

İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİMERLERLE MODİFİYE EDİLMİŞ CIVA FİLM ELEKTROTLARIN BİYOLOJİK
VE ÇEVRE ÖRNEKLERİNDEKİ İZ METALLERİN SIYIRMA ANALİZİ İÇİN
KULLANIMI

105459

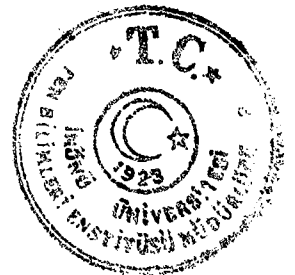
SERAP TİTRETİR

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

MALATYA

2001

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ



Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne,

Bu çalışma jürimiz tarafından Kimya Anabilim dalında DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. A. Ersin Karagözler

Başkan

Prof. Dr. Ali Osman Solak

Üye

Doç. Dr. Erdoğan Hasdemir

Üye

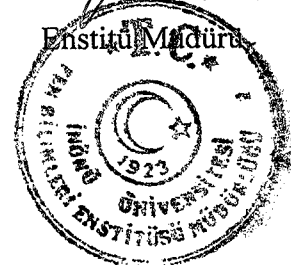
Onay

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

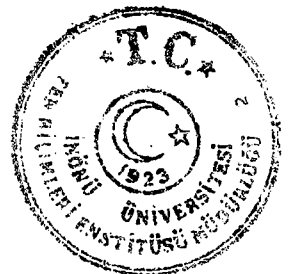
11.06.2001


Prof. Dr. Satılmış Kaya

Enstitü Müdürü



Anne ve Babama



ÖZET

Doktora Tezi

POLİMERLERLE MODİFİYE EDİLMİŞ CIVA FİLM ELEKTROTLARIN BİYOLOJİK VE ÇEVRE ÖRNEKLERİNDEKİ İZ METALLERİN SİYIRMA ANALİZİ İÇİN KULLANIMI

Serap Titretir
İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

2001

Danışman: Prof. Dr. A. Ersin karagözler

Bu çalışmada amaç; iz düzeydeki Cu, Pb ve Cd iyonlarının yan yana ve/veya bu iyonlardan birine veya birkaçına karşı seçicilik gösterebilen polimer kaplı ince cıva film elektrotlar geliştirmek ve bu elde edilen elektrotların biyolojik ve çevre örneklerindeki metal tayini için, DPSV tekniği kullanılarak, seyreltme ve pH ayarlaması dışında hiç bir ön işleme gerek duyulmadan uygulamasını gerçekleştirmektir.

Bu amaçla öncelikle ince cıva film elektrodu (TMFE) -0.7 V sabit Ag/AgCl'ye karşı camsı karbon elektrot (GCE) yüzeyinde kitle elektrolizi (BE) ile zaman kontrollü olarak 5×10^{-5} M $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ içeren, pH=1 olan KNO_3 destek elektroliti içinde hazırlanmıştır.

Poliindolin film elektrodu (İCGCE) ise 0.5 V'luk sabit potansiyelde süre esaslı elektrolizle (TB) yük kontrollü olarak yine Ag/AgCl'ye karşı GCE yüzeyinde 20 mM indolin monomeri içeren doğal pH'daki (5.58) KNO_3 destek elektroliti içinde hazırlanmıştır. Diğer taraftan İCGCE üzerine 1×10^{-4} M $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ içeren ortamda yukarıda anlatıldığı şekilde cıva film kaplanarak üçüncü bir elektrot hazırlanmıştır (İCMFE).

Poliindolin film elektrodunun Cu, Pb ve Cd iyonlarının çok yüksek derişimdeki miktarlarına dahi yanıt vermediği anlaşılmıştır.

TMFE ve İCMFE üzerinde adı geçen metalleri içeren sentetik çözeltilerde; destek elektrolit türü ve pH'sı, cıva film kalınlığı, polimer film kalınlığı ve toplama süresi gibi parametrelerin DPSV analizine etkileri incelenmiş ve uygun deney koşulları saptanmıştır.

Sonuç olarak; saptanan optimum deney koşullarında HNO_3 ile parçalanmış ve seyreltme ve pH ayarlaması dışında hiç bir ön işleme tabi tutulmamış idrar örneklerinde Cu, Pb ve Cd analizi uygulaması gerçekleştirilmiştir. İşlem görmemiş idrardaki İCMFE DPSV yanıtları TMFE yanıtları ile karşılaştırılmış ve İCMFE'nin Cd iyonlarına karşı seçici olmadığı ($100-150$ ppb gibi yüksek derişimlerde dahi) ancak, parçalanmış örnekte elde edilen yanıtlarda ise bu durumun ortadan kalktığı gözlenmiştir.

ANAHTAR KELİMELER: Cıva film elektrot, kimyasal modifiye elektrot, bakır, kurşun, kadmiyum, diferansiyel puls anodik sıyırma voltametri



ABSTRACT

Ph. D. Thesis

THE USE OF THIN MERCURY FILM ELECTRODES MODIFIED WITH POLYMERS FOR THE STRIPPING VOLTAMMETRIC ANALYSIS OF TRACE METALS IN BIOLOGICAL AND ENVIRONMENTAL SAMPLES

Serap Titretir

İnönü University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

2001

Supervisor: Prof. Dr. A. Ersin Karagözler

The objective of this study is to develop polymer coated thin mercury film electrodes that will show selectivity towards one or more of the Cu, Pb and Cd ions, and to utilize these electrodes, without any sample pretreatment except dilution and pH adjustment, for the voltammetric stripping determination of these metallic species in biological and environmental samples.

Thin mercury films (TMFE) were grown by time-controlled bulk electrolysis on voltammetric glassy carbon electrodes at a constant potential of -0.7 V vs. Ag/AgCl in a KNO_3 supporting electrolyte solution (pH=1) containing 5×10^{-5} M $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$.

Polyindoline coated glassy carbon electrodes (ICGCE) were prepared by charge-controlled electrolysis at a constant potential of $+0.5$ V vs. Ag/AgCl in a 0.1 M KNO_3 supporting electrolyte solution (pH=5.58) containing 20 mM indoline.

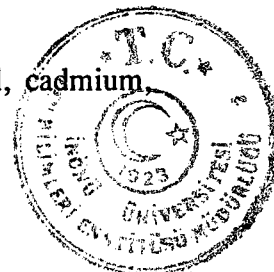
Polyindoline coated mercury film electrodes (ICMFE) were prepared by growing mercury films on ICGCE's in a medium containing 1×10^{-4} M $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$.

Polyindoline electrodes showed no voltammetric stripping signal for Cu, Pb and Cd ions.

Responses of TMFE and ICMFE were studied employing synthetic solutions containing the three ions and the parameters affecting the differential pulse stripping voltammetric (DPSV) response such as type of supporting electrolyte, thickness of mercury film, thickness of polymer film and deposition time were systematically investigated and optimal analysis conditions were determined.

The optimized electrodes were then used for the analysis of Cu, Pb and Cd in urine samples, either decomposed by hot HNO_3 or untreated except for dilution and pH adjustment. DPSV responses of these three ions obtained in untreated urine samples employing ICMFE were then compared with those obtained by using TMFE, and it was seen that polymer coated mercury film electrodes at concentrations as high as 100 - 150 ppb showed no response for Cd, and the electrode could be classified as negative-selective for the said ion. In decomposed samples situation was different, a response for Cd, although small, was seen.

KEY WORDS: mercury film electrode, modified electrode, copper, lead, cadmium, differential pulse anodic stripping voltammetry.



TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın yürütülmesi sırasında son derece modern analiz imkanlarından yararlanmamı sağlayan, yoğun yöneticilik programları arasında vakit ayırıp beni her konuda yetiştirerek örnek olan saygıdeğer hocam Prof. Dr. A. Ersin Karagözler'e;

Çalışmalarım boyunca bilgileriyle yol gösteren ve manevi desteğini gördüğüm hocam Yrd. Doç. Dr. A. Alev Karagözler'e;

Tüm deneylerde su distilasyon düzeneğini kullandığım ve çalışmalarım süresince bilgilerinden yararlandığım hocam Yrd. Doç. Dr. Haluk Türkdemir'e;

Tezin yazımında bilgisayarını kullanmamı sağlayan sevgili kardeşim Ahmet Titretir'e;

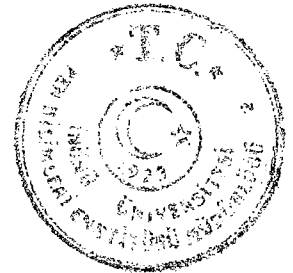
Tezin yazımında yardımcı olan yeğenim Burak Yapıcıoğlu'na ve sevgili Melih Bağışlar'a;

Hayatımın her aşamasında beni destekleyen, maddi ve manevi yardımlarını esirgemeyen aileme;

Ayrıca bu çalışmanın gerçekleşmesinde TÜBİTAK-KTÇAG-6 No'lu proje ile tüm maddi imkanları sağlayan TÜBİTAK'a

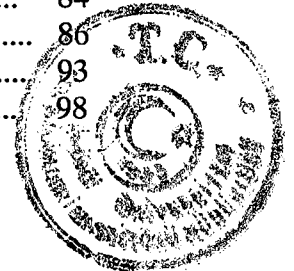
teşekkür ederim.

Serap Titretir



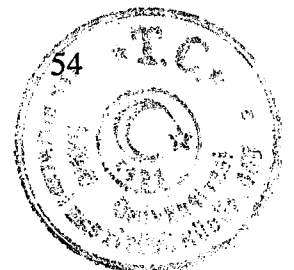
İÇİNDEKİLER

| | Sayfa No |
|---|----------|
| ÖZET..... | iv |
| ABSTRACT..... | v |
| TEŞEKKÜR..... | vi |
| İÇİNDEKİLER..... | vii |
| ŞEKİLLER LİSTESİ..... | viii |
| TABLOLAR LİSTESİ..... | xii |
| SİMGELER VE KISALTMALAR..... | x |
| 1. GİRİŞ VE AMAÇ..... | 1 |
| 2. KURAMSAL TEMELLER..... | 3 |
| 2.1. Voltametri..... | 3 |
| 2.1.1. Elektrotlar..... | 6 |
| 2.1.2. Elektrolitler..... | 14 |
| 2.1.3. Hücreler..... | 16 |
| 2.1.4. Çevrimli Voltametri (CV)..... | 17 |
| 2.1.5. Doğrusal Taramalı Voltametri (LSV)..... | 19 |
| 2.1.6. Puls Teknikleri..... | 21 |
| 2.1.7. Sıyırma Voltametrisi..... | 27 |
| 2.2. Elektrot Modifikasyonu..... | 31 |
| 2.2.1. Elektrot Üzerinde Polimer Filmler..... | 38 |
| 2.2.2. Modifikasyonda Kullanılan Araçlar ve Uygulamaları..... | 42 |
| 3. MATERYAL VE YÖNTEM..... | 45 |
| 3.1. Ölçümde Kullanılan Aygıt ve Gereçler..... | 45 |
| 3.1.1. Elektrotlar..... | 48 |
| 3.1.2. Kullanılan kimyasal maddeler..... | 50 |
| 3.2. Diferansiyel Puls Voltametri Deneyleri..... | 50 |
| 3.3. Çevrimli Voltametri Deneyleri..... | 50 |
| 3.4. Diferansiyel Puls Sıyırma Voltametrisi Deneyleri..... | 51 |
| 4. ARAŞTIRMA BULGULARI..... | 52 |
| 4.1. İnce Cıva Film Kaplı Elektrotlar ile Yapılan Çalışmalar..... | 52 |
| 4.1.1. Cıva Film Büyütme Potansiyelinin Belirlenmesi..... | 52 |
| 4.1.2. Elektrolit Türünün Pik Şiddeti Üzerine Etkisi..... | 53 |
| 4.1.3. Analit Çözelti pH'sının Pik Sinyallerine Etkisi..... | 56 |
| 4.1.4. Cıva Film Kalınlığının Pik Sinyallerine Etkisi..... | 60 |
| 4.1.5. Toplama Süresinin Pik Sinyallerine Etkisi..... | 62 |
| 4.1.6. Analit Derişimi ile Pik Sinyalleri Arasındaki İlişki..... | 64 |
| 4.1.7. TMFE ile İdrarda Metal Tayini..... | 67 |
| 4.2. Elektrokimyasal Olarak Büyütülen Polimer Kaplı Cıva Film Elektrotlar ile Yapılan Çalışmalar..... | 74 |
| 4.2.1. Polimerleşme Potansiyelinin Belirlenmesi..... | 74 |
| 4.2.2. Sadece Polimerle Kaplı Elektrotların Metallere Verdikleri Sıyırma Yanıtları..... | 76 |
| 4.2.3. Polimer Film Kalınlığının Analit Sinyallerine Etkisi..... | 77 |
| 4.2.4. Cıva Film Kalınlığının Analit Sinyallerine Etkisi..... | 79 |
| 4.2.5. Toplama Süresinin Analit Sinyallerine Etkisi..... | 82 |
| 4.2.6. Analit Derişimi ve Pik Sinyalleri Arasındaki İlişki..... | 84 |
| 4.2.7. İdrarda Metal Tayini..... | 86 |
| 5. SONUÇ VE TARTIŞMA..... | 93 |
| 6. KAYNAKLAR..... | 98 |



ŞEKİLLER DİZİNİ

| | Sayfa No |
|------------|--|
| Şekil 2.1: | Bazı genel voltametrik teknikler için potansiyel uyarı sinyalleri 4 |
| Şekil 2.2: | Pb ²⁺ iyonuna ait elektron-transfer dalga şekli..... 5 |
| Şekil 2.3: | a) Çevrimli voltametri de elektroda uygulanan gerilim programı b) Elde edilen akım-gerilim eğrisi..... 18 |
| Şekil 2.4: | Taramalı voltametri de a) elektroda uygulanan gerilim programı b) elde edilen voltamogram..... 20 |
| Şekil 2.5: | Normal puls voltametrisi için uyarı sinyali..... 22 |
| Şekil 2.6: | Diferansiyel puls voltametrisi için sinyal grafikleri..... 24 |
| Şekil 2.7: | Kare dalga uyarı sinyali ve polarogramı..... 26 |
| Şekil 2.8: | Sıyırma voltametrisi a) Uyarı sinyali b) Pb ²⁺ için sıyırma voltamogramı..... 27 |
| Şekil 2.9: | Elektrokataliz için kullanılan elektrotların şematik gösterimi a) monomoleküler b) katalizör gruplarında multimoleküler polimer tabakalar c) polianyonik polimer filmler ile elektroaktif katyonların önderiştirilmesi, d) polianyonik filmler kullanarak istenmeyen anyonlar için membran engeli, e) polianyonik elektroaktif polimerler vasıtasıyla çözelti içine zıt iyonların elektrosalımı..... 33 |
| Şekil 3.1: | BAS 100W elektrokimyasal analizörün çalışma diyagramı..... 45 |
| Şekil 3.2: | Voltametrik hücre ve montajı A: Yardımcı elektrot W: Çalışma elektrodu R: Referans elektrot..... 46 |
| Şekil 3.3: | Su arıtma sistemi C F Karbon filtre K F Kum Filtre P Manometre F Akış Ölçer 1 25 µ partikül filtre C Kondüktometre 2 2 µ Partikül filter L S Seviye şamandırası A F Hava filtresi..... 47 |
| Şekil 4.1: | GCE üzerinde 0.1 M KNO ₃ elektroliti içinde 1x10 ⁻³ M Hg ²⁺ iyonunun indirgenmesine ait 5 adet ardışık doğrusal taramalı voltamogram. 52 |
| Şekil 4.2: | TMFE üzerinde 1 dakika toplama süresinde KCl zemin elektrolitinde (1), Her birinin derişimi 30 ppb olan Cu ²⁺ Pb ²⁺ ve Cd ²⁺ içeren ortamda elde edilen üç ardışık sıyırma voltamogramları (2-4). 53 |
| Şekil 4.3: | TMFE üzerinde 1 dakika toplama süresinde KNO ₃ zemin elektrolitinde (1), Her birinin derişimi 30 ppb olan Cu ²⁺ Pb ²⁺ ve Cd ²⁺ içeren ortamda elde edilen üç ardışık sıyırma voltamogramları (2-4). |
| Şekil 4.4: | TMFE üzerinde 1 dakika toplama süresinde |



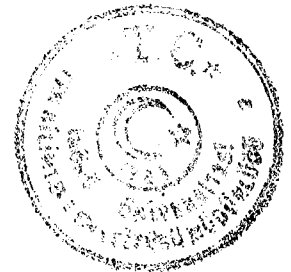
| | | |
|-------------|--|----|
| | NaOAc zemin elektrolitinde (1), Her birinin derişimi 30 ppb olan Cu^{2+} Pb^{2+} ve Cd^{2+} içeren ortamda elde edilen üç ardışık sıyırma voltamogramları(2-4). | 55 |
| Şekil 4.5: | TMFE üzerinde Zemin elektrolitinde (1), 10 ppb Cu^{2+} , 20 ppb Pb^{2+} ve 30 ppb Cd^{2+} içeren ortamlarda sıyırma pik şiddetleri-pH ilişkisi..... | 56 |
| Şekil 4.6: | a) 5 d b) 2 d c) 3 d d) 2.5 d TMFE film kalınlıklarıyla elde edilen sıyırma voltamogramları. | 60 |
| Şekil 4.7: | TMFE üzerinde cıva film kalınlığı ile pik şiddetleri arasındaki ilişki. | 61 |
| Şekil 4.8: | 2.5 d’da kaplanmış TMFE üzerinde elde edilen zemin ve 25 ppb Cu^{2+} , 50 ppb Pb^{2+} 75 ppb Cd^{2+} içeren ortamda elde edilen 4 ardışık sıyırma voltamogramı. Toplama süresi: 1 d (30 s karıştırılarak, 30 s durgun)..... | 62 |
| Şekil 4.9: | TMFE üzerinde a) Zemin b) 1 d c) 2 d d) 3 d e) 4 d f) 6 d g) 8 d h) 10 d toplama sürelerinde elde edilen sıyırma voltamogramları. | 63 |
| Şekil 4.10: | TMFE üzerinde toplama süresi-sıyırma pik şiddeti ilişkisi. | 64 |
| Şekil 4.11: | a) Zemin b) 5ppb, c) 10 ppb, d) 15 ppb, e) 20 ppb ve f) 25 ppb Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Cd^{2+} içeren ortamdaki sıyırma voltamogramları. Toplama süresi: 5 d..... | 65 |
| Şekil 4.12: | TMFE üzerinde metal derişimi-sıyırma pik şiddetleri ilişkisi..... | 66 |
| Şekil 4.13: | TMFE üzerinde a) 0.2 M KNO_3 ile 1:1 oranında seyreltilmiş idrar ve üzerine b) 10 ppb Cu^{2+} , 20 ppb Pb^{2+} ve 30 ppb Cd^{2+} c) 20 ppb Cu^{2+} , 40 ppb Pb^{2+} ve 60 ppb Cd^{2+} d) 30 ppb Cu^{2+} , 60 ppb Pb^{2+} ve 90 ppb Cd^{2+} e) 40 ppb Cu^{2+} , 80 ppb Pb^{2+} ve 120 ppb Cd^{2+} f) 50 ppb Cu^{2+} , 100 ppb Pb^{2+} ve 150 ppb Cd^{2+} eklenen ortamlarda elde edilen sıyırma voltamogramları. PH=1..... | 67 |
| Şekil 4.14: | TMFE üzerinde 0.2 M KNO_3 ile 1:1 oranında seyreltilmiş idrar ve ardışık metal eklemelerinin sıyırma pik şiddetleri üzerine etkisi. | 68 |
| Şekil 4.15: | TMFE üzerinde a) 0.2 M KNO_3 ile 1:2 oranında seyreltilmiş idrar ve üzerine b) 10 ppb Cu^{2+} , 20 ppb Pb^{2+} ve 30 ppb Cd^{2+} c) 20 ppb Cu^{2+} , 40 ppb Pb^{2+} ve 60 ppb Cd^{2+} d) 30 ppb Cu^{2+} , 60 ppb Pb^{2+} ve 90 ppb Cd^{2+} e) 40 ppb Cu^{2+} , 80 ppb Pb^{2+} ve 120 ppb Cd^{2+} f) 50 ppb Cu^{2+} , 100 ppb Pb^{2+} ve 150 ppb Cd^{2+} eklenen ortamlarda elde edilen sıyırma voltamogramları. | 69 |
| Şekil 4.16: | TMFE üzerinde 0.2 M KNO_3 ile 1:2 oranında seyreltilmiş idrar ve ardışık metal eklemelerinin sıyırma pik şiddetleri üzerine etkisi..... | 70 |
| Şekil 4.17: | TMFE üzerinde a) HNO_3 ile parçalanarak 0.2 M KNO_3 ile 1:1 oranında seyreltilmiş idrar ve üzerine b) 10 ppb Cu^{2+} , 20 ppb Pb^{2+} ve 30 ppb Cd^{2+} c) 20 ppb Cu^{2+} , 40 ppb Pb^{2+} ve 60 ppb Cd^{2+} d) 30 ppb Cu^{2+} , 60 ppb Pb^{2+} ve 90 ppb Cd^{2+} | |



| | | |
|-------------|--|----|
| | e) 40 ppb Cu ²⁺ , 80 ppb Pb ²⁺ ve 120 ppb Cd ²⁺ | |
| | f) 50 ppb Cu ²⁺ , 100 ppb Pb ²⁺ ve 150 ppb Cd ²⁺ eklenen ortamlarda elde edilen sıyırma voltamogramları. | 71 |
| Şekil 4.18: | TMFE üzerinde HNO ₃ ile parçalanarak 1:1 oranında 0.2 M KNO ₃ ile seyreltilmiş idrar ve ardışık metal eklemelerinin sıyırma pik şiddetleri üzerine etkisi. | 73 |
| Şekil 4.19: | Çıplak camı karbon elektrodun a) 0.1 M KNO ₃ zemin elektrolitine ait, b) Zemin elektroliti içinde 0.1 M indoline ait çevirimli voltamogramları. | 74 |
| Şekil 4.20: | Kaplanmamış camı karbon elektrodun a) 0.1 M KNO ₃ destek elektrolitine (pH=5.58), b) Destek elektrolit (pH=1) içinde 2 mM benzidine ait dönüşümlü voltamogramlar..... | 75 |
| Şekil 4.21: | İCGCE üzerinde; a) 0.1 M KNO ₃ zemin elektroliti ve üzerine b) 2 ppb Cu ²⁺ , 10 ppb Pb ²⁺ ve 7.5 ppb Cd ²⁺ , c) 4 ppb Cu ²⁺ , 20 ppb Pb ²⁺ ve 15 ppb Cd ²⁺ , d) 6 ppb Cu ²⁺ , 30 ppb Pb ²⁺ ve 22.5 ppb Cd ²⁺ eklenen ortamdaki sıyırma voltamogramları. | 76 |
| Şekil 4.22: | a) 0.2 mC b) 0.25 mC c) 0.1 mC ve d) 0.15 mC indolin kaplı cıva film elektrot üzerinde 10 ppb Cu ²⁺ , 20 ppb Pb ²⁺ ve 30 ppb Cd ²⁺ içeren ortamdaki sıyırma voltamogramları | 77 |
| Şekil 4.23: | İCMFE üzerinde 10 ppb Cu ²⁺ , 20 ppb Pb ²⁺ ve 30 ppb Cd ²⁺ içeren ortamda indolin film kalınlığı-pik şiddeti ilişkisi. | 78 |
| Şekil 4.24: | İCMFE üzerinde zemin ve 10 ppb Cu ²⁺ , 20 ppb Pb ²⁺ ve 30 ppb Cd ²⁺ içeren ortamdaki üç ardışık sıyırma voltamogramı.. | 79 |
| Şekil 4.25: | Sabit kalınlıkta indolin a) 5 mC, b) 8 mC, c) 12 mC ve d) 9 mC cıva film kaplı elektrot üzerinde 10 ppb Cu ²⁺ , 20 ppb Pb ²⁺ ve 30 ppb Cd ²⁺ içeren ortamdaki sıyırma voltamogramları. | 80 |
| Şekil 4.26: | İCMFE üzerinde 10 ppb Cu ²⁺ , 20 ppb Pb ²⁺ ve 30 ppb Cd ²⁺ içeren ortamda cıva film kalınlığı-pik şiddeti ilişkisi. | 81 |
| Şekil 4.27: | 1.5 mC indolin ve 9 mC cıva kaplı elektrot üzerinde zemin ve 10 ppb Cu ²⁺ , 20 ppb Pb ²⁺ ve 30 ppb Cd ²⁺ içeren ortamdaki sıyırma voltamogramları. | 81 |
| Şekil 4.28: | İCMFE üzerinde a) 0.1 M KNO ₃ zemin elektrolitinde ve b) 2 d, c) 4 d, d) 6 d e) 8 d, f) 10 d ve g) 12 d toplama sürelerinde 5 ppb Cu ²⁺ , Pb ²⁺ ve Cd ²⁺ içeren ortamda elde edilen sıyırma voltamogramları..... | 82 |
| Şekil 4.29: | İCMFE üzerinde 10 ppb Cu ²⁺ , 20 ppb Pb ²⁺ ve 30 ppb Cd ²⁺ içeren ortamda toplama süresi-pik şiddeti ilişkisi. | 83 |
| Şekil 4.30: | İCMFE üzerinde a) 0.1 M KNO ₃ zemin elektrolitinde, b) 5 ppb, c) 10 ppb, d) 15 ppb, e) 20 ppb, f) 25 ppb, g) 30 ppb Cu ²⁺ , Pb ²⁺ ve Cd ²⁺ içeren ortamdaki sıyırma voltamogramları. (Toplama süresi: 270+30 s) | 84 |
| Şekil 4.31: | İCMFE üzerinde analit derişimi-pik şiddeti ilişkisi. | 85 |
| Şekil 4.32: | İCMFE üzerinde a)0.2 M KNO ₃ ile 1:1 oranında seyreltilmiş idrar ve üzerine b) 10 ppb Cu ²⁺ , 20 ppb Pb ²⁺ ve 30 ppb Cd ²⁺ c) 20 ppb Cu ²⁺ , 40 ppb Pb ²⁺ ve 60 ppb Cd ²⁺ d) 30 ppb Cu ²⁺ , 60 ppb Pb ²⁺ ve 90 ppb Cd ²⁺ | |



| | | |
|-------------|--|----|
| | e) 40 ppb Cu ²⁺ , 80 ppb Pb ²⁺ ve 120 ppb Cd ²⁺ f) 50 ppb Cu ²⁺ , 100 ppb Pb ²⁺ ve 150 ppb Cd ²⁺ eklenen ortamlarda elde edilen sıyırma voltamogramları. | 86 |
| Şekil 4.33: | İCMFE ile 0.2 M KNO ₃ ile 1:1 oranında seyreltilmiş idrar ve ardışık metal eklemelerine ilişkin sıyırma pik şiddetleri -derişim ilişkisi..... | 88 |
| Şekil 4.34: | İCMFE üzerinde a) 0.2 M KNO ₃ ile 1:2 oranında seyreltilmiş idrar ve üzerine b) 10 ppb Cu ²⁺ , 20 ppb Pb ²⁺ ve 30 ppb Cd ²⁺ c) 20 ppb Cu ²⁺ , 40 ppb Pb ²⁺ ve 60 ppb Cd ²⁺ d) 30 ppb Cu ²⁺ , 60 ppb Pb ²⁺ ve 90 ppb Cd ²⁺ e) 40 ppb Cu ²⁺ , 80 ppb Pb ²⁺ ve 120 ppb Cd ²⁺ f) 50 ppb Cu ²⁺ , 100 ppb Pb ²⁺ ve 150 ppb Cd ²⁺ eklenen ortamlarda elde edilen sıyırma voltamogramları. | 88 |
| Şekil 4.35: | İCMFE ile 0.2 M KNO ₃ ile 1:2 oranında seyreltilmiş idrar ve Ardışık metal eklemelerine ilişkin sıyırma pik şiddetleri-derişim ilişkisi..... | 89 |
| Şekil 4.36: | İCMFE üzerinde a) HNO ₃ ile parçalanarak 0.2 M KNO ₃ ile 1:1 Oranında seyreltilmiş idrar ve üzerine b) 10 ppb Cu ²⁺ , 20 ppb Pb ²⁺ ve 30 ppb Cd ²⁺ c) 20 ppb Cu ²⁺ , 40 ppb Pb ²⁺ ve 60 ppb Cd ²⁺ d) 30 ppb Cu ²⁺ , 60 ppb Pb ²⁺ ve 90 ppb Cd ²⁺ e) 40 ppb Cu ²⁺ , 80 ppb Pb ²⁺ ve 120 ppb Cd ²⁺ f) 50 ppb Cu ²⁺ , 100 ppb Pb ²⁺ ve 150 ppb Cd ²⁺ eklenen ortamlarda elde edilen sıyırma voltamogramları..... | 90 |
| Şekil 4.37: | İCMFE üzerinde HNO ₃ ile parçalanarak 1:1 oranında 0.2 M KNO ₃ ile seyreltilmiş idrar ve ardışık metal eklemelerine ilişkin sıyırma pik şiddetleri-derişim ilişkisi..... | 91 |



TABLolar DİZİNİ

| | | |
|-------------|---|----|
| Tablo 2.1: | Diferansiyel puls voltametrik analizlerin tipik uygulamaları.... | 25 |
| Tablo 2.2: | İz metallerin AdCSV ile analizi..... | 30 |
| Tablo 2.3: | Elektrokimyasal sıyırma analizinin cıva film elektrot üzerindeki uygulamaları..... | 31 |
| Tablo 2.4: | Elektrot modifikasyon şeması..... | 34 |
| Tablo 2.5: | Seçimli geçirgen polimer elektrotların genel özellikleri..... | 38 |
| Tablo 4.1: | Cıva film kalınlığına bağlı olarak elde edilen sıyırma pik şiddetleri..... | 61 |
| Tablo 4.2: | TMFE ile toplama süresine bağlı olarak elde edilen sıyırma pik şiddetleri..... | 64 |
| Tablo 4.3: | TMFE ile metal derişim artışına bağlı olarak elde edilen sıyırma pik şiddetleri..... | 65 |
| Tablo 4.4: | TMFE üzerinde 0.2 M KNO ₃ ile 1:1 oranında seyreltilmiş idrar ve ardışık metal eklemelerine ilişkin sıyırma pik şiddetleri | 68 |
| Tablo 4.5: | TMFE üzerinde 0.2 M KNO ₃ ile 1:2 oranında seyreltilmiş idrar ve ardışık metal eklemelerine ilişkin sıyırma pik şiddetleri | 70 |
| Tablo 4.6: | TMFE üzerinde HNO ₃ ile parçalanarak 1:1 oranında 0.2 M KNO ₃ ile seyreltilmiş idrar ve ardışık metal eklemelerine ilişkin sıyırma pik şiddetleri..... | 72 |
| Tablo 4.7: | İCMFE üzerinde indolin film kalınlığına bağlı olarak elde edilen sıyırma pik şiddetleri..... | 78 |
| Tablo 4.8: | İCMFE üzerinde cıva film kalınlığına bağlı olarak elde edilen sıyırma pik şiddetleri..... | 80 |
| Tablo 4.9: | İCMFE ile toplama süresinin sıyırma pik şiddetleri üzerine etkisi | 83 |
| Tablo 4.10: | İCMFE ile metal derişiminin sıyırma pik şiddetleri üzerine etkisi | 85 |
| Tablo 4.11: | İCMFE üzerinde 0.2 M KNO ₃ ile 1:1 oranında seyreltilmiş idrar ve ardışık metal eklemelerine ilişkin sıyırma pik şiddetleri..... | 87 |
| Tablo 4.12: | İCMFE üzerinde 0.2 M KNO ₃ ile 1:2 oranında seyreltilmiş idrar ve ardışık metal eklemelerine ilişkin sıyırma pik şiddetleri..... | 89 |
| Tablo 4.13: | İCMFE üzerinde HNO ₃ ile parçalanarak 1:1 oranında 0.2 M KNO ₃ ile seyreltilmiş idrar ve ardışık metal eklemelerine ilişkin sıyırma pik şiddetleri..... | 91 |
| Tablo 5.1: | Cıva film elektrot (TMFE) ve indolin kaplanmış cıva film elektrot (İCMFE) ile sentetik ve HNO ₃ ile parçalanmış veya parçalanmamış ve değişik oranlarda seyreltilmiş idrar örnekleri üzerine gittikçe artan oranda metal (Cu, Pb, Cd) eklenmesiyle elde edilen derişim(x) -pik akımı(y) arasındaki ilişkiyi ifade eden grafikler için korelasyon katsayısı (r) ve doğru denklemleri..... | 96 |

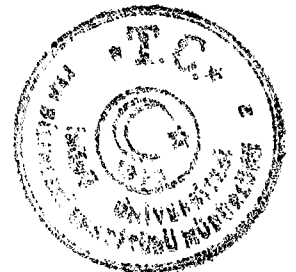


SİMGELER VE KISALTMALAR

| | |
|-------------|--|
| γ | Potansiyel tarama hızı |
| ΔE | Puls genliği |
| A | Elektrot yüzey alanı |
| AC | Alternatif akım |
| AdCSV | Adsorptif katodik sıyırma voltametrisi |
| AE | Yardımcı elektrot |
| APDC | Amonyum pirolidin ditiyokarbamat |
| ASV | Anodik sıyırma voltametrisi |
| BES | NN'-bis-(2-hidroksietil)-2-amino-etansülfonik asit |
| C | Derişim |
| CSV | Katodik sıyırma voltametrisi |
| CV | Dönüşümlü voltametri |
| D | Diffüzyon katsayısı |
| DC | Doğru akım |
| DKE | Doygun kalomel elektrot |
| DME | Cıva damla elektrodu |
| DMF | Dimetilformamit |
| DMG | Dimetilglioksim |
| DMSO | Dimetilsülfoksit |
| D_o | Yükseltgenme diffüzyon katsayısı |
| DPASV | Diferansiyel puls anodik sıyırma voltametrisi |
| DPSV | Diferansiyel puls sıyırma voltametrisi |
| DPV | Diferansiyel puls voltametrisi |
| D_R | İndirgenme difüzyon katsayısı |
| $E_{1/2}$ | Yarı dalga potansiyeli |
| EDTA | Etilendiamin tetra asetik asit |
| Emk | Elektromotor kuvveti |
| E^o | Formal potansiyel |
| E_p | Pik potansiyeli |
| E_{p_a} | Anodik pik potansiyeli |
| E_{p_c} | Katodik pik potansiyeli |
| EW | Eşdeğer kütle |
| GCE | Camsı karbon elektrot |
| GCMFE | Cıva film kaplı camsı karbon elektrot |
| HEPES | N-2-hidroksietil-piperazin-N'-2-etansülfonik asit |
| HMDE | Askıda cıva damla elektrodu |
| I | Akım |
| I_d | Sınır akımı |
| \dot{I}_p | Pik akımı |
| J | Akım yoğunluğu |
| LPASV | Doğrusal puls anodik sıyırma voltametrisi |
| LSV | Doğrusal taramalı voltametri |
| m | Kapiler borudaki cıvanın akış hızı |
| MFE | Cıva film elektrot |
| n | Transfer edilen elektron sayısı |
| NCMFE | Nafion kaplı cıva film elektrot |
| NPV | Normal puls voltametrisi |
| PİPES | Piperazin-NN'-bis-2-etansülfonik asit |



| | |
|------|------------------------------------|
| PSA | Potansiyometrik sıyırma analizi |
| RE | Referans elektrot |
| SCE | Doygun kalomel elektrot |
| SWV | Kare dalga voltametri |
| TB | Time base (süre esaslı voltametri) |
| TMF | İnce cıva film elektrot |
| WE | Çalışma elektrodu |
| WIGE | Waxla doyurulmuş grafit elektrot |



1. GİRİŞ VE AMAÇ

Oldukça hızlı potansiyel tarama imkanını veren modern puls voltametrik tekniklerinin gelişmesi sonucunda iyonik ve moleküler türlerin 10^{-7} M'a kadar düşük derişimlerinin tayin edilebilmesi kolaylıkla mümkün olabilmektedir. Voltametrik sıyırma analizinde ise bir önderiştirme basamağı kullanılarak analitin elektrot üzerinde deriştirilmesi imkanı söz konusu olduğundan bu teknikle tayin sınırı 10^{-10} M'a kadar inebilmektedir. Ancak, yanyana bulunan türlerin birlikte analizinin yapılabilmesi için bunların voltametrik pik konumlarının birbirinden yeterince ayrılmış olması şartı vardır. Belirli bir durumda birbirlerine girişim yapan türlerin voltametrik pikleri, elektrot veya elektrolit cinsi değıştirilerek birbirinden ayrılabilir. Bu tür girişimleri gideren bir diğere yaklaşım ise analitleri uygun reaktiflerle kompleksleştirmek ve böylece bunların indirgenme veya yükseltgenme potansiyellerini farklılandırmaktır. Sıyırma analizinde en yaygın olarak kullanılan elektrot cıva damla elektrodu olup çoğunlukla metallerin veya negatif potansiyel bölgelerinde elektroaktif olan türlerin sıyırma analizine imkan vermektedir. Oysa, gerek çevre kimyası, gerekse klinik kimya açısından analizi önemli olan çok sayıdaki tür pozitif potansiyel bölgelerinde elektroaktivite göstermektedirler. Pozitif potansiyel bölgesinde kullanılan platin, altın, grafit ve camsı karbon gibi elektrotlarla yapılan çalışmalarda karşılaşılan en önemli olumsuzluk kimi hallerde bunların yüzeylerinin hızla kirlenmesi veya pasifleşmesidir. Elektrot yüzey pasivasyonunu önlemek için çoğunlukla yüzey modifikasyonu işlemine başvurulmaktadır. Modifikasyon ile sağlanan avantajlar: Elektrokataliz, permselektivite ve elektrosalma (electroreleasing) dir. Modifikasyon için çok sayıda araç çok değışik yöntemlerle uygulanmaktadır. İletken polimerler bu araçların bir bölümü olup uygun elektroliz koşullarında monomerlerin yükseltgenmesi ile çıplak elektrot yüzeylerine kaplanmaktadır. Monomerlerin yükseltgenmeleri sırasında oluşan pozitif radikallerin yükü oluşan polimer filme anyonların katılması (doping) ile nötralize edilmektedir. Polimer bu hali ile iletkenidir. Katodik bir potansiyel taraması ile anyonlar polimer filminden dışlandığında polimer yalıtkan olmaktadır. Elektroliz koşullarına, film kalınlığına ve filmin daha sonraki aşamalarda uğratıldığı muamelelere bağılı olarak filmin kazandığı morfoloji nedenleri ile bu polimerlerin permselektivite gösterdiği, yani bazı türlerin elektrolizine imkan verirken, başka bazı türlerin ise elektroda ulaşmasını engellediğı bilinmektedir. Öte yandan iletken polimerlerle modifiye edilmiş elektrotlar iki boyutlu bir yüzey yerine çok daha büyük ve üç boyutlu bir yüzeyi temsil etmektedir.

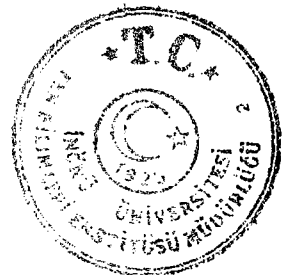


Bu filmlerin önderiştirilme amacı ile kullanılması halinde çok düşük derişimlerdeki türlerin etkin bir şekilde elektrot yüzeyinde toplanması söz konusu olabilir.

Elektrotları polimerlerle modifiye etme işlemleri sızırma analizinde çok sık olmasa da uygulanmaktadır. Polimerlere spesifik reaktifler de katılarak analitlerin elektrot yüzeyinde seçimli adsorpsiyonu sağlanabilmektedir. Literatürde nafionla kaplanmış elektrodun Bi analizi için [1], iz metallerin (Cd, Pb, Cu) analizi için [2], nafion film içine ferrosenoil politiya taç eter katılmasıyla elde edilen elektrodun iz elementlerin analizi için [3] kullanıldığı rapor edilmektedir. Nafion film içine 18-taç-6 eter immobilizasyonu ile elde edilen elektrotların Tl [4] ve Ag [5]'ün sızırma analizi için kullanıldığı görülmektedir. Bundan başka, dikarbamat içeren poli(N-etiltiramin) elektrodun ağır metaller [6], kinolin-8-ol ile modifiye edilmiş elektrodun Cu tayininde [7], poli(vinilpirolidinon) elektrodun askorbik asidin sızırma analizinde [8] kullanıldığını görmekteyiz. Öte yandan, iyodürün I_2 ve I_3^- halinde 3-MTF içine etkin bir şekilde katıldığı ve bu şekilde hazırlanan elektrotların iyodür iyon seçici elektrot olarak kullanıldığı bilinmektedir [9,10].

Bunlardan başka poliindolin, polibenzidin, poli-o-toluidin gibi daha çok seçimli geçirgen özelliği olan ve bu özellikleri nedeniyle biyosensör yapımında girişim yapan türlerin eliminasyonu için kullanılacak çeşitli polimer filmler geliştirilmiştir [11-13].

Bu çalışmada literatürde kullanımı sergilenen nafion ile modifiye edilmiş elektrotlar yanında yukarıda anılan iletken veya iletken olmayan (poliindolin ve polibenzidin) polimerlerle modifiye edilmiş camsı karbon elektrot üzerinde ince cıva filmleri oluşturarak bu elektrotların biyolojik sıvılarda (idrarda) iz metallerin analizi için kullanım imkanlarının araştırılması amaçlanmıştır.



2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Voltametri

Voltametri, Volt-am(pero)-metri kelimesinden türetilmiş olup, elektrokimyasal bir hücreye uygulanan potansiyelin sonucu olarak kimyasal değişim nedeniyle hücreden geçen akımın ölçüldüğü tekniklerin genel adıdır. Elde edilen akım-potansiyel eğrisine de *voltamogram* adı verilmektedir. Hücrede elektrolizin ortaya çıkmasına neden olan potansiyel, uyarıcı sinyal olarak nitelendirilebilir ve bu sinyalin zamana bağlı olarak değişmesi sinyalin dalga şeklini verir. Çeşitli sinyal dalga şekillerine göre voltametrik tekniklerin isimlendirilmesi Şekil 2.1’de verilmiştir.

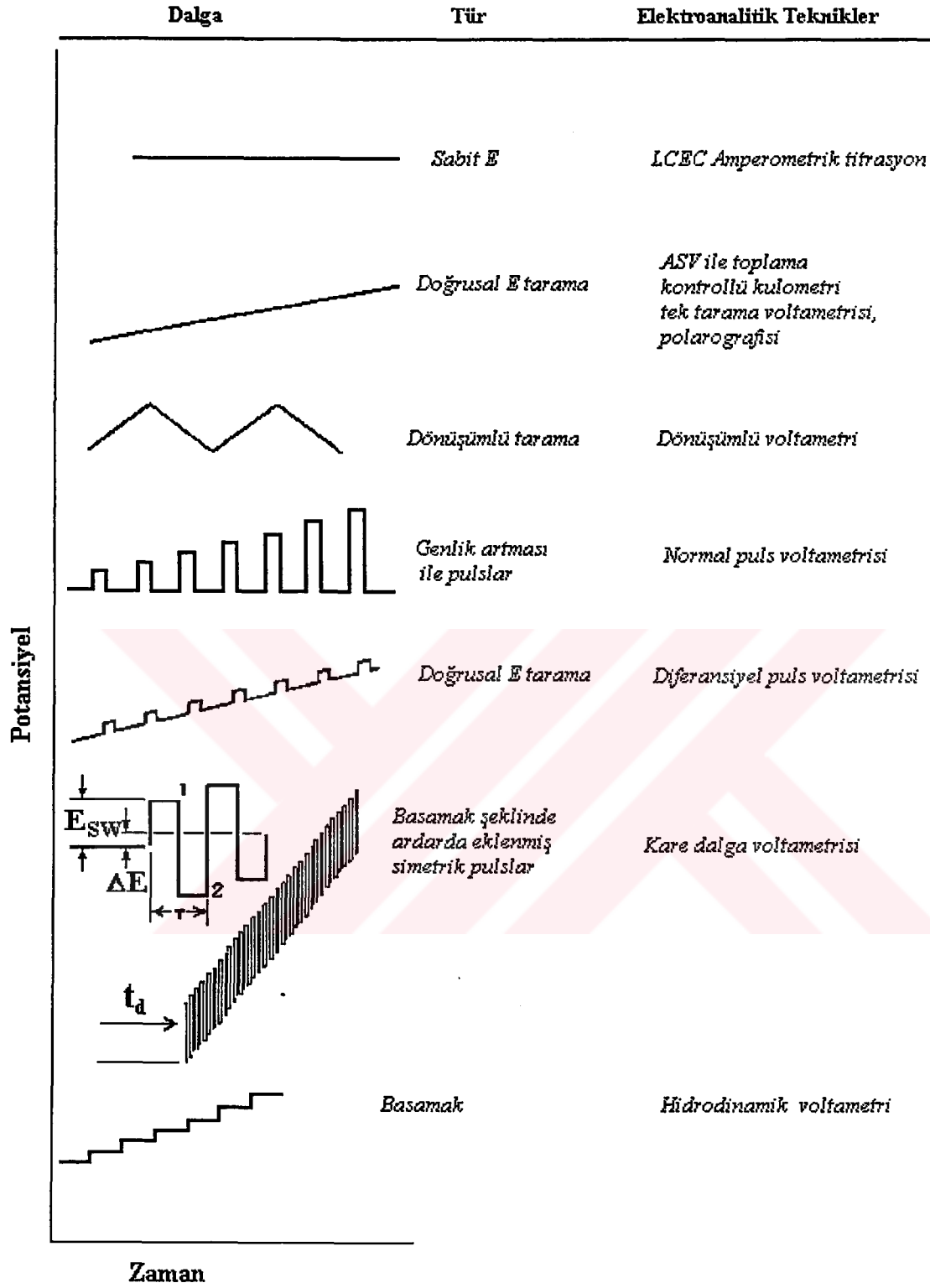
Dengedeki bir elektrokimyasal hücreye dışarıdan denge potansiyelinden farklı bir potansiyel uygulanırsa, sistem yeniden dengeye ulaşmaya çalışır ve bu sırada bir elektrot tepkimesi olur, yani akım geçer. Voltametrik hücrede yer alan ve alanı çok küçük olan bir mikro çalışma elektrodu ile bir karşılaştırma elektrodu arasına uygulanan ve değeri zamanla değiştirilen potansiyele karşı, çalışma elektrodu ile karşıt elektrot (iki elektrotlu hücrelerde çalışma elektrodu ile karşılaştırma elektrodu) arasındaki akım ölçülür. Voltametride, herhangi bir maddenin elektrokimyasal davranışını incelemek için elektroda uygulanabilecek potansiyel aralığının sınırları, kullanılan çalışma elektrodu, çözücü ve elektrolitin türlerine bağlıdır.

Çalışma elektrodunun damlayan cıva olduğu zaman yöntem *polarografi*, elde edilen akım-potansiyel eğrisi ise *polarogram* olarak adlandırılır. Klasik voltametrik veya polarografik teknikler terimi potansiyelin zamanla yeterince yavaş değiştiği ve böylece gözlenen olayların yarı denge veya denge teorileriyle açıklanabildiği tekniklerdir.

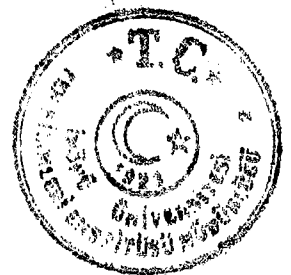
Puls ve alternatif akım (AC) tekniklerinde potansiyel taraması genellikle daha hızlıdır. Bu teknikler de genellikle ileri voltametrik teknikler olarak isimlendirilir. Bu tekniklerde akım çoğunlukla örneklenir.

Bilinen polarografide kullanılan uyarıcı sinyal potansiyel rampasıyla doğrusal olarak artar. Bir indirgeme için, başlangıç potansiyeli öyle seçilir ki ilgilenilen redoks olayı oluşmaz. Potansiyel daha sonra katodik yönde taranır ve aynı anda akım da ölçülür. Uygun bir negatif potansiyelde analit indirgenmeye başlar ve akım hızla bir şekilde sınır değere kadar artar.

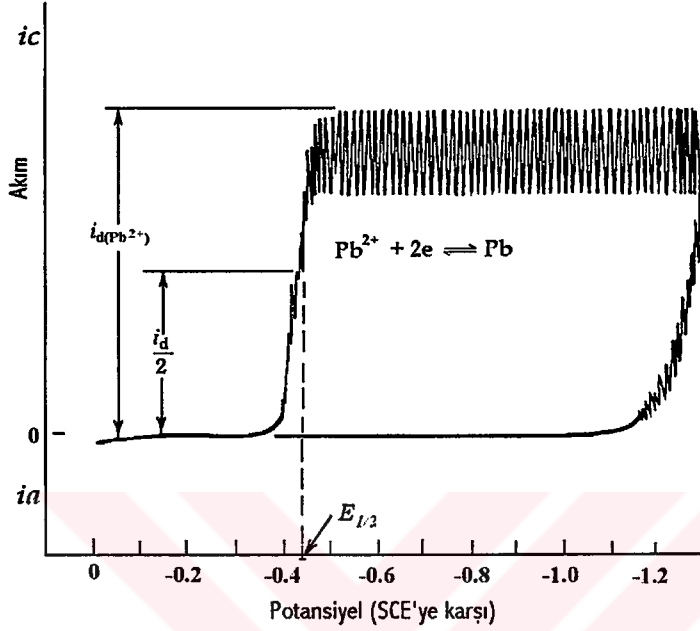




Şekil 2.1: Bazı genel voltametrik teknikler için potansiyel uyarı sinyalleri

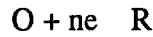


Bu plato bölgesinde herhangi bir analit partikülü, adsorpsiyon veya kimyasal bir reaksiyon yoksa, diffüzyonla elektrot yüzeyine ulaşır ve aniden bir elektron-transfer reaksiyonuna neden olur. Şekil 2.2'de gösterilen dalga elde edilir.



Şekil 2.2: Pb^{2+} iyonuna ait elektron-transfer dalga şekli

Yarı dalga potansiyeli, $E_{1/2}$, olarak adlandırılan potansiyel değeri sınır akım değerinin yarısına karşılık gelir. Yarı dalga potansiyeli, elektrokimyasal olarak tersinir çiftler için, elektroaktif türlerin formal potansiyeli, E^0 , ile ilişkilidir. Buna göre;



gibi bir elektrot reaksiyonu için aşağıdaki eşitlik yazılabilir:

$$E_{1/2} = E^0 + 0.059/n \log(D_R/D_0)^{1/2} \quad (2.1)$$

Burada, D_R ve D_0 sırasıyla elektroaktif türlerin indirgenme ve yükseltgenme diffüzyon katsayılarıdır. Diffüzyon katsayılarındaki yaklaşık eşitlik nedeniyle, yarı dalga potansiyeli de genellikle formal potansiyele eşittir. Böylece, yarı dalga potansiyeli, belirtilen bir destek elektrolit çözeltisindeki özel bir tür için karakteristiktir, türlerin konsantrasyonlarına bağlı değildir. Bu nedenle ölçülen yarı dalga potansiyeli kullanılarak bilinmeyen bir maddenin polarografik dalgası incelendiğinde maddenin türü belirlenebilir.



2.1.1. Elektrotlar

Elektrokimyasal pillerde iki elektrot kullanılırken elektroanalitik işlemlerde genellikle üç elektrot kullanılır. Denge durumu söz konusu değilse üç farklı elektrot kullanılır. Bu elektrotlardan biri indikatör elektrodudur. Bu elektroda aynı zamanda çalışma veya test elektrodu da denilmektedir. Bu elektrot incelenen elektrokimyasal olayın gerçekleştiği elektrottur ve işlevi elektrokimyasal ölçüm bölgesini oluşturmaktır. Bu elektrotlar amaca bağlı olarak soy (inert) veya soy olmayan metallerden seçilebilir.

İkinci elektrot, referans elektrottur. Bu elektrot polarizlenemeyen elektrot olarak da tanımlanır. Referans elektrodun potansiyeli yeterince sabit olup, pil hücrelerinde potansiyeli ölçülen diğer elektrotlara kıyasla bir karşılaştırma ödevi görür. Yeterince sabit teriminden kasıt, potansiyelindeki değişimin akım, zaman ve diğer değişkenlerdeki değişimlerden minimum ölçüde etkilenmesidir. Bu elektrotlar genel olarak ikinci türden metalik elektrotlar olarak bilinirler.

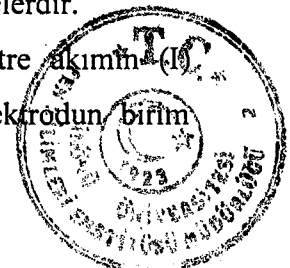
Üçüncü elektrot yardımcı elektrottur (auxiliary), aynı zamanda karşıt elektrot (counter) olarak da bilinir. Ödevi, elektronlar için kaynak veya havuz oluşturmak ve böylece pilden akımın geçmesini temin etmektir. Çoğunlukla potansiyeli ölçülmez ve bilinmez. Genellikle soy metallerden seçilir.

Çalışma Elektrotları

Çalışma elektrotları fonksiyonları itibarıyla diğer elektrotlarla birleştirilemez ve fiziksel olarak daima mevcuttur. Diğer iki elektrodun fonksiyonları ise kimi zaman birleştirilebilir ve böylece sistemde biri çalışma elektrodu olmak üzere iki fiziksel elektrot bulunur. Bu düzenlemenin avantajı basit ve pratik oluşu, dezavantajı ise referans ve karşıt elektrot fonksiyonlarının birbirleriyle tam olarak uyumlu olmamasından kaynaklanır. Karşıt elektrottan akım geçmesi sonucunda referans elektrodun potansiyelindeki kararlılık olumlu yönde etkilenir. Bu nedenle iki elektrotlu sistemler referans elektrodun polarizasyonuna neden olmadığı durumlarda kullanılabilir.

Çalışma elektrodu seçilirken potansiyel sınırlamaları, elektrodun ortamda söz konusu olan elektrokimyasal tepkimeye katılması ve elektrodun elektron aktarım tepkimesinin kinetiğine uygunluğu göz önüne alınması gereken parametrelerdir.

Bir elektrodun potansiyelindeki değişimi belirleyen parametre akımın kendisinden daha çok, akım yoğunluğudur (J). Akım yoğunluğu elektrodun



alanından geçen akım miktarıdır. Bir elektrodun boyutlarıyla tanımlanan geometrik alanından ve moleküler düzeydeki gerçek alanından bahsedilebilir. Gerçek alan geometrik alandan genellikle daha büyük veya ona eşittir. Cıva gibi bir sıvı elektrot için, gerçek alan/geometrik alan oranı hemen hemen 1 iken, katı elektrotlar için bu oran 1'den çok büyüktür. Bu oran elektrodun pürüzlülük faktörü olarak bilinir ve yüzey hazırlama işlemleri aynı olsa bile farklı elektrotlar için daima farklıdır. Bu fark katı ve sıvı elektrotlar arasında çok yüksektir. Hatta aynı bir elektrot materyali için bile, eğer bunlar farklı deneylerde veya ardarda deneylerde kullanılmışlarsa, farklı olabilir. Elektrot yüzeyinin mekanik veya elektrokimyasal olarak temizlenmiş olması bu faktörü azaltmakla birlikte, 1'e eşit olmasını sağlayamaz.

Çalışma veya karşıt elektrot olarak en yaygın şekilde kullanılan materyaller: platin, altın, cıva, bakır ve grafitir. Bu elektrotlardan cıva hariç diğer elektrotlar Teflon veya Kel-F gibi inert çubuk içine preslenmek suretiyle disk haline getirilirler. Cıva, karşıt elektrot olarak cıva havuzu şeklinde kullanılırken, çalışma elektrodu olarak cıva havuzu da dahil olmak üzere çok çeşitli şekillerde kullanılmaktadır.

Katı elektrotlar olarak platin ve altından başka gümüş, palladyum, rodyum, rutenyum ve iridyum da kullanılmaktadır. Bunlar çubuk, tel veya levha halinde olabilirler. Bütün katı elektrotların hidrojen aşırı gerilimi, hidrojenin cıva elektrottaki aşırı geriliminden yaklaşık olarak 1 volt daha düşüktür.

Anodik bölgede ise bu materyaller, cıvadan daha zor yükseltgendiğinden kullanılabilir potansiyel sınır cıvanınkinden yaklaşık 1 volt daha yüksektir. Öte yandan elektrolitin halojenür ve siyanür gibi kompleksleştiriciler içermesi halinde bu materyaller de cıva gibi kolaylıkla yükseltgindiklerinden daha dar bir potansiyel aralığında kullanılabilirler.

Katı metal elektrotlar düşünüldüğü kadar inert olmayabilirler ve elektrot yüzeylerinin hazırlanması hiç de basit bir işlem değildir. Bütün soy metaller yüzeylerinde hidrojen adsorbe ederler. Altın, platinden daha az adsorbe ederken, palladyum hidrojeni metal içine absorbe eder. Bu nedenle palladyum protik çözücülerde katot olarak kullanılmamalıdır.

Karbon hem sulu, hem de susuz çözeltiler için hem yükseltgenme, hem de indirgenme işlemleri için kullanılabilen bir elektrottur. Elektriksel iletkenliği olan karbon türü grafitir. Çoğunlukla spektroskopik kalite grafit çubuklar kullanılır. Ancak bunların yüzey alanları poroziteleri nedeniyle çok iyi tanımlanamamaktadır. B.T.C. gibi aynı çubuklar sıcak waxa daldırılacak olursa, elektroaktif yüzey alanı küçüldüğü gibi aynı



zamanda tekrarlanabilirliği de artmaktadır. Diğer bir karbon türü karbon pastası olup, toz halindeki grafitin Nujol ile pasta halinde hazırlanıp, bir tüp içine sıkıştırılması ile elde edilir. Son yıllarda ise daha az gözenekli olmaları nedeniyle tercih edilen karbon türleri ise camsı karbon ve pirolitik grafitir.

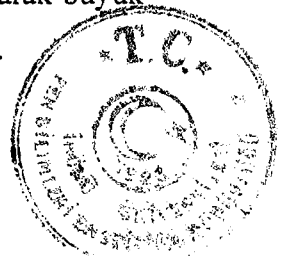
Asılı cıva-damla elektrodu (HMDE)

Cıva damla elektrodu; 1922'de Çekoslovak kimyacı Jaroslav Heyrovsky tarafından icat edilmiş ve bu çalışmadan dolayı Nobel ödülü almıştır.

Elektroanalitik amaçlarla yaygın olarak 1946'larda kullanılmaya başlanan ilk elektrot damlayan cıva elektrodudur (DME). Bu elektrodun olağanüstü özellikleri olması nedeniyle, polarografi, biyolojik öneme sahip indirgenebilen pek çok türün tayini için oldukça geniş bir şekilde kullanılmaktadır.

Damlayan cıva elektrodunda, iç çapı 0.03-0.05 mm olan bir cam kapiler borunun ucunda temiz bir cıva damlası oluşmakta ve akım burada ölçülmektedir. Cıva damlaları kapiler borudan sabit bir hızda ve dakikada 10-60 kez olmak üzere düşer. Cıva elektroda uygulanan potansiyel taraması 50-200 mV/dak olduğundan, bir damla süresince potansiyel hemen hemen sabit kalır.

Asılı cıva-damla elektrodu en sık kullanılan cıva elektrodudur. Cıva-damla elektrodunda her damlada tek bir akım ölçülüyorken, son yıllarda geliştirilen askıda cıva-damla elektrodunda ise oluşturulan tek bir cıva damlasında voltamogramın tamamı elde edilmektedir. Damla koparılıp bir başka damla oluşturularak da elektrot yüzeyi yenilenebilmektedir. Yeni bir elektrot yüzeyi oldukça önemlidir. Bunun nedeni tepkime ürünlerinin cıva damlası içerisine difüzyonu ve indirgenme sırasında metalik duruma gelen elementlerin cıva içerisinde kalmasıdır. Yeni bir damla kullanılmadığında bu türlü adsorpsiyonlardan dolayı cıva üzerinde toplamanın etkinliği azalır, yani yüzey pasivasyonu gözlenir. Ayrıca analiz esnasında daha önce adsorbe olmuş türler yeniden indirgenme-yükseltgenme tepkimesi verebilirler. Bu nedenlerden dolayı yeni bir damla oluşturularak bu indirgenme ürünleri uzaklaştırılır. Bu elektrodun tek dezavantajı cıvanın yükseltgenmesinin kolay olmasıdır. Böylece ölçümler cıva-damla elektrodunun potansiyel aralığı içinde, yaklaşık olarak (+0.3)-(-2.0) V (Doymun Kalomel Elektrot, DKE'a karşı), indirgenebilen maddeleri çözücü, elektrolit ve pH'ya bağlı olarak büyük oranda bağlar ve pek çok yükseltgenme olayının incelenmesi mümkün olmaz.



Bu elektrodun ilk avantajı; cıvanın kimyasal açıdan inert oluşu ve üzerinde hidrojen aşırı gerilimi büyük olması nedeniyle, cıva elektrot ile negatif potansiyellerde çalışma olanağını sağlamasıdır. Diğer avantajı; cıva damla yüzeyinin sürekli olarak yenilenebilir olması, kirlenme ve hafıza etkisini minimize etmesidir. Yani; önceki çalışmalarda meydana gelmiş olan değişiklikler daha sonraki deneylerde pozitif veya negatif girişime neden olmaz. HMDE'nin üstünlüğü yeni bir elektrot yüzeyi oluşturmanın hızlı ve basit, elektrodun yeniden deneye hazırlanması için harcanan sürenin saniye mertebesinde, oluşu da katı elektrotlara karşı diğer bir üstün yanıdır.

Damlayan cıva elektrodu için gözlenen maksimum sınır akımı, I_d , İlkovic eşitliği ile verilir.

$$I_d = 708.2nD^{1/2}m^{2/3}t_d^{1/6}C \quad (2.2)$$

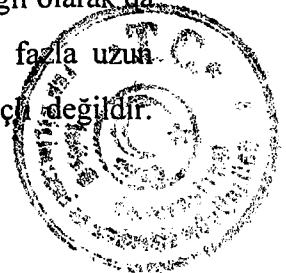
Burada n, transfer olan elektron sayısı; m, cıvanın mg/s cinsinden kapiler borudan akış hızı; C, mM cinsinden derişim; D, cm^2/s cinsinden difüzyon katsayısı; t ise saniye cinsinden damla ömrüdür.

Cıva film elektrot (MFE)

İndirgenme ürünleri elektrottan diffüzyonla uzaklaşıyorsa cıva film elektrot kullanılır. Cıva elektrodunun diğer bir kullanım şeklidir ve cıvayı bir katı elektrot yüzeyine ince bir film halinde oturtarak oluşturulur. Cıva film elektrot, elektriksel olarak iletken olan bir substrat üzerinde ince cıva film (1-1000 nm) toplanmasıyla oluşur ve sıvı filme karşı fiziksel bir kararlılık sağlar [14]. Bu elektrot anodik sıyırma voltametrisinde çok popüler olmuştur. Çünkü, HMDE'ye göre, daha yüksek duyarlık (sensitivite) ve daha yüksek rezolüsyona sahiptir.

Eğer iki elektrot aynı yüzey alanına sahip ise hacmi küçük olanda daha fazla metal toplamak mümkün olmuştur. Örneğin MFE ve HMDE karşılaştırılacak olursa MFE'nin yüzey alanı daha büyüktür. Yani yüzey/hacim oranı daha fazladır. Dolayısıyla sabit bir toplama zamanında MFE, HMDE'den daha iyi duyarlık gösterir.

Toplama adımı boyunca iyonların elektrolizi genellikle tam olmamaktadır. Elektroliz devam ederken çözeltideki metal iyonları derişimi azalır, buna bağlı olarak da damlada toplama oranı da orantılı bir şekilde azalır. Sonuç olarak pek fazla uzun toplama zamanı her zaman harcanan zaman ile orantılı bir şekilde kazanç değildir.



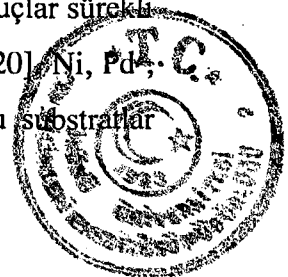
Genellikle sıyırma adımı esnasında ölçülebilen bir akım elde edebilmek için elektrotta, elektrolit çözeltisi içindeki metal iyonunun tek bir fraksiyonunu toplamak gerekir. Analitik amaçlar için bu çok önemlidir. Çünkü, her bir anodik sıyırma voltametri, ASV, deneyi boyunca metalin aynı fraksiyonu uzaklaştırılabilmelidir. O halde iyi bir kesinlik (precision) elde etmek ve olabildiğince yeniden üretilebilir (reproducible) filmler oluşturmayı başarmak için ön deriştirme süresi uzunluğu, çözelti karıştırma hızı (elektrodun dönme veya akış hızı) ve elektrot yüzey alanı/hacim oranı dikkate alınmalıdır.

MFE'de toplanan metalin toplam miktarı pik akımı, I_p , ile orantılıdır. Bu I_p değeri direk olarak sıyırma adımı için kullanılan tarama hızı ile orantılıdır. Yüzey alanı ile pik potansiyeli, E_p , de MFE'nin kalınlığına ve tarama hızına bağlıdır ancak, derişime bağlı değildir.

Her zaman MFE hazırlama prosedürü iletken bir substrat üzerinde Hg^{2+} 'nin Hg 'ya elektrokimyasal olarak indirgenmesiyle gerçekleştirilir. Prosedür, önceden oluşturulmuş (ex-situ) filmler ve yerinde (in-situ) oluşturulmuş filmlerin kullanılması olarak iki şekildedir. 1-100 nm aralığında kalınlığa sahip filmler tipik olarak (-0.4) – (-1.0) V yönünde doygun kalomel elektroda (DKE) karşı 2-5 dakika için 5×10^{-6} - 100×10^{-6} M Hg^{2+} 'nin asidik bir çözeltisinde [15,16] toplanmasıyla elde edilir. Elektrot sonra kaplama çözeltisinden ayrılır, yıkanır ve örnek analizi için kullanılır. Yerinde oluşturulmuş filmler, tüm örnek çözeltilerine Hg^{2+} 'nin küçük bir miktarı eklenerek örnekteki metallerin toplanmasıyla aynı anda oluşturulur [17,18]. Cıva filmi her analizden sonra hem silinerek, hem de, birlikte çökebilecek anyonların yokluğunda, anodik sıyırma kullanılarak çözünür cıva türlerine dönüştürülerek uzaklaştırılır.

Bir çok materyal MFE substratı olarak kullanılmıştır. Bu amaçla altın, amalgam oluşturduğu için uygun değildir. Bu nedenle platin, fakat daha ziyade karbon tercih edilir. Tercih edilen karbon elektrot türleri parafinle doyurulmuş grafit elektrot (WIGE) veya camsı karbon elektrottur (GCE). Bu iki materyal cıvaya göre daha inerttir. Öyle ki, cıvayla çözünen bir substrat kullanarak MFE'nin kontaminasyonundan kaçınılmış olunur. Her iki substratla da mükemmel sonuçlar elde edilmiştir. Grafitteki gözeneklerin parafin ile doyurulması substrat içine analitin girmesini önlemek bakımından önemlidir. Grafitin bu türü bir çok bakımdan oldukça etkin bir rol oynamıştır [19].

WIG ve GC substratları üzerinde cıva toplanması ile elde edilen sonuçlar sürekli sıvı filmler, cıva-damla elektrodu, ile elde edilenlerden oldukça iyidir. Pt [20], Ni, Pd, Au ve Ag gibi bazı metaller de MFE substratı olarak kullanılmıştır. Bu substratlar



üzerinde Hg_2^{2+} [21] ve Hg^{2+} [22]'nin indirgenmesiyle elektrobiriktirme içeren prosedürler kullanılarak kesintisiz cıva filmler oluşturulabilmiştir. İçinden H_2 geçirilmiş Hg havuzu içine metal elektrot katot olarak daldırılmış [23], veya cıva altında metal yüzey aşındırılarak [24] cıva filmler oluşturulmuştur. Elektrobiriktirme prosedürü esnasında oluşturulan cıva damlacıkları hızlı bir şekilde, H_2 gazı geçirilerek, cıva film içinde kaynaşabilir.

Çoğu metal substratlar amalgam oluşturarak cıva filmi kirletebilirler. Film içinde toplanmış metal ile çözülmüş substrat arasında intermetalik bileşik oluşumuyla sorunlar ortaya çıkabilir.

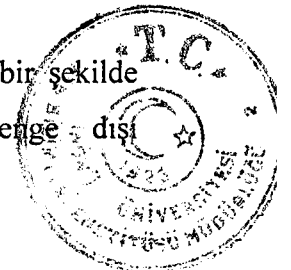
MFE ile yalnız yüksek asidik ortamlarda sorunlar yaşanır. GC ve WIG üzerinde bir MFE varlığı nötral veya zayıf asidik ortamlarda uzun ömürlüdür (20-40 gün). Ancak, pH 1-2 olduğu zaman birkaç saat içinde bozunma meydana gelir [25]. Bozunma hidrojen aşırı gerilimindeki hızlı bir düşme ile kendini gösterir. Asit çözeltisindeki uzun ömrü üzerinde bazı ilerlemeler, gama radyasyonu kullanılarak grafit substratı üzerine stiren monomeri çapraz bağlanarak doyurucunun kimyasal olarak bağlanması [26], doyurma epoksi [27] ile yapılarak mümkün olmuştur. Buna karşın bu sorun henüz tam olarak çözülememiştir.

MFE, HMDE'ye kıyasla iki önemli avantaj sunar. İlk avantaj HMDE ile karşılaştırılacak olan filmin elektrot yüzey alanı/hacim oranının daha büyük olmasıdır. Daha geniş yüzey, belli toplama zamanında cıvanın belli miktarı içine analitin daha fazla miktarının deriştirilmesiyle sağlanabilir. Bu sayede HMDE ile karşılaştırılan MFE'nin duyarlılığı daha yüksek olur. Toplama zamanı kısa tutulduğunda duyarlıklar eşit olabilir. İkinci avantaj ise HMDE ile akış sistemlerinde damlanın kopmasına neden olan olayın MFE'de gözlenmemesidir. Bu özellik daha büyük karıştırma hızında deriştirme adımı esnasında kütle transferini iyileştirir, metalin belli bir miktarını toplamak için gerekirse tekrar azaltılabilir.

MFE sıyırma piklerinin rezolüsyonu HMDE'ye göre daha üstündür. HMDE'de sıyırma daha yavaş gerçekleştiği için pikler MFE'ye göre daha geniştir. Oysa MFE'de daha keskin pikler elde edilir.

Bahsedilen avantajları yanında MFE'nin iki de dezavantajı vardır. Birincisi azalan negatif potansiyel aralığı, ikincisi de kararlı ve tekrar hazırlanabilme (reproducible) zorluğudur.

Substrat olarak kullanılan katı elektrot yüzeylerinin tekrarlanabilir bir şekilde hazırlanması, özellikle ölçümlerin yüzey alanına bağlı olduğu durumlarda



(nonequilibrium) tekniklerde çok önemlidir. Düzlem elektrotlar, önce gittikçe incelen aşındırıcılarla (elmas, alümina, silisyum karbür gibi) zımparalanarak yüzeyleri düzgün ve parlak hale getirilir ve sonra da tercihen bir ultrasonik banyoda yıkanır. Bu aşamadan sonra tekrarlanabilirliği arttırmak üzere başka işlemler de yapılır: (kromik-sülfürik asit veya sıcak nitrik asit) veya elektrokimyasal ($>10 \text{ mA/cm}^2$, 1 saniye) yollarla yüzey oksidasyonu ve ardından elektrodun hidrojen iyonunun veya çözücünün indirgendiği potansiyelden daha negatif bir potansiyelde indirgenmesi. Bu işlem genellikle sulu çalışmalar için tercih edilmelidir.

Referans Elektrotlar

Bir elektrodun potansiyelini ölçmek için bu elektroda potansiyeli bilinen ve daima sabit olan referans elektrot olarak tanımlanan bir yarı pil eşlik ettirilerek oluşan pilin elektromotor kuvveti (emk) ölçülür. Referans elektrodun potansiyeli bilindiğinden buradan potansiyeli bilinmeyen elektrodun potansiyeli hesaplanabilir. Referans elektrodu olarak en fazla kullanılan elektrotlar; Ag/AgCl ve kalomel elektrottur.

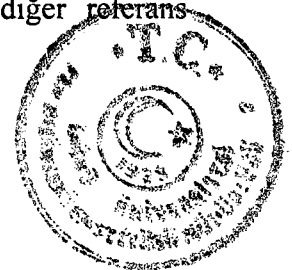
Akım, referans elektrot potansiyelinin kararlılığını olumsuz yönde etkileyeceğinden bu elektrottaki akım yoğunluğu pratikçe sıfır olmalıdır. Bu, referans elektrot akımı küçük ve/veya yüzey alanını büyük tutarak gerçekleştirilebilir.

Standart hidrojen elektrodu

25 °C'de hidrojen gazı 1 atm ve çözeltideki hidrojen iyonu aktifliği bir olan elektrottur. Bu elektrodun standart potansiyel değerinin sıfır olduğu varsayılır. 1 atm basınçtaki hidrojen gazı asit çözeltisine daldırılmış bir platin tel üzerine kabarcıklar şeklinde gönderilir.

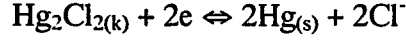
Platin, yarı pil tepkimesi için iletken elektrot olarak davranır. Platin elektrot üzerine adsorbe olan hidrojen gazı yarı pil tepkimesinin en önemli birimidir.

Bütün bunlara rağmen standart hidrojen elektrodu pek fazla pratik değildir. Hazırlanan hidrojen iyonunun birim aktiviteye sahip olması ve hidrojen gazının 1 atm basınçta patlayıcı olması bu elektrodun kullanımını sınırladığından diğer referans elektrotların hazırlanmasını gerektirmiştir.



Kalomel elektrot

En fazla kullanılan referans elektrotlardan biridir. En altta cıva, üstte kalomel (Hg_2Cl_2) ve bunun üstünde de derişimi belli KCl çözeltisinden oluşmaktadır. Yarı-pil reaksiyonu

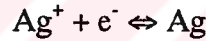


şeklindedir.

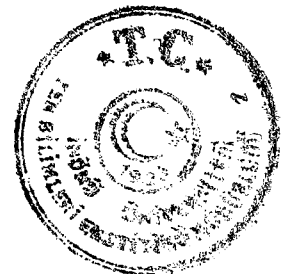
Kalomel elektrodun potansiyeli klorür iyonlarının aktivitesine bağlıdır. KCl çözeltisi 0.1 N, 1 N veya doymuş olduğunu belirtmek amacıyla elektroda desinormal, normal ve doymun kalomel elektrot adı verilir. Yapımı ve saklanması kolaylığı bakımından ve çoğu kez 1 mV'luk duyarlık yeterli olduğundan pratikte doymun kalomel elektrot kullanılır.

Ag/AgCl elektrot

Çok bilinen ve yaygın olarak kullanılan bir diğer referans elektrot da Ag/AgCl elektrottur. Genel olarak bir platin tel önce AgCN çözeltisinde gümüş ile kaplanır. Sonra bir klorür çözeltisi içinde anot olarak AgCl tabakasıyla kaplanır. Böyle bir elektrot klorür çözeltisi içine daldırılırsa Ag/AgCl elektrot elde edilmiş olur. Bu esnada oluşan tepkime:



şeklindedir.



2.1.2. Elektrolitler

Elektrokimyasal bir hücrede kullanılan elektrolit basit bir sulu çözücü, veya tuz karışımlarının çözeltisi, veya bir pasta veya bir katı hatta bir gaz dahi olabilir. Ancak, özellikle bu son sayılan elektrolitler kimyadan çok fiziğin alanına girmektedir. Genel olarak bir elektrolit birkaç bileşen içerir ve bu bileşenlerin her biri hücrede yapılan gözlemi etkiler. Bu bileşenler: çözücü, destek elektrolit, tampon ve diğer maddelerdir. Esas olan çözücünün varlığıdır ancak, diğer bileşenler de hemen hemen daima bulunur.

Çözücülerde aranan en önemli özellik yüksek dielektrik sabitine (≥ 10) sahip olmasıdır. En çok kullanılan çözücüler ve dielektrik sabitleri; su, 80; Dimetil formamid (DMF), 36.7; Dimetil sülfoksit (DMSO), 46.7; asetonitril, 37.5. Polaritesi daha düşük çözücüler de voltametik çalışmalarda kullanılabilir. Ancak, yeterince iletkenliği sağlamak için ortama destek elektrolitleri ilave edilir. Çeşitli tuzlar, asitler ve bazlar sulu ortamda destek elektroliti olarak kullanılabilir.

Verilen herhangi bir elektrokimyasal teknik için evrensel bir elektrolit yoktur. Ancak, o tekniğin pratiği dikkate alınarak bazı tavsiyeler yapılabilir. Örneğin klasik polarografi için yaygın elektrolit türleri 0.1 M KCl, LiCl, NH₄Cl veya (CH₃)₄ NCl'dir. Tampon olarak asidik bölgede asetik asit/asetat, bazik bölgede ise amonyum/amonyak tamponu kullanılmakla birlikte sitrat, malonat ve fosfat tamponları da kullanılabilir. Tampon derişimi yeterince yüksek ise ayrıca bir destek elektrolit ilavesine ihtiyaç olmayabilir.

Elektroanalitik ölçümlerin çoğu sulu ortamda yapılmaktadır. Bu nedenle su en önemli elektrokimyasal çözücülerden biridir. Çok yüksek saflıkta elde edilebilmesi, ucuzluğu ve başka çözücülere kıyasla çok fazla sayıda ve türde maddeyi çözebilmesi suyun en büyük avantajlarıdır. Dezavantajı ise özellikle büyük moleküllü organik bileşikler yeterince çözememesi ve protik bir çözücü olmasıdır. Birinci dezavantaj, diferansiyel puls voltametrisi gibi daha duyarlı teknikler kullanıldığında kısmen de olsa giderilmektedir. Protik çözücü olması, yani hidrojen iyonları bulundurması nedeniyle protonun yer aldığı elektrokimyasal reaksiyonların çalışılması durumunda elektrolitin tamponlanması gerekmektedir.

Bazen su yerine karışık çözücüler de kullanılır. Karışık çözücüler kullanılarak çözücünün çözücülüğü artırılabilir. Su ile karıştırmak üzere seçilen ikincil çözücüler (genellikle dioksan:su karışımı) büyük ölçüde sulu çözelti özelliğine sahiptir. Karışık çözücülerle çalışılırken birkaç hususa dikkat etmek gerekir. Bunlardan birincisi referans



elektrottur. En iyi seçim sulu doymun kalomel elektrottur. Bu elektrodun karışık çözücülerde kullanılması dikkate değer büyüklükte bir sıvı temas potansiyelinin ortaya çıkmasına sebep olmakla birlikte susuz referans elektrotlar kullanımına tercih edilir. İkinci husus, bir protik çözücü olarak suyun kullanılması nedeniyle çözelti pH'sının kontrol edilmesinin gerektiği durumlarda ortaya çıkar. Ancak, böyle bir ortamdaki pH skalası tamamen sulu ortamdaki pH skalasından farklı olacağından sulu ve karışık çözücülerde ölçülen pH değerlerinin karşılaştırılmaması gerekir.

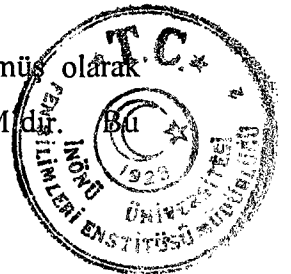
Susuz protik çözücüler olarak ise alkoller ile inorganik ve organik asitler kullanılır. Bunlar çözücülük açısından sulu veya karışık çözücülere göre bir avantaj getirmedikleri halde kullanılmalarının nedeni, bu çözücülerdeki reaksiyon mekanizmalarının sudakinden çok farklı ve istenilen tarzda olmasıdır.

Susuz çözücülerin çoğu aprotiktir. Erimiş tuzlar ve asetonitril bu gruba girer. Susuz çözücülerin seçimindeki neden bazı elektrokimyasal türlerin ancak bu tür çözücülerde çözünebilmesidir. Ancak, bunların saflaştırılması, suyun saflaştırılması işlemlerine kıyasla çok daha zordur. Öte yandan atmosferdeki su ve oksijenle reaksiyon vermeleri veya otodegradasyon gibi olumsuzlukları söz konusudur.

Ortamın iletkenliğini ve elektroaktif maddenin elektrot yüzeyine yalnızca difüzyonla taşınmasını sağlamak için destek elektrolit kullanılır. Destek elektrolit bu göreve ek olarak bazı uygulamalarda ortamın pH'sını ayarlayan bir tampon ya da ortamda bazı iyonları kompleksleştiren bir ligant görevini de görebilir. Bazı ortamlarda ise anodik potansiyel sınırının hangi değerden başlayacağını belirlemede etkin rol üstlenir. Şöyle ki; destek elektrolitin yükseltgenme potansiyeli anodik sınır potansiyeli olarak alınır.

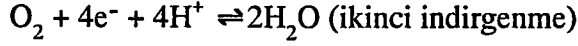
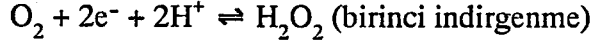
Negatif potansiyel sınırını ise çözücünün ya da destek elektrolit katyonunun indirgenme akımı belirler. Hg elektrotta asidik ortamda -1.80 V'da , bazik ortamda -2.30 V'da suyun indirgenerek H₂ gazı oluşturması sonucu şiddetli bir akım geçer. Bazı organik çözücüler suya göre daha güç indirgenir ya da daha güç yükseltgenirler. Bazı çözücülerde ise hem indirgenme sınırı, hem de yükseltgenme sınırı suya göre daha yüksek potansiyel değerlerinde ortaya çıkar. Böylece susuz çözücülerin kullanılması ile ve uygun bir elektrot malzemesi ve destek elektrolit seçilerek çalışabilen voltametrik potansiyel sınırları hem anodik hem de katodik yönde daha büyük potansiyel değerlerine kaydırılabilir.

Ayrıca normal şartlarda havayla dengede bulunan bir çözeltideki çözünmüş olarak bulunan elektroaktif oksijen molekülü konsantrasyonu 2×10^{-4} M'dir.

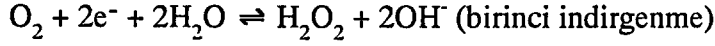


konsantrasyondaki oksijen oldukça belirgin bir pik verir. Bu pik hem asidik, hem de bazik ortamda aşağıdaki tepkimeleri meydana getirir:

Asidik çözeltisinde:



Nötral veya bazik çözeltide:

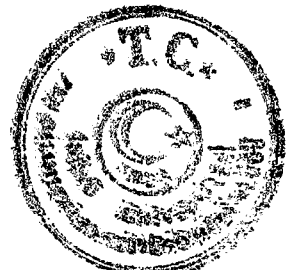


Bu reaksiyonların ortamda gerçekleşmesinin istenmediği durumlarda elektroliz ortamından inert bir gaz, genellikle N_2 , uzun bir süre geçirilir.

2.1.3 Hücreler

Genel voltametrik ölçümler için kullanılan elektrokimyasal hücreler, 5-50 mL çözelti ile çalışılabilecek şekilde yapılmıştır. Teflondan yapılmış kapağa elektrotlar takılır. Bir ince boru yardımıyla çözümden N_2 gazı geçirilir. Hücre yüzeyde adsorpsiyon yapmayan camdan imal edilmiştir. Sıcaklık kontrolünün gerektirdiği ölçümlerde hücrenin dış kısmında suyun dolaşmasına izin veren özel hücreler kullanılmaktadır.

Elektrokimyasal hücreler iki elektrotlu ve üç elektrotlu olmak üzere sınıflandırılabilir. İki elektrotlu hücrelerde bir çalışma elektrodu ile karşılaştırma elektrodu bulunur. Referans elektrot uygun yapılmışsa potansiyeli, çözümden akım geçişiyle değişmez. Ancak bazı durumlarda çalışma elektrodunun potansiyeli özellikle çözelti direncinden dolayı değişmektedir. Bu nedenle direnci düşük çözeltinin kullanılmaması veya iki elektrodun birbirine çok yakın yerleştirilmesi gereklidir. Bu problemlerin ortadan kaldırılması için üç elektrotlu hücreler geliştirilmiştir. Üç elektrotlu sistemde çalışma elektrodu, referans elektrot ve yardımcı elektrot bulunur. Üç elektrotlu hücrelerde çalışma elektrodu ve referans elektrodun yerleşmeleri oldukça esneklerdir. Ek olarak diğer bir avantajı, akım referans elektrot üzerinden geçmez. Ek bir devreyle potansiyel çalışma elektrodu ile referans elektrot arasında kontrol edilir, fakat çalışma elektrodu ile yardımcı elektrot arasındaki hücre akımı ölçülür.



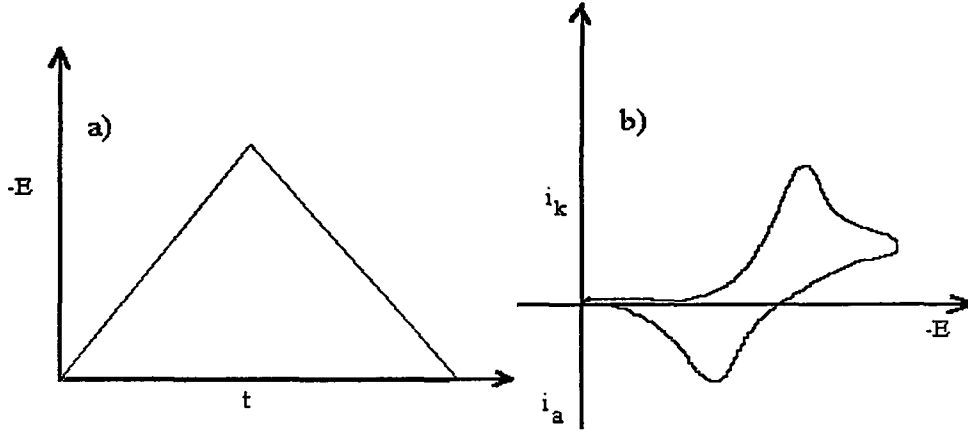
Elektrokimyasal hücredeki katot ile anot arasındaki potansiyel farkı elektriksel bir alan oluşturur. İyonlar bu alanın etkisiyle ters yüklü elektrotlara doğru hareket etme eğilimi içine girerler ve böylece migrasyon veya elektriksel göç adı verilen bir olayla madde aktarımı olur. İyonların elektriksel alandaki hareket hızları, iyonun yüküne, büyüklüğüne ve çalışılan ortamdaki yönlenme biçimine bağlıdır.

Bir elektrokimyasal hücrenin çalışması sırasında maddenin elektrot yüzeyine aktarımı üç yolla olur. Bu madde aktarımı yolları, elektriksel göç (migrasyon), diffüzyon ve karıştırılma (konveksiyon) olarak adlandırılır. Deneysel koşullara bağlı olarak bu olaylardan birisi veya birkaçı kütle aktarımına katkıda bulunabilir. Hücrede elektrotta tüketilen elektroaktif maddenin ara yüzeyde azalan derişimini arttırmak üzere, çözeltiden madde aktarımı olayı diffüzyon adını alır. Diffüzyonla kütle aktarımının hızı, ara yüzeyle çözeltinin iç kesimleri arasındaki derişim farkına ve elektroaktif madde ile çözücünün türlerine bağlıdır. Her maddeye özgü diffüzyon hızını belirten bir diffüzyon katsayısı, D , vardır. Çözeltinin karıştırıldığı durumlarda elektrot ara yüzeyine ayrıca karıştırılma veya konveksiyon yolu ile de madde aktarılır.

2.1.4. Dönüşümlü Voltametri (CV)

Dönüşümlü voltametri, karıştırılmayan bir ortamda elektrot potansiyelini doğrusal olarak değiştirerek akım-potansiyel ilişkisini inceleyen ve elektrot tepkimelerinin aydınlatılmasında başta gelen yöntemlerden biridir. Potansiyel önce belli bir değere kadar artırılır. Genellikle aynı hızda başlangıç potansiyel noktasına getirilir. Bir çevrim genelde bir veya birkaç saniye sürer. Dönüşümlü voltametride ileri ve geri yönde potansiyel tarama hızları aynı tutulabildiği gibi, istendiğinde farklı tarama hızları da kullanılabilir. Tarama bir kez yapılabildiği gibi, dönüşüm birçok kez de tekrarlanabilir. Şekil 2.3'de bu yöntem ile uygulanan gerilim programı ve elde edilen akım-gerilim eğrisine birer örnek görülmektedir.





Şekil 2.3: a) Dönüşümlü voltametriye elektroda uygulanan gerilim programı
b) Elde edilen akım-gerilim eğrisi

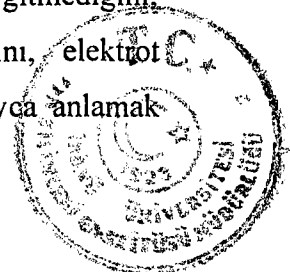
Dönüşümlü voltametriye ileri yöndeki potansiyel taraması sırasında pik gözlenmesine karşın gerilim taraması ters yöne çevrildiğinde de bazen pik gözlenir. İleri yöndeki gerilim taraması sırasında bir elektroindirgenme olmuşsa, geri yöndeki pik indirgenme sırasında oluşan ürünün elektrotta yeniden yükseltgenmesinden ötürü oluşur. Geri yöndeki pik potansiyeli $E_{1/2}$ değerine,

$$E_p = E_{1/2} + \frac{0.0285}{n} \quad (2.3)$$

eşitliği ile bağlıdır.

Tersinir bir elektrot tepkimesi için anodik pik potansiyeli, E_{pa} , ile katodik pik potansiyeli, E_{pk} , arasında $(0.059/n)$ V'luk bir gerilim farkı olmalıdır ve bu iki pik geriliminin orta noktası, incelenen redoks çiftinin formal gerilimine (E^0) eşittir. İleri yöndeki tarama sırasında oluşan ürün kararlı ise katodik pik akımı, i_{pk} , anodik pik akımına, i_{pa} , eşittir. Ürünün kararlı olmadığı durumlarda katodik pik anodik pikden daha büyük olur ve ürünün çok hızlı bir biçimde tüketildiği durumlarda ise ters yönde tarama esnasında pik oluşumu gözlenmez.

Dönüşümlü voltamogramların ayrıntılı incelenmesiyle, bir sistemin hangi gerilimlerde ve kaç adımda indirgenip yükseltgendiğini, elektrokimyasal açıdan tersinir olup olmadığını, elektrot tepkimesinin bir çözelti tepkimesi ile elele gidip gitmediğini, indirgenme ya da yükseltgenme ürünlerinin kararlı olup olmadığını, elektrot tepkimesinde rol alan maddelerin yüzeye tutunup tutunmadıklarını kolayca anlamak



mümkündür.

Elektrot tepkimesinin tersinirliği azaldıkça katodik ve anodik pikler birbirinden daha uzak gerilimlerde ve daha yayvan olarak gözlenir. Bir başka deyişle ΔE ($=E_{pk} - E_{pa}$) değerleri elektrot tepkimesinin hız sabitinin bir ölçüsüdür. Tam tersinmez bir elektrot tepkimesinde ise geri pik gözlenmez. Tam tersinmez elektrot tepkimelerinde de ileri yöndeki pik akımı tarama hızının karekökü ile orantılıdır ve pik potansiyel tarama hızı artınca negatif gerilimlere kayar. Yarı tersinir elektrot tepkimelerinde ise, pik akımı belli bir tarama hızına kadar tersinir sistemlerdeki gibi tarama hızının kareköküne göre artar. Ancak, belli bir tarama hızından sonra tarama hızının karekökü ile orantılı olan artış tersinmez sistemlerdeki artış gibi olur ara değerlerdeki tarama hızları uygulandığında pik alanındaki artış için karekök ilişkisi geçerli olmaz.

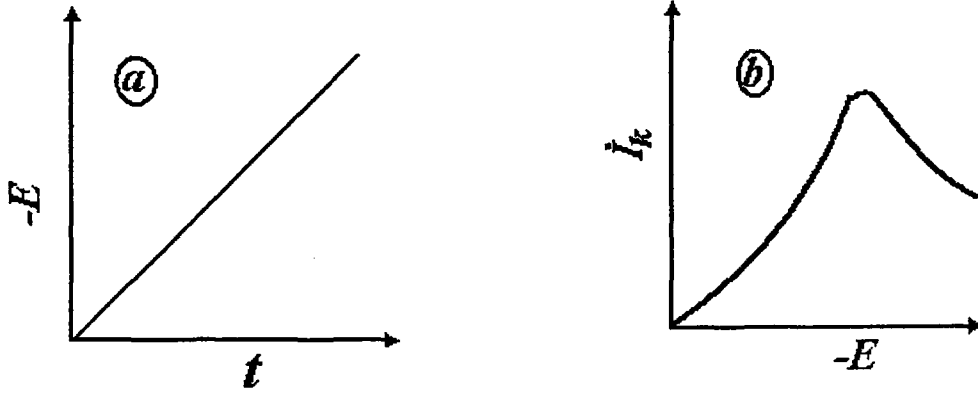
Dönüşümlü voltametriden kantitatif amaçlar için yararlanılmaz. Organik ve metal-organik sistemlerde indirgenme ve yükseltgenme tepkimelerinin hız ve mekanizmalarının aydınlatılması için bu yöntem kullanılmaktadır. Dönüşümlü voltametride genel olarak Pt elektrot kullanılmaktadır.

Dönüşümlü voltametri elektrokimyasal tepkimeler hakkında kalitatif bilgi edinmek için oldukça fazla kullanılan bir tekniktir. Pek çok biyolojik öneme sahip molekülün redoks mekanizmaları ve elektron transfer kinetiğinin aydınlatılmasında, ilaç ve biyomoleküllerin farmakolojik aktifliğinin veya in-vivo redoks prosesini etkileme şiddetinin anlaşılmasında oldukça etkin bir şekilde kullanılmaktadır.

2.1.5. Doğrusal Taramalı Voltametri (LSV)

Elektroaktif bir madde içeren karıştırılmayan çözeltide bir mikro elektrot ile referans elektrot arasına doğrusal olarak artan bir potansiyel programı uygulanır ve bu sırada geçen akım ölçülürse, bu yöntem *taramalı voltametri* denir. Doğrusal taramalı voltametri tekniğinde potansiyel tarama hızı 0.01-1000 V/s arasında değiştirilebilen önemli bir deneysel değişkendir. Şekil 1.4'de elektroda uygulanan potansiyel programı ve elde edilen voltamogram görülmektedir. Anlaşıldığı gibi akım belli bir potansiyel değerine kadar artmakta ve bir maksimumdan geçtikten sonra durgun çözeltide maddenin elektrot yüzeyine difüzyonla aktarımının yeterli hızda olmaması nedeniyle azalmaktadır.





Şekil 2.4: Taramalı voltametria) elektroda uygulanan gerilim programı
b) elde edilen voltamogram

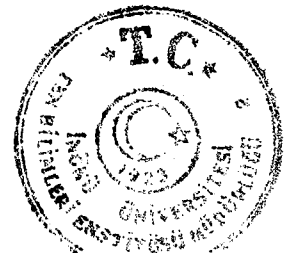
Akımın bu noktadan sonra azalması, potansiyel taraması durdurulsa bile aynı şekilde olmaktadır. Taramalı voltametride elde edilen pikin maksimum akım değeri, \dot{I}_p ,
 Randles-Sevcik eşitliği ile verilir. Tersinir bir elektrokimyasal tepkime için bu eşitlik,

$$\dot{I}_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad (2.4)$$

ile verilmektedir. Burada \dot{I}_p , amper; C, mol/cm³; A, cm²; D, cm²/s ve potansiyel tarama hızı, v, V/s birimleri ile ifade edilir. Sabit bir tarama hızı uygulandığında \dot{I}_p değeri maddenin derişimi ile doğru orantılıdır ve bundan yararlanarak kantitatif analiz yapılabilir. Tarama hızının artırılması ile faradayik akım, tarama hızının karekökü ile artarken, yükleme akımı tarama hızı ile doğru orantılı olarak artar. Bu nedenle bu yöntemde tarama hızının artırılması ile daha yüksek bir duyarlılığın elde edilebilmesi söz konusu değildir. Çözeltinin karıştırıldığı zamanki voltamogramdan elde edilen $E_{1/2}$ değeri ile taramalı voltametride elde edilen E_p değerleri arasında, tersinir bir sistem için,

$$E_p - E_{1/2} = -\frac{0.028}{n} \quad (2.5)$$

ilişkisi vardır. Tersinir bir sistem için pik akımı değerinin yarısına ulaşıldığı potansiyel olan $E_{p/2}$ ile E_p arasında ise,



$$E_p - E_{p/2} = \frac{0.0565}{n} \quad (2.6)$$

ilişkisi vardır. Tersinir bir elektrot tepkimesinde E_p değeri tarama hızından etkilenmez. Ancak çözeltinin direncinin önemli olduğu durumlarda tarama hızının artırılması ile E_p daha negatif değere kayar.

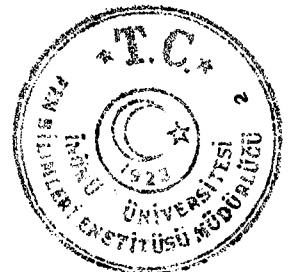
2.1.6. Puls Teknikleri

Puls voltametri tekniği, destek elektrolit yükleme akımını ortadan kaldırmak için geliştirilmiş ve bundan dolayı voltametrik ölçümlerin tayin sınırı daha da düşmüştür. Faradayik/yükleme akım oranını artırmak için basamaklı, normal puls ve kare dalga gibi birkaç dalga şekli kullanılmıştır. Potansiyel pulsunun uygulanması yaklaşık 50 ms kadar sürer. Potansiyel adımından sonra yükleme akımı çok hızlı bir şekilde ihmal edilebilecek kadar küçük bir değere ulaşır. Ancak bu esnada faradayik akım daha yavaş bir şekilde düşer. Böylece pulsun son birkaç milisaniyesindeki örnekleme akımı hemen hemen neredeyse tamamen faradayik akımdır denilebilir.

Normal puls ve diferansiyel puls voltametrisinin her ikisiyle de cıva damla elektrot kullanıldığında her bir cıva damlası için bir potansiyel pulsu uygulanır. Diğer yandan bu her iki teknik de diğer katı elektrotlara uygulanabilir. Damlama zamanı, mekanik bir vurucu (knocker) ile, kontrol edilerek cıva damlasının maksimum büyütülmesiyle puls eşzamanlı (senkronize) kılınır. Damla ömrünün sonuna yakın bir zamanda yükleme akımının iştiraki minimumdur. Bu esnada faradayik akım ulaşabileceği maksimum değerdedir.

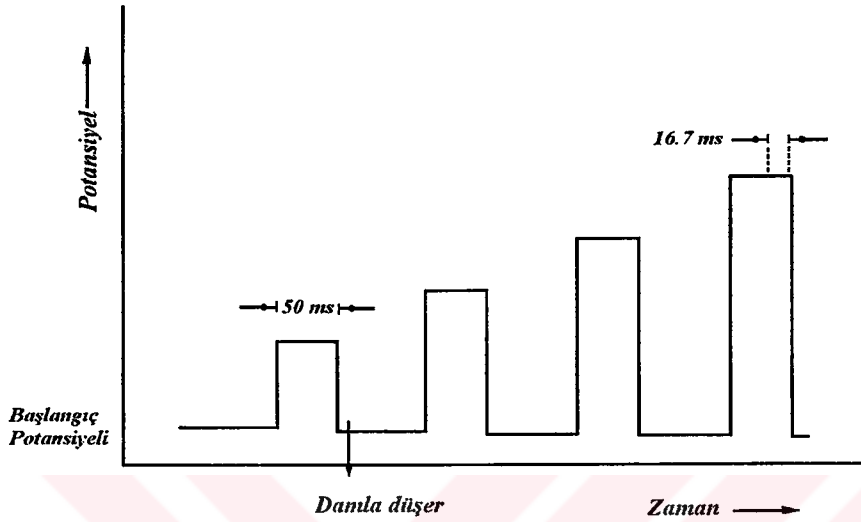
Puls teknikleri bir sabit veya değişen DC (doğru akım) sinyali üzerine bir kare dalganın binleştirilmesi ile oluşan bir uyarıcı sinyalin uygulandığı tekniklerdir. Puls polarografisi Barker tarafından 1960'larda geliştirilmiş olup, enstrümantasyonun ticari hale gelmesi 1970'lerde sözkonusu olmuştur.

Voltametrik puls tekniklerinin avantajı akımın örneklendiği noktalarda kapasitif akımın minimum olmasıdır. Bu nedenle sinyal/gürültü oran iyileştirilmiş olup, 10^{-7} - 10^{-8} M derişimlerin tayinine imkan vermektedir.



Normal Puls Voltametri (NPV)

Normal puls voltametri, her bir damla ömrünün sonuna yakın, önceden belirlenmiş, bir zamanda ardışık damlalarda artan bir seri puls genliğinden meydana gelir (Şekil 2.5).



Şekil 2.5: Normal puls voltametri için uyarı sinyali

Elektrot, pulslar arasında sabit bir potansiyelde kalır, bu potansiyelde analit reaksiyona girmez. Akım ölçülür, yaklaşık 40 ms sonra puls uygulanır, bu esnada yükleme akımı sıfıra yaklaşır. Bunların yanında sürekli kısa pulslar nedeniyle analit taneciklerinin akışı daha fazla olur, bunun sonucunda faradayik akım artar.

Diferansiyel puls voltametri (DPV)

Diferansiyel puls teknikleri birçok elektroaktif türün iz miktarlarının tayininde geniş olarak kullanılmaktadır.

En yaygın olarak kullanılan puls tekniği diferansiyel puls polarografisi veya voltametri olup, yavaşça yükselen bir DC sinyali üzerine yükseklikleri sabit voltaj pulslarının biniştirilmesi ile oluşan uyarıcı sinyal kullanılmaktadır. Akım, pulstan hemen önce ve pulsun sonuna doğru iki kere ölçülerek bunların farkı çıktı olarak kaydedilmektedir. Her bir analite ait yarı dalga potansiyeli ;

$$E_p = E_{1/2} - \Delta E/2$$



eşitliğinden hesaplanabilir.

Burada; ΔE , puls genliğidir. Puls genliğinin ve potansiyelin iyi seçilmesiyle duyarlılık ve rezolüsyon artırılabilir. Bir çok durumlarda 50 mV'luk bir potansiyel farkı ile pikler birbirinden ayırt edilebilir. Tersinmez redoks sistemlerinde daha düşük ve daha yayvan akımlar (duyarlılık ve rezolüsyon daha zayıf) elde edilmektedir. Diferansiyel puls tekniğinde ölçülen akım (2.8) eşitliğiyle verilir.

$$\Delta I = z^2 F^2 A D^{1/2} c \Delta E P / RT c^{1/2} t^{1/2} (1-P)^2 \quad (2.8)$$

Burada:

$$P = zF \exp(E - E_{1/2}) / RT \quad (2.9)$$

ΔI 'nin maksimum değeri $P=1$ iken E olup, puls uygulaması ile akım ölçümü arasında geçen süre, katodik tersinir bir reaksiyon için:

$$E_p = E_{1/2} + \Delta E / 2 \quad (2.10)$$

dir. Burada; ΔE , puls genliği adımı alır.

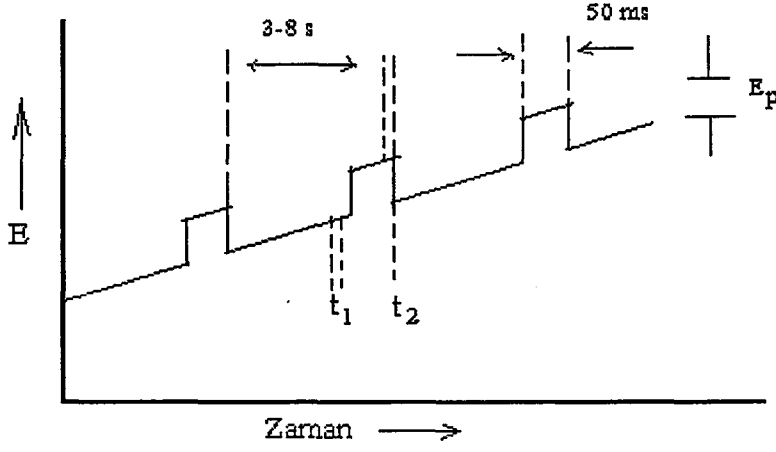
Reaksiyon tersinir değilse ilişki çok daha karmaşık olup [28] pik akımı:

$$\Delta I_p = z^2 F^2 A D^{1/2} c \Delta E / 4 RT \pi^{1/2} t^{1/2} \quad (2.11)$$

ile verilir. Bu ilişki ve pik genişlikleri hakkındaki diğer ilişkiler [29] yarı dalga potansiyelleri arasındaki farkın 100 mV veya daha az olduğunda 1 elektron transferli tersinir iki olayı herhangi bir diferansiyel puls tekniği ile ayırmanın mümkün olmadığını göstermektedir. Zira böyle bir olay için pik yarı yüksekliğindeki genişliğin minimum değeri 90 mV'dan fazladır. Ancak, z 'nin artması ile pikler daha yüksek ve daha dar olurlar. Gerek artık akımın, gerek difüzyon sınır akımının ölçüldüğü potansiyellerde, pulstan önce ve pulsun sonunda ölçülen akımlar arasındaki fark çok azdır ve bu nedenle diferansiyel puls voltametri ve polarografi tekniklerinde, bu potansiyellerde fazla bir akım ölçülmez. Bu tür bir akım ölçümünde en büyük fark voltametrik ve polarografik dalganın $E_{1/2}$ değerinde ortaya çıktığından bu potansiyelde ΔI maksimum değere ulaşır.

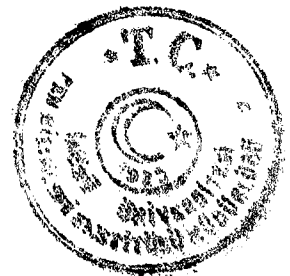


Diferansiyel puls tekniğinin avantajı, akımın örneklediği noktalarda kapasitif akımın minimum olmasıdır. Bu nedenle sinyal/gürültü oranı iyileştirilmiş olup, 10^{-7} - 10^{-8} M derişimlerin tayinine imkan vermektedir. Şekil 2.6'da diferansiyel puls voltametrisi için sinyal yanıtları verilmiştir.



Şekil 2.6: Diferansiyel puls voltametrisi için sinyal grafikleri

Diferansiyel puls voltametrisi ile yapılan çalışmalara birkaç örnek Tablo 2.1'de verilmiştir.

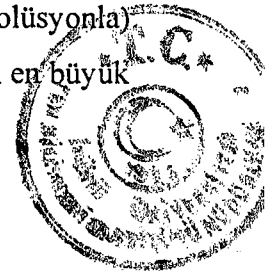


Tablo 2.1: Diferansiyel puls voltametrik analizlerin tipik uygulamaları

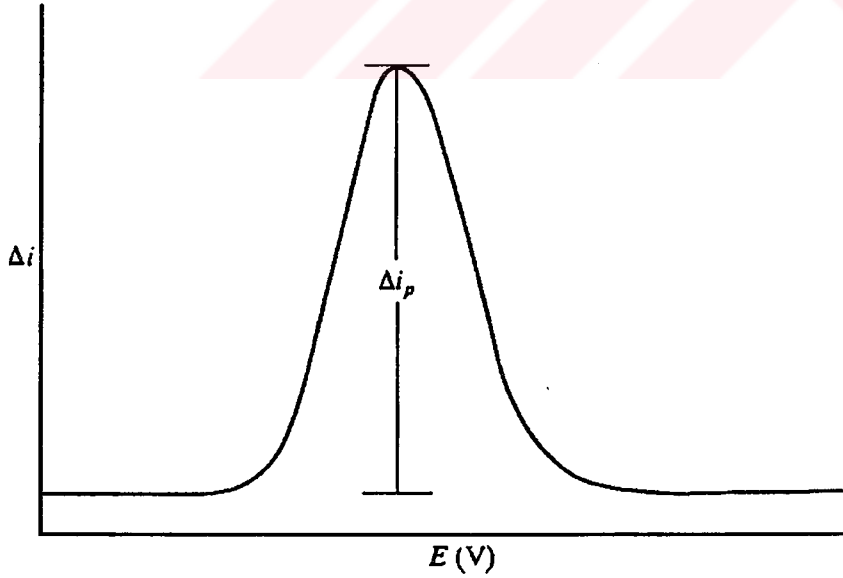
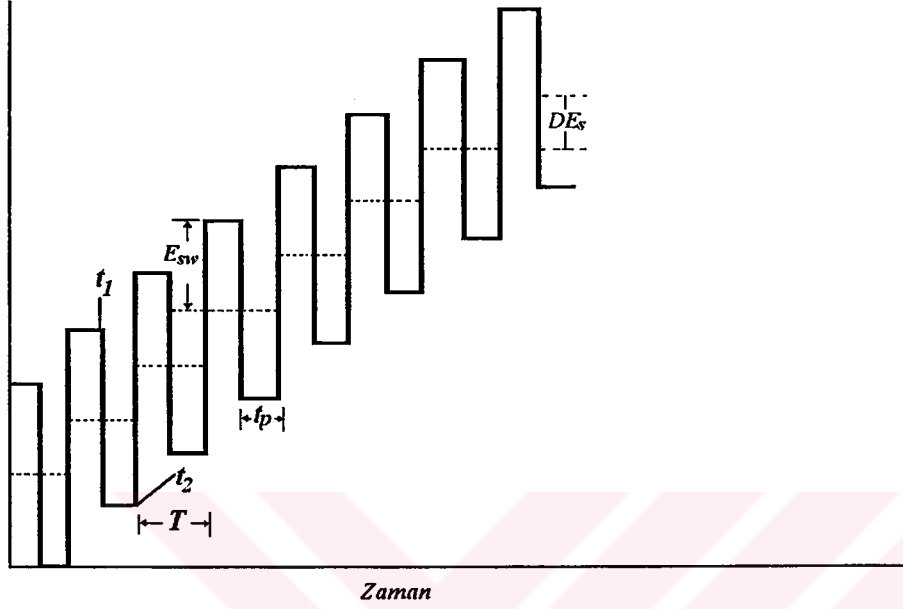
| Metal | Örnek | Elektrot | Kaynak |
|----------------|--|--------------|----------|
| Cd | Hayvan kası, idrar, meyve yaprağı, | HMDE | 30 |
| Se | idrar, hayvan kası | HMDE | 30 |
| Pb | Meyve yaprağı, hayvan kası | HMDE | 30 |
| Cu | Hayvan kası, idrar, meyve yaprağı, hayvan karaciğeri | HMDE | 30 |
| Zn | Hayvan kası, idrar, hayvan karaciğeri | HMDE | 30 |
| Ni | idrar, meyve yaprağı, hayvan karaciğeri | HMDE | 30 |
| Co | Meyve yaprağı, hayvan karaciğeri, | HMDE | 30,31,32 |
| Cr | Su | HMDE | 33,34 |
| Cr(VI) | dializ suyu | HMDE | 34 |
| Parasetamol | Plazma | karbon pasta | 35 |
| Acetaminophen | Plazma | karbon pasta | 35 |
| Chlorpromazine | İdrar | karbon pasta | 36 |
| Dontrolone | Plazma, idrar | HMDE | 37 |

Kare dalga voltametrisi (SWV)

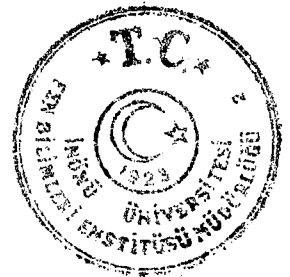
Kare dalga voltametrisi geniş genlikli bir diferansiyel tekniktir. Basamakların üst üste biniştirildiği simetrik bir kare dalganın birleştirilmesiyle oluşan bir dalga şeklidir (Şekil 2.7). Her bir kare dalga dönüşümü için bir ileri yöndeki pulsun sonunda ve bir de ters yöndeki pulsun sonunda olmak üzere akım iki kez örneklenir. Voltamogram mükemmel bir duyarlık ve etkin bir ayırmayla (rezolüsyonla) sonuçlanmıştır. Tayin sınırı yaklaşık 1×10^{-8} M'dir. Kare dalga voltametrisinin en büyük



avantajı hızıdır. Sonuç olarak analiz süresi çok belirgin bir şekilde azalır ve tüm polarogram birkaç saniye içinde kaydedilir. DPV ile karşılaştırılırsa; DPV’de analiz süresi yaklaşık üç dakikadır. Hızlı tarama sayesinde tek bir cıva damlası üzerinde tüm voltamogram kaydedilir. Tekniğin hızı, pek çok klinik uygulamalarında istenildiği gibi analizlenen örnek sayısının artmasına izin verir.

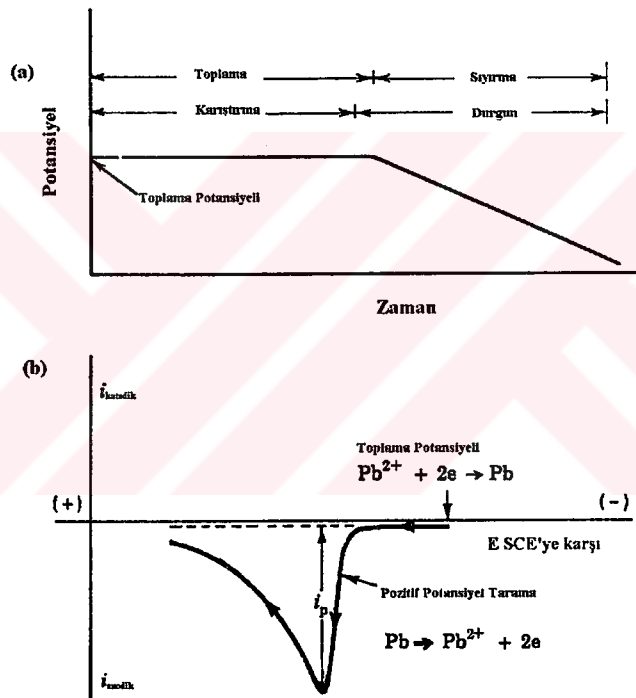


Şekil 2.7: Kare dalga uyarı sinyali ve polarogramı



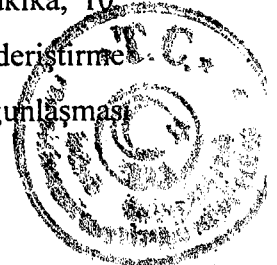
2.1.7. Sıyırma Voltametri

Çevre ve klinik örneklerde iz düzeyde elementlerin tayini için yöntem geliştirilmesi gerekliliği sürekli artmaktadır. Sıyırma voltametri bu amaçla geliştirilmiş yöntemlerden biridir. Yöntemin kullanımı son yıllarda hızlı bir artış göstermiştir. Sıyırma voltametri tüm elektroanalitik teknikler içinde tayin sınırı en iyi olan tekniktir. Duyarlığı, çoklu analiz ve seçiciliği, ucuzluğu ve ölçüm basamağının kolaylığı nedeniyle dikkatleri üzerine çekmektedir. Analiz iki adımdan oluşur: birinci adımda analit potansiyel kontrollü elektroliz ile elektrot üzerinde toplanır, ikinci adımda ise analit elektrot yüzeyinden uygun bir potansiyel taraması ile uzaklaştırılır, yani "sıyırılır". Sıyırma analizinin uyarma sinyali ve tipik bir voltamogram örneği Şekil 2.8'de görülmektedir.



Şekil 2.8: Doğrusal taramalı sıyırma voltametrisinde
a) Uyarı sinyali b) Pb²⁺ için sıyırma voltamogramı

Elde edilen piklerin yüksekliği metal iyonlarının çözeltideki derişimine, ön derişirme potansiyeline ve süresine, çözeltinin karıştırılma hızına ve sıyırma sırasında uygulanan tarama hızına bağlıdır. 10⁻⁵ M'lık bir derişim için yaklaşık 5 dakika, 10⁻⁸ M'lık bir derişim için yaklaşık 30 dakikalık ön elektroliz süresi uygundur. Ön derişirme işlemi bittikten sonra potansiyel taraması uygulanmadan önce çözeltinin durgunlaşması

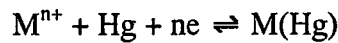


için yaklaşık 30 saniye beklenmelidir. Sıyırma analizinin duyarlılığı, doğrusal potansiyel taraması yerine diferansiyel puls yöntemi uygulanarak daha da artırılabilir. Bu tür bir analizde, 10^{-9} M'lık bir çözelti derişimi için 5 dakikalık ön elektroliz süresi yeterli olur. Kısa önderiştirme süresiyle 10^{-10} - 10^{-11} M gibi tayin sınırı elde edilmektedir. Bu teknik ile çevre ve biyolojik örneklerde çeşitli metal iyonları ve organik bileşiklerin analizi mümkün olmaktadır.

Diğer iz metal analizi için kullanılan spektroskopik tekniklerle kıyaslandığında sıyırma voltametri si enstürmentasyon kolaylığı, eş zamanlı çoklu element analizi yeteneğine sahip ve maliyetinin ucuz olması gibi avantajlara sahiptir.

Anodik sıyırma voltametri si (ASV)

Sıyırma voltametri sinde eğer potansiyel taraması daha negatif potansiyellerden daha pozitif potansiyellere doğru yapılıyorsa anodik sıyırma voltametri sinden söz edilir. Anodik sıyırma voltametri si ağır metallerin tayini için ilk olarak kullanılan sıyırma tekniğidir. Önderiştirme basamağı metalin cıva üzerinde elementel hale indirgenerek toplanması basamağını içerir. Anodik sıyırma analizi daha çok cıvada çözünebilen ağır metallerin tayinine uygulanır. Elektrot önce negatif bir potansiyelde tutularak, metal iyonlarının cıva ile amalgam oluşturmak üzere indirgenmesini sağlar.



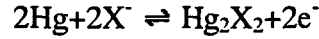
Bu şekilde toplanan metaller daha sonra bir anodik tarama ile elektrottan uzaklaştırılırken tipik yükseltgenme pikleri içeren bir voltamogram elde edilir. Bu şekilde cıva ile tayin edilen metaller Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ga^{3+} , Ge^{4+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , In^{2+} , Zn^{2+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} , Sn^{2+} ve Tl^{+} 'dir [38]. Hg^{2+} , Au^{3+} , Ag^{+} ve Pt^{4+} gibi diğer metal iyonları, wax ile doyurulmuş grafit ve camsı karbon elektrot gibi katı elektrotlar kullanılarak ASV ile tayin edilebilmektedir [39].

ASV'de önderiştirme basamağı etkin fakat sınırlıdır. Yalnızca amalgam oluşturan elementler etkin olarak toplanabilir. Amalgam oluşturmayan veya çok yüksek negatif potansiyellerde metalik hale indirgenen elementler ASV ile tayin edilemezler.



Katodik Sıyırma Voltametri (CSV)

Cıva içerisinde çözünmeyen, daha çok anyonik maddelerin analizine uygulanan bir voltametrik tekniktir. Cıva burada inert bir elektrot değil, aktif bir elektrottur. Cıva elektrot kendisiyle az çözünen tuz oluşturan anyonların analizinde de kullanılabilir. Toplama potansiyeli yeterince anodiktir ve bu potansiyelde X⁻ anyonu



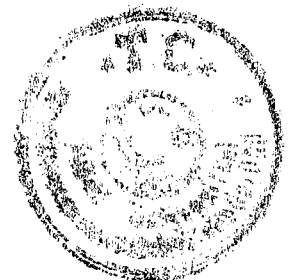
tepkimesi gereğince elektrot yüzeyinde tuz formunda toplanarak katodik bir sıyırma aracılığı ile elementel cıva oluşurken, anyon çözeltiye geçerek analizlenir.

Adsorptif Sıyırma Voltametri (AdSV)

Adsorptif toplamanın iki üstünlüğü vardır. Birincisi metalin herhangi bir değeri toplanabilir. ikincisi ise analitin elektrot yüzeyinde monomoleküler olarak toplanabilmesidir. Bu nedenle indirgeme akımı etkin türlerin diffüzyonundan bağımsızdır. Çok hızlı tarama teknikleri uygulanabilmektedir. Metal veya kompleksteki ligandın indirgenmesi veya yükseltgenmesi ile toplanmış materyalin kantitasyonu yapılabilmektedir. Ayrıca toplanmış materyalin indirgenmesi katalitik olarak hızlandırılabilir. Tablo 2.2'de buna ilişkin örnekler verilmiştir. AdSV'nin duyarlılığı yine Tablo 2.2'de de belirtildiği üzere birçok element için oldukça yüksektir.

Sıyırma Voltametrisinde İnce Cıva Film Uygulamaları

Sıyırma voltametrisinde en çok kullanılan ve oldukça büyük öneme sahip olan ince cıva film uygulamalarına birkaç örnek Tablo 2.3'de verilmiştir.



Tablo 2.2: İz metallerin AdSV ile analizi

| Element | Elektrolit | Adsorplanan Bileşik | Elektrot | Tayin Sınırı | Kaynak |
|---------------|---|------------------------------|----------|-----------------------|--------|
| Cu | 0.01 M HEPES pH=7.8 | Cu-katekol | HMDE | 6×10^{-11} | 40 |
| Fe | 0.01 M PİPES, pH=6.9 | Fe-katekol | HMDE | 6×10^{-10} | 41 |
| Co | 0.03 M HEPES pH=7.6 | Co-nioksim | HMDE | 6×10^{-12} | 42 |
| Zn | 0.01 M BES, pH=7.6 | Zn-APDC | HMDE | 3×10^{-11} | 43 |
| Ni | 0.1 M NH ₄ Cl 0.1 M NH ₃ | Ni-DMG | HMDE | 1×10^{-10} | 44 |
| Zr | Asetat tamponu pH=4.6 | Zr-solokrom viyole RS | HMDE | 2.3×10^{-10} | 45 |
| Se | NaOAc/NaOH/HCl pH=4.5 | HgSe | HMDE | 0.01 ppb | 46 |
| La, CE, Pr | | Krezolftalekson ile kelat | HMDE | 2×10^{-10} | 47 |

HEPES

N-2-hidroksietil-piperazin-N'-2-etansülfonik asit

PİPES

Piperazin-NN'-bis-2-etansülfonik asit

BES

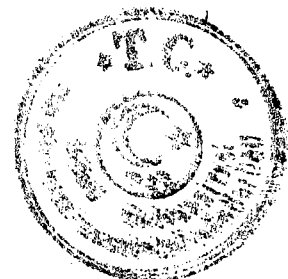
NN'-bis-(2-hidroksietil)-2-amino-etan sülfonik asit

APDC

Amonyum pirolidin ditiyokarbamat

DMG

Dimetilglioksim



Tablo 2.3: Elektrokimyasal sıyırma analizinin cıva film elektrot üzerindeki uygulamaları

| Metal | Örnek | Elektrot | Sıyırma Tekniği | Kaynak |
|--------------------------|-----------------------------------|----------------|-----------------|--------|
| Cu, Bi, Sb | Deniz suyu ve deniz örnekleri | Döner MFE | LPASV | 48 |
| Pb, Cd | Deniz suyu | HMDE, GCMFE | DPASV | 49 |
| Cu, Pb | Toprağın EDTA ekstraktı | GCMFE | DPASV | 50 |
| Pb | Şarap | GCMFE | PSA | 51 |
| Pb, Cd | Kan ve serum | GCMFE | PSA | 52 |
| Pb, Cd, Tl | Dışbudak ağacı külü | GCMFE | PSA | 53 |
| Na, K, Ca, Mg, Ba, Sr | Kan serumu ve sentetik deniz suyu | GCMFE | PSA | 54 |

LPASV Doğrusal puls anodik sıyırma voltametri
DPASV Diferansiyel puls anodik sıyırma voltametri
PSA Potansiyometrik sıyırma analizi

2.2. Elektrot Modifikasyonu

Herhangi bir elektrot materyalinin istenen en temel özelliği yükü transfer edebilme yeteneğidir veya en azından yük transferinde sınırlayıcı olmamasıdır. Yük transferi çeşitli şekillerde ortaya çıkar. Örneğin metallerde yük transferi iletkenlik bantlarındaki elektronların taşınması ile, yarı iletkenlerde iletkenlik bantlarındaki elektronlar veya valens bantlarındaki pozitif boşlukların taşınması ile gerçekleşir. Bazı oksit ve sülfürlerde ise yük transferi kristal örgüdeki iyonların hareketi ile sağlanır.

Elektroanalitik kimyada elektrot/elektrolit ara yüzeyini geçen elektron sayısı ölçülerek pek çok analitik yöntemin geniş bir uygulanma alanına sahip olduğu bilinmektedir. Ancak, elektrotların elektron transfer edebilme yeteneği bazı spesifik olaylar sonucunda azalmakta ve bu tür elektrotların analitik uygulamaları sınırlanmaktadır. Sözü edilen spesifik olaylar elektrot yüzeyinde istenmeyen çökeltme veya adsorpsiyon ile bir aşırı gerilimin uygulanmasını gerektiren yavaş reaksiyon olaylarıdır. Bu olaylar elektrot yüzeyinin hazırlanması ile kısmen kontrol edilebilirse de 1970 ortalarına kadar yaygın olarak kullanılan elektrot materyalleri C, Au, Pt ve Hg ile sınırlı kalmıştır.



Elektrokimyada modifiye elektrot yaklaşımı elektrokimyacının elektrot yüzeyini kontrol edebilme arzusundan kaynaklanmıştır. Elektrot yüzeyine bilinçli olarak bazı kimyasal ajanların tutturulması ile elektrot yüzeyinin tutturulan ajanın kimyasal özelliklerine sahip olacağı düşünülmüştür. Böylece elektrokimyasal reaksiyonların hızlarının ve seçiciliklerinin kontrolü (elektrokataliz) sağlanmış; olumsuz adsorpsiyon engellenmiş ve kimi durumlarda istenen optik özellikler kazandırılmış olabilecektir.

Elektrokimyacılar tarafından elektrot modifikasyonu ile temelde dört kullanım alanı öngörülmektedir. Bunlar elektrokataliz, ön derişim, membran engeli ve elektro-salmadır. Yukarıda sıralanan kullanımlar şematik olarak Şekil 2.9'da gösterilmektedir.

Kimyasal ajanların elektrot yüzeyine immobilizasyonu için çeşitli şemalar mevcut olup Tablo 2.4'de gösterilmektedir. İmmobilize olan ajanlar genellikle elektroaktiftir. Polimer filmleri halinde elektroaktivite gerekli olmayabilir de. Zira bu tür filmler ön derişim amacıyla veya substratın filmin permselektif özelliklerinden yararlanarak elektroda taşınması amacıyla kullanılabilir.

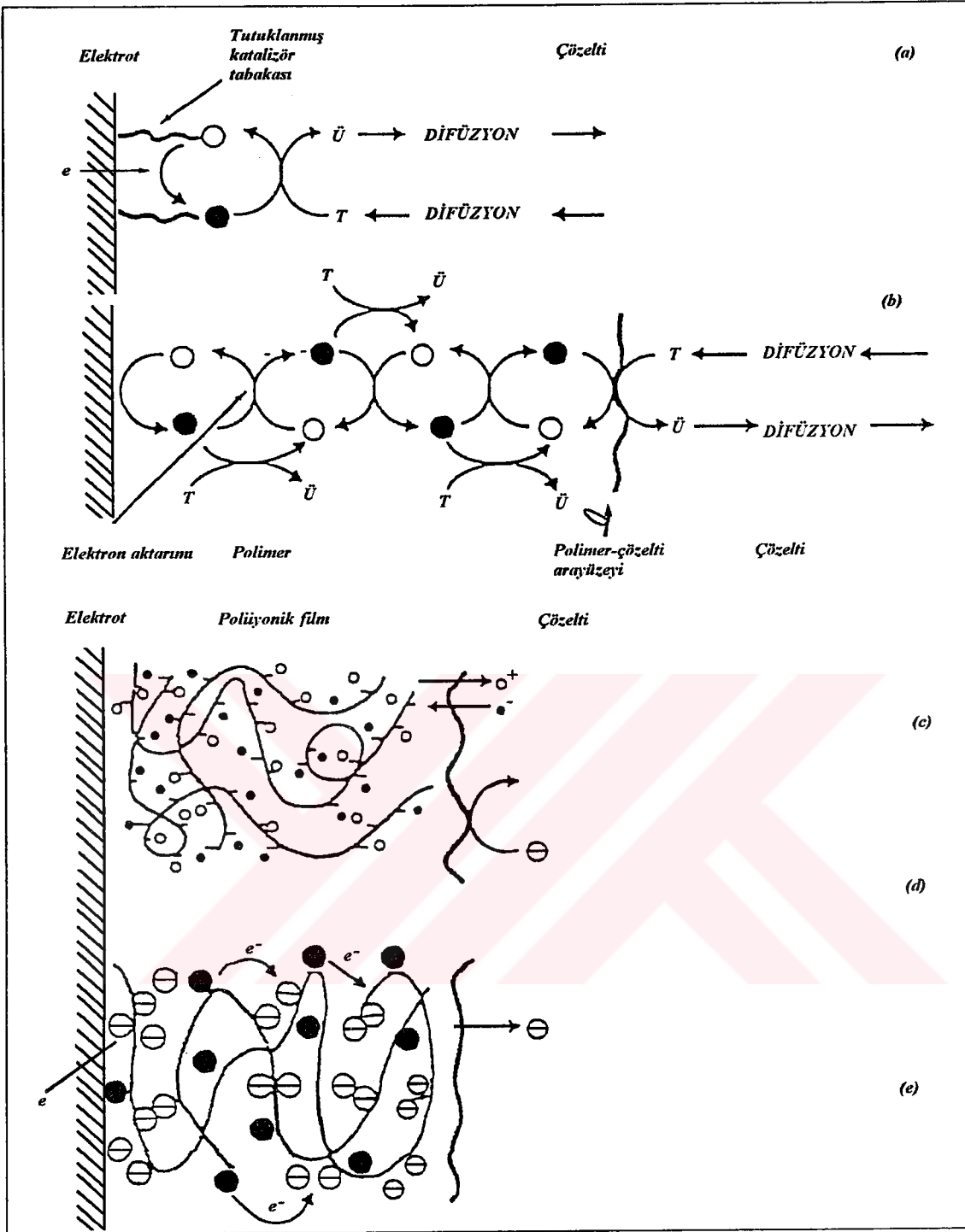
Elektrot modifikasyonundaki ilk çalışmalar, elektroaktif ajanların monomoleküler katman halinde yüzeye adsorpsiyonu araştırmalarını içermiştir. Bu ilk kemisorpsiyon çalışmalarını ajanların belli kovalent bağlarla elektrot yüzeyindeki fonksiyonel gruplara tutturulması izlemiştir. Örneğin C veya Pt yüzeyleri kolaylıkla oksitlenerek yüzeyde zengin hidroksil grupları oluşur [56]. Bu gruplarla da amid bağları oluşabilir [57].

Günümüzde en yaygın olarak kullanılan kimyasal modifikasyon şeması elektroaktif polimer veya çok moleküllü katman filmleridir [58]. Bu tür ajanlar kovalent bağlı mono katmanlara kıyasla, elektrot yüzeylerine çok daha kolaylıkla uygulanır. Bundan başka, bu polimer filmleri 10^5 mono moleküler katmana eşdeğerde elektroaktif merkezler içerebileceklerinden elektrokimyasal özellikleri çok daha kolaylıkla gözlenir.

Elektroaktif veya inaktif polimer filmler ön derişirme ortamı veya membran engeli olarak kullanılabilirdikleri halde, mono katmanlar bu amaç için genellikle güvenilir sonuç vermezler.

Polimer filmler; elektrot yüzeyine polimer çözeltisinin, buharlaştırılmasıyla [59] polimerin elektrokimyasal çökeltmesiyle [60] veya elektroaktif monomerin elektrokimyasal polimerizasyonu ile uygulanır [61]. Bu filmler yüzeye kemisorpsiyon kuvvetleri nedeniyle veya bağlanmış olarak tutulurlar.





Şekil 2.9: Elektrokataliz için kullanılan elektrotların şematik gösterimi

- monomoleküler
- katalizör gruplarında multimoleküler polimer tabakalar
- polianyonik polimer filmler ile elektroaktif katyonların önderiştirilmesi,
- polianyonik filmler kullanarak istenmeyen anyonlar için membran engeli,
- polianyonik elektroaktif polimerler vasıtasıyla çözelti içine zıt iyonların elektrosalmı.



Tablo 2.4: Elektrot modifikasyon şeması

Mono moleküler Tabakalar

Ajanın Kemisorpsiyonu

Platin yüzeyi üzerine [62]

Karbon yüzeyi üzerine [63]

Cıva yüzeyi üzerine [64]

Altın yüzeyine [65]

Elektrot-elektroaktif ajan arasında kovalent bağ oluşumu

Metal oksit yüzeylerde [66]

Karbon yüzeylerde [67]

Yarıiletken yüzeylerde [68]

Elektroaktif kiral maddelerde [69]

Elektrot üzerine polimer film kaplanmış multimoleküler tabakalar

Redoks polimerleri [70-71]

Elektrostatik olarak kurulmuş tuzaklarda iyon değişimi [72-73]

Elektronik iletken polimerler [74]

İyonik iletken polimerler [75]

Taç eter veya kompleksleşme ajanı [76]

Elektroaktif kiral polimerler [77]

Heterojen multimoleküler tabakalar [78]

Karbon pastası ile karıştırılmış modifiye ajanlar [79-80]

Modifiye edilmiş kil [81]

Modifiye edilmiş zeolit [82]

Elektroaktif polimerlerdeki elektroaktif türler [68]

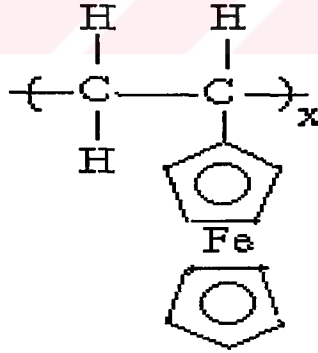
Elektroaktif polimer filmleri kendiliğinden hem iyonik hem de elektronik iletkenlik gösterirler [83]. Bu filmler genelde üç sınıfta ele alınabilir: redoks polimerleri, iletken polimerler veya iyon değiştirme polimerleri [84]. Redoks merkezi içeren polimer filmler, redoks polimerleri olarak tanımlanıp indirgenmiş ve yükseltgenmiş redoks merkezlerinde elektron sıçraması (hopping) ile elektriği iletirler. o-kinon [84], pirolo[2,1-b]kino[3,4-d]piperin [85] ve ferrosen polimerleri bu polimerlerin en belirgin örnekleridir. İletken polimerler veya diğer bir adıyla organik metaller elektriği redoks



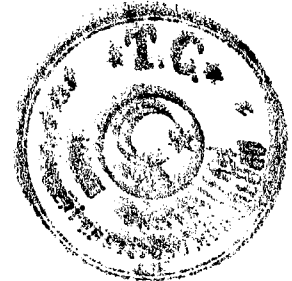
polimerlerinden çok daha etkin olarak delokalize, metal benzeri bantlar vasıtasıyla iletirler. Polipirol bunlardan en çok bilineni olup, elektrokimyasal polimerizasyon ile kolayca elde edilebilir ve ftalosiyanimler [86] ve enzimler [87] gibi elektrokatalizörlerin tutuklanması amacıyla kullanılır.

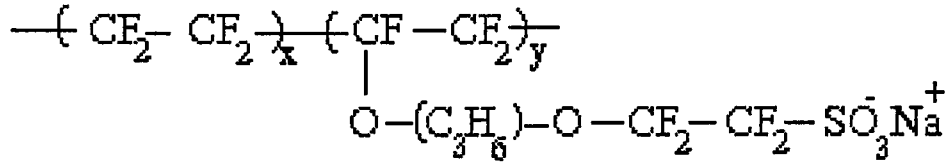
İyon değiştirici polimer, filmlerin yüklerini dengeleyen karşıt iyonların elektroaktif iyonlarla yer değiştirmesiyle elektroaktif yapılabilir. Örneğin protonlu polivinilpiridin filmindeki ferrisiyanür iyonu, ClO_4^- iyonu ile yer değiştirerek elektroaktif kılınabilir [88].

Elektrot yüzeyine yerleştirilecek bir polimer filmi içine elektron aktarımını hızlandıracak bir "aracı" yerleştirilirse, bazı elektrot olaylarının katalizlenmesi mümkün olabilir. Polimer filmin kalınlığı değiştirilerek, polimer içinde tutuklanmış katalizörün derişimi $1 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$ (tek tabaka) ile $5 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^2$ (20 000 tabaka) arasında değiştirilebilir. Polimer malzemesinden kaynaklanan elektrik iletkenlik kısıtlaması, film içine metal ya da karbon tanecikleri yerleştirilerek veya polipirol gibi elektiriği ileten polimerler kullanılarak ortadan kaldırılabilir. Bazı polimerler elektrot yüzeyinde çözeltiye daldırma-kurutma yöntemi ile kolayca tutundurulur. Yüzeylerde tutulan polimerlerden bazıları daha önceden de açıklandığı gibi redoks polimerleri veya elektroaktif polimerler olarak bilinir. Pt üzerine polivinil ferrosen filmleri, ferrosen gibi yükseltgenebilen gruplar içerdiğinden elektroaktif özellik gösterir.

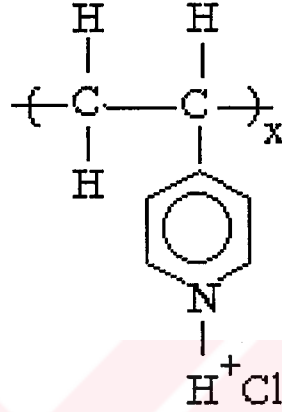


Bu tür redoks polimerlerinde elektriksel iletkenlik, elektronların yapıdaki yükseltgen ve indirgen türler arasında atlaması ile oluşur. Yüzeye, çözeltiye daldırma-kurutma yöntemi ile tutundurulan bir polimer türü de polielektrolit ya da iyon değiştirici tür polimerlerdir. Bunlara örnek olarak, katyonları değiştirebilen perflorosülfonat iyonomeri (Nafion),



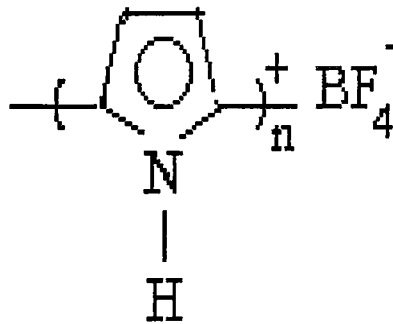


ve anyonları değiştiren protonlanmış polivinilpiridin,



verilebilir. Bu tür polimerlerde değişebilen anyonun ya da kationun elektroaktif olması durumunda, polimer de elektroaktif olur.

Pirol, tiyofen ya da anilin gibi heterosiklik monomerlerin elektrotta yükseltgenmesi ile oluşan,



yapısındaki polipirol, politiyofen, polianilin gibi polimerler ise, elektriği kendileri iletmektedir. Bu tür modifiye elektrotlarla gerçekleştirilebilen elektrokataliz olayının en başarılı örneği, grafit yüzeyine kaplanan dikobalt porfirin dimeri ile oksijen molekülünün elektroindirgenmesinin katalizlenmesidir. Polipirol de anyon olarak



tutuklanmış ftalosiyanın filmi ile Pt kolloidi içeren polivinilasetat filminin de oksijen molekülünün elektroindirgenmesini katalizlediği gözlenmiştir.

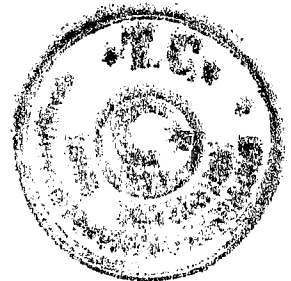
Genel olarak, polimer filmlerin kararlılığı mono katmanlardan çok daha iyidir veya tabiatıyla, kararlılık elektroanalitik kimya uygulamalarında, özellikle sensör geliştirme çabalarında çok önemlidir.

Polimerlere spesifik reaktifler de katılarak analitlerin seçimli elektrot yüzeyinde adsorpsiyonu sağlanabilmektedir.

Poli-3-metiltiyofen elektrodunun diferansiyel puls voltametrisine yönelik çalışmalara literatürde rastlanmaktadır. Ancak 3-metiltiyofenin fenolik bileşiklerin tayininde elektrot pasivasyonunu engellediği [89], poli-3-metiltiyofenle birlikte polipirool ve polianilin analitlere büyüklük dışlama (sadece exclusion) esasına göre yanıt verdiği [90], rapor edilmektedir. Son yıllarda poli-3-metiltiyofen filminin üzeri sabit potansiyelde cıva filmi ile kaplanarak birçok metalin sıyırma analizine imkan verdiği görülmektedir [91].

Seçimli geçirgen (permselektif) özelliklere sahip polibenzidin [12], poliindolin [11] ve poli(o-toluidin) [13,92] polimerleri hazırlanarak permselektif özellikleri etkileyen parametreleri incelenmiştir. Bu polimerlerin genel özellikleri Tablo 2.5'de belirtilmiştir.

Modifiye elektrodun belli başlı avantajları, bilinen MFE ile karşılaştırıldığında yüzey aktif bileşenlerin girişimlerine karşı geliştirmiş olduğu direnci diferansiyel voltametrik metotlarla birleştirilerek kullanılması halinde duyarlılığın artması ve cıva filmin kararlılığının daha iyileşmesini sağlamasıdır. Polimer kaplı elektrodun analitik kullanımı ön muamele yapılmadan idrar örneklerine uygulanmıştır [93].



Tablo 2.5: Seçimli geçirgen polimer elektrotların genel özellikleri

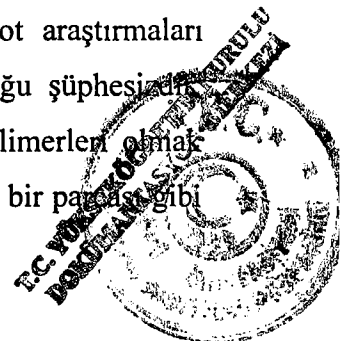
| POLİMERİK FİLM | Polimerleşme Potansiyeli, V | Polimer Rengi | Polimerleşme süresi,dakika. | Film Kalınlığı, mC | Monomer Derişimi, mM | Elektrolit Derişimi, mM | pH | Yanıt |
|-------------------|-----------------------------|---------------|-----------------------------|--------------------|----------------------|-------------------------|-----|-------------------------------|
| Poliindolin | 0.40 | Sarımsı | 17±2 | 1.1 | 30 | 200 | 7 | H ₂ O ₂ |
| Polibenzidin | 0.70 | Koyu Mavi | 25±2 | 2 | 1.5 | - | 6-7 | H ₂ O ₂ |
| Poli (o-toluidin) | 0.75 | Koyu Bakır | 20 | 10 | 100 | 150 | 8 | H ₂ O ₂ |

2.2.1 Elektrot Üzerinde Polimer Filmler

Elektrot üzerinde polimer oluşumu ve polimer film kaplı elektrotların analitik amaçlar için kullanıldığı [94,95] bilinmektedir. Modern polimer kaplı elektrotlar, elektrokimyasal ve/veya kimyasal olarak reaktif merkezlerde tutunmuş olarak bulunan bu polimer filmler, spesifik özelliklere sahiptir. Aktif merkezler elektrokimyasal olarak elektrot ile elektron transfer reaksiyonuna girebilirler. Böyle filmler genellikle birçok monomoleküler katmanın elektroaktif bölgelere değmesiyle oluşur. Bu filmlerin elektrokimyasal yanıtları immobilize monomoleküler katmanların yanıtlarından daha kolay ve geniş bir biçimde incelenir.

Elektrokimyasal yanıtlar ekleme yapılarak, termodinamik olarak ve diğer yöntemlerdeki kinetik farklılıklarla alınabilir. Polimer filmlerdeki elektroaktif merkezlerin miktarı yaklaşık olarak 10^{-10} - 5×10^{-6} mol/cm² veya 1-20 000 monokatman arasında değişir. Polimer filmlerdeki elektroaktif bölgelerin konsantrasyonu yüksek ve genellikle 0.1-5 M aralığındadır. Bu, seyreltik homojen çözeltilerdeki iyonik ortam ve çözücü farkları nedeniyle kimyasal reaktifliği etkileyebilir.

Elektrokimyasal olarak aktif polimer filmler pek çok yolla oluşturulabilir. Bazı polimerler elektrot yüzeyine kimyasal bağlarla bağlanarak işlevsel hale gelirler. Bunlara örnek olarak organosilan türevli bileşiklerin bir kısmı verilebilir. Diğer polimerler, hiç bağlanma gerektirmeksizin elektrotlara uygulanır ki elektrot yüzeyine genellikle kombinasyonu yeterli derecede anlaşılabilen adsorptif olarak yapıştırma yoluyla elektroda temas eden çözücüde az çözülmüş ve elektrot üzerine uygulanmıştır. Her iki şekilde de polimer filmin oluşturulma kolaylığının modifiye elektrot araştırmaları alanındaki çok aşırı ilgide ve hızlı ilerlemede etkin bir faktör olduğu şüphesizdir. Elektrot üzerindeki polimerler redoks polimerleri ve iyon değişim polimerleri olmak üzere iki grupta toplanabilir. Redoks polimerleri polimer bağ iskeletinin bir parçası gibi



elektroaktif merkez içerir veya elektroaktif merkez fonksiyonel bir polimere bağlanabilir. Bu polimer elektroda ya önce ya da sonra uygulanmış olabilir. Elektrot üzerindeki iyon değiştirici polimer filmler, uygun iyon değiştirme-ayırma katsayısına sahip karşı iyonlar olarak çözültiden film içine iyonik redoks bileşenleri üzerine bağlanırlar. Bu proses “elektrostatik bağlanma” terimi ile ifade edilir [96].

Önceden şekillendirilmiş polimerin elektroda uygulanması veya monomerinden direk olarak elektrot üzerinde polimerleştirilmesi arasında hiçbir fark yoktur. Filmler önceden oluşturularak (prefomed) ve tek-adım (one-step) polimerleri olarak iki şekilde sınıflandırılabilirler.

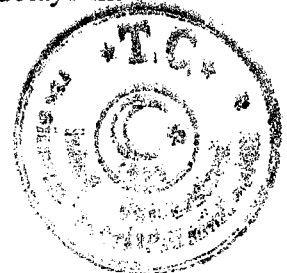
Film Oluşturma Yöntemleri

Daldırılarak kaplama (Dip-Coat)

Bu oldukça kolay bir prosedürdür [97]. Elektrot yüzeyi üzerinde film oluşumu [98] film adsorpsiyonu esnasında bir veya birkaç kez polimerin seyreltik bir çözültisine daldırılarak gerçekleştirilir. Polimer, redoks tür ve bileşenlerini önceden içerir [99,100] veya filme sonradan amit ile [100] veya metal kompleksleri ile [101,102] bağlanarak oluşturulabilir. Metal oksit veya yükseltgenmiş metal yüzeyleri elektrot olarak kullanıldığında, kararsız organosilan çözültilerine daldırılarak kompleks oluşturulur [103,104].

Damlatarak buharlaştırma (Droplet Evaporation)

Küçük yüzey alanına sahip ($0.2-1 \text{ cm}^2$) elektrotlar için kullanılan bir yöntemdir. Bu elektrotlar üzerinde hem bir polimer çözültisi [105,106] hem de kararsız organosilan kopolimeri [107]'nin birkaç mikrolitresi damlatılır, yayılır ve buharlaştırılır. Polimer hemen belirginleşirken [106], bu yolla oluşturulan filmler buharlaşma yavaş olmazsa şekil itibariyle pürüzlü ve kaba olabilir [108]. Buharlaştırma, çözücü buharıyla dolu bir kaptaki çok yavaş bir şekilde yapılmalıdır. Sadece kısmi buharlaştırma ile [109] veya elektrodun döndürülmesi ile çözülti kurutulmalıdır. Ancak, bu şekilde dönme hızı yüksek olduğu takdirde yüzeye damlatılan maddenin saçılabilmesinden dolayı madde kaybı olabilir.



Yükseltgeyerek veya indirgeyerek toplama (Oksidative or reductive deposition)

Polimerin çözünürlüğü yükseltgenme veya indirgenmeyle değişebilir ve bu ise türün iyonik haline bağlıdır. Bu fikir CH_2Cl_2 çözeltilisinden polivinil ferrosen toplamak için kullanılmış, az çözünen (daha çok adsorplanan) polimerin yükseltgenmesi hem elektrokimyasal olarak [110,111] hem de fotokimyasal olarak [112] gerçekleştirilmiştir.

Döndürerek kaplama (Spin-Coating)

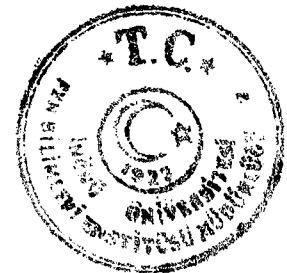
Bu çok iyi bilinen bir film oluşturma tekniğidir. Önceden oluşturulmuş redoks polimerleri [113, 114] için kullanılmıştır. Döndürerek kaplama genellikle tek katmanlı, gözeneksiz filmler için gereklidir. Bu yöntemde dönme hızı önemli bir parametredir.

Polimerin bir monokatmana bağlanması (Binding a monolayer of polymer)

Elektrot, [115]'de belirtildiği gibi, alkilaminsilanın bir tek katmanı ile kaplanmış ve poli(akriloil klorür) ile etkileştirilerek fonksiyonelleştirilmiş daha sonra ise hidroksimetilferrosen bağlanmıştır.

Elektrokimyasal polimerleştirme (Electrochemical Polymerization)

Elektrot yüzeyinde, bir monomer çözeltisi ya da yükseltgenmiş (fenoller [116], pirol gibi) veya indirgenmiş (kuru şartlarda aktifleştirilmiş olefinler [117,118] gibi) mediatörler yeterince hızlı bir şekilde polimerize olarak film oluştururlar. Bu metod filmler içinde birçok gözenek (pinholes) oluşumuna neden olur. Yüzey monomere daldırıldığı anda gözeneklerde hızlı bir biçimde polimer oluşumu gerçekleşir [119]. Büyütülen filmlerin kalınlığı oldukça önemlidir. Polimer film kendi kendine redoks aktif olur ve elektrokatalitik olarak yükseltgenme veya indirgenme yeteneğine sahip olur veya polimer film taze monomere karşı daha fazla geçirgen olur. Aksi halde, daha sonra elektrot pasivasyonu meydana gelir ve büyüyen film bozunur.



Redoks iyonunun elektrostatik bağlanması

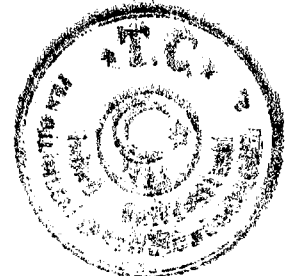
Film bir iyon değiştirici olarak kullanıldığı zaman çözeltilerden iyonik redoks türleri taşınır. Film tutunduğu iyonik grubu taşıyabilir. Nafion [120] sülfonatlanmış polistiren [124] ve stiren sülfonik asit/organosilan kopolimer [121], veya polimer film içindeki diğer redoks türlerine tuttuğu grupları bağlayabilir [122].

Organosilanlar

Bu kimyasal esaslı polimer filmler için özellikle yararlıdır çünkü elektroda bağlanma (SnO_2 , Pt/PtO, vb) çapraz bağlı (-SiOSi-) polimerler kadar iyi bir şekilde oluşur. Organosilan manomerleri daha önce bahsedildiği gibi daldırarak veya damlatarak oluşturulabilir veya bir vinil kopolimer, ilgili vinil monomeri (vinil ferrosen) veya stiren sülfonik asit [123] ve bir silan monomeri, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3$ gibi, arasında ilk olarak oluşturulabilir.

Plazma Polimerizasyonu

Radyofrekans (RF) plazma boşalması (discharge) için monomerlerin buharlaşmaya maruz bırakılarak polimerik materyaller oluşturulması iyi bilinen bir polimer film oluşturma metodudur [124]. Vinil ferrosen [125], vinil piridin [126] ve akrilik asit [127] elektrot üzerinde böyle polimerleştirilerek film oluştururlar. Havaya maruz bırakılması üzerine, plazma filmler, tipik bir şekilde oksijen alır ve RF boşalma, kimyasal boşalmanın bir sonucu olarak bilinmeyen diğer fonksiyonları da kapsar. Vinil ferrosen plazma polimerleri sonuçta, bilinen polivinil ferrosene elektrokimyasal olarak benzer. Fakat, koordinatif anlamda vinilpiridinden oluşturulanlar polivinil piridinden farklıdır.



2.2.2. Modifikasyonda Kullanılan Araçlar ve Uygulamaları

Nafion

Etanolde kolayca çözülen nafionun çözeltileri yardımıyla elektrotlar nafion filmlerle kolayca kaplanabilir. Bu filmler suda çözünmez ve destek elektrolitin aşırısında dahi büyük elektroaktif iyonları kolayca tutar [128].

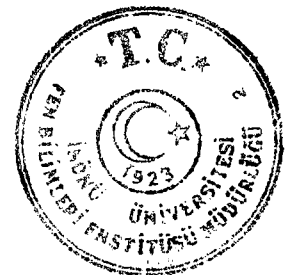
Nafionun elektrokimyasal uygulamalarına literatürde oldukça geniş bir yer verilmiştir. Bu polimerlerin mekanik karakteristikleri, transport özellikleri, morfolojik çalışmaları ve akım araştırmalarına ayrılan çabanın çok büyük olması ilgi çekicidir [129].

Nafionun hem ince film olarak hem de yığın membran olarak hidrofobik kanyonlarla dikkate değer birleşme gösterdiğine ilişkin oldukça fazla kanıt vardır [70,128,130,131,132,133]. Çok küçük nafion kaplı voltametrik elektrotlar katekolaminin in vivo tayini için çok avantaja sahiptir. Nafion film içine katekolamin dağılımını gerçekleştirerek yanıt karakteristikleri incelemiş ve bu elektrotların özellikleri daha geniş yüzeye sahip nafion kaplı elektrotlarla karşılaştırılmıştır. Kütle transfer karakteristikleri ve iyon değişim karakteristikleri ve permselektiflik özellikleri incelenmiştir. Bu polimerlerin filmleriyle modifiye edilmiş elektrotlarda tayin sınırı üzerine film kalınlığı ve dalga şeklinin özellikleri incelenmiştir [56].

Nafion polimerin kimyasal olarak inert olup, elektroaktif olmadığı, hidrofilik ve suda çözünmediği böylece modifiye elektrot hazırlamak için hemen hemen ideal özelliklere sahip olduğu [134]'de anlatılmaktadır.

Nikel seçici kimyasal modifiye elektrotların (CME) fabrikasyon olasılığı ve analizlerde pratik kullanımı için araştırmalar yapılmıştır. Bu araştırmada yeni CME sistemi dimetilglioksim (DMG)'in uygun bir miktarını içeren ince cıva film elektrot üzerine nafion film kaplanarak oluşturulmuş. DMG etanolde oldukça fazla çözüldüğünden nafion kaplama çözeltisiyle kolayca karışmıştır. GCE üzerinde döndürülerek (spin-coat) nafion kaplanmış daha sonra üzerine cıva kaplanmıştır.

Nafionla modifiye edilmiş elektrotların belli başlı avantajları, cıva film elektrodun mekanik kararlılığını daha iyileştirmesi ve yüzey aktif bileşiklerin interferans etkisine direnç göstermesidir.



İndolin

Polindolin permselektif özelliği olan bir polimer filmi Ag/AgCl'e karşı 0.4 V'luk sabit potansiyelde Pt elektrot üzerinde 0.1 M KNO₃'ün sulu çözeltisinde sentezlenmiş, poliindolin film kaplı Pt elektrotların elektroaktif (askorbik asit, okzalik asit ve hidrojen peroksit) ve elektroaktif olmayan (laktoz, sukroz ve üre) maddelere karşı amperometrik yanıtları 0.7 V potansiyelde alınmıştır.

Polimerik membranın permselektif özelliği üzerine; film kalınlığı, monomer ve elektrolit konsantrasyonları ile pH gibi parametrelerin etkileri incelenmiş ve optimum değerler saptandıktan sonra hazırlanan poliindolin kaplı elektrotların askorbik asit ve okzalik asit gibi yükseltgenbilir türler nedeniyle meydana gelen girişimleri önlerken hidrojen peroksit yükseltgenmesine izin verdiği bulunmuştur.

Sonuç olarak permselektif karakteri nedeniyle; bu polimerik membranın hidrojenperoksit esaslı biyosensör yapımında kullanılabilceği anlatılmaktadır.

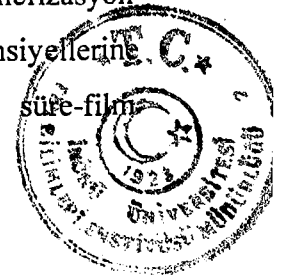
Hidrojenperoksit esaslı biyosensörler için hidrojenperoksitin ölçüldüğü potansiyelde elektroaktif olan askorbik asit ve okzalik asit gibi interferanslar faradayik akım ölçümlerinde akıma katılır. Ayrıca bu potansiyelde elektroaktif olmayan laktoz, sukroz ve üre gibi bazı türlerin adsorpsiyonu ile elektrodun bozulmasına neden olurlar.

Çok önemli olan interferans problemlerini ortadan kaldırmak için permselektif polimerik membran sentezi gereklidir. Bu şekilde ancak adı geçen interferentlerin yükseltgenmesi önlenirken seçilen türün (hidrojen peroksit) yükseltgenmesine izin verilir [11].

o-toluidin

o-toluidin monomerinin kaynama noktası 197 °C pK_b'i 9.47'dir. o-toluidinin elektropolimerizasyon mekanizmasının bir radikal katyonun ikinci bir radikal katyon ile polimerik zincir oluşturarak bir dimer formuna dönüştüğüne inanılmaktadır. Oluşan dimer, polimerik zinciri oluşturmak için diğer monomer radikalleri ile daha kolay reaksiyona girer [135,136].

o-toluidinin polimerizasyonu ile hazırlanan filmin özelliklerine; ortamın anyon ve katyon bileşiminin, pH'sı etkisinin yanı sıra, elektropolimerizasyonu sabit potansiyelde ya da çevirimli voltametri ile elde edilmesinin ve elektropolimerizasyon için seçilen potansiyel veya potansiyel aralığının, aşırı yükseltgenme potansiyellerine erişilmiş olmasının etkileri incelenmiştir. Ayrıca potansiyel tarama hızı, süte-film



kalınlığı gibi deneysel değişkenlerin etkilerinin de irdelendiği bu çalışmada iletken polimer ve biyosensör uygulamaları için farklı amaçlara uygun niteliklerde polimerik filmlerin hazırlanabilecekleri gösterilmiştir. Filmlerin karakterizasyonunda, elektrokimyasal davranışı, seçici geçirgenliği, iletkenliği ve optik özelliklerinin değişimi incelenmiştir.

Poli(*o*-toluidin) filmler elektrokimyasal olarak Pt elektrot üzerinde, Ag/AgCl referans elektroda karşı sabit potansiyelde, 0.75 V, ve oksijeni uzaklaştırılmış sulu ortamda 0.1 M *o*-toluidinin 0.1 M KCl içindeki çözeltisinde sentezlenmiştir. Permselektif polimerik film elektrot oluşturmak için polimer yk kontrollü olarak hazırlanmış ve optimum şartlar belirlendikten sonra permselektif özelliği incelenmiştir.

Poli(*o*-toluidin) kaplı elektrodun hidrojenperoksitin yükseltgenmesine imkan verdiği ve çeşitli elektroaktif olan (askorbik asit, okzalik asit ve hidrojenperoksit) ve elektroaktif olmayan (laktoz, sukroz ve üre) maddelerden sadece hidrojenperoksit seçici olduğu, interferans problemlerini yenecek bir permselektif polimerik membran olarak kullanılabileceği iddia edilmektedir [137].

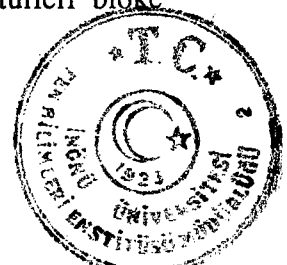
Bir başka çalışmada ise *o*-toluidin yine sabit potansiyelde Au elektrot yüzeyinde polimerleştirilmış, evirimli voltametri ve diferansiyel puls sıyırma voltametri teknikleri kullanılarak hazırlanan polimer elektrotta dopamin ve askorbik asitin davranışları incelenmiş, kimyasal ve elektrokimyasal türlerin dopamin seçiciliği üzerine etkileri; her bir parametre için sistematik olarak incelenmiştir. Deneysel sonuçlar poli(*o*-toluidin) kaplı elektrodun askorbik asit varlığında dopamin seçici polimerik membran olarak kullanılabildiğini kanıtlamıştır.

Poli(*o*-toluidin)'in elektrokimyasal sentezi ve optimizasyonu da, glukozoksidaz immobilizasyon ortamı olarak rapor edilmiştir [138].

Benzidin

Polibenzidin; benzidin monomeri içeren KNO₃'n sulu çözeltisinde 0.7 V'da Pt elektrot üzerinde sentezlenmiştir. Polibenzidinin permselektif özelliği elektroaktif (okzalik asit, askorbik asit ve hidrojen peroksit) ve elektroaktif olmayan (laktoz, sukroz ve üre) türler için denenmiş benzidin membranının permselektif özelliğine çeşitli parametrelerin etkisi sistemli bir şekilde araştırılmıştır.

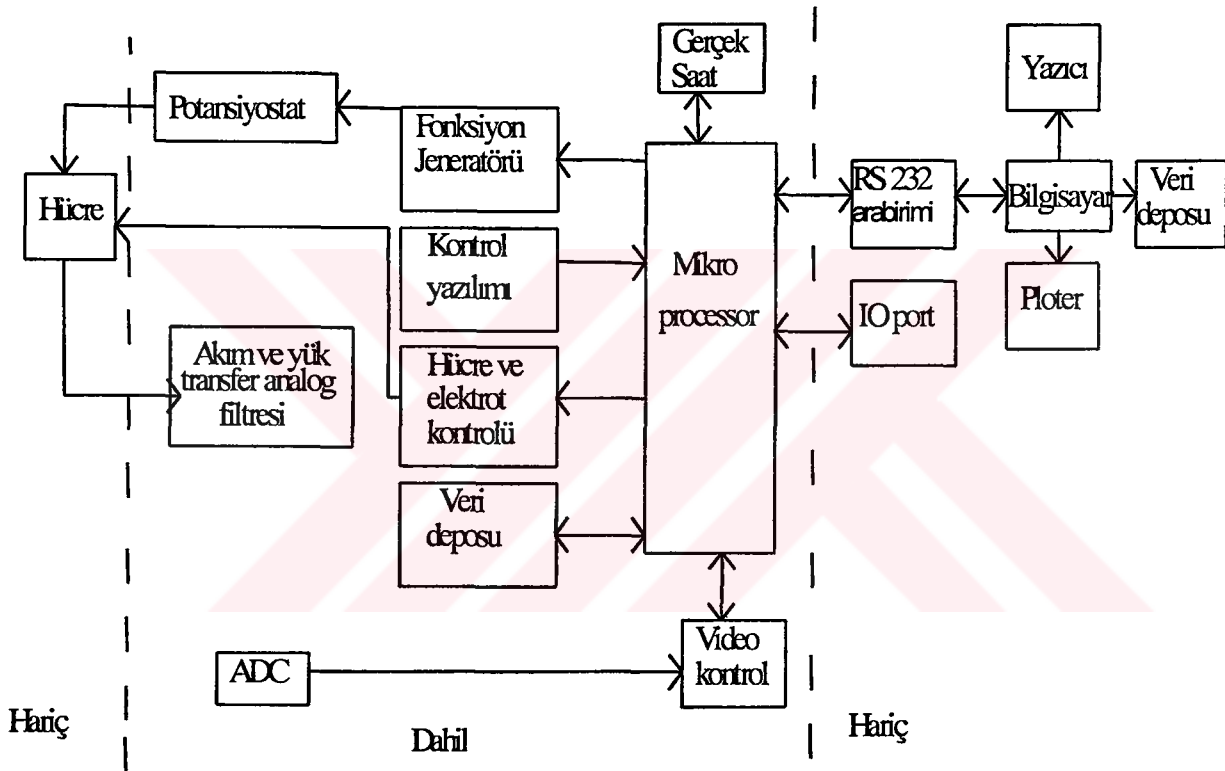
Sonuçta polibenzidin film elektroaktif ve elektroaktif olmayan türleri bloke etmiş, hidrojen peroksit için ise seçimli geçirgen özellik göstermiştir [12].



3. MATERYAL VE YÖNTEM

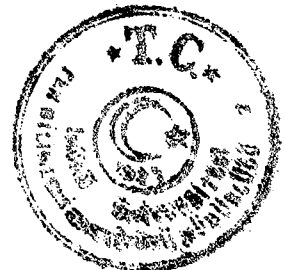
3.1. Ölçümde Kullanılan Aygıt ve Gereçler

Voltametri deneylerinde *BAS (Bioanalytical Systems, Inc.) 100BW* elektrokimyasal analizör kullanılmıştır. Bu analizör bir kişisel bilgisayara bağlanmış olup aygıtın kontrolü, veri depolaması ve işlenmesi bilgisayara yüklenmiş ve MS-Windows altında çalışan bir yazılım vasıtasıyla gerçekleştirilmiş olup, çalışma diyagramı Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. BAS 100W elektrokimyasal analizörün çalışma diyagramı

Bilgisayar program menüsü 28 farklı elektrokimyasal tekniğin seçilmesine ve bunların genel veya spesifik parametrelerinin çok hızlı bir şekilde değiştirilmesine imkan vermektedir. Analizör ayrıca elektrokimyasal hücre çözeltisinden gaz geçirilmesine veya çözeltinin karıştırılmasına yine kontrol yazılımı vasıtasıyla imkan vermektedir.



Çalışmada kullanılan elektrokimyasal hücre, aynı firmanın C2 hücre kafesi (cell stand) içine yerleştirilmiş, böylece, Faraday kafesi ödevini gören bu kafes sayesinde hücre dış elektrik ve manyetik etkilerden yalıtılmıştır.

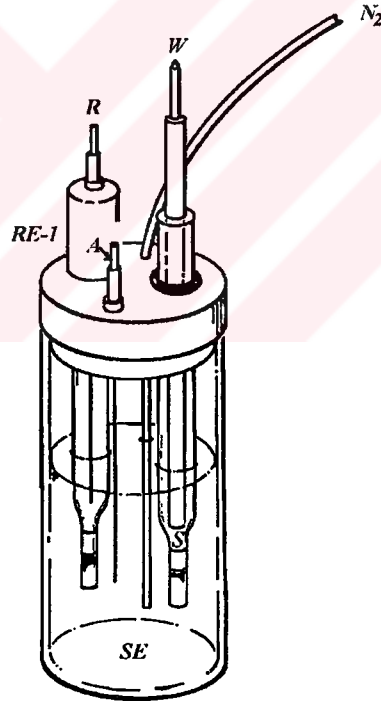
pH ölçümleri Jenway marka 3040 model bir İyon Analizör ile yapılmıştır. Her deneyden önce pH metrenin kalibrasyonu sırasıyla pH=7 (Merck 4939) ve pH=4 (Merck 9475) tampon çözeltileriyle yapılmıştır.

Kullanılan referans elektrot periyodik olarak hiç kullanılmamış bir referans elektroda karşı Orion marka 601 A model iyon analizör ile ölçülerek kontrol edilmiştir.

Elektrotların tam olarak temizlenmesi ve çözeltilerin hazırlanması esnasında Branson marka 2200 model ultrasonik banyo kullanılmıştır.

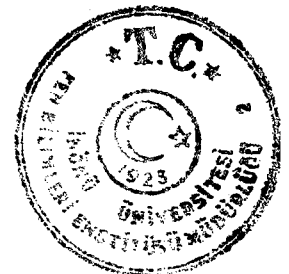
Elektrot yüzeylerinin temizliği, polimerlerin oluşup oluşmadığı ve homojenliği stereo mikroskop kullanılarak kontrol edilmiştir.

Çalışmalarımızda özel olarak yaptırılmış, yaklaşık 15 mL hacimli pyrex cam hücreler kullanılmıştır (Şekil 3.2).



Şekil 3.2: Voltametrik hücre ve montajı

A: Yardımcı elektrot
W: Çalışma elektrodu
R: Referans elektrot



3.1.1 Elektrotlar

Yardımcı elektrot olarak spiral disk şeklinde hazırlanmış platin elektrot, referans elektrot olarak 3 M KCl içindeki Ag/AgCl elektrodu (BAS, MF-2063, RE-5) ve çalışma elektrodu olarak ise HMDE, GCE (BAS, MF-2012 “3mm çapında” GCE) ve modifiye edilmiş elektrotlar kullanılmıştır.

Elektrotların Temizliği

Referans elektrotlar distile su ile yıkanmış ve sürekli olarak 3 M KCl çözeltisi içinde saklanmıştır.

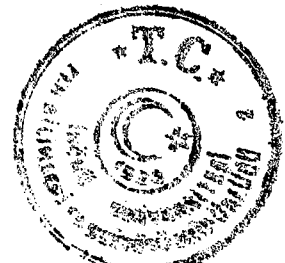
Yardımcı elektrot olarak kullanılan platin elektrotların temizliği, zaman zaman çıplak ateşte ısıtılarak veya 3 M HNO₃ çözeltisi içinde ultrasonik banyoda 2-3 dakika tutularak, daha sonra ise distile su ile yıkanarak yapılmıştır.

Çalışma elektrodu olarak kullanılan camsı karbon elektrotların temizliği için önce zımpara disk ıslatılıp, üzerinde "8" çizdirilecek şekilde fazla bastırılmadan 1-2 dakika hareket ettirilmiş, daha sonra elektrot 90° döndürülerek aynı işlem tekrarlanmıştır. Zımparalanan elektrotlar distile su içinde ultrasonik banyoda tutulduktan sonra distile su ile yıkanmıştır.

Zımpara disk üzerinde yapılan işlemlerin aynısı naylon disk (BAS, MF-2058) üzerinde gittikçe azalan derişimlerde (15 µM, 3 µM ve 1 µM) sulu elmas pastası damlatılarak yapılmış, distile su ile yıkanıp ultrasonik banyoda 2-3 dakika tutulmuş ve tekrar distile su ile yıkanmıştır.

Aynı işlemler bu kez de kadife disk (BAS, MF-1040) üzerinde birkaç damla sulu alümina pastası damlatılarak tekrarlanmış ve son olarak aseton ile yıkanmıştır. Elektrotların temiz olup olmadıklarına stereo mikroskop ile bakılarak karar verilmiştir. Temiz olmadığı anlaşılan elektrotlar için yukarıda belirtilen işlem basamakları tekrarlanmıştır.

HMDE elektrodun kapilerinin temizliği ise belli zaman aralıklarında kullanım sıklığına bağlı olarak silan çözeltisi kullanılarak yapılmıştır.



Elektrotların modifiye edilmesi

Nafion: Nafion 125'in 1:1 EtOH:su karışımı içindeki % 0.21(w/v) çözeltisinden 4 µL, 2 µL ve 1:1 alkol su karışımıyla 1:1 seyreltilen % 0.21'lik çözeltisinden 2 µL çalışma elektrodu olarak kullanılan GCE yüzeyine damlatılarak çözücünün kurumasına izin verildikten sonra 60 s saç kurutma makinesiyle kurutularak nafion filmler elde edilmiştir.

İndolin: Çalışma elektrodu olarak kullanılan GCE üzerinde, 20 mM indolinin 0.1 M KNO₃ içindeki çözeltisinden 450-500 mV sabit potansiyellerde farklı sürelerde kitle elektrolizi (BE) ile karıştırılmayan ortamda 10 dakika N₂ gazı geçirildikten sonra poliindolin sentezlenmiştir.

Cıva: Gerek kaplanmamış GCE gerekse yukarıda adı geçen modifiye elektrotlar üzerinde; metalik cıvanın HNO₃ ile çözülmesi de dahil olmak üzere Hg'nın çeşitli tuzlarının [Hg(OAc)₂, Hg(NO₃)₂ ve Hg₂(NO₃)₂] doğal pH ve çeşitli pH'lardaki çözeltileri içinde zaman ve yük kontrollü olarak 10 dakika N₂ gazı geçirildikten sonra TB ve BE modlarında elektrolizi ile "stir 2"de karıştırılarak sabit potansiyellerde büyütülerek hazırlanmıştır. Hazırlanmış olan filmler üzerinde hem destek elektrolit hem de analit içeren ortamlarda sıyırma voltamogramları alınmıştır. Nafion ile yapılan çalışmalarda; elektrolit ortamı olarak asetat tamponu kullanıldığı için Hg(OAc)₂'in pH'sı HOAc ile ayarlanarak kullanılması, analiz esnasında asetat dışındaki diğer iyonların varlığından dolayı meydana gelebilecek herhangi bir girişimi engellemek amacıyla, uygun görülmüştür. Salt cıva film elektrotlar ve diğer polimer kaplı elektrotlar üzerine cıva film kaplanırken; polimerleştirme ve analiz esnasında kullanılan elektrolitin KNO₃ olması nedeniyle bu kez de, yine aynı amaçla, cıva büyütme işleminin 0.1 M KNO₃ içindeki Hg(NO₃)₂ çözeltisi içinde gerçekleştirilmesine karar verilmiştir.

Ayrıca salt cıva film hazırlanırken kullanılmış olan cıva derişimi (5×10^{-5} M) polimer kaplı elektrotlar üzerinde cıva film oluşturulurken, çok uzun zaman elektroliz yapıldığı halde elektrotların mikroskopik incelenmesi esnasında cıva filmin fiziksel görünüşünün homojen olmadığı ve hatta kaplanmadığı gibi durumlar söz konusu olduğundan ve bunun yanı sıra DPSV yanıtlarının kararsız olması gibi olumsuzluklar meydana geldiğinden, uygun olmadığı saptanmış ve cıva derişimi 1×10^{-4} M'ye çıkarılmıştır. Bu derişim salt cıva film hazırlanırken gerek cıva filmin kalınlığı gerekse



kararlılığı açısından uygun olmamış, analiz esnasında cıva filmde dökülmeler ve incelmelerin olduğu mikroskopik inceleme sonucunda tespit edilmiştir.

Cıva film büyütme işlemi salt TMFE ile yapılan çalışmalarda süre kontrollü olarak 2.5 dakikada, İCMFE ile yapılan çalışmalarda yük kontrollü olarak 9 mC'luk yük (TB ile yaklaşık 10 dakika) geçirilerek gerçekleştirilmiştir. Bu 9 mC'luk yük geçirilerek oluşturulan filmin, çapı 3 mm olan GCE yüzeyindeki, kalınlığı yaklaşık olarak 50 nm'ye karşılık gelmektedir.

Elektrolit çözeltileri olarak; nafion kaplı elektrotlarla, KNO_3 , HNO_3 , Britton-Robinson tamponu, $NaOAc/HOAc$ tamponu kullanılırken, salt cıva film ve diğer polimer kaplı elektrotlarla $NaOAc$, $NaCl$, KCl , $NaNO_3$ ve KNO_3 kullanılmıştır.

3.1.2.Kullanılan kimyasal maddeler

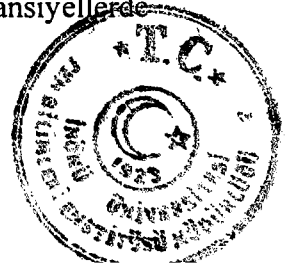
Çalışmalarımızda kullandığımız kimyasal maddeler; $Hg(NO_3)_2$, $Hg(OAc)_2$, $HOAc$, $NaOAc$, $NaCl$, HCl , KCl , $NaNO_3$, HNO_3 , $Cd(NO_3)_2$, $Pb(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2$, KNO_3 , $EtOH$, $Ba(OH)_2$, $KMnO_4$, nafion, ve indolin (Merck), benzidin (Fluka) analitik saflıkta olup, HNO_3 distillendikten sonra kullanılmıştır. Distilleme işlemi teflon distilasyon sistemi kullanılarak, vakum altında 160-180°C arasında kum banyosunda gerçekleştirilmiştir.

3.2. Diferansiyel Puls Voltametri Deneyleri

Diferansiyel puls voltametri deneyleri polimer ve/veya cıva film büyütüldükten sonra filmin şartlandırılma etkisinin anlaşılabilmesi amacıyla yapılmıştır. Oluşturulan cıva filmler önce cıva büyütme çözeltisi içinde 1 kez, daha sonra da elektrolit ortamında (-900)-(-200) mV aralığında destek elektrolit piki görülmeyinceye kadar pozitif yönde taranarak hazırlanmıştır.

3.3 Dönüşümlü Voltametri Deneyleri

Dönüşümlü voltametri deneyleri elektrolit çözeltisinin ve kullanılan monomerleri içeren çözeltilerde monomerin polimerleşme potansiyelinin belirlenmesi amacıyla çoklu çevirim yapılarak kullanılmıştır. Bu şekilde belirlenen potansiyellerde



büyütülen polimerler daha sonra cıva film kaplanmadan ve kaplandıktan sonra DPSV deneylerinde kullanılmıştır.

3.4. Diferansiyel Puls Sıyırma Voltametri Deneyleri

Gerek HMDE, GCE ve gerekse modifiye elektrotlar üzerinde yapılan diferansiyel puls sıyırma voltametri deneylerinde çeşitli potansiyel aralıklarında ve tarama hızlarında çalışılmıştır.

Elektrolit türü ve pH'sı, film kalınlığı, toplama süresi gibi parametrelerin Cu, Pb ve Cd'un sıyırma piki üzerine etkileri incelenmiştir.

DPSV ile yapılan ilk çalışmalarda sahip olduğumuz üç camsı karbon elektrodun tüm özelliklerinin eşdeğer olduğu varsayılarak yapılmıştı. Oysa yapılan pek çok denemeden sonra film büyütme koşullarının deneysel olarak denetlenmesi varsayımına rağmen her defasında elde edilen filmlerin gerek kalınlık gerek morfoloji ve gerekse değişik çalışma elektrodunun kullanılmış olmasından dolayı farklı olabildiği ortaya çıkmıştır. Bu farklanmadaki temel nedenler elektrot yüzeylerinin temizlenmesi, hazırlanması, film büyütme çözeltisinin önceki kullanım sayısı ve henüz farkına varamadığımız nedenlerdir. Bu nedenle tek bir elektrot ile çalışılması kararlaştırılmış ve tüm deneyler tek bir elektrot ile gerçekleştirilmiştir.

Tüm deneylerde elde edilen sinyal büyüklükleri aygıtın yazılım kısmından otomatik olarak okunarak değerlendirilmiştir. Yazılım akım şiddeti büyüklüklerini anlamlı rakam sayısı 4 olacak şekilde vermektedir.

Deneysel çalışmalardan elde edilen voltamogram çıktılarında current (akım) ve potential (potansiyel) sözcüklerinin Türkçe anlamları çok açık olduğu için bu ifadelerin Türkçeleştirilmesine teşebbüs edilmemiştir.

İdrar örneğinin parçalanması işlemi; 30 mL idrar üzerine 3 mL distillenmiş derişik HNO₃ ilave edildikten sonra geri soğutucu altında karıştırılarak 3 gün boyunca ısıtılıp bu işlem azot oksitleri çıkışı bitinceye ve idrar berraklaşınca kadar devam ettirilerek gerçekleştirilmiştir. Distillenen idrar saf su ile başlangıç hacmi olan 30 mL'ye saf su ile tamamlandıktan sonra DPSV deneylerinde kullanılmak üzere saklanmıştır.

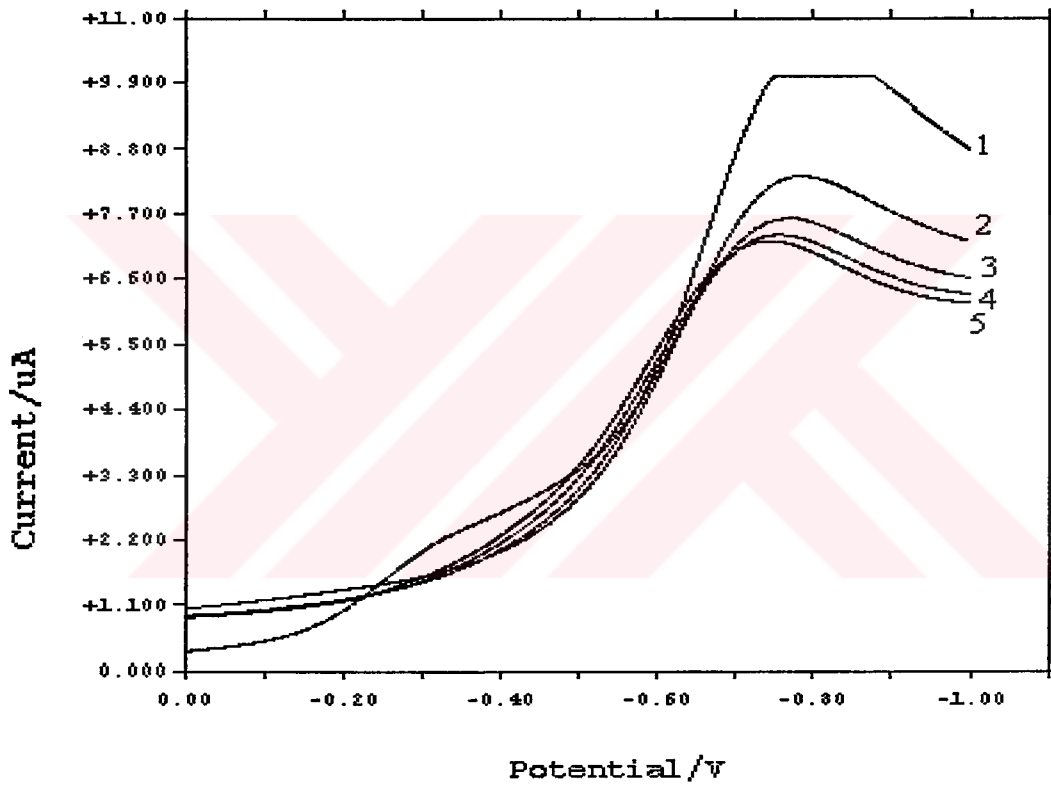


4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1.İnce Cıva Film Kaplı Elektrotlar ile Yapılan Çalışmalar

4.1.1 Cıva Film Büyütme Potansiyelinin Belirlenmesi

Cıva film büyütülebilme potansiyelinin belirlenmesi amacıyla GCE elektrot üzerinde doğrusal taramalı voltametri tekniği kullanılarak 1×10^{-3} M $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ içeren 0.1 M KNO_3 destek elektroliti içinde Hg^{2+} iyonlarının indirgenme dalgaları elde edilmiştir. Şekil 4.1'den anlaşıldığı üzere, Hg^{2+} iyonları yaklaşık -500 mV potansiyelde



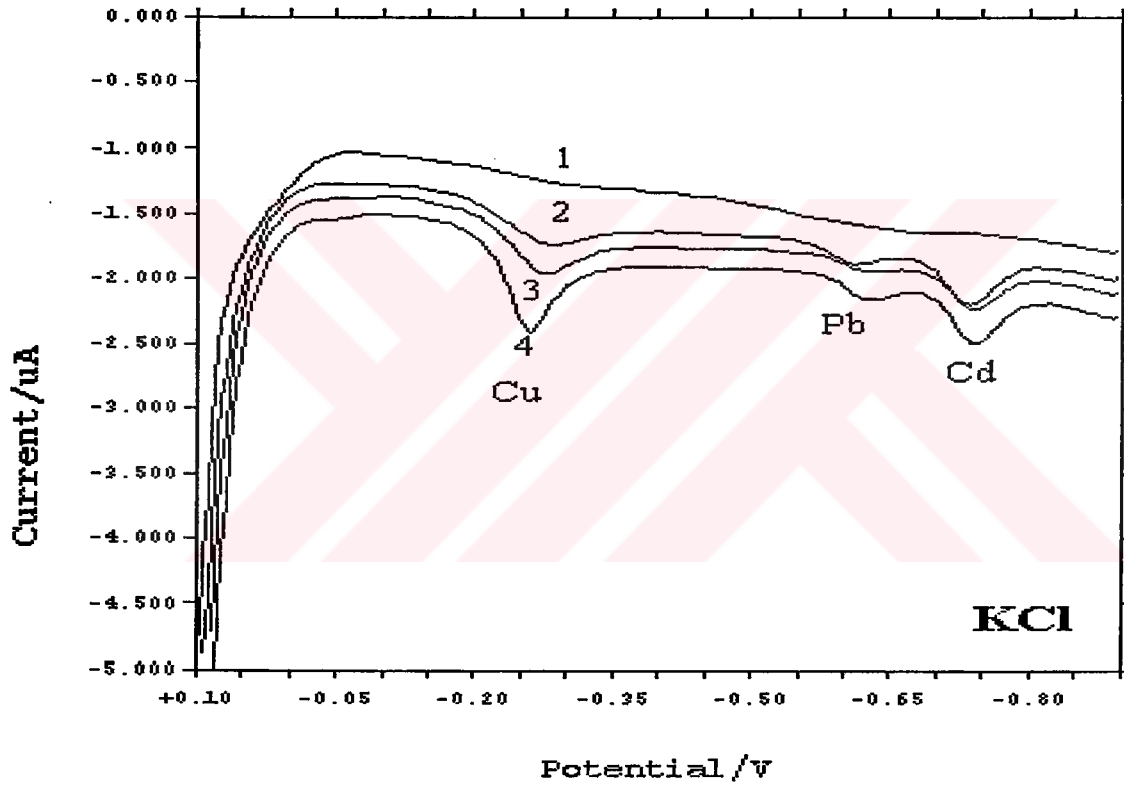
Şekil 4.1: GCE üzerinde 0.1 M KNO_3 elektroliti içinde 1×10^{-3} M Hg^{2+} iyonunun indirgenmesine ait 5 adet ardışık doğrusal taramalı voltamogram.

indirgenmeye başlamıştır. Bu deneysel sonuçtan yola çıkılarak cıva filmin oluşturulması için en az -500 mV potansiyel uygulanmasına karar verilmiştir.



4.1.2 Elektrolit Türünün Pik Şiddeti Üzerine Etkisi:

Voltametik sıyırma deneylerindeki uygun koşulların belirlenmesi amacıyla metallerin sıyırma pik sinyallerine elektrolit türünün etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla beş ayrı elektrolit seçilmiştir: KCl, KNO₃, NaCl, NaNO₃ ve NaOAc. Bu çözeltilerin 0.1 M'lık derişimleri ve doğal pH'larında çalışılmıştır. TB (Time Base) modunda -700 mV'da ve 120 saniye sabit toplama süresinde 5x10⁻⁵ M Hg(NO₃)₂'ın 0.1 M KNO₃ içindeki çözeltisinden elde edilen cıva filmler kullanılarak yukarıda belirtilen destek elektrolit çözeltileri ve her bir iyonun derişimi 30 ppb olan Cu²⁺, Pb²⁺ ve Cd²⁺ içeren ortamdaki üç ardışık sıyırma voltamogramları Şekil 4.2, 4.3 ve 4.4'de gösterilmiştir.



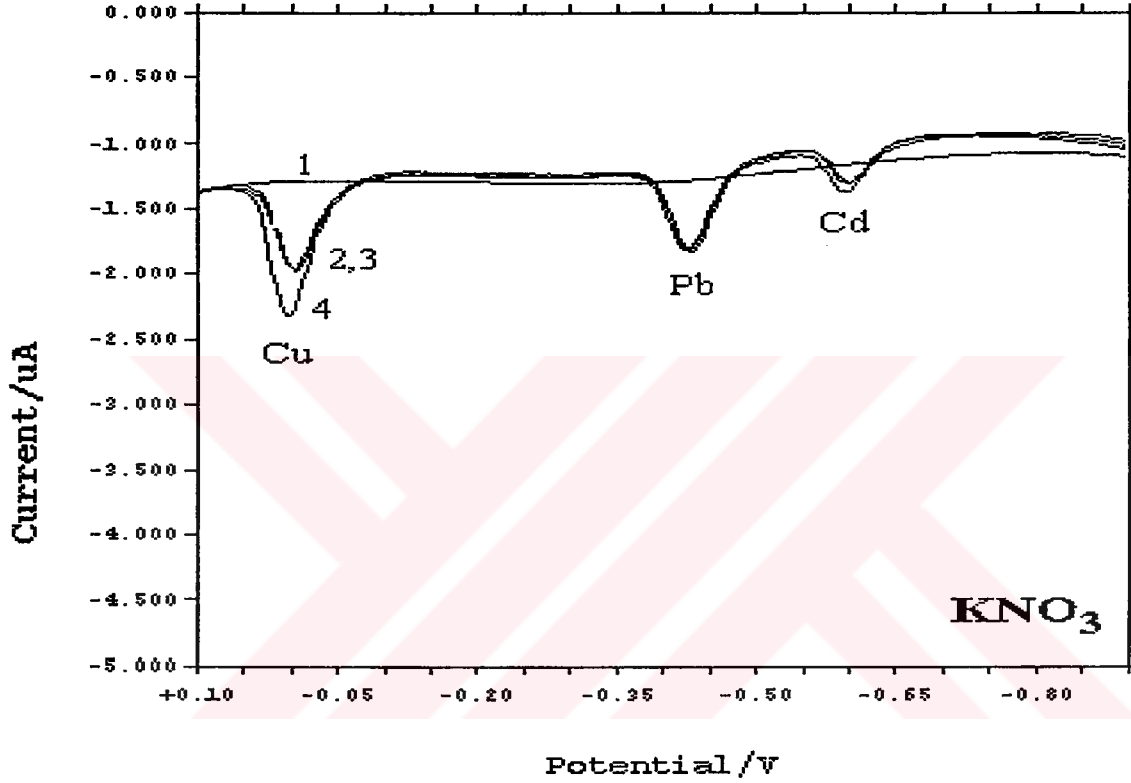
Şekil 4.2: TMFE üzerinde 1 dak. toplama süresinde 0.1 M KCl destek elektrolitinde (1), Her birinin derişimi 30 ppb olan Cu²⁺ Pb²⁺ ve Cd²⁺ içeren ortamda elde edilen üç ardışık sıyırma voltamogramları (2-4).

KCl ve NaCl, ayrıca NaNO₃ ve KNO₃ tuzlarının ayrı ayrı incelenmesinin nedeni; tuz içinde eser düzeyde de olsa bulunabilen metal kirleticilerin farklı miktarlarda olabileceği ve bunun da sıyırma pik sinyallerine pozitif girişim yapabileceği düşüncesidir. Bu amaçla incelenen elektrolit çözeltilerinden NaCl, NaNO₃ ve KCl (Şekil 4.2) içinde elde edilen voltamogramlarda ardışık run'lar boyunca destek elektrolit



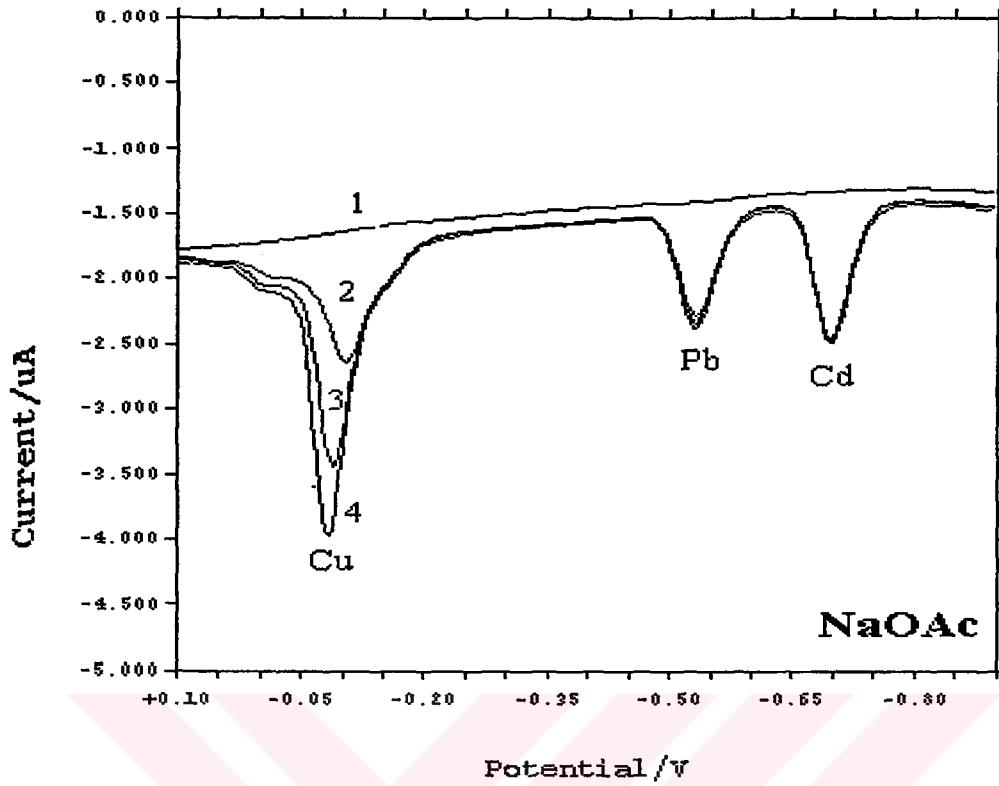
akımlarının sürekli olarak düştüğü ve ayrıca tüm metal sıyırma pik şiddetlerinde yine sürekli olarak artışın olduğu gözlenmiştir.

KCl elektroliti içinde elde edilen voltamogramda görüldüğü gibi bu elektrolit ortamında Pb^{2+} iyonuna ait sıyırma piki hemen hemen yok denecek kadar küçük diğer metallere ait pikler ise özellikle ilk iki run'da oldukça yayvan bir fiziksel görüntü sergilemektedir. Ayrıca destek elektrolit akımının da sürekli olarak kaymış olması bu elektrolitin uygun olmadığını diğer bir kanıtıdır.



Şekil 4.3: TMFE üzerinde 1 dakika toplama süresinde 0.1 M KNO_3 destek elektrolitinde (1), ve her birinin derişimi 30 ppb olan Cu^{2+} Pb^{2+} ve Cd^{2+} içeren ortamda elde edilen üç ardışık sıyırma voltamogramları (2-4).

0.1 M KNO_3 destek elektrolit çözeltisinde elde edilen voltamogramda Şekil 4.3'de görüldüğü gibi hem destek elektrolit akımları açısından hem de metallere ait sıyırma pik şiddetleri açısından oldukça büyük kararlılık gözlenmiştir.



Şekil 4.4: TMFE üzerinde 1 dakika toplama süresinde NaOAc destek elektrolitinde (1), ve her birinin derişimi 30 ppb olan Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Cd^{2+} içeren ortamda elde edilen üç ardışık sıyırma voltamogramları(2-4).

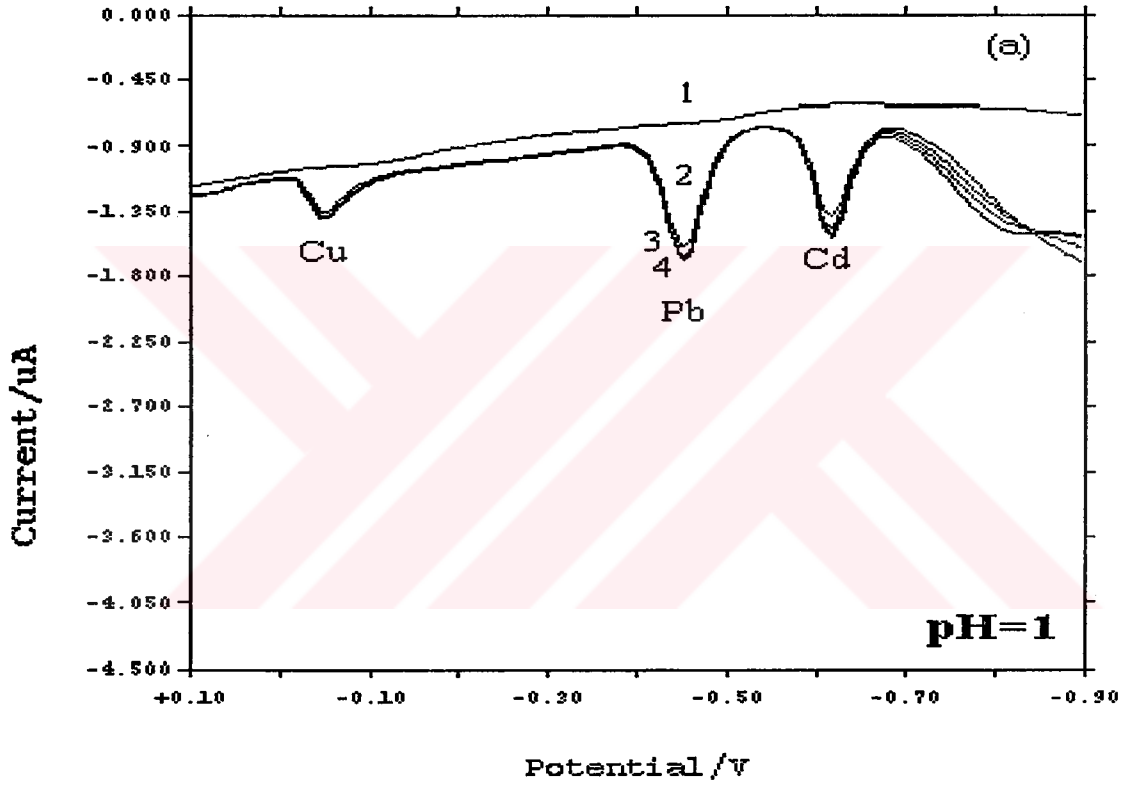
NaOAc elektrolitinde elde edilen destek elektrolit ve 30 ppb Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Cd^{2+} içeren ortamdaki voltamogram (Şekil 4.4) incelendiğinde bu elektrolitin özellikle Cd^{2+} ve Pb^{2+} iyonları sıyırma pikleri açısından oldukça kararlı ve pik şiddetlerinin diğer elektrolit içindeki akım değerlerinden daha büyük olduğu gözlenmektedir. Ancak, Cu^{2+} iyonuna ait sıyırma pikine dikkat edilecek olursa ardışık run'lar boyunca destek elektrolit akımının kayması yanında derişim sabit kaldığı halde pik şiddetinde büyük ölçüde artışların gözlenmesi bu elektrolitin uygun olmadığını ifade etmektedir. Ayrıca, asetat iyonunun ileride kullanılacak olan monomerler ile etkileşim yaparak girişime neden olabileceği düşüncesiyle bu tuzun uygun olmadığına karar verilmiştir.

Sonuç olarak en uygun destek elektrolit çözeltisinin; sinyal kararlılığı, destek elektrolitte bulunması muhtemel metal miktarından kaynaklanan piklere rastlanmaması ve zemin akımında kaymanın gözlenmemesi dikkate alındığında, KNO_3 olduğu anlaşılmış ve daha sonraki çalışmalarda 0.1 M'lık çözeltisinin kullanılmasına karar verilmiştir.



4.1.3. Analit Çözelti pH'sının Pik Sinyallerine Etkisi

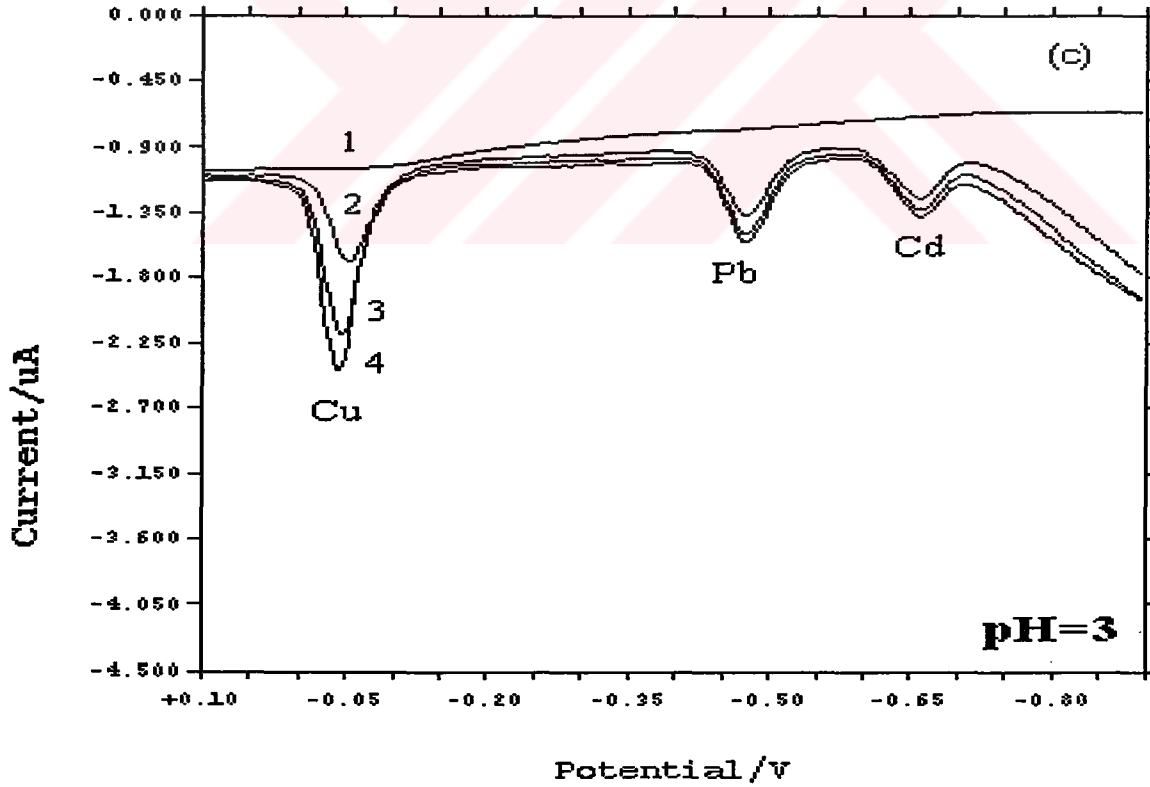
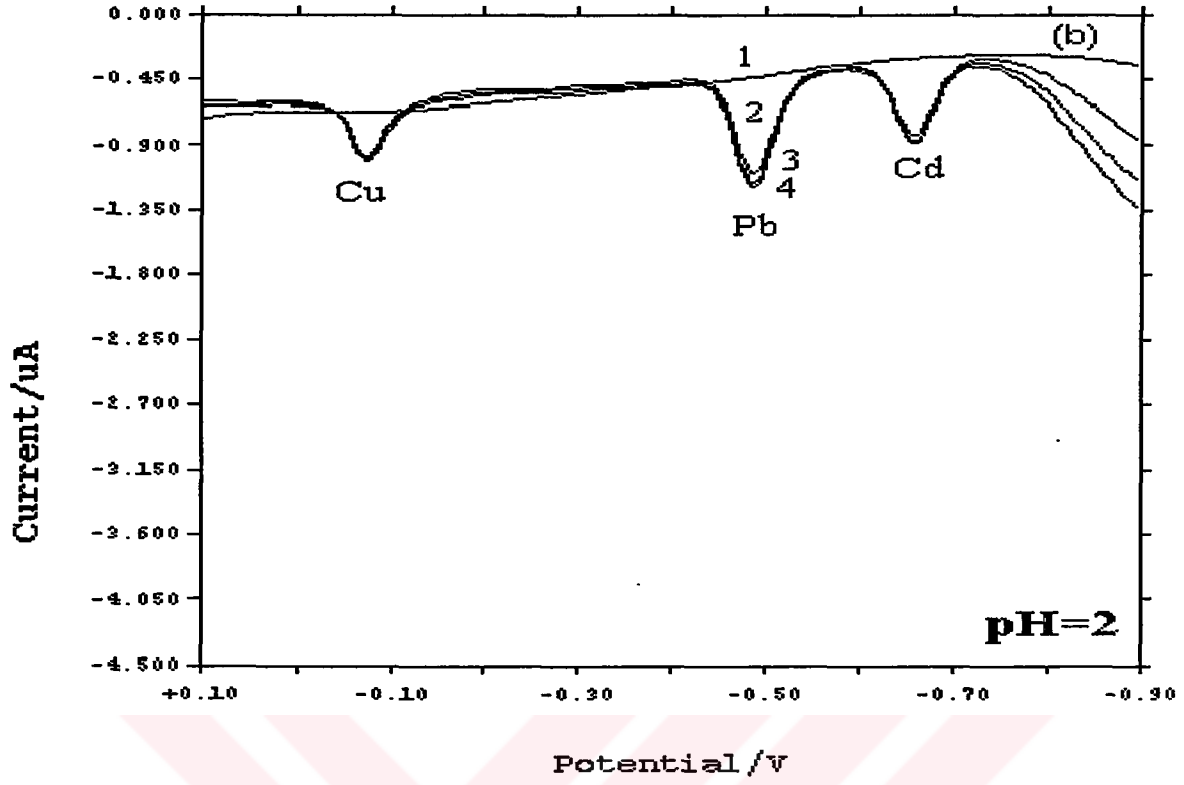
Elektrolit pH'sının sıyırma pik sinyallerine etkisini incelemek amacıyla altı pH (pH=1, 2, 3, 4, 5 ve doğal "5.58") değerinde çalışılmıştır. Öncelikle, 5×10^{-5} M $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 'ın 0.1 M KNO_3 elektrolitinin doğal pH'daki çözeltisinde sabit potansiyelde (-0.7 V) TB modunda 2.5 dakika süreyle karıştırılarak elde edilen cıva film kaplı elektrotlar üzerinde belirlenen pH değerlerinde -0.9 V'da, 1 dakika (30 s karıştırılarak+30 s durgun) toplama süresinde destek elektrolit ve 10 ppb Cu^{2+} , 20 ppb Pb^{2+} ve 30 ppb Cd^{2+} içeren ortamlarda sıyırma voltamogramları alınmıştır (Şekil 4.5a-Şekil 4.5f).



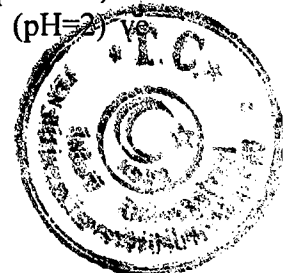
Şekil 4.5a: TMFE üzerinde 0.1 M KNO_3 destek elektrolitinde (1) ve 10 ppb Cu^{2+} , 20 ppb Pb^{2+} ve 30 ppb Cd^{2+} içeren ortamlarda ardışık sıyırma pik şiddetleri (pH=1).

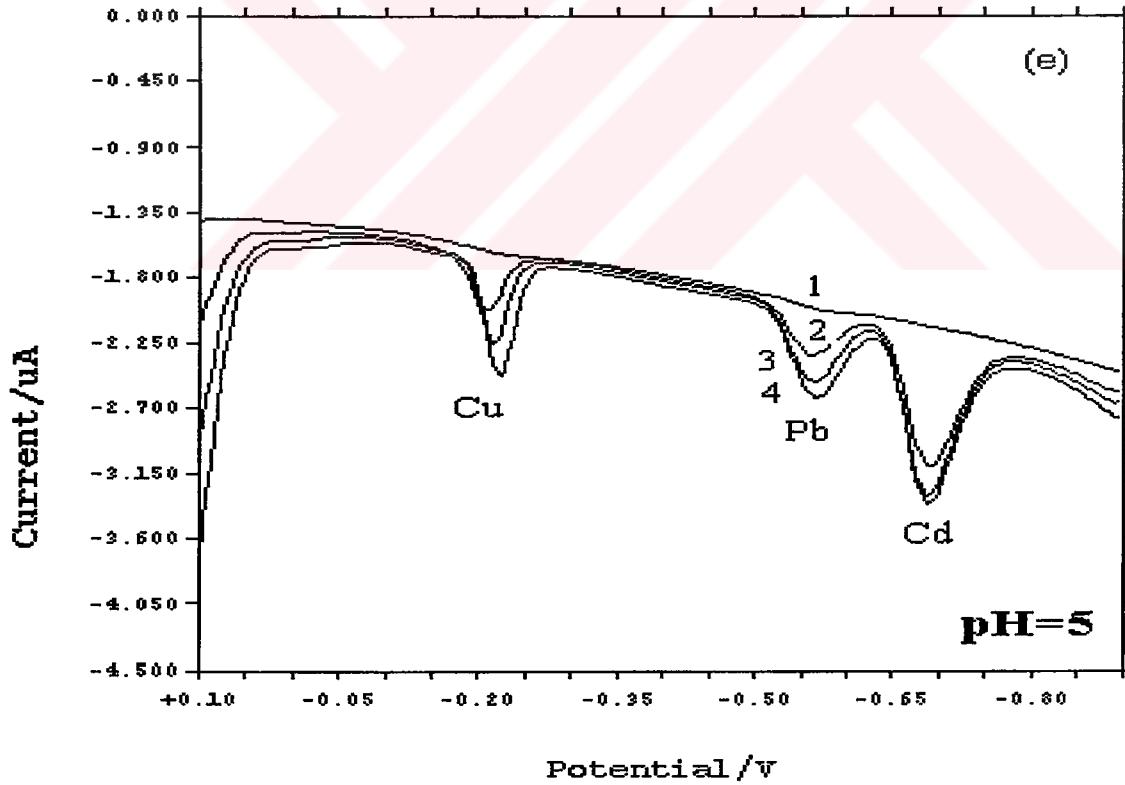
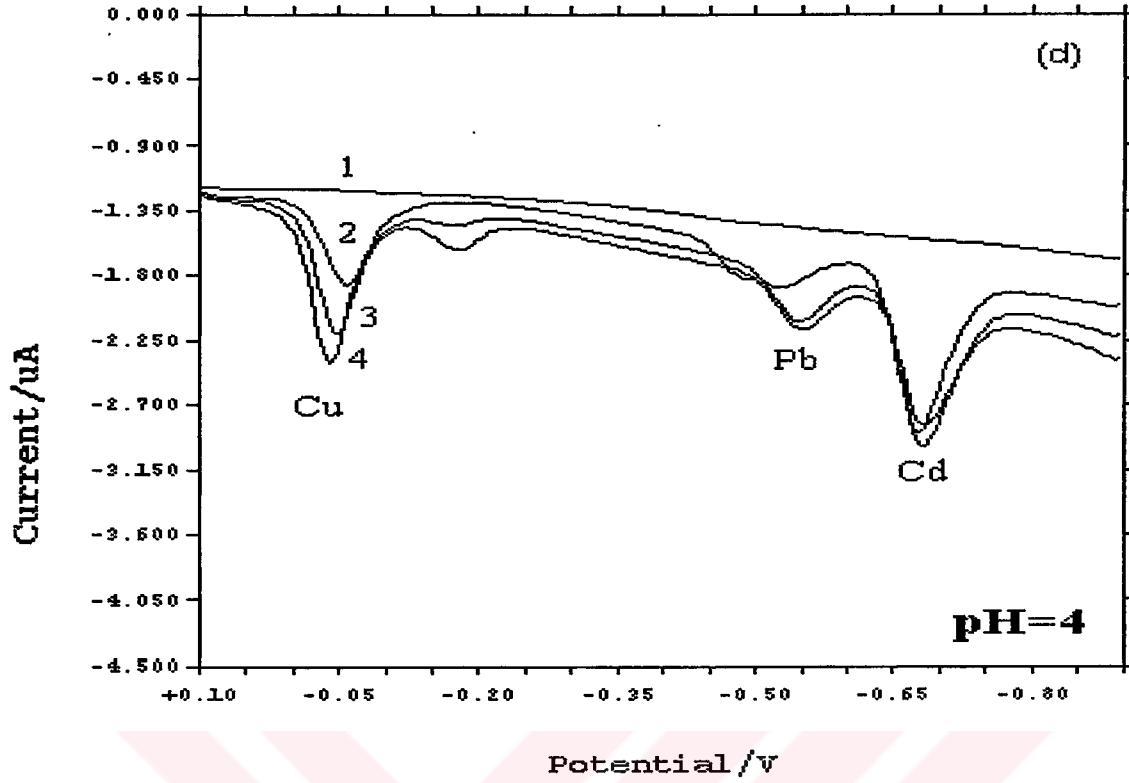
Belirlenen pH değerlerinde elde edilen voltamogramlar ayrı ayrı incelendiğinde pH 3, 4, 5 ve 5.58'de destek elektrolit akımları sürekli bir kayma gösterirken, ardışık run'lar boyunca sıyırma pik sinyal şiddetlerinin de artıyor olması bu pH değerlerinin uygun olmadığını göstermektedir. pH 1 ve 2 olduğunda ise ardışık run'larda elde edilen pik şiddetleri hemen hemen aynı olmakla birlikte ayrıca pikler de daha keskin bir görünüme sahiptir.





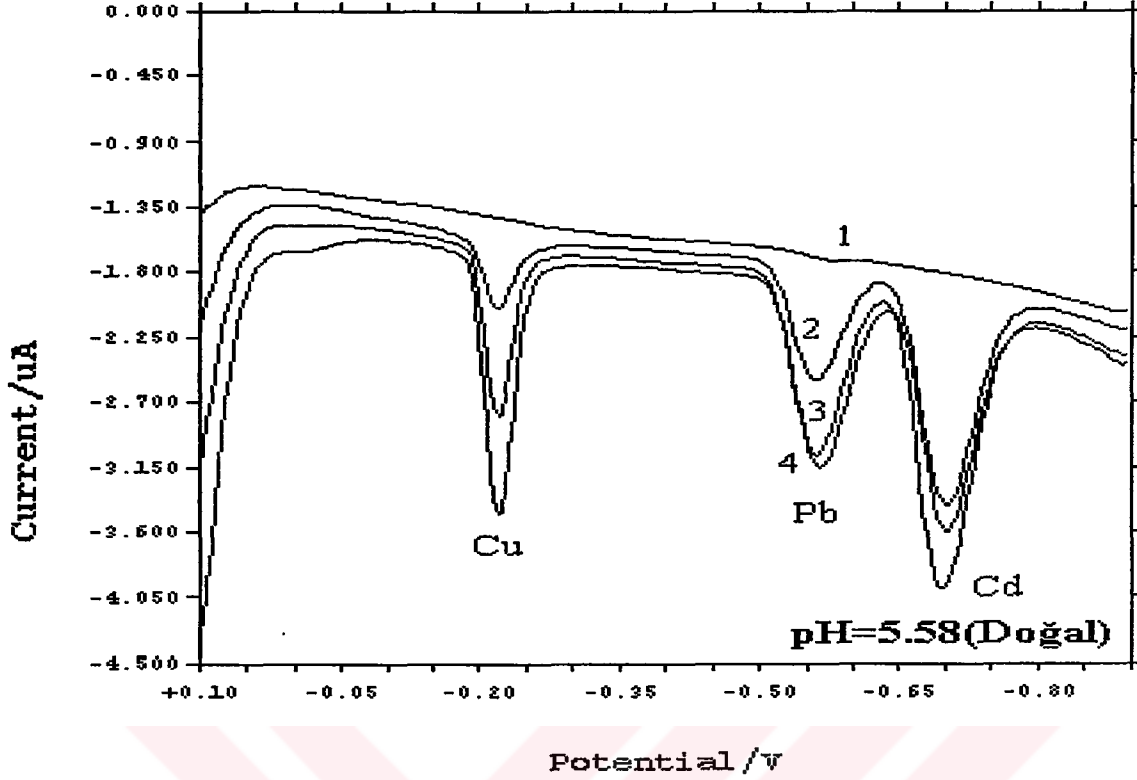
Şekil 4.5b: TMFE üzerinde 0.1 M KNO₃ destek elektrolitinde (1) ve 10 ppb Cu²⁺, 20 ppb Pb²⁺ ve 30 ppb Cd²⁺ içeren ortamlarda ardışık sıyırma pik şiddetleri (pH=2) ve (pH=3)(c).





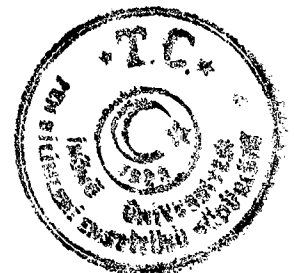
Şekil 4.5d: TMFE üzerinde 0.1 M KNO_3 destek elektrolitinde (1) ve 10 ppb Cu^{2+} , 20 ppb Pb^{2+} ve 30 ppb Cd^{2+} içeren ortamlarda ardışık sıyırma pik şiddetleri (pH=4) ve (pH=5)(e).





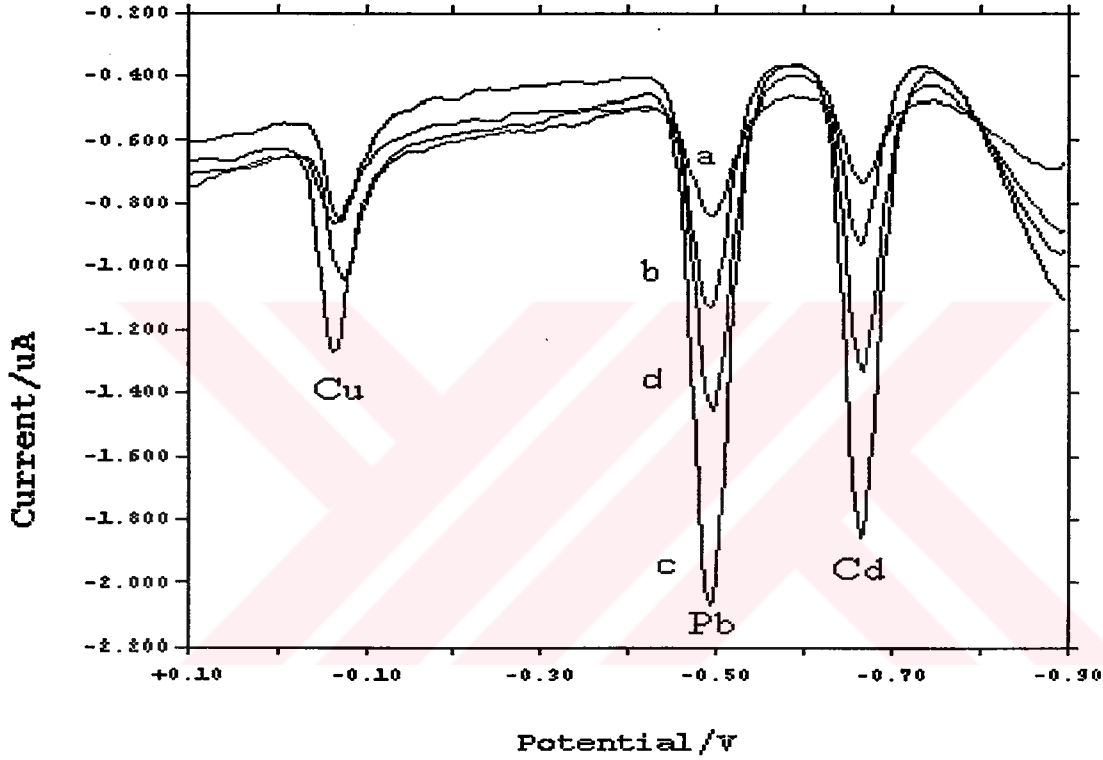
Şekil 4.5f: TMFE üzerinde 0.1 M KNO₃ destek elektrolitinde (1) ve 10 ppb Cu²⁺, 20 ppb Pb²⁺ ve 30 ppb Cd²⁺ içeren ortamlarda ardışık sıyırma pik şiddetleri (pH=5.58).

pH=1 olduğunda elde edilen pik şiddetlerinin diğer pH değerinde elde edilen pik şiddetlerine kıyasla daha kararlı olması ve de ileride gerçek örneklerin hazırlanması esnasında yaş yakma ile parçalama da yapmak gerekliliği de dikkate alındığında en uygun pH değerinin pH=1 olması gerektiğine karar verildi ve sonraki çalışmalarda elektrolit pH değerinin distillenmiş derişik HNO₃ ile 1'e ayarlanarak kullanılmasının gerekliliği sonucuna varılmıştır. Öte yandan Cu²⁺ iyonuna ait pik potansiyelleri incelendiğine pH=4 iken Cu pikinin adeta yarılmaya başaldığı ve pH'nın daha da artırılması halinde yaklaşık -0.05 V konumundaki Cu pikinin tamamen yok olduğu ve yaklaşık -0.20 V civarında Cu'a ait bir pikin ortaya çıktığı görülmektedir. Bu aşamada ve çalışmanın genel hedefi bakımından gözlenen durumu açıklayabilmek için daha ileri düzeyde deneyler yapılması öngörülmemiştir.



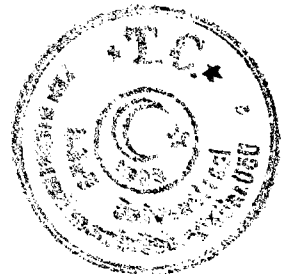
4.1.4. Cıva Film Kalınlığının Pik Sinyallerine Etkisi

Öncelikle, 5×10^{-5} M $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 'ın 0.1 M KNO_3 destek elektrolitinin pH=5.58'deki çözeltisinde sabit potansiyelde (-0.7 V) TB modunda, karıştırılarak, farklı film büyütme sürelerinde (1, 1.5, 2, 2.5 ve 3 dakika) elde edilen cıva film elektrotlar üzerinde -0.9 V'da, 1 dakika (30 s karıştırılarak+30 s durgun) toplama süresinde 25 ppb Cu^{2+} , 50 ppb Pb^{2+} ve 75 ppb Cd^{2+} içeren ortamlarda sıyırma voltamogramları alınmıştır. Bu sıyırma pik sinyallerine cıva film kalınlığının etkisi Şekil 4.6'da gösterilmiştir.



Şekil 4.6: a) 1.5 dakika b)2 dakika c) 2.5 dakika d) 3 dakikalık sürelerde TB modunda büyütülen film kalınlıklarıyla elde edilen sıyırma voltamogramları.

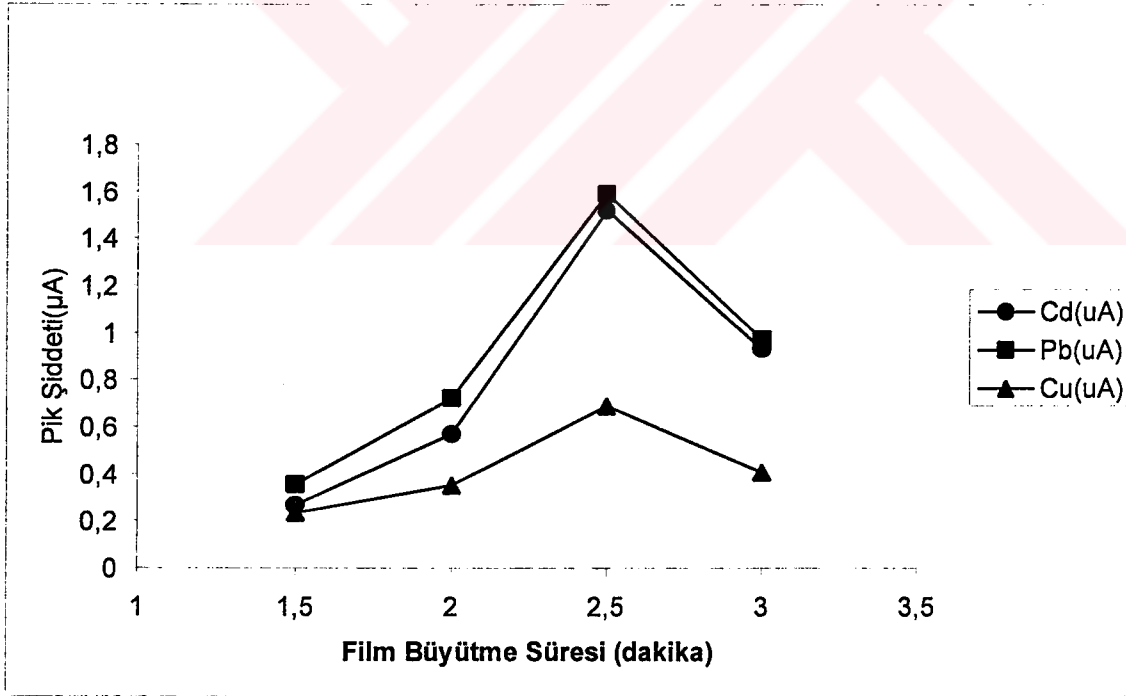
Farklı cıva film kalınlıklarında elde edilen metal iyonlarına ait pik şiddetleri Tablo 4.1'de listelenmiş ve Şekil 4.7'de grafiksel olarak belirtilmiştir. Voltamogram, tablo ve grafikten de görüldüğü gibi genel olarak, 1 dakika elde edilenden 2,5 dakikada elde edilen sinyale kadar, cıva film kalınlığı arttıkça sıyırma pik şiddetinde de doğrusal olarak bir artışın olduğu gözlenmiştir.



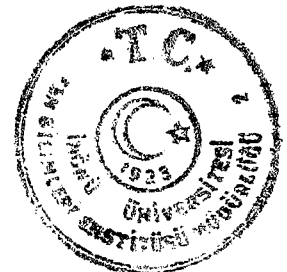
Tablo 4.1: Cıva film kalınlığına bağı olarak elde edilen sıyırma pik şiddetleri

| Film büyütme süresi (dakika) | Pik Şiddeti | | |
|---------------------------------|---------------|---------------|---------------|
| | Cd (μ A) | Pb (μ A) | Cu (μ A) |
| 1,5 | 0,2690 | 0,3585 | 0,2337 |
| 2 | 0,5723 | 0,7225 | 0,3513 |
| 2,5 | 1,518 | 1,590 | 0,6897 |
| 3 | 0,9315 | 0,9748 | 0,4073 |

Cıva film kalınlığı daha da arttığında (3 dakika) sıyırma sinyallerinde bir azalma gözlenmiştir. Çok kalın cıva filmlerde elde edilen sinyal düşüşünün nedeni olarak; film kalınlaştıkça toplama-sıyırma ardışık ölçümlerinde filmde incelmeler, dökülmelerin gösterilebileceği gibi, kalın filmlerde, kararlı (yapışkan) olduğu varsayılırsa, toplama esnasında filmin iç katmanlarına diffüze olmuş ancak, sıyırma süresinin bu iç katmanlardaki iyonların çözeltiye geçmesi için yeterli olmaması da gösterilebilir. Kalın filmlerde ardışık sinyallerin artması, bu ikinci nedeni desteklemektedir.

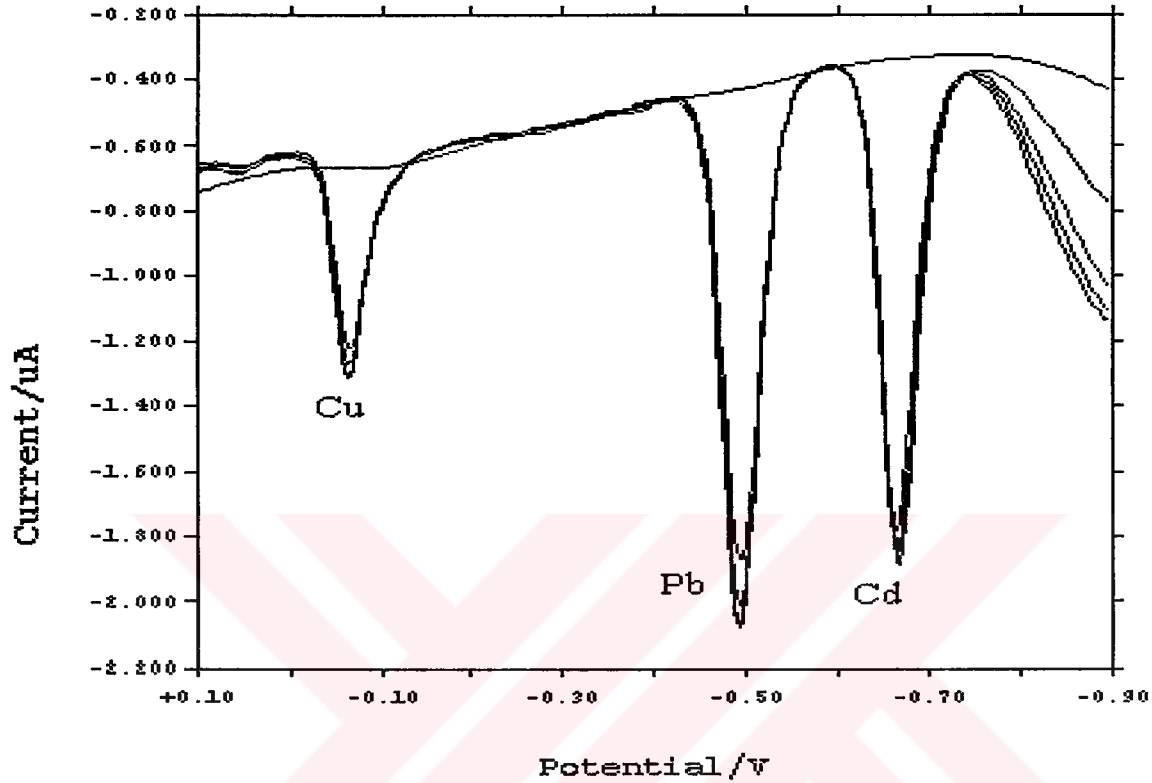


Şekil 4.7: TMFE üzerinde cıva film kalınlığı ile pik şiddetleri arasındaki ilişki.



Optimum cıva film kalınlığı olarak belirlenen 2.5 dakikada elde edilen destek elektrolit ve metal iyonları içeren ortamdaki üç ardışık sıyırma voltamogramı Şekil 4.8’de gösterilmiştir.

Sonuç olarak 2.5 dakikada büyütülen cıva film kaplı elektrot üzerinde elde edilen sinyaller oldukça keskin ve kararlı bir görünüm sergilemektedir.



Şekil 4.8: 2.5 dakikada kaplanmış TMFE üzerinde elde edilen destek elektrolit ve 25 ppb Cu^{2+} , 50 ppb Pb^{2+} 75 ppb Cd^{2+} içeren ortamda elde edilen 4 ardışık sıyırma voltamogramı. Toplama süresi: 1 dakika (30 s karıştırılarak, 30 s durgun).

4.1.5. Toplama Süresinin Pik Sinyallerine Etkisi:

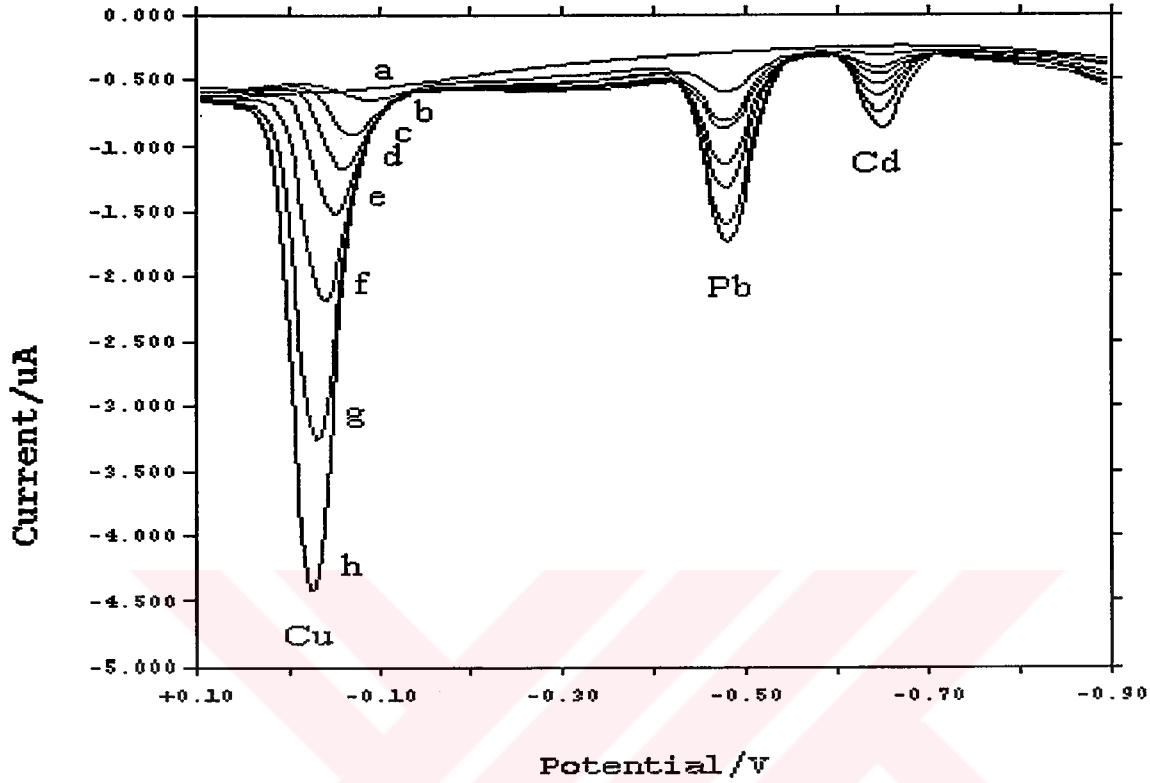
İlk olarak 5×10^{-5} M $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 'in 0.1 M KNO_3 elektrolitinin pH=5.58'deki çözeltisinde sabit potansiyelde (-0.7 V) TB modunda, karıştırılarak, 2.5 dakikada cıva film elektrotlar hazırlanmıştır.

Hazırlanan TMFE'lar üzerinde toplama süresinin sıyırma pik şiddeti üzerine etkisini incelemek amacıyla pH'sı 1 olan 0.1 M KNO_3 destek elektrolit çözeltisinde ve her bir iyon derişimi 2.5 ppb olan Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Cd^{2+} içeren ortamda farklı toplama sürelerinde (1, 2, 3, 4, 6, 8 ve 10 dakika) DPSV'leri alınmıştır (Şekil 4.9).

Voltamogramlar incelendiğinde ilk run hariç ikinci ve üçüncü run'da gözlenen pik



şiddetlerinin hemen hemen eşit olduğu dikkati çekmektedir. Bu nedenle daha sonraki çalışmalarda üç run alınıp bunlardan ikinci voltamogram dikkate alınmış ve tablolarda bu voltamograma ait değerler verilmiştir.



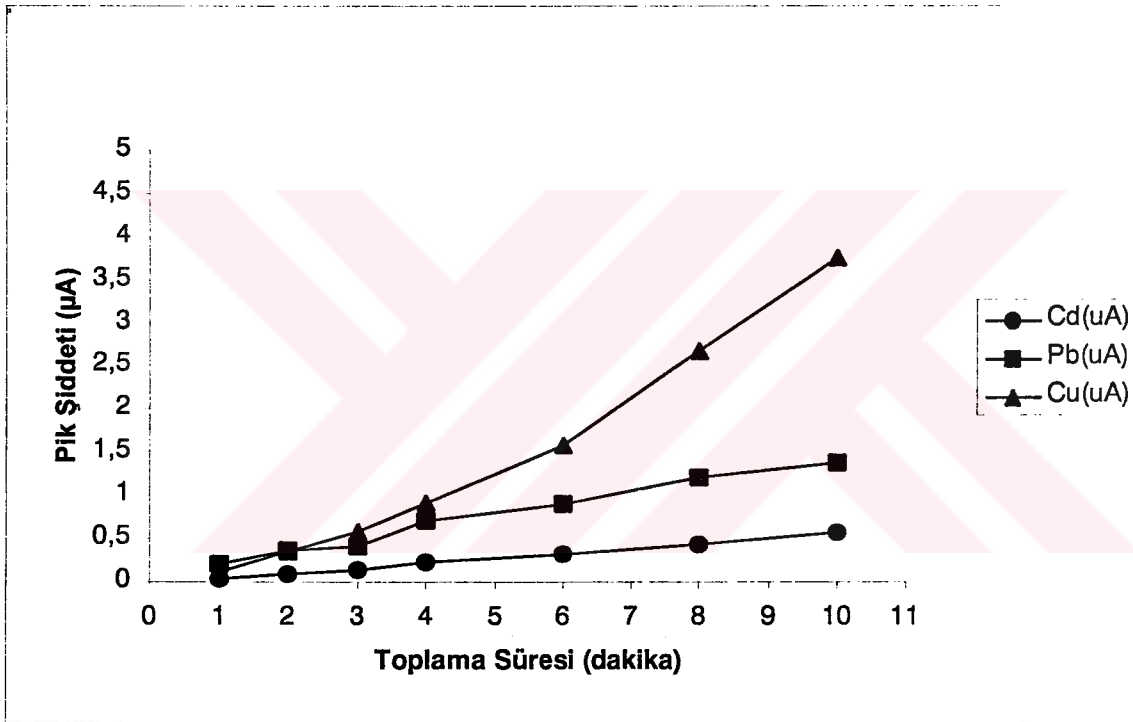
Şekil 4.9: TMFE üzerinde a) Destek elektrolit b) 1 dakika c) 2 dakika d) 3 dakika e) 4 dakika f) 6 dakika g) 8 dakika h) 10 dakika toplama sürelerinde elde edilen diferansiyel puls sıyırma voltamogramları.

Voltamogramlar, pik şiddetlerinin listelendiği Tablo 4.2 ve Şekil 4.10 incelendiğinde toplama süresi arttıkça sıyırma pik sinyallerinin de lineer olarak arttığı ortaya çıkmaktadır. Ancak, deney süresinin çok fazla uzun olmasının istenmemesi dikkate alınarak optimum toplama süresi olarak 5 dakika tercih edilmiştir.



Tablo 4.2: TMFE ile toplama süresine bağlı olarak elde edilen sıyırma pik şiddetleri

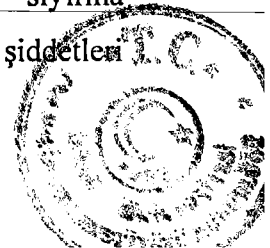
| Toplama Süresi (d) | Pik Şiddeti | | |
|--------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| | Cd (μA) | Pb (μA) | Cu (μA) |
| 1 | 0,0307 | 0,2040 | 0,1160 |
| 2 | 0,0944 | 0,3610 | 0,3495 |
| 3 | 0,1360 | 0,4140 | 0,5858 |
| 4 | 0,2221 | 0,7017 | 0,9126 |
| 6 | 0,3147 | 0,8974 | 0,1580 |
| 8 | 0,4280 | 1,203 | 2,672 |
| 10 | 0,5650 | 1,376 | 3,764 |



Şekil 4.10: TMFE üzerinde toplama süresi-sıyırma pik şiddeti ilişkisi.

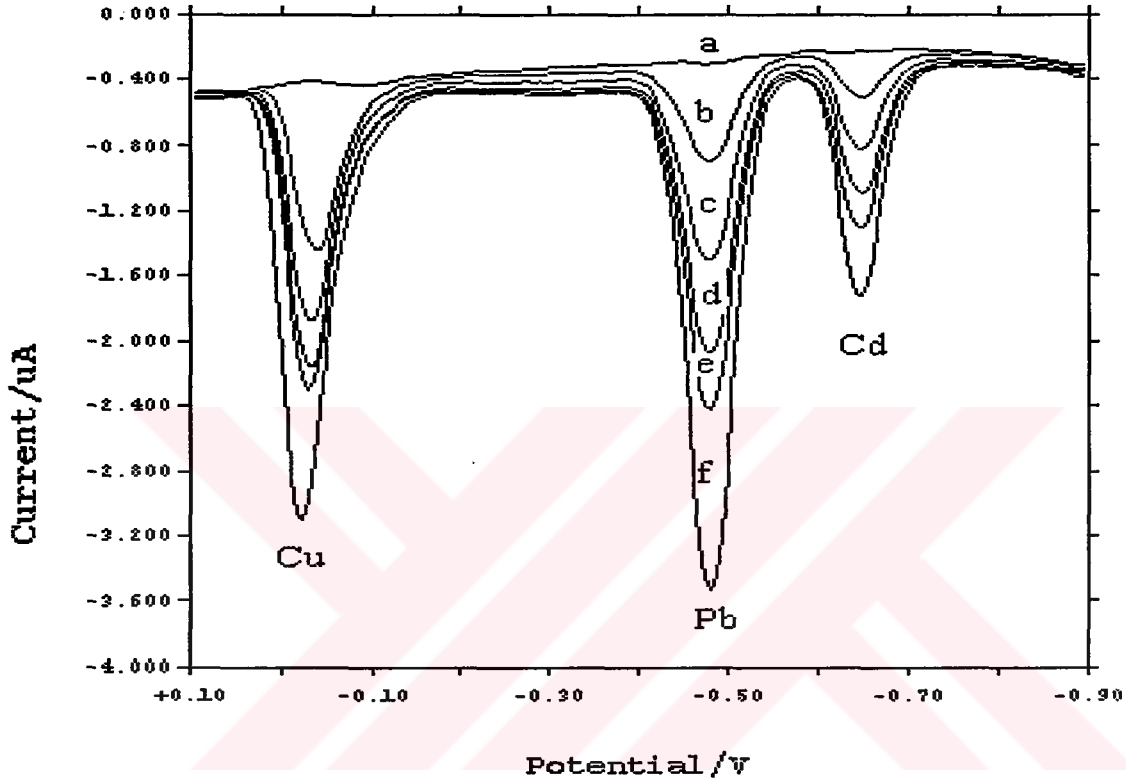
4.1.6. Analit Derişimi ile Pik Sinyalleri Arasındaki İlişki

Yukarıda belirtilen optimum koşullarda hazırlanan TMFE hazırlandıktan sonra 0.1 M KNO_3 destek elektrolitinde ve artan metal derişimlerinin (5, 10, 15, 20 ve 25 ppb) sıyırma pik şiddeti üzerine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla alınan sıyırma voltamogramları Şekil 4.11'de, bu voltamogramlara ait metal sıyırma pik şiddetleri



Tablo 4.3'de ve grafiksel olarak da derişim-pik şiddeti ilişkisi Şekil 4.12'de gösterilmiştir.

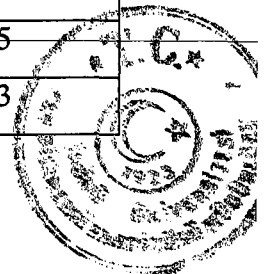
Voltamogramlar, tablo ve grafikler incelendiğinde; istisnasız tüm metal iyonları için derişim arttıkça sıyırma pik şiddetinin de arttığı anlaşılmıştır. Daha sonra gerçek örneklerde elde edilen pik şiddetleriyle karşılaştırılarak örnekteki metal iyonlarının derişimi hakkında fikir verebilmesi açısından bu sinyal değerleri önemli olmaktadır.

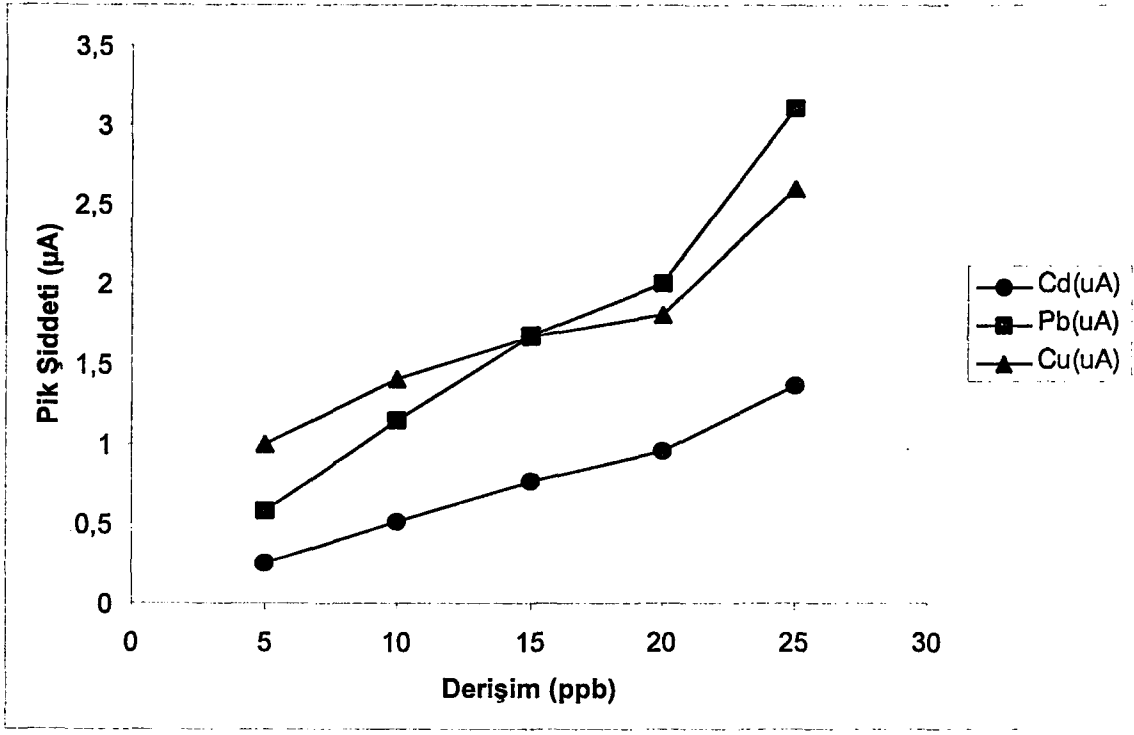


Şekil 4.11: a) Destek elektrolit b) 5ppb, c) 10 ppb, d) 15 ppb, e) 20 ppb ve f) 25 ppb Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Cd^{2+} içeren ortamdaki sıyırma voltamogramları. Toplama süresi: 5 dakika.

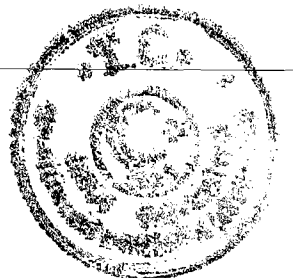
Tablo 4.3: TMFE ile metal derişim artışına bağlı olarak elde edilen sıyırma pik şiddetleri

| Derişim (ppb) | Pik Şiddeti | | |
|---------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| | Cd (μA) | Pb (μA) | Cu (μA) |
| 5 | 0,2526 | 0,5799 | 0,9966 |
| 10 | 0,5136 | 1,145 | 1,405 |
| 15 | 0,7665 | 1,673 | 1,667 |
| 20 | 0,9541 | 2,003 | 1,805 |
| 25 | 1,364 | 3,104 | 2,603 |



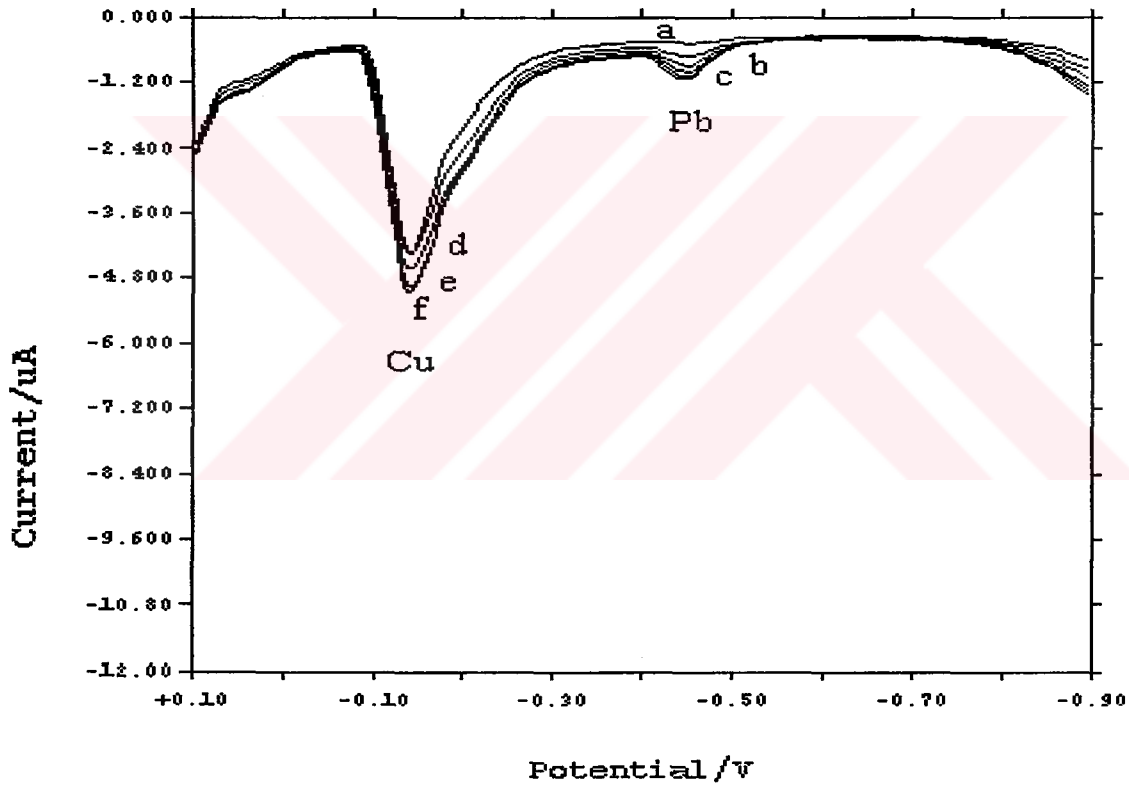


Şekil 4.12: TMFE üzerinde metal derişimi-sıyırma pik şiddetleri ilişkisi.

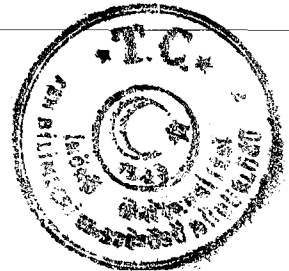


4.1.7 TMFE ile İdrarda Metal Tayini

İdrar örneğinin metal içeriğinin belirlenmesi amacıyla yapılan çalışmalar sentetik örneklere dayanılarak yapıldığı için öncelikle elektrolit tür ve derişim açısından bir benzerlik göstermesi gereği dikkate alınarak, yani destek elektrolit olan 0.2 M KNO₃ çözeltisi içine 1:1 oranında idrar eklenmiş (son destek elektrolit derişimi 0.1 M olacak şekilde) daha sonra ise önceden optimum pH olarak belirlenen pH=1'e distillenmiş derişik HNO₃ ile ayarlanmış ve daha sonra DPSV analizine yine optimum parametreler (cıva film büyütme süresi: 2.5 dakika, toplama süresi: 5 dakika 270 s karıştırılarak + 30 s durgun) dikkate alınarak geçilmiştir. 1:1 oranında seyreltilmiş idrar örneği ve ardışık metal eklemelerine ilişkin sıyırma voltamogramı Şekil 4.13'de gösterilmiştir.



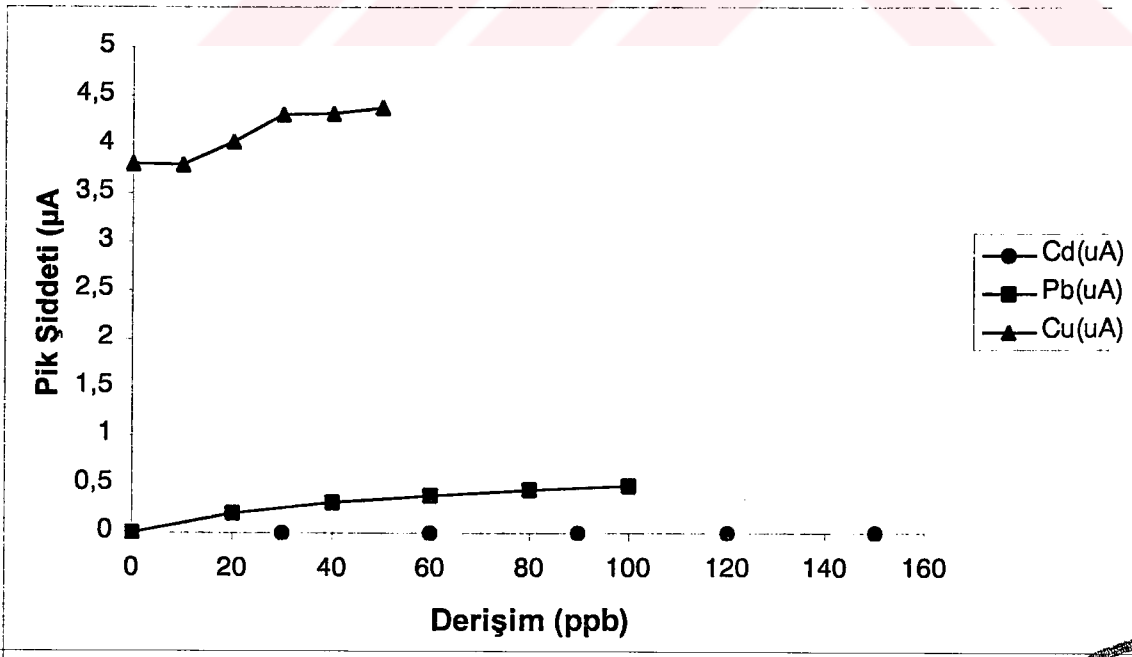
Şekil 4.13: TMFE üzerinde a) 0.2 M KNO₃ ile 1:1 oranında seyreltilmiş idrar ve üzerine b) 10 ppb Cu²⁺, 20 ppb Pb²⁺ ve 30 ppb Cd²⁺ c) 20 ppb Cu²⁺, 40 ppb Pb²⁺ ve 60 ppb Cd²⁺ d) 30 ppb Cu²⁺, 60 ppb Pb²⁺ ve 90 ppb Cd²⁺ e) 40 ppb Cu²⁺, 80 ppb Pb²⁺ ve 120 ppb Cd²⁺ f) 50 ppb Cu²⁺, 100 ppb Pb²⁺ ve 150 ppb Cd²⁺ eklenen ortamlarda elde edilen sıyırma voltamogramları. pH=1.



Voltamogramda görülen Cu ve Pb piklerine ait akım değerleri Tablo 4.4'de, bu iyonların derişim ile akım değerleri arasındaki ilişki ise Şekil 4.14'de gösterilmiştir. 1:1 oranında seyreltilmiş olsa dahi 150 ppb olacak şekilde eklendiği halde Cd'a ait bir pikin gözlenmemesi ilginçtir.

Tablo 4.4: TMFE üzerinde 0.2 M KNO₃ ile 1:1oranında seyreltilmiş idrar ve ardışık metal eklemelerine ilişkin sıyırma pik şiddetleri

| Derişim (ppb) | Pik Şiddeti | | |
|---|-------------|---------|---------|
| | Cd (µA) | Pb (µA) | Cu (µA) |
| İdrar | - | - | 3.804 |
| 10 ppb Cu ²⁺ , 20 ppb Pb ²⁺ , 30 ppb Cd ²⁺ | - | 0.1995 | 3.790 |
| 20 ppb Cu ²⁺ , 40 ppb Pb ²⁺ , 60 ppb Cd ²⁺ | - | 0.3135 | 4.025 |
| 30 ppb Cu ²⁺ , 60 ppb Pb ²⁺ , 90 ppb Cd ²⁺ | - | 0.3810 | 4.310 |
| 40 ppb Cu ²⁺ , 80 ppb Pb ²⁺ , 120 ppb Cd ²⁺ | - | 0.4492 | 4.324 |
| 50 ppb Cu ²⁺ , 100 ppb Pb ²⁺ , 150 ppb Cd ²⁺ | - | 0.4911 | 4.378 |

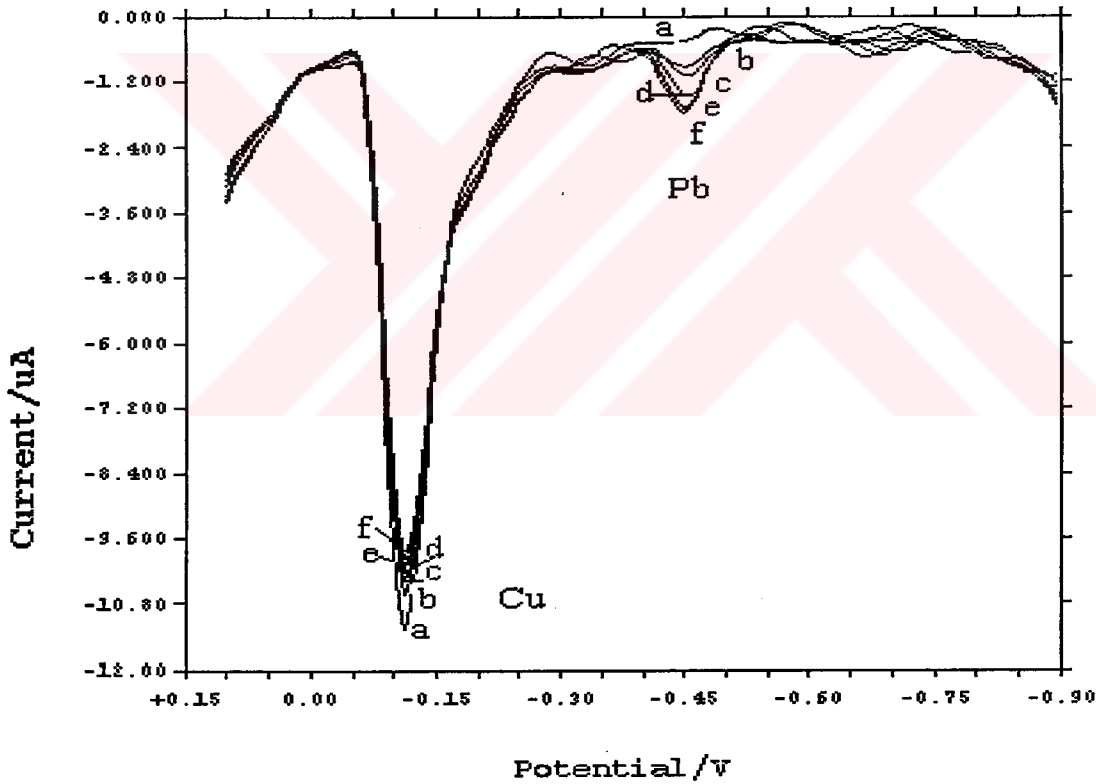


Şekil 4.14: TMFE üzerinde 0.2 M KNO₃ ile 1:1oranında seyreltilmiş idrar ve ardışık metal eklemelerinin sıyırma pik şiddetleri üzerine etkisi.



0.3 M KNO_3 ile 1:2 (İdrar: KNO_3) oranında seyreltilmiş idrar ve üzerine derişimleri gittikçe artacak şekilde eklenen metalleri içeren çözeltilerle elde edilen voltamogram Şekil 4.15'te gösterilmiştir. Voltamogramdan okunan pik akımı değerleri Tablo 4.5'de, derişim-pik akımı arasındaki ilişki ise Şekil 4.16'da görülmektedir.

Şekil 4.15'te dikkati çeken en önemli özellik idrar daha da seyreltilmiş olmasına rağmen Cu pikinin 1:1 oranında seyreltilmiş idrara kıyasla neredeyse 3 katı artmış olduğudur. Öte yandan, Şekil 4.16'dan görüleceği üzere, idrardaki Cu varlığına ek olarak ilave edilen Cu nedeniyle ortamdaki Cu derişimi o kadar yükselmiş olmalıdır ki grafikteki Cu eğrisi negatif bir eğim sergilemektedir. Bu durum belli bir derişimden sonra, artan derişimlerle gözlenen sinyal arasındaki ilişkiye tipik bir örnektir ve analitik tekniklerin tümünde karşılaşılır.

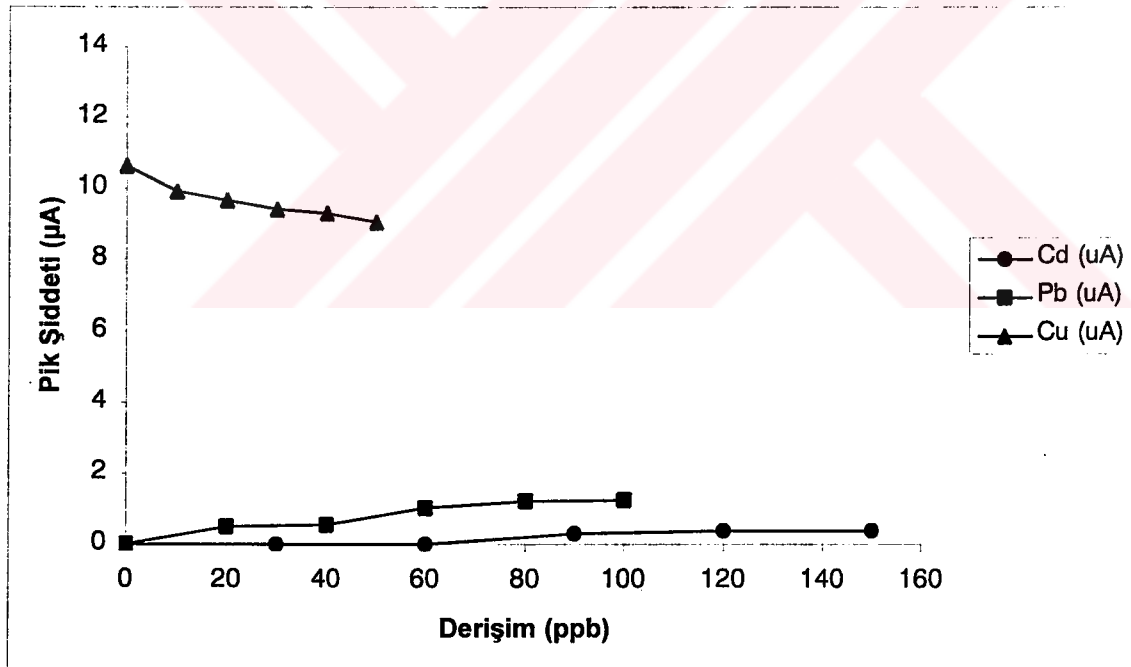


Şekil 4.15: TMFE üzerinde a) 0.3 M KNO_3 ile 1:2 oranında seyreltilmiş idrar ve üzerine b) 10 ppb Cu^{2+} , 20 ppb Pb^{2+} ve 30 ppb Cd^{2+} c) 20 ppb Cu^{2+} , 40 ppb Pb^{2+} ve 60 ppb Cd^{2+} d) 30 ppb Cu^{2+} , 60 ppb Pb^{2+} ve 90 ppb Cd^{2+} e) 40 ppb Cu^{2+} , 80 ppb Pb^{2+} ve 120 ppb Cd^{2+} f) 50 ppb Cu^{2+} , 100 ppb Pb^{2+} ve 150 ppb Cd^{2+} eklenen ortamlarda elde edilen sıyırma voltamogramları.



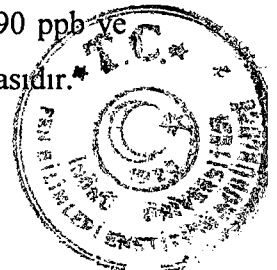
Tablo 4.5: TMFE üzerinde 0.3 M KNO₃ ile 1:2 oranında seyreltilmiş idrar ve ardışık metal eklemelerine ilişkin sıyırma pik şiddetleri

| Derişim (ppb) | Pik Şiddeti | | |
|---|-------------|---------|---------|
| | Cd (µA) | Pb (µA) | Cu (µA) |
| İdrar | - | - | 10.65 |
| 10 ppb Cu ²⁺ , 20 ppb Pb ²⁺ , 30 ppb Cd ²⁺ | - | 0.5072 | 9.925 |
| 20 ppb Cu ²⁺ , 40 ppb Pb ²⁺ , 60 ppb Cd ²⁺ | - | 0.5591 | 9.675 |
| 30 ppb Cu ²⁺ , 60 ppb Pb ²⁺ , 90 ppb Cd ²⁺ | 0.3114 | 1.029 | 9.413 |
| 40 ppb Cu ²⁺ , 80 ppb Pb ²⁺ , 120 ppb Cd ²⁺ | 0.3926 | 1.228 | 9.304 |
| 50 ppb Cu ²⁺ , 100 ppb Pb ²⁺ , 150 ppb Cd ²⁺ | 0.3980 | 1.245 | 9.076 |

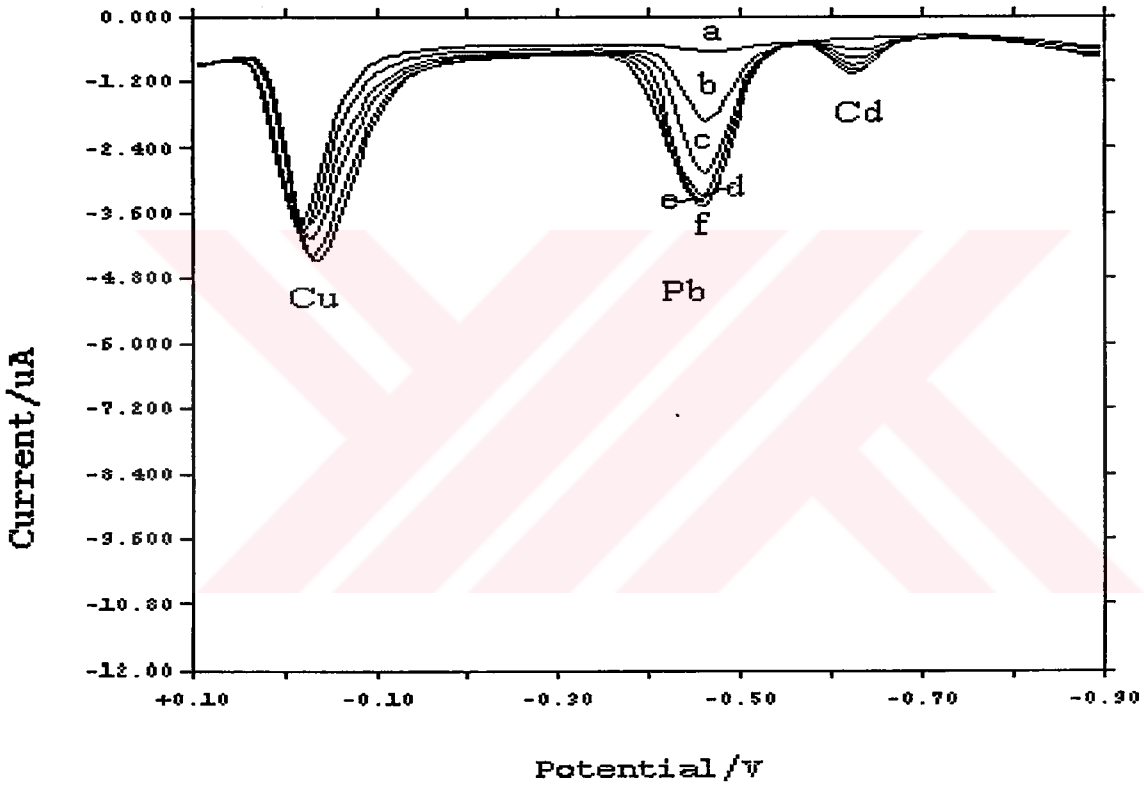


Şekil 4.16: TMFE üzerinde 0.2 M KNO₃ ile 1:2 oranında seyreltilmiş idrar ve ardışık metal eklemelerinin sıyırma pik şiddetleri üzerine etkisi.

Aynı grafikteki Pb sinyallerinin de, 1:1 oranında seyreltilmiş idrara kıyasla yaklaşık 2 kat arttığı görülmektedir. Dikkate değer üçüncü husus ise ancak 90 ppb ve daha yüksek derişimler için küçük de olsa Cd'a ait bir sinyalin gözleniyor olmasıdır.



İdrardaki organik maddenin her üç metalin de pik sinyallerini olumsuz yönde etkilediği varsayımı ile 30 mL idrar örneği üzerine 3 mL distillenmiş derişik HNO₃ ilave edildikten sonra geri soğutucu altında üç gün, idrar rengi berraklaşınca ve azot oksitleri görülmeyinceye kadar, karıştırılarak ısıtılıp parçalanmış ve distilat başlangıç hacmine saf suyla seyreltildikten sonra 0.2 M KNO₃ ile 1:1 oranında seyreltilmiş idrar ve üzerine eklenen metaller için Şekil 4.17’de gösterilen voltamogramlar elde edilmiştir. Voltamogramda her üç metale ait pik akımları-derişim arasındaki ilişkiler Tablo 4.6’da ve Şekil 4.18’de ayrıca belirtilmiştir.



Şekil 4.17: TMFE üzerinde a) HNO₃ ile parçalanarak 0.2 M KNO₃ ile 1:1 oranında seyreltilmiş idrar ve üzerine
b) 10 ppb Cu²⁺, 20 ppb Pb²⁺ ve 30 ppb Cd²⁺
c) 20 ppb Cu²⁺, 40 ppb Pb²⁺ ve 60 ppb Cd²⁺
d) 30 ppb Cu²⁺, 60 ppb Pb²⁺ ve 90 ppb Cd²⁺
e) 40 ppb Cu²⁺, 80 ppb Pb²⁺ ve 120 ppb Cd²⁺
f) 50 ppb Cu²⁺, 100 ppb Pb²⁺ ve 150 ppb Cd²⁺ eklenen ortamlarda elde edilen sıyırma voltamogramları.

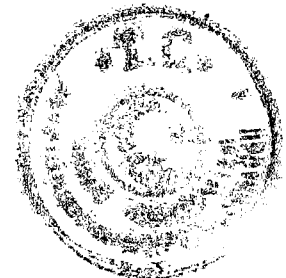
Organik yapının parçalanmış olması nedeniyle, herhangi bir işleme uğratılmadan sadece 1:1 oranında seyreltilmiş olan idrardakine kıyasla metal piklerinin yükseleceği beklenmiştir. Ancak, Cu için beklenen doğrultuda bir gözlem elde

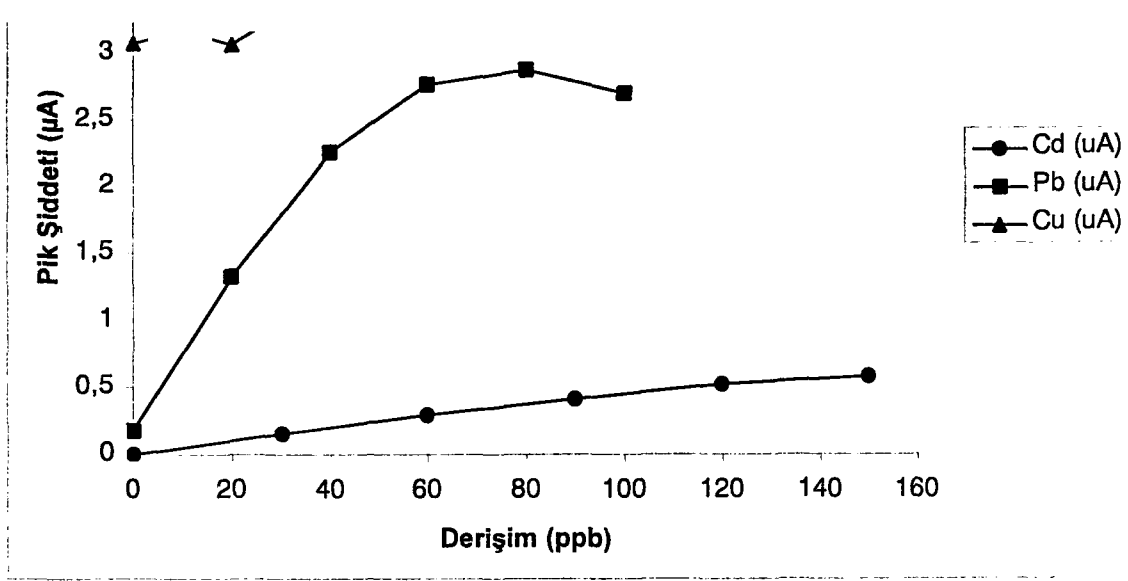


edilememiştir. Başka bir ifadeyle, HNO₃ ile parçalanmış veya parçalanmamış ve 1:1 oranında seyreltilmiş idrar örneklerinde Cu pikleri, deneysel hata dahilinde, hemen hemen aynı büyüklüktedir (Bakınız Şekil 4.8 ve 4.17'deki Cu pikleri ve Tablo 4.4 ve 4.6'daki Cu pik akım değerleri). Öte yandan, Pb ve Cd için gözlemler beklenen doğrultuda olmuştur.

Tablo 4.6: TMFE üzerinde HNO₃ ile parçalanarak 1:1 oranında 0.2 M KNO₃ ile seyreltilmiş idrar ve ardışık metal eklemelerine ilişkin sıyırma pik şiddetleri

| Derişim (ppb) | Pik Şiddeti | | |
|---|-------------|---------|---------|
| | Cd (µA) | Pb (µA) | Cu (µA) |
| İdrar | - | 0.1751 | 3.067 |
| 10 ppb Cu ²⁺ , 20 ppb Pb ²⁺ , 30 ppb Cd ²⁺ | 0.1525 | 1.329 | 3.168 |
| 20 ppb Cu ²⁺ , 40 ppb Pb ²⁺ , 60 ppb Cd ²⁺ | 0.2945 | 2.256 | 3.063 |
| 30 ppb Cu ²⁺ , 60 ppb Pb ²⁺ , 90 ppb Cd ²⁺ | 0.4103 | 2.760 | 3.293 |
| 40 ppb Cu ²⁺ , 80 ppb Pb ²⁺ , 120 ppb Cd ²⁺ | 0.5183 | 2.870 | 3.616 |
| 50 ppb Cu ²⁺ , 100 ppb Pb ²⁺ , 150 ppb Cd ²⁺ | 0.5755 | 2.694 | 3.702 |





Şekil 4.18: TMFE üzerinde HNO_3 ile parçalanarak 1:1 oranında 0.2 M KNO_3 ile seyreltilmiş idrar ve ardışık metal eklemelerinin sıyırma pik şiddetleri üzerine etkisi.

Pb piki kabaca 10 kat yükselmekte, aynı zamanda da, derişim artışıyla sinyal artışı da hızlanmaktadır. Başka bir ifadeyle, Şekil 4.18'deki Pb'a ait eğrinin doğrusal kısmının eğimi, Şekil 4.14'deki Pb'a ait eğrinin eğiminin 4 katı olmaktadır. 1:1 oranında seyreltme dışında bir işleme uğratılmamış idrarda dışarıdan eklenen 150 ppb Cd için dahi bir pik gözlenemez iken HNO_3 ile parçalanmış ve aynı oranda seyreltilmiş idrarda ise eklenen en düşük derişim olan 30 ppb Cd için dikkate değer büyüklükte bir sinyal elde edilmektedir.



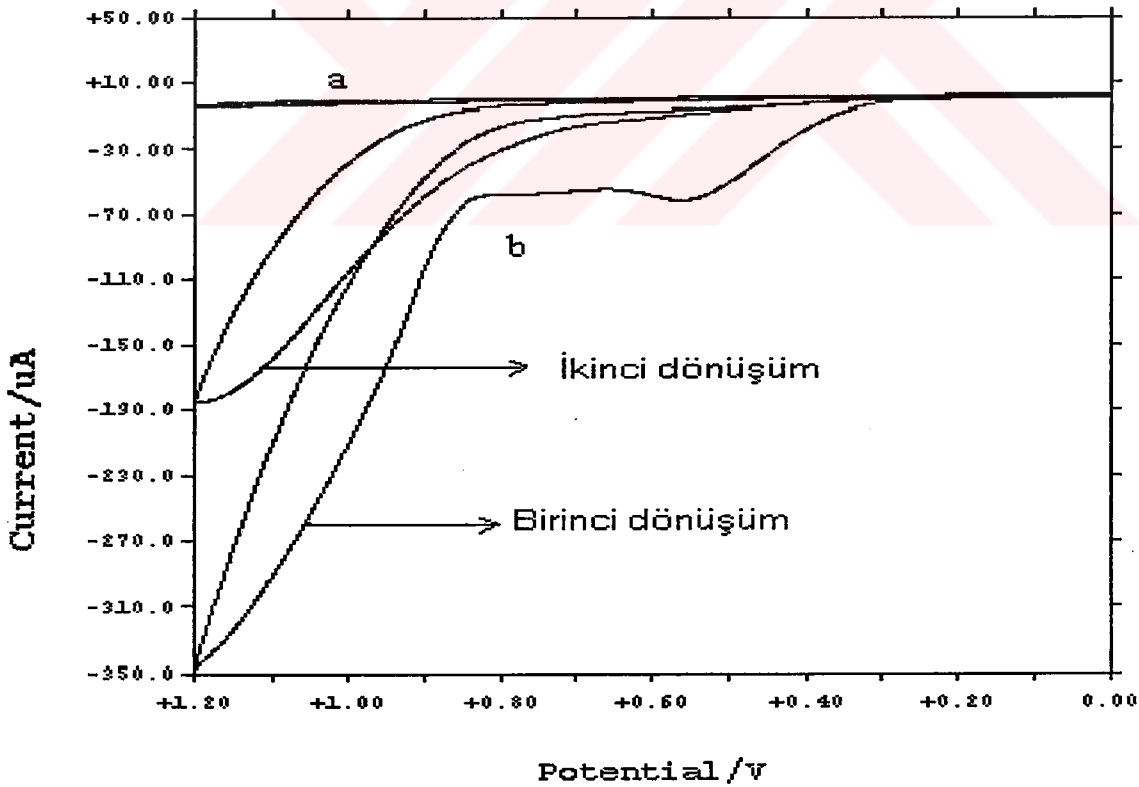
4.2. Elektrokimyasal Olarak Büyütülen Polimer Kaplı Cıva Film Elektrotlar

4.2.1. Polimerleşme Potansiyelinin Belirlenmesi

0.1 M KNO_3 destek elektrolit çözeltisindeki monomerin (indolin) elektrokimyasal polimerizasyon potansiyelinin belirlenmesi amacıyla Dönüşümlü voltametri tekniği kullanılmıştır. Bu amaçla; önce polimerizasyonun yapılacağı ortamın destek elektrolit voltamogramı, sonra da ilgili monomerle birlikte voltamogram alınmak suretiyle monomerin o ortamda polimerleşebileceği potansiyel tayin edilmiştir.

İndolin polimerleşme potansiyelinin belirlenmesi

0.1 M KNO_3 destek elektrolitinde (Şekil 4.19 a) ve 0.1 M KNO_3 içindeki 0.1 M indolinin kaplanmamış GCE üzerindeki dönüşümlü voltametrik davranışını göstermektedir. Şekil 4.19 b'de voltamogramın ilk çevriminde yaklaşık 0.5 V'da bir yükseltgenme piki görülmektedir. 0.5 V'daki bu anodik pik sonraki çevrimde hemen hemen destek elektrolit seviyesine inmiştir.



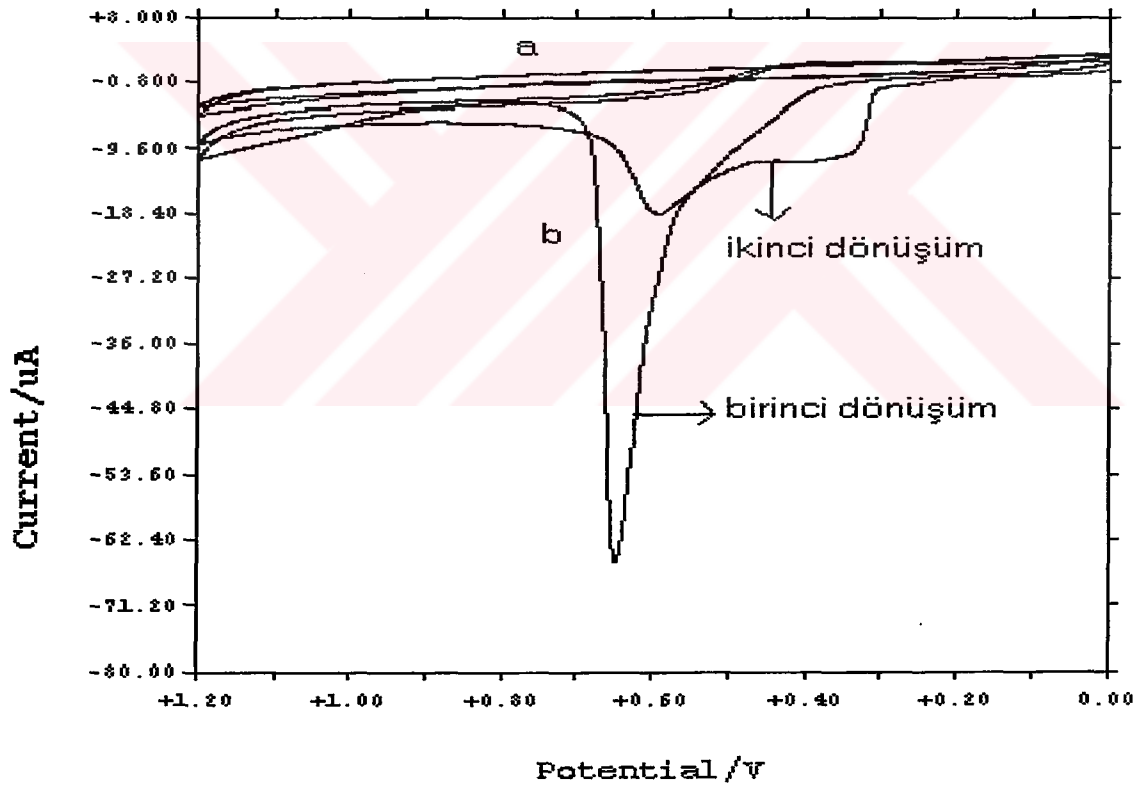
Şekil 4.19: Kaplanmamış camsi karbon elektrodun a) 0.1 M KNO_3 destek elektrolitine b) Destek elektrolit içinde 0.1 M indoline ait dönüşümlü voltamogramlar.



Monomer varlığındaki bu voltametrik davranış, sonraki çevrimlerde elektrot yüzeyine monomer girişinin voltamogramın ilk çevriminde oluşan ince polimerik film nedeniyle engellendiğini göstermektedir.

Benzidin polimerleşme potansiyelinin belirlenmesi

0.1 M KNO_3 destek elektrolitinde CV alındıktan sonra (Şekil 4.20 a) 0.1 M KNO_3 içinde 2 mM tam olarak çözünmediği görülmüş ve çözücü pH'sının çözünürlüğü etkilediği bilindiğinden KNO_3 'ün pH'sı distillenmiş derişik HNO_3 ile 1'e ayarlandıktan sonra benzidinin tam olarak çözündüğü gözlenmiştir. Bu çözeltide dönüşümlü voltamogram alınmış Şekil 4.20 b'den de görüldüğü gibi benzidinin yaklaşık 0.65 V civarında polimerleştiği anlaşılmıştır. Ancak, ikinci dönüşümde bu potansiyeldeki pikin küçülmesi kaplanmamış elektrodun polimerleşme için daha aktif olduğu anlaşılmıştır.



Şekil 4.20: Kaplanmamış camı karbon elektrodun a) 0.1 M KNO_3 destek elektrolitine (pH=5.58), b) Destek elektrolit (pH=1) içinde 2 mM benzidine ait dönüşümlü voltamogramlar.

Polibenzidinin mavi-mor renkte olduğu görülmüş ve mikroskopik inceleme sonucunda kaplamanın homojen olduğu anlaşılmıştır.



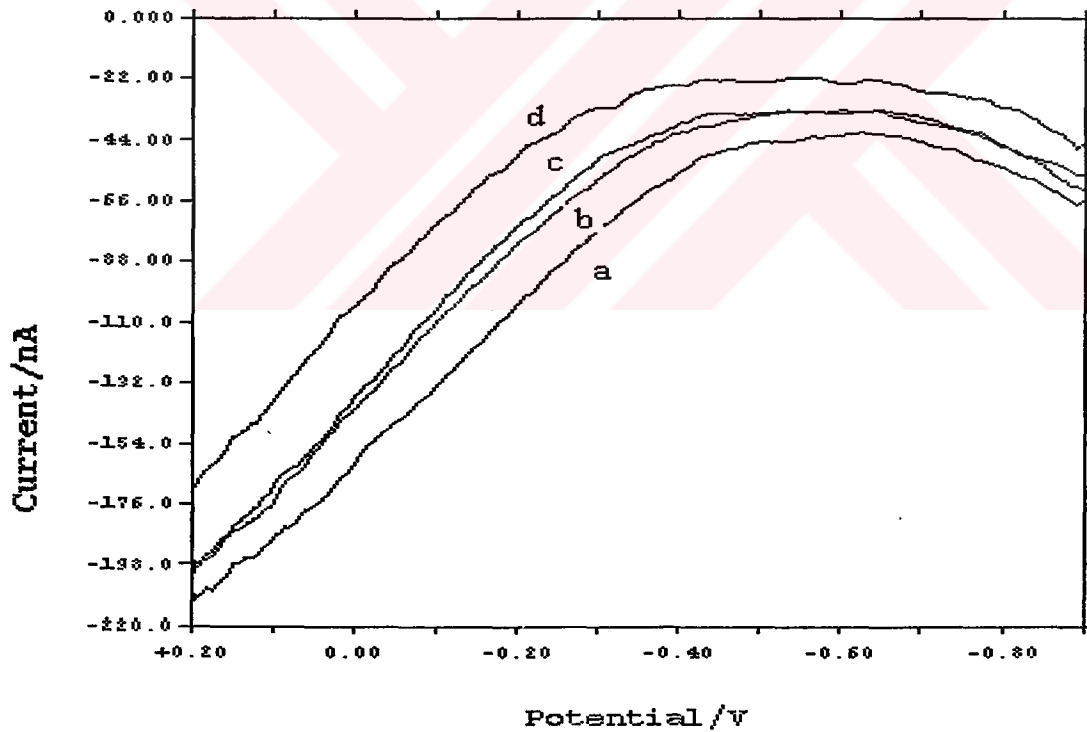
Elde edilen polimerle diferansiyel puls sıyırma deneylerine geçmeden önce bazen saf su dolu behere daldırılarak yapılan yıkama esnasında polimer filmin tamamen kalıp şeklinde döküldüğü, bazen de toplama adımıdaki karıştırma esnasında partiküller halinde dağılmak suretiyle GCE yüzeyinden ayrılarak çözeltiye geçtiği gözlenmiştir.

Sonuç olarak, polibenzidinin literatürde[12] yer alan çalışmalarda Pt elektrot üzerinde polimerleştirilerek kullanıldığı da dikkate alındığında GCE üzerinde tutunmanın gerçekleşmediği anlaşılmış ve polibenzidin ile amaçlanan daha ileri çalışmalar yapılamamıştır.

4.2.2. Sadece Polimerle Kaplı Elektrotların Metallere Verdikleri Sıyırma Yanıtları

İndolin kaplı elektrodun (İCGCE) metallere verdiği sıyırma yanıtları

İndolin ile kaplanmış elektrotla elde edilen destek elektrolit ve metal eklemelerine ilişkin sıyırma voltamogramı (Şekil 4.21) poliindolin elektrodun sulu ortamda Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarına duyarlı olmadığını göstermektedir.



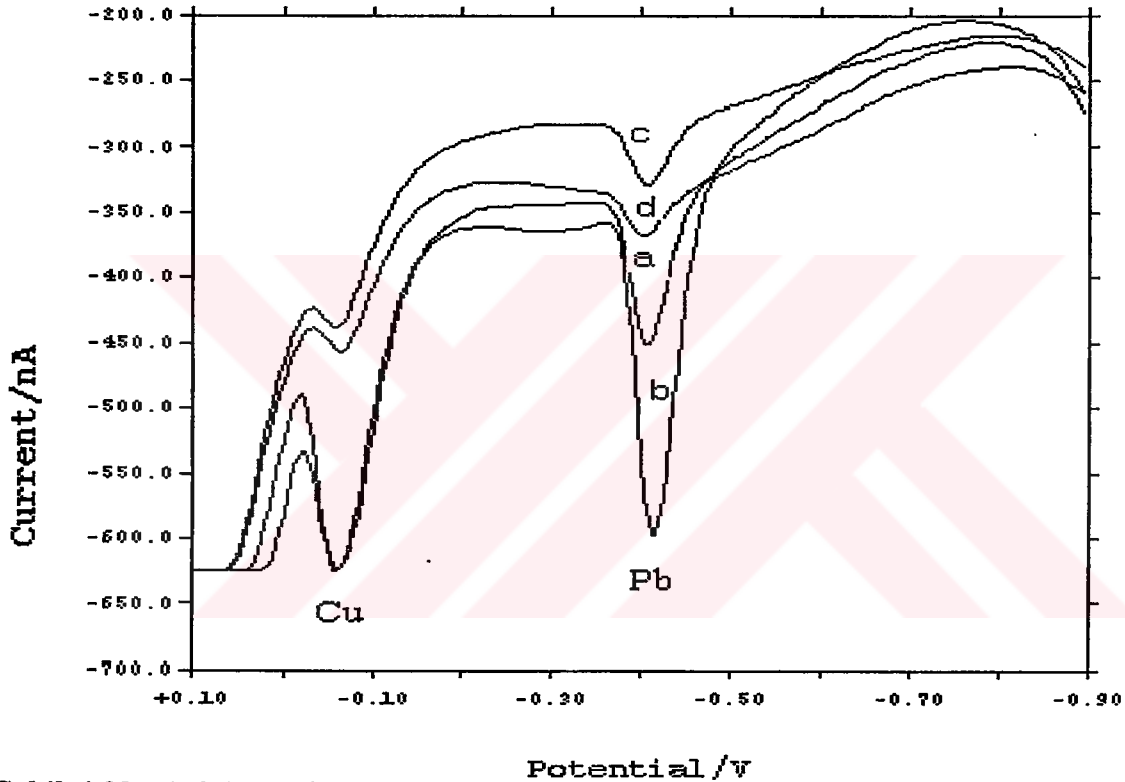
Şekil 4.21: İCGCE üzerinde; a) 0.1 M KNO_3 destek elektrolit ve üzerine b) 2 ppb Cu^{2+} , 10 ppb Pb^{2+} ve 7.5 ppb Cd^{2+} , c) 4 ppb Cu^{2+} , 20 ppb Pb^{2+} ve 15 ppb Cd^{2+} , d) 6 ppb Cu^{2+} , 30 ppb Pb^{2+} ve 22.5 ppb Cd^{2+} eklenen ortamdaki sıyırma voltamogramları.



4.2.3. Polimer Film Kalınlığının Analit Sinyallerine Etkisi

İndolin kalınlığının analit sinyallerine etkisi

Elektrot yüzeyindeki polimerik film kalınlığı, elektropolimerizasyon sırasında yük miktarını değiştirmek suretiyle kontrol edilmiştir. Bu amaçla elektropolimerizasyon çözeltisindeki diğer bileşenleri sabit tutmak şartıyla polimerizasyon süresince geçen yük miktarı esas alınarak farklı kalınlıklarda (0.1-0.25 mC'luk yük aktarımıyla elde edilen) bir seri elektrot hazırlanmış ve bu polimer elektrotlar üzerine sabit kalınlıkta (9 mC) cıva film kaplanmıştır.



Şekil 4.22: a) 0.1 mC b) 0.15 mC c) 0.2 mC ve d) 0.25 mC indolin kaplı cıva film elektrot üzerinde 10 ppb Cu^{2+} , 20 ppb Pb^{2+} ve 30 ppb Cd^{2+} içeren ortamdaki sıyırma voltamogramları

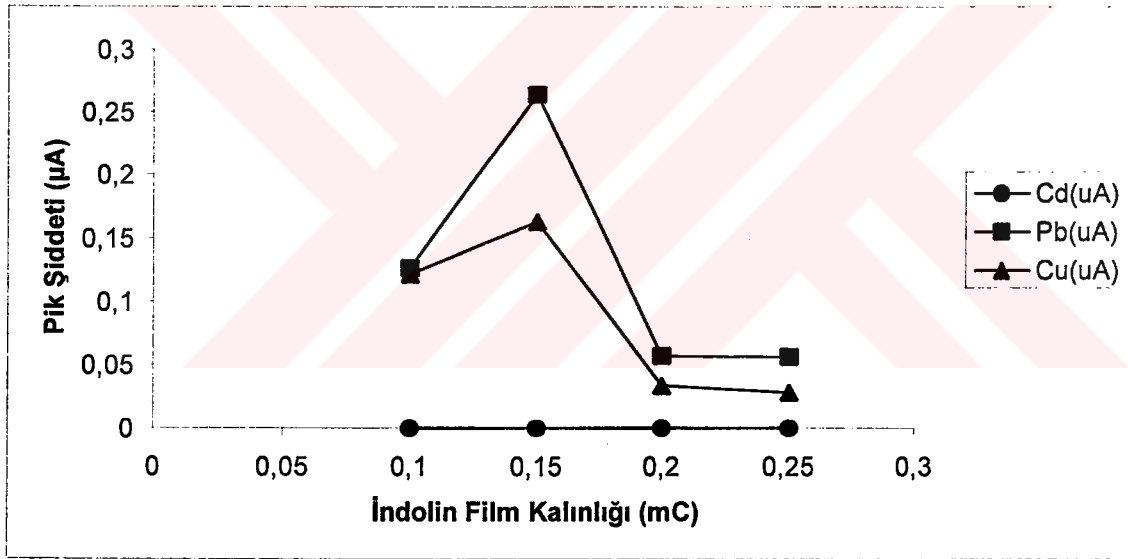
Bu şekilde hazırlanan İndolin kaplı cıva film elektrotlar (İCMFE) üzerinde destek elektrolit (0.1 M KNO_3) ve gittikçe artan metal derişimleri içeren destek elektrolit içinde 2 dakika (90 s karıştırılarak + 30 s durgun) toplama süresinde -0.9 V'luk potansiyel uygulanarak elde edilen sıyırma voltamogramları Şekil 4.22'de gösterilmiştir. Bu voltamogramların incelenmesi sonucunda en yüksek akım değerini veren polimer film kalınlığının, Tablo 4.7'deki akım değerlerinden de anlaşılacağı üzere, 0.15 mC olduğu ortaya çıkmıştır.



Tablo 4.7: İCMFE üzerinde indolin film kalınlığına bağlı olarak elde edilen sıyırma pik şiddetleri

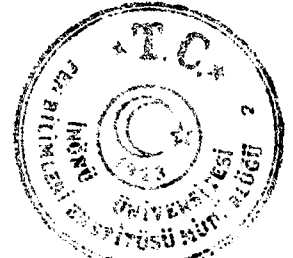
| İndolin film(mC) | Pik Şiddeti | | |
|------------------|--------------|--------------|--------------|
| | Cd(μ A) | Pb(μ A) | Cu(μ A) |
| 0,1 | - | 0,1261 | 0,1213 |
| 0,15 | - | 0,2644 | 0,1630 |
| 0,2 | - | 0,05693 | 0,0333 |
| 0,25 | - | 0,05631 | 0,0282 |

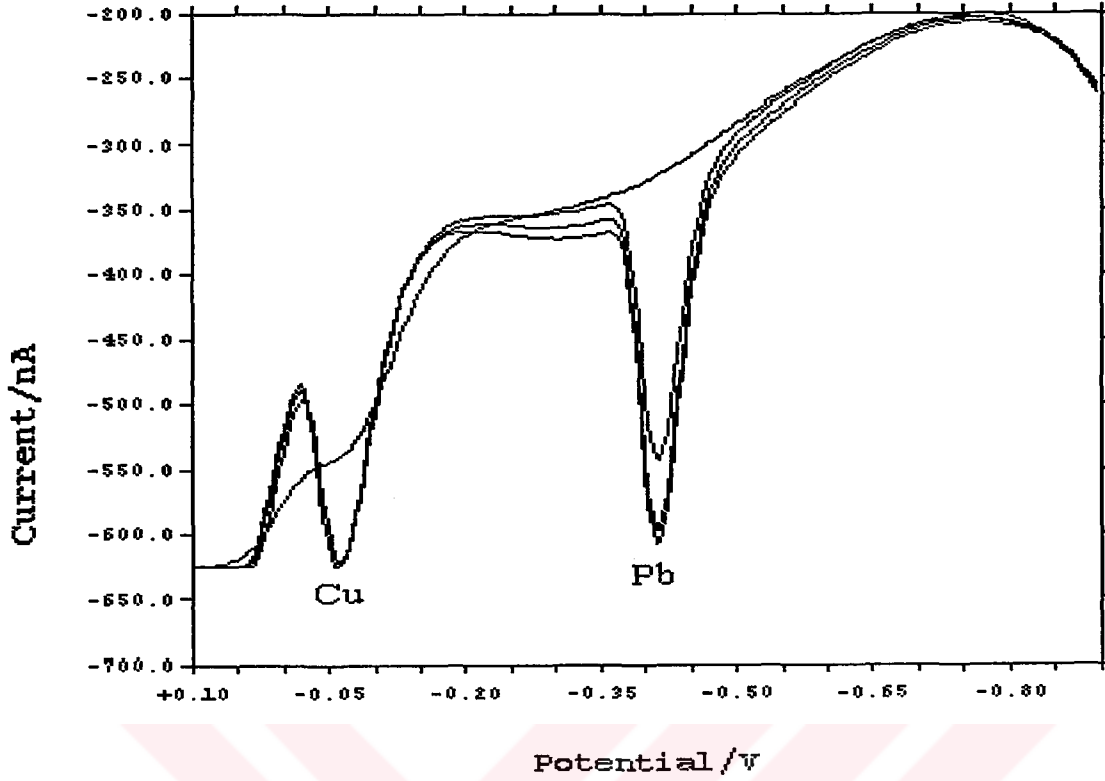
Sonuç olarak; genel anlamda film kalınlığının artmasıyla Pb^{2+} ve Cu^{2+} iyonlarına ait pik akımlarının azaldığı gözlenmiş ancak, Cd^{2+} iyonuna ait sıyırma piki gözlenmemiştir. Şekil 4.23’de 0.15 mC’a kadar artan daha sonra giderek azalan Pb^{2+} ve Cu^{2+} iyonlarına ait pik akım değerleri grafiksel olarak verilmiştir.



Şekil 4.23: İCMFE üzerinde 10 ppb Cu^{2+} , 20 ppb Pb^{2+} ve 30 ppb Cd^{2+} içeren ortamda indolin film kalınlığı-pik şiddeti ilişkisi.

Optimum film kalınlığı olarak belirlenen 0.15 mC indolin kaplı cıva film elektrot üzerinde elde edilen destek elektrolit ve metal içeren ortamdaki üç ardışık sıyırma voltamogramından da görüldüğü gibi birinci run’dan sonraki iki run’da pikler adeta üst üste binişmiş durumdadır (Şekil 4.24). Bu da bu elektrodun ilk run’dan sonra oldukça kararlı hale geldiğini açıkça ifade etmektedir.



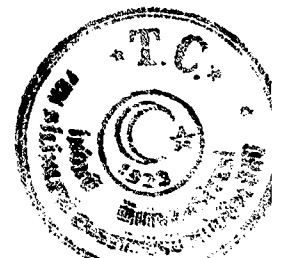


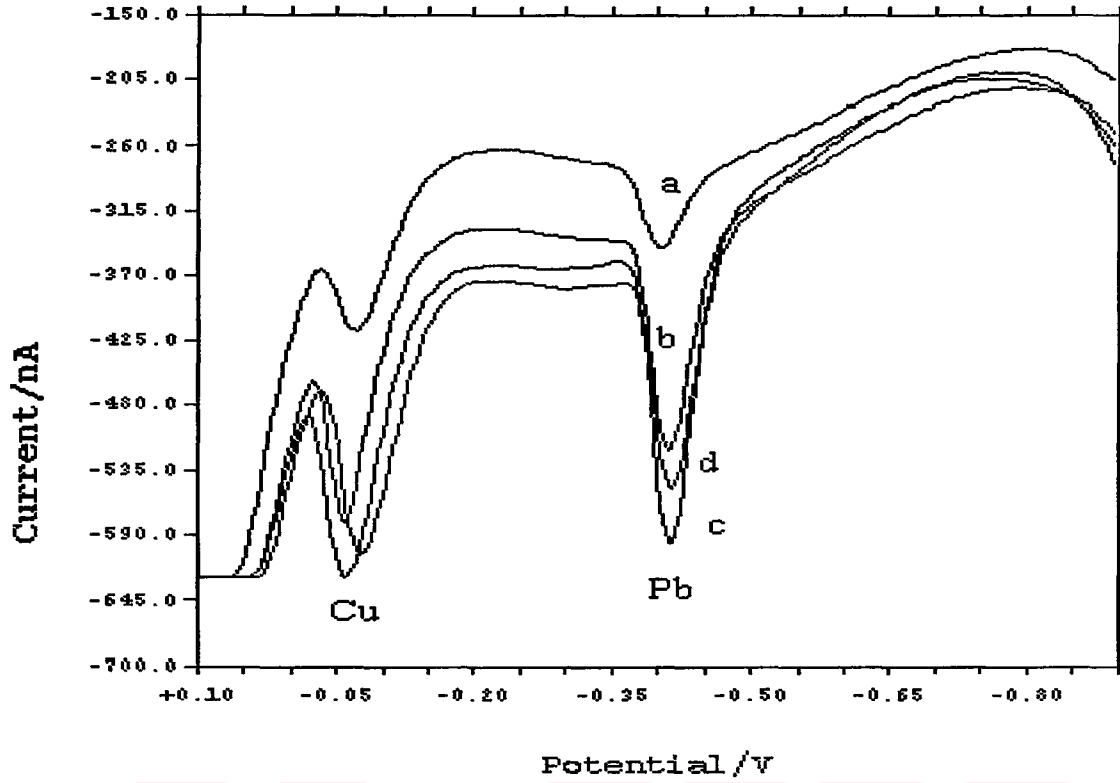
Şekil 4.24: İCMFE üzerinde destek elektrolit ve 10 ppb Cu^{2+} , 20 ppb Pb^{2+} ve 30 ppb Cd^{2+} içeren ortamdaki üç ardışık sıyırma voltamogramı.

4.2.4 Cıva Film Kalınlığının Analit Sinyallerine Etkisi

İndolin kaplı elektrot üzerinde cıva film kalınlığının etkisi

0.15 mC sabit indolin film kalınlığı üzerine yük miktarı kontrol edilmek suretiyle farklı kalınlıklarda (5, 8, 9, 12 mC) cıva filmler kaplanmış ve daha sonra hazırlanan İCMFE'lar üzerinde destek elektrolit (0.1 M KNO_3) ve gittikçe artan metal derişimleri içeren destek elektroliti içinde 2 dakika (90 s karıştırılarak + 30 s durgun) toplama süresinde -0.9 V'luk potansiyel uygulanarak elde edilen sıyırma voltamogramları Şekil 4.25'de gösterilmiştir. Bu voltamogramların incelenmesi sonucunda en yüksek akım değerini veren cıva film kalınlığının, Tablo 4.8'deki akım değerlerinden de görüldüğü gibi, 9 mC olduğu anlaşılmıştır.



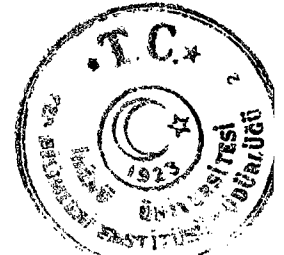


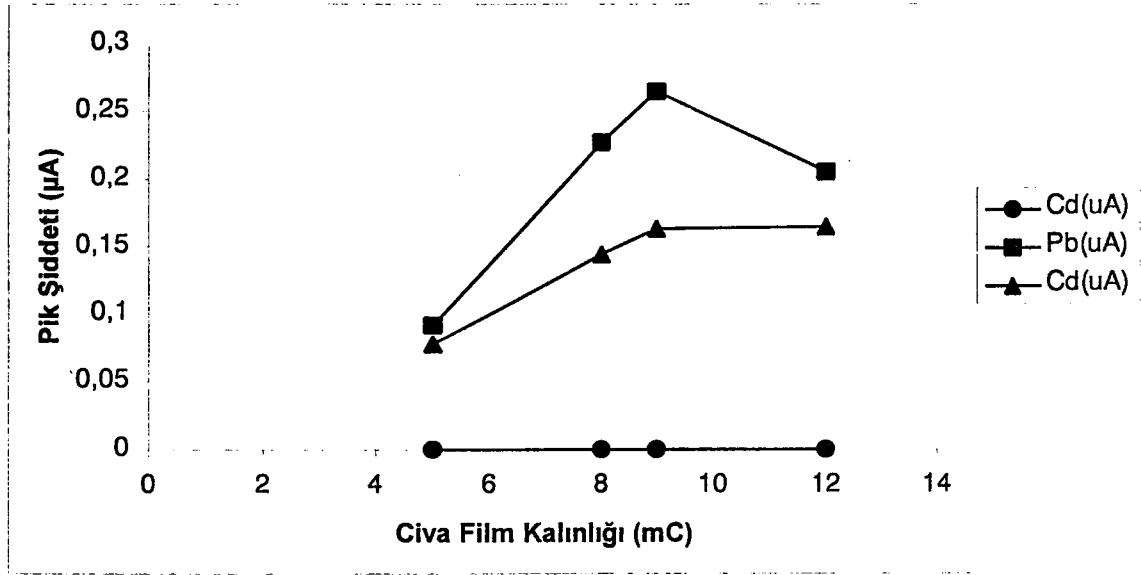
Şekil 4.25: Sabit kalınlıkta indolin a) 5 mC, b) 8 mC, c) 9 mC ve d) 12 mC cıva film kaplı elektrot üzerinde 10 ppb Cu^{2+} , 20 ppb Pb^{2+} ve 30 ppb Cd^{2+} içeren ortamdaki sıyırma voltamogramları.

Tablo 4.8: İCMFE üzerinde cıva film kalınlığına bağlı olarak elde edilen sıyırma pik şiddetleri

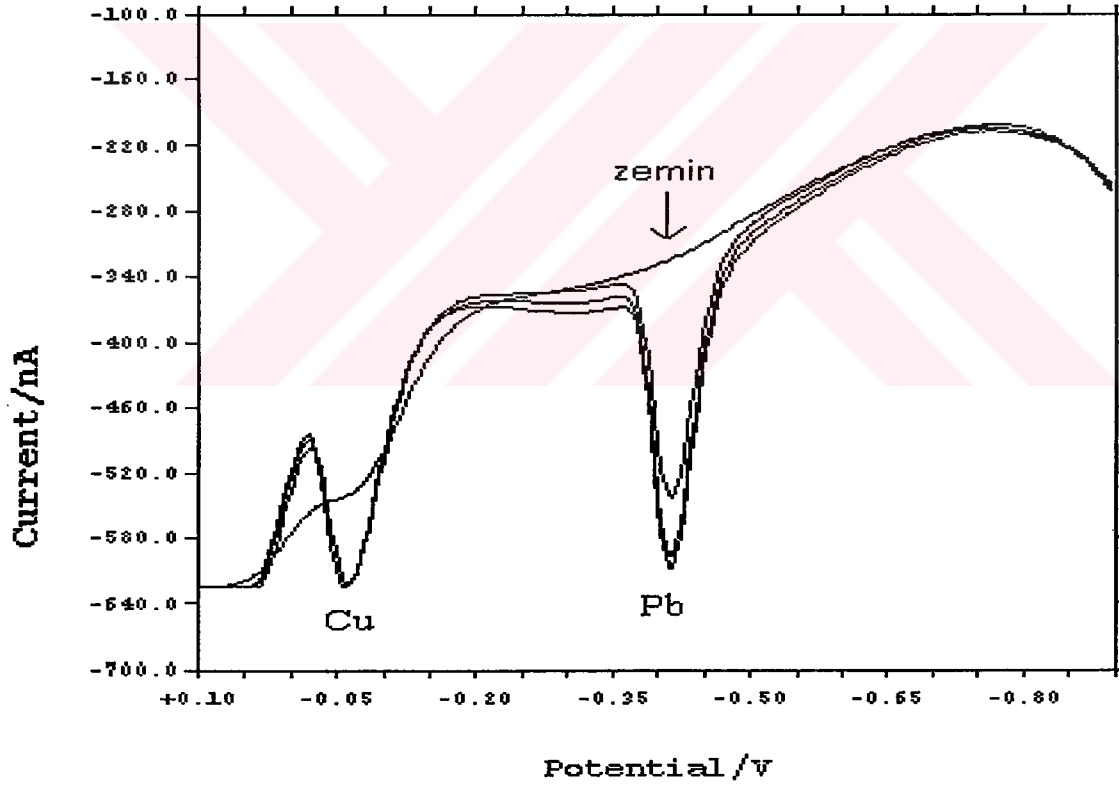
| Cıva film kalınlığı (mC) | Pik Şiddeti | | |
|-----------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| | Cd(μA) | Pb(μA) | Cu(μA) |
| 5 | - | 0,0912 | 0,0774 |
| 8 | - | 0,2263 | 0,1440 |
| 9 | - | 0,2644 | 0,1630 |
| 12 | - | 0,2046 | 0,1643 |

Sonuç olarak; genel anlamda cıva film kalınlığının artmasıyla Pb^{2+} ve Cu^{2+} iyonlarına ait pik akımlarının arttığı gözlenmiştir ancak, Cd^{2+} iyonuna ait sıyırma piki gözlenmemiştir. Şekil 4.26'da 9 mC'a kadar artan daha sonra giderek azalan Pb^{2+} ve Cu^{2+} iyonlarına ait pik akım değerleri grafiksel olarak verilmiştir.



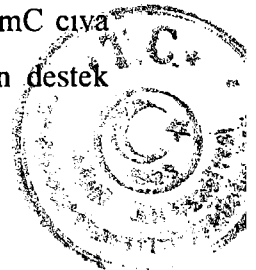


Şekil 4.26: İCMFE üzerinde 10 ppb Cu^{2+} , 20 ppb Pb^{2+} ve 30 ppb Cd^{2+} içeren ortamda cıva film kalınlığı-pik şiddeti ilişkisi.



Şekil 4.27: 0.15 mC indolin ve 9 mC cıva kaplı elektrot üzerinde destek elektrolit ve 10 ppb Cu^{2+} , 20 ppb Pb^{2+} ve 30 ppb Cd^{2+} içeren ortamdaki sıyırma voltamogramları.

Optimum film kalınlığı olarak belirlenen 0.15 mC indolin kaplı ve 9 mC cıva film kaplı elektrot üzerinde -0.9 V sabit potansiyel uygulanarak elde edilen destek

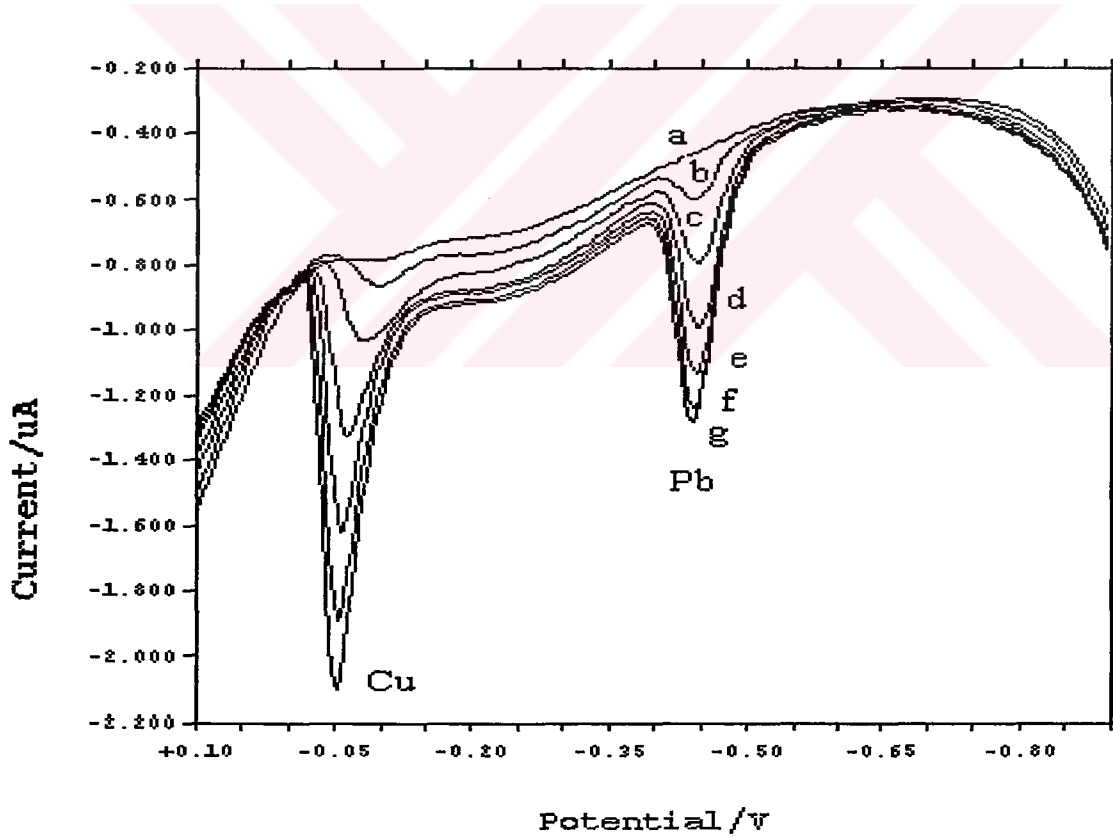


elektrolit ve metal içeren ortamdaki üç ardışık sıyırma voltamogramı (Şekil 4.27) da göstermektedir ki, birinci run'dan sonraki run'larda pikler adeta üst üste binmiş durumdadır. Hatta Cu^{2+} iyonuna ait sıyırma piki dikkate alındığında her üç run'daki piklerin hemen hemen aynı olduğu anlaşılmaktadır. Bu da bu elektrodun; Pb^{2+} iyonuna ilk run'dan sonra, Cu^{2+} iyonuna ise tüm runlarda kararlı yanıtlar verdiğini açıkça ortaya koymaktadır.

4.2.5. Toplama Süresinin Analit Sinyallerine Etkisi

İndolin kaplı cıva film elektrot üzerinde toplama süresinin analit sinyallerine etkisi

Yukarıda en uygun kalınlıklar olarak belirlenen 0.15 mC indolin ve 9 mC cıva kaplı elektrot üzerinde -0.9 V sabit potansiyel uygulanarak farklı (2, 4, 6, 8, 10 ve 12 dakika) toplama süresi uygulanarak elektrolit ortamında bulunan her birinin derişimi 5 ppb olan Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Cd^{2+} iyonları toplanmış (-0.9)-(0) V aralığında sıyırılmıştır.



Şekil 4.28: İCMFE üzerinde a) 0.1 M KNO_3 destek elektrolitinde ve b) 2 dakika, c) 4 dakika, d) 6 dakika, e) 8 dakika, f) 10 dakika ve g) 12 dakika toplama sürelerinde 5 ppb Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Cd^{2+} içeren ortamda elde edilen sıyırma voltamogramları.

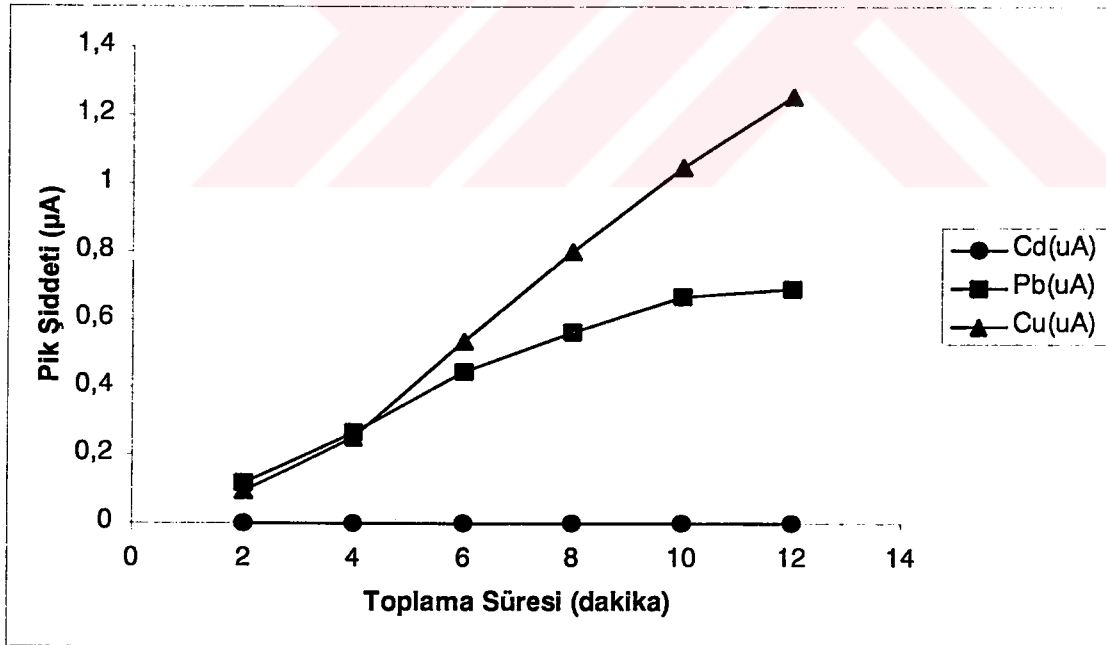


Bu şekilde elde edilen voltamogramlar Şekil 4.28'de, voltamogramlara ait toplama süresine bağlı olarak pik şiddetleri Tablo 4.9'da gösterilmiştir.

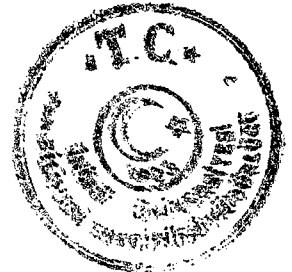
Tablo 4.9: İCMFE ile toplama süresinin sıyırma pik şiddetleri üzerine etkisi

| Toplama Süresi(d) | Pik Şiddeti | | |
|-------------------|--------------|--------------|--------------|
| | Cd(μ A) | Pb(μ A) | Cu(μ A) |
| 2 | - | 0,1175 | 0,0956 |
| 4 | - | 0,2667 | 0,2509 |
| 6 | - | 0,4477 | 0,5369 |
| 8 | - | 0,5613 | 0,7987 |
| 10 | - | 0,6667 | 1,0450 |
| 12 | - | 0,6890 | 1,2550 |

Gerek voltamogramlar, gerek tablo ve gerekse Şekil 4.29'daki grafikten anlaşılacağı gibi toplama süresine bağlı olarak Cu^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarına ait sıyırma pik sinyallerinde artmalar gözlenmiştir.



Şekil 4.29: İCMFE üzerinde 10 ppb Cu^{2+} , 20 ppb Pb^{2+} ve 30 ppb Cd^{2+} içeren ortamda toplama süresi-pik şiddeti ilişkisi.

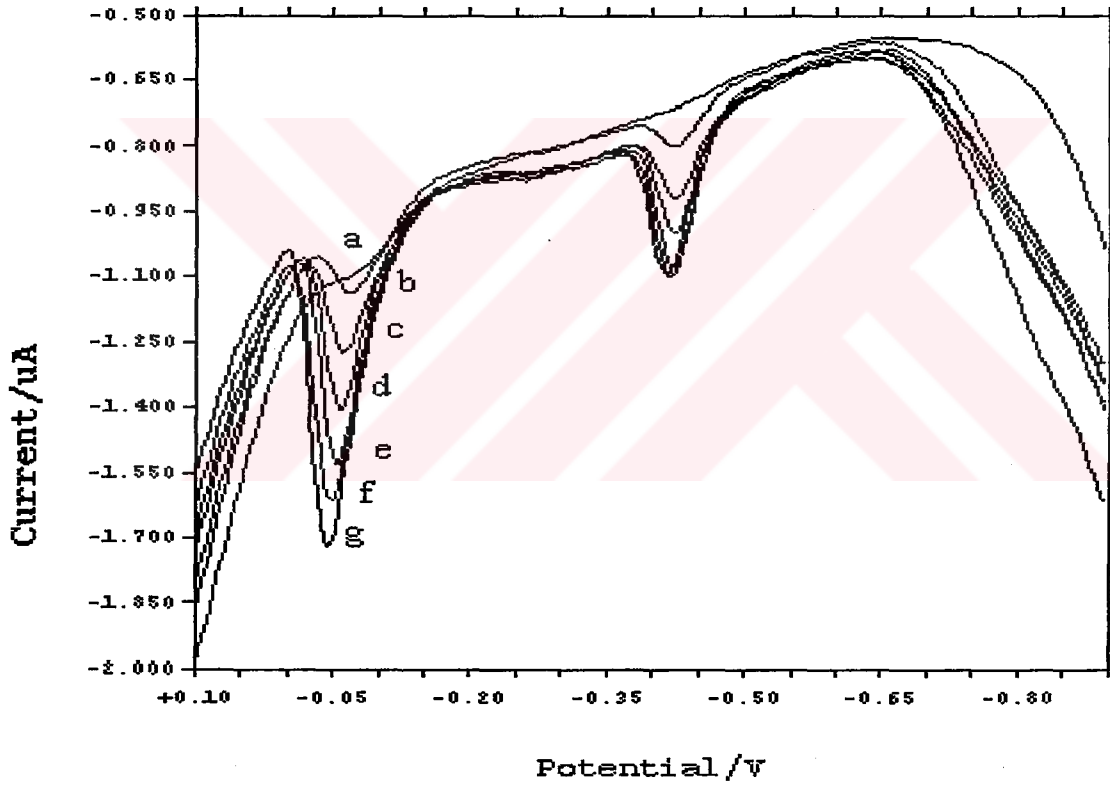


Sonuç olarak; toplama süresi arttıkça Cu^{2+} ve Pb^{2+} sıyırma sinyallerinin artmasına karşın Cd^{2+} iyonuna ait sinyal gözlenmemiştir.

4.2.6. Analit Derişimi ve Pik Sinyalleri Arasındaki İlişki

İndolin kaplı cıva filmler üzerinde derişim ve pik sinyalleri arasındaki ilişki

Optimum indolin (0.15 mC) ve cıva (9 mC) sabit tutularak hazırlanan İCMFE'lar ile sabit toplama süresinde (270 s karıştırılarak ve 30 s durgun) ve sabit potansiyel aralığında (-0.9-0 V) farklı derişimlerde (5 ppb, 10 ppb, 15 ppb, 20 ppb, 25 ppb ve 30 ppb) Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Cd^{2+} içeren ortamlarda alınan sıyırma voltamogramları Şekil 4.30'da gösterilmiştir.



Şekil 4.30: İCMFE üzerinde a) 0.1 M KNO_3 destek elektrolitinde, b) 5 ppb, c) 10 ppb, d) 15 ppb, e) 20 ppb, f) 25 ppb, g) 30 ppb Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Cd^{2+} içeren ortamdaki sıyırma voltamogramları. (Toplama süresi: 270+30 s)

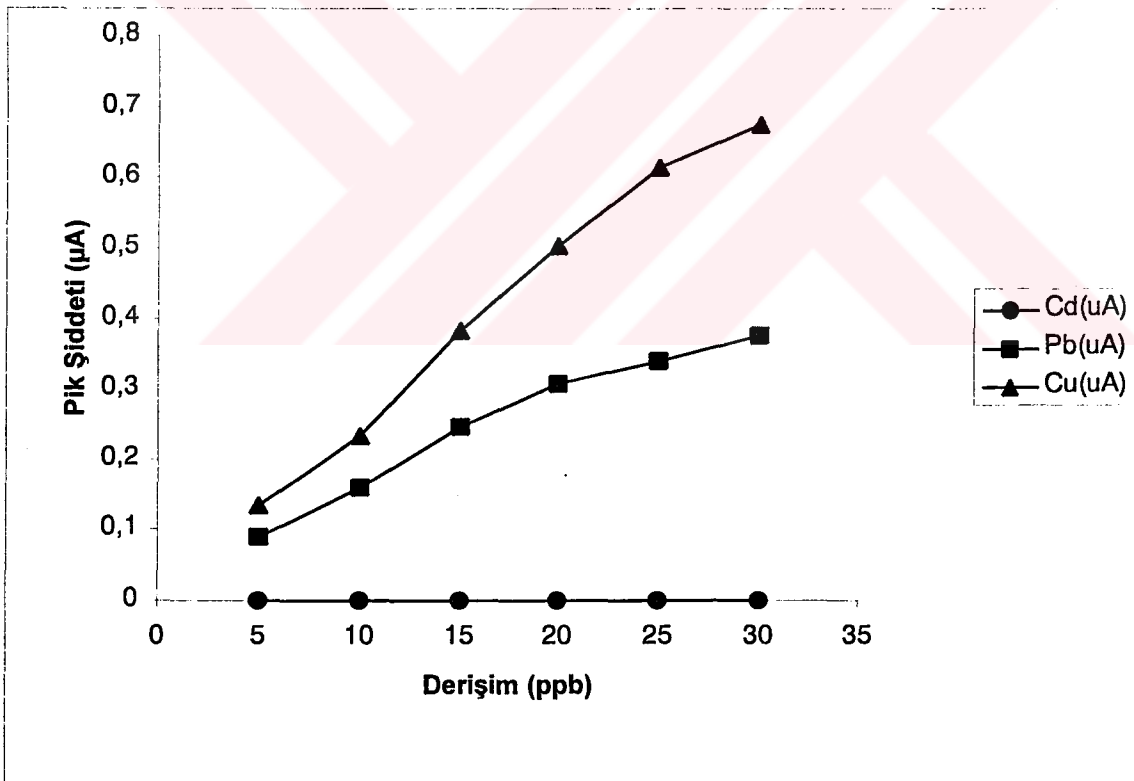
Şekil 4.30'da elde edilen voltamogramlardaki derişim artışına karşılık gelen pik şiddetleri Tablo 4.10'da listelenmiştir. Şekil 4.31'den de görüldüğü gibi Cu^{2+} iyonları sıyırma sinyalleri, Pb^{2+} iyonlarına ait sinyallerden çok daha fazladır. Bu da İCMFE'un Cu^{2+} iyonuna karşı daha duyarlı olduğunu ortaya koymaktadır.



Tablo 4.10: İCMFE ile metal derişiminin sıyrma pik şiddetleri üzerine etkisi

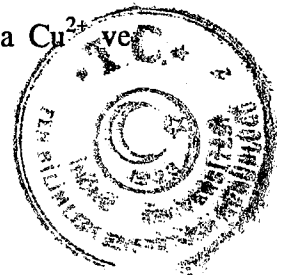
| Derişim (ppb) | Pik Şiddeti | | |
|---------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| | Cd (μA) | Pb (μA) | Cu (μA) |
| 5 | -- | 0.08866 | 0.1336 |
| 10 | -- | 0.1590 | 0.2333 |
| 15 | -- | 0.2462 | 0.3832 |
| 20 | -- | 0.3069 | 0.5031 |
| 25 | -- | 0.3396 | 0.6144 |
| 30 | -- | 0.3753 | 0.6739 |

Buna karşın Cd^{2+} iyon derişimi diğer iyonlardan hiç de farklı olmamasına rağmen yine de sıyrma pikine rastlanmaması bu elektrodun Cd^{2+} iyonuna duyarsız olduğunun bir göstergesidir.



Şekil 4.31: İCMFE üzerinde analit derişimi-pik şiddeti ilişkisi.

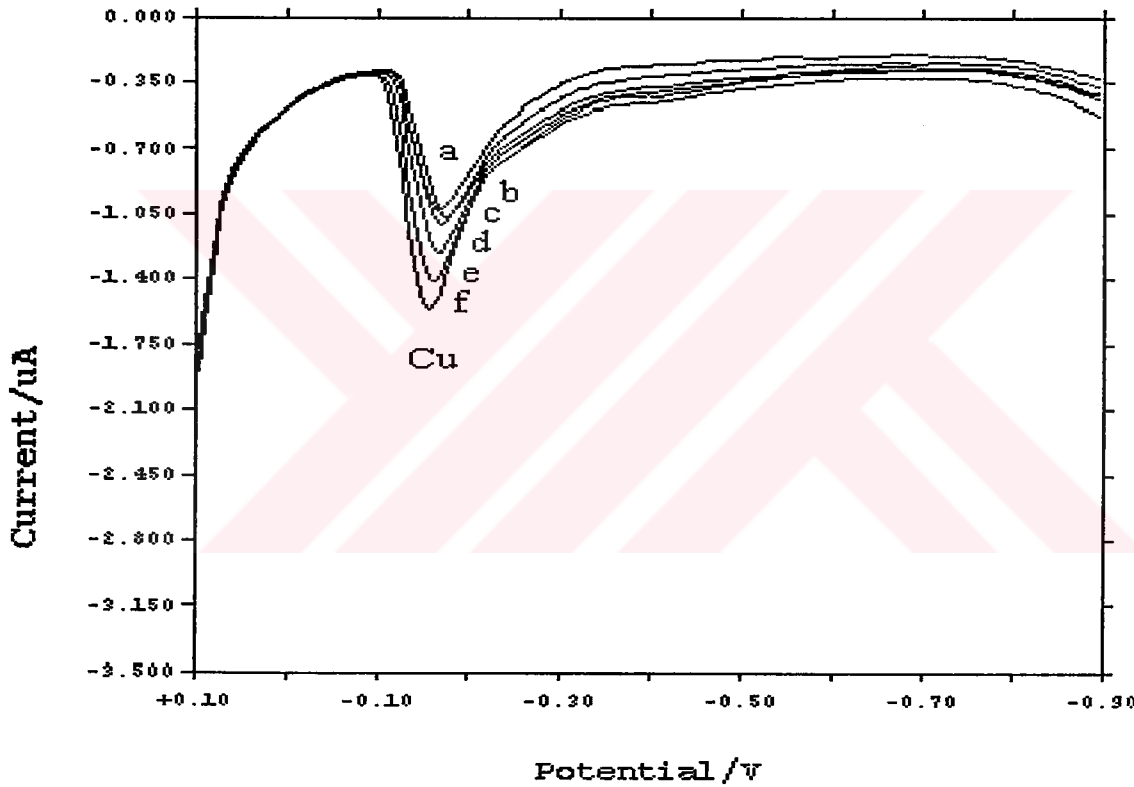
Sonuç olarak, İCMFE'la yüksek derişimlerde Cd^{2+} içeren ortamlarda Cu^{2+} ve Pb^{2+} iyonları analizi için kullanılabileceği anlaşılmıştır.



4.2.7. İdrarda Metal Tayini

İndolin kaplı cıva film elektrot ile idrarda metal tayini

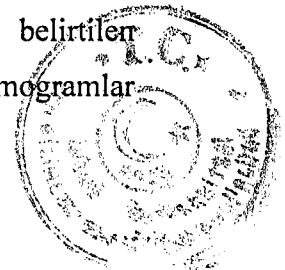
İdrar örneğinin metal içeriğinin belirlenmesi amacıyla İCMFE ile yapılan çalışmalar sentetik örneklere dayanılarak yapıldığı için öncelikle elektrolit tür ve derişim açısından bir benzerlik göstermesi gereği dikkate alınarak, yani destek elektroliti olan 0.2 M KNO₃ çözeltisi içine 1:1 oranında idrar eklenmiş daha sonra ise önceden optimum pH olarak belirlenen pH=1'e distillenmiş derişik HNO₃ ile ayarlanmış ve DPSV analizine yine optimum parametreler (indolin film kalınlığı: 0,15 mC, cıva film kalınlığı: 9 mC, toplama süresi: 5 d "270 s karıştırılarak + 30 s durgun") dikkate alınarak geçilmiştir (Şekil 4.32).



Şekil 4.32: İCMFE üzerinde a) 0.2 M KNO₃ ile 1:1 oranında seyreltilmiş idrar ve üzerine

- b) 10 ppb Cu²⁺, 20 ppb Pb²⁺ ve 30 ppb Cd²⁺
- c) 20 ppb Cu²⁺, 40 ppb Pb²⁺ ve 60 ppb Cd²⁺
- d) 30 ppb Cu²⁺, 60 ppb Pb²⁺ ve 90 ppb Cd²⁺
- e) 40 ppb Cu²⁺, 80 ppb Pb²⁺ ve 120 ppb Cd²⁺
- f) 50 ppb Cu²⁺, 100 ppb Pb²⁺ ve 150 ppb Cd²⁺ eklenen ortamlarda elde edilen sıyırma voltamogramları.

1:1 oranında seyreltilmiş idrar ve üzerine 3 farklı metalden belirtilen derişimlerde olacak şekilde eklemeler yapılan çözeltilerle elde edilen voltamogramlar



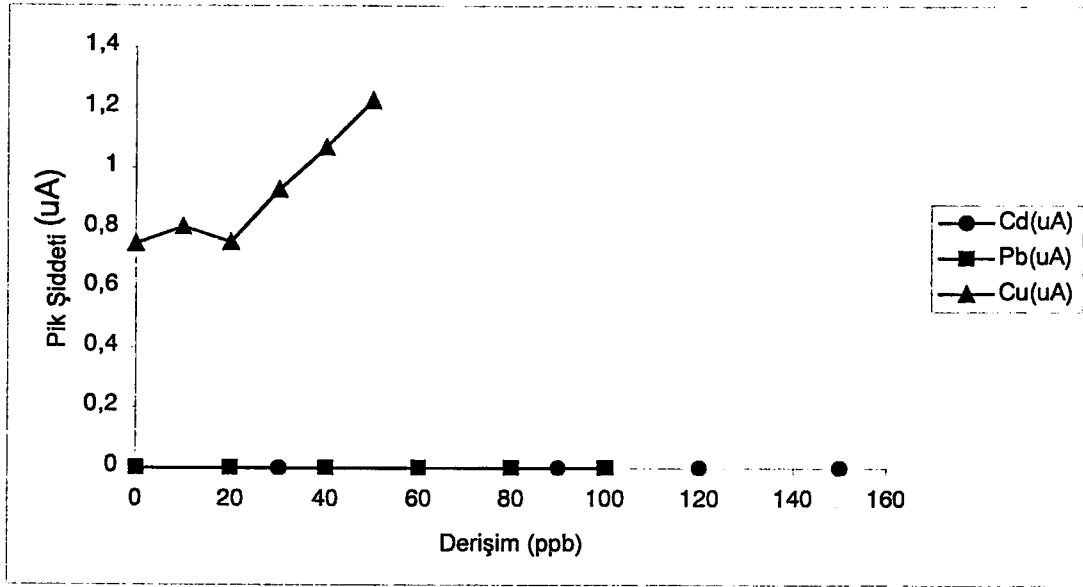
Şekil 4.32’de gösterilmektedir. Voltamogramda sadece Cu piki görülmektedir. Cu pikine ait akım değerleri Tablo 4.11’de, derişim- pik yüksekliği ilişkisi ise Şekil 4.33’de görülmektedir.

Tablo 4.11: İCMFE üzerinde 0.2 M KNO₃ ile 1:1 oranında seyreltilmiş idrar ve ardışık metal eklemelerine ilişkin sıyırma pik şiddetleri

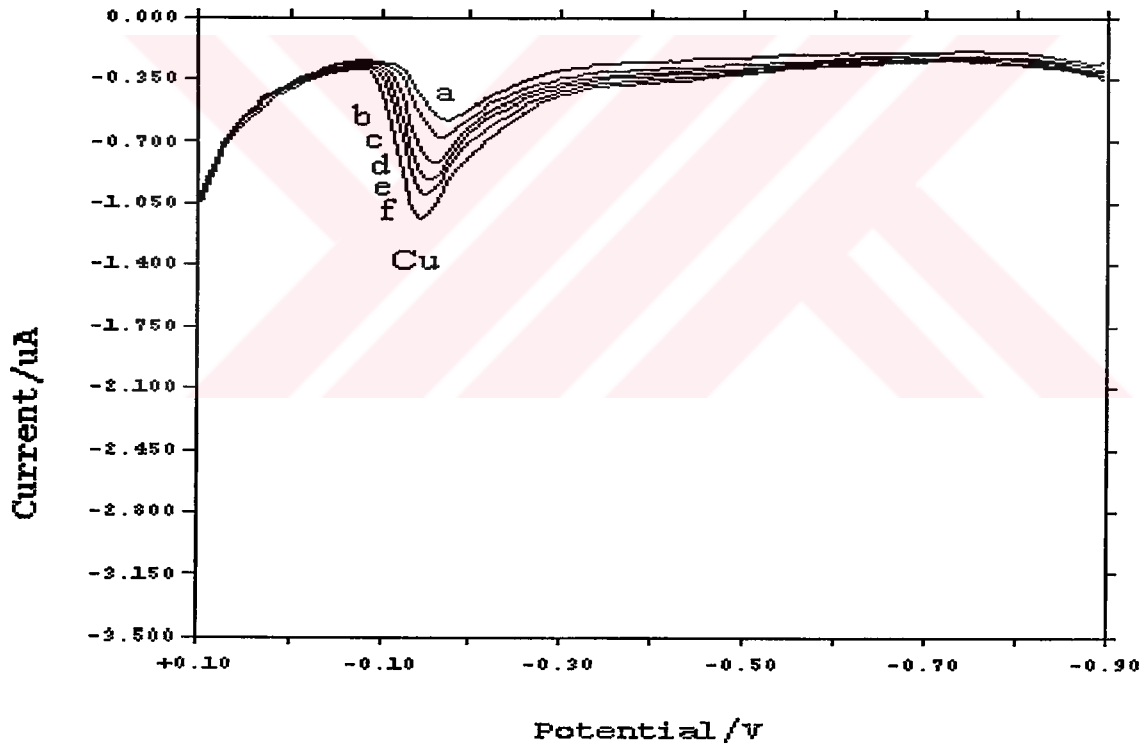
| Derişim (ppb) | Pik Şiddeti | | |
|---|-------------|---------|---------|
| | Cd (µA) | Pb (µA) | Cu (µA) |
| İdrar | - | - | 0.7487 |
| 10 ppb Cu ²⁺ , 20 ppb Pb ²⁺ , 30 ppb Cd ²⁺ | - | - | 0.7535 |
| 20 ppb Cu ²⁺ , 40 ppb Pb ²⁺ , 60 ppb Cd ²⁺ | - | - | 0.8052 |
| 30 ppb Cu ²⁺ , 60 ppb Pb ²⁺ , 90 ppb Cd ²⁺ | - | - | 0.9300 |
| 40 ppb Cu ²⁺ , 80 ppb Pb ²⁺ , 120 ppb Cd ²⁺ | - | - | 1.070 |
| 50 ppb Cu ²⁺ , 100 ppb Pb ²⁺ , 150 ppb Cd ²⁺ | - | - | 1.224 |

Sadece cıva filmi içeren elektrotla yapılan deney mantığı sırası izlenerek 1:2 oranında seyreltilmiş idrar ve bu idrar üzerine metaller eklendikten sonra elde edilen voltamogramlar Şekil 4.34’de, bu voltamogramlardaki piklere ait akım şiddetleri Tablo 4.12’de, derişim-sinyal ilişkisi Şekil 4.35’de gösterilmiştir.





Şekil 4.33: İÇMFE ile 0.2 M KNO₃ ile 1:1 oranında seyreltilmiş idrar ve ardışık metal eklemelerine ilişkin sıyırma pik şiddetleri-derişim ilişkisi.



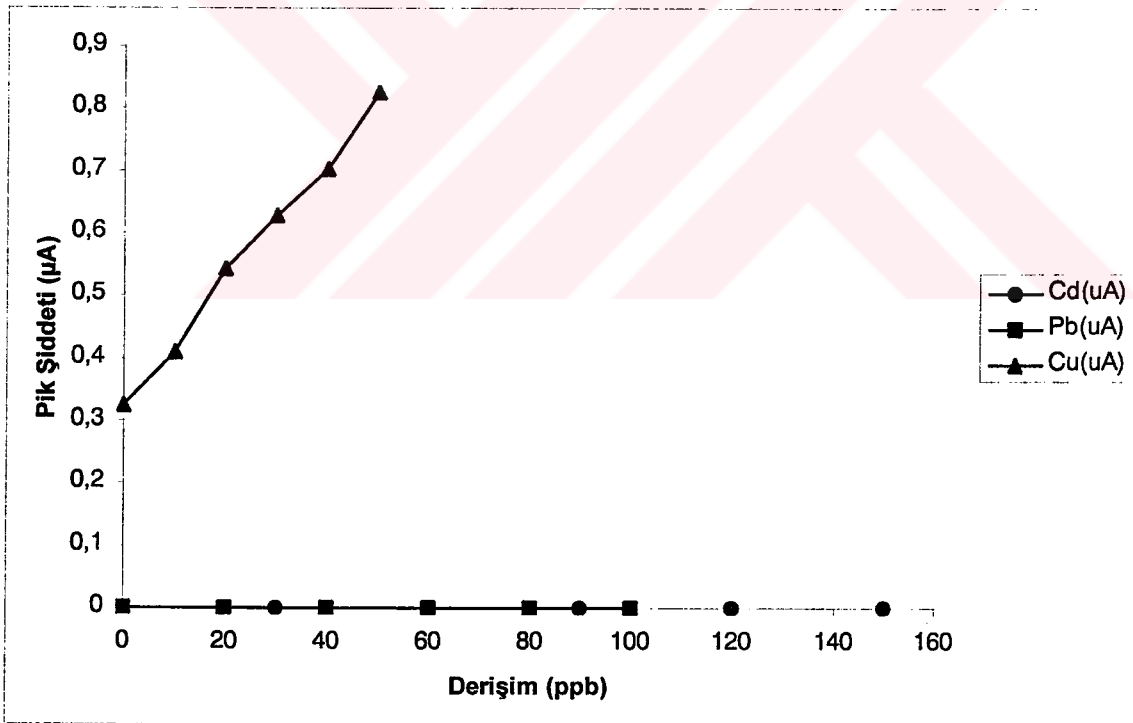
Şekil 4.34: İÇMFE üzerinde a) 0.2 M KNO₃ ile 1:2 oranında seyreltilmiş idrar ve üzerine

- b) 10 ppb Cu²⁺, 20 ppb Pb²⁺ ve 30 ppb Cd²⁺
- c) 20 ppb Cu²⁺, 40 ppb Pb²⁺ ve 60 ppb Cd²⁺
- d) 30 ppb Cu²⁺, 60 ppb Pb²⁺ ve 90 ppb Cd²⁺
- e) 40 ppb Cu²⁺, 80 ppb Pb²⁺ ve 120 ppb Cd²⁺
- f) 50 ppb Cu²⁺, 100 ppb Pb²⁺ ve 150 ppb Cd²⁺ eklenen ortamlarda elde edilen sıyırma voltamogramları.

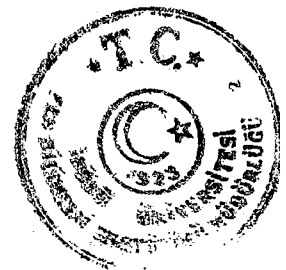


Tablo 4.12: İCMFE üzerinde 0.2 M KNO₃ ile 1:2 oranında seyreltilmiş idrar ve ardışık metal eklemelerine ilişkin sıyırma pik şiddetleri

| Derişim (ppb) | Pik Şiddeti | | |
|---|-------------|---------|---------|
| | Cd (µA) | Pb (µA) | Cu (µA) |
| İdrar | - | - | 0.3255 |
| 10 ppb Cu ²⁺ , 20 ppb Pb ²⁺ , 30 ppb Cd ²⁺ | - | - | 0.4104 |
| 20 ppb Cu ²⁺ , 40 ppb Pb ²⁺ , 60 ppb Cd ²⁺ | - | - | 0.5434 |
| 30 ppb Cu ²⁺ , 60 ppb Pb ²⁺ , 90 ppb Cd ²⁺ | - | - | 0.6284 |
| 40 ppb Cu ²⁺ , 80 ppb Pb ²⁺ , 120 ppb Cd ²⁺ | - | - | 0.7022 |
| 50 ppb Cu ²⁺ , 100 ppb Pb ²⁺ , 150 ppb Cd ²⁺ | - | - | 0.8264 |

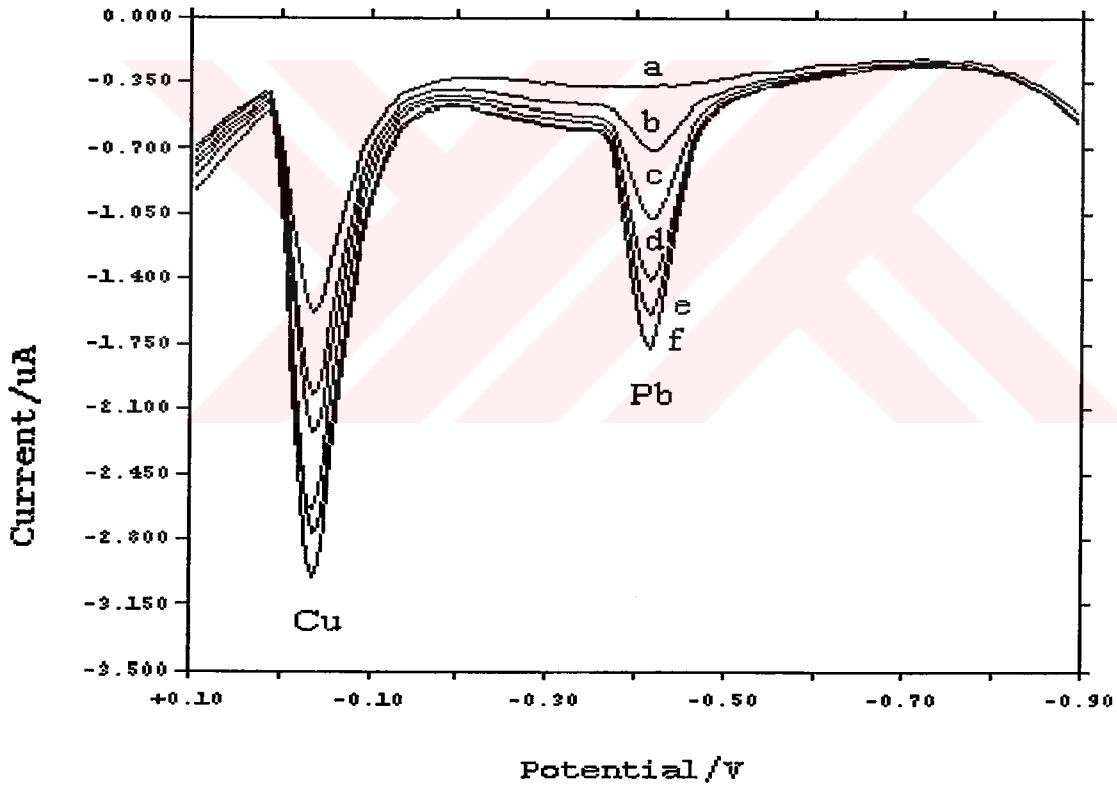


Şekil 4.35: İCMFE ile 0.2 M KNO₃ ile 1:2 oranında seyreltilmiş idrar ve ardışık metal eklemelerine ilişkin sıyırma pik şiddetleri-derişim ilişkisi.

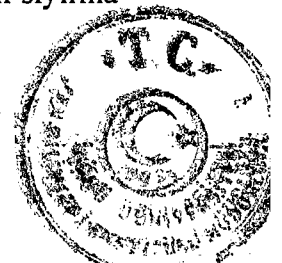


TMFE ile yapılan çalışmada 1:2 oranındaki seyrelme, 1:1 oranındakine kıyasla Cu pikinin kabaca 3 kat artmasına neden olurken ICMFE ile 1:2 oranında seyreltilmiş idrar ile yapılan deneyde, 1:1 oranındakine kıyasla, Cu pikinde bir artış gözlenmemiştir. Örneğin yarı yarıya seyrelmiş olmasına paralel olarak Cu pik şiddeti de neredeyse yarı yarıya küçülmüştür. Gerek 100 ppb Pb ve gerekse 150 ppb Cd ise bir pike neden olmamaktadır.

İdrardaki organik maddenin varlığının etkisini anlayabilmek için HNO₃ ile parçalandıktan sonra KNO₃ ile seyrelme oranı 1:1 olacak şekilde hazırlanan idrar çözeltileri için elde edilen voltamogram Şekil 4.36'da, sinyal-akım ilişkileri de Şekil 4.37'de görülmektedir. Voltamograma ait sinyal değerleri ayrıca Tablo 13'de belirtilmektedir.

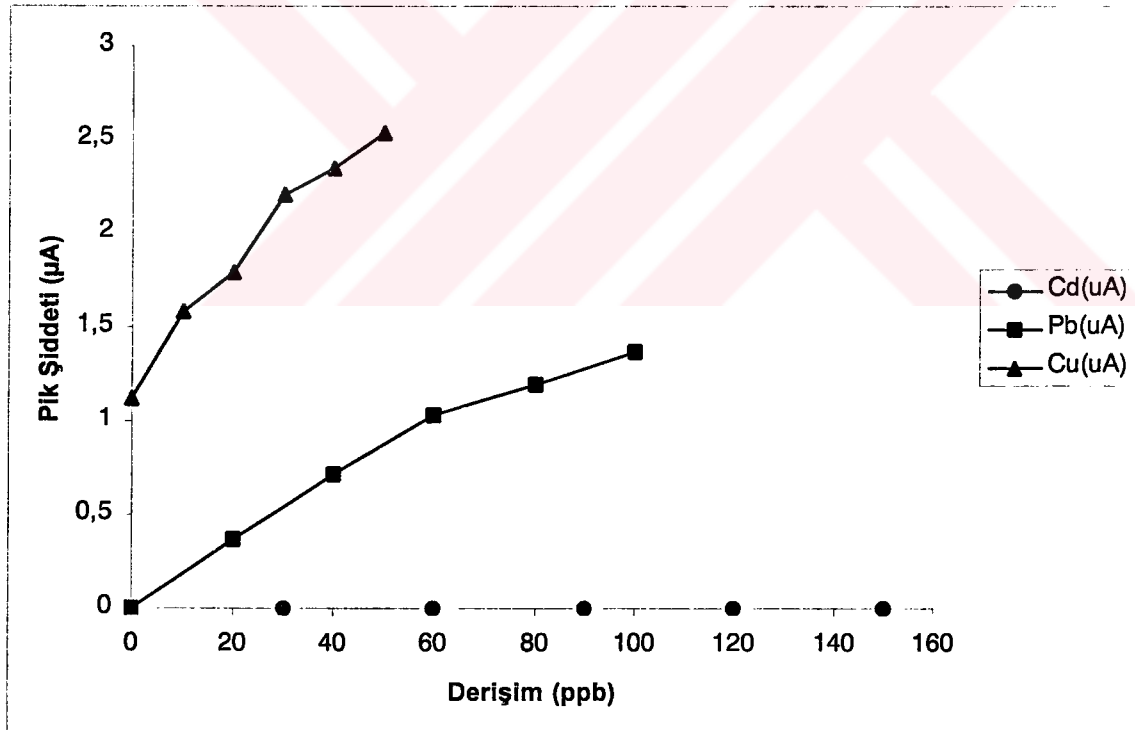


Şekil 4.36: İCMFE üzerinde a) HNO₃ ile parçalanarak 0.2 M KNO₃ ile 1:1 oranında seyreltilmiş idrar ve üzerine
b) 10 ppb Cu²⁺, 20 ppb Pb²⁺ ve 30 ppb Cd²⁺
c) 20 ppb Cu²⁺, 40 ppb Pb²⁺ ve 60 ppb Cd²⁺
d) 30 ppb Cu²⁺, 60 ppb Pb²⁺ ve 90 ppb Cd²⁺
e) 40 ppb Cu²⁺, 80 ppb Pb²⁺ ve 120 ppb Cd²⁺
f) 50 ppb Cu²⁺, 100 ppb Pb²⁺ ve 150 ppb Cd²⁺ eklenen ortamlarda elde edilen sıyırma voltamogramları.

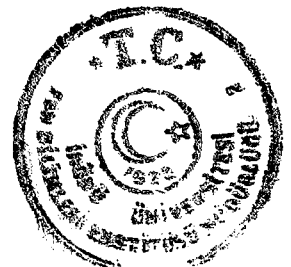


Tablo 4.13: İCMFE üzerinde HNO₃ ile parçalanarak 1:1 oranında 0.2 M KNO₃ ile seyreltilmiş idrar ve ardışık metal eklemelerine ilişkin sıyırma pik şiddetleri

| Derişim (ppb) | Pik Şiddeti | | |
|---|-------------|---------|---------|
| | Cd (µA) | Pb (µA) | Cu (µA) |
| İdrar | - | - | 1.121 |
| 10 ppb Cu ²⁺ , 20 ppb Pb ²⁺ , 30 ppb Cd ²⁺ | - | 0.3693 | 1.583 |
| 20 ppb Cu ²⁺ , 40 ppb Pb ²⁺ , 60 ppb Cd ²⁺ | - | 0.7144 | 1.791 |
| 30 ppb Cu ²⁺ , 60 ppb Pb ²⁺ , 90 ppb Cd ²⁺ | - | 1.028 | 2.206 |
| 40 ppb Cu ²⁺ , 80 ppb Pb ²⁺ , 120 ppb Cd ²⁺ | - | 1.193 | 2.346 |
| 50 ppb Cu ²⁺ , 100 ppb Pb ²⁺ , 150 ppb Cd ²⁺ | - | 1.367 | 2.538 |



Şekil 4.37: İCMFE üzerinde HNO₃ ile parçalanarak 1:1 oranında 0.2 M KNO₃ ile seyreltilmiş idrar ve ardışık metal eklemelerine ilişkin sıyırma pik şiddetleri-derişim ilişkisi.



Parçalanmamış idrar örneklerinden farklı olarak bu son voltamogramda eklenen Pb miktarları için dikkate değer büyüklükte pikler görülmektedir. 150 ppb Cd için hala bir pik görülmemiştir. Cu piki, işlem görmemiş ve aynı oranda seyreltilmiş idrar örneğindeki Cu pikine kıyasla yaklaşık 2 kat büyüktür. Pb için benzer nitelikte bir karşılaştırma yapılamamaktadır. Zira, işlem görmemiş idrar örneğinde, daha önce de değinildiği gibi, 100 ppb Pb için dahi bir pik elde edilememiş idi.



5. SONUÇ VE TARTIŞMA

Çalışmalar için en uygun elektrolitin seçimi konusunda bu çalışmanın kapsamında gösterilenden çok daha ayrıntılı ve vakit alıcı çalışmalar yapılmıştır. Özellikle askıda cıva damla elektrotu ile yapılan çalışmalarda pek çok elektrolit türü denenmiş, pik şiddetleri ve keskinlikleri açısından sodyum asetatın en uygun olduğu izlenimi edinilmiştir. Şekil 4.3 ile 4.4 karşılaştırıldığında da benzer bir izlenim oluşmaktadır. Ancak, ince cıva film elektrotlar kullanıldığında NaOAc destek elektroliti varlığında pik şiddetleri daha yüksek olmakla birlikte özellikle Cu sinyali, aynı derişimdeki çözeltilerde ardışık olarak alınan voltamogramlarda gittikçe artmaktadır. Yani bir tekrarlanabilirlik sorunu ortaya çıkmaktadır. Öte yandan, cıva film altında bir polimer katmanının bulunması durumunda basit iyonların polimere difüzlenmesinin daha kolay ve bu tür iyonların polimerde tutuklanması olasılığının daha düşük olabileceği düşünülerek destek elektroliti olarak KNO_3 tercih edilmiştir. Polimer-cıva film elektrotlarla yapılan çalışmalarda NaCl'ün destek elektroliti olarak kullanıldığı literatürde görülmektedir [3]. Ancak, çok düşük pozitif potansiyellerde bile kalomel oluşumu filmin bozulmasına ve takip eden toplama-sıyırma çevrimlerinde voltamogramın genel görüntüsünde büyük bir değişikliğe yol açmaktadır. Öte yandan, çevre ve biyolojik örneklerin çoğu için organik matriksi dekompoze edecek en basit ve en uygun işlemlerden biri mineral asitlerle muameledir. Bu amaçla en çok kullanılan asitlerden birisi HNO_3 'tir. Dolayısıyla, KNO_3 'ün destek elektroliti olarak seçilmesi bu bakımdan da uygun olmaktadır. Örnek HNO_3 'le muamele edildiğinde ve destek elektrolit olarak KNO_3 kullanıldığında ortamdaki başlıca anyon nitrat olacaktır.

Cıva film kalınlığı arttıkça cıva ile amalgam oluşturan metallerin filmin yüzeyinden oldukça derinlerde bulunma olasılığı artmaktadır. Tarama modu ve hızı çok dikkatli seçilmedikçe metali tümüyle sıyırmak mümkün olamamaktadır. Bu nedenle, cıva film kalınlığı arttıkça pik sinyalinde düşmeler gözlenmesi normaldir (Şekil 4.7). Bu çalışmada da -700 mV'da 2.5 dakikada oluşturulan cıva filmlerin optimal kalınlık olduğuna karar verilmiştir. Bu kalınlıktaki bir filmle tekrarlanabilirliği yüksek ve görüntüsü keskin metal sıyırma piklerinin elde edilebileceği de gösterilmiştir.

Elektrokimyasal olarak büyütülebilen polimer film kaplanmış cıva film elektrotlarla yapılan çalışmalara geçmeden önce laboratuvar şartlarının (kimyasalların niteliği, aygıt ve elektrotların performansı) literatürde gösterilen deneyleri tekrarlamaya yeterli olup olmadığı sınanmak istenmiştir. Bu amaçla yüzey modifikasyon aracı olarak



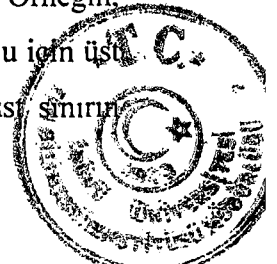
kullanılan nafion [3,93] ile GCE yüzeyi farklı polimer film kalınlıklarında kaplanmıştır. Polimer kaplı elektrotlar üzerine kalınlığı 50 nm (TB modunda yaklaşık 2.5 dakika) olacak şekilde cıva filmler oluşturulmuştur. Böylece hazırlanan elektrotların üçlü metal karışımları içeren yapay çözeltilerde ve 1:3 (idrardestek elektrolit) seyreltilmiş idrar örneklerinde, destek elektrolit türü ve pH'sı değiştirilerek bir seri deneyle diferansiyel puls sıyırma voltamogramları alınmıştır. Gerek polimer film kalınlığı gerekse destek elektrolit pH'sının metal pik şiddetlerine etkisinin literatürdeki [3.93] sonuçları destekler nitelikte olduğu görülmüştür. Böylece, laboratuvar şartlarının yeterliğinden emin olunarak elektrokimyasal olarak büyütülen polimer filmlerle kaplandıktan sonra üzerine cıva film oluşturulduğu elektrotlarla yapılabilecek çalışmalara geçilmiştir.

Yapay, HNO₃ ile parçalandıktan sonra veya parçalanmadan çeşitli oranlarda seyreltilmiş ve belli miktarlarda Cu, Pb ve Cd eklenmiş çözeltilerde TMFE veya ICMFE elektrotlarla elde edilen voltamogramlardan okunan derişim-pik şiddeti ilişkileri doğrusal modele oturtularak elde edilen doğru denklemleri ve korelasyon katsayıları Tablo 5.1'de gösterilmiştir.

Burada amaç verilen bir örnekte elektrotlardan biri kullanılarak yapılan ölçümlerde derişim-pik sinyali ilişkisinin bir doğrusal modele ne kadar uyduğunu göstermek değildir. Keza, bu şekilde elde edilmiş doğru denklemleri kalibrasyonu takip eden kantitasyon için de kullanılmayacaktır. Amaç, doğru denklemlerindeki eğim ve kesim noktası değerlerini, elektrot cinsi, seyrelme etkisi ve HNO₃ ile parçalama etkileri için ayrı ayrı belirlemek ve bu değerleri karşılaştırarak özellikle indolin kaplı elektrodun incelenen üç metal için gözlenen sinyallerini açıklayabilmektir.

Metal derişimi düşük olan yapay örneklerin TMFE ile elde edilen voltamogramlarında farklı metallerin aynı derişimi için pik büyüklükleri Cu>Pb>Cd iken derişim yükseldikçe bu sıra Pb>Cu>Cd şekline dönüşmektedir (Şekil 4.12 ve Tablo 5.1'in 1. veri satırındaki doğru denklemleri).

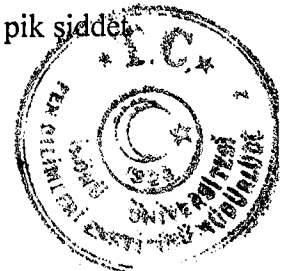
1:1 oranında seyreltilmiş idrardaki bulunması muhtemel Cu ve Pb nedeniyle bu elementlerin derişimleri, aynı miktardaki eklemeler için, yapay çözeltidekine kıyasla daha yüksek olmakla birlikte hem Cu hem Pb için çizilen derişim-pik şiddeti doğrularının eğimleri, yapay örnek için çizilen doğruların eğimlerinden daha düşüktür. Eğimlerdeki bu azalma iki etmene atfedilebilir: İdrardaki organik madde varlığı ve dışarıdan metal eklendikten sonra oluşan derişim aralığının çok yüksek olması. Örneğin, yapay çözeltide derişim aralığı Cu için 0-25 ppb'dir. 1:1 seyreltilmiş idrarda Cu için üst sınır eklemesi 50 ppb idi (Tablo 4.4). İdrarda Cu'nun varlığı nedeniyle bu üst sınır



gerçek değeri çok daha yüksek olabilir. Bu üst sınır bölgesi derişim-sinyal eğrisinin eğiminin azaldığı bölgeye rastlayabilir. Model, alt sınırı daima sıfır olarak almaktadır. Dolayısıyla idrardaki derişim aralığı yapay çözeltidekine göre çok daha büyüktür. Bu durumda veri noktalarının bir doğru üzerinde bulunma olasılığı tabiatıyla daha düşüktür. Nitekim Cu için gözlenen ilişkiyi ifade eden korelasyon katsayıları karşılaştırıldığında (0.929 ve 0.962) seyreltilmiş idrar için bu katsayının düşük olduğu gösterilmiştir. İdrardaki organik madde varlığı sinyali azaltıcı etki yapabileceği gibi arttırıcı etki de yapabilir. Metallerin karmaşık organik veya biyolojik türlerle kompleks oluşturup elektrot yüzeyinde daha etkin toplandığı bilinmektedir. Öte yandan, çoğu durumda ise organik türlerin cıva elektrot yüzeyini kirleterek metallerin toplanmasını engellediği de bilinmektedir [3]. Bu iki etki aynı zamanda operatif olabilir.

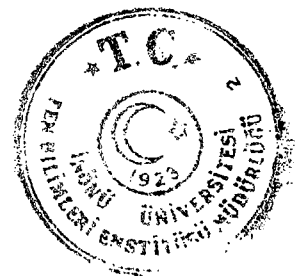
1:1 oranında seyreltilmiş idrar yarı yarıya seyreltildiğinde (1:2) örnekteki Cu'nun adeta bütünüyle serbest kaldığı ve böylece organik türün zehirleme etkisinin azaldığı fakat aynı zamanda derişimi azalan organik türün varlığı nedeniyle, Cu'nun toplanma etkinliği artmış olabilir. Bu artış Cu derişiminin derişim-sinyal ilişkisinde eğrinin negatif ilişki gösterdiği bölgeye kaymasına neden olmaktadır. Doğru denkleminin eğiminin negatif olması ancak bu şekilde açıklanabilir. HNO₃ ile parçalandıktan sonra 1:1 oranında seyreltilmiş idrardaki Cu'ya ait doğru denklemi (Tablo 5.1, 4. veri satırı), parçalanmadan 1:1 oranında seyreltilmiş doğru denklemine gerek eğimi gerekse kesim noktası itibarıyla çok benzemektedir. Yani, bu seyreltme oranında parçalanma pratikçe bir etki oluşturmamaktadır. Öte yandan, aynı örnekler Pb için kıyaslanacak olursa (Tablo 5.1, 2. ve 4. veri satırları) parçalama işleminin hem Pb pikinin yükselmesine hem de duyarlığın (doğrunun eğiminin) artmasına neden olduğu görülmektedir. Başka bir ifadeyle idrar matriksi Pb için engelleyici bir etki yapmaktadır. İdrarı hem parçalayarak hem de seyrelterek bu etki azaltılmakta veya giderilmektedir.

Daha önce değinilen iki etkinin Cu için birlikte çalışıyor olmasından kuşkulandı. İdrardaki organik türlerin hem kirletici hem de Cu pikinin daha etkin toplanmasına neden olan bir kompleks oluşumuna yol açabileceği sanılmaktadır. Nitekim parçalanmış idrar örneğindeki pik şiddet ve duyarlığın parçalanmamışınki ile aynı olması bu tezi doğrulamaktadır. 1:1 oranında seyreltilmiş idrarda hem kirlenme hem de sinyal arttırıcı etki birlikte ve hemen hemen aynı derecede operatif olmalıdır. Matriks HNO₃ ile parçalandığında her iki etki de ortadan birlikte kalktığından pik şiddet ve duyarlığında pratikçe bir değişme olmamaktadır .



Tablo 5.1. Cıva film elektrot (TMFE) ve indolin kaplanmış cıva film elektrot (İCMFE) ile sentetik ve HNO₃ ile parçalanmış veya parçalanmamış ve değişik oranlarda seyreltilmiş idrar örnekleri üzerine gittikçe artan oranda metal (Cu, Pb, Cd) eklenmesiyle elde edilen derişim(x)-pik akımı(y) arasındaki ilişkiyi ifade eden grafikler için korelasyon katsayısı (r) ve doğru denklemleri.

| Elektrot | Ornek | Cu | | Pb | | Cd | |
|----------|--|--------|----------------------|-------|--------------------|-------|--------------------|
| | | r | Doğru denklemi | r | Doğru denklemi | r | Doğru denklemi |
| TMFE | Sentetik | 0.962 | $y=0.072x + 0.611$ | 0.981 | $y=0.118x - 0.071$ | 0.992 | $y=0.053 - 0.029$ |
| | 1:1 seyreltilmiş İdrar | 0.929 | $y=0.015x + 3.723$ | 0.985 | $y=0.004x + 0.151$ | - | - |
| | 1:2 seyreltilmiş idrar | -0.992 | $y=-0.021x + 10.099$ | 0.947 | $y=0.011x + 0.270$ | - | - |
| İCMFE | HNO ₃ ile parçalanmış ve 1:1 seyreltilmiş İdrar | 0.918 | $y=0.016x + 2.882$ | 0.835 | $y=0.017x + 1.380$ | 0.990 | $y=0.004x + 0.070$ |
| | Sentetik | 0.994 | $y=0.023x + 0.027$ | 0.983 | $y=0.012x + 0.049$ | - | - |
| | 1:1 seyreltilmiş İdrar | 0.987 | $y=0.012x + 0.595$ | - | - | - | - |
| İCMFE | 1:2 seyreltilmiş idrar | 0.995 | $y=0.010x + 0.325$ | - | - | - | - |
| | HNO ₃ ile parçalanmış ve 1:1 seyreltilmiş İdrar | 0.985 | $y=0.025x + 1.353$ | 0.987 | $y=0.014 + 0.092$ | - | - |

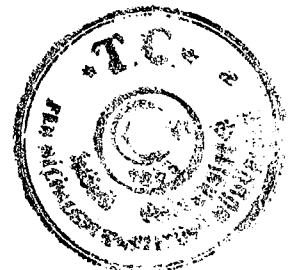


Cd için Pb'dakine benzer bir mekanizma söz konusu olmalıdır. Gerek seyreltme ile gerek matriks parçalamayla Cd pikleri görülebilir hale gelmektedir.

İndolin kaplı cıva film elektrotlarla yapılan başlangıç çalışmalarında indolin film kalınlığı optimize edilirken indolin filmi üzerine çok ince homojen bir film cıva filmi oluşturulamayacağı mikroskobik gözlemlerle anlaşılmıştır. On dakikadan daha kısa sürelerde büyütülmüş cıva filmlerin zaman zaman polimer yüzeyini tamamen kaplamadığı, kaplamış gibi görünse dahi, 1-2 sıyırmadan sonra dökülmeye başladığı yine mikroskobik olarak gözlenmiştir. Bu nedenle, pürüzlü polimer yüzeyini tümüyle dolduracak kalınlıkta cıva filmleri oluşturabilmek için yük kontrollü film büyütme modu tercih edilmiştir. Böylece her defasında polimer yüzeyine eşit miktarda cıva çöktürülmüş olduğu varsayılmaktadır. Ancak, polimer yüzeyinin morfolojisine, yani pürüzlülüğüne bağlı olarak cıva film kalınlığının her noktada aynı olduğu iddia edilemez. Üstelik, yeni büyütülen bir polimerin morfolojisi bir öncekinden büyük olasılıkla farklı olacağından, cıva film büyütme yükü sabit tutulsa bile, oluşan cıva filmin elektrot yüzeyinin her tarafındaki derinliğinin bir önceki polimer filmde oluşankinden çok farklı olacağı öne sürülebilir. Polimer film kalınlığı optimizasyon çalışmasında cıva film oluşturma yükü olarak önceki çalışmalardan edinilen deneyimler sonucunda 9 mC'luk bir yük tercih edilmişti. Öte yandan, bu değer optimal cıva film kalınlığı olduğu da görülmüştür (Şekil 4.28). Optimal indolin film kalınlığı ise 0.15 mC'luk yüke karşılık gelen film kalınlığının uygun olduğu görülmektedir (Şekil 4.24). Dolayısıyla, bu elektrotla yapılan çalışmalarda polimer film oluşumu için 0.15 mC, cıva film oluşumu için 9 mC (TB ile~10 dakika) sabit değerler olarak tutulmuştur.

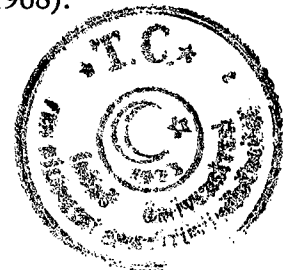
Sentetik, HNO₃'le parçalanarak veya parçalanmadan hazırlanan idrar örneklerinde ICMFE elektrot kullanılarak yapılan çalışmalarda en fazla dikkati çeken husus, Cd derişimi 150 ppb'ye arttırılsa dahi, Cd için asla pik gözlenmemesidir. Bir başka ifadeyle, bu elektrodun Cd için selektif olmadığı, Cd sinyalinin istenmediği durumlarda bu sinyali elemek amacıyla kullanılabileceği öne sürülebilir.

İdrar matriksinin varlığında 100 ppb Pb için dahi bir pik gözlenmemiştir (Tablo 5.1, 6. ve 7. veri satırları). Ancak, HNO₃ ile idrar matriks parçalandıktan sonra bir pike rastlanabilmektedir. Öte yandan, polimer filmin varlığının hem Cu hem de Pb pik şiddetlerinde 2-30 kat düşüşe neden olduğu görülmektedir.

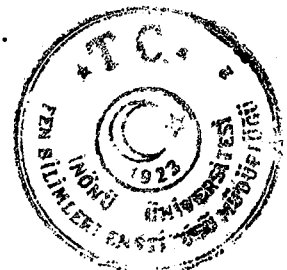


KAYNAKLAR

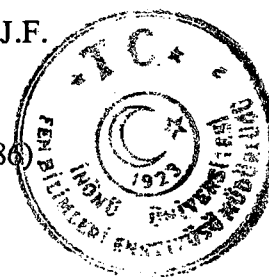
1. L. Jing, R. Su ve Y. Frang, *Fenxi. Shiyanshi.*, 9: 12-15 (1990).
2. Z. Gao, P. Li, ve Z. Zhao, *J. Microchem.*, 43:121 (1991).
3. B. Hoyer, T.M. Florence, G. E. Batley *Anal. Chem.*, 59, 1608-1614, (1987).
4. Y. Wang, ve S. Dong, *Fenxi. Huaxue.*, 16:216 (1988).
5. S. Dong ve Y. Wang, *Anal. Chim. Acta*, 212:341 (1988).
6. M.D. Imisides, D..M.T. O'-Riordan, ve G. Wallace, *Anal. Lett.*, 21:1969 (1988).
7. S. Cui, C. Piao, ve D. Jn, *Fenxi. Huaxue.*, 19 (1992).
8. L. Jing, R. Wei ve Y. Fang, *Fenxi. Shiyanshi.* 9: 5 (1990).
9. A.E. Karagözler, O.Y. Ataman, A. Galal, Z-L. Xue, H. Zimmer, ve H.B Jr.Mark, *Anal. Chim. Acta*, 248:163 (1991).
10. S. Titretir, "Bazı İyonların İletken Polimer Elektrotlarla Voltametrik Stırma Analiz İmkanlarının Araştırılması", Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi (1995).
11. M. Özden, E. Ekinci, A.E. Karagözler, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2:427, (1998).
12. M. Özden, E. Ekinci, M.H. Türkdemir, A.E. Karagözler, *Journal of Applied Polymer Science* 70:2227 (1998).
13. M. Özden, E. Ekinci, A.E. Karagözler, *Journal of Applied Polymer Science* 71/13:2141 (1999).
14. W.R. Matson, D.K. Roe ve D.E Carritt, *Anal. Chem.* 37:1594 (1965).
15. G.E. Batley, T. M. Florence, *J. Electroanal. Chem.* 55:23 (1974).
16. H. Siegemanand G. O'dom, *Am. Lab.* 4 (6):59 (1972)
17. T. M. Florence, *J. Electroanal. Chem.* 27:273 (1970)
18. R.G. Clem, G. Litton and L. D. Ornelans, *Anal. Chem.* 45:1306 (1973).
19. T. R. Copeland, J.H. Christie, R.A. Osteryang, ve R. K. Skogerboe, *Anal. Chem.* 45:1271 (1973).
20. Z. Wang, A. Galal, H. Zimmer ve H.B.Mark Jr, *Electroanalysis*, 4:77 (1992).
21. A. M: Hartley, A. G. Hiebert, ve J. A. Cox, *J. Electroanal. Chem.* 17:81 (1968).
22. T. L. Marple, ve L.B. Roges, *Anal. Chem.* 25:1351 (1953).
23. L. Ramaley, R.L. Brubaker ve C.G. Enke, *Anal. Chem.* 35:1088 (1963).



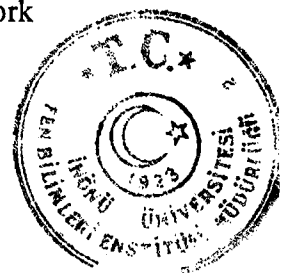
24. S.A. Moros, *Anal. Chem.* 34:1584 (1962).
25. R.G. Clem, *Anal. Chem.*, 47:1778 (1975).
26. R.G. Clem ve A.F. Sciamanna, *Anal. Chem.*, 47:276 (1975).
27. J. E. Anderson ve D.E. Talman, *Anal. Chem.*, 48:209 (1976).
28. J. E. B. Randles, *Trans Faraday Soc.*, 48:828 (1952).
29. J. E. B. Randles, K. W. Somerton, *Trans Faraday Soc.*, 48:947 (1952).
30. Asavapiriyantot , S., Chandler, G.K., Gunawardena, G.A. and Pletcher, D., J. *Electroanal. Chem. İnterfacial Electrochem.*, 177:229 (1984).
31. A.J. Bard, *J. Chem. Educ.*, 60:461(1983).
32. M.Arca ve A. Yıldız, *V. Ulusal Kimya ve Kimya Müh. Semp. Genişletilmiş Özet Kitabı, sayfa 32, Kimya seksiyonu, Hacettepe Ü., Beytepe/Ankara* (1988).
33. P. D. Hale, L. I., Boguslavsky, T. Inagaki, H.S. Karan ve T.A. Skotheim, *Anal. Chem.*, 63:677-682 (1991).
34. W. Holak, *Anal. Chem.*, 52:2189 (1980).
35. J. E. B. Randles ve K.W. Somerton, *Trans. Faraday Soc.*, 48:937 (1952).
36. D.J. Miner, J.R. Rıce, R.M. Riggın, ve P.T. Kissinger, *Anal. Chem.*, 53:2258 (1981).
37. J.W. Munson ve H.J. Abdine, *J. Pharm. Sci.*, 67:1775 (1978).
38. T.R. Copeland ve R.K. Skogerboe, *Anal. Chem.*, 46:1257A (1974).
39. Kh. A. Brainina, *Talanta*, 18:513, (1971).
40. C.M.G. van den Berg, *Anal. Chim. Acta.*, 164:195 (1984).
41. C.M.G. van den Berg and Z.Q. Huang, *J. Elektroanal. Chem.* 177:269 (1984).
42. J.R. Donat ve K. W. Bruland, *Anal. Chem.* 60:240 (1988).
43. C.M.G. van den Berg, *Talanta*, 31:1069 (1984).
P. Pihlar, P. Velanta ve H.W. Nürnberg, *Fresebius Z. Anal. Chem.* 307:337 (1981).
44. J. Wang, P. Tuzi ve K. Varughese, *Talanta*, 34:561 (1987).
45. Ph. Breyer ve B.P. Gilbert, *Anal. Chim. Acta*, 201:33 (1987).
46. J. Wang, P.A.M. Farias ve J. S. Mahmoud, *Int. Lab.* ,68, October (1985).
47. T.M. Florence, *J. Electroanal. Chem.* 35: 237 (1972).
48. G.E. Batley, *Anal. Chim. Acta*, 124:121 (1981).



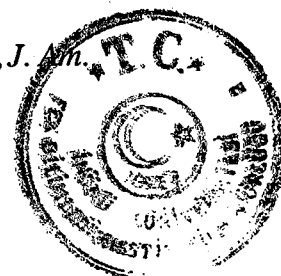
50. T.E. Edmonds, P. Guogang ve T.S. West, *Anal. Chim. Acta*, 120: 41 (1980).
51. L. Anderson, D. Jagner ve M. Josefon, *Anal. Chem.*, 54, 1371 (1982).
52. D. Jagner, M. Josefon, S. Westerlund, ve K. Aren, *Anal. Chem.*, 53: 1406 (1981).
53. J.K. Christensen, L. Kryger, ve N. Pind, *Anal. Chim. Acta*, 141: 131 (1982).
54. J. F. Coetzee, A. Hussam ve T. R. Petrick, *Anal. Chem.*, 55:120 (1983).
55. A. Hu, R.E. Dessy ve A. Graneli, *Anal. Chem.*, 55:320 (1983).
56. G. Nagy, G.A. Gerhardt, A.F. Oke, M.E. Rice, R.N. Adams, R.B. Moore, M.N. Szentirmay, and C.R. Martin, *J. Electroanal. Chem.*, 188:85 (1985).
57. D.C-S. Tse, ve T. Kuwana, T. *Anal. Chem.*, 50:1315 (1978).
58. R.W. Murray, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 14:145 (1984).
59. A. Merz, ve A.J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* 100:3222 (1978).
60. A. Bettelheim, B. A. White, S. A. Raybuck ve R. W. Murrey, *Inorg. Chem.*,
61. P.G. Pickup ve R.W. Murray, R. W. J., *Am. Chem. Soc.*, 105:4510 (1983).
62. R.F. Lane ve A.T. Hubbard, *J. Phys. Chem.*, 77:1401 (1973).
63. J.P. Collman, P. Denisevich, Y. Konai, M. Morrocco, C. Coval ve F.C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.*, 102:6027 (1980).
64. T.-T. Tomi, H.Y. Liu ve M.J. Weaver, *J. Am. Chem. Soc.*, 106:1233 (1984).
65. J.W. Albery, M.J. Eddowes, H.A.O. Hill ve A.R. Hillman, *J. Am. Chem. Soc.*, 103:3904 (1981).
66. J.R. Lenhard, R. Rocklin, H. Abruna, K. Willman, K. Kuo, R. Nowak ve R.W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, 100:7870 (1981).
67. M.S. Wrighton, in *Catalysis ve Electrocatalysis*, (Miller, J. S., Ed.), *ACS Symposium Series*, 192:99, Washington, D. C. (1982).
68. B.J. Watkins, J.R. Behling, E. Kariv ve L.L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, 97: 3549 (1975).
69. F.C. Anson, T. Ohsaka ve J.-M. Saveant, *J. Am. Chem.* 4883 (1983).
70. H.S. White, J. Leddy, ve A. Bard *J. Am. Chem. Soc.*, 104:4811 (1982).
71. K.K. Kanazawa, A.F. Diaz, R.H. Geiss, W.D. Gill, J.F. Kuak, J.A. Logan, J.F. Rabolt ve G.B. Street, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 854 (1979).
72. R.A. Reed, L. Geng ve R.W. Murray, *J. Electroanal. Chem.*, 208, 185 (1986)



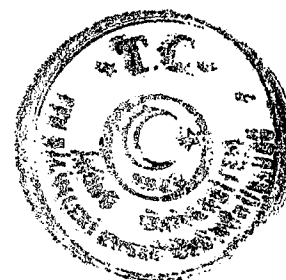
73. A.R. Guadalupe ve H.D. Abruna, *Anal. Chem.*, 57:142 (1985).
74. T. Komori, ve R.J. Nonaka, *J. Am. Chem. Soc.*, 105:5690 (1983).
75. M. Krishan, J.R. White, M.A. Fox, ve A. Bard, A. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 105: 7002 (1983).
76. R.P. Baldwin, J.K. Christensen ve L. Kryger, *Anal. Chem.*, 58:1790 (1983).
77. W. Kunter, T. J. Meyer ve R. W. Murray, *J. Electroanal. Chem.*, 195:375 (1985).
78. P.K. Ghosh, ve A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, 105:5691 (1983).
79. C. G. Murray, R.J. Nowak ve D.R. Rolison, *J. Electroanal. Chem.*, 164:205 (1984).
80. G. Tourillon ve F. Garnier, *J. Electroanal. Chem.*, 161:51 (1984).
81. V.L. Afanas'ev, I.B. Nazarova ve M.L. Khidekel, *Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser. Khim.* 1687 (1980), *Chem. Abstr.*, 94:4306 (1981).
82. E. M. Genies, G. Bidan ve A.F. Diaz, *J. Electroanal. Chem.*, 149:101 (1983).
83. R.W. Murray, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 14:145 (1984).
84. A. Merz ve , A.J. Bard,, *J. Am. Chem. Soc.*, 100:3222 (1978).
85. P.G. Pickup ve R.W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 4510 (1983).
86. S. Chao, J.L. Robbins ve M.S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.*, 105:181 (1983).
87. R.A. Bull, F.R. Fan ve A.J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, 131: 687 (1984).
88. R.F. Lane ve A.T. Hubbard, *J. Phys. Chem.*, 77:1401 (1973).
89. J. Wang ve R. Li, *Anal. Chem.*, 61:2809 (1989).
90. J.W. Albery, M.J. Eddowes, H.A.O. Hill ve A.R. Hillman, *J. Am. Chem. Soc.*, 103:3904 (1981).
91. J.M. Slater ve E. J. Watt, *Anal. Proc.*, 26:397 (1989).
92. G. Erdoğan, E. Ekinci ve A.E. Karagözler, *Polymer Bulletin*, 44:195 (2000).
93. B.Hoyer, T.M. Florence, *Anal. Chem.* 59, 2839 (1987).
94. G.H. Fricke, *Anal. Chem.*, 52:529R (1980).
95. O. R. Zoborsky, *Immobilized Enzymes*, CRC Press, Cleveland, Ohio (1973).
96. N. Oyama, K. Shigehara ve F.C. Anson *Inorg. Chem.* 20:518 (1981).
97. L. L. Miller ve M. R. Van De Mark, *J. Am. Chem. Soc.* 100:639 (1978).
98. Y. S. Lipatov ve L. M. Sergeeva, *Adsorption on Polimers* , Wiley, New York (1974).
99. L. L. Miller ve M. R. Van De Mark, *J. Am. Chem. Soc.* 100:3223 (1978).



100. J. B. Kerr, L. L. Miller ve M. R. Van De Mark, *J. Am. Chem. Soc.* 102:3383 (1980).
101. M. F. Dautartas, J. F. Evans ve T. Kuwana, *Anal. Chem.* 51:104 (1978).
102. N. Oyama ve F. C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.* 101:739 (1979).
103. M.S. Wrighton, R.G. Austin, A.B. Bocarsly, J.M. Bolts, O. Hass, K.D. Legg, L. Nado ve M.C. Palazzotto, *J. Electroanal. Chem.* 87:429 (1978).
104. P.K. Ghosh ve T.G. Spiro, *J. Electrochem. Soc.* 128:1281 (1981).
105. P. Daum, R.W. Murray, *J. Electroanal. Chem.* 103:289 (1979).
106. N. Oyama, K. Shigehara ve F.C. Anson, *Inorg. Chem.*, 20:518 (1981).
107. J. Schneider ve R.W. Murray, *Anal. Chem.*, 54:1508 (1982).
108. P. Daum, R.W. Murray, *J. Phys. Chem.* 85:389 (1981).
109. K.N. Kuo ve R.W. Murray, *J. Electroanal. Chem.* 131:37 (1982).
110. R.M. Ianniello, T.L. Lindsay, ve A.M. Yacynych, *Anal. Chem.* 54:1098 (1982).
111. P.J. Peerce ve A. J. Bard, *J. Electroanal. Chem.* 112:97 (1980).
112. D.R. Rolison, M. Umana, P. Burgmayer, R.W. Murray, *Inorg. Chem.* 20:2996 (1981).
113. A.H. Schroeder, F.B. Kaufman, V. Petel ve E.M. Engler, *J. Electroanal. Chem.*, 113:193 (1980).
114. A.H. Schroeder ve F.B. Kaufman, *J. Electroanal. Chem.*, 113:209 (1980).
115. K. Itaya, ve A.J. Bard, *Anal. Chem.*, 100:1487 (1978).
116. M-C. Pham, P-C. Lacaze ve J-E. Dubois, *J. Electroanal. Chem.* 99:331 (1979).
117. P. Denisevich, K.W. Willman ve R.W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, 103:4727 (1981).
118. P. Denisevich, H.D. Abruna, C.R. Leidner, T.J. Meyer ve R.W. Murray, *Inorg. Chem.* 21:2153 (1982).
119. T. Ikeda, C.R. Leidner ve R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* 103:7422 (1981).
120. I. Rubinstein ve A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* 102:6641 (1980).
121. F. C. Anson, *J. Phys. Chem.* 84:3336 (1980).
122. J. Schneider, R. W. Murray, *Anal. Chem.* 54:1508 (1982).
123. H.D. Abruna, P. Denisevich, M. Umana, T. J. Meyer ve R.W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* 103:1 (1981).



124. J.R. Hollahan ve A.T. Bell, Eds., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 854 (1979).
125. M.F. Dautartas, K.R. Mann ve J. F. Evans, *J. Electroanal. Chem.* 110:379 (1980).
126. J. Facci ve R.W. Murray, *Anal. Chem.* 54:772 (1980).
127. G.H. Heider, M.B. Gelbert, ve A.M. Yacynych, *Anal Chem.* 54:332 (1982).
128. C.R. Martin, H. Freiser, *Anal. Chem.*, 53:902, (1981).
129. W.Grot, *Chem. -Ing.- Tech.* (1978).
130. C.R. Martin, I. Rubinstein, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, 53:902, (1982).
131. D.A. Buttry, F.C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.*, 104:4824, (1982).
132. C.R. Martin, K. Dollard, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 159:127, (1983).
133. N. E. Prieto, C.R. Martin, *J. Electrochem. Soc.* 131:751, (1984).
134. J.-M. Zen ve M.-L. Lee, *Anal. Chem.*, 65:3238, (1993).
135. S. Stfstrom, B. Sjorgen, J.L. Breadas, *Synth. Met.*, 29:E219, (1989).
136. M. Lopkowski, *Synth. Met.*, 35:169, (1990).
137. M. Özden, E. Ekinci, A. E. Karagözler, *J. Applied Polymer Scienci*, 71:2141, (1999).
138. E. Ekinci, *Polymer Bulletin*, 42:693, (1999).



ÖZGEÇMİŞ

15.5 1966 tarihinde Malatya'da doğdu. 1977 yılında Malatya Yeşiltepe ilkokulu, 1980 yılında Malatya Yeşiltepe Ortaokulu ve 1983 yılında ise Nevşehir Kız İlköğretmen Lisesi'nden mezun oldu. Aynı yıl girmiş olduğu İnönü Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nü 1987 yılında bitirdikten sonra 1987-1995 yılları arasında Milli Eğitim Bakanlığı'na bağlı çeşitli liselerde Kimya Öğretmeni olarak görev yaptı. Aynı zamanda 1990-1994 yılları arasında İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde yüksek lisansa devam etti. Şubat 1995'de İnönü Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi araştırma görevliliğine atandı. Halen 1994 yılında başlamış olduğu doktora çalışmalarına devam etmektedir.

