



T.C.
NECMETTİN ERBAKAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



Necmettin Erbakan Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

5-Metoksi-2-([4-(3-metil-3-fenil-siklobütil)-tiyazol-2-il]-hidrazon)-fenil-metil)-
fenol Maddesinin Sensör Elektrot Olarak Kullanılmasının Araştırılması

Hafizullah SHARİFİ

Danışman

Prof. Dr. Ecir YILMAZ

KONYA – 2023

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

5-METOKSİ-2--([4-(3-METİL-3-FENİL-SİKLOÜTİL)-TİYAZOL-2-İL]- HİDRAZON}-FENİL-METİL)-FENOL MADDESİNİN SENSÖR ELEKTROT OLARAK KULLANILMASININ ARAŞTIRILMASI

Hafizullah SHARİFİ

Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ecir YILMAZ

2023, 68 Sayfa

Yüksek lisans tez çalışması olarak planlanan ve uygulanan bu çalışmada yeni sentezlenmiş olan 5-Metoksi-2--([4-(3-metil-3-fenil-siklobütül)-tiyazol-2-il]-hidrazon}-fenil-metil)-fenol,(MTP) maddesinin elektrokimyasal davranışları incelenmiştir. MTP molekülü dönüşümlü voltametri tekniği ile camsı karbon elektrotların yüzeyine modifiye edilip, bazı metallerin (Cu, Hg, Pb, Zn) duyarlı ve seçimli olarak tayini yapılmıştır.

Ayrıca çıplak yüzey elektrotlarda da (Cu, Hg, Pb, Zn) metallerin analizi yapılmıştır. Elektroanalitik teknik olarak, dönüşümlü voltametri (CV), diferansiyel puls voltametri (DPV), kullanılmıştır. Bu tekniklerin yanı sıra modifiye camsı karbon elektrotun yüzey karakterizasyonu için elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) de tekniği kullanılmıştır. Bu metallerin (Cu, Hg, Pb, Zn) çözeltilerinin hazırlanmasında Britton-Robinson (BR) tampon çözeltileri kullanılmıştır. Susuz ortam çözeltilerinin hazırlanmasında tetrabütülamonyum tetrafloroborat (NBu₄BF₄) çözeltisi kullanılmıştır. Çalışmalar sonucunda, MTP modifiye GC elektrot yüzeyinin Cu, Hg ve Pb metallerin tayininde sensör elektrot olarak kullanılabileceğini ancak denemesi yapılan Zn metali için sensör elektrot olarak kullanılamayacağı ortaya koyulmuştur.

Anahtar Kelimeler: Voltametrik Teknikler, MTP molekülü, Yüzey Karakterizasyonu, Yüzey Modifikasyonu

ABSTRACT

MS Thesis

INVESTIGATION OF THE 5-METHOXY-2-([4-(3-METHYL-3-PHENYL-CYCLUBUTYL)-THIAZOL-2-YL]-HYDRAZONE)-PHENYL-METHYL) PHENOL AS A SENSOR ELEKTRODE

Hafizullah SHARIFI

**THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF
NECMETTİN ERBAKAN UNIVERSITY**

Advisor: Prof. Dr. Ecir YILMAZ

2023, 68 Pages

In this study, which was planned and implemented as a master's thesis, the electrochemical behavior of 5-Methoxy-2-([4-(3-methyl-3-phenyl-cyclobutyl)-thiazol-2-yl]-hydrazone)-phenyl-methyl)-phenol, (MTP) material was investigated. Some metals (Cu, Hg, Pb, Zn) will be determined sensitively and selectively by modifying the MTP molecule on the surface of glassy carbon electrodes with the alternating voltammetry technique.

In addition, the analysis of metals on bare surface electrodes (Cu, Hg, Pb, Zn) will be made. As electroanalytical technique, cyclic voltammetry (CV), differential pulse voltammetry (DPV). In addition to these techniques, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) technique was used for the surface characterization of the modified glassy carbon electrode. Britton-Robinson (BR) buffer solutions were used in the preparation of solutions of these metals (Cu, Hg, Pb, Zn). Tetrabutylammonium tetrafluoroborate (NBu₄BF₄) solution was used in the preparation of non-aqueous media solutions. As a result of the studies, it has been revealed that MTP modified GC electrode surfaces (Cu, Hg, Pb, Zn) can be used as sensor electrodes in the determination of metals.

Keywords: Voltammetric Techniques, MTP molecule, Surface Characterization, Surface Modification,

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans tez çalışmamda, her konuda desteğini esirgemeyen, ihtiyaç duyduğum her türlü imkânı sağlayan, yapıcı konuşmalarıyla her zaman cesaret ve ümit veren danışanım Prof. Dr. Ecir YILMAZ'a tez çalışmam boyunca önerileri ve yardımları dolayısıyla sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Yine Yüksek Lisans tez çalışmamda, değerli öngörülerini ve isabetli yorumlarıyla kendisinden çok şey öğrendiğim her soruma cevap bulabildiğim, bilgisini hiçbir zaman esirgemeyen ve her konuda bana destek veren, çok değerli hocam Prof. Dr. İbrahim Ender MÜLAZIMOĞLU'na rehberliğinden, sabrından ve bana da aştığı şevkinden dolayı teşekkür ederim.

Özellikle yapmış olduğu yönlendirmeler ile çalışmalarına her zaman katkı sağlamış, azmini ve merakını örnek aldığı kıymetli hocam Prof. Dr. Ayşen DEMİR MÜLAZIMOĞLU'na teşekkür ederim. Tez çalışmam boyunca destekleri ve önerileri için Prof. Dr. Bedrettin MERCİMEK hocama çok teşekkür ederim.

Ayrıca, Laboratuvarında birlikte çalıştığımız tez çalışmam boyunca hem deney yapma aşamalarında hem de bilgiye ihtiyaç duyduğum zamanlarda hep yardımlarını aldığım Şeyma KORKMAZ ve Wael BOSNALI'ya da teşekkür ediyorum.

Lisans eğitimimden itibaren eğitimimde bugün bu aşamada olmama büyük katkısı olan, bana olan inançları, sevgileriyle her zaman motive olduğum, lisansüstü eğitimimi başarıyla tamamlamamı en az benim kadar isteyen babam, annem ve kardeşlerime sonsuz teşekkürlerimi ve minnetlerimi sunarım.

Hafizullah SHARIFI

KONYA-2023

İÇİNDEKİLER

ÖZET	1
ABSTRACT	2
ÖNSÖZ	3
İÇİNDEKİLER	4
SİMGELER VE KISALTMALAR	6
ŞEKİLLER DİZİNİ	8
1. GİRİŞ	9
1.1. Elektrokimya	9
1.2. Elektrokimyasal Olaylarda Kütle Aktarım Türleri.....	10
1.2.1. Konveksiyon (Karıştırma).....	10
1.2.2. İyonik göç (Migrasyon).....	10
1.2.3. Difüzyon.....	11
1.3. Elektrokimyasal Teknikler	11
1.3.1. Kulometri.....	14
1.3.2. Kondüktometri.....	15
1.3.3. Potansiyometri.....	15
1.3.4. Voltametri.....	15
1.3.5. Voltametrizde uyarma sinyalleri	16
1.3.5.1. Dönüşümlü voltametri (CV).....	17
1.3.5.1.1. Tersinir reaksiyonlar.....	20
1.3.5.1.2. Tersinmez reaksiyonlar	22
1.3.5.1.3. Homojen reaksiyon.....	24
1.3.5.1.4. CE mekanizması.....	24
1.3.5.1.5. EC mekanizması.....	25
1.3.5.1.6. ECE mekanizması	26
1.3.5.2. Diferansiyel puls voltametrisi (DPV).....	27
1.3.5.3. Kare dalga voltametrisi (SWV).....	27
1.3.5.4. Sıyırma Voltametrisi	28
1.4. Voltametri Tekniğinde Kullanılan Çalışma Elektrotları	29
1.4.1. Platin, altın ve diğer soy metal elektrotlar.....	31

1.4.2. Karbon elektrotlar.....	31
1.4.3. Karbon pasta elektrot.....	32
1.4.4. Camsı karbon elektrot	33
1.5. Voltametri Tekniğinde Kullanılan Referans Elektrotlar	34
1.5.1. Standart hidrojen elektrolar (SHE).....	35
1.5.3. Gümüş-gümüş klorür referans elektrot.....	35
1.6. Voltametri Tekniğinde Kullanılan Yardımcı (Karşıt) Elektrotlar	36
1.7. Modifiye Elektrotlar	36
1.8. Modifiye Elektrotlar	37
1.8.1. Alkol oksidasyonu modifikasyonu	38
1.8.2. Amin oksidasyonu modifikasyonu	38
1.8.3. Diazonyum tuzu indirgenmesi modifikasyonu.....	39
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	41
3. MATERYAL VE METOT	47
3.1. Kullanılan Teçhizat ve Kimyasallar	47
3.2. Britton-Robinson (BR) Tampon Çözeltilisinin Hazırlanması	49
3.3. Çalışma Elektrotlarının Temizlenmesi ve Parlatılması	49
3.4. Çalışmalarda Kullanılan Elektrotların Kalibrasyonu	50
3.5. Yapılan Çalışmalar İçin Hazırlanan Çözeltiler ve Hazırlanma Şartları	50
3.5.1. NBu ₄ BF ₄ çözeltisinin hazırlanışı.....	51
3.5.2. KCl çözeltisinin hazırlanışı	51
3.5.3. K ₃ Fe(CN) ₆ çözeltisinin hazırlanışı	51
3.5.4. K ₃ Fe(CN) ₆ /K ₄ Fe(CN) ₆ çözeltisinin hazırlanışı.....	51
3.5.5. Ferrosen çözeltisinin hazırlanışı	52
3.5.6. MTP çözeltisinin hazırlanışı.....	52
3.5.7. 5-Methoxy-2-([4-(3-methyl-3-phenyl-cyclobutyl)-thiazol-2-yl]-hydrazono)-phenyl-methyl-phenol sentezi ve yapı aydınlatılması.....	52
ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA	54
4.1. Modifikasyon ve Karakterizasyon Çalışmaları	54
4.2. Bazı Metallerin (Cu, Pb, Hg, Zn) Konsantrasyon Çalışmaları.....	58
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	63
6. KAYNAKLAR.....	64

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

A	Elektrodun Yüzey alanı, cm^2
D	Difüzyon katsayısı, cm^2/s
i_p	Pik akımı, (A)
N	Elektrolizlenen maddenin mol sayısı , (mol)
C	Ana çözeltildeki depolarize konsantrasyonu, (mol/cm^3), (mol/L)
F	Faraday sabiti i, (C/eg)
i_p	Akım yoğunluğu, A/cm^2
D	Difüzyon katsayısı, cm^2/s
V	Tarama hızı, V/s
E_p	Pik Potansiyeli (V)
$E_{p1/2}$	Yarı pik potansiyeli, (V)
Mv	Milivolt
N	Aktırılan toplam elektron sayısı
α	Elektron reaksiyonunun transfer katsayısı
K	Kimyasal basamağın denge sabiti
i_l	İleri yöndeki pulsun sonunda ölçülen akım
i	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 dalga arasındaki yükseklik farkı
Q	Devreden geçen yük miktarı, (C)
I	Akım (amper)
t	zaman
N	Elektrolizlenen maddenin mol sayısı (mol)
E	Uygulanan potansiyel

Kısaltmalar

DPV	Diferansiyel puls voltametri
SWV	Kare dalga voltametri
CV	Dönüşümlü voltametri
ASV	Anodik sıyırma voltametri

CE	Kimyasal-Elektrokimyasal Mekanizma
EC	Elektrokimyasal-Kimyasal Mekanizma
ECE	Elektrokimyasal-Kimyasal-Elektrokimyasal Mekanizması
EIS	Elektrokimyasal impedans spektroskopisi
CA	Kronoamperometri
CC	Kronokulometri
EQCM	Elektrokimyasal kuartz kristal mikrobals
DAS	Diazonyum tuzu
HBF ₄	Tetrafloroborik asit
HMPD	(Z)-2-(2-(hidroksiimino)-2-(3-metil-3-fenilsiklobütil)etil) 3a, 7a-dihidro-1H-isoindol-1,3 (2H)-dion
GC	Camsı karbon
NBu ₄ BF ₄	Tetrabütilamonyum tetrafloroborat
CH ₃ CN	Asetonitril
BR	Britton-Robinson tampon çözeltisi
NaOH	Sodyum hidroksit
KCl	Potasyum hidroksit
H ₃ BO ₄	Borik asit
HCF (II)	Hegzasiyanoferrat II
HCF (III)	Hegzasiyanoferrat III
CPE	Karbon macun elektrotunun
GCE	Camsı karbon elektrot
BDD	Bor (B) ile zenginleştirilmiş bir elmas ince film elektrot
AE	Yardımcı elektro
RE	Referans Elektrot
CE	Karşı Elektrot
DME	Damlayan civa elektrotu
DKE	Doygun kalomel elektrodun
CoNSa	Kobalt-5-nitrolosalofen
Hg (Ag) FE	Amalgam film elektrotu
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SCE	Saturated calomel

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. 1.	Elektrokimyasal olaylarda kütle aktarım türlerinin şematik gösterimi	11
Şekil 1. 2.	Yaygın elektroanalitik yöntemlerin özeti	12
Şekil 1. 3.	Yaygın elektroanalitik yöntemlerin özeti	16
Şekil 1. 1.	Voltametrde yaygın olarak kullanılan uyarma sinyalleri	17
Şekil 1. 2.	Dönüşümlü voltametrde potansiyel-akım voltamogramı	18
Şekil 1. 4.	Dönüşümlü voltametri yönteminde doğrusal taramalı akım potansiyel değişimi	19
Şekil 1. 5.	Tersinir bir reaksiyonun dönüşümlü voltamogramı	21
Şekil 1. 6.	Tersinmez bir elektrot reaksiyonunda CV tekniği ile farklı tarama hızlarında anodik ve katodik pik potansiyellerinin birbirinden uzaklaşması	22
Şekil 1. 7.	Normal puls voltametri için uyarma sinyali grafiği	27
Şekil 1. 8.	Kare dalga voltametrisinde uygulanan potansiyel zaman değişim grafiği	27
Şekil 1. 9.	Voltametrik ölçümlerde kullanılan bir hücrenin şeması	29
Şekil 1. 10.	Cıva damla elektrot çeşitleri	30
Şekil 1. 11.	Karbon pasta elektrot ve pasta karışımının elektroda doldurması	32
Şekil 1. 12.	Voltametrik analizlerde kullanılan çalışma elektrotları	34
Şekil 1. 13.	Platin tel yardımcı elektrot	36
Şekil 1. 14.	Grafitin tabaka yapısı	37
Şekil 1. 15.	Alkol oksidasyonu yöntemi ile elde edilen yüzey	38
Şekil 1. 16.	Amin oksidasyonu yöntemi ile elde edilen yüzey	38
Şekil 1. 17	Diazonyum tuzu indirgenmesi ile elde edilen yüzey	39
Şekil 3. 1.	Deneyde kullanılan cihazlar	46
Şekil 3.3	Elektrokimyasal deneyler ve İmpedans deneylerinin gerçekleştirildiği sistem ve üç elektrot hücre düzeneği	47
Şekil 3.3.	Çıplak GC yüzeyi için testler	49
Şekil 3.4.	MTP maddesinin sentez tepkimesi	52
Şekil 4.1.	MTP modifikasyon voltamogramı	53
Şekil 4.2.	Farklı redoks problemler kullanılarak susuz ve sulu ortamlarda alınıp çakıştırılmış voltamogramlar	55
Şekil 4.3.	EIS tekniği ile alınıp çakıştırılan Nyquist eğrileri	56
Şekil 4.4.	Farklı tarama hızları kullanılarak alınan LSV voltamogramları	57
Şekil 4.5.	BR tamponu (pH=10) içerisinde hazırlanan mM Cu çözeltisinden alınan voltamogram	58
Şekil 4.6.	BR tamponu (pH= 10) içerisinde hazırlanan 1 m M Pb çözeltisinden alınan voltamogram	49
Şekil 4.7.	BR tamponu (pH=10) içerisinde hazırlanan 1 mM Zn çözeltisinden alınan voltamogram	50
Şekil 4.8	BR tamponu (pH=10) içerisinde hazırlanan 1 mM Zn çözeltisinden alınan voltamogram	59

1. GİRİŞ

1.1. Elektrokimya

Elektrokimya, bir kimyasal tür ile bir elektrot arasındaki elektrik yükünün transferi ile bağlantılı kimyasal reaksiyonlarla ilgilenir. İkincisi, genellikle reaksiyon ortaklarını içeren sulu bir çözeltiye daldırılmış bir metal parçasıdır. Aktarılan yük bir elektron veya bir iyon olabilir (Kolb, 2002).

Elektrokimya, kesirli hesaptan yararlanan ilk bilimlerden biridir. Elektrotlar, kimyasal akımın elektriğe dönüşen “dönüştürücüleri” olarak düşünülebilir. Tipik bir elektrokimyasal hücrede, iyonlar veya çözünmüş moleküller gibi kimyasal türler, difüzyon yoluyla elektrotlara doğru hareket eder. Benzer şekilde, diğer türler elektrot reaksiyonu ile çözeltiye salınır ve elektrottan toplu çözeltiye yayılır (Oldham, 2010).

Elektrokimya, anot ve katot içeren bir hücrede yükseltgenme-indirgenme reaksiyonları ile ilgilenen bir bilimdir. Yükseltgenme-indirgenme reaksiyonları, elektron transferi ile ilgili reaksiyonlardır. Anot, yükseltgenmenin gerçekleştiği katot ise indirgenmenin gerçekleştiği elektrottur.

Elektrokimyasal olarak analiz edilen bir sistemde, analiz edilecek maddeyi içeren bir çözeltiye (elektrolit), maddenin dönüştürüldüğü elektrotlara ve elektrotları birbirine bağlayan bir döngü sistemine (dış devre) ihtiyaç vardır (Yılmaz, 2012).

Elektrokimyasal reaksiyonlar, korozyon ve korozyon önleme, metal kaplama gibi günlük hayatımızın birçok alanında çok önemli bir rol oynar (kişinin çevresinde elektrokimyasal bir yüzey kaplaması almamış neredeyse hiç metal yoktur ve içinde devre kartı yoktur). Bazı elektrokimyasal işlemlerden geçmemiş bilgisayarlarımız) veya taşınabilir cihazlarda elektrik sağlama. Yaşamın kendisi, devam etmemizi sağlamak için elektrokimyayı yoğun bir şekilde kullanır (Kolb, 2002).

1.2. Elektrokimyasal Olaylarda Kütle Aktarım Türleri

Elektrokimyasal hücre çözeltilerinde iletkenlik iyonlarla sağlanır. Çözeltilerin elektriği iletmesi için iyonların elektrot yüzeyine modifikasyonu veya moleküllerin göçü gereklidir. Bu, konveksiyon, iyon göçü ve difüzyon ile sağlanır. Bu üç mekanizma kısaca açıklanacak olursa;

1.2.1. Konveksiyon (Karıştırma)

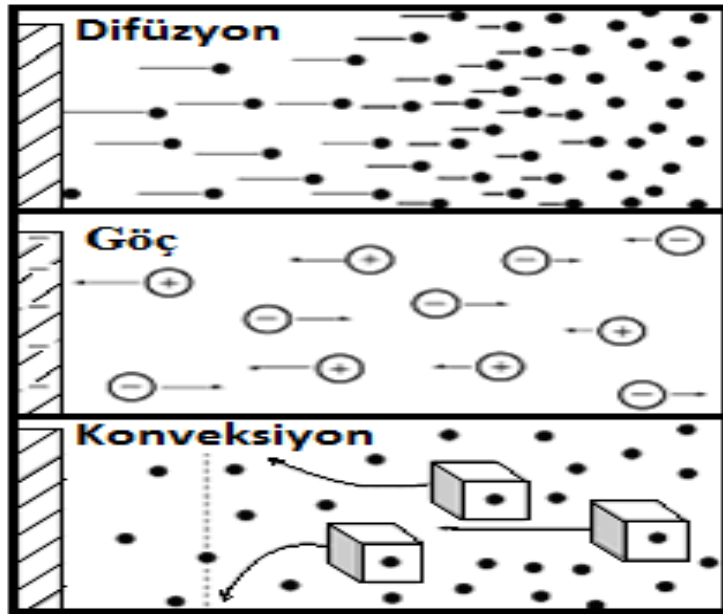
Çözeltinin mekanik olarak karıştırılmasıyla gerçekleşir. Konveksiyon bir tür kütle aktarım türüdür. Kütle transferi elektrottan çözeltiliye veya çözeltiliden başka bir elektrota gerçekleşir. Konveksiyon, bazı yöntemlerde kütle transferinin etkisiyle elektrot yüzeyindeki difüzyon tabakasının kalınlığını azaltabilir. Bu nedenle, çözelti difüzyon kontrollü tekniklerde karıştırılmaz. Bu şekilde, konsantrasyon farkının neden olduğu sadece bir tür hareketle ilgili akış takip edilebilir (Yılmaz, 2012).

1.2.2. İyonik göç (Migrasyon)

İyon göçü ve kütle transferi arasındaki bağlantı, elektrostatik çekime bağlıdır. Migrasyonda, iyonlar bir elektrik alanının etkisi altında zıt yüklü elektrota doğru hareket eder. İyonların hareket hızı, iyonun yüküne ve boyutuna bağlıdır. İki elektrot arasında bir elektrik akımı oluşur. Elektron verme eğilimi yüksek olan bir elektrottan elektron verme eğilimi düşük olan bir elektrota doğru bir akım akar. İki elektrotun elektron verme eğilimleri arasındaki fark ne kadar büyük olursa, elektrotlar arasında oluşturulan voltaj o kadar büyük olur (Mülazımoğlu, 2008). Voltametriye iyon göçü istenmez. Bunu önlemek için ortama elektrolit eklenir. Genelde elektrolit olarak asit, baz, tuz ve fosfat, asetat, Britton-Robinson gibi tampon çözeltiler eklenir. Bu çözeltilerdeki iyonlar, iyon göçünü önemli ölçüde yönlendireceğinden, çok az miktarda analit iyon göçünü tatmin edecektir (Yılmaz, 2012).

1.2.3. Difüzyon

Difüzyon, konsantrasyon farkına dayanır. Bir çözeltilerde konsantrasyon farkı varsa, iyonlar ve moleküller her zaman daha konsantre çözeltilerden daha seyreltik çözeltilere doğru hareket eder. Bu işlem, iki seviye arasındaki konsantrasyon aynı olana kadar devam eder. Burada difüzyon hızı konsantrasyon farkıyla doğru orantılıdır. Difüzyon yoluyla kütle transferinin hızı, arayüzey ve çözeltiler arasındaki konsantrasyon farkına ve ayrıca indirgenmiş veya oksitlenmiş madde ile kullanılan çözücü tipine bağlıdır (Mülazımoğlu, 2008). Difüzyon, konveksiyon ve iyonik göç hareketleri Şekil 1.1’de gösterilmiştir.



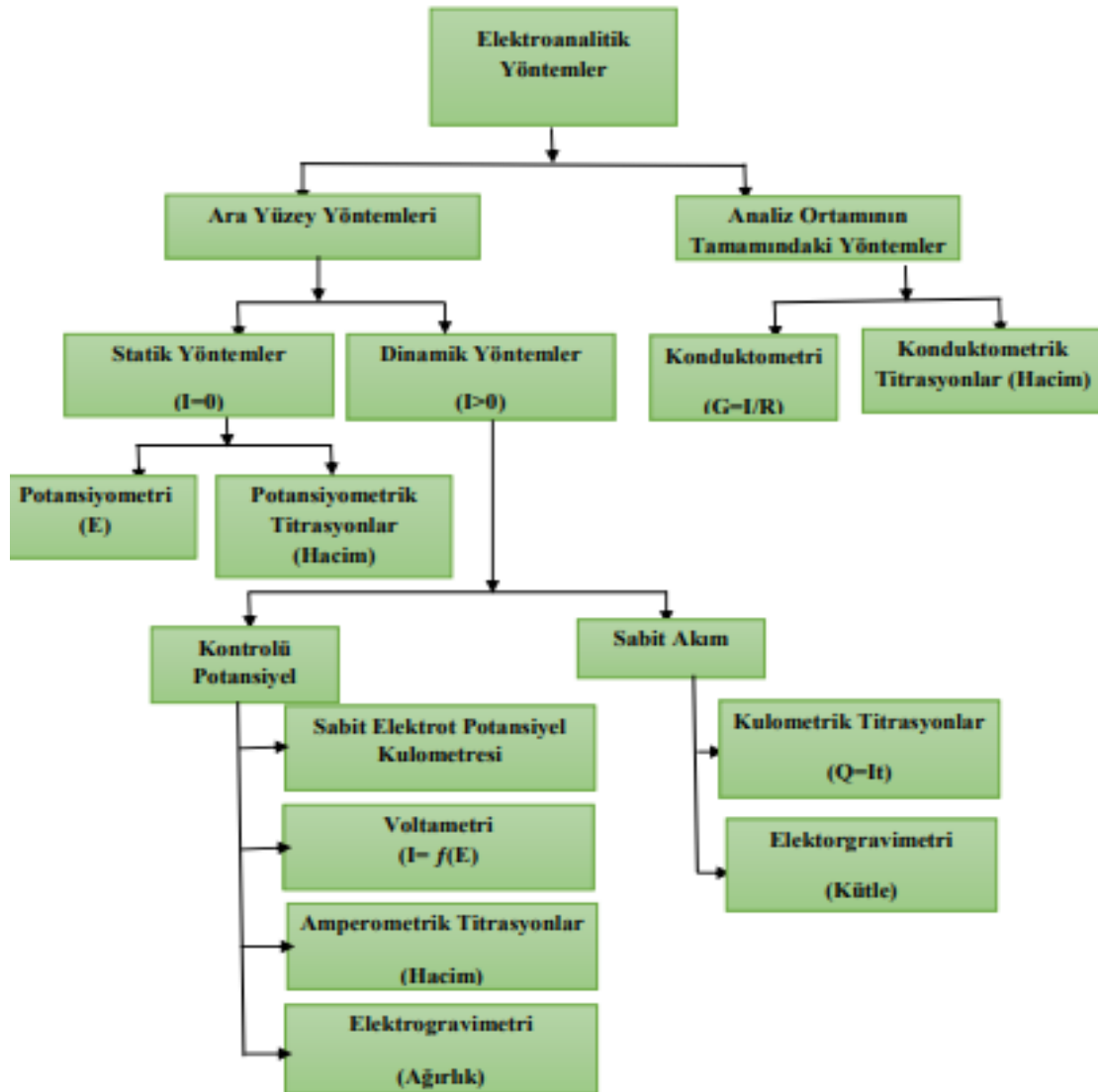
Şekil 1.4. Elektrokimyasal olaylarda kütle aktarım türlerinin şematik gösterimi

1.3. Elektrokimyasal Teknikler

Tüm elektroanalitik tekniklerde, bir elektrot ile çözeltiler sistemi üzerinde bir elektriksel etki yaratılır ve sistemin bu etkiye tepkisi ölçülür. Bu cevap sayesinde sistemin genel özellikleri belirlenir. Akım, potansiyel ve zaman parametreleri genellikle tüm elektrokimyasal tekniklerde yer aldığından, bu parametreler tekniğin adında yer alır. Örneğin voltametri, kronokulometri, kronoamperometri açısından sırasıyla potansiyel-akım, zaman-yük ve zaman-akım parametrelerinden yola çıkarak yöntem hakkında genel bilgiler elde edilebilir.

Elektroanalitik yöntemler genel olarak net akımın sıfır olduğu denge durumundaki statik yöntemler ve denge durumundan uzakta net akımın gözlemlendiği dinamik yöntemler olarak ikiye ayrılır. Dinamik tekniklerde ölçülebilir akım gözlemlenir ve bunların hemen hepsi ya potansiyel kontrollü ya da akım kontrollüdür. Potansiyel veya akımın kontrol edildiği tekniklerde bu parametreler büyük veya küçük genliklerle uygulanır. Bu tekniklerden daha geniş etki alanına sahip olanlar diğer tekniklere göre daha fazla kullanılmaktadır (Bard ve Faulkner, 2001).

Elektroanalitik metotların çeşitli sınıflandırma yolları vardır. En yaygın olarak kullanılan sınıflandırma metodu Şekil 1.2’de şema halinde verilmiştir (2008; Skoog ve ark., 1998).



Şekil 1.5. Yaygın elektroanalitik yöntemlerin çizelgesi

Geleneksel olarak, elektrokimyasal teknikler, bileşiklerin sentezi veya metal geri kazanım işlemleri için kullanılmıştır. Ancak daha yakın zamanlarda, çok çeşitli başka uygulamalar önerilmiştir. Bazıları tekstil endüstrisinin çeşitli teknik problemlerini çözmek için önerilmiştir. Bu, işlevselleştirilmiş kumaşlar elde ederek akıllı tekstiller üretmek için yeni bir uygulama örneğidir. Spesifik özelliklere sahip bu tekstiller, iletken polimerlerin, özellikle iletken liflerin sentezinde elektrokimya kullanılarak hazırlanır (Sala, 2012).

Elektriksel olarak iletken çözeltilere daldırılmış kayan kontaklardaki malzemelerin birleşik korozyon-aşınma bozunması, elektrokimyasal tekniklerle yerinde incelenebilir. Bu tür teknikler, açık devre potansiyel ölçümleri, potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri ve elektrokimyasal empedans ölçümleridir (Ponthiaux, 2004).

Elektrokimyasal teknikler, diğer tekniklere göre daha avantajlı özelliklere sahiptir. Bu avantajlar:

- Ekonomik olması,
- Seçici olması,
- Eser miktarda numune ile çalışılması,
- Farklı elektrotlarla çalışılabilmesi,
- Alt tayin sınırının (LOD) düşük olması,
- Basit olması,
- Doğrusallık aralığının geniş olması, olarak sıralanabilir (Yılmaz, 2012).

Elektroanalitik yöntemler;

- ✦ Kulometri,
- ✦ Kondüktometri,
- ✦ Potansiyometri,
- ✦ Voltametri, olarak sınıflandırılır.

Çalışmamızda; voltametri tekniği kullanıldığından dolayı Kronokulometri, kondüktometri ve potansiyometri tekniklerinden yüzeysel bahsedilmiştir.

1.3.1. Kulometri

Kulometri, elektrot yüzeyindeki kimyasal reaksiyon hızı ile aktarılan yük miktarı arasındaki ilişkiyi inceleyen bir yöntemdir. Burada, bir kimyasal reaksiyonda gerçekleşen miktarlar arasındaki ilişki, Faraday yasalarına dayanmaktadır. Bunlar;

- Bir elektrotta hücreden geçen akımın miktarı, elektrokimyasal değişime uğrayan maddenin kütlesi ile orantılıdır.
- Aynı şiddette uygulanan akım miktarının neden olduğu değişim miktarı her malzeme için farklıdır. Değişim miktarı, malzemenin eşdeğer ağırlığına bağlıdır.
- Kulometrik yöntemlerde hücreden geçen akım ölçülür, hücredeki akımın değişimi geçen zamana göre entegre edilir ve şarj miktarı hesaplanır.

Faraday yasasına şu şekilde atıfta bulunması olağandır:

$$Q = n \cdot F \cdot \frac{m}{M} \quad (1.1)$$

Fomülünde Q - yük miktarı, n - reaksiyonda aktarılan elektron sayısı, F - Faraday sabiti (96485 C/mol e⁻), m - yükseltgenmiş veya indirgenmiş maddenin gram cinsinden kütlesi, M - mol kütlesini gösterir (Scholz, 2011).

Kulometride yaygın olarak kullanılan işlemlerden biri elektrot yüzeyinde katyon birikmesidir.

Birikmiş katyon, tartılarak veya bu amaç için kullanılan elektron sayısı kullanılarak hesaplanır. Kulometrik teknikler genellikle hızlıdır.

Elektrokimyasal reaksiyon sonucunda oluşan maddenin tartılabilir bir katı olması gerekmez. Genel olarak, bu yöntem kalibrasyon standartları gerektirmez.

Kulometrik yöntemler, elektrogravimetri, sabit potansiyel kulometrisi (potansiyostatik) ve sabit akım kulometrisi (amperostatik) veya kulometrik titrasyonu olarak üç metoda ayrılır (Yılmaz, 2012).

1.3.2. Kondüktometri

Kondüktometri, elektrolit çözeltilerindeki elektrik akımının iletkenliğine dayanır. Elektrolit çözeltisinde elektrik, katyonların katoda ve anyonların anoda doğru hareketi ile yönlendirilir. Metallerde iletim elektronlarla sağlanır.

Kondüktometri, çok çeşitli bilimsel ve endüstriyel alanlarda yaygın olarak uygulanan çözüm özellikleri karakterizasyonu için çok basit ama güçlü bir araçtır. Organik ve inorganik çözeltilerin özellikleri çalışmaları için kondüktometrik yöntemler, çözünmüş organik ve inorganik madde konsantrasyonunun ölçümü, kompleks oluşumu ve özellik çalışmaları vb. şimdiye kadar rapor edilmiştir (Dzyadevych, 2008).

Sıcaklık artışı taneciklerin kinetik enerjisini artırır. Bu nedenle çözeltilerde, erimiş tuzlarda ve katı yarı iletkenlerde sıcaklık arttıkça iletkenlik artar. Metallerde ise durum tam tersidir. Sıcaklığın artmasıyla metallerin iletkenliği azalır

1.3.3. Potansiyometri

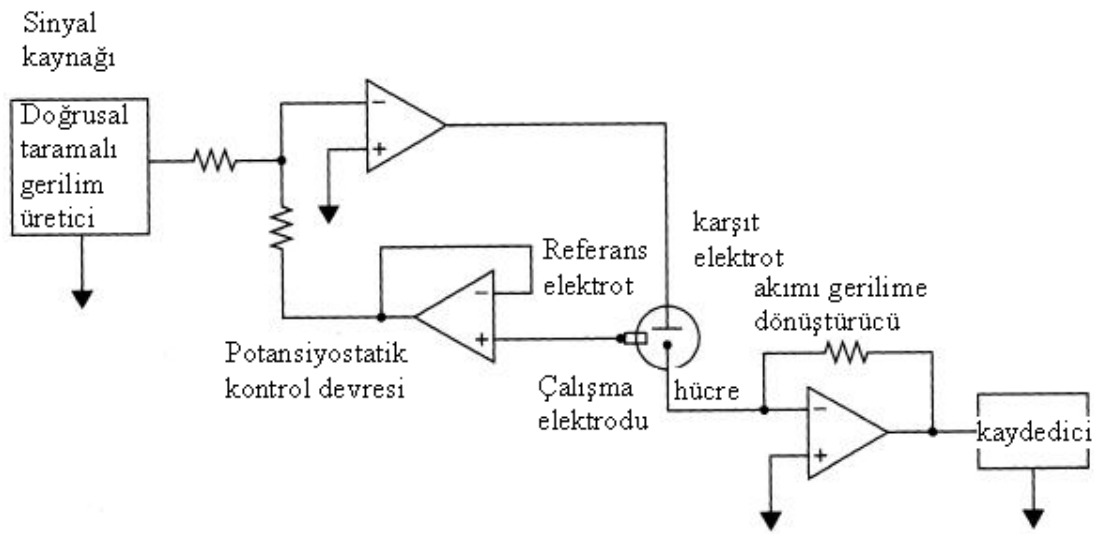
Potansiyometrik ölçümler, bir numunede istenen bileşenlerin analitik konsantrasyonunu belirlemek için sıfır akım akış rejimi altında potansiyel değerlerin izlenmesine dayanır. Son yıllarda, polimer membranların dahil referans elektrolit çözeltileri olmadan katı yüzeyler üzerine döküldüğü çeşitli katı hal elektrokimyasal sensörlerinin (yani iyon, gaz ve biyosensörler) geliştirilmesinde büyük ilgi odağı olmuştur. Potansiyometrik yöntemlerde kullanılan araç gereçler basit ve ucuzdur. Potansiyometride kullanılan cihazlara 'potansiyometre' denir (Sharma, 2013).

1.3.4. Voltametri

Analitik kimyacılar, çeşitli çözünmüş inorganik ve organik maddelerin kantitatif tayini için rutin olarak voltametik teknikler kullanırlar. Voltametik tekniklerin özellikleri, onları, örneğin reaktifler tarafından kontaminasyonları veya kaplar üzerinde adsorpsiyon ile kayıpları önemli ölçüde en aza indiren koşullar altında, numune değişiminin olmadığı veya minimum

olduğu, otomatik (dolayısıyla düşük maliyetli) yerinde tür belirleme ölçümleri için özellikle uygun hale getirir.

Voltametri yönteminde çalışma elektrodu, karşıt elektrot ve referans elektrot adı verilen üç elektrotlu bir sistem kullanılmaktadır. Çalışma elektrodu ile referans elektrot arasına sistemin dengelendiği potansiyelden farklı bir potansiyel uygulandığında, potansiyel farkı ölçülür ve akım çalışma elektrodu ve yardımcı elektrot yani karşı elektrottan geçer. Bu sayede devreden geçen akımın referans elektrotun potansiyeline etkisi önlenmiş olur. Platin tel genellikle karşıt elektrot olarak kullanılır. Üçlü elektrot sisteminde doğrusal taramalı voltametri sistemi Şekil 1.3'te gösterilmiştir.



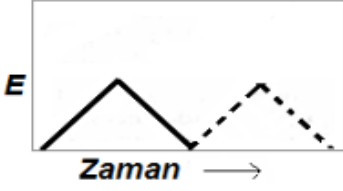
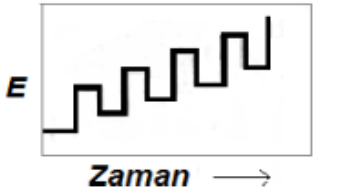
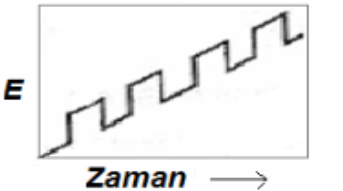
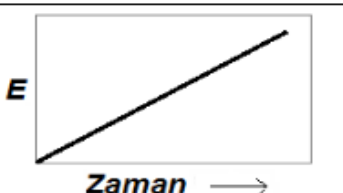
Şekil 1.6. Yaygın üç elektrotlu sistemin akım şeması

Voltametrik yöntem, kulometrik yöntemden farklıdır. Voltametride akım tam konsantrasyon polarizasyonunda ölçülürken, kulometride konsantrasyon polarizasyonunun etkisi en aza indirilmeye çalışılır. Voltametride çok az miktarda analit kullanılırken, kulometride analitin neredeyse tamamı başka bir forma dönüştürülür (Mülazımoğlu, 2008).

1.3.5. Voltametride uyarma sinyalleri

Voltametride akım, çalışma elektrota farklı şekillerde bir potansiyel uygulanarak ölçülür. Voltaj-zaman fonksiyonuna uyarma sinyali denir. Bu teknikte, çalışma elektrodu bir elektrokimyasal hücreye farklı potansiyellere sahip uyarma sinyalleri gönderilir. Uyarma

sinyallerinin tipine bağılı olarak farklı akım cevapları meydana gelir. Voltametri, çalışma elektroduna bir ileri geri potansiyel uygulandığında oluşan akım-potansiyel eğrisine voltamogram denir. Voltamogramlar, voltametri yönteminin türüne göre değişir. Üçgen dalga, kare dalga, diferansiyel puls ve doğrusal taramalı yaygın olarak kullanılan uyarma sinyalleridir Şekil 1.4'te gösterilmiştir. (Skoog ve ark., 1998).

İsim	Dalga Şekli	Voltametrenin Tipi
(a) Üçgen		Dönüşümlü Voltametri
(b) Kare Dalga		Kare dalga voltametri
(c) Diferansiyel Puls		Diferansiyel puls polarografisi
(d) Doğrusal Taramalı		Polarografi Hidrokinamik voltametri

Şekil 1.7. Voltametriye yaygın olarak kullanılan uyarma sinyalleri

1.3.5.1. Dönüşümlü voltametri (CV)

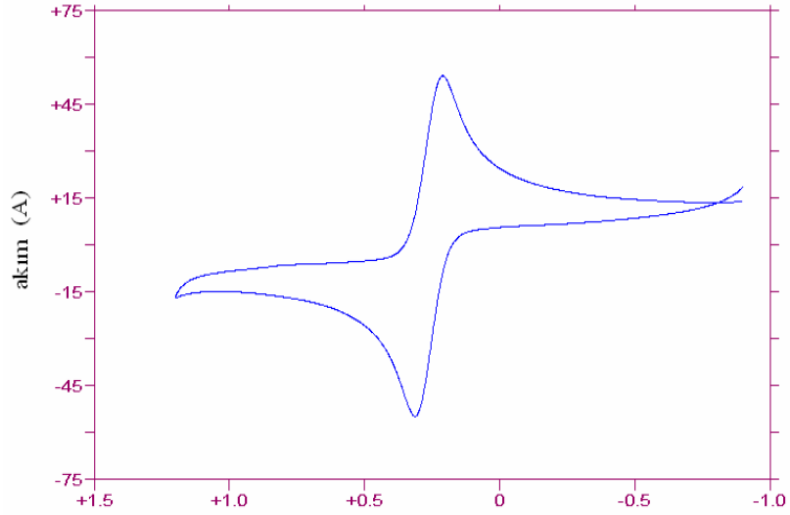
Dönüşümlü voltametri, redoks süreçleri hakkında temel bilgiler sağlayan en yaygın kullanılan elektroanalitik tekniktir. Son yıllarda, bir redoks işleminin fizibilitesini kontrol etmek, sentetik bir reaksiyon için potansiyel veya akım aralığını belirlemek ve termodinamik redoks potansiyellerini karşılaştırmak için elektroorganik sentezin mekanik çalışmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır (Shin, 2022).

Dönüşümlü voltametri, çoğu işlemin elektron transferini içermesi gerçeğinden dolayı bilimsel araştırma ve yenilik için çok yönlü bir yöntemdir, bu da onların bu teknikle

izlenebilmesini sağlar. Kullanımları karakterizasyonu, sentezi, mekanizmaları ve analizi kapsar. Tüm uygulamalarda teknik, diğerleri arasında organik, inorganik, polimer, filmler ve yarı iletkenler dahil olmak üzere çok çeşitli bileşiklerle iyi çalışabilir. Ayrıca, yöntem ister doğrudan ister dolaylı bir yaklaşımla tatmin edici bir şekilde çalışır. Daha başlangıçta büyük projeye giden önemli bir parça olarak kabul edilebilir. Analitik bir araç olarak, sadece kimyada değil, diğer ilgili alanlarda da önemli bir rol oynar.

Dönüşümlü voltametri hem doğrudan hem de dolaylı olarak elektron transfer sürecini içeren birçok alanda çok yönlü uygulamalarıyla uzun zamandır iyi bilinmektedir. İlk başta, tekniklerin normalde araştırmadaki ana veya en önemli teknik olmadığı kabul edilmelidir. Aksine, onların verileri, işi tamamlamada önemli bir tamamlayıcı teknik olarak gerçekten yararlıdır. Yapı, potansiyel ve karakteristik aktiviteler arasındaki ilişki hakkında bilgi sağlaması nedeniyle çok çeşitli maddelerin elektrokimyasal davranışlarının izlenmesinde iyi bir şekilde uygulanmıştır. Teknik, basitlik, hassasiyet, hız ve düşük maliyet avantajları ile öne çıkıyor ve bu da şimdiye kadar çok çeşitli uygulamalarla sonuçlandı (Chooto, 2019).

Elektrota hızlı bir potansiyel uygulandığında, maddenin indirgenmeye başlaması için potansiyelin, indirgeme potansiyelinin değerine ulaşması gerekir. Potansiyel bu değere ulaştıktan sonra kimyasal tür azalmaya başlar. Ayrıca potansiyel negatif değerlere yaklaştıkça maddenin elektrot yüzeyindeki indirgenme hızı artar. Buna göre, elektrot yüzeyinde daha fazla tür biriktikçe akım miktarı artar. İndirgemeyi hızlandırarak, difüzyon yoluyla elektrota giren tür miktarı akımı kontrol eder. Difüzyon tabakasının kalınlaşması ile difüzyon hızı ve akışı azalır. Şekil 1.5'te dönüşümlü voltametri tekniğindeki potansiyel-akım ilişkisi gösterilmiştir.



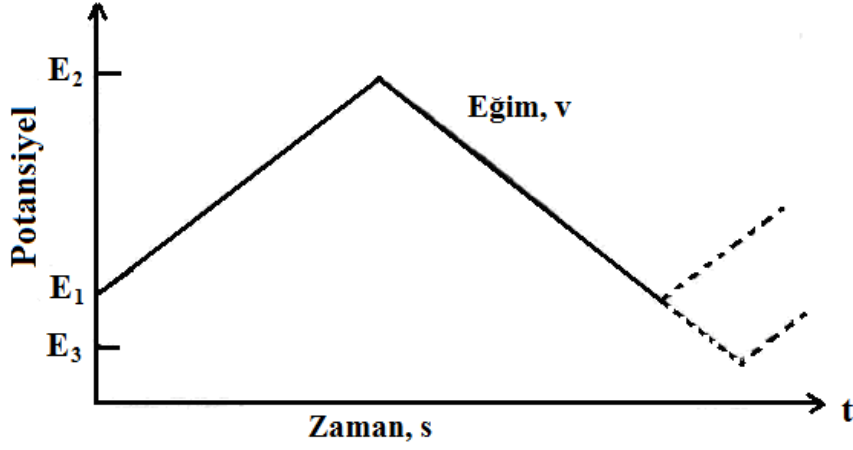
Şekil 1.8. Dönüşümlü voltametri potansiyel-akım voltamogramı

Dönüşümlü voltametri tekniğinde; difüzyon, adsorpsiyon ve elektron transfer sayısı vb., dedektörde meydana gelen kimyasal reaksiyonların varlığı veya yokluğu, tarama hızı değişikçe tarama hızı ile pik yüksekliğindeki değişiklikten belirlenir. Ayrıca, iki yönlü tarama piklerini gözlemleyerek, reaksiyon mekanizması hakkında tahminler yapılabilir. Dönüşümlü voltametri yönteminde doğrusal taramalı akım-potansiyeli değişimi Şekil 1.6'da gösterilmiştir.

Bu tekniğin yaygın olarak kullanıldığı yerler:

- Yüzey modifikasyonları
- Kantitatif analiz
- Adsorpsiyon alanlarının incelenmesi
- Elektrot reaksiyonlarının kinetiğinin incelenmesi
- Elektrot reaksiyonlarının mekanizmalarının incelenmesi

olarak sıralanabilir.



Şekil 1.9. Dönüşümlü voltametri yönteminde doğrusal taramalı akım-potansiyel değişimi

Burada E_1 'in başlangıcından E_2 'nin potansiyeline potansiyel tarama uygulanırsa yönteme doğrusal tarama voltametri denir. E_2 potansiyelinden sonraki potansiyel, birinciye kıyasla aynı tarama hızıyla taranırsa bu yönteme dönüşümlü voltametri denir. Ters taramada potansiyel de E_1 'e yol açabilir veya E_3 gibi bir potansiyele yol açabilir. Potansiyel taramada ileri yönde indirgenme varsa, ters yükseltgenme olur.

1.3.5.1.1. Tersinir reaksiyonlar

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

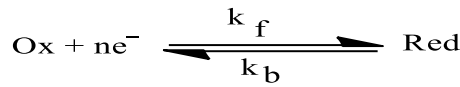


bu şekilde gerçekleştiğini düşünelim. Başlangıçta sadece Ox maddesinin çözeltide olduğunu varsayalım. Yukarıda verilen reaksiyonda elektrot yüzeyinde sadece elektron transferi olduğunu, kimyasal reaksiyon olmadığını ve adsorpsiyon olmadığını düşünelim. İşte taramanın potansiyel olarak çok yavaş ve çok hızlı olduğu iki durum vardır. Potansiyel tarama hızı yavaş olduğunda, i - E grafiği belirli bir potansiyelden sonra sınıra ulaşır ve sonra akım, potansiyelden bağımsız olarak hareket eder. i - E diyagramında potansiyel tarama hızının artmasıyla pik oluşumu gözlenir. Tarama hızı arttıkça pik yüksekliği de artar.

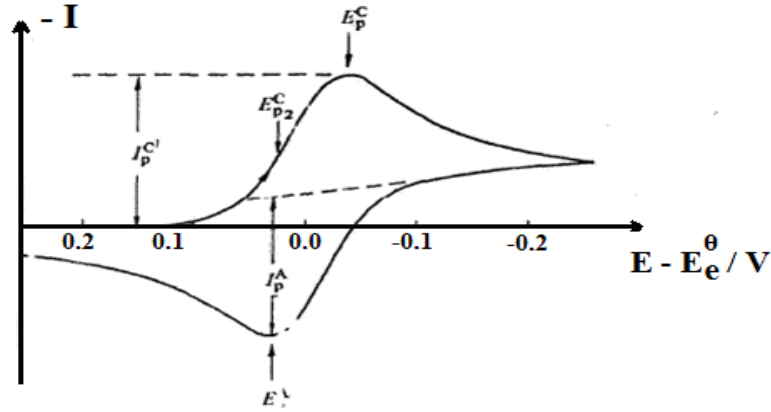
Ters potansiyel taraması hızlı bir şekilde yapıldığında elektrot yüzeyinde yeterli R vardır ve E^0 değerinden daha yüksek potansiyellerde R yükseltgenmeye başlar. Bu nedenle,

geriye doğru tarama sırasında bir anot tepe noktası oluşur. Ters yönde yapılan taramada E° değerine kadar O indirgenir, R oluşur. Nernst denklemine göre pozitif yönde ters taramada uygulanan potansiyelin artmasıyla birlikte R yüzeyinin konsantrasyonu giderek azalmaktadır. Daha yüksek pozitif değerlerde bile sifıra yaklaşır. Yüzeydeki R, deney esnasında çözeltiye yayıldığından, ters tarama akımı, katodik tarama akımından biraz daha düşüktür. $[O] / [R]$ oranı tersinir bir reaksiyonda Nernst eşitliği ve potansiyele bağlıdır.

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]} \quad (1.4)$$



Tersinir bir tepkimenin voltamogramı Şekil 1.7 deki gibi elde edilir.



Şekil 1.10. Tersinir bir reaksiyonun dönüşümlü voltamogramı

CV'de pik akımının değeri (I_p) için sınır durumları ve tarama hızı dikkate alınarak ve $D_{\text{Ox}} = D_{\text{Red}} = D$ olduğu varsayılarak Fick'in ikinci kanunundan matematiksel olarak aşağıdaki eşitlik türetilir.

$$I_p = 0.4463 nF \left(\frac{nF}{RT} \right)^{1/2} C_o^\infty D^{1/2} v^{1/2} \quad (1.5)$$

Bu eşitlik Randles-Sevcik eşitliği şeklinde adlandırılır. Randles-Sevcik eşitliği 25 °C de aşağıdaki şekle dönüşür.

$$I_p = -(2,69 \times 10^5) n^{3/2} C_0 D^{1/2} \nu^{1/2} \quad (1.6)$$

Bu eşitliğe göre;

I_p : Akım yoğunluğu, A/cm²

D : Difüzyon katsayısı, cm²/s

ν : Tarama hızı, V/s

C_0 : O_x'un ana çözelti konsantrasyonu, mol/cm³

Bu formüllerden görülebileceği gibi, pik akımı, elektroaktif maddenin konsantrasyonu ve tarama hızının karekökü ile doğru orantılıdır. Eğer elektrot olarak ultramikroelektrot kullanılırsa bu durumda eşitlik aşağıdaki şekilde olur.

$$i_{ss} = 4 r n F C_0 D_0 \quad (1.7)$$

Yukarıdaki denklemde r ; ultramikro elektrodun yarıçapı olarak gösterilir.

Sistemdeki bir reaksiyonun tersinir olup olmadığına CV verilerine bakarak karar verilebilir. Eğer $I_p - \nu^{1/2}$ grafiği doğrusalsa ve orijinden geçiyorsa sistem tersinirdir. Bir sistemin tersinir olabilmesi için bazı şartları sağlaması gerekir. Bu tersinirlik şartları şunlardır:

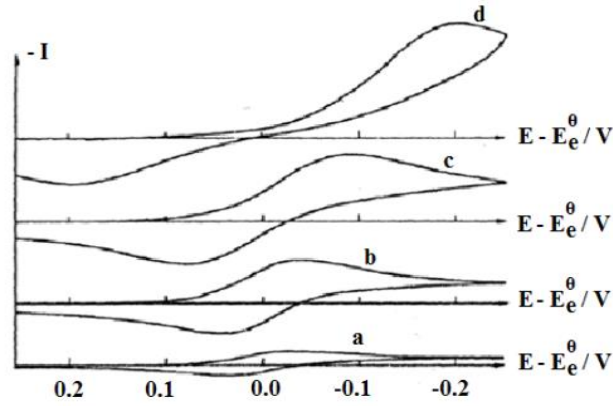
1. $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pk} = 59/n$ mV
2. $|E_p - E_{p/2}| = 59/n$ mV
3. $|I_{pa} / I_{pk}| = 1$
4. $I_p \propto \nu^{1/2}$
5. E_p, ν den bağımsızdır.
6. E_p 'den daha negatif (veya daha pozitif) potansiyellerde $I^2 \propto t$ 'dir.

Yukarıdaki koşullardan birkaçına sahip bir sistem tersinir olamaz. Sistemin tersinir olması için tüm şartları taşıması gerekir. Şartların birkaçını sağlamayan reaksiyonlar ya tersinmezdir ya da kabul edilenden farklı bir kompleks yapıya sahiptir.

1.3.5.1.2. Tersinmez reaksiyonlar

Tersinir sistem için elektron transfer hızı, tüm potansiyellerde kütle transfer hızından önemli ölçüde daha büyüktür. Bu nedenle, Nernst eşitliği her zaman elektrot yüzeyinde korunur. Elektron transfer hızı Nernst denklemini sabit tutmak için yeterli olmadığında voltamogramın şekli değişecektir. Tarama hızları düşük olduğunda, elektron aktarım hızı

kütle aktarım hızından daha yüksektir, bu arada, kaydedilen voltamogram tersinirdir. Tarama hızının artmasıyla kütle aktarım hızı ve elektron aktarım hızı aynı seviyeye gelir. Tarama hızı arttıkça anodik ve katodik pik potansiyelleri birbirinden uzaklaşır Şekil 1.8’de gösterilmiştir (Musavi, 2019).



Şekil 1.11. Tersinmez bir elektrot reaksiyonunda CV tekniği ile farklı tarama hızlarında anodik ve katodik pik potansiyellerinin birbirinden uzaklaşması. v; a) 0,13 V/s, b) 1,3 V/s, c) 4 V/s, d) 13 V/s

Fick’in ikinci kanunu sınır değerlerinde çözümlerse tersinmez sistemin 25 °C’de pik akımı için aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$I_p = (2.99 \times 10^5) n(\alpha_c n_\alpha)^{1/2} C_o D_o \nu^{1/2} \quad (1.7)$$

Burada n_α aktarılan toplam elektron sayısıdır. n_α ’ya hız tayin basamağında aktarılan elektron sayısı da dahildir. Burada da tersinir durumda olduğu gibi pik akımı konsantrasyon ve tarama hızının kare kökü ile doğru orantılıdır.

Tersinir olmayan sistemlerin en önemli özelliği anodik pikin gözlenmemesidir. Bir anot pikinin olmaması, sistemin her zaman geri döndürülemez olduğunu göstermez. Örneğin, elektron aktarım adımından sonra çok hızlı bir reaksiyonda anodik bir tepe gözlemlenmeyebilir. Bunun nedeni, oluşan ürün hızla başka bir maddeye dönüştüğü için ters taramada oksidasyon pikinin gözlenemeyebilir.

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

$$E_{pk} = K - (2.3RT) / (2 \alpha_c n_\alpha F) \log \nu \quad (1.9)$$

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

Tersinir reaksiyonlarda sistemlerin uyduğu kurallar olduğu gibi tersinmez reaksiyonlarda da vardır. Tersinmez bir dalganın hepsine uyması gereken koşullar şunlardır:

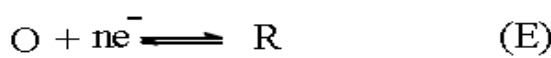
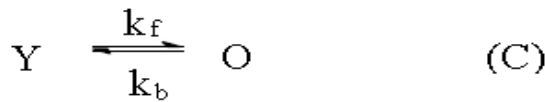
1. Anodik pik gözlenmez (Ters tarama piki gözlenmez)
2. $I_{pk} \propto v^{1/2}$
3. E_{pk} kayması 25°C 'de tarama hızındaki 10 birimlik artmada $30 / \alpha_c n \alpha$ mV dur.
4. Tarama hızı 10 kat artarsa $|E_p - E_{p/2}| = 48 / (\alpha_c n \alpha)$ mV'dur.

1.3.5.1.3. Homojen reaksiyon

Elektron transferi ile oluşan türler elektroliz ortamında kararlı olmayabilir ve sadece kimyasal değişimlerle nihai ürüne dönüştürülebilen ara ürünler olabilir. Bu birleşik reaksiyonlar homojen olabilir veya homojen olmayabilir. İndirgeme reaksiyon sonucunda, elektron transfer işlemi ile Ortaya çıkan (R) bir ürün elektrot yüzeyinden uzakta olduğunda bir kimyasal reaksiyon genellikle homojendir, eğer analiz edilecek türler elektrot yüzeyinde adsorbe edilirse reaksiyon homojen değildir. Dönüşümlü voltametri, homojen kimyasal reaksiyonları incelemek için belki de en güçlü yöntemdir. Döngüsel voltametri, reaksiyon tespiti ve tanımlama gibi ön mekanizma çalışmaları için de uygun olması avantajına sahiptir. Bir kimyasal reaksiyona indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlar farklı mekanizmalarla yapılabilir. Burada EC ve ECE olmak üzere iki mekanizmayı açıklayacağız (Musavi, 2019).

1.3.5.1.4. 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.

1.3.5.1.5. EC mekanizması

EC mekanizmasının elektrot reaksiyonunda ilk önce elektron transfer basamağı (E) gerçekleşir. Daha sonra kimyasal basamağı (C) gerçekleşir.



Elektrokimyasal basamağı tamamen tersinmez ise, voltamogramda hiçbir durum gözlemlenmediğinden veriler kinetik açıdan analiz edilemez. Elektrokimyasal basamağın tersine çevrilebilir olduğu durumlarda, kimyasal reaksiyon basamağının hızlı olup olmadığı gözlenmez. Kimyasal reaksiyon basamağının hızı düşük olduğunda anodik pik gözlenir (Mülazımoğlu, 2008).

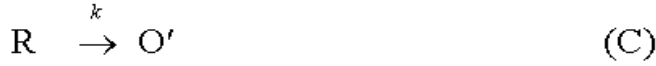
EC mekanizmasının şartları aşağıdaki şekildedir.

1. $|i_p^a / i_p^k| < 1$ dir. Bu değer v arttıkça 1'e yaklaşır.
2. $i_p^k / v^{1/2}$ oranı v 'nin artmasıyla az da olsa azalır.
3. E_p^k tersinir durumdakine göre daha pozitifdir.

4. v artışı ile E_p^k negatif bölgeye doğru kayar ve reaksiyon birinci dereceden ise kinetik bölgede v 'nin 10 kat artması $30/n$ mV kaymaya, reaksiyon ikinci dereceden ise $19/n$ mV kaymaya sebep olur.

1.3.5.1.6. ECE mekanizması

Bu mekanizmada, R ile gösterilen elektroaktif tür indirgendikten sonra kimyasal sonucu yeniden başka bir elektroaktif maddeye dönüşür. Ardından bir kimyasal reaksiyon sonucunda ('O)'ya dönüştürülür, ('O) elektroaktif bir madde olarak başka bir elektrot reaksiyonunu gerçekleştirebilir.



Bu durumda iki potansiyel vardır; Bunlardan biri birinci elektrotun reaksiyonu ile ilgili, diğeri ise ikinci elektrotun reaksiyonuna aittir. Bu potansiyellerin değerine ve kimyasal reaksiyonun türüne göre dönüşümlü voltamogramlar farklı şekillere sahip olacaktır.

Bu reaksiyonların bir grubunda, birinci elektrotun reaksiyonu, ikinci elektrotun reaksiyonundan daha gerçekleşiyor. Bu durumda dönüşümlü voltamogramın şekli EC mekanizması ile hiçbir farkı yoktur. Sadece elektrot reaksiyonunun tipine bağlı olan bir elektroaktif türü daha üretilir.

Tarama hızı arttıkça $i_p^k / v^{1/2}$ oranı azalır. Yani ters orantılıdır.

ECE mekanizmasının şartları aşağıdaki şekildedir.

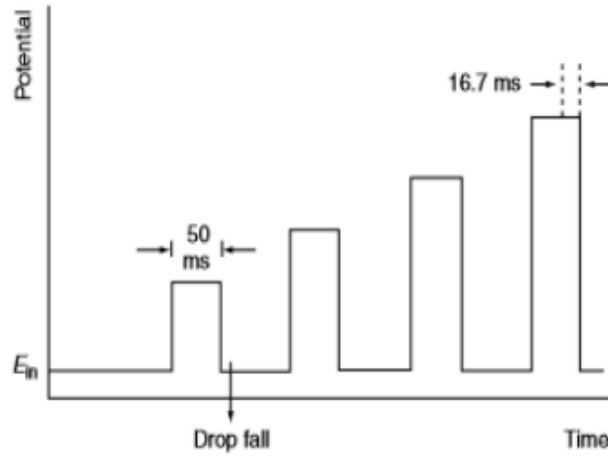
1. $|i_p^k / v^{1/2}|$ oranı tarama hızıyla değişkenlik gösterir ve $|i_p^k / v^{1/2}|_{(düşük v)} > |i_p^k / v^{1/2}|_{(yüksek v)}$ olur.

2. i_p^a / i_p^k oranı tarama hızı ile doğru orantılıdır. Yüksek tarama hızlarında 1'e yaklaşır.

Bu durum en çok organik elektrokimyada gözlenir (Musavi, 2019).

1.3.5.2. Diferansiyel puls voltametri (DPV)

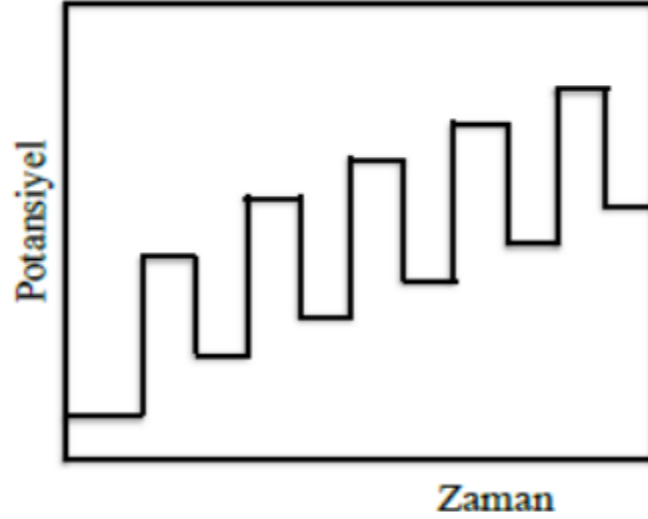
Voltametriye duyarlılık artık akıma göre değiştiği için duyarlılığı arttırmak için artık akımın giderilmesi ya da en azından sıfıra yakın bir değere getirilmesi gereklidir. Gerilimleri puls olarak uygulayarak ve artık akımı ortadan giderilmesiyle hassasiyet artar. Çalışma elektroduna puls şeklinde voltaj uygulandığında, artık akım sıfıra yaklaşır. Bu sebepten pulsun sonundaki artık akım, faradaik akımdan kaynaklanmakta ve duyarlılığı artırmaktadır. Normal puls voltametri sinyali grafiği Şekil 1.9'de gösterilmiştir (Wang, 2006).



Şekil 1.12. Normal puls voltametri için uyarma sinyali grafiği (Wang, 2006)

1.3.5.3. Kare dalga voltametri (SWV)

Kare dalga voltametri diğer yöntemlere göre daha hızlı ve daha duyarlı olduğundan daha çok alanda kullanılır. Bir saniyeden daha kısa sürede ölçüm yapılır. 10^{-14} - 10^{-15} M konsantrasyonlara inilebilmektedir.



Şekil 1.13. Kare dalga voltametrisinde uygulanan potansiyel zaman değişim grafiği

1.3.5.4. Sıyırma Voltametrisi

Sıyırma voltametrisi, metal ve organik numuneleri ölçmek için en önemli ve hassas elektrokimyasal tekniklerden biridir. Bu yöntem, yüksek seçiciliği ve duyarlılığı nedeniyle eser miktar tayinlerinde de kullanılmaktadır. Sıyırma voltametrisi cihazların ucuzluğu, analiz kolaylığı, endüstriyel, çevre klinik numunelerinde hatasız analiz sonuçları elde etmesi sebebiyle analizlerde ön plana çıkmıştır. Sıyırma yöntemleri hem inorganik hem de organik tayinler için kullanılabilir (Skoog ve ark., 2007).

Sıyırma voltametrisi, elektrot yüzeyinde biriken herhangi bir maddenin analiz etmek için uygulanabilir. Sıyırma yöntemi iki farklı şekilde uygulanabilir. İlk olarak, analiz edilecek madde, seyreltik çözeltilerden yükseltgenme veya indirgeme yoluyla alınır ve elektrokimyasal veya absorpsiyon yoluyla elektrot yüzeyinde biriktirilir. Bu basamakta yapılan bir elektrokimyasal ön deriştirme işlemidir. Bu arada çözelti karıştırılır. Analitin çözeltilerden indirgenmesi veya yükseltgenmesi ile madde, sabit potansiyelde kimyasal değişim olmaksızın doğrudan elektrot yüzeyinde biriktirilir. İkinci aşamada, sıyırma aşaması sırasında elektrot yüzeyinde biriken maddeler voltametrik yöntemlerden biri ile sıyırılır. Bu yöntemin sıyırma voltametri olarak adlandırılmasının nedeni bu basamaktan ileri gelmektedir. Sıyırma voltametrisinde oluşan akım ölçülerek madde miktarı tayin edilir (Wang., 2006).

1.4. Voltametri Tekniğinde Kullanılan Çalışma Elektrotları

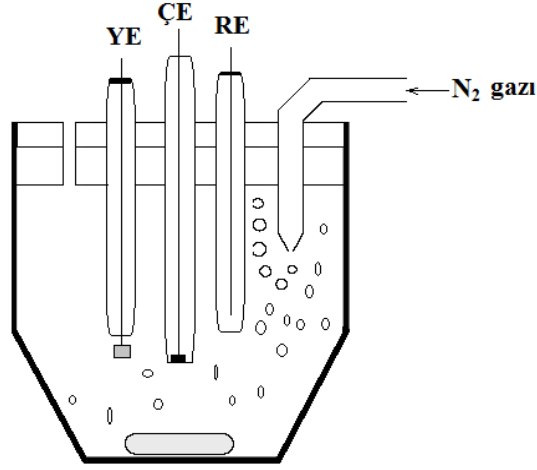
Voltametrik ölçümlerde, çalışma elektrotu ve referans elektrotu üzerine bir voltaj uygulandığında, çalışma elektrotu ile karşı elektrot arasında bir akım ölçülür. Çalışma elektrotlarının özelliklerinin iyi olması voltametrik tekniklerin başarısını artırır.

Çözümünden mümkün olduğunca fazla bilgi çıkarmak için bir dalga formu oluşturmak üzere bir dizi darbe bir araya getirilebilir. Farklı dalga biçimleri, bilgileri farklı bir ölçüde çıkarabilir. Dalga biçimindeki ilk darbe, reaksiyonun olmadığı ve akımın üretilmediği taban potansiyeline ayarlanır. Daha sonra bir potansiyel darbe uygulanır ve metal (çalışma elektrotu) yüzeyinde çift katmanlı yüklü veya polar bileşikler düzenlendiğinde kapasitif akım nedeniyle keskin bir geçici akım elde edilir. Çözeltide uygulanan potansiyelde elektrokimyasal olarak aktif olan (oksitlenen veya indirgenen) maddeler varsa, kapasitif akıma ek olarak bir Faradik akım oluşturulur. Çok hızlı bir şekilde çift katman şarj olur ve kapasitif akım sıfıra düşerken Faradik akım sınırlı bir değere düşer. Sınırlı değer, toplu taşımaya bağlıdır ve yeni analitlerin elektrot yüzeyine ne kadar hızlı ulaşabileceğine bağlıdır (Holmin ve ark., 2001).

Bir çalışma elektrotunda dikkate alınması gereken özellikler arasında çalışma potansiyeli aralığı, elektriksel iletkenlik, tekrarlanabilir yüzey alanı, mekanik özellikler, ucuzluk, kolay erişim ve toksik özellikler bulunur.

Reaksiyonun gerçekleştiği elektrot, çalışma elektrotudur. Referans elektrot, potansiyeli değişmeyen bir elektrottur. Gümüş/gümüş klorür ve doymuş kalomel elektrotlar genellikle referans elektrotlar olarak kullanılır.

Yardımcı (karşıt) elektrot olarak platin tel veya grafit çubuk gibi atıl bir iletken kullanılır. Bu elektrotların birbirine göre konumu önemlidir. Hücre kapağındaki yarıklara oksijensizleştirme için üç elektrot ve bir nitrojen giriş sistemi bağlanmıştır.



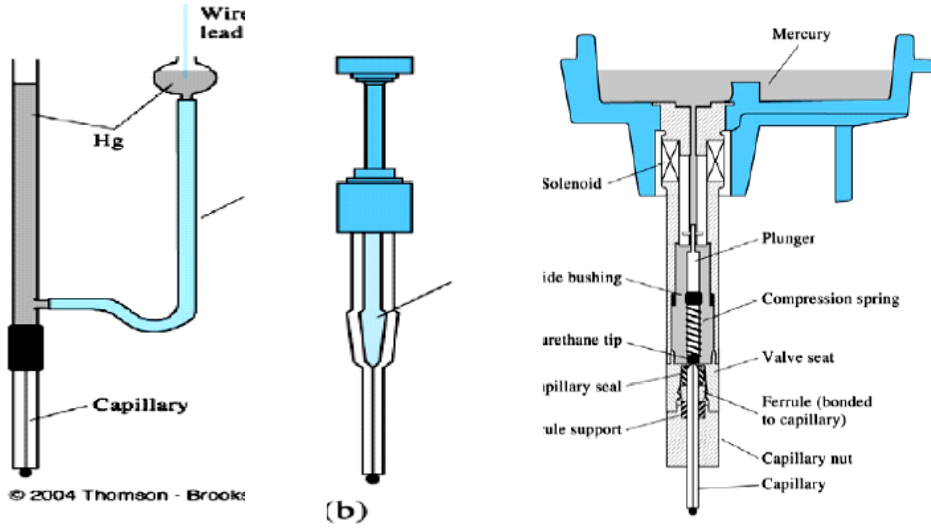
Şekil 1.14. Voltametrik ölçümlerde kullanılan bir hücrenin şeması. ÇE: çalışma elektrodu; RE: referans elektrodu, YE: yardımcı elektrot (Yenigül ve ark., 2010)

Elektroanalitik işlemlerde çalışma elektrodu olarak en çok cıva, karbon, altın veya platin kullanılır.

Cıvayı diğer metallerden ayıran şey, çok düşük sıcaklıklarda sıvı halde bulunan tek metal olmasıdır. Diğer metallerin yüzeyi ince bir tabaka şeklinde bir cıva elektrotu ile kaplanırsa "cıva film elektrotları" elde edilir. Bu cıva film elektrotlar diğer cıva elektrot türleriyle benzer özellik gösterir.

Çok çeşitli indirgenbilir ve oksitlenebilir organik ve inorganik bileşiklerin belirlenmesi için bir dizi farklı elektrot kullanılmıştır. Şimdiye kadar mevcut olan baskın ve aynı zamanda tek sıvı elektrot malzemesi olan cıva, bu alanda yaygın olarak uygulanmıştır. Cıva, standart koşullar altında bir sıvı olduğunda ve asılı cıva damla elektrotu (HMDE), damlayan cıva elektrotu (DME) gibi alışılmadık derecede çok çeşitli formlarda uygulanabilir olduğundan, statik malzemesi olmayan devam ediyor. Bu cıva elektrotlarının en büyük avantajlarından biri, elektrokimyasal davranışı etkilemeden (düşük arka plan akımı ve gürültü) negatif potansiyel penceresini genişleten yüksek hidrojen aşırı potansiyelidir (Surmann., 2005).

Cıva elektrotları, kirlilikler olmadan HNO₃ ile kolayca temizlenir. Bu şekilde elektrot tekrar tekrar kullanılır. Bu elektrotun tek dezavantajı, bazı maddelerin yüzeyde kolayca emilmesidir Şekil 1.12’de gösterilmiştir.



Şekil 1. 15. Civa damla elektrot çeşitleri (a) civa damla elektrodu, (b) asılı civa damla elektrodu, (c) statik civa damla elektrodu

1.4.1. Platin, altın ve diğer soy metal elektrotlar

Genellikle tercih edilen soy metal elektrotlar altın ve platindir. Altın ve platinin en önemli avantajı açık havada uzun süre oksitlenmemeleridir. Ayrıca çok yüksek saflıkta hazırlanmaları, kolay işlenebilmeleri ve istenilen geometrik şekillerde üretilebilmeleri gibi özellikleri de bu elektrotlarla çalışma sebepleri arasındadır. Uygulamanın içeriğine ve analitin ne olduğuna bağlı olarak çalışmalarda istenilen yönde farklı metaller kullanılabilir. Örneğin katot uygulamalarında altın daha çok tercih edilmektedir. Bunun nedeni, altının yüzeyinde yeterince hidrojen emmemesidir. Bununla birlikte, platin, yüzeyinde hidrojeni kolayca emer, bu nedenle platinin gerçek yüzey alanı, adsorbe edilen hidrojen miktarından çok basit bir şekilde hesaplanabilir. Burada özetleyecek olursak bahsi geçen metaller arasında en kullanışlı metalin Pt olduğunu söyleyebiliriz. Pt'nin diğerlerine göre işlenmesi daha kolay olduğu için en çok tercih edilen metal olduğunu anlayabiliyoruz (Yaşar., 2018).

1.4.2. Karbon elektrotlar

Karbon elektrotlar, elektroanaliz ve elektrosentezden enerji dönüşümüne kadar çok sayıda uygulamada kendilerine yer bulmuştur. Çok sayıda allotropik formda ortaya çıkan karbon bazlı malzemelerin elektrokimyasal özelliklerinin büyük ölçüde yüzey bileşimlerine

ve özelliklerine bağlı olduğu yaygın olarak kabul edilmektedir. Bunlar sadece elektrot yapısı ve hazırlama prosedüründen değil, aynı zamanda uygulama geçmişlerinden de etkilenir. Karbon malzeme arasındaki ilişkiler özellikleri, yüzey bileşimi ve elektrokimyasal davranış oldukça karmaşıktır ve onlarca yıldır sayısız araştırmayı ilgi çekici hale getirmektedir (Sramkova ve ark., 2021).

Karbon elektrotlar, geniş bir çalışma aralığında hem oksidasyon hem de indirgeme alanlarında kullanılır. Katı elektrot grubuna aittir. En yaygın olarak kullanılan karbon elektrotlar şunlardır:

- Karbon pasta
- Camsı karbon
- Grafit

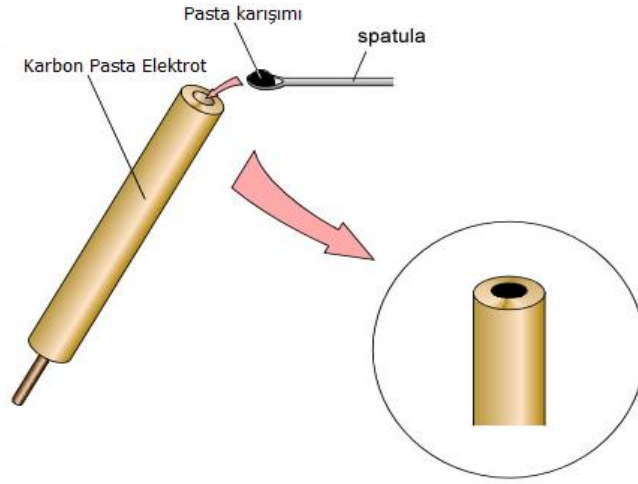
Karbon elektrotları; Son yıllarda geniş bir potansiyel aralığında çalışabilmesi, ucuz ve etkisiz olması gibi özelliklerinden dolayı yaygın olarak kullanılmaktadır.

1.4.3. Karbon pasta elektrot

Adams tarafından bir karbon macun elektrotunun (CPE) ilk kullanımı, karbon parçacıkları ve organik sıvıdan oluşan bir macun kavramını gösterdi. Düşük maliyeti, üretim kolaylığı, algılama için yüksek hassasiyeti ve yenilenebilir yüzeyi nedeniyle CPE, elektroanalitik toplulukta yaygın olarak uygulanmaktadır.

Karbon macun elektrot imalatında iletken olmayan bir organik bağlayıcının iletken oda sıcaklığında iyonik sıvı ile değiştirilmesi yapılmıştır. Geliştirilmiş iletkenliği nedeniyle bu yeni elektrot, elektroaktif substratlardan çok büyük akım tepkisi sundu (Liu ve ark., 2005).

Karbon keki hazırlandıktan sonra tüpe doldurulur. Elektrik iletimi için elektrotta platin veya bakır tel kullanılır. Bu sayede modifiye edilmiş yüzeyler kolaylıkla yenilenebilir. Karbon pasta elektrotların iç malzemeleri hazırlanırken organik bağlayıcı olarak genellikle mineral yağ içeren malzemeler kullanılır. Grafit tozu kekin karbon kaynağıdır. Karbon macun elektrotunun iç malzemesinin bir başka bileşeni de değiştiricidir. Bu elektrot tipi geniş bir potansiyel aralığına sahiptir. Karbon macun elektrot yapmak kolaydır. Tipik bir karbon macunu bileşimi %15-20 değiştirici, %50-63 grafit tozu ve %35 mineral yağ içerir. Karbon pasta elektrot ve pasta karışımının elektroda doldurması Şekil 1.13.'te gösterilmiştir (Gang, 1991).



Şekil 1.16. Karbon pasta elektrot ve pasta karışımının elektroda doldurması

1.4.4. Camsı karbon elektrot

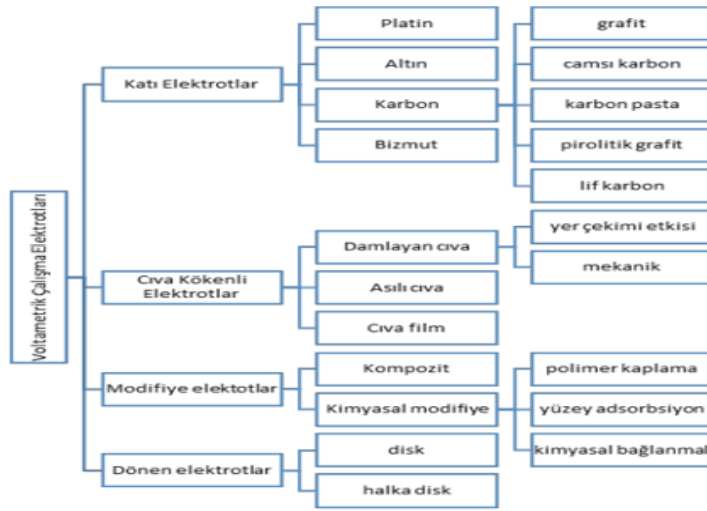
GCE'ler ucuz olmaları, geniş potansiyel pencereleri ve kolay yüzey modifikasyonları nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. GCE'lerin etkinleştirilmesi, performanslarını iyileştirmenin önemli bir yoludur (Zhang ve ark., 2008).

Camsı karbon (GC), laboratuvar uygulamalarında en yaygın olarak kullanılan karbon malzemelerden biridir. Popülaritesinin ana nedenleri, iyi (elektro)kimyasal kararlılık ve oksijen ve hidrojen evrimi (ve ters) reaksiyonları için yüksek aşırı gerilimdir. GC ayrıca son derece düşük gaz geçirgenliği biyoyumluluk ve çok düşük termal genleşme katsayısı gibi başka ilginç ve faydalı fiziko-kimyasal özelliklere de sahiptir.

GC genellikle polifenollerin veya poliakrilonitrillerin yüksek sıcaklıklarda karbonizasyonu ile üretilir; nihai malzeme özelliklerini belirleyen ana parametreler polimerin tipi ve karbonizasyon sıcaklığıdır. Son derece küçük ortalama grafit mikro kristalleri ile karakterize edilen GC yapısını tarif etmek için birkaç model önerilmiştir ve boyut 1 nm mertebesindedir. Bu aynı zamanda GC'nin izotropisinin nedenidir.

En popüler modeller Jenkins, Kawamura ve Haris tarafından yayınlandı. İki, GC'yi esas olarak dolaşmış grafit karbon şeritlerinden oluşan olarak tanımlar. İkinci (ve daha yeni) modelde, GC'nin düşük reaktivite, sertlik ve ihmal edilebilir gaz geçirgenliği gibi özelliklerini daha iyi yansıtan kırık, fulleren benzeri bir yapıya sahip olduğu öne sürülmüştür. Aslında, her iki model de bir dereceye kadar aynı anda uygulanabilir (Sramkova ve ark., 2019).

Camsı karbon elektrot yüzeyinde küçük gözeneklere sahip olduğundan diğer karbon elektrotlara göre tercih edilir. Bu elektrot su geçirmez veya havalandırılmalıdır. Camsı karbon elektrot, modifikasyondan önce temizlenmelidir. Çünkü karbon kolayca oksitlenebilir. Bu oksidasyon, oksijen içeren bir atmosferde ısıtmanın veya oksijen içeren lazer ışınlarına maruz kalmanın bir sonucu olarak ortaya çıkar. Camsı karbon elektrotun yüzeyi, karbon pasta elektrotunkinden daha pürüzsüzdür. Voltametrik analizlerde kullanılan çalışma elektrotları Şekil 1.14.e’te gösterilmiştir.



Şekil 1.14. Voltametrik analizlerde kullanılan çalışma elektrotları

1.5. Voltametri Tekniğinde Kullanılan Referans Elektrotlar

Referans elektrotlar, hem standart galvanostatik döngü hem de elektrokimyasal empedans spektroskopisi için pillerdeki tek elektrotların reaksiyon mekanizmasını incelemek için çok önemlidir. İkinci durumda, hücre geometrisi ve elektrik asimetrisi de 1 kHz'in üzerinde çok önemli bir rol oynar (Mantia., 2013).

Elektrokimyasal hücreyi tamamlamak için bir referans elektrot gereklidir. Referans elektrot potansiyeli, analiz edilen çözeltilerde sunulan maddelerden etkilenmemelidir (Zwierkowska ve ark., 2004).

İyi bir referans elektrotun tipik özellikleri şunlardır: polarize olmama; güvenilirlik, ve tekrarlanabilirlik, hızlı kinetik veya yüksek yüzey alanına sahip elektrotlar seçilerek elde edilir (Mantia., 2013).

İdeal bir referans elektrot aşağıdaki özelliklere sahip olmalıdır:

1. Belli bir akım aralığında tersinir davranmalıdır.

2. Nernst eşitliğine uymalıdır yani zamanla potansiyeli değişmemelidir.
3. Küçük bir akım uygulandıktan çok kısa süre sonra gerçek potansiyeline hemen geri dönebilmelidir.
4. Potansiyelin sıcaklıkla değişim katsayısı küçük olmalıdır. Sıcaklık değişimlerine çok az bir değişim göstermelidir.
5. Kolay hazırlanabilir olmalıdır.
6. Tekrarlanabilen potansiyel değerini hızlı bir şekilde okumalıdır.
7. Polarize edilemeyen bir elektrot olmalıdır.

Referans elektrot olarak; Kalomel elektrot ve gümüş/gümüş klorür elektrot yaygın olarak kullanılmaktadır.

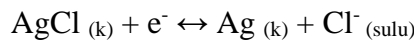
1.5.1. Standart hidrojen elektrolar (SHE)

Standart hidrojen elektrotu; Platin telin 1 atm basınçta hidrojen gazı ile doyurulmuş 1 M hidrojen iyonu içeren bir çözeltiye daldırılmasıyla elde edilir. Bu elektrotun potansiyeli sıfır olarak kabul edilir.

Elektrokimyada ilk olarak standart hidrojen elektrot kullanılmıştır. Özellikle hücre potansiyeli ve pH ölçümlerinde kullanılır. Ölçümlerde diğer referans elektrotlar SHE'ye göre ayarlanır ve SHE'ye dayalı işaret yanına yerleştirilir. Bu yaygın olarak kullanılan bir referans elektrottur, ancak dezavantajları da vardır. Saf hidrojen gazı hazırlamak ve aktif HCl çözeltisi hazırlamak zor olduğu için pratik çalışmalarda öncelikli olarak diğer referans elektrotlar tercih edilmektedir (Sağır., 2018).

1.5.3. Gümüş-gümüş klorür referans elektrot

Bu elektrot, gümüş klorür (AgCl) ile kaplanmış gümüş telin (Ag), belirli bir konsantrasyonda bir klorür çözeltisine (Cl-) elektrolitik olarak daldırılmasıyla elde edilir. Gümüş-gümüş klorür elektrotta;

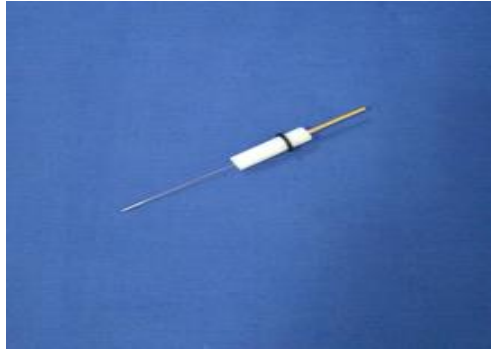


Gümüş/gümüş klorür elektrotta, AgCl uçlu gümüş bir tel, AgCl ile doyurulmuş bir KCl çözeltisine daldırılır.

Böyle bir tel, kalomel elektrotundaki ince orta borunun yerini alır. Elektrotların diğer kısımları kalomel elektrotlarla aynıdır.

1.6. Voltametri Tekniğinde Kullanılan Yardımcı (Karşıt) Elektrotlar

Sinyal kaynağından gelen elektriğin, çözeltinin içinden geçerek çalışma elektroduna aktarılmasını sağlayan yardımcı (karşıt) elektrottur. Platin tel genellikle karşıt elektrot olarak kullanılır. Bu elektrotlar potansiyelin belirlenmesinde yer almazlar. Platin, grafit ve tungsten gibi soy metallerin karşıt elektrot olarak kullanılmasının nedeni akımın bu elektrottan geçmesidir. Karşıt elektrotların alanı, çalışma elektrotlarının alanından çok daha büyük olmalıdır. Şekil 1.16'da gösterildiği gibi platin tel elektrot (Cin, 2007).



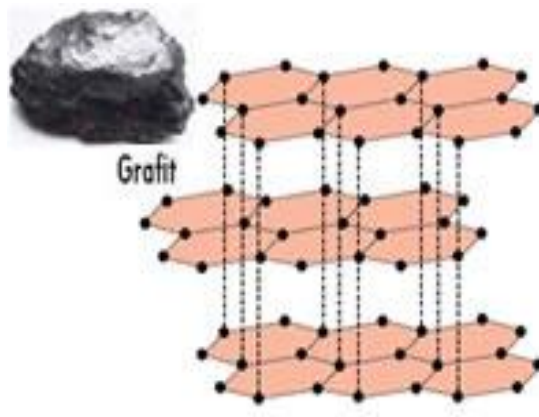
Şekil 1.15. Platin tel karşıt elektrot

1.7. Modifiye Elektrotlar

Modifiye elektrotlarla uygulamalar, yöntemler ve analiz türleri değişmektedir. Mevcut bazı elektrotlarla analiz yapılırken bazı durumlarda dezavantajlardan dolayı bu elektrotların özelliklerinin iyileştirilmesi gerekmiştir. Ve böylece elektrotlardaki modifikasyon işlemi önem kazanmıştır. Modifiye elektrotlar iki yöntemle elde edilebilir: kimyasal modifikasyon ve kompozit modifikasyon. Kimyasal modifikasyonda mevcut elektrot yüzeyine iyileştirme işlemi yapılır. Bunun için yüzeye tutunabilecek bir madde seçilir. Elektrot yüzeyine bağlanan maddenin nedeniyle elektrotun yüzey alanı genişler, daha hassas sonuçlar elde edilir ve daha küçük konsantrasyonlarda analiz yapılmasına olanak sağlar.

Kompozit elektrotlarda modifiye edilecek olan madde elektrot ile karıştırılır ve elektrot bu şekilde hazırlanır. Bu şekilde modifiye işlemi elektrodun içinde yapılmıştır (Kachoosangi, 2013).

Modifikasyon işlemlerinde kararlı yapıda olan Au ve Pt çok fazla kullanılır. Metaller, modifikasyondan önce alümina tozu veya elmas kullanılarak parlatılır. Parlatma işleminden sonra elektrot yüzeyinin temizlenmesi için nitrik asit ya da su kullanılır. En son olarak da, elektrot yüzeyindeki ve çevresindeki kirlilikler sonikasyon işlemi ile elektrottan uzaklaştırılır. Elektrot materyali olarak birçok karbon türü tercih edilmektedir. Tek kristalli grafit, oldukça düzenli pirolitik grafit (HOPG), toz grafit, karbon siyahı ve camsı veya seramik karbon en yaygın türlerdir. Grafit, hekzagonal karbonlar tabakalarının içinde katmanlı bir yapıya sahiptir. Grafitin yapısı Şekil 1.17'de gösterilmektedir (İşbir, 2007; Özdemir, 2006).



Şekil 1.17. Grafitin tabaka yapısı

Grafitin elektriksel iletkenliği, levhaların paralel olduğu yerlerde diğer yerlere göre daha yüksektir. Malzemeler grafit levhalar üzerine farklı şekillerde yerleştirilebilir ve bu tersinir bir reaksiyondur. Grafit ayrıca karbon macun elektrotunun (CPE) yapımında da kullanılır.

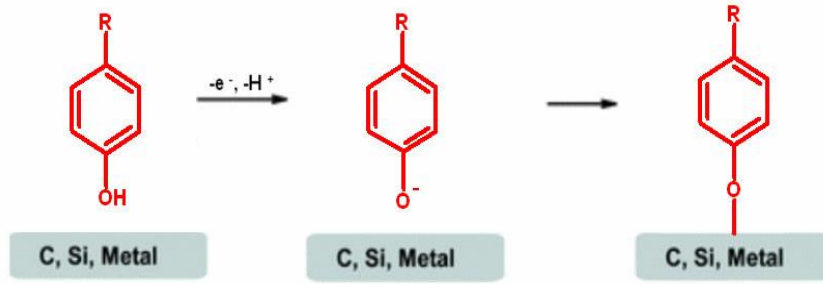
1.8. Modifiye Elektrotlar

Bir modifikasyon işleminde modifiye edici, yani yüzeye bağlanan moleküller, çalışmamızın amacına göre seçilmelidir. Elektrotların modifikasyonunda çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bu metotlar şunlardır;

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

1.8.1. Alkol oksidasyonu modifikasyonu

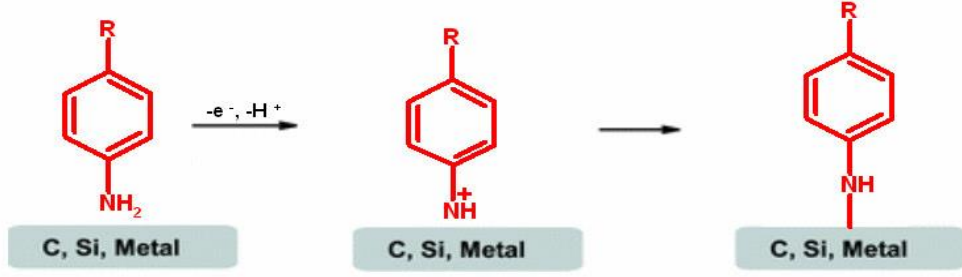
Alkol oksidasyon modifikasyonu, camsı karbon, platin veya altın gibi bir metal işleme elektroduna bağlı hidroksil grubu olan bir molekülün sulu ortamda alternatif voltametri yöntemi uygulanarak bağlanmasıyla gerçekleşmekte ve Şekil 1.18'de görüldüğü gibi bir yüzey elde edilmektedir. Modifiye elektrotun tekrar kullanılabilmesi için temizlenmesi gerekir. Temizliği için zımpara kâğıdı ve alümina tozu kullanılır. Alümina tozu ile zımparalanan elektrot daha sonra su ve asetonitril ile sonikasyona tabi tutulur ve son yüzeyinden N₂ gazı geçirilerek tekrar modifiye edilmeye hazır hale gelir. Alkolün oksidasyon modifikasyonu genellikle sulu ortamda gerçekleştirilir.



Şekil 1.17. Alkol oksidasyonu yöntemi ile elde edilen yüzey

1.8.2. Amin oksidasyonu modifikasyonu

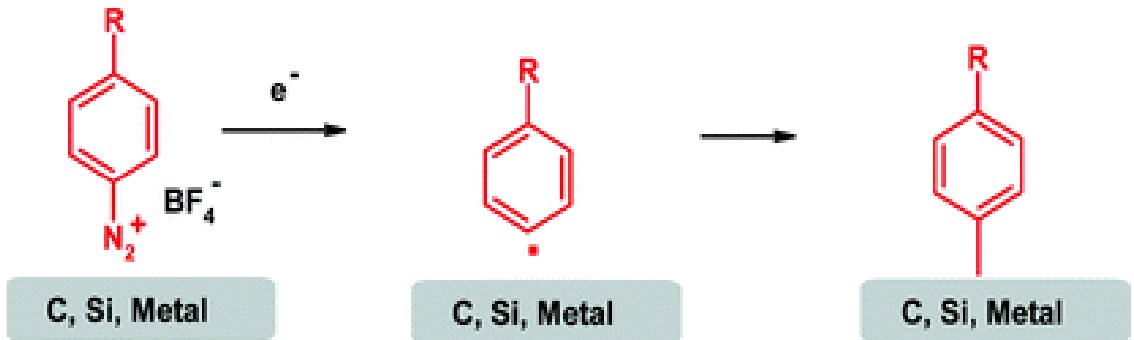
Amin oksidasyonunun modifikasyonu, dönüşümlü voltametri kullanılarak sulu bir ortamda platin veya altın gibi camsı bir karbon veya metal elektrota bir amin grubu olan bir molekülün tutturulması ile elde edilir. Dönüşümlü voltametri voltamogramında, pozitif bir tarama yapıldığında, amin bileşiğinin absorpsiyon piki açıkça görülebilir. Bu yöntemle molekül genellikle ilk taramada elektrot yüzeyine bağlanır ve sonraki döngülerde pikler gözlenmez. Bununla birlikte, herhangi bir reaksiyon gözlemlenmese bile, döngü sayısı arttıkça elektrot üzerinde çoklu katmanlar oluşabilir. Amin oksidasyonu ile modifiye edilen elektrotun ömrü çok uzun olmadığı için kaplandıktan hemen sonra kullanılmalıdır. Bu modifiye elektrotun temizlenmesi, kaplanmış elektrotun alkol oksidasyon modifikasyonu ile temizlenmesiyle aynıdır. Amin oksidasyonu modifikasyonu da genellikle sulu ortamda gerçekleşir. Aşağıda Şekil 1.19.'de gösterilmiştir.



Şekil 1.18. Amin oksidasyonu yöntemi ile elde edilen yüzey

1.8.3. Diazonyum tuzu indirgenmesi modifikasyonu

Diazonyum tuzunun (DAS) indirgeme modifikasyonunda, bir molekülün diazonyum tuzu, bir sübstitüent olarak bağlı bir amin grubu ile hazırlanır. Diazonyum tuzu sentezinde sıcaklığın 0°C 'i geçmemesi gerekir. Bunun için ekzotermik başlangıç malzemesi tetrafloroborik asit (HBF_4) çözüldürse diazonyum tuzunun tetrafloroborat anyonlu tuzu meydana gelir. Sentezlenen diazonyum tuzu, susuz ortamda dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak çalışma elektroduna modifiye edilir ve Şekil 1.20'de görüldüğü gibi bir yüzey elde edilir (Mülazımoğlu, 2008; Pinson ve Podvorica, 2005). Modifikasyon, genellikle çok döngülü olacak şekilde yapılır. Çünkü ilk çevrimde elektrot üzerinde pinholler oluşabilir ve tamamen kapanmayabilir. İlk taramada tamamen kapatılmayan elektrot, ikinci ve sonraki taramalarda kapatılır ve modifiye elektrot olarak adlandırılır.



Şekil 1.19. Diazonyum tuzu indirgenmesi ile elde edilen yüzey

Modifiye edilen elektrodun temizliği için zımpara kağıdı ve alümina tozu kullanılır. Daha sonra, su ve asetonitril ile sonikasyona tabi tutulan elektrot, yüzeyi son bir N₂ gazı akışında temizlendikten sonra modifikasyon için tekrar hazırlanır. Diazonyum tuzu modifikasyonu susuz ortamda gerçekleşir (Mülazımoğlu, 2008).

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Tang ve arkadaşları (2005) yılında yaptıkları çalışmada, elektrokimyasal oksidasyon ve glutatyon (GSH) tayini, iyi hizalanmış karbon nanotüp (CNT) dizileri ile araştırıldı. Kare dalga voltametrik ve amperometrik sonuçlar, hizalanmış-CNT elektrotunun, glutatyonun doğrudan elektrokimyasal oksidasyonu için mükemmel elektrokimyasal aktivite ve iyi kirlenme önleyici özellik sergilediğini göstermektedir. Ayrıca glutatyonun amperometrik tayini için hizalanmış-CNT elektrotunun ön uygulaması değerlendirildi. Sonuçlar, hizalanmış-CNT elektrotunun elektron transfer reaksiyonları için mükemmel elektrokimyasal performansa sahip olduğunu göstermektedir. GSH oksidasyonu için pik potansiyelinin negatif kayması ve büyük değişim akımı yoğunluğu ($i_0 = 4.78 \times 10^{-8} \text{ A cm}^{-2}$), hizalanmış-CNT elektrotunun GSH elektro-oksidasyonuna karşı iyi elektrokimyasal aktiviteye sahip olduğunu gösterir. Ek olarak, hızlı tepki süresi (5 s içinde), yüksek hassasiyet ($254.8 \text{ nA cm}^{-2} \mu\text{M}^{-1}$) ve düşük tespit limiti ($0,2 \mu\text{M}$) rapor edilmiştir.

Raof ve arkadaşları (2009) tarafından, TiO₂ nanoparçacıkları ve ferrosen karboksilik asit (FCCA) karbon pasta matrisine dahil edilerek modifiye edilmiş bir karbon pasta elektrotu hazırlandı. Nano-TiO₂, karbon pasta elektrot için yük transfer direnci değerini azaltarak anodik pik akımlarını artırabilir. Modifiye elektrot yüzeyinde GSH ve Trp'nin elektrokatalitik oksidasyonu incelenmiştir. FCCA-TiO₂ MCPE, GSH'nin elektrokimyasal oksidasyonunda çok verimli katalitik aktivite gösterdi, anodik aşırı potansiyelini azalttı ve Trp'nin anodik akımını yükselmesine neden oldu. GSH ve Trp'nin diferansiyel puls voltametri pik potansiyelleri arasında tam bir çözünürlük (400'den fazla tepe potansiyellerinin ayrılmasında mV), bu bileşiklerin eş zamanlı tespiti için çok uygun ve etkili bir yöntem sağladı. Bu elektrot, tatmin edici sonuçlarla biyolojik ve farmasötik numunelerde herhangi bir müdahale olmaksızın GSH ve Trp'nin voltametrik tayini için kullanılmıştır. FCCA-TiO₂ MCPE elektrotunda GSH ve Trp'nin güvenilirliği ve hızlı analitik tespiti, bu elektrotun klinik ve tıbbi numunelerde rutin GSH ve Trp analizine uygulanması için iyi bir yetenek sundu.

Chee ve arkadaşları (2011) yılında yaptıkları çalışmada, Diferansiyel puls voltametri yoluyla, L-glutatyon ve desmopresinin elektrokatalitik oksidasyonu için nikel (II) oksit nanoparçacıkları ile modifiye edilmiş camı karbon elektrotların kullanımını araştırmışlar. Sonuç olarak, düzenleyici peptidler L-glutatyon ve desmopresinin elektrokatalitik oksidasyonunun NiO ile modifiye edilmiş GC elektrotları üzerinde elde edildiğini gösterdi. 0.2 ila 6.0 mM L-glutatyon aralığında lineer tepki gözlemlendi, bu da canlı hücrelerde

yaklaşık 5 mM L-glutasyon konsantrasyonunu parantez içine aldı. Bu nedenle, L-glutasyonun elektrokimyasal tespiti, ucuz NiO nanoparçacıkları ile modifiye edilmiş GC elektrotlarının basit hazırlanması kullanılarak elde edilmiştir.

Jiang ve arkadaşları tarafından (2017) yılında yapılan çalışmada, elektrot yüzeyinde Fenton tipi reaksiyon varlığında poli (tiyonin) (PTH) aracı olarak kullanılarak indirgenmiş glutasyonun (GSH) belirlenmesi için dolaylı ve hassas bir elektrokimyasal yöntem geliştirmişlerdir. Taramalı elektron mikroskobu, XPS ve elektrokimyasal ölçümler ile karakterize edilen bir Cu-PTH ile modifiye edilmiş elektrot üretmek için dönüşümlü voltametri ve Cu^{2+} adsorpsiyonu sırayla kullanıldı. Cu^{2+} ve H_2O_2 arasındaki Fenton tipi reaksiyondan türetilen hidroksil radikalleri PTH'yi etkili bir şekilde yükseltgenebilir ve dönüşümlü voltametrik taramada boya polimerinin katodik pik akımının büyük ölçüde artmasına yol açabilir. Elektrot yüzeyindeki PTH'nin elektro-indirgenmesinin, GSH varlığında inhibe edildiğini bulmuşlardır. Optimize edilmiş koşullar altında, katodik pik akım değişiminin, sinyal-gürültü oranı 3'te tahmin edilen 2.5 nM'lık bir tayin sınırı ile 10 nM'den 1 mM'a GSH konsantrasyonunun logaritması ile orantılı olduğunu bulmuşlardır. Sensör, tatmin edici sonuçlarla gerçek numunelerde GSH tayini için başarıyla kullanıldığını ortaya koymuşlardır.

Vasconcelos ve arkadaşları tarafından (2020) yılında, Elektrokatalitik oksidasyon ve glutasyonun belirlenmesi için camı karbon elektrotun yüzeyine sabitlenmiş altın-bakır metal-organik çerçeveye dayalı bir elektrokimyasal sensör geliştirilmiştir. Altın nanopartiküller bakır-1,3,5-benzenetrikarboksilat içine dahil edildi ve elde edilen nanokompozitin (Au-Cu-BTC) bileşimi ve yapısı, transmisyon elektron mikroskobu, enerji dağıtıcı X-ışını spektroskopisi, X-ışını toz difraktometrisi ile doğrulandı. Modifiye elektrotta glutasyonun elektrokimyasal davranışının dönüşümlü ve kare dalga voltametrik çalışmaları, altın parçacıklarının dahil edilmesinin Cu-BTC'nin iletkenliğini arttırdığını gösterdi. Glutasyon, bir Cu (II)-glutasyon kompleksinin oluşumu ve ardından yaklaşık olarak oksidasyonu ile tespit edildi. + 0.25VAg/AgCl'ye karşı önerilen metodoloji, iyi hassasiyet ($0.89 \pm 0.02 \mu\text{A } \mu\text{mol L}^{-1}$) ve tekrarlanabilirlik (%2.14) ile düşük bir algılama limiti ($0.30 \mu\text{mol L}^{-1}$) ve geniş bir lineer dinamik aralık ($1-10.0 \mu\text{mol L}^{-1}$) sergiledi. Bir diyet takviyesinin analizinde elde edilen yüksek geri kazanım (%98.2), bu yeni yaklaşımı ticari numunelerde glutasyonun analitik tayini için çok çekici hale getirir, özellikle teknik ticari olarak üretilen serigrafi elektrotları kapsayacak şekilde genişletilmiştir.

Salunke ve arkadaşları (2022) yılında yaptıkları bir çalışmada, voltametri ve amperometri analizleri kullanılarak glutasyon tayini için kolay bir elektrokimyasal yöntem geliştirilmiştir. Bu çalışmada, amin fonksiyonlu silika nanopartiküller (SiNP'ler) üzerine grafen kuantum noktalarından (GQD'ler) oluşan yeni bir camı karbon elektrot sentezlendi. Amin ile fonksiyonlandırılmış SiNP'lere grafen kuantum noktalar GQD'ler, yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskobu (HR-TEM), X-ışını kırınım spektroskopisi (XRD), UV-görünür spektroskopi, Fourier-dönüşümlü kızılötesi spektroskopiyi içeren farklı tekniklerle fiziksel-kimyasal olarak karakterize etmişlerdir. Yeni geliştirilmiş elektrot, geniş bir doğrusal aralık (0,5-7 μM) ve düşük tayin sınırı (0,5 μM) ile yüksek hassasiyetle (2,64 $\mu\text{A } \mu\text{M}^{-1}$) glutatyona iyi bir yanıt verdiğini ortaya koymuşlardır. Üretilen GQDs-SiNPs/GC elektrotu, GQD'lerin SiNP'ler üzerine dahil edilmesinin neden olduğu sinerjik bir yüzey etkisinden dolayı nötr ortamda düşük potansiyelde glutasyon tespitine yönelik oldukça belirgin elektrokatalitik aktivite gösterir. Daha yüksek yüzey alanı ve iletkenliğe yol açar, elektron transferini iyileştirir ve redoks reaksiyonlarını teşvik eder. Ayrıca, olağanüstü seçicilik, tekrarlanabilirlik, uzun süreli kararlılık sağlaması ve gerçek numune analizinde tipik olarak bulunan girişimlerin varlığında kullanılabilceğini ortaya koymuşlardır.

Ensafi ve Arashpour (2014), çalışmalarında dopaminin davranışını, çok duvarlı karbon nanotüpleriyle dekore edilmiş NiFe₂O₄ manyetik nanoparçacıklarıyla modifiye edilmiş camı karbon elektrotta (GCE) çalışmışlardır. EIS ve CV, modifiye GCE'nin yüzeyinde dopaminin davranışını karakterize etmek için kullanılmıştır. Modifiye elektrot dopaminin oksidasyonuna sinerjik bir etki göstermiştir. Oksidasyon pik akımı pH 7.0'de 0.05–6.0 ve 6.0–100 $\mu\text{mol L}^{-1}$ aralıklarında dopaminin yoğunluğuyla doğrusal artış göstermiştir. DPV kullanılarak tayin sınırı 0.02 $\mu\text{mol L}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. NiFe₂O₄–MWCNT modifiye GCE, tampon fosfat çözeltisi (PBS) pH 7.0'de dopamin oksidasyonu için mükemmel sinerjik davranış göstermiştir. Çalışma, modifiye edilmemiş GCE durumunda, dopamin voltamogramlarının sadece küçük bir pik sergilemekte olduğunu ancak elektrodun NiFe₂O₄–MWCNT modifiye edilmesinden sonra dopaminin oksidasyon pik akımının önemli ölçüde arttığını göstermiştir. Bu teknik yayınlanmış diğer elektrokimyasal yöntemlere kıyasla modifiye elektrot hazırlanmasındaki basitlik ve onun yüksek ayırt ediciliği gibi birçok avantaj sunmuştur. Modifiye elektrot dopamin belirlenmesinde uygun performans göstermiş ve mükemmel 45 denge ve tekrarlanabilirlik sergilemiştir. DPV'de dopamin tayin sınırı 0.02 $\mu\text{mol L}^{-1}$ olarak değerlendirilmiştir. Elektrokimyasal oksidasyon temelinde dopaminin farmasötik doz ve

biyolojik akışkan numunelerinde nicel belirlenmesinde basit, hızlı, ayırtedici ve duyarlı bir DPV tekniği geliştirilmiştir.

Zhang ve Feng (2015), bu araştırmalarında gözenekli altın nano levhalarla modifiye bir camısı karbon elektrot (GCE), N-metilimidazol kullanılarak tek kademeli elektroçökme ile kolayca hazırlanmıştır. Gözenekli altın nano levhalarla modifiye GCE, taramalı elektron mikroskobu, transmisyon elektron mikroskopisi ve X-ışını kırınım spektroskopisi kullanılarak karakterize edilmiştir. Modifiye elektrot, DPV’de bireysel ve anlık dopamin (DA; 180 mV) ve asetaminofenon (AC; 450mV vs. Ag/AgCl) belirlemelerinde askorbik asit varlığında bile gelişmiş duyarlılık göstermiştir. Oksidasyon pik akımları doğrusal olarak DA ve AC yoğunluklarıyla 2.0-298.0 μM ve 3.0-320.0 μM aralıklarında artmıştır. Tayin sınırları DA için 0.28 μM , CA için 0.23 μM belirlenmiştir. Bağlı standart sapmalar (n=20) DA için %1.5, AC için %0.4 olduğu ölçülmüştür. Sonuç, elektrotlar gelişmiş duyarlılık, tekrarlanabilirlik ve dengeyi anında DA ve AC belirlenmesi için göstermişlerdir. DA ve AC tayininde biri diğerine girişim oluşturmamıştır. Çünkü gözenekli altın nanolevhalar/GCE’nin duyarlılığı AC’ye karşı DA’nın varlığı yada yokluğunda değişmemiştir (veya tersi). Bu arada gözenekli altın 47 nanolevhalar/GCE, AA için güçlü bir antigirişim yeteneği göstermiştir. Çünkü AA oksidasyonu DA ve AC’ninkilerle çok iyi aralıkta gözlenmiştir.

Babaei ve Yousefi (2015), çalışmalarında kimyasal modifiye elektrot; çok duvarlı karbon nanotüpleri, Nikel (II) hidroksit nanoparçacıkları ve MCM-41 moleküler bileşiği modifiye camısı karbon elektrot temelinde yapılmıştır. Sensörün, dopamin (DA), asetaminofen (ACT) ve indometasin (INDO) anında belirlenmesi için kullanılması sergilenmiştir. Ölçümler DPV, CV ve CA kullanılarak yapılmıştır. Optimum koşullar altında modifiye elektrot DA yoğunluklarına 1.5–45 μM ve 70–350 μM sınırlarında, ACT yoğunluklarına 0.2–20 μM ve 20–220 μM ve INDO yoğunluklarına 0.8–40 μM ve 60–160 μM doğrusal tepkiyi DPV yöntemi kullanılarak göstermiştir. Modifiye elektrot DA, ACT ve INDO’nun gerçek numunelerde belirlenmesinde tatmin edici sonuçlar vermiştir. Bu raporda çok duvarlı karbon nanotüp, nikel hidroksit nanoparçacıklar ve MCM-41 bileşikli modifiye camısı karbon elektrot (MWCNTs–NHNPs–MCM-41/GCE) tanıtılmıştır. NHNPs, MWCNTs ve MCM-41 kombinasyonu DA, ACT ve INDO’nun anında belirlenmesi için mükemmel elektrokatalitik performans sağlamışlardır. Yapılan bu çalışmada basit fabrikasyon işlemi, yüksek hız, tekrarlanabilirlik, yüksek denge, geniş lineer dinamik

sınır ve yüksek duyarlılık önerilen sensörün pratik uygulamalar için çekici bir aday olduğunu göstermiştir.

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 $\mu\text{mol L}^{-1}$ ($r = 0.992$) ve 3-300 $\mu\text{mol L}^{-1}$ ($r = 0.989$) aralığında doğrusal tepki verirler. Tayin sınırları DA için 0.8 $\mu\text{mol L}^{-1}$, AP için 0.6 $\mu\text{mol L}^{-1}$ 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.

Demir Mülazımoğlu ve Mülazımoğlu (2013), bu çalışmada 2-amino-3-hidroksipiridin (AHP) modifiye camısı karbon elektrot'un Kuersetin (Que), Galangin (Gal), Hidroksiflavon (Flv) ve Krisin (Chr)'in tayinininde kullanılabilirliğini dönüşümlü voltametri tekniği ile incelemiştir. Modifiye elektrot yüzeyi elektrokimyasal olarak dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi, mikroskopik olarak taramalı elektron mikroskopisi teknikleri ile karakterize edilmiştir. AHP modifikasyonu -150 ile +600 mV potansiyel aralığında 100 mV s⁻¹ tarama hızında ve 30 döngülü yapılmıştır. Modifiye elektrot yüzeyinde flavanoid türevlerinin incelenmesi dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak +300 ile +1700 mV potansiyel aralığında 100 mV s⁻¹tarama hızında ve 10 döngülü olarak uygulanmıştır. Çalışmada, Kare dalga voltametri tekniğinin bazı flavanoidlerin belirlenmesinde kullanılabilirliği incelenmiştir. Sonuçta AHP modifiye camısı karbon elektrotla Que, 3HF ve Chr; Gal, 3HF ve Chr; 3HF ve Chr'in eş zamanlı olarak tayin edilebilirliği ortaya konulmuştur.

Gonzalez ve ark. (2017), kuersetin ve luteolin, kırmızıbiberde fazla miktarda bulunan flavonoidler, kemometri ve elektrokimyasal tekniklerle incelenmiştir. Her iki 33 türün elektrokimyasal oksidasyon mekanizmaları, camısı karbon elektrot kullanılarak doğru akım

(DC) voltametri, diferansiyel puls voltametri (DPV) ve kare dalga voltametri (SWV) teknikleriyle çalışılmıştır. Miktar tayini için seçilen son teknik, SWV'ye göre yüksek tekrarlanabilirliğinden dolayı DPV'dir. Kimyasal değişkenler ve deneysel parametreler optimize edilmiş ve çalışılan en son şartlar etanol: su (20:80), 0.75 mol dm⁻³ HCl ve 50 mV'luk bir puls genliğidir. Her iki türün oksidasyon potansiyelinin oldukça benzer olmasından dolayı, DPV pikleri çakıştırılmıştır ve ayrıca elektrokimyasal süreç esnasında analitlerin etkileşimi sinyallerin toplanmamasına sebep olduğundan dolayı, pik yoğunluğunun direkt ölçümü ile ayrı ayrı ölçülememiştir. Bu nedenle, bir kemometrik algoritma uygulanmıştır (PLS-2 modalitesinde kısmi en küçük kareler (PLS) regresyonu). Bu durumda numunelerin geçerliliği, uygun kalibrasyon ve doğrulama setleri oluşturulmuş ve iyi sonuçlar elde edilmiştir. Bu yöntem gerçek kırmızıbiber örneklerine uygulanmış ve sonuçlar daha önce bildirilen HPLC yöntemiyle elde edilen verilerle benzerlik göstermiştir.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Kullanılan Teçhizat ve Kimyasallar

Analizlerde kullanılan dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi yöntemlerinin tüm deneyleri, BAS (Bioanalytical System), Epsilon ve Gamry 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.

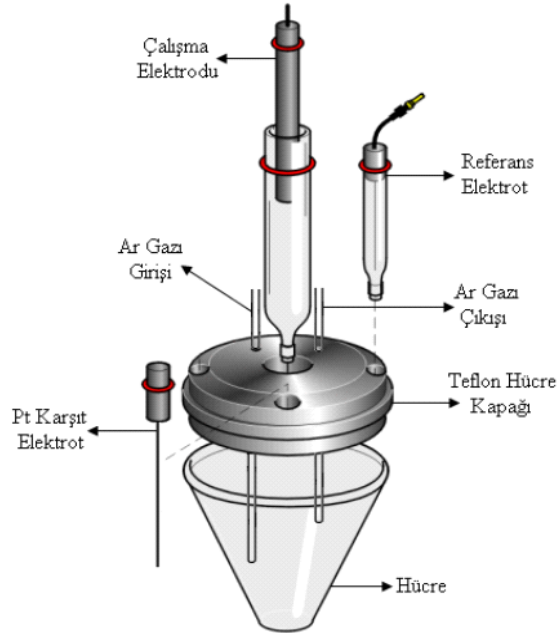


Şekil 3.1. Deneyde kullanılan cihazlar

Deneylerde kullanılan elektrotlar:

- Çalışma elektrodu olarak BAS (Bioanalytical Systems Inc., West Lafayette, USA) marka 0.071 cm^2 yüzey alanına sahip MF-2012 GC elektrot,
- Susuz ortamda referans elektrodu olarak BAS Model MF-2042 marka Ag/Ag^+ (10 mM AgNO_3 in 100 mM NBu_4BF_4) elektrot,
- Sulu ortamda referans elektrodu olarak BAS Model MF-2063 marka $\text{Ag}/\text{AgCl}/3 \text{ M KCl}$ elektrot,
- Karşıt elektrot olarak BAS Model MW-1032 marka platin tel elektrot kullanılmıştır.

Ayrıca elektrotların temizlenmesinde kullanılan zımpara kâğıdı Buehler marka P4000'dir. Alümina tozu olarak $0.3 \mu\text{m}$ tanecik boyutuna sahip Alfa Aesar marka süspansiyon kullanılmıştır. Çözeltilerin pH değerlerinin ölçülmesinde Orion marka SA 720 model pH-metre ve bu pH-metreye bağlı olan Orion marka 9104SC cam elektrot kullanılmıştır. pH-metre kullanılmadan önce kalibrasyonu uygun şekilde yapılmıştır. Elektrokimyasal deneyler ve İmpedans deneylerinin gerçekleştirildiği sistem ve üç elektrot hücre düzeneği Şekil 3'de gösterilmiştir.



Şekil 3.19. Elektrokimyasal deneyler ve İmpedans deneylerinin gerçekleştirildiği sistem ve üç elektrot hücre düzeneği

Şekil 3.2’de resmi verilmiş olan üç elektrotlu hücre düzeneği elektroanalitik kimyada özellikle de voltametrik çalışmalarda sıklıkla 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.

3.2. Britton-Robinson (BR) Tampon Çözeltisinin Hazırlanması

Britton-Robinson (BR) tampon çözeltisi pH 2-12 gibi geniş bir çalışma aralığı sunduğu için deneylerde tampon çözelti olarak yararlanılmıştır. Bu çözeltiyi: fosforik asitten (H_3PO_4), 2,69 mL asetik asitten (CH_3COOH) 2.29 mL ve borik asitten (H_3BO_3) 2.472 g 1 litrelik balon jöje içerisine koyulur ve ultra saf su ile bir litreye tamamlayarak hazırladık. Hazırladığımız bu çözeltiye 0.02 M, 0.1 M veya 1.0 M’lık NaOH’ten damla damla ilave ederek, istenilen pH değerine ayarladık (Perrin ve Dempsey, 1974). Çalışmalar sırasında BR tamponunun içerisine iyonik şiddetin sabit tutmak için 0,1 M KCl eklenmiştir. Çeşitli tampon standartlarla kalibre edilmiş pH-metre (SA 720 model ORION marka pH metre ve ORION marka 9104SC cam elektrot) kullanılarak pH’lar ayarlanmıştır.

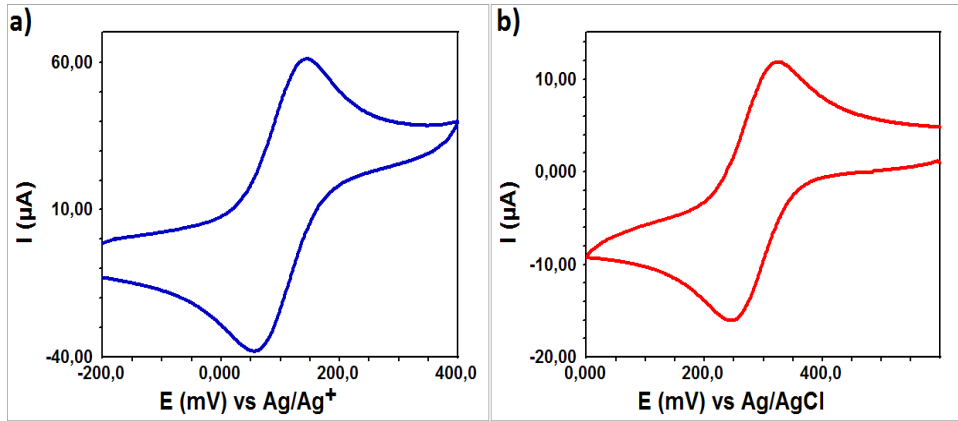
3.3. Çalışma Elektrotlarının Temizlenmesi ve Parlatılması

Pik akımında azalma ve pik potansiyelinde kayma meydana gelme ihtimaline karşı kullanılan elektrotların yüzeyi daima titiz bir şekilde temizlendi. Voltametrik çalışmalarda elektrot yüzeyinin temiz olması elde edilecek olan sonuçların güvenilirliği ve doğruluğu açısından çok önemlidir. Yüzeyin temizlemesi ile elektrot transferini engelleyen adsorplanmış maddelerin yüzeyin arındırılması sağlanır. İlk olarak elektrotların temizlenmesi için 2400, sonra 4000’lik Buehler marka zımpara kağıtları kullanılmıştır. Zımpara işlemini takiben elektrot ultra saf su ile yıkanır ve alümina tozları ile işleme tâbi tutulur. Zımpara kâğıdının farklı üç bölgesine 1,0 μm , 0,3 μm ve 0,05 μm boyutlarına sahip süspansiyon halindeki alümina tozları ilave edilir. Her alümina tozu ile temizleme ve parlatma işleminden sonra farklı boyuttaki toz tanecikleri birbirine karışmasın diye elektrot yüzeyi saf su ile yıkanır. Alümina tozları üzerinde elektrot saat yönü ve saat yönünün tersi yönde, eşit sayıda dairesel hareketlerle temizlenmiştir. Son olarak 0,05 μm tanecik boyutuna sahip alümina süspansiyonu kullanıldıktan sonra elektrot önce ultra 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 işlemi ile elektrot yüzeyindeki moleküller yüzeyden uzaklaştırılarak elektrot, yeni bir modifikasyona işlemine hazır hale getirilir.

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 adlandırılır ve belirli aralıklarla tekrarlanır. 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

Araştırma süresince oda sıcaklığında hazırlanan çözeltiler başlıklar halinde açıklanmıştır. Bütün susuz ortam çalışmalarında destek elektrolit olarak kullanılan 0.1 M derişime sahip NBu_4BF_4 , asetonitril içerisinde hazırlanmıştır. NBu_4BF_4 içerisinde hazırlanan

çözeltiler mümkün olduğunca düşük hacimlerde ve günlük hazırlanmıştır. Deney sonucunda artan maddeler tekrar kullanılmamıştır.

3.5.1. NBu₄BF₄ çözeltisinin hazırlanışı

1 litrelik balon joje içerisine tartılan 32.925 g NBu₄BF₄ maddesi koyulur ve Asetonitril ile ölçü çizgisine kadar tamamlanarak hazırlanır. Hazırlanan NBu₄BF₄ çözeltisinin derişimi 100 mM'dır.

3.5.2. KCl çözeltisinin hazırlanışı

500 mL'lik balon joje içerisine hassas bir şekilde tartılan 3,727 g KCl maddesi dikkatlice koyulur ve çözücü olarak ultra saf su kullanılarak ölçü çizgisine kadar tamamlanır. Hazırlanan KCl çözeltisinin derişimi 100 mM'dır.

3.5.3. K₃Fe(CN)₆ çözeltisinin hazırlanışı

50 mL'lik balon joje içerisine tartılan 0,0165 g K₃Fe(CN)₆ maddesi koyulur. Üzerine çözücü olarak 100 mM H₂SO₄ çözeltisi ilave edilerek ölçü çizgisine kadar tamamlanır (100 mM H₂SO₄ çözeltisinin nasıl hazırlandığı yukarıda 3.6.3 alt başlığında açıklanmıştır). Hazırlanan edilen K₃Fe(CN)₆ çözeltisinin derişimi 1 mM'dır.

3.5.4. K₃Fe(CN)₆/K₄Fe(CN)₆ çözeltisinin hazırlanışı

50 mL'lik balon jeye tartılan 0.0165 g K₃Fe(CN)₆ maddesi ve 0,0211 g K₄Fe(CN)₆ maddesi koyulur. Üzerine 100 mM KCl çözeltisi ilave edilerek ölçü çizgisine kadar tamamlanır (100 mM KCl çözeltisinin nasıl hazırlandığı yukarıda 3.6.2 alt başlığında açıklanmıştır). Hazırlanan K₃Fe(CN)₆/K₄Fe(CN)₆ çözeltisinin derişimi 1 mM'dır.

3.5.5. Ferrosen çözeltisinin hazırlanışı

0,0164 g Ferrosen maddesi tartılarak 50 mL'lik balon jøjeye koyulur. Üzerine çözücü olarak 100 mM NBu₄BF₄ (CH₃CN) çözeltisi eklenir ve 50 mL'ye tamamlanır. Elde edilen Ferrosen çözeltisinin derişimi 1 mM'dır.

3.5.6. MTP çözeltisinin hazırlanışı

0,01174 g MTP maddesi tartılarak 25 mL'lik balon jøjeye koyulur. Üzerine çözücü olarak 100 mM NBu₄BF₄ (CH₃CN içerisinde hazırlanmış olan) çözeltisi ilave edilerek 25 mL'ye tamamlanır. Elde edilen çözeltinin derişimi 1 mM'dır.

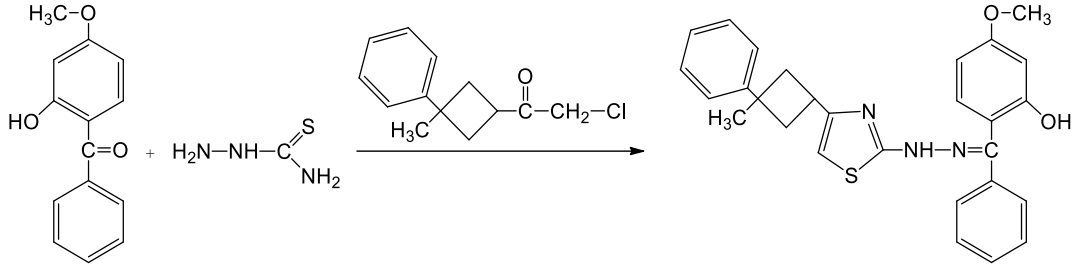
3.5.7. 5-Methoxy-2-([4-(3-methyl-3-phenyl-cyclobutyl)-thiazol-2-yl]-hydrazono)-phenyl-methyl)-phenol sentezi ve yapı aydınlatılması

Maddenin setez reaksiyonu Şekil 3.4'te verilmiştir. 50 mL etanol içerisinde hazırlanmış (2-hidroksi-4-metoksi-fenil)-fenil-metanon (eusolex) (2.2824 g, 10 mmol) çözeltisi (2.2271 g, 10 mmol) üzerine, damla damla 20 mL mutlak etanol içerisinde hazırlanmış olan (0.9113 g, 10 mmol) tiyosemikarbazit e klenmiştir. Reaksiyon süreci IR spektroskopisi ile takip edilmiştir. Hazırlanan bu çözelti üzerine 20 mL mutlak etanol içerisinde hazırlanan 10 mmol (0.9113 g) tiyosemikarbazid ilave edilmiştir. Tiyosemikarbazid ilavesinden sonra sıcaklık 323–328 °C'ye çıkarıldı ve bu sıcaklıkta 2 saat boyunca karıştırıldı.

Daha sonra çözelti oda sıcaklığına soğutulurak % 5'lik NH₃ çözeltisi ile bazik yapıldı. Oluşan çökelek ayrılarak birkaç defa % 5'lik NH₃ çözeltisi ile yıkanarak kurutuldu. Sonunda ortamda bulunan NH₃ buharlaştırılarak tek kristalli çökelek elde edildi.

Reaksiyonun verimi: %79 erime noktası sıcaklığı: 406 °C'dir. Karakteristik IR bandları: 3448 and 3280 cm⁻¹ n(-NH-), 3089-3024 (aromatikler), 2967-2858 n(alifatikler), 1138 n(C=O). Karakteristik ¹H NMR kaymaları (CDCl₃ d, ppm): 1,39 (s, 3H, -CH₃ siklobütanda), 3,48 (quint, j = 8,8 Hz, 1H, >CH- siklobütan halkasında), 3,67 (s, 3H, -CH₃ metoksi), 6,17 (s, 1H =CH-S), 6,41 (d, j = 2,2 Hz, 1H, aromatik), 6,45 (q, j = 2,2 Hz, 1H, aromatik), 6,92 (d, j = 8,5 Hz, 1H, aromatik), 7,03-7,12 (m, 3H, aromatikler), 7,22-7,26 (m,

2H, aromatikler), 7,36 (t, j = 3,8 Hz, 3H, aromatikler), 7,66 (q, j = 3,6 Hz, 2H, aromatikler), 10,71 (s, 1H, -NH-), 12,43 (s, 1H, -OH). 13C NMR (CDCl₃, TMS, 8 ppm): 169.93, 162.07, 155.87, 155.27, 152.15, 148.81, 137.74, 131.25, 129.09, 128.25, 128.16, 127.73, 125. 27, 124,63, 111,21, 106,99, 101,62, 100,90, 58,46, 41,89 , 39,85, 38,85, 30,08..



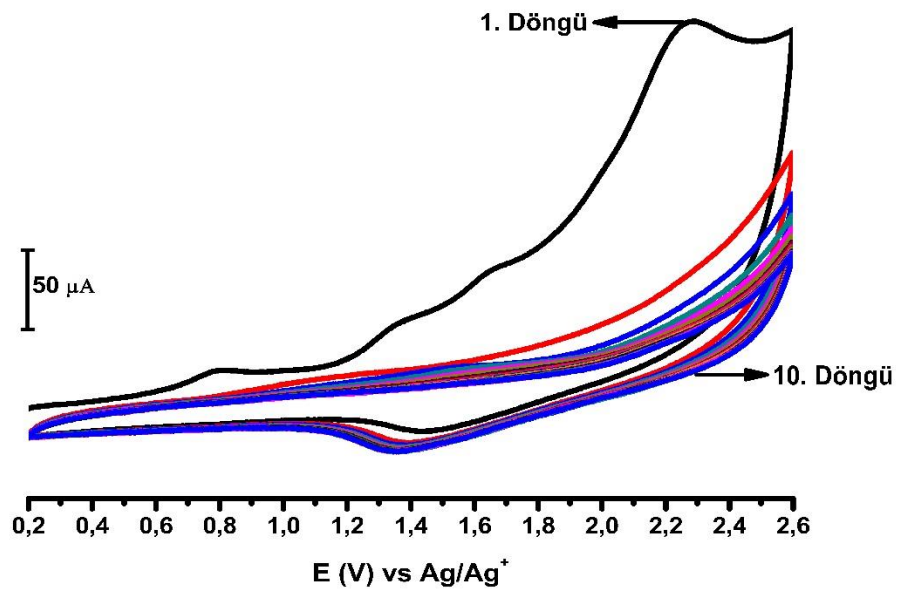
Şekil 3.4. MTP maddesinin sentez tepkimesi

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Kamil Özdağ Fen Fakültesi öğretim üyelerinden Prof.Dr. İbrahim YILMAZ ve ekibi tarafından sentezlenen MTP molekülünün sentezlenen ve yapı aydınlatılması yapılan bu maddenin elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi amacıyla yapılan bu tez çalışması, molekülün GC elektrot yüzeyinde modifikasyon ve karakterizasyonlarının incelenmesi ve analitik uygulamalar olarak yapılmıştır.

4.1. Modifikasyon ve Karakterizasyon Çalışmaları

Sentez işlemleri ve yapı aydınlatmaları sonrasında, elektrokimyasal olarak CV tekniği kullanılarak modifikasyon işlemleri yapılmıştır. Bu amaçla susuz ortamda asetonitril içerisinde çözülmüş olan 100 mM NBu_4BF_4 çözeltisi içerisinde hazırlanan 1 mM MTP çözeltisi kullanılarak 0.2 V ile 2.6 V aralığında, 100 mV s^{-1} tarama hızında ve 10 döngülü olarak, Ag/Ag^+ referans elektroduna karşı modifikasyon yapılmıştır. Bu işlemin sonucunda elde edilen voltmogram Şekil 4.1’de verilmiştir.

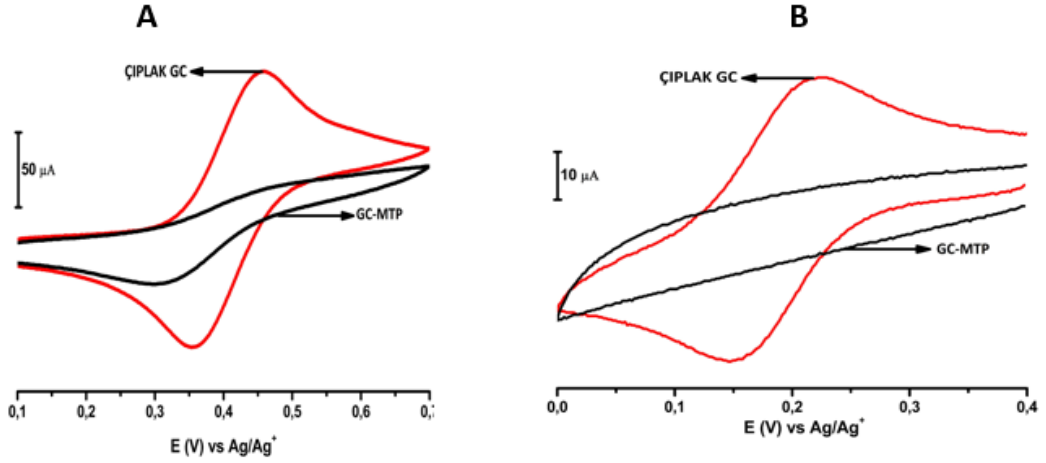


Şekil 4.1. MTP modifikasyon voltamogramı. 0.2 V ile +2.6 V potansiyel aralığında, 100 mV s^{-1} tarama hızında ve 10 döngülü

Modifikasyon voltamogramında ikinci döngüden itibaren piklerin kaybolduğu net bir biçimde görülmektedir. Bu durum elektrot yüzeyinin molekül tarafından kaplandığını göstermektedir. Burada ikinci döngüden itibaren modifikasyon işleminin gerçekleşmiş olmasına rağmen 10 döngülü yapılmasının nedeni, pin hol adı verilen küçük boşlukların kalmasını engellemektir. Modifikasyon olayının tam anlamıyla gerçekleştiğinin anlaşılması ancak farklı redoks prob ortamlarında yapılacak olan karakterizasyon işlemleri ile anlaşılabilir. Elektrokimyasal ve mikroskobik olarak yapılan karakterizasyon çalışmalarının birbirini tam anlamıyla destekler nitelikte olması gerekir. Bu çalışmada, karakterizasyon işlemleri için sulu ve susuz ortamda CV tekniği, sulu ortamda EIS tekniği elektrokimyasal olarak, SEM tekniği ise mikroskobik olarak kullanılmıştır.

CV kullanılarak yapılan karakterizasyon çalışmalarına önce susuz ortamda başlanmıştır. Susuz ortam redoks probu olarak kullanılan ferrosen çözeltisi, 1 mM olarak 100 mM NBu_4BF_4 (asetonitril içerisinde hazırlanmış) destek elektrolit çözeltisi içerisinde hazırlanmıştır. Hazırlanan çözelti ortamında 0.1 V ile 0.7 V potansiyel aralığında, 100 mV s^{-1} tarama hızında ve 1 döngülü olarak Ag/Ag^+ referans elektroduna karşı öncelikle çıplak GC yüzeyinin voltamogramı alınmış, ardından MTP modifiye GC elektrot yüzeyinin yine aynı şartlarda voltamogramı alınmış ve bu voltamogramlar Şekil 4.2.A'da karşılaştırılmış olarak verilmiştir.

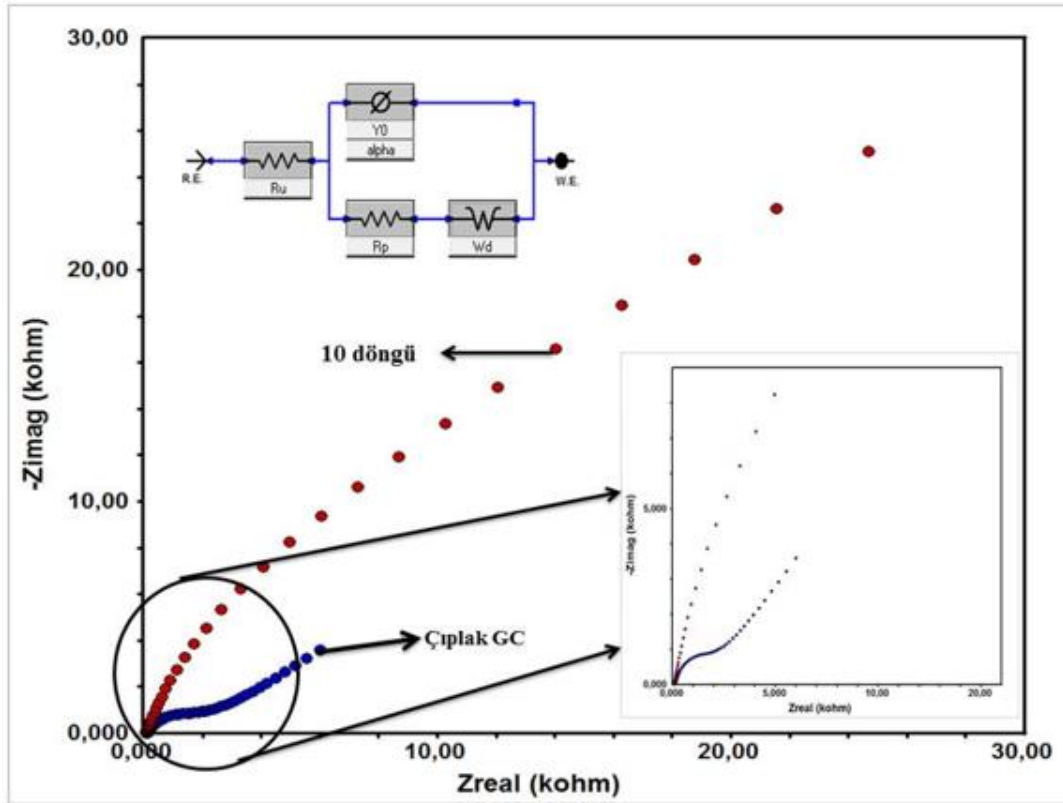
Burada çıplak GC yüzeyinde görülen yükseltgenme ve indirgenme piklerinin MTP /GC yüzeyinde kaybolmuş olması modifiye elektrot yüzeyinin kaplandığı göstermektedir. Susuz ortamda yapılan karakterizasyon çalışmasını desteklemek amacıyla, sulu ortamda yapılan çalışmada 1 mM olarak hazırlanmış olan $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ redoks prob çözeltisi kullanılmıştır. Yine burada da, 0.4 V ile 0.0 V aralığında 100 mV s^{-1} tarama hızında ve 1 döngülü olarak Ag/AgCl referans elektroduna karşı, öncelikle çıplak GC elektrot yüzeyinde ve MTF/GC elektrot yüzeyinde voltamogramlar alınmış, Şekil 4.2.B'de voltamogramlar karşılaştırılmış olarak verilmiştir. Önce indirgenmenin olduğu bu voltammogram, susuz ortamda yapılan ferrosen çalışmasında olduğu gibi çıplak GC yüzeyi için hem indirgenme hem de yükseltgenme piklerine sahipken, modifiye yüzeyde piklerin kaybolduğu görülmektedir. Bu durum beklendiği üzere susuz ortamda CV tekniği kullanılarak elektrokimyasal olarak yapılan karakterizasyon işlemlerini birebir destekler niteliktedir.



Şekil 4.2. Farklı redoks prob lar kullanılarak susuz ve sulu ortamlarda alınıp çakıştırılmış voltamogramlar. **A)** Susuz ortamda 1mM ferrosen redoks prob kullanılarak 0,1 V ile 0.7 V potansiyel aralığında, 100 mV s^{-1} tarama hızında ve 1 döngülü olarak Ag/Ag^+ referans elektroduna karşı **B)** Sulu ortamda 1mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ redoks prob kullanılarak 0.46 V ile 0 V potansiyel aralığında, 100 mV s^{-1} tarama hızında ve 1 döngülü olarak Ag/AgCl referans elektroduna karşı

CV tekniği kullanılarak elektrokimyasal olarak yapılan karakterizasyon işlemleri sonrasında yine elektrokimyasal bir teknik olan EIS tekniği ile sulu ortamda 100 mM KCl çözeltisi içerisinde hazırlanan $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ redoks prob karışımı kullanılarak impedans ölçümleri alınmıştır. Elde edilen veriler, yine karşılaştırmalı olarak verilmiş ve Nyquist eğrilerinin CV ile yapılan karakterizasyon çalışmalarını tam anlamıyla desteklediğini göstermiştir.

İmpedans ölçümleri 100 mM KCl çözeltisi içerisinde hazırlanmış olan 1.0 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ve $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ karışımında 100.000 Hz ile 0.05 Hz frekans aralığında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen Nyquist eğrileri modifiye elektrot ile çıplak GC elektrot için karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırmaya ait grafik Şekil 4.3’de verilmiştir. Nyquist eğrileri incelendiğinde, çıplak GC elektrot yüzeyi elektron aktarımına izin verirken, MTP/GC elektrot yüzeyinin CV ile yapılan karakterizasyon çalışmalarını destekler nitelikte elektron aktarımına izin vermediği anlaşılmaktadır. EIS tekniğinde elde edilen Nyquist eğrilerindeki yarım dairenin büyüklüğü incelenerek yüzeyin ne derece elektroaktif veya elektroinaktif olduğuna karar verilebilir. Şekil 4.3’te çıplak GC elektrot yüzeyi yaklaşık 1.5 kohm’luk bir direnç gösterirken MTP/GC elektrot yüzeyindeki direnç çok daha büyüktür.

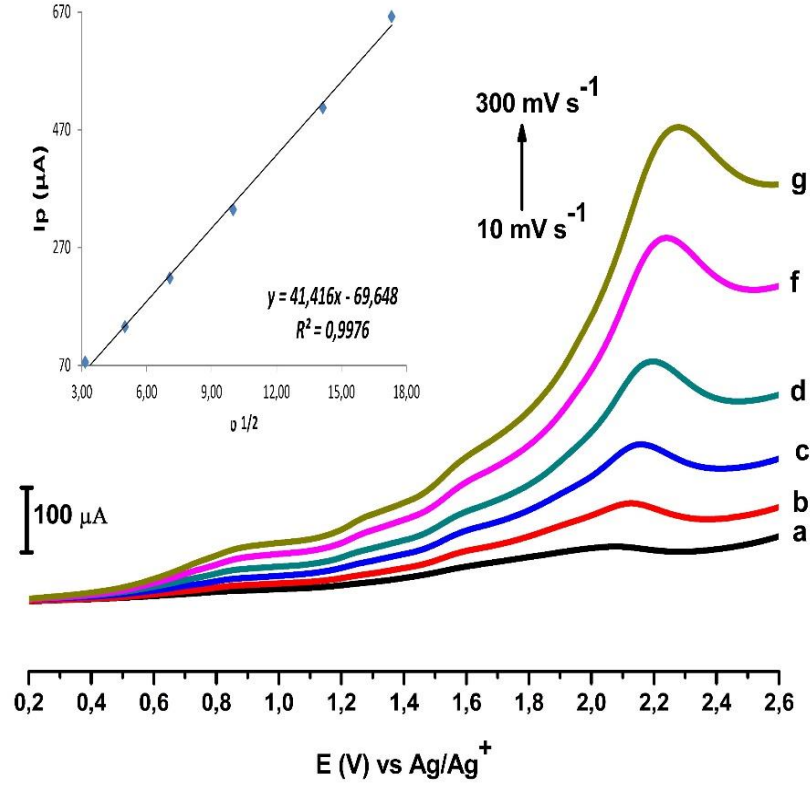


Şekil 4.3. EIS tekniği ile alınıp karşılaştırılan Nyquist eğrileri. 100 mM KCl çözeltisi içerisinde hazırlanan 1 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ redoks prob çözelti karışımı kullanılarak 100.000–0.05 Hz aralığında, yaklaşık 10 mV potansiyelde alınan değerler

Nyquist eğrilerinden faydalanılarak eşdeğer devrenin elemanları CPE model alınarak çözelti direnci (R_s), yük transfer direnci (R_{ct}), sabit değer (Y_0) ve CPE katsayısı (α) eğrilerin simülasyonu sonucu hesaplanmıştır. Deneysel impedans değerlerinin hesaplanması ve simülasyon için, Randless Eşdeğer Devre Simülasyon Gamry EIS300 EIS yazılımı kullanılmıştır.

Yeni bir molekülün elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi sırasında önemli aşamalardan biri de, molekülün çözelti ortamında elektrot yüzeyine elektrokimyasal olarak difüzyon kontrollü ulaşım-ulaşmadığının belirlenmesidir. Bu amaçla tarama hızı çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmalarda asetonitril içerisinde hazırlanmış 100 mM NBu_4BF_4 destek elektrolit ortamında hazırlanan 1 mM MTF çözeltisi kullanılmıştır. Çalışma doğrusal taramalı voltametri (LSV) kullanılarak yapılmış ve karşılaştırılmış voltamogramlar Şekil 4.5’de verilmiştir. Voltamogramlar; 10, 25, 50, 100, 200 ve 300 mV s^{-1} tarama hızlarında, 0.2 V ile 2.6 V potansiyel aralığında alınmıştır. Randles-Sevcik eşitliğine göre pik akımı ile tarama hızlarının karekökleri arasında çizilen grafiğin doğrusal olması molekülün elektrot yüzeyine difüzyon kontrollü olarak bağlandığını göstermektedir.

Burada elde edilen doğru için korelasyon katsayısı, $R^2=0.997$ 'dür. İlgili doğrusal grafik Şekil 4.4 içerisinde küçültülmüş olarak verilmiştir.

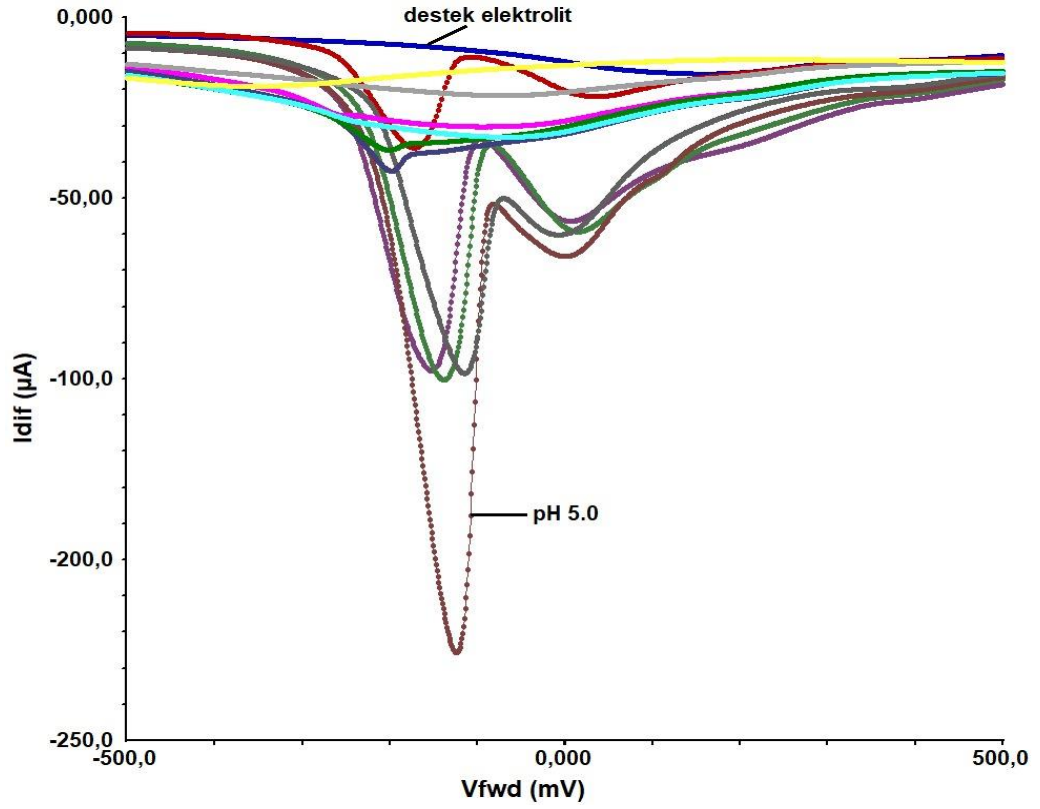


Şekil 4.4. Farklı tarama hızları kullanılarak alınan LSV voltamogramlarının çakıştırılmış görüntüsü. 10, 25, 50, 100, 200 ve 300 mV s^{-1} tarama hızlarında, 0.2V ile 2.6 V potansiyel aralığında

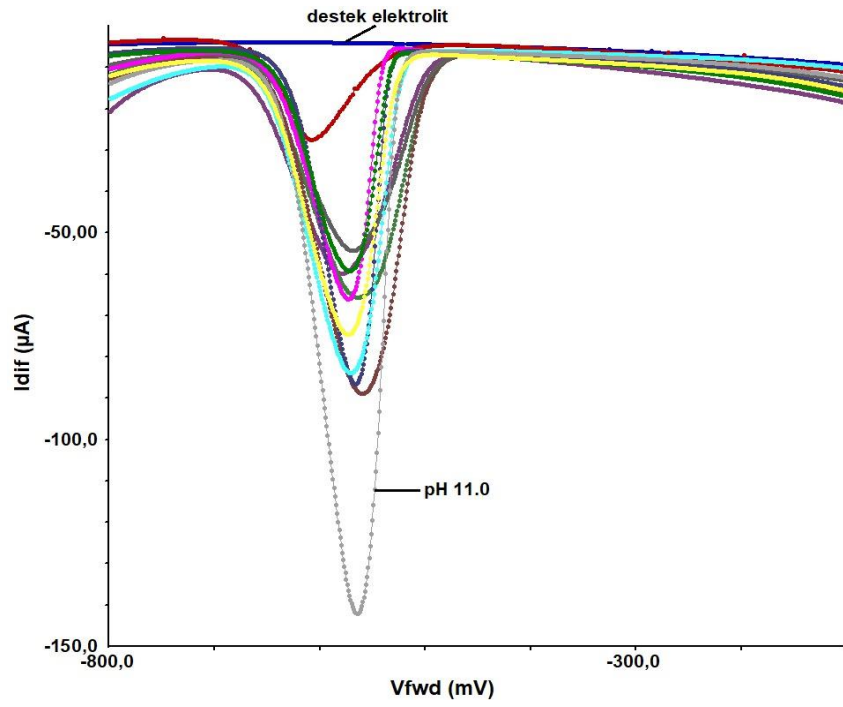
4.2. Bazı Metallerin (Cu, Pb, Hg, Zn) Konsantrasyon Çalışmaları

Voltametik bir çalışmada analit bileşiğinin elektrot yüzeyinde gerçekleşen elektrokimyasal davranışının yorumlanmasında kullanılacak destek elektroliti bileşiminin ve pH değerinin seçimi büyük önem taşımaktadır. BR tampon çözeltisi pH 1,81-11,98 aralığında geniş bir pH çalışma aralığına sahip olması nedeniyle elektrokimyasal çalışmalarda çok tercih edilir.

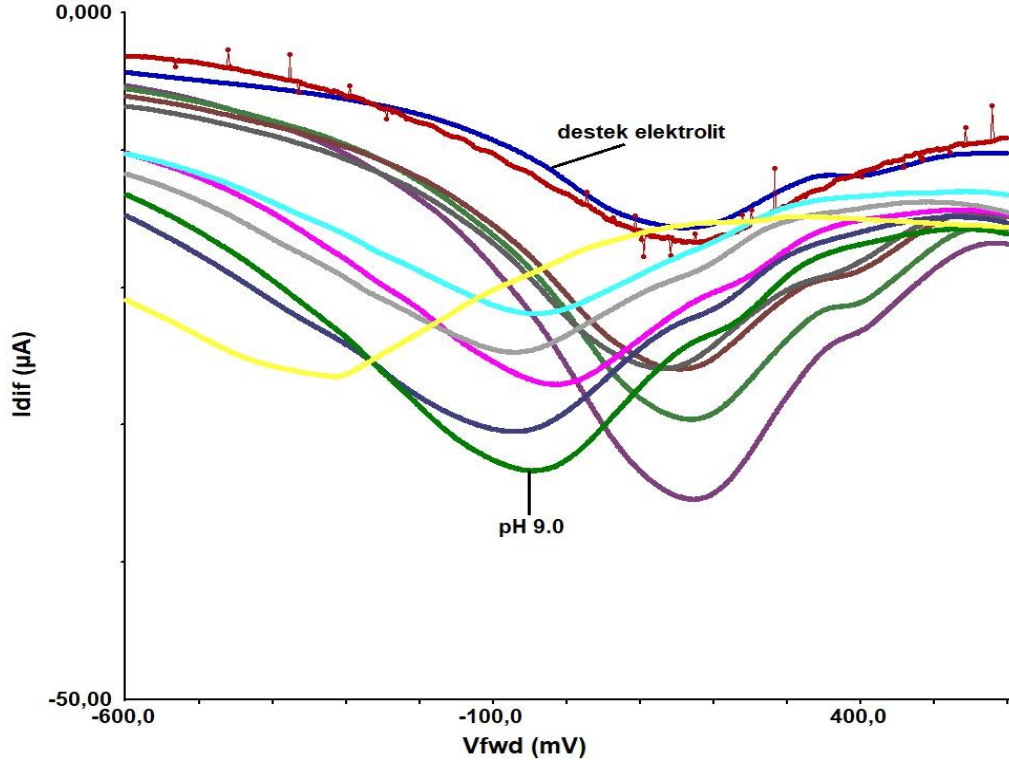
Destek elektrolit olarak kullanılacak tamponu belirlemede BR tamponunda pH belirleme yapılmıştır. MTP modifiye GC elektrot yüzeyinde, farklı pH değerlerinde BR tamponunda hazırlanmış 1 mM Cu, Pb, Zn ve Hg çözeltilerinin, pH 2,00-12,00 aralığında DPV tekniği ile elde edilen voltamogramları alınmıştır.



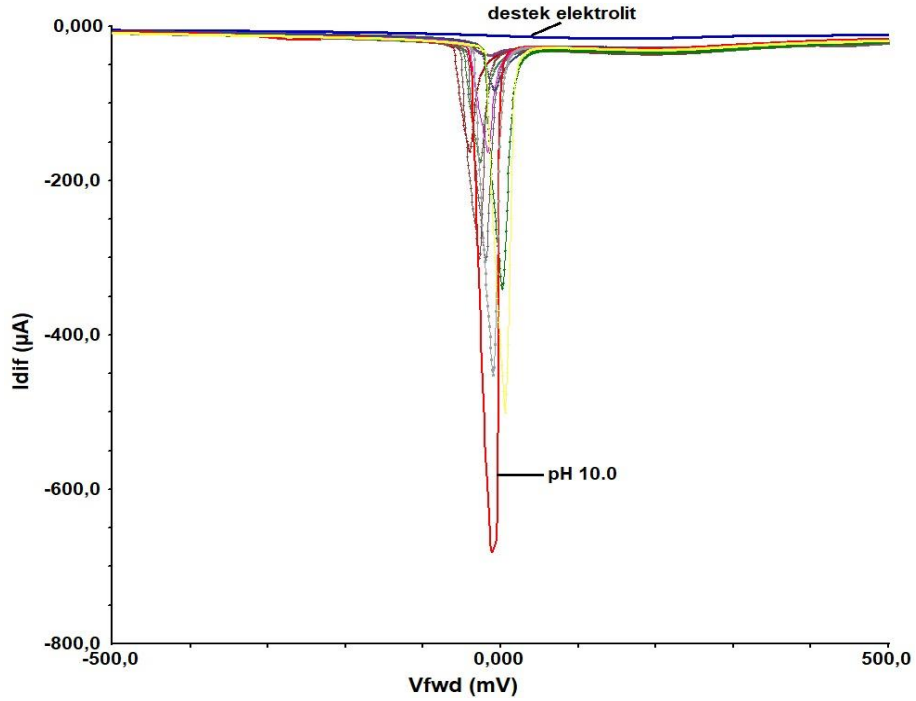
Şekil 4.5. BR tamponunda farklı pH'larda (pH 2,00-12,00) 1 mM Cu çözeltilerinin, MTP-GC elektrot yüzeyinde, -0,5/+0,5 V potansiyel aralığında elde edilen DPV voltamogramlar



Şekil 4.6. BR tamponunda farklı pH'larda (pH 2,00-12,00) 1 mM Pb çözeltilerinin, MTP-GC elektrot yüzeyinde, -08/+0,5 V potansiyel aralığında elde edilen DPV voltamogramlar



Şekil 4.7. BR tamponunda farklı pH'larda (pH 2,00-12,00) 1 mM Zn çözeltilerinin, MTP-GC elektrot yüzeyinde, -06/+0,5 V potansiyel aralığında elde edilen DPV voltamogramlar

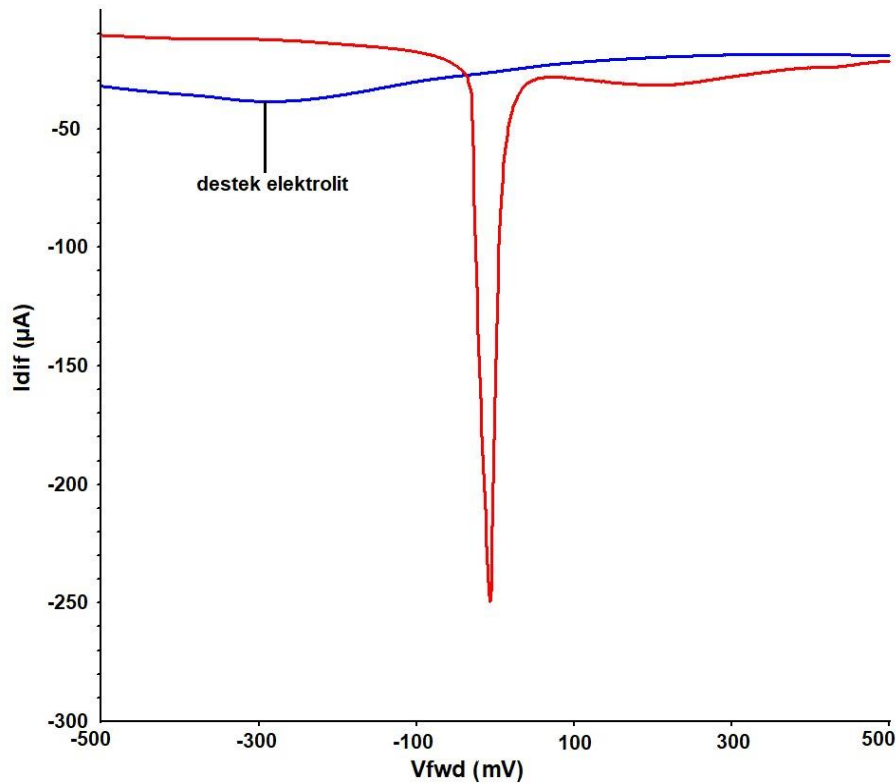


Şekil 4.8. BR tamponunda farklı pH'larda (pH 2,00-12,00) 1 mM Hg çözeltilerinin, MTP GC elektrot yüzeyinde, -05/+0,5 V potansiyel aralığında elde edilen DPV voltamogramlar

4.2.1. Civa İçin Konsantrasyon Çalışmaları

BR tamponunda optimum pH'ı belirlemek için DPV tekniği kullanarak Cu, Pb, Zn ve Hg metallerinin pH çalışması yapılmıştır. Şekil 4.8'de DPV voltamogramlarına bakıldığında en yüksek pik akımı değerinin pH 10 değerinde elde edildiği görülmektedir.

Civa (Hg) metali için BR tamponu pH 10'de birbirinden seyreltilerek hazırlanan farklı konsantrasyonlardaki çözeltileri DPV teknikleri kullanılarak çalışmalar yapılmıştır (Şekil 4.24). DPV tekniği ile +0,5/+0,5 V potansiyel aralığında, MTP modifiye GC elektrot yüzeyinde Civa çözeltisi için 1×10^{-3} M konsantrasyonda alınan voltamogramdan civanın tayin edilebilir olduğu kanaatine varılmıştır.



Şekil 4.9. BR tamponu (pH=10) içerisinde 10^{-3} M konsantrasyonunda hazırlanan Hg çözeltisinin, MTP-GC elektrot yüzeyinde, -0,5/+0,5 V potansiyel aralığında alınan DPV voltamogramları

MTP molekülünün elektrokimyasal davranışlarının belirlenmesi için yapılan tüm bu çalışmalar sonrasında modifiye elektrotun sensör elektrot olarak kullanılması aşamasına geçilmiştir. Yapılan bu çalışmalardan elde edilen veriler ışığında MTP modifiye GC elektrot kullanılarak (Cu, Pb, Hg, Zn) metaaların konsantrasyon çalışması yapılmıştır. Elde edilen

verilere göre PH çalışmasının sonrasında en yüksek pik Civa voltamogramında görüldüğünden dolayı sadece civa için konsantrasyon çalışması yapılmıştır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yüksek Lisans Tez çalışması olarak yapılan bu çalışma ile grubumuz tarafından sentezi ve yapı aydınlatması yapılan ve MTP olarak kısaltılan molekülün elektrokimyasal davranışları ayrıntılı bir biçimde çalışılmıştır. Modifikasyon, karakterizasyon (elektrokimyasal ve mikroskopik), yapıldığı çalışma, sonuçları yönünden gelecekte yapılacak benzer çalışmalara destek olacak niteliktedir. Elektrokimyasal tekniklerden CV, DPV, ve EIS tekniklerinin kullanıldığı çalışmalara mikroskopik bir teknik olan SEM tekniği ile destek sağlanmıştır. Ayrıca bu çalışma ile MTP modifiye GC elektrodun, (Cu, Hg, Pb, Zn)) metaller tayininde elektrokimyasal bir sensör elektrot olarak kullanılabileceği de ortaya konulmuştur.

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
- Bard, A.J., ve Faulkner, L.R., 2001, 3. 5 Multistep Mechanisms. *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications* 2nd ed.; Harris, D., Ed. *John Wiley and Sons, Inc.*: New York, 107-115.
- Bystron, T., Sramkova, E., Dvorak, F., ve Bouzek, K., 2019, Glassy carbon electrode activation—a way towards highly active, reproducible and stable electrode surface, *Electrochimica Acta*, 299, 963-970.
- 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
- Babaei A. and Yousefi A., 2015, A sensitive simultaneous determination of dopamine, acetaminophen and indomethacin on a glassy carbon electrode coated with a new composite of MCM-41 molecular sieve/nickel hydroxide nanoparticles/multiwalled carbon nanotubes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 740, 28-36.
- Ensafi A.A. and Arashpour B., 2014, Voltammetric behavior of dopamine at a glassy carbon electrode modified with NiFe₂O₄ magnetic nanoparticles decorated with multiwall carbon nanotubes, *Materials Science and Engineering C*, 39,78-85.
- Chee, S.Y., Flegel, M., ve Pumera, M., 2011, Regulatory peptides desmopressin and glutathione voltammetric determination on nickel oxide modified electrodes. *Electrochemistry communications*, 13(9), 963-965.
- Chen, J., He, Z., Liu, H., ve Cha, C., 2006, Electrochemical determination of reduced glutathione (GSH) by applying the powder microelectrode technique. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 588(2), 324-330.
- Chee, S.Y., Flegel, M., ve Pumera, M., 2011, Regulatory peptides desmopressin and glutathione voltammetric determination on nickel oxide modified electrodes. *Electrochemistry communications*, 13(9), 963-965.
- De Almeida Ferraz, N.V., Vasconcelos, W.S., Silva, C.S., Junior, S. A., Amorim, C. G., Montenegro, M D.C.B.S., ve da Cunha Areias, M.C., 2020, Gold-copper metal-organic framework nanocomposite as a glassy carbon electrode modifier for the voltammetric detection of glutathione in commercial dietary supplements. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 307, 127636.
- Demir Mülazımoğlu A., and Mülazımoğlu İ.E., 2012, Investigation of sensitivity against different flavonoid derivatives of aminophenyl-modified glassy carbon sensor electrode and antioxidant activities, *Food Analytical Methods*, 5(6), 1419-1426.

- Gonza'lez, F. C., Maran, M. O. and Teresa Galeano-Dı'az T. G., 2017, Determination of quercetin and luteolin in paprika samples by voltammetry and partial least squares calibration, *Electroanalysis*, 29, 1 – 10.
- Gang S., 1991, Carbon Paste Electrodes Modified by Admixing with Novel Redox Mediators, Ph. D. Thesis, Oklahoma State University, Oklahoma City.
- Günaydın, H., 2012, 4Nitro-1-Naftilamine Diazonyum Tuzunun Sentezlenmesi, Karakterazsyonu ve camısı karbon Elektrot Yüzeyinde Elektrokimyasal indirgenmesiyle yeni bir Elektrodun hazırlanması, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, 10-12.
- Ivarsson, P., Holmin,S., Höjer,N.E, Krantz-Rülcker,C.,ve Winquist, F., 2001, Voltametik elektronik dil ve uygulanan farklı dalga formları ile çay ayırımı. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 76 (1-3), 449-454.
- İsbir A.A., 2007, Bazı dibenzo- bis- imino podandların camısı karbon ve modifiye camısı karbon elektrotta elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi, Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 28.
- Jaffrezic-Renault, N., ve Dzyadevych, S. V., 2008, Conductometric microbiosensors for environmental monitoring. *Sensors*, 8(4), 2569-2588.
- Kolb, D. M., 2002, An atomistic view of electrochemistry. *Surface Science*, 500(1-3), 722-740.
- Kachoosangi, R.T., ve Compton, R.G., 2013, Voltammetric determination of Chromium (VI) using a gold film modified carbon composite electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 178, 555-562.
- Liu, H., He, P., Li, Z., Sun, C., Shi, L., Liu, Y., ve Li, J., 2005, An ionic liquid- type carbon paste electrode and its polyoxometalate-modified properties. *Electrochemistry Communications*, 7(12), 1357-1363. *Electrochemistry*, 101054.
- La Mantia, F., Wessells, C. D., Deshazer, H. D., ve Cui, Y., 2013, Reliable reference electrodes for lithium-ion batteries. *Electrochemistry Communications*, 31, 141-144.
- Mülazımoğlu, İ. E., 2008, Camısı karbon elektrot yüzeyine çeşitli flavonoid türevlerinin modifikasyonu, yüzey karakterizasyonu, elektrokimyasal ve spektroskopik özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, 17-45.
- Musavi, M., 2019, Instrumental Methods in Electrochemistry, *Tarbiat Modares Üniversitesi Yayınları*, No;3, Tehran, 237-258.
- Oldham, K. B., 2010, Fractional differential equations in electrochemistry. *Advances in Engineering Software*, 41(1), 9-12.

- Özdemir N., 2006, Karbon ve metal elektrotların bazı aromatik aminlerle elektrokimyasal modifikasyonu ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 9-16.
- Özcan S., 2014, Sodyum Sülbaktamın Karbon Pasta Elektrot(CPE) Yüzeyinde Elektrokimyasal Karakterizasyonu ve Diferansiyel Puls Voltametri (DPV) ile Bakır(II) İyonu Tayininde Kullanılabilirliğinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, *Karamanoğlu Mehmet Bey Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya.
- Raouf, J.B., Ojani, R., ve Baghayeri, M., 2009, Simultaneous electrochemical determination of glutathione and tryptophan on a nano-TiO₂/ferrocene carboxylic acid modified carbon paste electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 143(1), 261-269.
- Sala, M., ve Gutiérrez-Bouzán, M. C., 2012, Electrochemical techniques in textile processes and wastewater treatment. *International Journal of Photoenergy*, 2012.
- Scholz, F., 2011, The anfractuous pathways which led to the development of electrochemical stripping techniques. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 15(7), 1509-1521.
- Shrivastava, A., Sharma, J., ve Soni, V., 2013, Various electroanalytical methods for the determination of uranium in different matrices. *Bulletin of Faculty of Pharmacy, Cairo University*, 51(1), 113-129.
- Shin, S. J., Kim, J. Y., An, S., ve Chung, T. D., 2022, Recent advances in electroanalytical methods for electroorganic synthesis. *Current Opinion in Electrochemistry*, 101054.
- Surmann, P., ve Zeyat, H., 2005, Voltammetric analysis using a self-renewable non-mercury electrode. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 383(6), 1009-1013.
- Sramkova, E., Bystron, T., ve Bouzek, K., 2021, Quantification of electrocatalytic activity of glassy carbon electrode. *Electrochimica Acta*, 379, 138177.
- Sağır, S., 2018, Dopaminin Elektrokimyasal Tayini için Sensör Elektrot Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, 21-22.
- Skoog D. A., Holler F. J., Nieman T. A., 1998, Principles of Instrumental Analysis, *Harcourt Brace & Company*, Florida.
- Thiagarajan S., Chen S., 2007, Preparation and characterization of Pt Au hybrid film modified electrodes and their use in simultaneous detremination of dopamine, ascorbic acid and uric acid, *Talanta*, 74, 212-222.
- Tang, H., Chen, J., Nie, L., Yao, S., ve Kuang, Y., 2006, Electrochemical oxidation of glutathione at well-aligned carbon nanotube array electrode, *Electrochimica Acta*, 51(15), 3046-3051.

- Tymecki, Ł., Zwierkowska, E., vr Koncki, R., 2004, Screen-printed reference electrodes for potentiometric measurements. *Analytica Chimica Acta*, 526(1), 3-11.
- Townsend, D. M., Tew, K. D., ve Tapiero, H., 2003, The importance of glutathione in human disease. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 57(3-4), 145-155.
- Wang, J., 2006, Analytical Electrochemistry, 3rd ed, *Wiley-VCH*, New York, 1-180.
- Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A., Crouch S.R., 2007. Principles of Instrumental Analysis, sixth edition, *Thomson Higher Education* 10 davis drive, Canada, USA. Pp. 717-754.
- Yılmaz S., 2012, Uygulama Örnekleriyle Elektroanalitik Kimya, 2.cilt, *Kriter Yayınları*, İstanbul, 235-263.
- Yaşar, L., 2018, Yeni karbonsu Sensör Elektrotların Hazırlanması ve karakterizasyonları, Doğal ve yapay antibiyotiklerin elektrokimyasal analizlerinin yapılabilirliğinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, 21-22.
- Zhao, Q. L., Zhang, Z. L., Bao, L., ve Pang, D. W., 2008, Surface structure-related electrochemical behaviors of glassy carbon electrodes. *Electrochemistry Communications*, 10(2), 181-185.
- Zhao, Q. L., Zhang, Z. L., Bao, L., ve Pang, D. W. (2008). Surface structure-related electrochemical behaviors of glassy carbon electrodes. *Electrochemistry Communications*, 10(2), 181-185.
- Zhang Q-L. and Feng J-X., 2015, A glassy carbon electrode modified with porous gold nanosheets for simultaneous determination of dopamine and acetaminophen, *Microchimica Acta*, 182, 589-595.