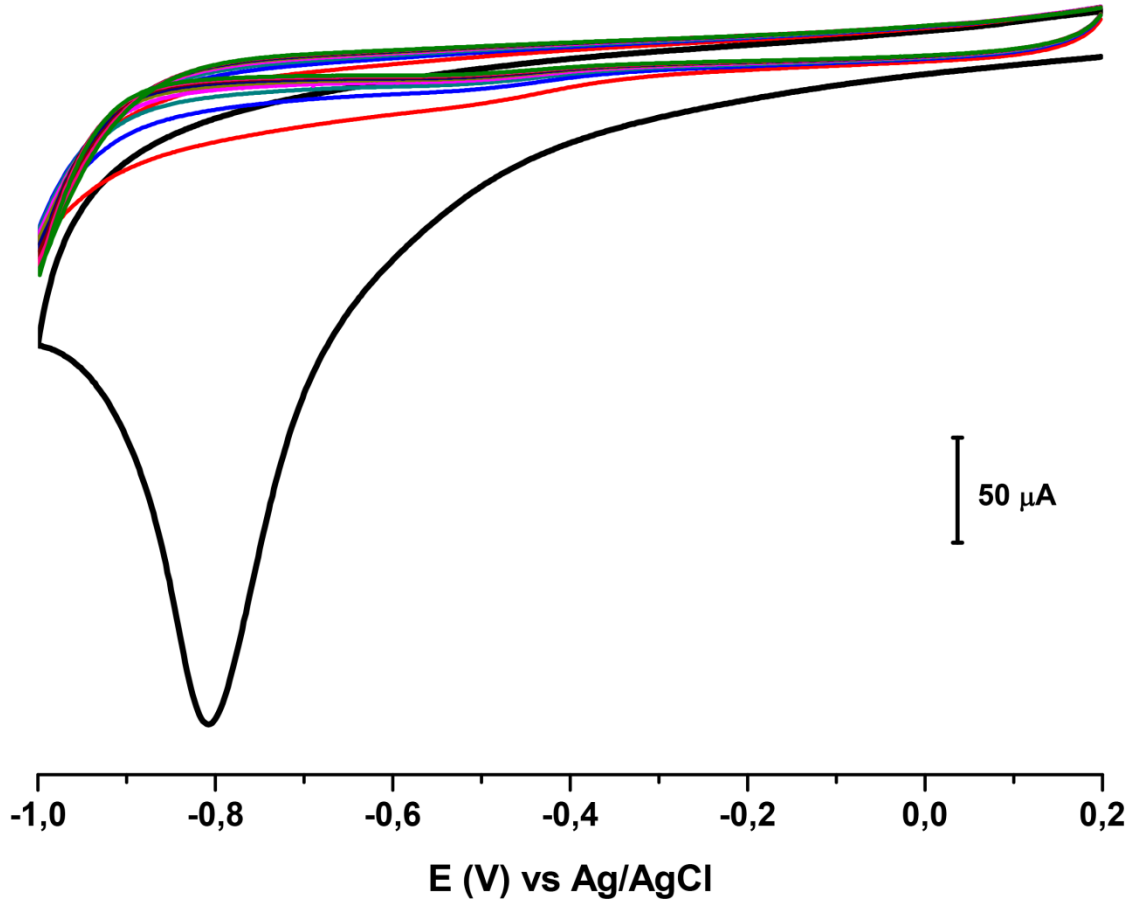
4.2. HPNPC Molekülünün GC Elektrot Yüzeyine Modifikasyonu ve Karakterizasyonu

CV kullanılarak yapılan modifikasyon işlemleri, 0 ile +2700 mV potansiyel aralığında, 100 mV s^{-1} tarama hızında ve 10 döngülü olarak gerçekleştirilmiştir. Molekülde bulunan nitro grubunun indirgenmesi de elektrot yüzeyinde asidik ortamda CV kullanılarak +200 mV ile -100 mV potansiyel aralığında, 100 mV s^{-1} tarama hızında ve 10 döngülü olarak gerçekleştirilmiştir. Modifikasyon sonrası susuz ortamda ferrosen sulu ortamda ise ferrisiyanür ve ferri/ferro siyanür karışımı redoks problr kullanılarak hem CV ile hem de EIS ile yüzey karakterizasyonları yapılmıştır. HPNPC molekülünün elektrot yüzeylerine difüzyon kontrollü olarak gidip gitmediğinin incelendiği çalışma ise LSV kullanılarak 10, 25, 50, 100, 200, 300, 500 ve 1000 mV s^{-1} tarama hızlarında yapılmış ve sonuçlar Randless-Sevcik eşitliğine uyacak biçimde grafiğe geçirilerek verilmiştir.

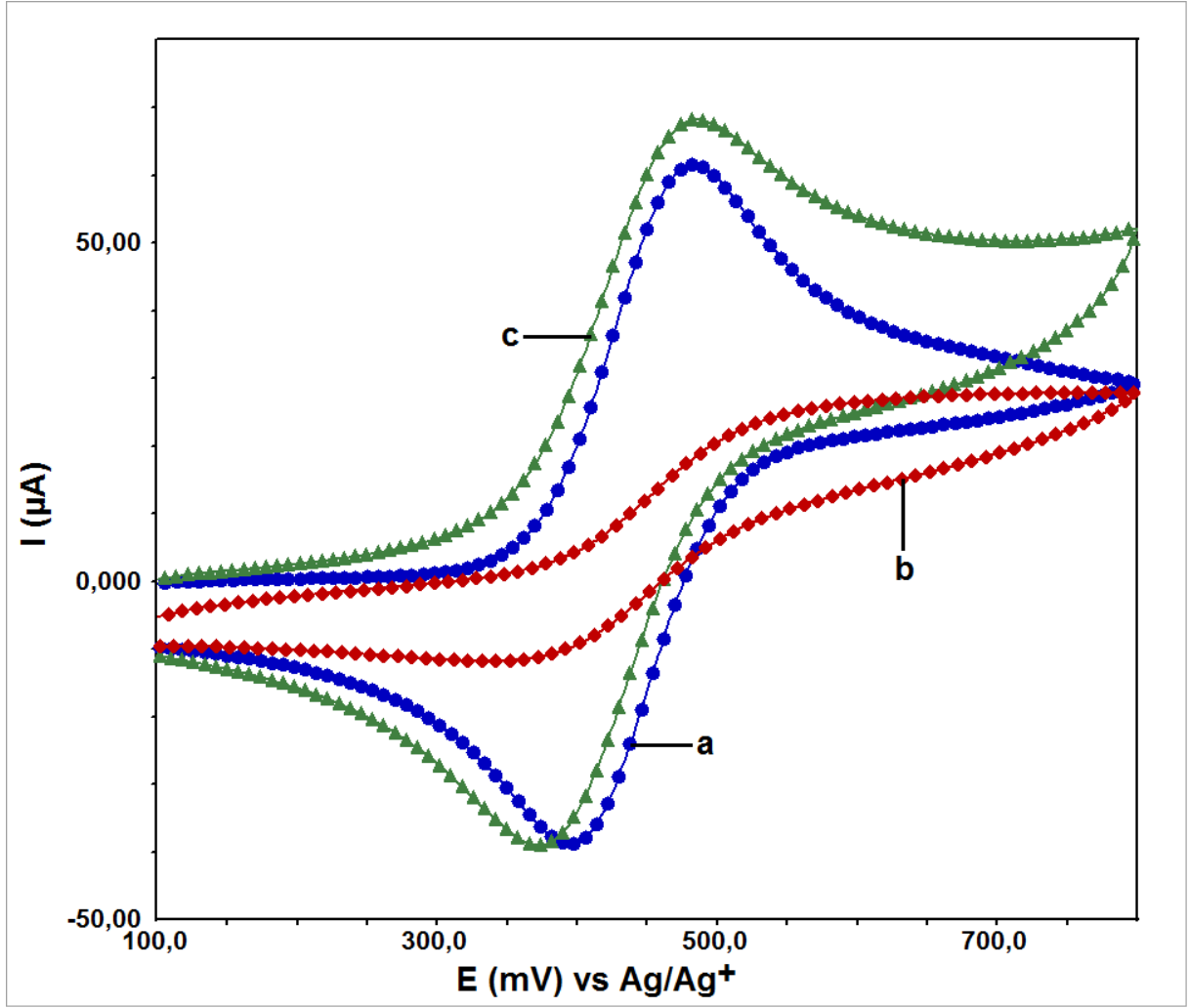
Modifikasyon ve karakterizasyona ait şekiller sırasıyla verilmiştir.



Şekil 4.2. HPNPC* molekülünün GC elektrot yüzeyine CV tekniği kullanılarak alınan modifikasyon voltamogramı (0.0 mV/+2700 mV pot. aralığında, 10 döngülü ve 100 mV s^{-1} tarama hızında)
*HPNPC çözeltisi 100 mM NBu_4BF_4 (CH_3CN içerisinde) destek elektrolit içerisinde 1 mM olarak hazırlanmıştır.

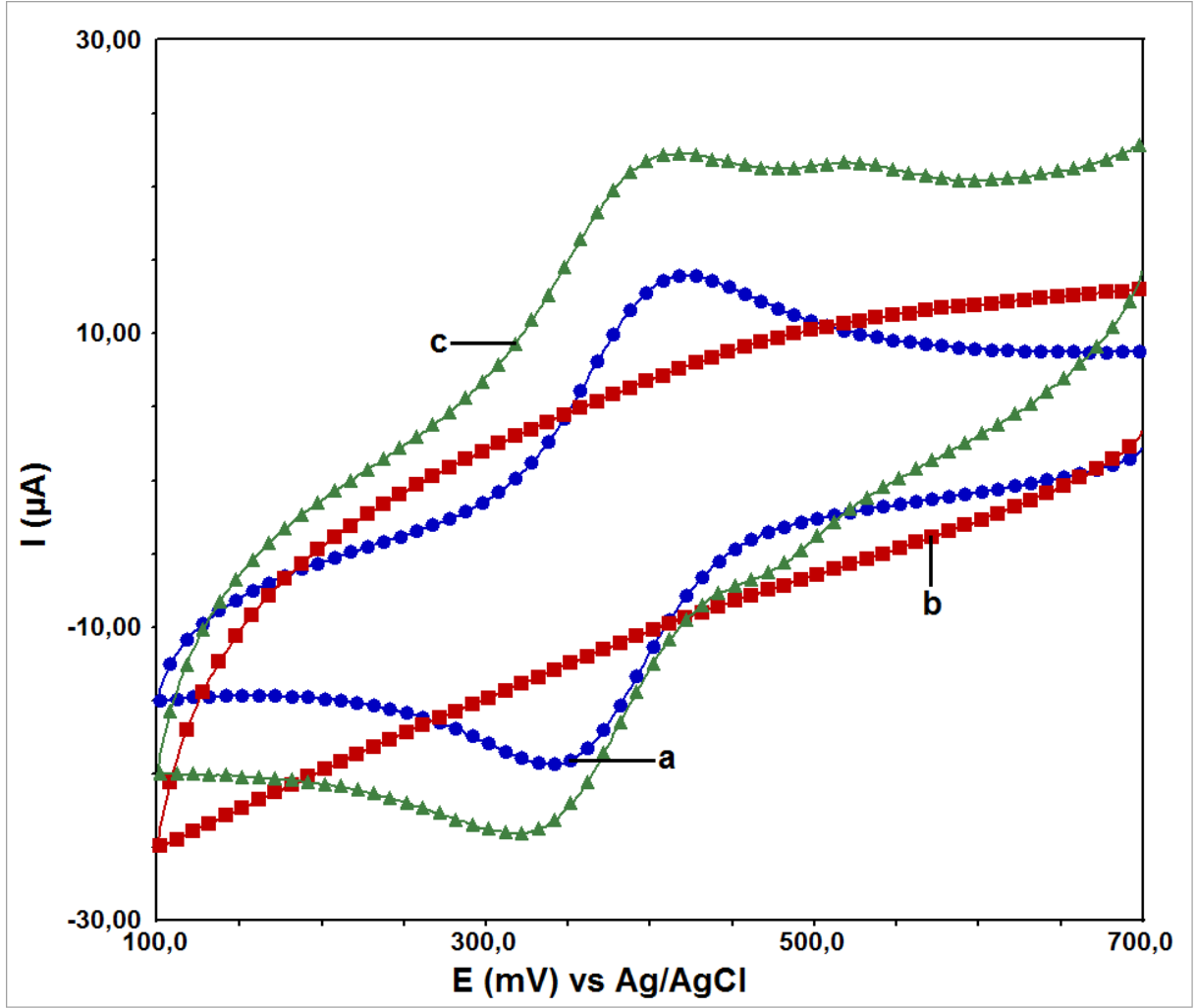


Şekil 4.3. GC elektrot yüzeyinde modifiye HPNPC molekülünün CV tekniği kullanılarak alınan indirgenme voltamogramı (+200 mV/-1000 mV pot. aralığında, 10 döngülü ve 100 mV s^{-1} tarama hızında)
*100 mM HCl çözeltisi içerisinde alınan voltammogram sonucunda $\text{NO}_2\text{-NH}_2$ dönüşümü sağlanmıştır.



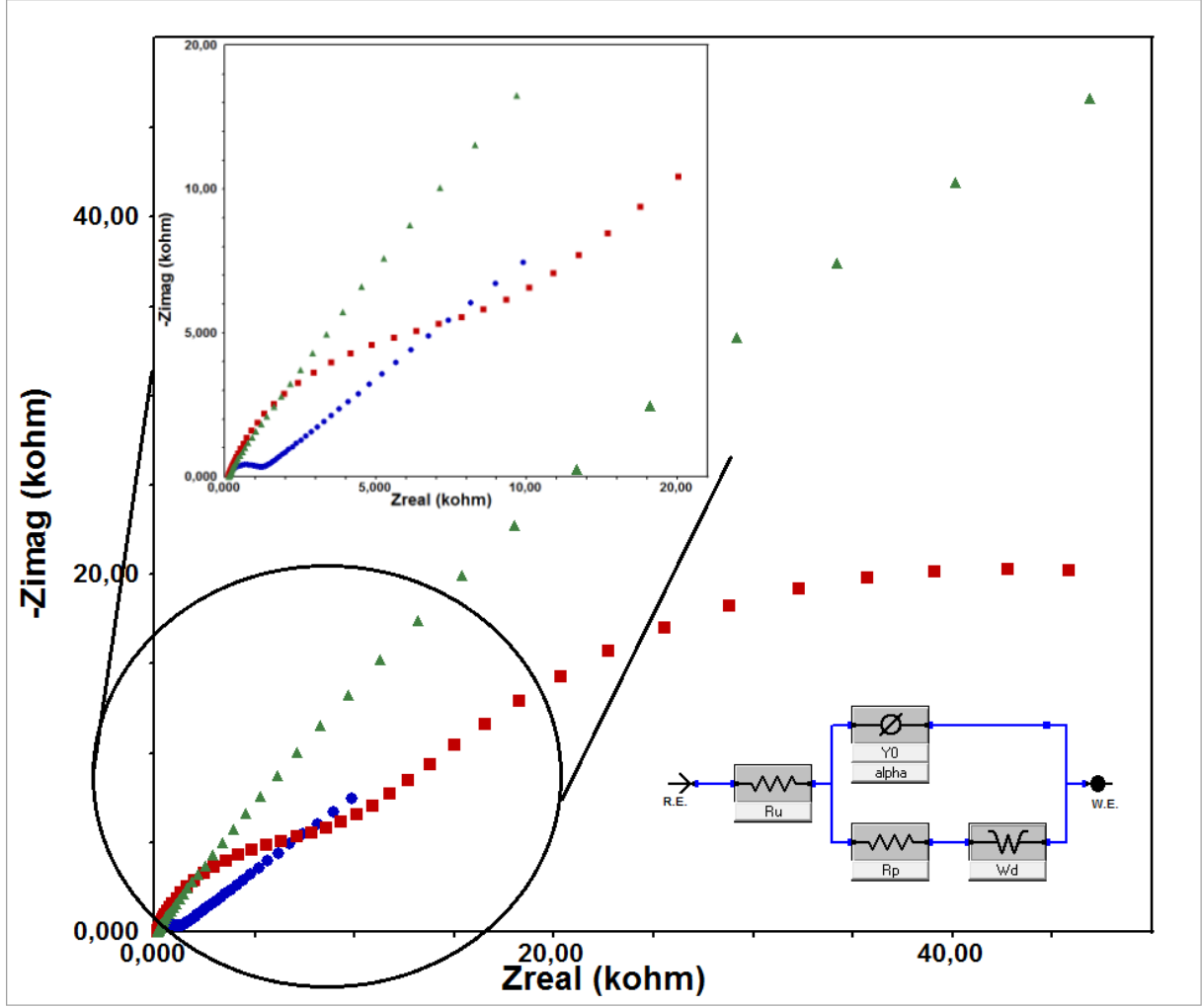
Şekil 4.4. GC yüzeyine HPNPC modifikasyonu sonrası CV kullanılarak alınan ferrosen voltamogramının çıplak GC yüzeyi için alınan ferrosen* voltamogramı ile karşılaştırılmış görüntüsü (+100 mV/+800 mV potansiyel aralığında, tek döngülü ve 100 mV s^{-1} tarama hızında)

*Ferrosen redoks prob çözeltisi $100 \text{ mM NBu}_4\text{BF}_4$ (CH_3CN içerisinde) destek elektrolit içerisinde 1 mM olarak hazırlanmıştır.



Şekil 4.5. GC yüzeyine HPNPC modifikasyonu sonrası CV kullanılarak alınan HCF(III)* voltamogramının çıplak GC yüzeyi için alınan HCF(III) voltamogramı ile karşılaştırılmış görüntüsü (+700 mV/+100.0 mV potansiyel aralığında, tek döngülü ve 100 mV s^{-1} tarama hızında)

*HCF(III) redoks prob çözeltisi pH 2 BR tampon çözeltisi içerisinde 1 mM olarak hazırlanmıştır.



Şekil 4.6. GC yüzeyine HPNPC modifikasyonu sonrası EIS kullanılarak alınan HCF(II/III)* Nyquist eğrisinin çıplak GC yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile karşılaştırılmış görüntüsü (0.05 Hz/100.000 Hz frekans aralığında)
*HCF(II/III) redoks prob çözeltisi 100 mM KCl çözeltisi içerisinde 1 mM olarak hazırlanmıştır.

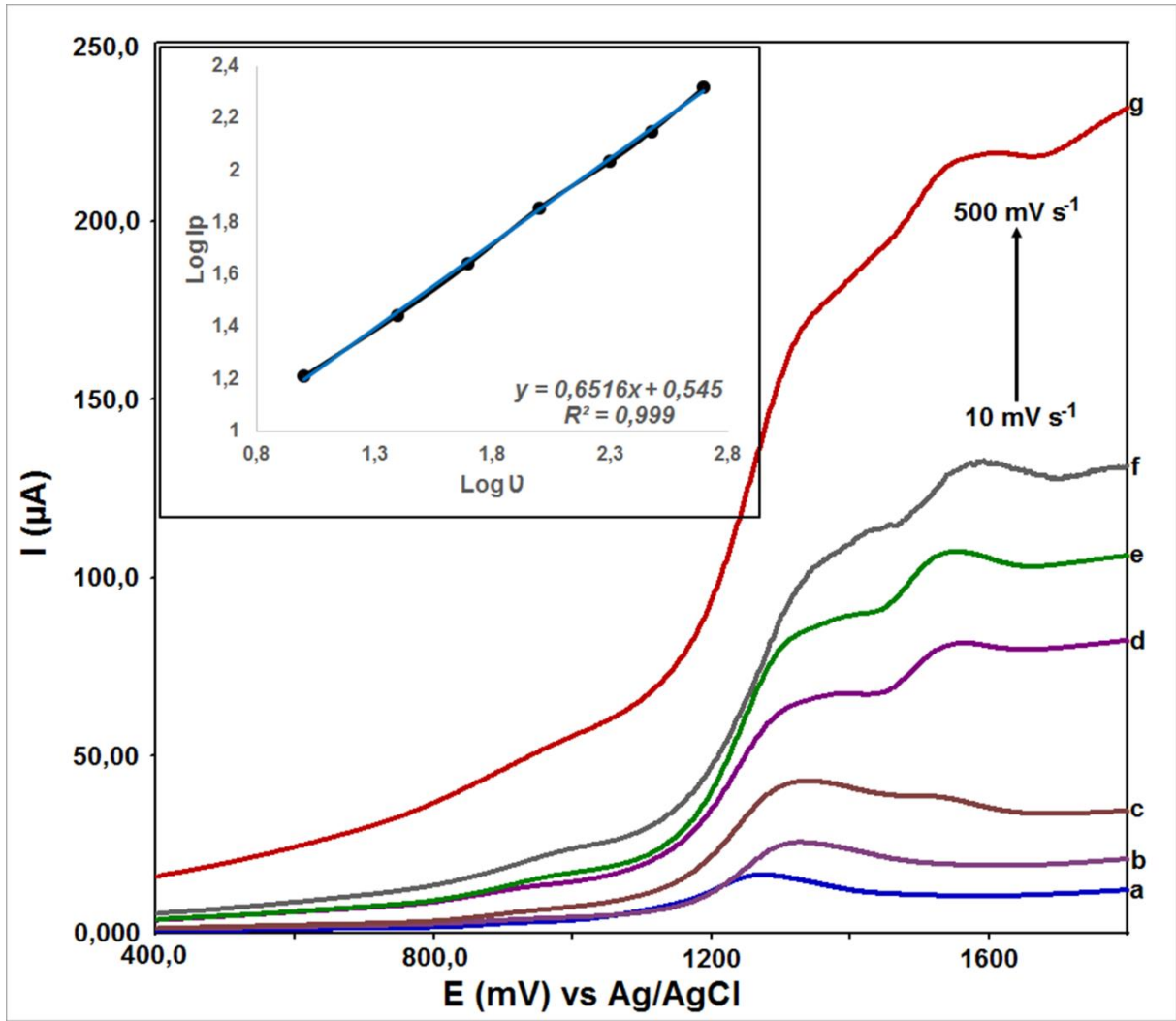
Voltametik çalışmalar Nernst eşitliğine uygun olmak kaydıyla üç temel denklem üzerine oturur. Bu denklemler sırasıyla Eşitlik 1, 2 ve 3'te verilen İlkoviç, Randles-Sevcik ve Cottrell eşitlikleridir.

$$I_d = k \cdot n \cdot F \cdot D^{\frac{1}{2}} \cdot m_r^{\frac{2}{3}} \cdot t^{\frac{1}{6}} \cdot c \quad (4.1)$$

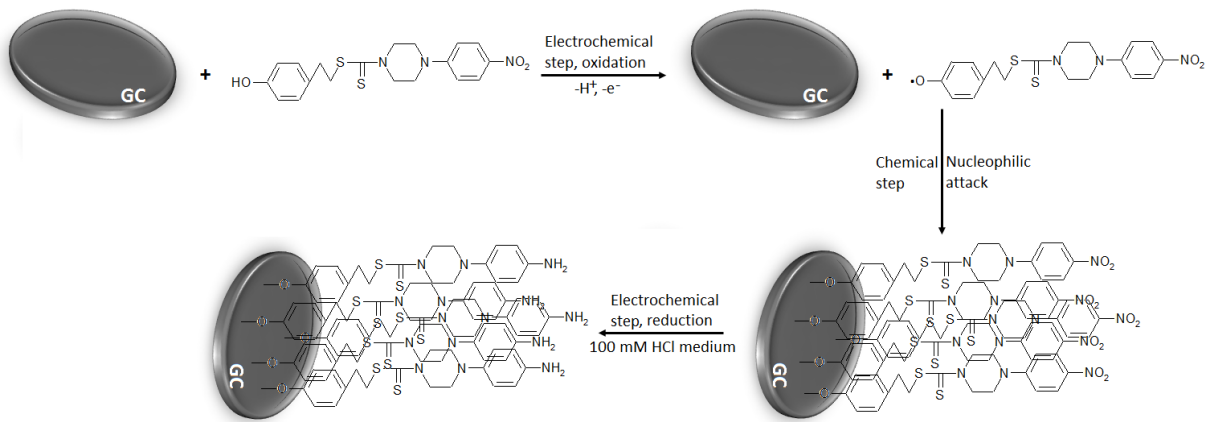
$$I_p = 268600 \cdot n^{\frac{3}{2}} \cdot A \cdot D^{\frac{1}{2}} \cdot C \cdot v^{\frac{1}{2}} \quad (4.2)$$

$$I = \frac{n \cdot F \cdot A \cdot c_j^0 \cdot \sqrt{D_j}}{\sqrt{\pi \cdot t}} \quad (4.3)$$

Burada verilen ilk eşitlik olan İlkoviç (4.2) eşitliği polarografik çalışmalar için kullanılır ve damlayan civa çalışma elektrotu olmak üzere difüzyon akımı ile konsantrasyon arasındaki doğrusal ilişkiyi gösterir. Randles-Sevcik (4.1) ve Cottrell (4.3) eşitlikleri ise daha çok voltametrik çalışmalarda kullanılırlar ve pik akımlarının hem tarama hızı karekökü hem de konsantrasyonla olan doğrusal ilişkilerini gösterirler. Şekil 4.7’de verilen üst üste çakıştırılmış voltamogramlar, HPNPC molekülünün çözelti içerisinde GC elektrot yüzeyine potansiyel uygulanması ile difüzyon kontrollü olarak gidip gitmediğini göstermektedir. Bu amaçla farklı tarama hızlarında (10, 25, 50, 100, 200, 300, 500, 1000 mV s⁻¹) yapılan modifikasyon işlemlerinden elde edilen voltamogramların ilk döngülerinin anodik olan kısımları alınmış (katodik kısımlarda indirgenmeye ait pik olmadığından alınmamıştır) ve üst üste çakıştırılmak suretiyle karşılaştırılmıştır. Randles eşitliğine göre pik akımları ile tarama hızlarının karekökleri arasında çizilen grafiğin doğrusal olması HPNPC molekülünün GC elektrot yüzeyine difüzyon kontrollü olarak ulaştığını göstermektedir. Bu CV için beklenen ve istenen bir durumdur. Öyle ki, CV ile yapılan çalışmalarda maddenin elektrot yüzeyine konveksiyon veya göç yoluyla gitmesi istenmeyen bir durumdur ve burada da gerçekleşmemiştir.



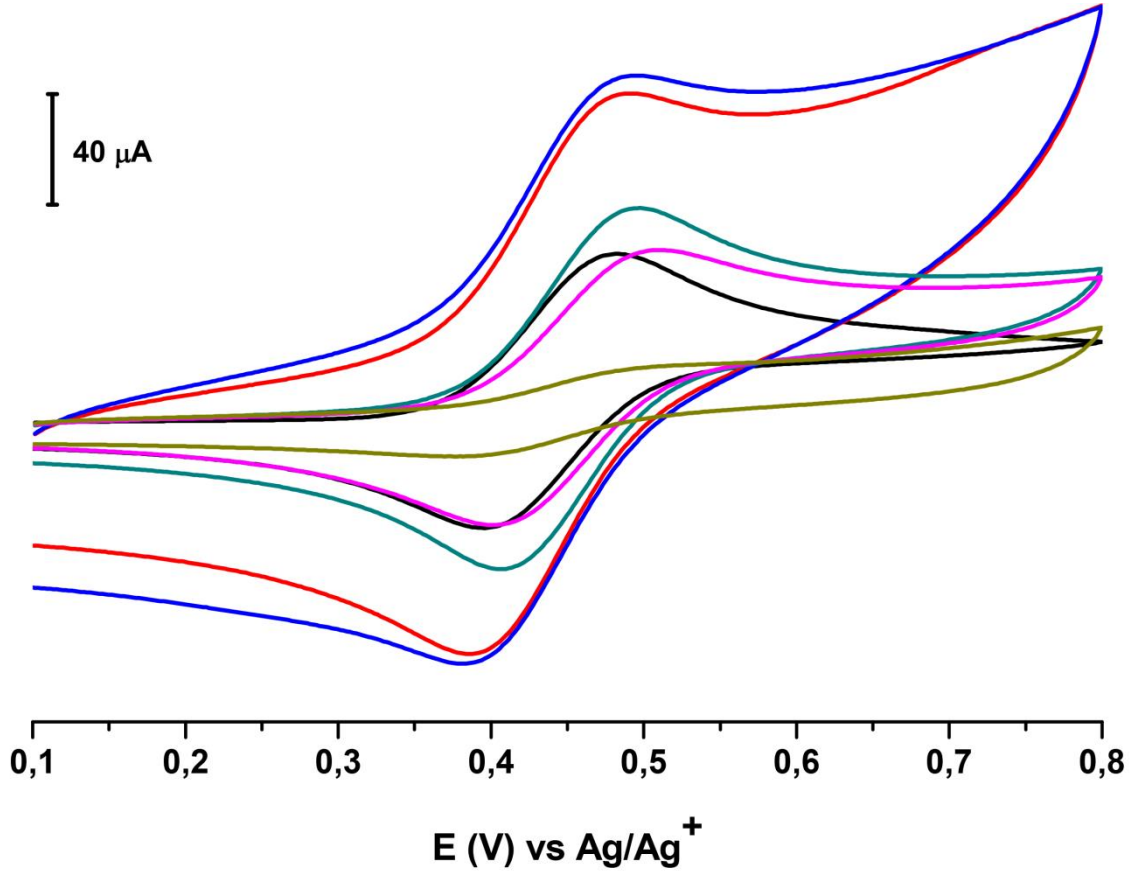
Şekil 4.7. Modifikasyon olayının difüzyon kontrollü olarak gerçekleşip gerçekleşmediğini anlamak için alınan farklı tarama hızlarındaki voltamogramların çakıştırılmış görüntüleri (Kullanılan tarama hızları: 10, 25, 50, 100, 200, 300, 500 ve 1000 mV s^{-1} dir.)



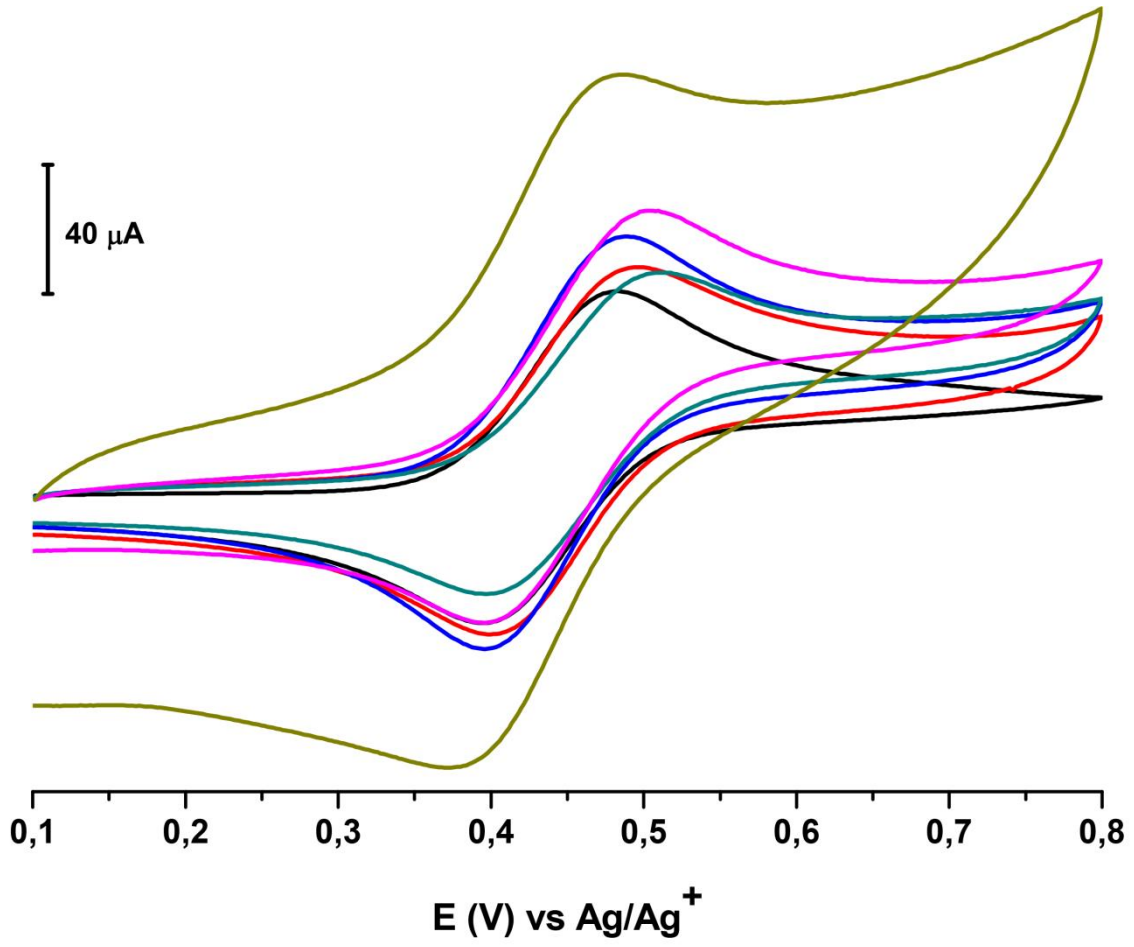
Şekil 4.8. HPNPC molekülünün GC elektrot yüzeyine bağlanma mekanizması (EC mekanizması)

4.3. HPNPC Molekülünün GC Elektrot Yüzeyinde Kararlılıklarının İncelenmesi

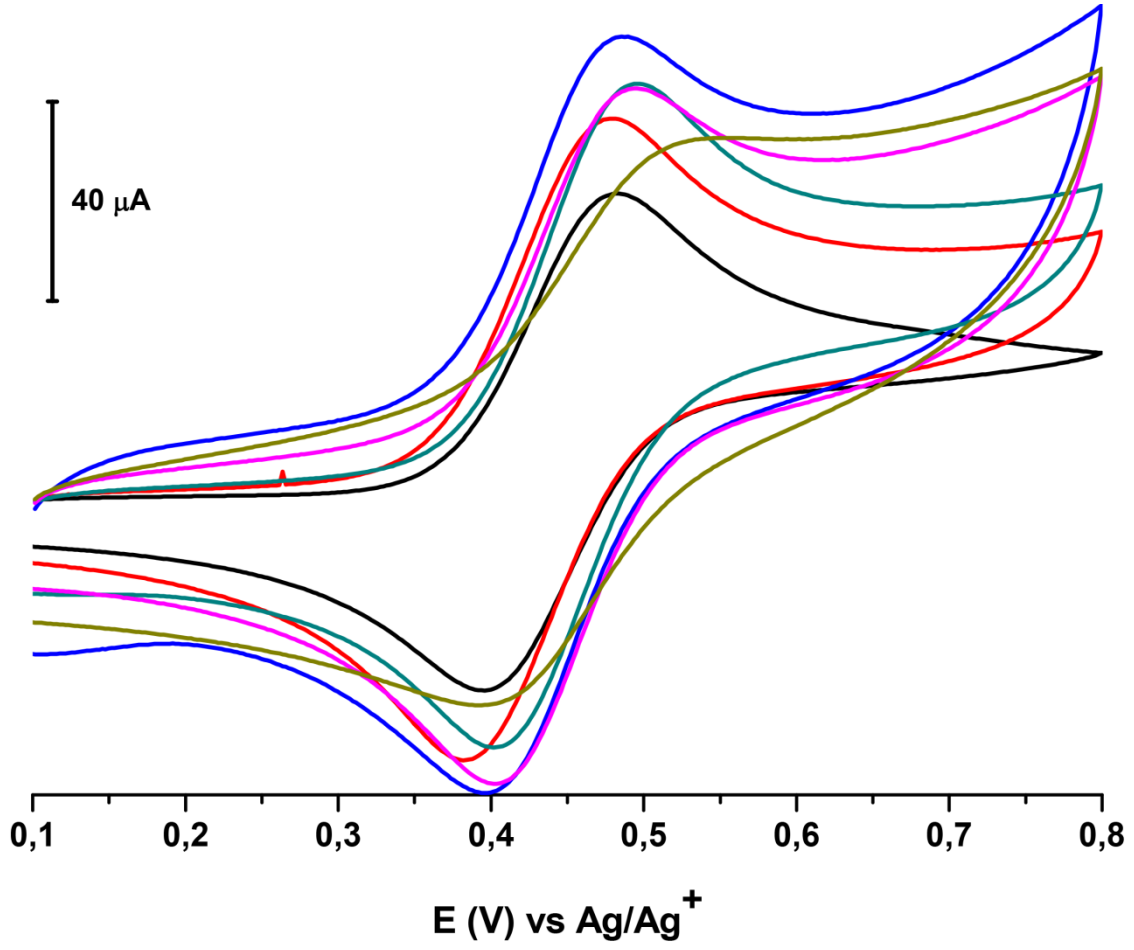
Kararlılık çalışmaları için modifiye edilen elektrotlar istenilen ortamlarda (hava, su, asetonitril, su ve asetonitril ortamında sonikasyona tabi tutularak) istenilen sürelerde (0, 15, 30, 45, 60, 90 dakika) bekletilmiş, CV ve EIS kullanılarak sırasıyla ferrosen voltamogramları ve Nyquist eğrileri alınmıştır.



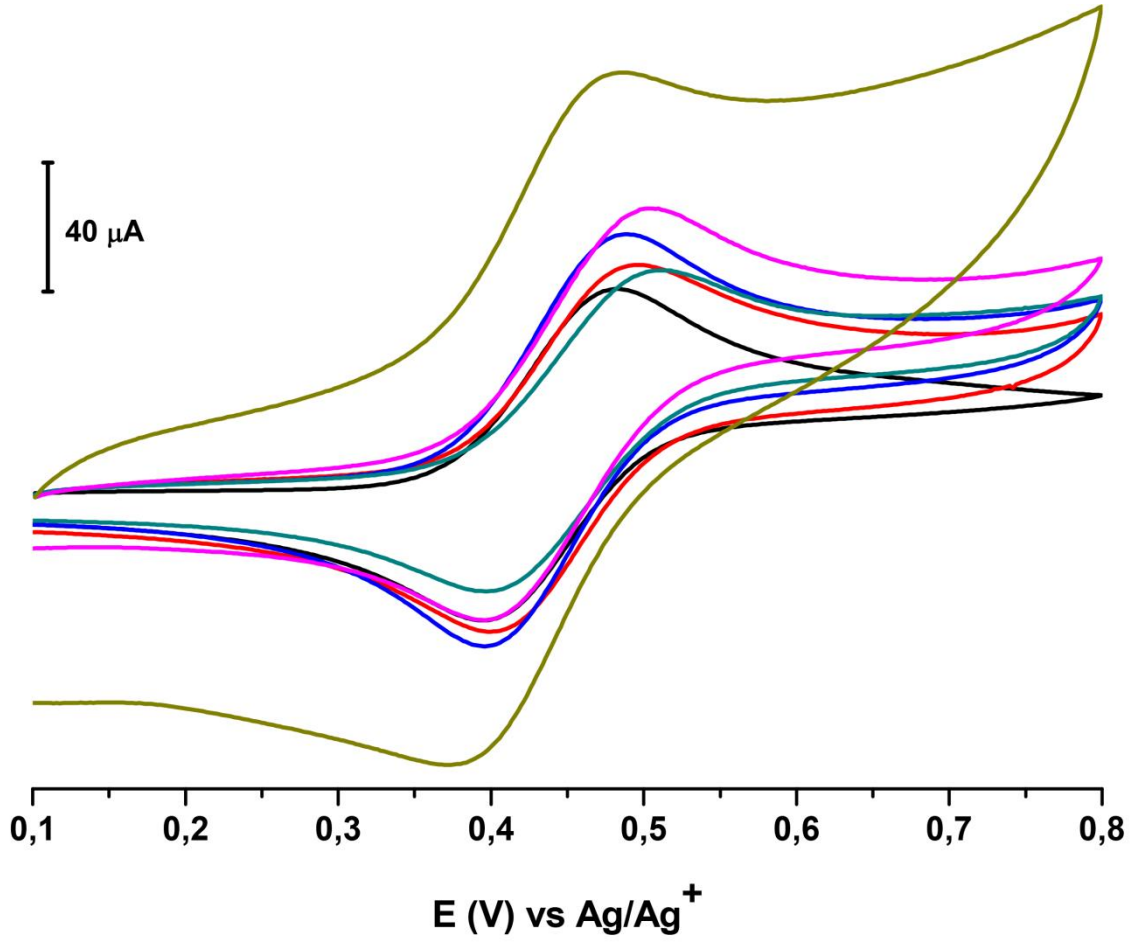
Şekil 4.9. GC yüzeyine HPNPC modifikasyonu sonrası modifiye elektrotun 15, 30, 45 ve 60 dakika hava ortamında bekletilmesi sonrası alınan ferrosen voltamogramlarının çıplak GC yüzeyi için alınan ferrosen voltamogramı ile karşılaştırılmış görüntüleri



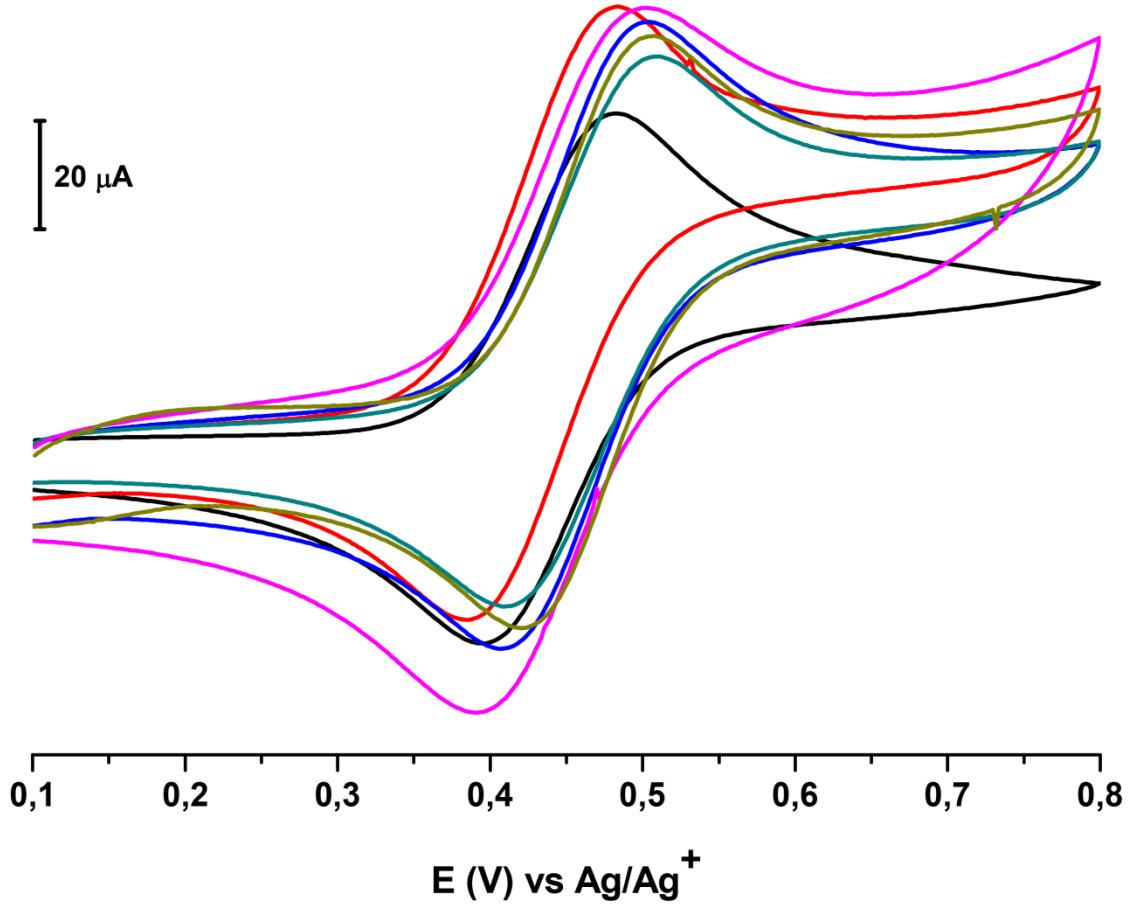
Şekil 4.10. GC yüzeyine HPNPC modifikasyonu sonrası modifiye elektrotun 15, 30, 45 ve 60 dakika su ortamında bekletilmesi sonrası alınan ferrosen voltamogramlarının çıplak GC yüzeyi için alınan ferrosen voltamogramı ile karşılaştırılmış görüntüleri



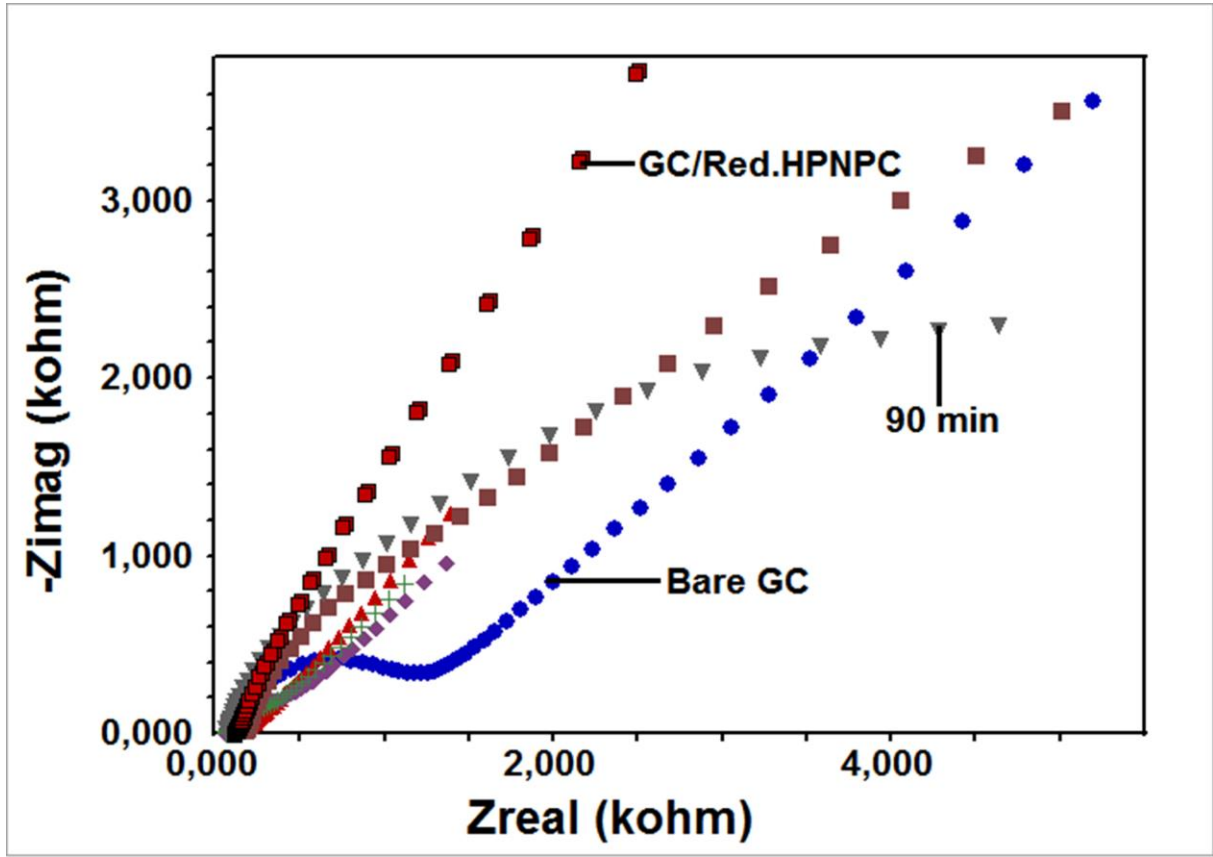
Şekil 4.11. GC yüzeyine HPNPC modifikasyonu sonrası modifiye elektrotun 15, 30, 45 ve 60 dakika CH_3CN ortamında bekletilmesi sonrası alınan ferrosen voltamogramlarının çıplak GC yüzeyi için alınan ferrosen voltamogramı ile karşılaştırılmış görüntüleri



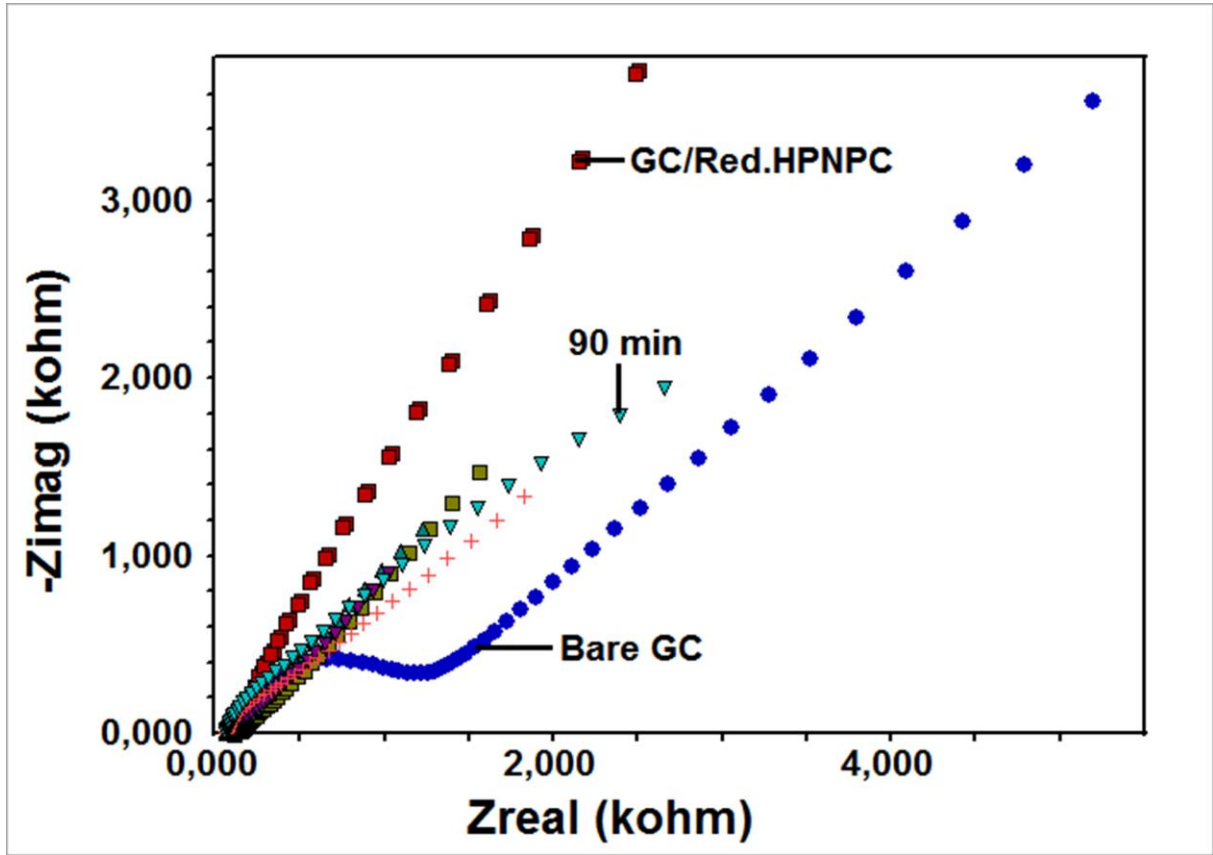
Şekil 4.12. GC yüzeyine HPNPC modifikasyonu sonrası modifiye elektrotun 15, 30, 45 ve 60 dakika su ortamında sonikasyona tabi tutulması sonrasında alınan ferrosen voltamogramlarının çıplak GC yüzeyi için alınan ferrosen voltamogramı ile karşılaştırılmış görüntüleri



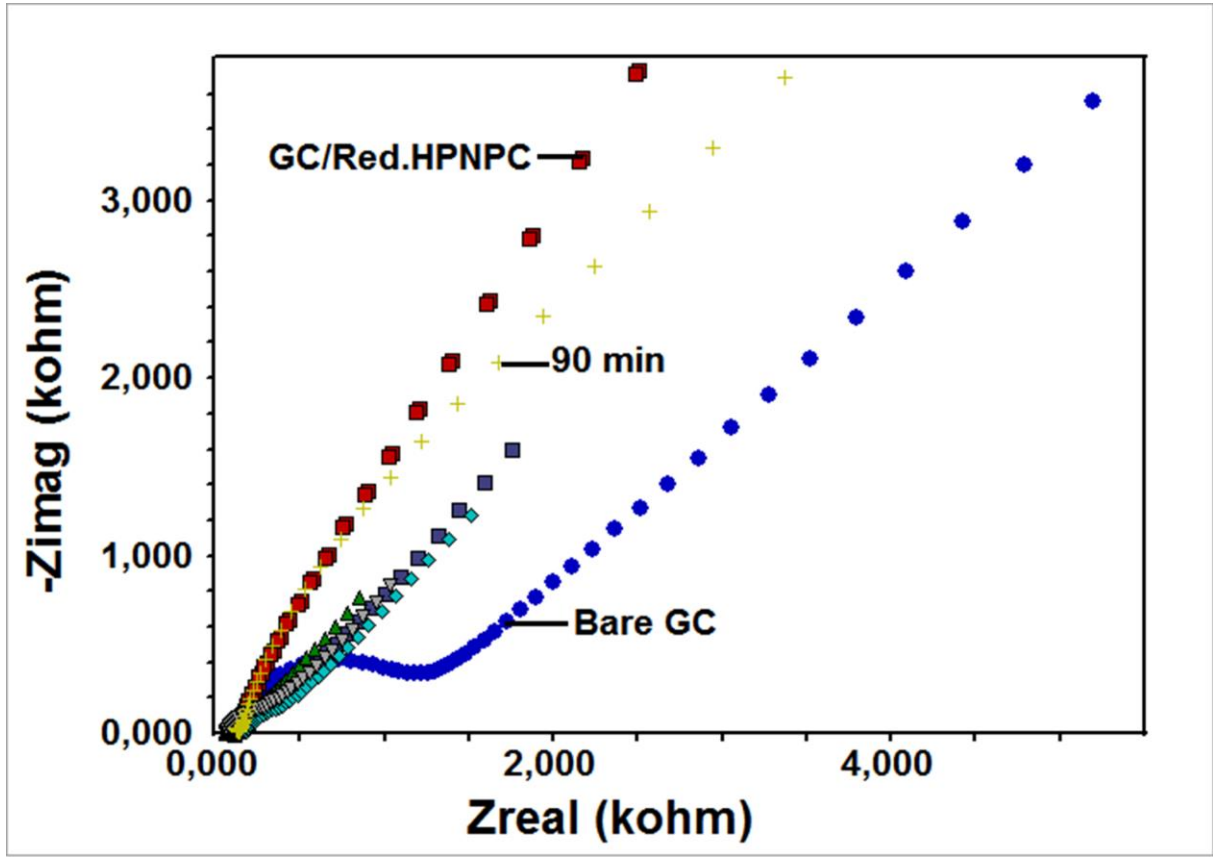
Şekil 4.13. GC yüzeyine HPNPC modifikasyonu sonrası modifiye elektrotun 15, 30, 45 ve 60 dakika CH_3CN ortamında sonikasyona tabi tutulması sonrasında alınan ferrosen voltamogramlarının çıplak GC yüzeyi için alınan ferrosen voltamogramı ile karşılaştırılmış görüntüleri



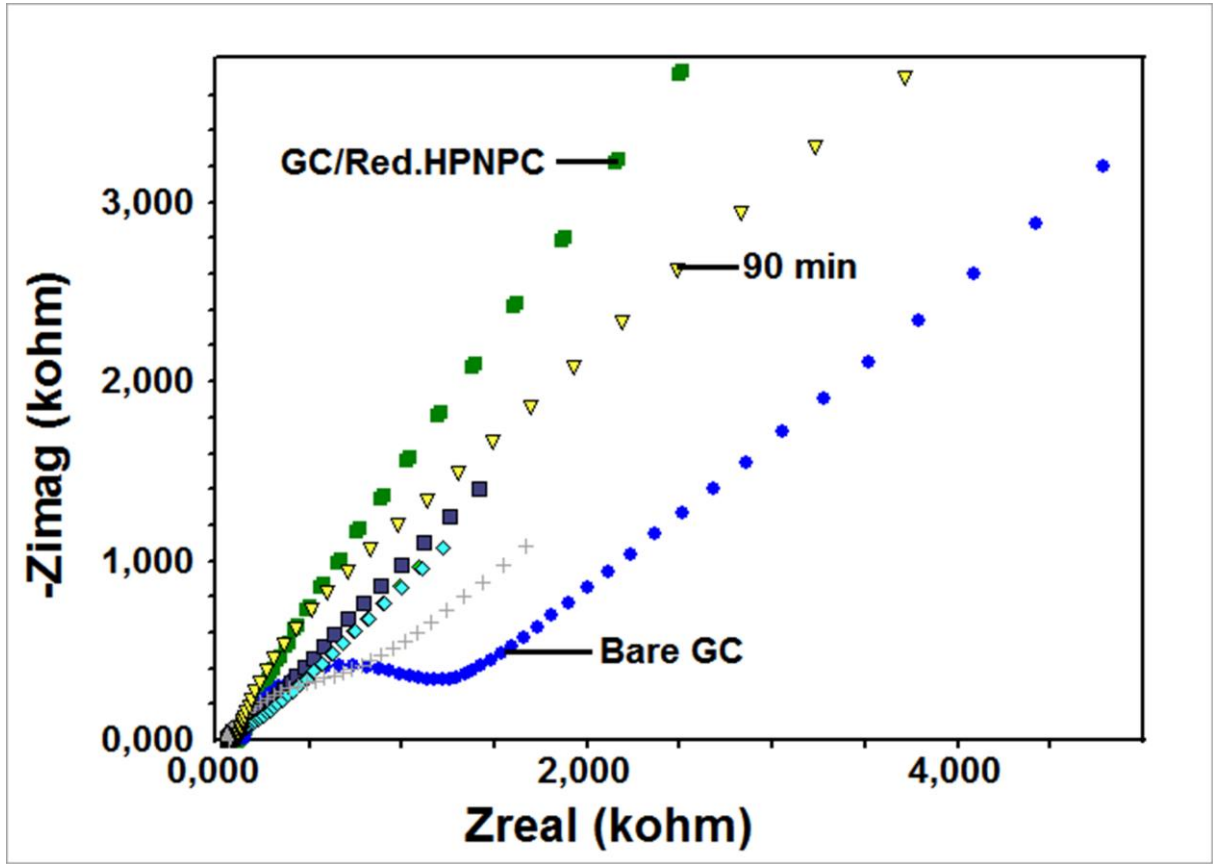
Şekil 4.14. GC yüzeyine HPNPC modifikasyonu sonrası modifiye elektrotun 15, 30, 45, 60 ve 90 dakika hava ortamında bekletilmesi sonrası alınan Nyquist eğrilerinin çıplak GC yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile karşılaştırılmış görüntüleri



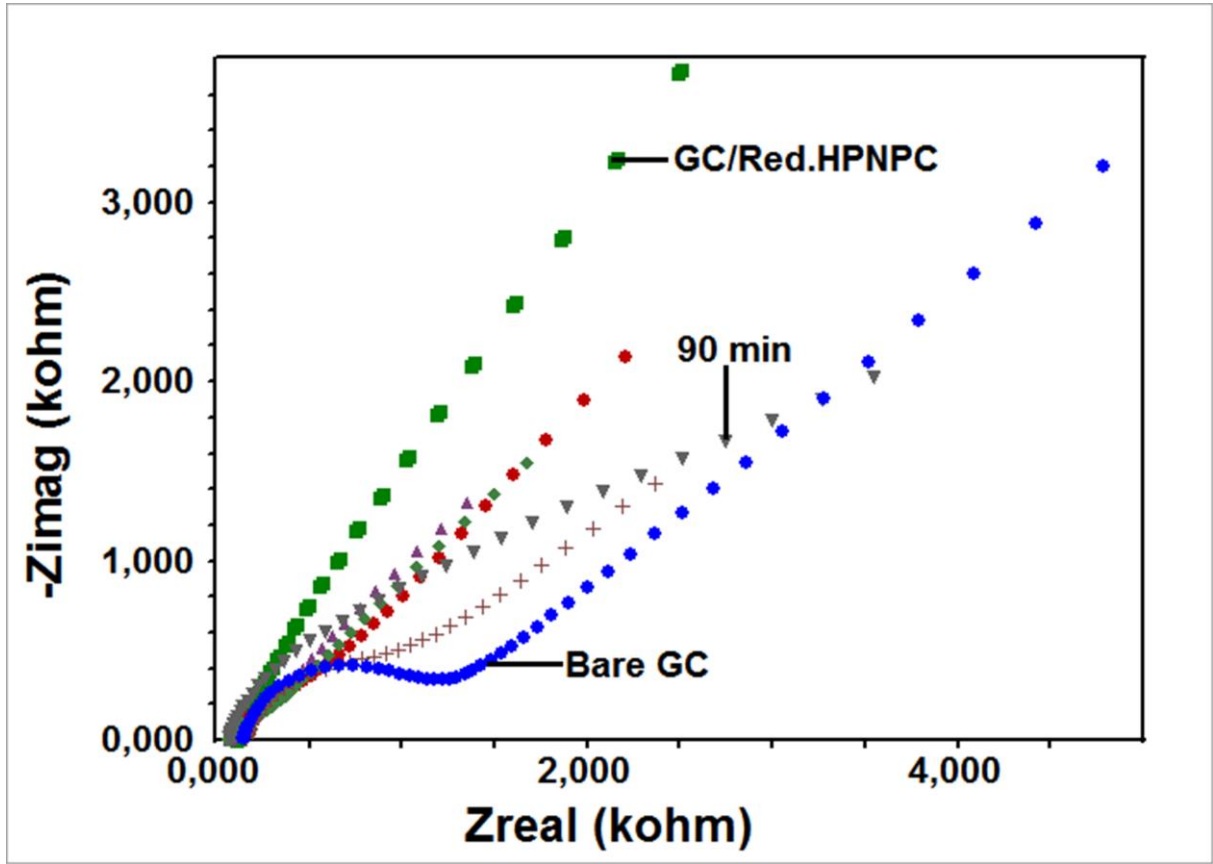
Şekil 4.15. GC yüzeyine HPNPC modifikasyonu sonrası modifiye elektrotun 15, 30, 45, 60 ve 90 dakika su ortamında bekletilmesi sonrası alınan Nyquist eğrilerinin çıplak GC yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile karşılaştırılmış görüntüleri



Şekil 4.16. GC yüzeyine HPNPC modifikasyonu sonrası modifiye elektrotun 15, 30, 45, 60 ve 90 dakika CH_3CN ortamında bekletilmesi sonrası alınan Nyquist eğrilerinin çıplak GC yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile karşılaştırılmış görüntüleri



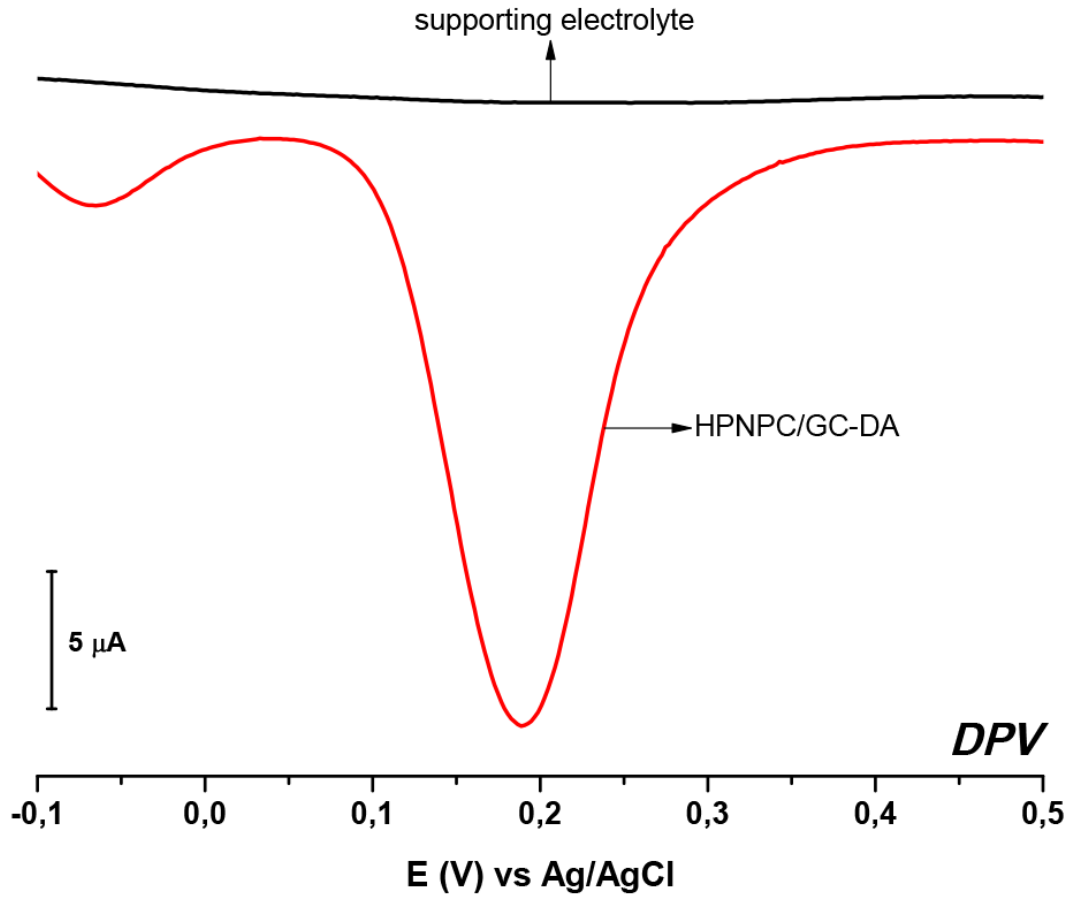
Şekil 4.17. GC yüzeyine HPNPC modifikasyonu sonrası modifiye elektrotun 15, 30, 45, 60 ve 90 dakika su ortamında sonikasyona tabi tutulması sonrası alınan Nyquist eğrilerinin çıplak GC yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile karşılaştırılmış görüntüleri



Şekil 4.18. GC yüzeyine HPNPC modifikasyonu sonrası modifiye elektrotun 15, 30, 45, 60 ve 90 dakika CH_3CN ortamında sonikasyona tabi tutulması sonrası alınan Nyquist eğrilerinin çıplak GC yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile karşılaştırılmış görüntüleri

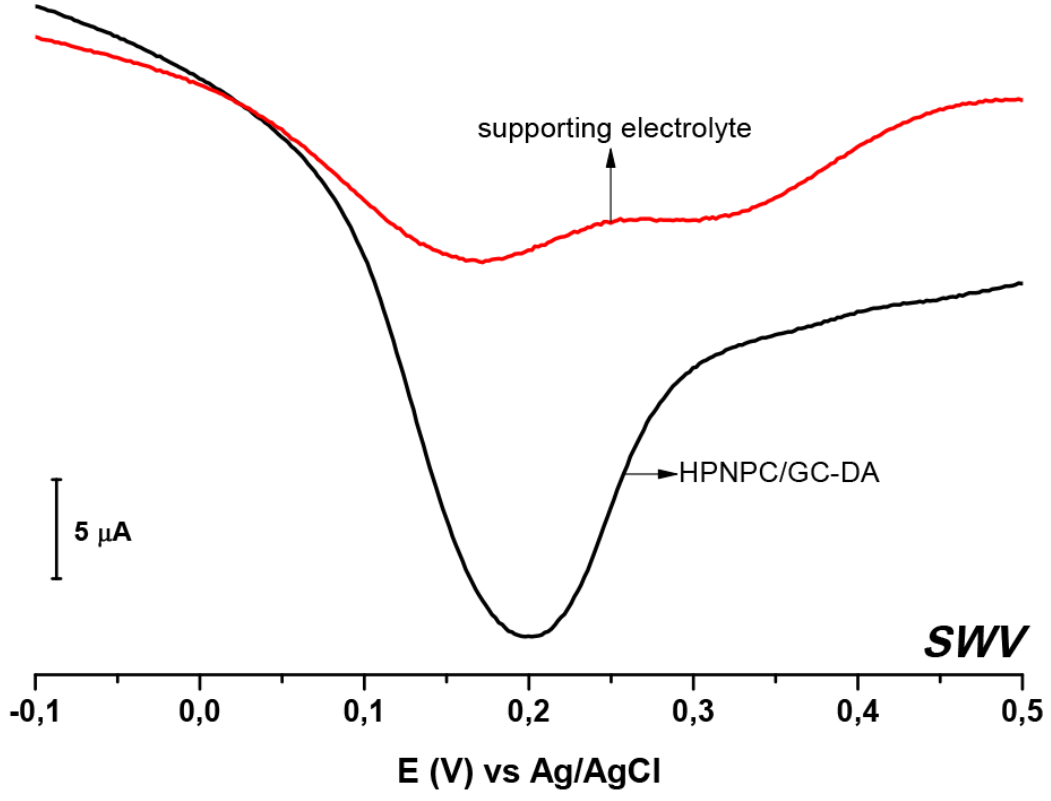
4.4. Analitik Uygulamalar

HPNPC molekülünün elektrokimyasal davranışlarının belirlenmesi için yapılan tüm bu çalışmalar sonrasında modifiye elektrotun sensör elektrot olarak kullanılması aşamasına geçilmiştir.



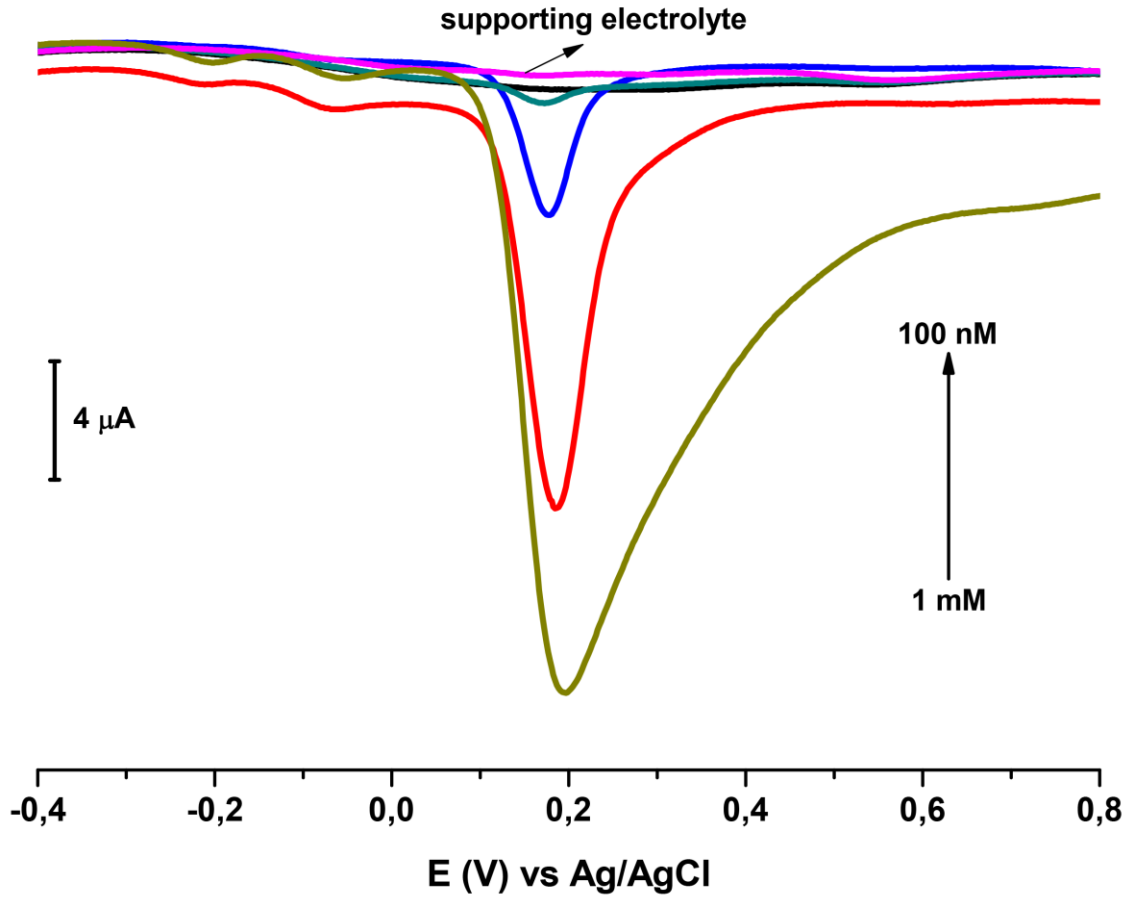
Şekil 4.19. 1 mM Dopamin çözeltisi kullanılarak -100 mV ile +500 mV potansiyel aralığında alınan DPV voltamogramı

* Çalışma BR tampon çözeltisi içerisinde yapılmıştır.



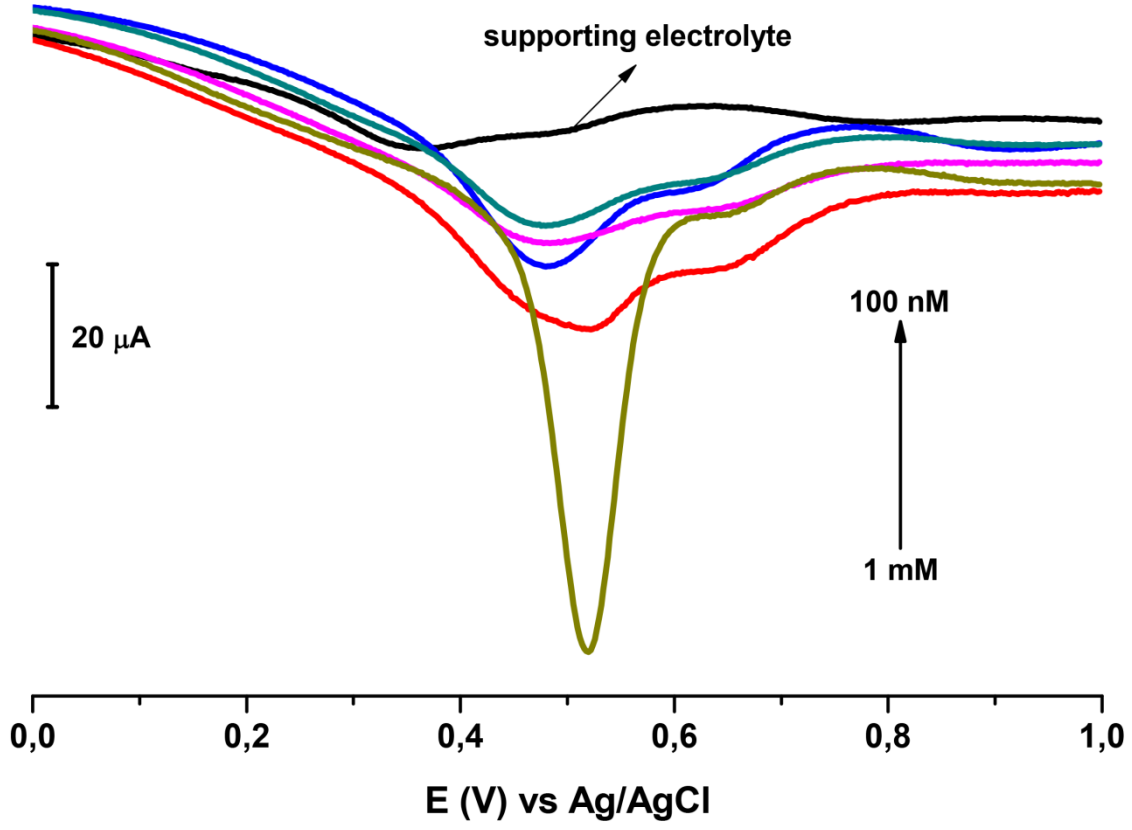
Şekil 4.20. 1 mM Dopamin çözeltisi kullanılarak -100 mV ile +500 mV potansiyel aralığında alınan SWV voltamogramı.

*Çalışma 100 mM H_2SO_4 çözeltisi ortamında yapılmıştır.



Şekil 4.21. Farklı konsantrasyonlarda (1 mM ile 100 nM arasında) hazırlanan Dopamin çözeltisi kullanılarak -100 mV ile +500 mV potansiyel aralığında alınan DPV voltamogramı

* Çalışma BR tampon çözeltisi içerisinde pH=7,00'da yapılmıştır.



Şekil 4.22. Farklı konsantrasyonlarda (1 mM ile 100 mM arasında) hazırlanan Dopamin çözeltileri kullanılarak -100 mV ile +500 mV potansiyel aralığında alınan SWV voltamogramı.

*Çalışma 100 mM H_2SO_4 çözeltisi ortamında $\text{pH}=2.00$ 'da yapılmıştır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Dopamin'in analizlerinin yapılması için yeni sensör elektrot veya elektrotlar geliştirilmesi üzerine başlayan Yüksek Lisans Tez çalışması, dopamin üzerine yoğunlaşarak başarılı bir biçimde tamamlanmıştır. HPNPC molekülünün sentezi ve yapı aydınlatması yapıldıktan sonra, GC elektrot kullanılarak susuz ortamda modifikasyon, ardından asidik ortamda indirgenme, susuz ve sulu ortamlarda farklı redoks problemler kullanılarak karakterizasyonlar yapılmış, susuz ve sulu ortamlar ve sonikasyon işlemleri kullanılarak modifiye yüzeylerin kararlılık çalışmaları yapılmıştır. Yapılan çalışmalar HPNPC molekülünün GC elektrot yüzeyinde hemen her ortamda son derece kararlı olduğunu ve indirgenme sonrası elektrot yüzeyinin çıplak GC elektrot yüzeyinden daha elektroaktif olduğunu göstermiştir. Dopamin çözeltileri kullanılarak DPV ve SWV teknikleri ile asidik ve nötral ortamlarda yapılan analitik uygulama öncesi çalışmalarda son derece olumlu sonuçlar alınmıştır. Öyle ki, her iki ortamda da yapılan çalışmalarda 100 nM seviyesine kadar inilebilmiştir. Bu sayede kolaylıkla kalibrasyon grafikleri çizilebilir ve analitik tayinler yapılabilir.

6. KAYNAKLAR

Abolanle S. A., Bolade O. A., Jeseelan P., Kenneth I. O., 2010, Electrocatalytic detection of dopamine at single-walled carbon nanotubes–iron(III) oxide nanoparticles platform *Sensors and Actuators*, B 148, 93–102

Arvind K. B., Ronald J. M., Ozma J. D., Ashis K. S., Simon D., Zineb M., Joseph D., 2015, Iron nanoparticles decorated multi-wall carbon nanotubes modified carbon paste electrode as an electrochemical sensor for the simultaneous determination of uric acid in the presence of ascorbic acid, dopamine and L-tyrosine, *Materials Science and Engineering, C* 57, 328–337

DuVall S. H. and McCreery R. L., 1999, Control of catechol and hydroquinone electron-transfer kinetics on native and modified glassy carbon electrodes, *Analytical Chemistry*, 71, 4594-4602

Fakhri, A., Shahidi, S., Agarwal, S., Gupta, V. K. 2016. “Electrocatalytic Oxidation Behavior of Cefixime Antibiotic at Bimetallic Pt-W Nanoparticle-Decorated Multi-Walled Carbon Nanotubes Modified Glassy Carbon Electrode and its Determination”, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 11, 1530 – 1540.

Gabriella Di C., Antonella C., Roberta G. T., Chiara B., Tilde De C., Giuseppina P., Daniela Z., and Gabriel M. I., 2012, Green Synthesis of Gold–Chitosan Nanocomposites for Caffeic Acid, *Sensing Langmuir*, 28, 5471–5479

Joanna B., Marta E. P., Luis E., 2012, Electrochemical oxidation and determination of dopamine in the presence of uricand ascorbic acids using a carbon nano-onion and poly(diallyldimethylammonium chloride) composite, *Electrochimica Acta* 72, 61– 67

Mülazımoğlu, İ. E., Solak, A. O. 2011. A novel apigenin modified glassy carbon sensor electrode for the determination of copper ions in soil samples”, *Anal. Methods*, 3, 2534-2539.

Ortiz B., Saby C., Chamagne G. Y., Belanger D., 1998, Electrochemical modification of a carbon electrode using aromatic diazonium salts. 2. Electrochemistry of 4-nitrophenyl modified glassy carbon electrodes in aqueous media, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 455, 75-81

Pinson J. and Podvorica F., 2005, Attachment of organic layers to conductive or semiconductive surfaces by reduction of diazonium salts, *Chemical Society Reviews*, 34, 429-439

Solak A.O., Ranganathan S., Itoh T., McCreery R. L., 2002, A mechanism for conductance switching in carbon-based molecular electronic junctions, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 5 (8), E43-E46

- Solak A.O., Eichorst L.R., Clark W.J. and McCreery R.L.**, 2003, Modified carbon surfaces as “organic electrodes” that exhibit conductance switching, *Analytical Chemistry*, 75, 296-305
- Tesio, A. Y., Robledo, S. N., Granero, A. M., Fernández, H., Zon, M. A.** 2014. “Simultaneous electroanalytical determination of luteolin and rutin using artificial neural networks”, *Sensors and Actuators B* 203, 655–662.
- Xi Z., Anqi W., Chenfei Y., Shishan W. and Jian S.**, Facile Synthesis of Molecularly Imprinted Graphene Quantum Dots for the Determination of Dopamine with Affinity-Adjustable, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, DOI: 10.1021/am5078478
- Yavuz, S., Erkal, A., Kariper, İ. A., Solak, A. O., Jeon, S., Mülazımoğlu, İ. E., Üstündağ, Z.** 2016. “Carbonaceous Materials-12: a Novel Highly Sensitive Graphene Oxide-Based Carbon Electrode: Preparation, Characterization, and Heavy Metal Analysis in Food Samples”, *Food Analytical Methods*, 9, 322–331.
- Yurttaş L., Özkay Y., Duran M., Turan-Zitouni G., Özdemir A., Cantürk Z., Küçükoğlu K., Kaplancıklı Z.A.** "Synthesis and Antimicrobial Activity Evaluation of New Dithiocarbamate Derivatives Bearing Thiazole/Benzothiazole Rings" *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 191, 1166-1173, 2016.
- Yurttaş L., Özkay Y., Demirci F., Göger G., Ulusoylar-Yıldırım Ş., Abu Mohsen U., Öztürk Ö., Kaplancıklı Z.A.** "Synthesis, anticandidal activity, and cytotoxicity of some thiazole derivatives with dithiocarbamate side chains" *Turk. J. Chem.* 38,815-824, 2014.
- Zeid A. A., Nausheen B., Saikh M. W., Sajjad H.**, 2010, Simultaneous electrochemical determination of dopamine and acetaminophen using multiwall carbon nanotubes modified glassy carbon electrode, *Sensors and Actuators B* 146, 314–320
- Ziping Z., Jungang Y.**, 2014, Sensitive detection of uric acid on partially electro-reduced graphene oxide modified electrodes, *Electrochimica Acta* 119, 32– 37

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Selimhan Sağır

Uyruğu : T.C.

Doğum Yeri ve Tarihi : Kayseri, 13.09.1989

Telefon : 0 505 347 44 59

e-mail : selimhansagir@gmail.com

EĞİTİM

Derece Adı, İlçe, İl Bitirme Yılı

Lise : Atatürk Anadolu Öğretmen Lisesi, Selçuklu/ Konya, 2007.

Üniversite : Necmettin Erbakan Üniversitesi, Ahmet Keleşoğlu Eğitim Fakültesi, Kimya Öğretmenliği,
2015

Yüksek Lisans : -

Doktora : -

İŞ DENEYİMLERİ

Mezuniyetten sonra belirli dönemlerde ücretli öğretmenlik, Değer Özel Öğretim Kursu 1 yıl öğretmenlik, Konya Mektebim Okulları 1 yıl öğretmenlik.

YABANCI DİLLER:

İngilizce-Orta.

ASTECH'2017

**INTERNATIONAL CONGRESS ON APPLIED SCIENCE AND
TECHNOLOGY**

BOOK OF ABSTRACTS

April 17-20, 2017, Malaga, SPAIN

A voltammetric sensor electrode a CDC modified based carbonaceous materials: Preparation, Characterization and Detection of Stability

Selimhan Sağır^a, Ecir Yılmaz^a, Bedrettin Mercimek^a, İbrahim Yılmaz^b, Ayşen Demir Mülazımoğlu^{a*}, İbrahim Ender Mülazımoğlu^a

^a Necmettin Erbakan University, A.K. Education Faculty, Chemistry Department, Konya, Turkey

^b Karamanoğlu Mehmetbey University, K.Ö. Science Faculty, Chemistry Department, Karaman, Turkey

*Corresponding author e-mail: admulazimoglu@konya.edu.tr

ABSTRACT

Modified electrodes in electroanalytical chemistry offer a simple and convenient technology for investigating the interactions among various substrates, organic and inorganic molecules. Modification of the electrode surface is an important aim in electrochemistry. In electrochemistry, carbon electrodes are widely used because of low background current, low cost, wide potential window, speed, low equipment, chemical inertness and minimum sample pretreatment required prior to analysis (Wang et al., 2001; Fanta and Chandravanshi, 2001). The modification of highly ordered mono- or multi-layers on carbon materials surface has been paid great attention because it plays an important role in catalytic, analytical and biotechnological applications (Zen et al., 2003). Covalent grafting methods based on the amine oxidation (Brillas et al., 1998) aryl diazonium salt reduction (Downard, 2000) and oxidation in the presence of alcohols (Mülazımoğlu and Yılmaz, 2010; Mülazımoğlu et al., 2011) have been employed to derivative the surfaces of carbon and metals. The majority of modified electrodes can be obtained by chemically sorption, covalent grafting, and film coated. The chemically modified film electrode is formed and controlled by consecutive cyclic voltammetry (CV) which produces a fine synthetic film. The peak current increase at the redox couple indicates film formation. At present study, 3-(3-chlorophenyl)-6,7-dihydroxy-2H-chromen-2-one (CDC) has synthesized and characterized (Elmas et al., 2017). Glassy carbon (GC) electrode surface was modified with 1 mM CDC which was prepared in 100 mM tetrabutylammonium tetrafluoroborate (NBu₄BF₄) in acetonitrile (CH₃CN). CV technique was used for the modification process in +0.3 V and +2.3 V potential range with 10 cycles at 0.1 V s⁻¹ scanning rate. Surface characterizations after the modification process were carried out by CV, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and scanning electron microscopy (SEM) techniques. In the characterizations with CV, 1 mM ferrocene solution in 100 mM NBu₄BF₄ was carried out the potential range from -0.2 V to +0.4 V in non-aqueous medium and 1 mM Fe(CN)₆³⁻ in aqueous Britton-Robinson buffer solution at pH 2 was performed the potential range from +0.2 V to -0.2 V in aqueous medium at sweep rate of 0.1 V s⁻¹. Impedance measurements were carried out in 1 mM Fe(CN)₆³⁻/Fe(CN)₆⁴⁻ mixture (in 100 mM KCl) in the range from 100.000 Hz to 0.05 Hz frequency using EIS and the Nyquist plots were recorded. The Nyquist plot of modified electrode was compared with the EIS data of the bare GC electrode.

References

- Brillas E., Sauleda R. and Casado J., 1998. Journal of Electrochemical Solid-State Letters 1, 168.
Downard A. J., 2000. Electroanalysis 12, 1085.
Elmas Ş.N.K., Ozen F., Koran K., Yılmaz I., Gorgulu A.O. and Erdemir S., 2017. Journal of Fluorescence 27, 463.
Fanta K. and Chandravanshi B. S., 2001. Electroanalysis 13, 484.
Mülazımoğlu I. E. and Yılmaz E., 2010. Desalination 256, 64.
Mülazımoğlu I. E., Demir Mülazımoğlu A. and Yılmaz E., 2011. Desalination 268, 227.
Wang J., Kirgöz Ü. A., Mo J., Lu J., Kawde A. N. and Muck A., 2001. Electrochemistry Communications 3, 203.
Zen J. M., Kumar A. S. and Tsai D. M., 2003. Electroanalysis 15, 1073.

A Novel HNPC modified Carbon Based Electrode: Preparation, Characterization and Detection of Stability in Different Media

Selimhan Sağır^a, İbrahim Ender Mülazımoğlu^a, Ecir Yılmaz^a, [Saniye Özcan^b](#), [Nafiz Öncü Can^b](#), [Yusuf Özkay^c](#), Bedrettin Mercimek^{*a}, Ayşen Demir Mülazımoğlu^a

^a Necmettin Erbakan University, A.K. Education Faculty, Chemistry Department, Konya, Turkey

^b Anadolu University, Pharmacy Faculty, Subdepartment of Analytical Chemistry, Eskişehir, Turkey

^c Anadolu University, Pharmacy Faculty, Subdepartment of Pharmaceutical Chemistry, Eskişehir, Turkey

*Corresponding author e-mail: bmercimek@konya.edu.tr

ABSTRACT

Electroanalytical techniques such as cyclic voltammetry (CV), another voltammetric techniques and stripping analysis are proven to be significant methods in trace analysis because of its broad scope of applications and relatively simple and low cost device (Girousi et al., 2012). Metal–organic frameworks have been developing rapidly in the last two decades for their intriguing structures, properties, and potential applications as porous materials. These new applications require intrinsic charge transport within the metal–organic frameworks, which have not been fully explored. The charge transfer involving partial electron transfer from electron donor to electron acceptor possibly generates charge separation that is directly related to the physical properties of electron/hole transports. Molecular architectures bearing piperazine group have gained the utmost attention due to their vast applications in medical and industrial fields. Piperazine is a heterocyclic compound having two nitrogen atoms at opposite positions in the six membered ring. Piperazines have special importance among nitrogen containing heterocyclic compounds due to their hydrogen bonding ability that make such compounds very specific for the generation of supramolecular structures (Hou et al., 2016). Compounds containing piperazine ring are used as raw materials for the synthesis of epoxy resins, antioxidants, urethane catalysts, insecticides and accelerators for rubber. Such compounds possess versatile binding properties and act as potent and selective ligands for different biological activities (Nikolova and Danchev, 2008). Piperazine and carbodithioates have broad range pharmacological properties. Therefore, tethering the two components in one structure can be more potent than either of the parent components. Based on these considerations, we have synthesized two novel piperazine carbodithioates (Parveen et al., 2015). *Synthesis of 4-hydroxyphenethyl-4-(4-nitrophenyl)piperazine-1-carbodithioate (HNPC)* A mixture of compound NaOH (3.0 mmol), appropriate piperazine/piperidine derivative (1.0 mmol) (1-(4-nitrophenyl) piperazine) and CS₂ (5.0 mmol) in ethanole, was refluxed for 1 h at room temperature (Yurttas et al., 2014). After that, the mixture was filtered to remove solvent. The residue was treated with 25 mL of ether. Solidified product was filtered, washed with water, and recrystallized from ether to give the compounds. The synthesize compound (1.0 mmol) was dissolved in acetone and added 4-hydroxy-phenylethyl bromide (1.0 mmol) and K₂CO₃ (1.2 mmol) was refluxed for 2 h at 40 °C. After cooling, the solvent was evaporated until dryness and recrystallized from ethanol to give the compounds (Yurttas et al., 2016). FTIR and NMR (¹H and ¹³C) analysis results: Yield: 69%. m.p. 197.5°C. FTIR (ATR) cm⁻¹: 3394 (O–H), 1577–1425 (C=C), 1516–1303 (NO₂), 821 (1,4-disubstituted benzene). ¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆): δ = 2.84 (2H, t, J=8.00 Hz, –CH₂–), 3.46 (2H, t, J=7.50, CH₂), 3.71 (4H, t, J=5.50 piperazine CH₂), 4.09 (2H, s, piperazine CH₂), 4.39 (2H, s, piperazine CH₂), 6.71(2H, d, J=8.50, 1,4-phenyl), 6.95 (2H, d, J=9.50, 1,4-phenyl), 7.09 (2H, d, J=8.00, 1,4-phenyl), 8.11 (2H, d, J=9.50, 1,4-phenyl), 9.25 (1H, s, OH). ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-d₆): δ = 34.11, 38.18, 51.19, 53.17, 112.32, 115.66, 126.26, 129.87, 130.61, 137.35, 154.21, 153.35, 195.97. HRMS (m/z): [M+H]⁺ calculated for C₁₉H₂₁N₃O₃S₂: 404.1097; found 404.1098. In this study, 4-hydroxyphenethyl-4-(4-nitrophenyl)piperazine-1-carbodithioate (HNPC) molecule was used to modify the surface of glassy carbon (GC) electrode and electrochemical behaviors, properties and detection stability in different media were investigated in this study. In this study besides CV and another voltammetric techniques, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and scanning electron microscopy (SEM) techniques were also used for the surface characterization of the modified surface. HNPC was modified on the GC electrode surface by electrochemical oxidation in non-aqueous media. Electrochemical behaviors and properties of HNPC were investigated by CV. The modification of HNPC on the GC electrode surface was performed between 0.0 V and +3.0 V potential range at 0.1 V s⁻¹ scan rate with 10 cycles. The nitro group on the surface after modification and characterization operations was reduced to amine group in the 100 mM HCl media. This process, which was made 0.0 V to -1.0 V potential range at 0.1 V s⁻¹ scan rate and 10 cycles, the electro-inactive surface was made electro-active. The presence of HNPC at the GC electrode surface was characterized by CV, EIS and SEM techniques.



**T.C.
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ**



8. ULUSAL ANALİTİK KİMYA KONGRESİ BİLDİRİ ÖZETLERİ

**SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ
FEN EDEBİYAT FAKÜLTESİ
KİMYA BÖLÜMÜ**

ISPARTA 2016

Grafen, Karbon Nanotüp ve Camsı Karbon Elektrot Yüzeylerinde Akrilamid'in Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi, Kantitatif Akrilamid Tayini için Sensör Elektrot Geliştirilmesi

ÖNCAN Z.¹, SAĞIR S.¹, YILMAZ E.¹, MÜLAZIMOĞLU İ. E.¹,
MERCİMEK B.¹, DEMİR MÜLAZIMOĞLU A.¹

¹Necmettin Erbakan Üniversitesi, A. K. Eğitim Fakültesi, Kimya Eğitimi Anabilim Dalı, Konya, Türkiye

Gıdaların ısı işlem süreci sonucunda ortaya çıkan ve Uluslararası Kanseri Araştırmaları Ajansı (IARC) tarafından Grup 2A'da "insan için muhtemel karsinojenik madde" olarak listelenen Akrilamid, son yıllarda dikkatleri üzerine toplayan bir madde olmuştur. Bu madde, yiyeceklerde tespit edildiğinden beri insan sağlığını nasıl etkilediğini açıklamak için büyük bir çaba harcanmaktadır. Son zamanlarda yapılan bazı araştırmalar, fazla akrilamid alımının özellikle hiç sigara kullanmayanlar arasında postmenopozal endometriyal ve yumurtalık kanseri riskini artırdığını belirtmiştir. Bazı araştırmalar ise, akrilamid ve hemoglobin seviyesi arasında pozitif bir bağ olduğunu göstermiştir. Akrilamid molekül yapısı itibarı ile yapısında bulunan amin grubundan dolayı elektrokimyasal olarak amin oksidasyona uygun bir moleküldür. Bu nedenle çalışmada kullanılan akrilamid çözeltisi 1 mM olacak şekilde 100 mM tetrabutylamonyum tetrafloroborat (CH₃CN içerisinde) destek elektroliti içerisinde hazırlanmış ve kullanılan grafen, karbon nanotüp ve camsı karbon elektrot yüzeylerine bu çözelti kullanılarak akrilamid modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Modifikasyon aralığının 0 mV ile +2600 mV potansiyel aralığında olduğu çalışma 100 mV s⁻¹ tarama hızında ve 10 döngülü olarak gerçekleştirilmiştir. Modifikasyon sonrası modifiye yüzeyler her bir elektrot için elektrokimyasal ve mikroskopik olarak karakterize edilmiştir. Karakterizasyon şemleri için susuz ortamda ferrosen, sulu ortamda ferrisiyanür redoks probları kullanılırken, yine sulu ortamda yapılan impedans ölçümleri için ferri/ferrosiyaniür redoks prob karışımı kullanılmıştır. Çıplak yüzeylerde yapılan akrilamid elektrokimyasal davranışları ve özelliklerinin incelenmesi sonrası, akrilamidin kantitatif tayini için farklı modifiye yüzeyler kullanılarak DPV ve SWV teknikleri ile çalışmalar yapılmıştır. Bu amaçla hem grubumuz tarafından sentezlenen Schiff bazları hem de ticari olarak satın alınan ve daha önce de grubumuz tarafından kullanılan modifiye ediciler kullanılmıştır. Çalışmada ayrıca doğrusal taramalı voltametri (LSV) kullanılarak molekülün elektrot yüzeyine difüzyon kontrollü olarak bağlanıp bağlanmadığının incelenmesi yapılmış ve elde edilen veriler kullanılarak Randles-Sevcik eşitliğine uygun pik akımları ile tarama hızlarının karekökleri arasında doğrusal grafik çizilmiştir.

admulazimoglu@konya.edu.tr

4-(2-((6-nitrobenzo[d]oksazol-2-il)tiyo)etil)fenol'ün Elektrokimyasal Davranışlarının ve Özelliklerinin İncelenmesi

**SAĞIR S.¹, ÖZCAN S.², CAN N. Ö.², ÖZKAY Y.³, MERCİMEK B.¹,
DEMİR MÜLAZIMOĞLU A.¹, YILMAZ E.¹, MÜLAZIMOĞLU İ. E.¹**

¹Necmettin Erbakan Üniversitesi, A. K. Eğitim Fakültesi, Kimya Eğitimi Anabilim Dalı, Konya, Türkiye

²Anadolu Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Analitik Kimya Anabilim Dalı, Eskişehir, Türkiye

³Anadolu Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Farmasötik Kimya Anabilim Dalı, Eskişehir, Türkiye

Bu çalışmada, NOTEP olarak kısaltılan 4-(2-((6-nitrobenzo[d]oksazol-2-il)tiyo)etil)fenol grubumuz tarafından sentezlenmiş, IR ve NMR kullanılarak yapı aydınlatması yapılmıştır. NOTEP, CH₃CN içerisinde çözülmüş 100 mM tetrabutilamonyum tetrafloroborat (NBu₄BF₄) destek elektrolit çözeltisi içerisinde 1 mM olarak hazırlanmış ve hem elektrokimyasal olarak modifikasyon ve karakterizasyon hem de kararlılık işlemlerinde kullanılmıştır. Camı karbon elektrot ve grafen modifiye camı karbon elektrotların çalışma elektrodu olarak kullanıldığı çalışmada, NOTEP elektrokimyasal davranışları ve özellikleri yönünden hem sulu hem de susuz ortamda başarılı bir biçimde incelenmiştir. 1 mM NOTEP çözeltisinin kullanıldığı modifikasyon işlemleri dönüşümlü voltametri (CV) kullanılarak +300 mV ile +2800 mV potansiyel aralığında, 100 mV s⁻¹ tarama hızında ve 10 döngülü olarak gerçekleştirilmiştir. Modifikasyon sonrası yüzeyde bulunan nitro grubunun amin grubuna indirgenmesi için asidik ortamda +200 mV ile -1100 mV potansiyel aralığında, 100 mV s⁻¹ tarama hızında ve 10 döngülü olarak CV ile voltamogram alınmıştır. Yüzey karakterizasyon işlemleri, sırasıyla çıplak yüzeyler, NOTEP modifiye yüzeyler ve indirgenmiş NOTEP modifiye yüzeyler için susuz ortamda ferrosen redoks prob kullanılarak, sulu ortamda ise ferrisiyanür redoks prob kullanılarak CV ile yapılmıştır, yüzey karakterizasyonu ayrıca elektrokimyasal olarak elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ve mikroskopik olarak taramalı electron mikroskopisi (SEM) kullanılarak yapılmıştır. Modifikasyon işleminin difüzyon kontrollü olup olmadığının anlaşılması amacıyla farklı tarama hızlarında doğrusal taramalı voltametri (LSV) kullanılarak anodic taramalar yapılmış ve elde edilen voltamogramlardan okunan pik akımları kullanılarak Randless-Sevcik eşitliğine uygun doğrusal grafikler çizilmiştir. Çalışmada ayrıca, indirgenmiş modifiye yüzeyler için farklı ortamlarda (hava, su ve asetonytril) farklı sürelerde bekletilerek (15, 30, 45, 60 ve 90 dakika) kararlılık çalışmaları da yapılmıştır. Kararlılık çalışmaları, CV ile ferrosen redoks prob ortamında, EIS ile ferri/ferrosiyanyür redoks prob ortamında yapılmıştır.

selimhansagir@gmail.com

4-(2-((6-nitro-1H-benzo[d]imidazol-2-il)etil)fenol) Sentezi, Elektrokimyasal Davranışlarının ve Sensör Elektrot Olarak Kullanılabilirliğinin İncelenmesi

SAĞIR S.¹, ÖZCAN S.², CAN N. Ö.², ÖZKAY Y.³, MERCİMEK B.¹,
DEMİR MÜLAZIMOĞLU A.¹, MÜLAZIMOĞLU İ. E.¹, YILMAZ E.¹

¹Necmettin Erbakan Üniversitesi, A. K. Eğitim Fakültesi, Kimya Eğitimi Anabilim Dalı, Konya, Türkiye

²Anadolu Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Analitik Kimya Anabilim Dalı, Eskişehir, Türkiye

³Anadolu Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Farmasötik Kimya Anabilim Dalı, Eskişehir, Türkiye

Grubumuz tarafından sentezlenmiş olan ve NBIEF olarak kısaltılan 4-(2-((6-nitro-1H-benzo[d]imidazol-2-il)etil)fenol)'ün yapı aydınlatması IR ve NMR kullanılarak yapılmıştır. NBIEF çözeltisi, 100 mM tetrabutülamonyum tetrafloroborat (NBu₄BF₄) (CH₃CN içerisinde çözülmüş) destek elektrolit çözeltisi içerisinde 1 mM olarak hazırlanmıştır. Hazırlanan çözelti hem elektrokimyasal olarak modifikasyon ve karakterizasyon hem de kararlılık işlemlerinde kullanılmıştır. Grafen modifiye camı karbon elektrotların ve çıplak camı karbon elektrotların çalışma elektrodu olarak kullanıldığı çalışmada, NBIEF elektrokimyasal özellikleri ve davranışları yönünden hem susuz hem de sulu ortamda başarılı bir biçimde incelenmiştir. 1 mM NBIEF çözeltisinin kullanıldığı modifikasyon işlemleri dönüşümlü voltmetri (CV) kullanılarak 0 mV ile +2700 mV potansiyel aralığında, 100 mV s⁻¹ tarama hızında ve 10 döngülü olarak gerçekleştirilmiştir. Modifikasyon sonrası yüzeyde bulunan nitro grubunun amin grubuna indirgenmesi için 10 mM HCl çözeltisi ortamında +200 mV ile -1100 mV potansiyel aralığında, 100 mV s⁻¹ tarama hızında ve 10 döngülü olarak CV voltamogramı alınmıştır. Yüzey karakterizasyon işlemleri, sırasıyla çıplak yüzeyler, NBIEF modifiye yüzeyler ve indirgenmiş NBIEF modifiye yüzeyler için susuz ortamda 1 mM ferrosen redoks prob kullanılarak, sulu ortamda ise 1 mM ferrisiyanür redoks prob kullanılarak CV ile yapılmıştır. Yüzey karakterizasyonu ayrıca, elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ve taramalı elektron mikroskopisi (SEM) kullanılarak ta yapılmıştır. Modifikasyon işleminin difüzyon kontrollü olup olmadığının anlaşılması amacıyla farklı tarama hızlarında (10, 25, 50, 100, 200, 300, 500 ve 1000 mV s⁻¹) doğrusal taramalı voltmetri (LSV) kullanılarak anodik taramalar yapılmıştır. Çalışma sonucunda Randles-Sevcik eşitliğine uygun olarak çizilen pik akımı-tarama hızı karekökü arasındaki grafiğin doğrusallığı çalışmanın difüzyon kontrollü gerçekleştiğini göstermiştir. Çalışmada ayrıca, indirgenmiş modifiye yüzeyler için farklı ortamlarda (hava, su ve asetonitril) farklı sürelerde bekletilerek (15, 30, 45, 60 ve 90 dakika) kararlılık çalışmaları da yapılmıştır. Kararlılık çalışmaları, CV ile ferrosen redoks prob ortamında, EIS ile ferri/ferrosiyanyür redoks prob ortamında yapılmıştır. Son olarak çalışmada elde edilen modifiye yüzeylerin farklı organik ve inorganik türlerin tayinleri için sensör elektrot olarak kullanılıp kullanılmayacağı incelenmiştir.

ecirilmaz@konya.edu.tr

8. Ulusal Analitik Kimya Kongresi

80

Isparta, Türkiye

4-hidroksifenetil-4-(4-nitrofenil) piperazin-1-karbotitiyot Sentezi, Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi, Farklı Ortamlarda Kararlılıklarının Belirlenmesi

SAĞIR S.¹, ÖZCAN S.², CAN N. Ö.², ÖZKAY Y.³, MERCİMEK B.¹,
DEMİR MÜLAZIMOĞLU A.¹, YILMAZ E.¹, MÜLAZIMOĞLU İ. E.¹

¹Necmettin Erbakan Üniversitesi, A. K. Eğitim Fakültesi, Kimya Eğitimi Anabilim Dalı, Konya, Türkiye

²Anadolu Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Analitik Kimya Anabilim Dalı, Eskişehir, Türkiye

³Anadolu Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Farmasötik Kimya Anabilim Dalı, Eskişehir, Türkiye

Elektrokimyasal olarak katı bir elektrotun (bu çalışmada karbon esaslı elektrotlar kullanılmıştır) yüzeyinin uygun bir molekülle modifikasyonu ve karakterizasyonu ve sonrasında hazırlanan bu elektrotun analizlenmesi istenilen madde için sensör elektrot olarak kullanılabilmesi bu çalışmanın en önemli kısmını ve esas amacını oluşturmuştur. Bu çalışmada farklı türde organik veya inorganik türlerin kantitatif tayinleri için geliştirilmesi düşünülen sensör elektrotların modifiye edici molekülü olarak HPNPC şeklinde kısaltılmış 4-hidroksifenetil-4-(4-nitrofenil)piperazin-1-karbotitiyot türü sentezlenmiş, IR ve NMR teknikleri kullanılarak yapı analizleri yapılmış, elektrokimyasal olarak davranışları ve farklı ortamlarda kararlılıkları incelenmiştir. Çalışmada modifikasyon işlemleri için elektrokimyasal olarak dönüşümlü voltametri (CV), elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), kare dalga voltametri (SWV), diferansiyel puls voltametri (DPV) ve doğrusal taramalı voltametri (LSV) teknikleri kullanılırken, yüzey karakterizasyon işlemleri için yine CV, EIS ve taramalı elektron mikroskopisi (SEM) teknikleri kullanılmıştır. CV kullanılarak yapılan modifikasyon işlemleri, 0 ile +2700 mV potansiyel aralığında, 100 mV s⁻¹ tarama hızında ve 10 döngülü olarak gerçekleştirilmiştir. Molekülde bulunan nitro grubunun indirgenmesi de elektrot yüzeyinde asidik ortamda yine CV kullanılarak +200 mV ile -1100 mV potansiyel aralığında, 100 mV s⁻¹ tarama hızında ve 10 döngülü olarak gerçekleştirilmiştir. Modifikasyon sonrası susuz ortamda ferrosen sulu ortamda ise ferrisiyanür ve ferri/ferro siyanür karışımı redoks problemleri kullanılarak hem CV ile hem de EIS ile yüzey karakterizasyonları yapılmıştır. Yüzey karakterizasyonları için ayrıca çıplak yüzey ve modifiye yüzeylerin karşılaştırılması şeklinde SEM ile alınan görüntülerde kullanılmıştır. HPNPC molekülünün elektrot yüzeylerine difüzyon kontrollü olarak gidip gitmediğinin incelendiği çalışma ise LSV kullanılarak 10, 25, 50, 100, 200, 300, 500 ve 1000 mV s⁻¹ tarama hızlarında yapılmış ve sonuçlar Randles-Sevcik eşitliğine uyacak biçimde grafiğe geçirilerek verilmiştir. Kararlılık çalışmaları için modifiye edilen elektrotlar istenilen ortamlarda (hava, su, asetonitril, su ve asetonitril ortamında sonikasyona tabi tutularak) istenilen sürelerde (0, 15, 30, 45, 60, 90 dakika) bekletilmiş ve CV hem de EIS kullanılarak voltamogramları ve Nyquist eğrileri alınmıştır.

iemulazimoglu@konya.edu.tr