



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



DOKTORA TEZİ

**BAZI FTALOSİYANİN GEÇİŞ METAL
KOMPLEKSLERİNİN ELEKTROKİMYASAL
DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

Elif TÜRKER ACAR

Kimya Anabilim Dalı

Fiziksel Kimya Programı

Danışman

Prof.Dr.Gülten ATUN

Nisan, 2014

İSTANBUL

Bu çalışma 24/04/2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı Fiziksel Kimya programında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

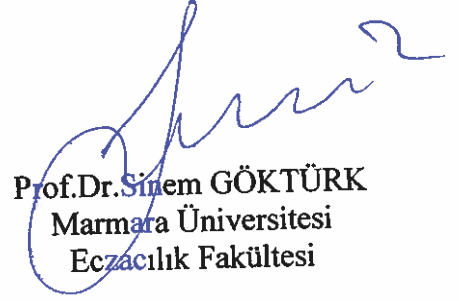
Tez Jürisi:



Prof.Dr. Gülten ATUN
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof.Dr.Saadet K. PABUCCUOĞLU
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof.Dr.Sinem GÖKTÜRK
Marmara Üniversitesi
Eczacılık Fakültesi



Prof. Dr. Müzeyyen DOĞAN
Yıldız Teknik Üniversite
Fen-Edebiyat Fakültesi



Doç.Dr. Süheyla PURA ERGİN
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Bu alışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 22296 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Doktora tezi olarak sunduğum bu alışma İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Bölümü Fiziksel Kimya Anabilim Dalı Elektrokimya Araştırma Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir.

Konuyu doktora tezi olarak öneren ve her zaman engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım ve her şeyden önemlisi bana verdiği manevi destek ve ilgisinden dolayı danışman hocam Sayın Prof. Dr. Gülten ATUN'a en içten saygı ve şükranlarımı sunarım.

Bana her türlü desteği veren, çok sevdiğim hocam Merhume Doç. Dr. Gül HİSARLI'ya çok teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen meslektaşım Sayın Araş. Gör. Dr. Sinem ORTABOY'a teşekkürlerimi sunarım.

Doktora tezimi proje olarak destekleyen İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Koordinasyon Birimi' ne teşekkür ederim.

Eğitimim süresince maddi ve manevi olarak desteklerinin yanı sıra göstermiş oldukları sabır ve anlayıştan dolayı aileme, eşime ve oğluma teşekkür eder, sevgi ve saygılarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ	x
SİMGE VE KISALTIMA LİSTESİ	xi
ÖZET.....	xiii
SUMMARY	xv
1. GİRİŞ.....	1
1.1. TEZİN AMACI VE İÇERİĞİ	3
2. GENEL KISIMLAR	4
2.1. FTALOSİYANİNLER İLE İLGİLİ BİLGİLER.....	4
2.1.1. Ftalosiyanın Tanımı ve Tarihçesi	4
2.1.2. Ftalosiyanın Adlandırılması.....	7
2.1.3. Ftalosiyanın Türleri.....	8
2.1.3.1. Benzo Substitüe Ftalosiyanınler	8
2.1.3.2. Tetra Substitüe Ftalosiyanınler	8
2.1.3.3. Okta Substitüe Ftalosiyanınler	10
2.1.3.4. Eksenel Substitüe Ftalosiyanınler.....	10
2.1.3.5. Sandviç Ftalosiyanınler	11
2.1.3.6. Diğer Ftalosiyanınler	12
2.1.4. Ftalosiyanın Özellikleri.....	13
2.1.4.1. Ftalosiyanın Kimyasal Özellikleri.....	13
2.1.4.2. Ftalosiyanın Yapısı ve Fiziksel Özellikleri.....	14
2.1.4.3. Ftalosiyanın Spektrel Özellikleri	17
2.1.4.4. Ftalosiyanın Elektrokimyasal Özellikleri.....	17
2.1.5. Tetra Sülfö Ftalosiyanın Kompleksleri ile Yapılmış Olan Çalışmalar	18
2.2. NİKOTİN İLE İLGİLİ BİLGİLER	21
2.2.1. Nikotin	21

2.2.2.	Nikotinin Kimyasal Yapısı.....	21
2.2.3.	Nikotinin Toksik Etkileri	22
2.2.4.	Nikotin ile Yapılmış Olan Çalışmalar.....	22
2.3.	VOLTAMETRİK YÖNTEMLER.....	25
2.3.1.	Lineer Taramalı Voltametri (LSV)	25
2.3.2.	Çevrimsel Voltametri (ÇV).....	26
2.3.3.	Diferansiyel Puls Voltametrisi (DPV)	33
2.3.4.	Kare Dalga Voltametrisi (KDV)	34
3.	MALZEME VE YÖNTEM	38
3.1.	KULLANILAN KİMYASAL MADDELER VE ÇÖZELTİLER	38
3.1.1.	Ftalosiyanın Kompleksleri	38
3.1.1.1.	<i>Nikel (II) Ftalosiyanın Tetrasülfonik Asit Tetrasodyum Tuzu</i>	<i>38</i>
3.1.1.2.	<i>Bakır (II) Ftalosiyanın Tetrasülfonik Asit Tetrasodyum Tuzu.....</i>	<i>40</i>
3.1.2.	Nikotin	41
3.1.3.	Kullanılan Diğer Kimyasal Maddeler	42
3.1.4.	Tampon Çözeltiler ve Hazırlanmaları	43
3.1.5.	Deneme Çözeltileri ve Hazırlanmaları.....	43
3.2.	KULLANILAN CİHAZLAR	44
3.3.	VOLTAMETRİ DENEYLERİNDE KULLANILAN ÇALIŞMA ELEKTRODU VE UYGULANAN ÖN İŞLEMLER	44
3.4.	YÖNTEMLER	45
3.5.	TAYİN SINIRI (LOD) VE KANTİTATİF ALT TAYİN SINIRI (LOQ) MİKTARLARININ HESAPLANMASI.....	48
3.6.	DENEYSSEL KISIM	49
3.6.1.	Ftalosiyanın Komplekslerinin Elektrokimyasal Parametrelerinin Optimizasyonu	49
3.6.1.1.	<i>NiTSPc Kompleksi.....</i>	<i>50</i>
3.6.1.2.	<i>CuTsPc Kompleksi.....</i>	<i>51</i>
3.6.2.	Nikotin ile Yapılan Denemeler	52
3.6.2.1.	<i>NiTSPc modifiye CKE ile Nikotin Tayini.....</i>	<i>52</i>
3.6.2.2.	<i>CuTSPc modifiye CKE ile Nikotin Tayini.....</i>	<i>53</i>
4.	BULGULAR	55
4.1.	VOLTAMETRİDE KULLANILAN PİK AKIMLARI VE PİK POTANSİYELLERİNİN HESAPLANMASI	55
4.1.1.	Kare Dalga Voltametrisinde pik akımlarının hesaplanması.....	55
4.1.2.	Çevrimsel Voltametride pik akımlarının hesaplanması	56

4.2.	FTALOSİYANİN KOMPLEKSLERİ İLE ELDE EDİLEN BULGULAR.....	57
4.2.1.	NiTsPc Kompleksinin Camsı Karbon Elektrod Üzerinde Elektrokimyasal Davranışı	57
4.2.1.1.	Çevrim Sayısı Etkisi.....	57
4.2.1.2.	pH Etkisi	58
4.2.1.3.	Tarama Hızı Etkisi.....	61
4.2.2.	CuTsPc Kompleksinin Camsı Karbon Elektrod Üzerinde Elektrokimyasal Davranışı	66
4.2.2.1.	pH Etkisi	66
4.2.2.2.	Tarama Hızı Etkisi.....	69
4.3.	MODİFİYE EDİLMİŞ YÜZEYLERİN KARAKTERİZASYONU İLE ELDE EDİLEN BULGULAR	73
4.3.1.	NiTsPc ile Modifiye Edilmiş Camsı Karbon Elektrodun AKM Karakterizasyonu.....	73
4.3.2.	CuTsPc ile Modifiye Edilmiş Camsı Karbon Elektrodun AKM Karakterizasyonu.....	76
4.4.	NİKOTİN İLE ELDE EDİLEN BULGULAR.....	78
4.4.1.	NiTsPc modifiye Camsı Karbon Elektrod ile Nikotin Tayini.....	78
4.4.1.1.	Tarama Hızı Etkisi.....	79
4.4.1.2.	pH Etkisi	83
4.4.1.3.	Frekans Etkisi	86
4.4.1.4.	Nikotin Konsantrasyonu Etkisi	88
4.4.2.	CuTsPc modifiye Camsı Karbon Elektrod ile Nikotin Tayini.....	91
4.4.2.1.	Tarama Hızı Etkisi.....	92
4.4.2.2.	pH Etkisi	96
4.4.2.3.	Frekans Etkisi	99
4.4.2.4.	Nikotin Konsantrasyonu Etkisi	101
5.	TARTIŞMA VE SONUÇ.....	104
6.	KAYNAKLAR.....	109
7.	ÖZGEÇMİŞ.....	118

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Porfirin, Porfirazin, Tetrabenzoporfirin ve Ftalosiyanın Arasındaki Yapısal İlişkiler.....	4
Şekil 2.2: Berezin tarafından önerilen , π -elektronların (noktalar) dağılımının gösterildiği ftalosiyanın yapısı.....	6
Şekil 2.3: a) Metalsiz Ftalosiyanın (PcH ₂), b) Metalli Ftalosiyanın (PcM).	6
Şekil 2.4: Ftalosiyanınlerin Adlandırılması.....	7
Şekil 2.5: Pc'nin Sübstitüsyon Yapılabilen Karbonlarının Numaralandırılması.....	8
Şekil 2.6: Tetra Sübstitüe Ftalosiyanınler.....	9
Şekil 2.7: Tetra Sübstitüe Ftalosiyanınlerin Yapısal İzomerleri.....	9
Şekil 2.9: Eksenel Sübstitüe SiPc.....	11
Şekil 2.10: Bir Lantanit Sandviç Kompleksinin Yapısı.....	11
Şekil 2.11: Subftalosiyanın ve Süperftalosiyanın.....	12
Şekil 2.12: Naftalofталosiyanın(Nc), Fenantroftalosiyanın(Phc) ve Antrasenftalosiyanın (Anc).....	13
Şekil 2.13: Metallo Ftalosiyanınlerin Kristal Yapılarının Şematik Olarak Gösterimi.....	15
Şekil 2.14: Ftalosiyanın Molekülünün Geometrik Yapısının Şematik Gösterimi a) Kare Düzlemsel, Dört Koordinasyonlu b) Kare Tabanlı Piramit, Beş Koordinasyonlu c) Tetragonal, Altı Koordinasyonlu.....	15
Şekil 2.15: 1,4- ve 2,3-Sübstitüe Ftalosiyanınler.....	16
Şekil 2.16: Nikotinin kimyasal formülü.....	22
Şekil 2.17: Doğrusal taramalı voltametri için potansiyel–zaman grafiği.....	26
Şekil 2.18: ÇVde potansiyel taraması ve akım potansiyel eğrisi. a) Çevrimsel potansiyel taraması, b) Tarama sonucunda elde edilen voltamogram.....	29
Şekil 2.19: Yarı tersinir bir elektrod reaksiyonunda pik akımının potansiyel tarama hızının karekökü ile değişimi.....	32

Şekil 2.20: (a) Giderek artan bir doğru akım potansiyeline sabit genlikli pulsların uygulanması,(b) diferansiyel puls polarografisinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi.	34
Şekil 2.21: Osteryoung kare dalga voltametri (OSWV) için potansiyel-zaman dalga şekli ve akım ölçümü.	35
Şekil 2.22: Tersinir bir indirgenme-yükseltgenme reaksiyonu için normalize edilmiş akımlar (Ψ_f ve Ψ_r ve $\Delta\Psi$. $nE_{sw}= 50$ mV, $n\Delta E_s=10$ mV).....	36
Şekil 3.1: Metalli TSPc komplekslerinin genel yapısı.....	38
Şekil 3.2: NiTSPc molekülünün üç boyutlu yapısı.....	39
Şekil 3.3: CuTSPc molekülünün üç boyutlu yapısı.....	40
Şekil 3.4: Nikotin (3-(1-metil-2-pirolidinil)piridin)'in üç boyutlu molekül yapısı.	41
Şekil 3.5: Voltametik deneylerin gerçekleştirildiği Gamry Reference 600 Potansiyostat/Galvanostat ZRA sistemi.....	46
Şekil 3.6: AKM ölçümlerinin alındığı Nanomagnetics Instruments AKM sistemi.....	47
Şekil 3.7: Bir analitik yöntemin çalışma aralığı.	48
Şekil 3.8: BAS hücresi ve üçlü elektrod sistemi.	50
Şekil 4.2: 0,1 mM NiTSPc kompleksinin CKE üzerinde 100 mV/s tarama hızında 100 çevrim sonrası elde edilmiş çevrimsel voltamogramı.....	56
Şekil 4.3: 0,1 mM NiTSPc kompleksinin CKE üzerinde 100 mV/s tarama hızında 240 çevrim sonrası elde edilmiş a) çevrimsel voltamogramı, b) çevrim sayısının pik akımına karşı grafiği.....	58
Şekil 4.4: pH 11-13,74 arasındaki TnBAH çözeltileri içinde hazırlanan 0,1 mM NiTSPc kompleksine ait 100 çevrim sonrası ÇV voltamogramları (Tarama hızı 100 mVs ⁻¹).	58
Şekil 4.5: Şekil 4.4 deki voltamogramdan elde edilen a) pik akımlarının, b) pik akım oranlarının pH a bağlılığı.....	59
Şekil 4.6: CKE üzerinde NiTSPc kompleksinin pik potansiyellerinin pH a bağlı olarak değişimi.	60
Şekil 4.7: 0,1 mM NiTSPc kompleksinin CKE ile pH 12,15 TnBAH ortamında farklı tarama hızlarında alınan 100 çevrim sonrası voltamogramları.	61
Şekil 4.8: Şekil 4.7 deki voltamogramlardan elde edilen tarama hızlarının kareköküne karşı pik akımlarının değişimi.....	62
Şekil 4.9: Şekil 4.7 deki voltamogramlardan elde edilen tarama hızının logaritmasına karşı pik akımlarının logaritmasındaki değişim.	63

Şekil 4.10: 0,1 mM NiTSPc kompleksinin farklı tarama hızlarında alınan voltamogramlarından elde edilen pik potansiyellerinin tarama hızına (v) karşı grafiği.	64
Şekil 4.11: 0,1 mM NiTSPc kompleksinin farklı tarama hızlarında alınan voltamogramlarından elde edilen pik potansiyellerinin tarama hızının doğal logaritmasına ($\ln v$) karşı değişimi.	65
Şekil 4.12: pH 0 - 3 arasındaki tampon çözeltileri içinde hazırlanan 0,1 mM CuTSPc kompleksine ait 100 çevrim sonrası ÇV voltamogramları (Tarama hızı 100 mVs^{-1}).	66
Şekil 4.13: pH 0-3 arasındaki tampon çözeltileri içerisinde modifiye edilmiş 0,1 mM CuTSPc kompleksine ait 100 çevrim sonrası elde edilen pikler (Tarama hızı 100 mVs^{-1}).	67
Şekil 4.14: CKE üzerinde CuTSPc kompleksinin pik potansiyellerinin pH a bağlı olarak değişimi.	68
Şekil 4.15: 0,1 mM CuTSPc kompleksinin pH 2 fosfat tamponu ortamında farklı tarama hızlarında alınan 100 çevrim sonrası ÇV voltamogramları.	69
Şekil 4.16: Şekil 4.15 deki voltamogramlardan elde edilen tarama hızlarının kareköküne karşı pik akımlarının değişimi.	70
Şekil 4.17: Şekil 4.15 deki voltamogramlardan elde edilen tarama hızının logaritmasına karşı pik akımlarının logaritmasındaki değişim.	71
Şekil 4.18: 0,1 mM CuTSPc kompleksinin farklı tarama hızlarında alınan voltamogramlarından elde edilen pik potansiyellerinin tarama hızına (v) karşı grafiği.	72
Şekil 4.19: 0,1 mM CuTSPc kompleksinin farklı tarama hızlarında alınan voltamogramlarından elde edilen pik potansiyellerinin tarama hızının doğal logaritmasına ($\ln v$) karşı değişimi.	72
Şekil 4.20: CKE (a) ve NiTSPc/CKE (b) yüzeylerine ait iki boyutlu AKM görüntüleri.	73
Şekil 4.21: CKE (a) ve NiTSPc/CKE (b) yüzeylerine ait üç boyutlu AKM görüntüleri.	74
Şekil 4.22: CKE (a) ve NiTSPc/CKE (b) yüzeylerine ait AKM yükseklik dağılım histogramları (height distribution histograms).	75
Şekil 4.23: CKE (a) ve NiTSPc/CKE (b) yüzeylerine ait AKM kesit taramaları (cross section).	75
Şekil 4.24: CKE (a) ve CuTSPc/CKE (b) yüzeylerine ait iki boyutlu AKM görüntüleri.	76
Şekil 4.25: CKE (a) ve CuTSPc/CKE (b) yüzeylerine ait üç boyutlu AKM görüntüleri.	76

Şekil 4.26: CKE (a) ve CuTSPc/CKE (b) yüzeylerine ait AKM yükseklik dağılım histogramları (height distribution histograms).	77
Şekil 4.27: CKE (a) ve CuTSPc/CKE (b) yüzeylerine ait AKM kesit taramaları (cross section).	78
Şekil 4.28: pH 11-13,74 arasındaki TNBAH ortamında modifiye edilmiş elektrotlar ile nikotin tayini için KDV voltamogramları (pH 7,5 fosfat tamponu).	79
Şekil 4.29: 1,0 mM Nikotin molekülünün pH 7,5 fosfat tamponunda NiTSPc/CKE kullanılarak farklı tarama hızlarında alınan ÇV voltamogramları.	80
Şekil 4.30: Şekil 4.29 daki voltamogramlardan elde edilen tarama hızlarının kareköküne karşı pik akımlarının değişimi.	80
Şekil 4.31: Şekil 4.29 daki voltamogramlardan elde edilen tarama hızının logaritmasına karşı pik akımlarının logaritmasındaki değişim.	81
Şekil 4.32: NiTSPc/CKE ile nikotinin farklı tarama hızlarında alınan voltamogramlarından elde edilen pik potansiyellerinin tarama hızına (v) karşı grafiği.	82
Şekil 4.33: NiTSPc/CKE ile nikotinin farklı tarama hızlarında alınan voltamogramlarından elde edilen pik potansiyellerinin tarama hızının doğal logaritmasına (lnv) karşı değişimi.	83
Şekil 4.34: pH 6,5-9,5 arasındaki tampon çözeltiler içinde hazırlanan 1,0 mM nikotin çözeltisine ait KDV voltamogramları (Frekans 100 Hz, Puls genliği 50 mV, Basamaklı adım potansiyeli 2 mV).	84
Şekil 4.35: NiTSPc/CKE üzerinde alınan 1,0 mM nikotin çözeltisine ait pik akımlarının pH a bağlı olarak değişimi.	85
Şekil 4.36: NiTSPc/CKE ile nikotinin pik potansiyellerinin pH a bağlı olarak değişimi.	85
Şekil 4.37: NiTSPc/CKE üzerinde pH 7,5 ta 1,0 mM Nikotin çözeltisinin farklı frekanslarda alınmış KDV voltamogramları (Puls genliği: 50 mV, Basamaklı adım potansiyeli 2 mV).	87
Şekil 4.38: NiTSPc/CKE üzerinde alınan 1,0 mM nikotin çözeltisine ait pik akımlarının frekansa bağlı olarak değişimi.	88
Şekil 4.40: pH 7,5 ta 0,01 - 0,1 mM nikotin konsantrasyonu aralığında pik akımlarının konsantrasyona karşı grafiği.	90
Şekil 4.41: pH 0-2 arasındaki destek elektrolit ortamında modifiye edilmiş elektrotlar ile nikotin tayini için KDV voltamogramları (pH 7,5 fosfat tamponu).	92
Şekil 4.42: 1,0 mM Nikotin molekülünün pH 7,5 fosfat tamponunda CuTSPc/CKE farklı tarama hızlarında alınan ÇV voltamogramları.	93

Şekil 4.43: Şekil 4.42 deki voltamogramlardan elde edilen tarama hızlarının kareköküne karşı pik akımlarının değişimi.....	94
Şekil 4.44: Şekil 4.43 deki voltamogramlardan elde edilen tarama hızının logaritmasına karşı pik akımlarının logaritmasındaki değişim.....	94
Şekil 4.45: CuTSPc/CKE ile nikotinin farklı tarama hızlarında alınan voltamogramlarından elde edilen pik potansiyellerinin tarama hızına (v) karşı grafiği.....	95
Şekil 4.46: CuTSPc/CKE ile nikotinin farklı tarama hızlarında alınan voltamogramlarından elde edilen pik potansiyellerinin tarama hızının doğal logaritmasına (lnv) karşı değişimi.....	96
Şekil 4.47: pH 5,5-9,5 ki tampon çözeltiler içinde hazırlanan 1,0 mM nikotin çözeltisine ait KDV voltamogramları (Frekans 75 Hz, Puls genliği 50 mV, Basamaklı adım potansiyeli 2 mV).....	97
Şekil 4.48: CuTSPc/CKE üzerinde alınan 1,0 mM nikotin çözeltisine ait pik akımlarının pH a bağlı olarak değişimi.....	98
Şekil 4.49: CuTSPc/CKE ile nikotinin pik potansiyellerinin pH a bağlı olarak değişimi.....	98
Şekil 4.50: CuTSPc/CKE üzerinde pH 7,5 ta 1,0 mM Nikotin çözeltisinin farklı frekanslarda alınmış KDV voltamogramları (Puls genliği: 50 mV, Basamaklı adım potansiyeli 2 mV).....	99
Şekil 4.51: CuTSPc/CKE üzerinde alınan 1,0 mM nikotin çözeltisine ait pik akımlarının frekansa bağlı olarak değişimi.....	100
Şekil 4.52: pH 7,5 ta 0,01 - 0,1 mM nikotin konsantrasyonu aralığında elde edilen KDV voltamogramları (Frekans 100 Hz, Puls genliği 50 mV, Basamaklı adım potansiyeli 2 mV).	101
Şekil 4.53: pH 7,5 ta 0,01 - 0,1 mM nikotin konsantrasyonu aralığında pik akımlarının konsantrasyona karşı grafiği.....	102

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 3.1: AKM de kullanılan tiplerle ilgili bilgiler	47
Tablo 4.1: NiTSPc nin CKE üzerinde elektropolimerizasyonu deneylerinden elde edilen n , p , α , E^0 ve k değerleri	65
Tablo 4.2: CuTSPc nin CKE üzerinde modifikasyonu deneylerinden elde edilen n , p , α , E^0 ve k değerleri.....	73
Tablo 4.3: CKE ve NiTSPc/CKE a ait AKM den elde edilen özellikler.....	74
Tablo 4.4: CKE ve CuTSPc/CKE a ait AKM den elde edilen özellikler.....	77
Tablo 4.5: NiTSPc/CKE ile Nikotin tayininde tarama hızı deneylerinden elde edilen n , p , α , E^0 ve k değerleri.....	91
Tablo 4.6: NiTSPc/CKE ile Nikotin tayininde frekans deneylerinden elde edilen n , p , α ve E_p değerleri.	91
Tablo 4.7: NiTSPc/CKE Nikotin tayininden elde edilen σ , LOD ve LOQ değerleri.....	91
Tablo 4.8: CuTSPc/CKE ile Nikotin tayininde tarama hızı deneylerinden elde edilen n , p , α , E^0 ve k değerleri.....	103
Tablo 4.9: CuTSPc/CKE ile Nikotin tayininde frekans deneylerinden elde edilen n , p , α ve E_p değerleri.	103
Tablo 4.10: CuTSPc/CKE Nikotin tayininden elde edilen σ , LOD ve LOQ değerleri.....	103
Tablo 5.1: NiTSPc/CKE ve CuTSPc/CKE ile Nikotin tayininden elde edilen LOD değerlerinin literatürle karşılaştırılması	108

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Kısaltmalar	Açıklama
NiTSPc:	Nikel Tetra Sülfo Ftalosiyanın Kompleksi
CuTSPc:	Bakır Tetra Sülfo Ftalosiyanın Kompleksi
CKE :	Camsı Karbon Elektrod
NiTSPc/CKE:	Nikel Tetra Sülfo Ftalosiyanın Modifiye Camsı Karbon Elektrod
CuTSPc/CKE:	Bakır Tetra Sülfo Ftalosiyanın Modifiye Camsı Karbon Elektrod
TnBAH:	Tetra n-Bütil Amonyum Hidroksit
ÇV:	Çevrimsel Voltametri
DKE:	Doymuş Kalomel Elektrod
DPV:	Diferansiyel Puls Voltametrisi
KDV:	Kare Dalga Voltametrisi
LOD:	Tayin Sınırı
LOQ:	Kantitatif Alt Tayin Sınırı
BAS:	Biyoanalitik Sistemi
AKM:	Atomik Kuvvet Mikroskop

Simgeler	Açıklama
σ :	Standart Sapma
I_{dif} :	Diffüzyon Akımı
I_p :	Pik Akımı
I_p^a :	Anodik Pik Akımı
I_p^k :	Katodik Pik Akımı
E_p :	Pik Potansiyeli
E_p^a :	Anodik Pik Potansiyeli
E_p^k :	Katodik Pik Potansiyeli
I_m :	Maksimum Akım
n :	Elektron Transfer Sayısı
α :	Elektrod Reaksiyonunun Transfer Katsayısı
v :	Tarama hızı
f :	Frekans

ÖZET

DOKTORA TEZİ

BAZI FTALOSİYANİN GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

Elif TÜRKER ACAR

İstanbul Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Gülten ATUN

Bu tezde, Cu (II) ve Ni (II) tetrasülfo ftalosiyanın kompleksi tetrasodyum tuzlarının (CuTSPc ve NiTSPc), camsı karbon elektrod üzerindeki elektrokimyasal davranışları, pH 2 fosfat tamponu ve pH 12,15 tetra n-bütil amonyum hidroksit (TnBAH) ortamında incelenmiştir. Çevrimsel Voltametri (ÇV) tekniğini kullanarak, camsı karbon çalışma elektodu (CKE), doymuş kalomel referans elektrod ve platin tel yardımcı elektrodunu içeren, bilinen 3 elektrod sistemi ile çalışılmıştır. Elektrod prosesindeki proton (p) ve elektron (n) sayıları, pH ve tarama hızına bağlı pik potansiyel (E_p) değişiminden hesaplanmıştır. Elektrod proses mekanizması, pH ve tarama hızının voltamogramlar üzerindeki etkileri incelenerek aydınlatılmıştır. Modifiye elektodlar Atomik Kuvvet Mikroskobu (AKM) kullanılarak karakterize edilmiştir.

CuTSPc ve NiTSPc modifiye camsı karbon elektrodlar (CuTSPc/CKE ve NiTSPc/CKE), nikotinin voltametrik tayininde başarılı bir şekilde kullanılmıştır. Sistemin reversibilitesi, ÇV voltamogramlarına ait anodik ve katodik piklerin oranlarından belirlenmiştir. Elektrod prosesinin hız sabitleri, tarama hızı ile E_p değişiminden hesaplanmıştır. CuTSPc/CKE ve NiTSPc/CKE lar nikotine karşı $2,82 \times 10^{-8}$ M and $1,46 \times 10^{-7}$ M tayin sınırları (LOD) ile hızlı bir tepki vermektedir. Modifiye elektrodlar üzerinde nikotin tayini için transfer olan p ve n değerleri kullanılarak elektrokimyasal mekanizma önerilmiştir. Sonuçlar, CuTSPc/CKE ve NiTSPc/CKE elektrodların nikotine verdiği tepkinin difüzyon kontrollü irreversible bir

proses olduğunu göstermektedir. Çalışmanın sonucunda, bu yöntemin nikotin tayini için basit, etkili ve kullanışlı bir yöntem olduğu bulunmuştur.

Nisan 2014, 137 sayfa.

Anahtar kelimeler: Tetrasülfo ftalosiyenin, Elektrokimyasal davranış, Nikotin Tayini, Modifiye elektrod, Elektrokimyasal mekanizma.

SUMMARY

Ph. D. THESIS

INVESTIGATION OF ELECTROCHEMICAL BEHAVIORS OF SOME TRANSITION METAL-PHTHALOCYANINE COMPLEXES

Elif TÜRKER ACAR

Istanbul University

Graduate School of Science and Engineering

Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Gülten ATUN

In this thesis, the electrochemical behaviors of Cu(II) and Ni(II) tetrasulphonated phthalocyanine complex tetrasodium salts (CuTSPc and NiTSPc) were investigated at a glassy carbon electrode in phosphate buffer (pH 2) and tetra n-butylammonium hydroxide (pH 12,15), respectively. A three-electrode system, consisting of glassy carbon working electrode, saturated calomel reference electrode and a platinum wire auxiliary electrode, was employed using cyclic voltammetry (CV) technique. The numbers of proton (p) and electron (n) in electrode process were estimated from the change of peak potentials (E_p) depending on pH and scan rate (v). The mechanisms of the electrode processes were elucidated by examining effects of pH and scan rate on voltammograms. The modified electrodes were characterized by atomic force microscope (AFM) analysis.

Cu(II) and Ni(II) tetrasulphonated phthalocyanine modified glassy carbon electrode was successfully used for the voltammetric determination of nicotine. The reversibility of the processes was determined from the ratio of cathodic and anodic peak on CV voltammograms. The rate constants of electrode processes were calculated by changing E_p with scan rate. The modified electrodes with Cu(II) and Ni(II) tetrasulphonated phthalocyanine give a response rapidly to nicotine with a detection limit of $2,82 \times 10^{-8}$ M and $1,46 \times 10^{-7}$ M, respectively. The electrochemical mechanisms on modified electrode for nicotine detection have been proposed by using transferred proton and electron numbers. The results suggested that the response of nicotine at Cu(II) and Ni(II) tetrasulphonated phthalocyanine modified electrodes was an irreversible process and it was controlled by diffusion step. As a result of study, this

methodology is found to be very useful, simple and effective way for nicotine detection.

April 2014, 137 pages.

Keywords: Tetrasulphonated phthalocyanine, Electrochemical behavior, Nicotine detection, Modified electrode, Electrochemical mechanism.

1. GİRİŞ

Ftalosiyanın bileşikleri, birçok alandaki uygulamalarından dolayı yaygın olarak incelenmektedir. Bu son derece kararlı makrosiklik π -elektron sistemi, düzlemsellik ve elektronik delokalizasyon, yüksek simetri, verimli ışık absorpsiyonu ve kararlılık sağlamaktadır.

Tamamen sentetik ürünler olan ftalosiyanınlar, yazıcı mürekkebi, boya, plastik ve tekstilde renklendirici olarak kullanılmalarını yanı sıra, malzeme biliminde de uygulamaları mevcuttur (Hanack ve Lang, 1995). Ftalosiyanınların birçok kullanım alanında ilgi görmesinin sebebi, gösterdikleri üstün fiziksel ve kimyasal özelliklerdir. Özellikle ftalosiyanın halkasının doğasından kaynaklanan delokalize elektron sistemi bu uygulamalar için oldukça önemlidir. Örneğin, moleküler yarı iletken olarak (Simon ve Andre, 1985), yakıt hücrelerinde (Wöhrle ve diğ., 1993), non-lineer optik malzeme olarak (Nalwa ve Shirk, 1996), elektrofotografide (Gregory, 1991), sıvı kristal olarak (Van der ve diğ., 1989), elektrokromik madde olarak (Law, 1993), optik veri depolamada (Kuder, 1998), fotovoltaiik hücrelerde (Schlettwein ve diğ.,1991), gaz sensör cihazlarda algılayıcı olarak (Takano ve diğ., 1984), fotodinamik terapide fotosensitizör olarak (Battenberg ve diğ.,1996) ve fotoelektrokimyasal hücrelerde (Lever ve diğ., 1986) kullanılmaktadır.

Bileşiklerin kullanımında gerçekleşen kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonlardaki elektron ve proton transferleri reaksiyon mekanizmaları üzerinde önemli rol oynamaktadır. Ftalosiyanın bileşikleri ile ilgili sentez, karakterizasyon ve uygulamalar gibi çok geniş araştırmalar yapılmış ve yapılmakta olmasına rağmen, mekanizmaların aydınlatılması için elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi yeterince yapılmamıştır.

Literatürde, pek çok farklı metal içeren ftalosiyanın molekülleri ile modifiye edilmiş elektrodların elektrokimyasal çalışmalarına rastlamak mümkündür.

Düzlemsel grafit elektroda immobilize edilmiş tek duvarlı karbon nanotüp (SWCNT) üzerinde Kobalt tetraamino ftalosiyenin (CoTAPc)'in tercihi elektrosorpsiyonu gerçekleştirilmiştir (Ozoemena ve diğ., 2006).

Moraes ve diğ. (2008), kobalt ftalosiyenin ile doplanmış MWCNT ile modifiye edilmiş camı karbon elektrodun, askorbik asit varlığında dopaminin seçimli tayininde kullanılabilirliğini ve katalitik aktivitesini farklı elektrokimyasal yöntemler kullanarak incelemişlerdir. Diferansiyel Pulse Voltametri ile yapılan dopamin tayini deneylerinde, LOD değerini $2,56 \times 10^{-7}$ olarak belirlemişlerdir.

Oktadesil Nikel Ftalosiyenin ($\text{NiPc}(\text{C}_{10}\text{H}_{21})_8$) kompleksi ile fonksiyonlandırılmış, tek duvarlı karbon nanotüp (SWCNT) ile modifiye edilmiş camı karbon elektrod üzerinde 4 klorofenol (4-CP) ve 2,4 diklorofenol (2,4-DCP) 'ün elektrooksidasyonu incelenmiş ve süstitüe olmayan nikel ftalosiyenin (NiPc) ile karşılaştırılmıştır (Khene ve Nyokong, 2011).

Kobalt Ftalosiyenin (CoPc) modifiye carbon nanotüp pasta elektrod (CNTPEs) üzerinde Guanin nükleik asid'inin elektrokimyasal davranışları incelenmiş ve elektrooksidasyon mekanizması aydınlatılmıştır (Balan ve diğ., 2011).

Demir ftalosiyenin (FePc) ile modifiye edilmiş çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) pasta elektrod, serotonin (S-HT) varlığında seçimli dopamin tayininde voltametrik sensör olarak kullanılmıştır (Patrascu ve diğ., 2011).

Obirai ve Nyokong (2003), Mangan tetraamino ftalosiyenin (MnTAPc) molekülünü sentezlemiş, ITO ve camı karbon elektrod üzerinde elektropolimerizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Hazırlanan poli-MnTAPc modifiye elektrodları kullanarak glisin analizi yapmışlardır.

Çözünür sülfonatlanmış ftalosiyeninler ise, elektrodları da içeren farklı tipde destek materyalleri üzerinde tabakalar oluşturabilmektedir. Aromatik halka yapıları tamamen düzlemseldir ve moleküller arasında baskın p-istiflenme etkileşimlerine sahip olduğundan sütun şeklinde kümelenerek tabaka oluştururlar. Elektrod üzerinde ftalosiyenin moleküler katmanlarının iyi bir istiflenme ve yönlenebilirliğe sahip olması arzu edilen bir durumdur. 70 den fazla farklı metal ftalosiyenin halkası

ile koordinasyon yaparak herbiri farklı spesifik elektrokatalitik özelliklere sahip olan kompleksler oluşturabilmektedir.

Tütün de nöroaktif bir bileşik olan nikotin, zehirli bir bitki alkaloididir ve insan sağlığı üzerinde potansiyel zararlı etkilere sahiptir. Nikotinin yüksek toksisitesinden dolayı, Alzheimer ve Parkinson gibi nörolojik dejeneratif hastalıkların tedavisinde kullanılmaktadır. Bu nedenlerle nikotin tayini, tütün endüstrisi, toksikoloji ve tıpta önem kazanmaktadır. Bugüne kadar, nikotin hesaplamaları için spektrofotometre ve kromatografyi de içeren çeşitli analitik teknikler geliştirilmiştir. Elektrokimyasal yöntemler kolaylığı, elverişliliği ve düşük maliyeti gibi pratik avantajlarından dolayı son zamanlarda nikotin tayini için ilgi odağı olmuştur.

1.1. TEZİN AMACI VE İÇERİĞİ

Bu çalışmanın birinci amacı, bakır ve nikel tetrasülfo ftalosiyanın komplekslerinin, CKE üzerinde elektrokimyasal davranışlarını ÇV tekniği ile incelemektir. Bunun için camı karbon elektrod kullanılarak, en uygun destek elektrolit, voltaj aralığı, tarama hızı ve pH gibi parametreler belirlenecektir. Elde edilen verilerden reaksiyon hız sabitlerinin, reaksiyon transfer katsayılarının, transfer olan proton ve elektron sayılarının belirlenmesinde yararlanılacaktır. Reaksiyonun tersinirliği hakkında bilgiler edinilerek elektrod-çözelti yüzeyi arasında difüzyon kontrolü ve/veya adsorpsiyon kontrolünün varlığı tespit edilecektir. Uygun pH ve tarama hızları belirlendikten sonra ardışık çevrimler alınarak incelenen elektrod modifiye edilecek ve elektron-proton transfer mekanizmaları aydınlatılacaktır. Sonrasında tetrasülfo ftalosiyanın kompleksleri ile elektrokimyasal olarak modifiye edilmiş elektrod yüzeylerinin AKM ile yüzey karakterizasyonları gerçekleştirilecektir.

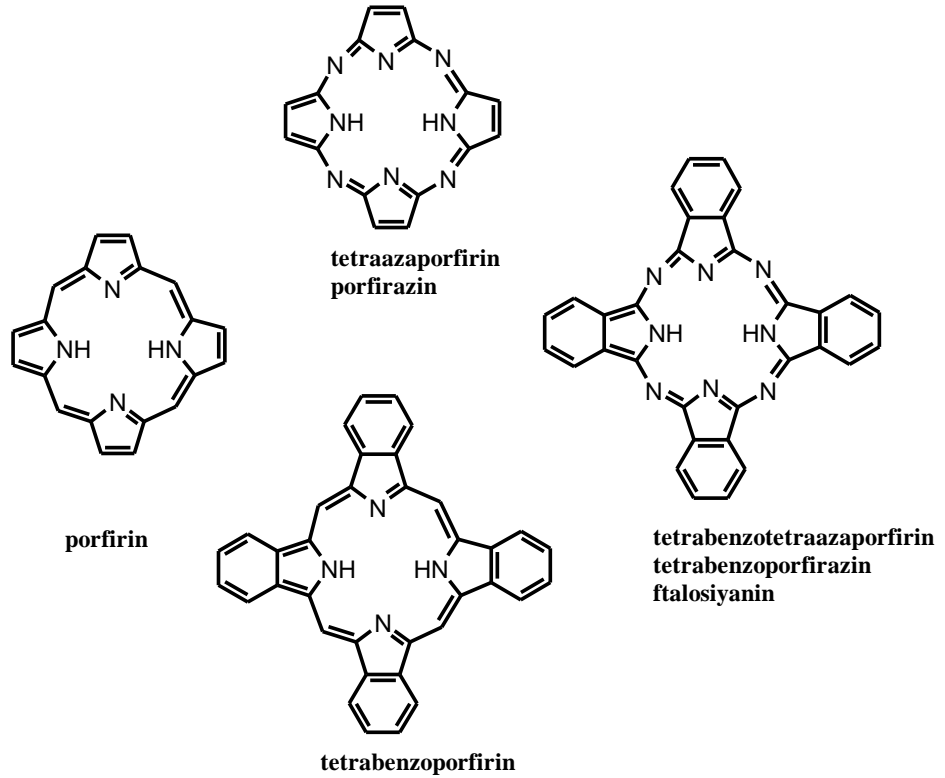
Tezde hedeflenen diğer amaç ise tetrasülfo ftalosiyanın kompleksleri ile modifiye CKE'lar kullanılarak ÇV ve KDV teknikleri ile nikotin tayini için uygun parametrelerin (pH, tarama hızı ve frekans) belirlenmesidir. Nikotin tayini için 0,01 - 0,1 mM konsantrasyon aralığında akımın doğrusal olarak değiştiği gözlemlendiğinden, bu aralıkta LOD ve LOQ değerleri bulunacak ve elektron-proton transfer mekanizmaları aydınlatılacaktır.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. FTALOSİYANİNLER İLE İLGİLİ BİLGİLER

2.1.1. Ftalosiyanın Tanımı ve Tarihçesi

Tetrabenzotetraazaporfirinler olarak da adlandırılan ftalosiyanınlerin (Pc) orijinal adı Yunanca'daki mineral yağı anlamındaki naphtha ve koyu mavi anlamındaki cyanine kelimelerinin bileşiminden oluşmaktadır. Renkleri maviden sarımsı yeşile kadar değişebilen ftalosiyanınler dört iminoizindolin biriminin kondenzasyon ürünleridirler ve 18 π elektron sistemli düzlemsel bir makro halkadan oluşurlar. Yapısal olarak porfirinlerle benzer olmalarına rağmen porfirinler gibi doğal olarak bulunmazlar (Şekil 2.1).



Şekil 2.1: Porfirin, Porfirazin, Tetrabenzoporfirin ve Ftalosiyanın Arasındaki Yapısal İlişkiler.

Ftalosiyeninler ilk olarak 1907'de, bazı 1,2-disübstitüe benzenlerin reaksiyonları sırasında gözlenmiştir. Braun ve Tcherniac, South Metropolitan Gaz Company (Londra)'da asetik asit ve ftalimit'den orto-siyanobenzamid sentezi sırasında tesadüfen koyu renkli çözünmeyen bir yan ürün elde etmişlerdir (Braun ve Tcherniac, 1907).

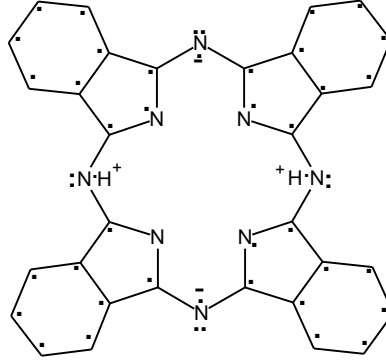
Benzer şekilde 1927'de Diesbach ve von der Weid Fribourg üniversitesinde orto-dibromobenzen'nin bakır siyanürle piridin içerisinde reaksiyonu sırasında mavi renkli bir ürün olarak ftalosiyenin elde etmiş ancak yapısını aydınlatamamışlardır (De Diesbach ve Von der, 1927).

1928 yılında Scottish Dyes Ltd. şirketinin Grangemouth tesislerinde endüstriyel olarak ftalikanhidrit ve amonyaktan ftalimid üretilirken reaksiyon ortamında mavi-yeşil bir safsızlık görülmüştür. İncelemeler sonucu, bu safsızlığın reaktörün cam astarındaki bir çatlaktan dış demir gövdeye sızan ftalimidin demirle yaptığı bir ürün olduğu ve çok kararlı, çözünmeyen pigment özelliği taşıdığı anlaşılmıştır. Bu ürün daha sonra demir ftalosiyenin (FePc) olarak belirlenmiştir (Gregory, 2000).

Ftalosiyenin'in ilk sentezinden yaklaşık çeyrek yüzyıl sonra, Imperial Chemical Industries tarafından desteklenen Linstead ve grubunun 1929-1933 yılları arasında yapmış olduğu çalışmalar sonucunda, metalli ve metalsiz ftalosiyeninlerin yapıları aydınlatılmıştır. Linstead'in ftalosiyeninler üzerine yaptığı çeşitli fizikokimyasal ölçümlerle yapıları doğrulanmıştır (Linstead ve Lowe, 1934). X-ışını veya elektron mikroskop gibi metotlarla bu makrosiklik sistemlerin düzlemselliği tespit edilmiştir.

Fakat ilk olarak Linstead'in önerdiği ftalosiyeninlerin yapısal formülü, makrohalkadaki C-N bağlarının eşit uzaklığını ve C-C bağlarının benzen çekirdeği ile bağlanmasını, oksidasyon ürünlerinin homojenliğini ve metal türevlerinin izomerik formlarının varlığını açıklamakta yetersiz kalmaktadır. Ftalosiyenin daha yeterli yapısı Şekil 2.15 gösterildiği şekilde Berezin tarafından önerilmiştir (Berezin, 1959). Noktalar makrohalkanın 16 π -elektronlarını ve benzen halkasının 24 π -elektronlarını göstermektedir. H₂Pc'nin iki imino hidrojen atomunun iç

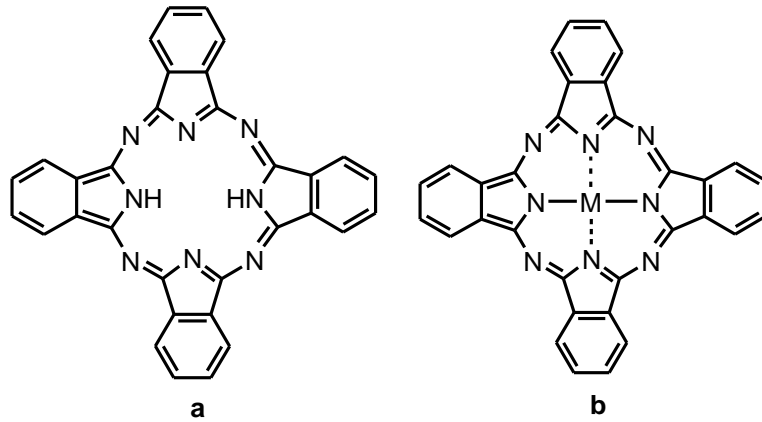
iyonizasyonu ile delokalize olmuş iki elektronu vardır. Bu nedenle ftalosiyanın kompleksi iyoniktir ve çoğu organik çözücülerde çözünmez.



Şekil 2.2: Berezin tarafından önerilen, π -elektronların (noktalar) dağılımının gösterildiği ftalosiyanın yapısı.

Ftalosiyaninler, endüstriyel uygulamalarının çoğunda çözeltileri halinde kullanıldıkları için çözücü etkisi oldukça önemlidir. Mesela fotodinamik terapi için kullanılacak ftalosiyanın bileşiklerinin çözücü içinde agregasyon yapmaması istenir (Darwent ve diğ., 1982).

Ftalosiyaninler, birçok metal iyonu alabilecek büyüklükte merkezi bir boşluğu olan dört iminozoidin ünitesinin koordinasyonundan oluşmuşlardır ve yapı X-ışını kırınım tekniği ile de doğrulanmıştır (Şekil 2.2).

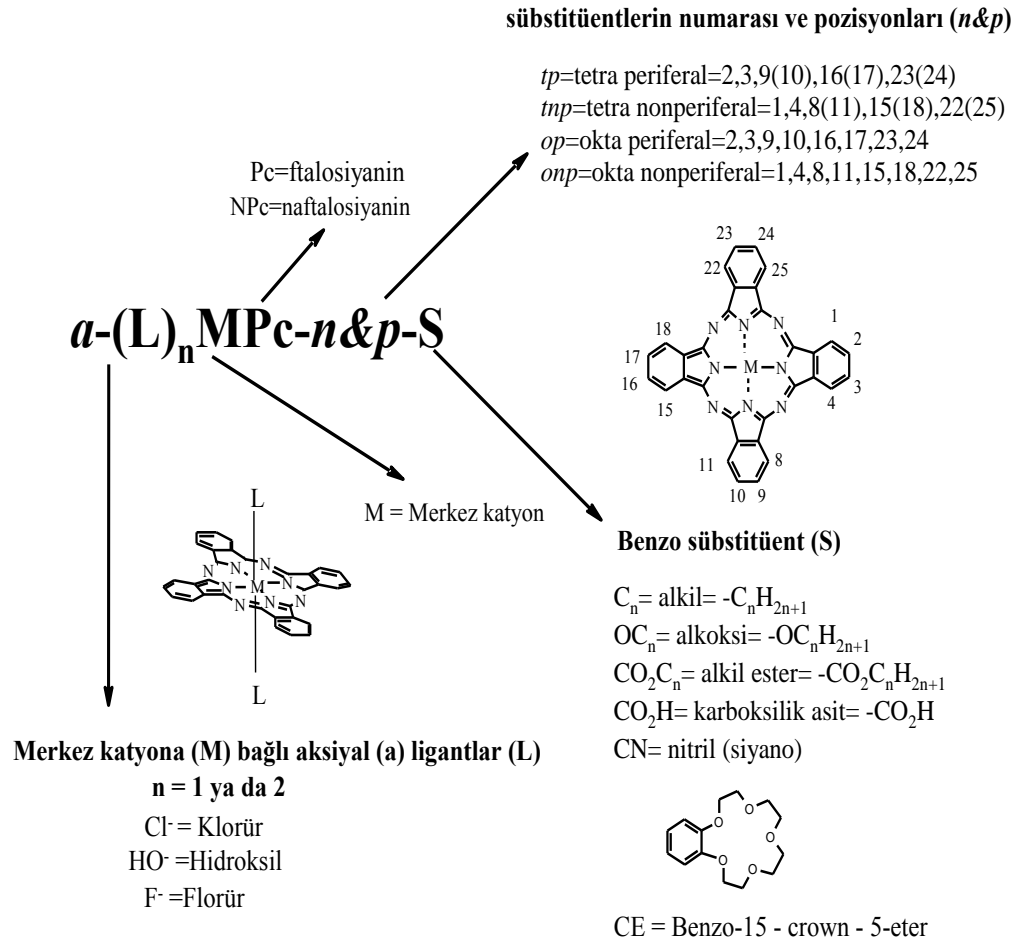


Şekil 2.3: a) Metalsiz Ftalosiyanın (PcH_2), b) Metalli Ftalosiyanın (PcM).

Ftalosiyenin ligandı metallerin hemen hepsiyle koordine edilebilir (Lever, 1965) olduğundan dolayı, bugüne kadar ftalosiyenlerde merkez atom olarak farklı 70'den fazla element kullanılmıştır. Kare düzlem ftalosiyenin halkasının koordinasyon sayısı dördtür. Ftalosiyenlerin daha yüksek bir koordinasyon sayısını tercih eden metallerle birleşmesi kare piramit, tetrahedral ya da oktahedral yapılarla sonuçlanır. Böyle durumlarda merkez metal atomu klorür, su ya da piridin gibi ligandlarla aksenel olarak koordine olur.

2.1.2. Ftalosiyenlerin Adlandırılması

Ftalosiyen bileşiklerinin şematik olarak adlandırılması Şekil 2.4'de verilmiştir.

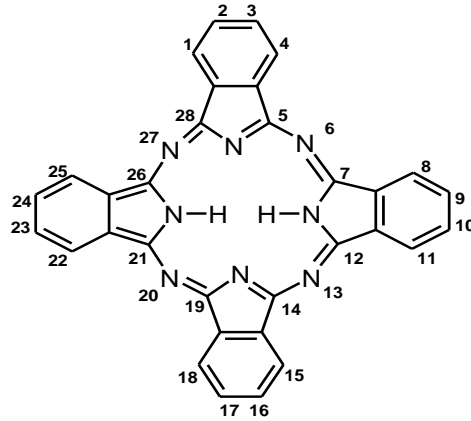


Şekil 2.4: Ftalosiyenlerin Adlandırılması.

2.1.3. Ftalosiyenin Türleri

2.1.3.1. Benzo Substitüe Ftalosiyeninler

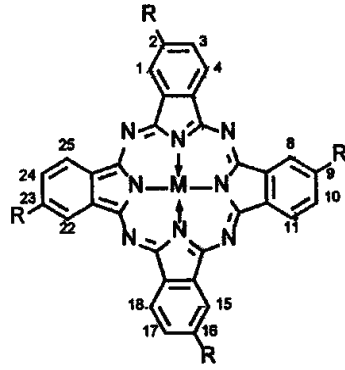
Bazı Li_2Pc , MgPc ve aksiyal olarak süstitüe olmuş ftalosiyeninler hariç, benzen üzerinde süstitüenti olmayan çoğu H_2Pc ve MPc pek çok organik çözücüde çözünmeyizler. Bunlar sadece 1-kloronaftelen gibi yüksek kaynama noktasına sahip aromatik bir çözücüde ısıtılarak veya konsantre sülfürik asit içerisinde protone olmuş halde çözümler. Ftalosiyeninlerin çözümlüğü, ftalosiyenin halkasındaki periferal (p=2,3,9,10,16,17,23,24) ve periferal olmayan (np=1,4,8,11,15,18,22,25) konumdaki benzen kısımlarına (Şekil 2.5) süstitüentlerin yerleştirilmesi ile büyük oranda artırılabilir. Süstitüentler, kristal form içindeki moleküller arası etkileşimleri azaltır ve çözücü içerisindeki çözümlüğü artırır. Halkanın uygun süstitüsyonu ile sıvı kristal özellik gösteren türevler oluşturulabilir veya ftalosiyenin elektronik özellikleri değıştirilebilir.



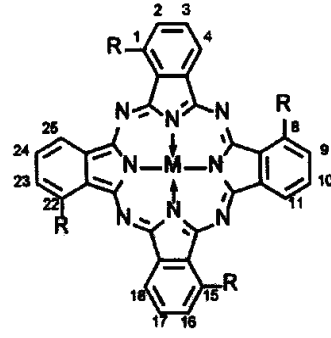
Şekil 2.5: Pc'nin Süstitüsyon Yapılabilen Karbonlarının Numaralandırılması.

2.1.3.2. Tetra Substitüe Ftalosiyeninler

Tetra süstitüe ftalosiyeninler süstitüentlerin makrosiklik halka üzerindeki pozisyonlarına göre genel olarak iki gruba ayrılır (Şekil 2.6).



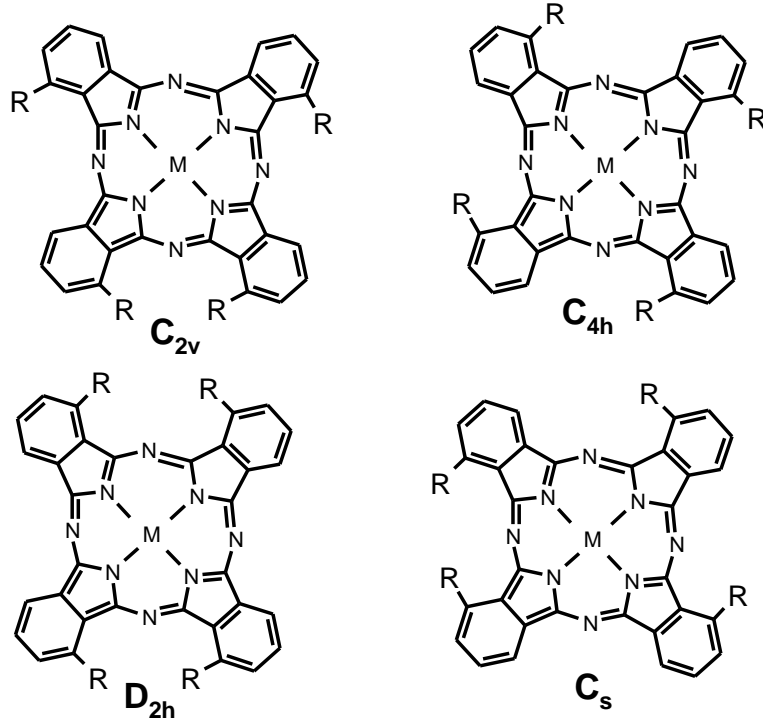
2,(3)-tetrasubstitüe Ftalosiyenin
(MPc-tp-R)



1,(4)-tetrasubstitüe Ftalosiyenin
(MPc-tnp-R)

Şekil 2.6: Tetra Süstitüe Ftalosiyaninler.

Tetra süstitüe ftalosiyaninler dört yapısal izomerin karışımı olarak elde edilirler (Şekil 2.7). İzomerlerin oranları süstitüe gruplara bağılı olarak değişir. Tetra süstitüe ftalosiyaninlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri makrosiklik halkadaki süstitüentlerin pozisyonlarına göre değişiklik gösterirler.

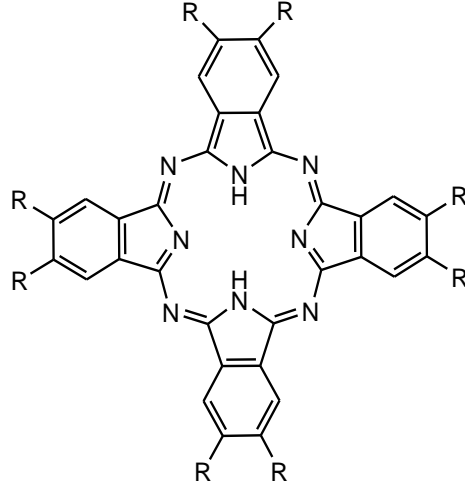


Şekil 2.7: Tetra Süstitüe Ftalosiyaninlerin Yapısal İzomerleri.

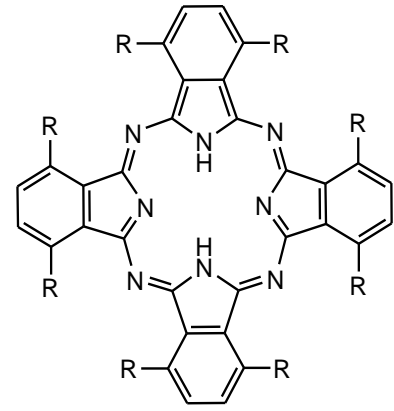
2.1.3.3. Okta Süstitüe Ftalosiyeninler

Tetra süstitüe ftalosiyeninlerde olduğu gibi okta süstitüe ftalosiyeninlerde de bağlanmayı periferal ve nonperiferal süstitüe olarak iki gruba ayırmak mümkündür. Periferal okta (op)-süstitüe ftalosiyeninler tek izomerlidir. Süstitüe grubun beş karbondan daha uzun alkil zincirine sahip olması pek çok organik çözücüde çözünmelerine sebebiyet verir.

Genellikle tetra süstitüe ftalosiyeninler, okta süstitüe ftalosiyeninlerden daha yüksek çözünlük gösterirler. Bu davranışın iki sebebi vardır. Birincisi, tetrasüstitüe ftalosiyeninlerin dört izomer karışımı simetrik oktasüstitüe ftalosiyeninlerle karşılaştırıldığında katı halde daha düşük düzenlilik gösterirler. Diğeri ise, tetrasüstitüe ftalosiyeninler makrosiklik çevresindeki süstitüentlerin simetrik olmayan düzenlenmeleri sebebiyle yüksek dipol momente sahiptirler.



Periferal okta-Süstitüe Ftalosiyenin



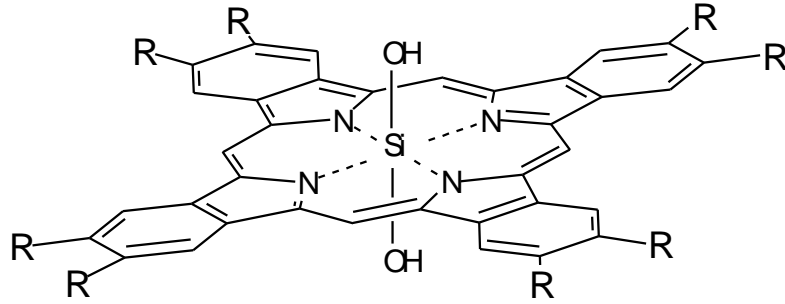
Non-Periferal okta-Süstitüe Ftalosiyenin

Şekil 2.8: Periferal ve non-periferal okta-süstitüe ftalosiyeninler.

2.1.3.4. Eksenel Süstitüe Ftalosiyeninler

Bir MPC'nin merkez metal atomuna eksenel ligand bağlanması mümkündür (Şekil 2.9). Eksenel süstitüsyon çözünlüğü artırır ve moleküller arası etkileşimleri

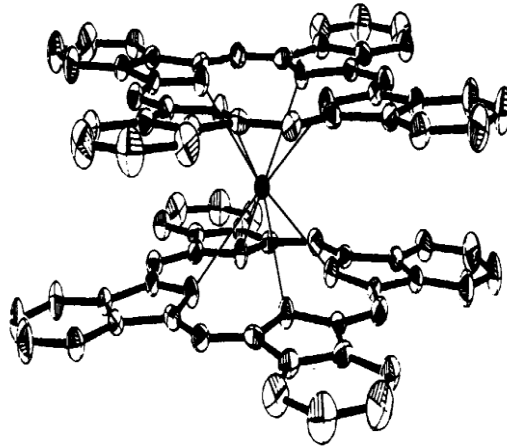
azaltır. Bu da molekülleri optik ve optoelektronik özellikleri bakımından ilginç yapar. Genellikle, kovalent olarak bağlanmış aksiyal ligandlar +3 ya da +4 oksidasyona sahip olan merkez metal iyonları gerektirir. SiPc, GePc ve SnPc'nin aksenel olarak substitüe edilmiş pek çok örneği bulunmaktadır. Bunlara ilave olarak, uygun ligandlar (piridin gibi) pek çok merkezi metal atomları ile koordinasyon bağları yapar. Bu durum MPC'lerin piridin ve kinolin içerisinde çözünürlüğünün artmasının sebebini de açıklar.



Şekil 2.9: Aksenel Süstitüe SiPc.

2.1.3.5. Sandviç Ftalosiyeninler

Ftalosiyeninler lantanit ve aktinitler ile iki ftalosiyenin halkalı kompleks oluşturur ve bunlar sandviç kompleksler olarak adlandırılır. Bu yapıda iki ftalosiyenin halkasının sekiz azot atomu ile koordine edilmiş bir merkez metal atomu bulunur (Turek ve diğ., 1987, Ahsen ve diğ., 2001) (Şekil 2.10).

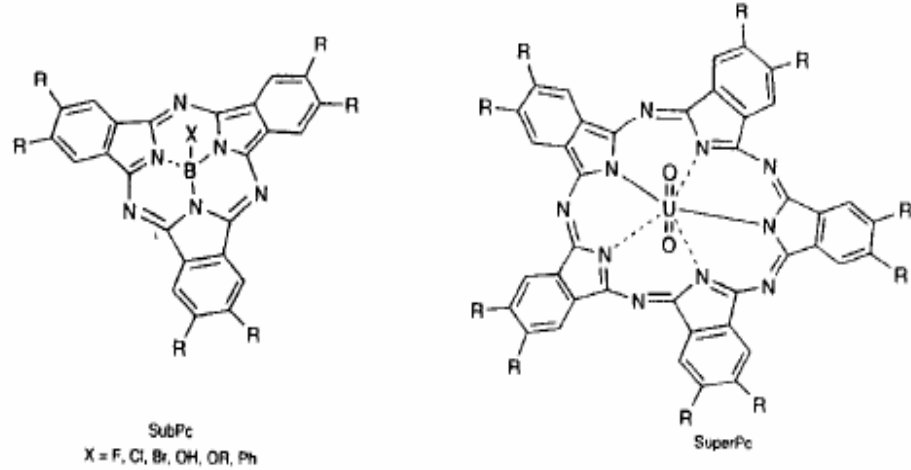


Şekil 2.10: Bir Lantanit Sandviç Kompleksinin Yapısı.

Sandviç ftalosiyeninler, kararlı nötral radikal halleri ve kuvvetli bağlanmış Pc halkaları arasındaki güçlü elektronik etkileşimden dolayı ilginç elektronik özelliklere sahiptirler.

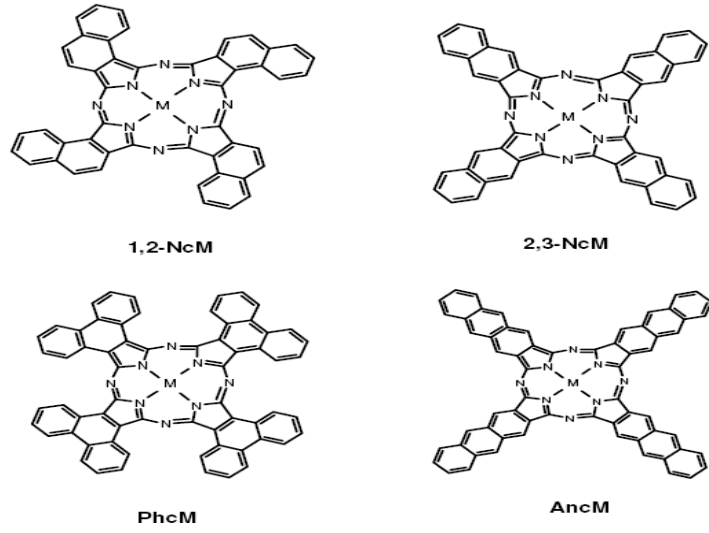
2.1.3.6. Diğer Ftalosiyeninler

Diğer sıradışı ftalosiyenin halkaları, merkezde bor ile oluşmuş üç izoindolin birimli subftalosiyeninler (Kietaibl, 1974) ve merkezde uranyum ile oluşmuş beş izoindolin birimli süperftalosiyeninlerdir (Day ve diğ., 1975).



Şekil 2.11: Subftalosiyenin ve Süperftalosiyenin.

Benzen çekirdeğinin yerine genişletilmiş π -sistemleri içeren bazı naftalen ftalosiyenin, antrasen (2,3-Anc) ve fenantren (9,10-Phc) ftalosiyenin türevleri de, ftalosiyenin ailesinin önemli üyelerindedir. Naftalen sistemi için iki tip makro halka, 1,2-naftalosiyenin (1,2-Nc) ve 2,3-naftalosiyenin (2,3-Nc) bilinmektedir.



Şekil 2.12: Naftaloftalosiyenin(Nc), Fenantroftalosiyenin(Phc) ve Antrasenftalosiyenin (Anc).

2.1.4. Ftalosiyaninlerin Özellikleri

2.1.4.1. Ftalosiyaninlerin Kimyasal Özellikleri

Dört izoiminoindolin çekirdeğinden oluşan ftalosiyanin molekülü oldukça gergin bir yapıya sahiptir. Metalsiz ftalosiyaninlerin elde edilmesinde ürün verimi, metal içeren ftalosiyaninlere kıyasla daha düşüktür. Bunun sebebi, metal içeren ftalosiyaninlerin elde edilmesi sırasında ortamda bulunan metal iyonunun template etkisidir. Ftalosiyanin molekülünün merkezini oluşturan iminoindolinin hidrojen atomları, metal iyonuyla kolaylıkla yer değiştirebilir ve metal içeren ftalosiyanin oluşumunu sağlar. Ftalosiyaninin kimyasal özellikleri de, büyük oranda merkez atomuna bağlıdır (Leznoff, 1989).

Metalli ftalosiyaninler genel olarak, elektrovalent ve kovalent olmak üzere ikiye ayrılır. Elektrovalent ftalosiyaninler, genellikle alkali ve toprak alkali metallerini içerirler, organik çözücülerde çözünmezler, vakumda yüksek sıcaklık da süblime olmazlar, seyreltik anorganik asitler, sulu alkol, hatta su ile muamele edildiğinde metal iyonu halkadan ayrılır ve metalsiz ftalosiyaninler elde edilir.

Kovalent ftalosiyanin kompleksleri ise, elektrovalent olanlara göre daha kararlıdır. Organik çözücülerde çözünebilirler. Bazı türleri vakumda 200 °C'nin

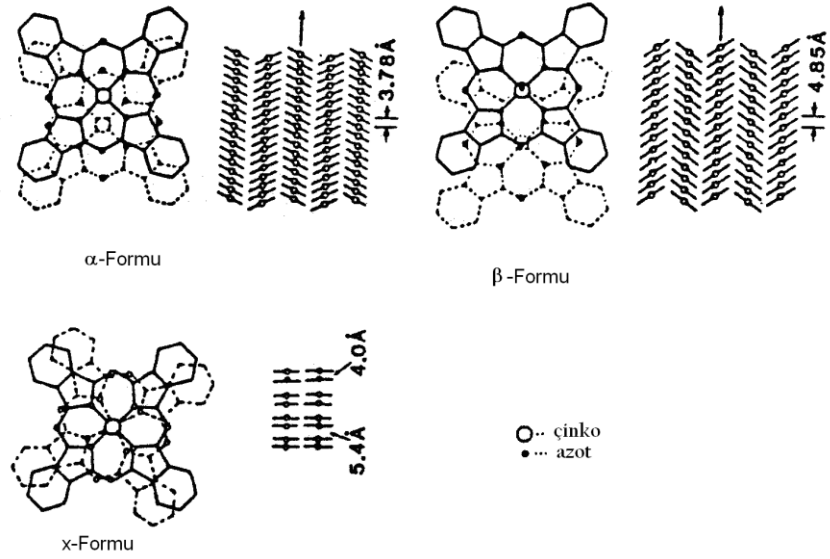
üstündeki sıcaklıkta bozunmaksızın süblime olabilirler. Metal ile ftalosiyanin arasındaki bağ sağlam olduğundan dolayı, nitrik asit dışındaki anorganik asitlerle muamele edildiğinde yapılarında herhangi bir değişiklik olmaz.

Ftalosiyaninlerin kararlılığı ortamdaki oyuk çapıyla metal iyonu çapının uygun olmasına bağlıdır. Metallerin çapı Pc halkasının oyuk çapı değerinden önemli ölçüde büyük veya küçük olduğunda, metal ftalosiyaninden ayrılabilir.

2.1.4.2. Ftalosiyaninlerin Yapısı ve Fiziksel Özellikleri

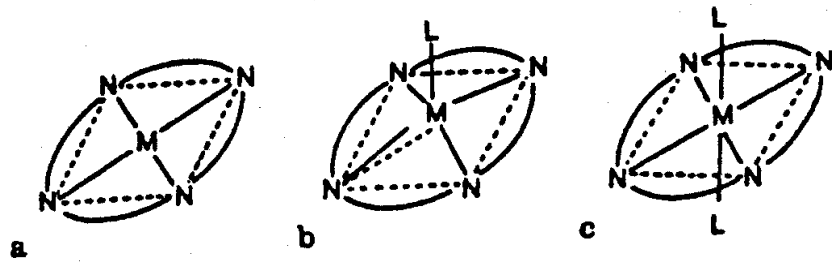
Ftalosiyaninlerin renkleri ve yüksek kararlılıkları fiziksel iki önemli özellikleridir. Ftalosiyaninlerin birçoğunun rengi, kimyasal ve kristal yapısına bağlı olarak maviden yeşile kadar çeşitlilik gösterir. Örneğin, bakır ftalosiyaninin substitüe klor atomlarının sayısının artması ile maviden yeşile doğru kayar.

Ftalosiyaninlerin üretim şekline göre birçok kristal yapısı gözlenmiştir (Roberson, 1935). En önemli kristal yapıları α -formu ve β -formudur. Termodinamik olarak daha kararlı olan β -formunda metal atomu, ikisi komşu moleküldeki azotla olmak üzere oktahedral bir yapıya sahiptir. α -formu ise daha sık bir şekilde üst üste istiflenmiş ftalosiyanin moleküllerinden oluşmaktadır. 200 °C' nin üzerinde ısıtma ile α -formu, daha kararlı olan β -formuna dönüşür. Metalsiz ve düzlemsel metaloftalosiyaninlerde görülen diğer bir kristal yapısı ise x-formudur. α -formunun öğütülmesiyle elde edilen H₂Pc'nin x-formu, infrared bölgesinde kuvvetli absorpsiyona sahip olduğundan ve optoelektronik uygulamaların fotoduyarlılığını arttırıldığından dolayı oldukça ilginç bulunmuştur (Sharp ve Lardon, 1968). Şekil 2.13'da bu üç kristal şekli görülmektedir.



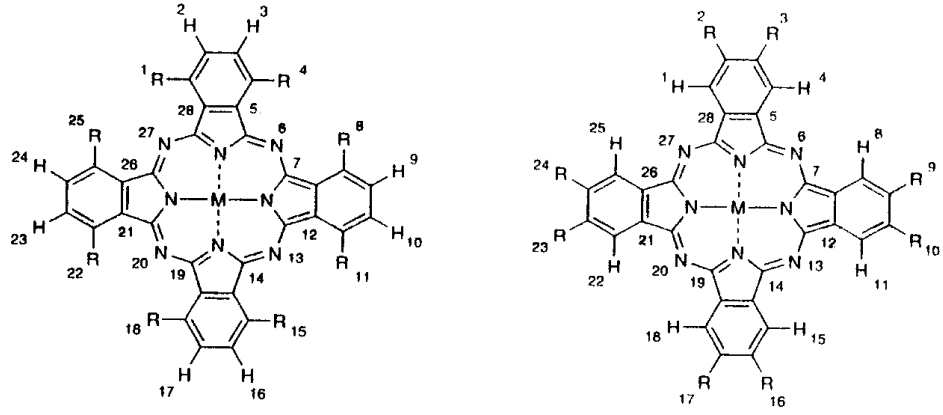
Şekil 2.13: Metallo Ftalosiyanın Kristal Yapılarının Şematik Olarak Gösterimi.

Pc bileşiklerinin çoğunda, makrosiklik halka düzlemseldir. Düzlemsellikten sapma $0,3 \text{ \AA}^\circ$ kadardır. Ftalosiyanın molekülünün kalınlığı yaklaşık $3,4 \text{ \AA}^\circ$ dur. Metalli ftalosiyanın molekülünün simetrisi D_{4h} , metallsiz ftalosiyanın molekülünün simetrisi de D_{2h} simetrisine uymaktadır. Şekil 2.14’de görüldüğü gibi metal atomuna bağlı olarak 4 koordinasyon sistemli kare düzlemsel ve çeşitli moleküllerin aksiyal olarak metale bağlanmasıyla 5 koordinasyon sistemli kare düzlemsel piramidal ve 6 koordinasyon sistemli tetragonal simetri oluşur (McKeown, 1998).



Şekil 2.14: Ftalosiyanın Molekülünün Geometrik Yapısının Şematik Gösterimi a) Kare Düzlemsel, Dört Koordinasyonlu b) Kare Tabanlı Piramit, Beş Koordinasyonlu c) Tetragonal, Altı Koordinasyonlu.

Ftalosiyeninlerin organik çözücülerdeki çözünürlüğü, makro halkanın periferel pozisyonda uzun alkil zincirleri veya hacimli gruplarla süstitüsüyonu veya merkez atoma aksiyal ligandlar eklenmesiyle arttırılabilir (Kalz ve diğ., 1984, Kennedy ve diğ., 1986). Süstitüentlerin 2,3,9,10,16,17,23,24 veya 1,4,8,11,15,18,22,25 pozisyonlarına yerleşmelerinden dolayı tetra- ve okta- süstitüe ftalosiyeninler 2,3- (periferel) ve 1,4- (nonperiferel) süstitüe olarak adlandırılırlar (Şekil 2.15).



Şekil 2.15: 1,4- ve 2,3-Süstitüe Ftalosiyeninler.

Süstitüentler makrosiklik yığınlar arasındaki uzaklığı artırır ve onların çözünmelerini sağlar. Genelde tetra- ve okta süstitüe ftalosiyeninler karşılaştırıldığında tetrasüstitüe ftalosiyeninlerin okta süstitüe analoglarına göre daha yüksek çözünürlüğe sahip oldukları görülmüştür (Eberhardt ve Hanack, 1997). Bu davranışın başlıca nedeni tetrasüstitüe ftalosiyeninlerin dört yapı izomeri karışımı olarak bulunmaları (Hanack ve Lang, 1994) ve simetrik okta süstitüe ftalosiyeninlerle karşılaştırıldığında, katı halde daha düzensiz olmalarıdır. Aynı zamanda, daha düşük simetrikli izomerler makrosiklikliğin periferel süstitüentlerinin simetrik olmayan düzenlenmesinden dolayı daha yüksek dipol moment gösterirler. Bu yapı izomerleri karışımının, ayrılması mümkündür (Sommerauer ve diğ., 1996).

2.1.4.3. *Ftalosiyeninlerin Spektral Özellikleri*

Ftalosiyeninlerin π -elektronlarınca zengin olmaları nedeniyle, ultraviyole ve görünür bölgede $\pi \rightarrow \pi^*$ veya $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelen karakteristik absorpsiyon pikleri verirler. Çözelti halinde Pc'lerin absorpsiyon spektrumları Soret bandı (B bandı) ve Q bandı olmak üzere iki ana bant içerir. $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelen ve 650-750 nm'de görülen Q bantları ftalosiyeninlerin metalli veya metalsiz oldukları hakkında bilgi verirler. Metalsiz ftalosiyeninler eşit çift bant verirken, metallo ftalosiyeninler tek ve daha şiddetli bir bant verirler. Çünkü metalli ftalosiyenin bileşiklerinde ftalosiyenin halkası üzerinde bulunan ve metal ile bağ yapabilen dört azot atomu da birbirlerine eşdeğer oldukları için metalli ftalosiyenin bileşikleri D_{4h} simetrisine sahiptirler ve HOMO LUMO geçişine tekabül eden tek bir Q bandı verir. Metalsiz ftalosiyeninlerde ise ftalosiyenin halkası içerisinde bulunan azot atomlarının iki tanesi NH azot atomu oldukları için molekülün simetrisinde bir değişme meydana gelerek molekülün simetrisi D_{2h} olur. Meydana gelen bu simetri değişiminden dolayı molekülün LUMO orbitalinde bir bozunma olur ve birisinin şiddetinin diğerinkinden biraz az olan iki adet Q bandı absorpsiyon piki gözlenir.

Ftalosiyeninlerin UV-Vis. spektrumlarında önemli karakteristik bantlardan birisi de Soret (B bandı) bandıdır. 300 nm civarında görülen bu band $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelmektedir (Türker Acar, 2008).

2.1.4.4. *Ftalosiyeninlerin Elektrokimyasal Özellikleri*

Metalli ftalosiyenin (MPc) komplekslerinin fonksiyonları, π elektron konjuge halka sisteminden dolayı elektron transfer reaksiyonlarına dayanmaktadır. Metalli ftalosiyeninlerin farklı uygulamalarını çalışabilmek için elektron transfer reaksiyonlarını (redoks prosesini) çözelti ortamında incelemek çok önemlidir. Bu redoks prosesi genellikle elektrokimyasal ve spektro-elektrokimyasal yöntemler kullanılarak gözlenebilmektedir (Nyokong, 1993, Louati ve diğ., 1985). MPc halkası, metal merkez veya her ikisinden de ard arda yükseltgenen veya indirgenen MPc ler, normalde dianyon (Pc^{2-}) (Myers ve diğ., 1975) şeklinde bulunmaktadır.

2.1.5. Tetra Sülfo Ftalosiyenin Kompleksleri ile Yapılmış Olan Çalışmalar

Oni ve diğ. (2005), cobalt ve nikel ftalosiyeninler (CoPc, CoTSPc, NiPc ve NiTSPc) ile farklı şekillerde modifiye edilmiş camı karbon elektrodların, azot monoksit (NO)'in elektrokatalitik oksidasyonuna karşı elektrokatalitik aktivitesini incelemiş ve farklılıkları belirlemişlerdir.

Kobalt tetrasülfo ftalosiyenin (CoTSPc) ile histidin ve sistein amino asitlerinin etkileşim kinetiği incelenmiş ve bu amino asitlerin CoTSPc'ye elektron transfer reaksiyonundan önce aksiyal bağlandığı gösterilmiştir (Sekota ve Nyokong, 1997).

Bakır ftalosiyenin tetrasülfonik asit (CuTSPc) kullanılarak, DNA filmler aracılığıyla tek tabanlı farklı türlerin tayini için bir elektrokimyasal metod tanımlanmıştır (Mehrgardi ve Daneshtalab, 2011).

Poli aminoamid-Nikel tetrasülfo ftalosiyenin (PAMAM/NiTSPc) ve Poli aminoamid-çok duvarlı karbon nanotüp-Nikel tetrasülfo ftalosiyenin (PAMAM-NT/NiTSPc) LbL filmler oluşturulup dopamin ve askorbik asit tayini yapılmıştır (Siqueira ve diğ, 2009).

Azot monoksit (NO)'in elektrooksidasyonuna karşı elektrokatalitik aktiviteyi arttırmak için, tek duvarlı karbon nanotüp (SWCNT) ve Nikel tetrasülfo ftalosiyenin (NiTSPc)'den hibrit materyaller yapılmıştır (Gutierrez ve diğ., 2009).

Metanolün elektro-oksidasyonunu arttırmada Nikel ftalosiyenin tetrasülfonik asit (NiTSPc)'in rolü incelendi (Ma ve diğ., 2008).

Anyonik polielektrolit olarak Nikel, Bakır ve Demir tetrasülfo ftalosiyeninler ve katyonik polielektrolit olarak çitosan kullanılarak, dopamin tayini için LbL filmler hazırlanmıştır (Siqueira ve diğ, 2006).

3d grubu geçiş metali içeren ftalosiyeninler (Demir, Kobalt, Nikel ve Bakır tetrasülfo ftalosiyeninler) ile modifiye edilmiş karbon pasta elektrod ile sülfür içeren sistein ve sistin aminoasitlerinin elektrokimyasal davranışları incelenmiş ve modifiye elektrodların elektrokatalitik yanıtlarıyla bu aminoasitlerin tayini için metod geliştirilmiştir (Shaidarova ve diğ., 2011).

Silva ve diğ. (2007), okside SWCNT üzerine CoPc ve NiTSPc'nin basitçe adsorplanmasıyla elde edilen materyali kullanarak camı karbon elektrodun modifikasyonu için hızlı prosedür ve kolay bir hazırlanma metodu geliştirmişlerdir. Sonrasında hazırlanan SWCNT-MPc nanokompozit materyallerin 2-mercaptoethanol (2-ME) and nitric oxide(NO) gibi biyolojik moleküllerin oksidasyonuna karşı elektrokatalitik aktivitelerini incelemişlerdir.

Shinbo ve diğ. (2003), negatif yüklü bakır (II) ftalosiyanın tetrasülfonik asit (CuPcTs) ile pozitif yüklü poli (diallildimetil amonyum klorür) (PDADMAC) polielektrolitlerin ultra ince filmlerini elektrostatik LbL (layer-by-layer) depolama tekniği kullanarak oluşturmuş ve filmlerin, yapısını, temel çevrimsel voltamogramlarını ve elektrokromik özelliklerini incelemiştir. Sonuçlar ftalosiyanın içeren LbL filmlerin elektrokimyasal aletlerin gelişiminde kullanılabileceğini göstermiştir.

Shaik ve diğ. (2012), karbon nanotüp üzerinde CuTSPc lerin LbL tekniği ile kendi kendine toplanmasıyla bir elektrokimyasal sensör geliştirmişler ve bu sensörü 2-merkaptolanol'ün elektrokimyasal oksidasyonunda kullanmışlardır. Burada 2-merkaptolanolün elektrokimyasal oksidasyonunda sinyallerinin güçlenmesi için CNT lerin önemli bir rolü olduğunu tespit etmişlerdir.

Sun ve diğ. (1995), 3-merkaptopropiyonik asit modifiye altın elektrod üzerine bipolar piridin tuzu biriktirilmiş suda çözünebilen Bakır ftalosiyanın sülfonat (CuTSPc) kullanılarak, moleküler biriktirme tekniğiyle yeni bir bakır(II) seçici elektrod geliştirildi. Oluşturulan yeni elektrodun suda Cu^{2+} iyonlarına karşı kararlı ve seçimli potansiyel cevapları gösterdiği bulundu. Elektrod, hızlı yanıt, düşük direnç ve iyi tekrarlanabilirliğe sahip olup Cu^{2+} iyonlarına karşı LOD değeri 7×10^{-6} M olarak bulunmuştur.

Wael ve diğ. (2007), altın elektrod üzerinde 3,4,400,4000 bakır(II) tetrasülfonik ftalosiyanın tetrasodyum tuzu (CuTSPc) immobilizasyon karakteristiklerini elektrokimyasal ve spektroskopik olarak incelemiş ve daha önceki çalışmalarda var olan rastgele CuTSPc ve CoTSPc moleküllerinin altın elektrod üzerindeki sonuçları ile karşılaştırmışlardır. Adsorplanan CuTSPc yüzey konsantrasyonu

elektrokimyasal ve sinkrotron radyasyonu X ışınları floresans hesaplamaları ile karakterize edilmiştir.

Ureta-Zan~artu ve diğ. (2005), Ni(II) tetrasulfophthalocyanine'nin belirli çevrimler sonrası altın elektrod üzerinde elektrodepolanmasıyla elde edilen poli-NiTSPc ince filmleri, ÇV, elektrokimyasal quartz kristal mikrobals ve empedans tekniklerini kullanarak incelemiştirlerdir. Elektrokimyasal biriktirme çevrimlerinin artmasıyla, elektrokimyasal biriktirilmiş filmlerin kütlesi ve filmdeki Ni(II)/Ni(III) geçişindeki akım değeri arasında lineer bir artış olduğu görülmüştür. AKM görüntülerinde filmlerin kıvrımlı ve gözenekli bir yapıya sahip olduğu görülmüştür. Bu gözeneklilik indirgenmenin filmlerden etkilenmediğini ve altın oksit yapısının voltametrik özelliklerini doğrulamaktadır.

Peeters ve diğ. (2005), sinkrotron radyasyonu X ışınları mikro floresans (SR-XRF) vasıtasıyla, altın elektrod üzerinde elektrokimyasal olarak biriktirilmiş CoTSPc ince filmlerin tahribatsız karakterizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Elektrokimyasal ve SR-XRF hesaplamaları adsorplanan Co yüzey konsantrasyonu ve monomer, dimer adsorpsiyonu arasındaki ilişkiyi ayırt etmekte kullanılmıştır.

Wael ve diğ. (2005), bazik çözeltide Cu(II),Fe(III) and Al(III) tetrasülfo ftalosiyanın tetrasodyum tuzların (CuTSPc, FeTSPc ve AlTSPc), altın elektrod üzerinde elektrokimyasal olarak biriktirilmesini incelemiştir ve modifiye elektrodların karakterizasyonunu Raman spektroskopisi ve X ışınları fotoelektron spektroskopisi gibi tekniklerle gerçekleştirmişlerdir. Titreşim spektrumlarının modellenmesinde DFT (density functional theory) hesaplamaları kullanılmıştır. Metal iyon bağımlılığı, raman bantları ve boşluk boyutu arasındaki ilişki bu çalışmada gösterilmiştir.

Wang ve diğ. (2004), Nikel (II) tetrasülfo ftalosiyanın (NiTSPc) ve Nafyon ile modifiye edilmiş camı karbon elektrod luminol'un katalitik oksidasyonunu incelemede kullanılmıştır. Modifiye elektrodların hidrojen peroksit içeren bir çözeltide luminolün elektrokemiluminesans (ECL) emisyonunu geliştirmede çok daha fazla etkili olduğu bulunmuştur. LOD değeri 6×10^{-8} M olarak bulunmuştur.

2.2. NİKOTİN İLE İLGİLİ BİLGİLER

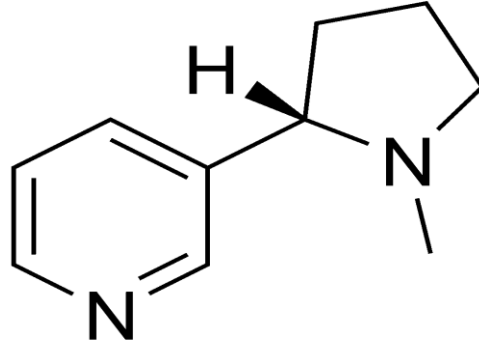
2.2.1. Nikotin

Tütün, Solanaceae familyasından Nicotiana cinsi içinde yer alan bir yıllık bir bitkidir. Tütünü diğer bitkilerden ayıran en önemli özellik organik azotlu maddelerden oluşan bir alkaloid olan nikotinin, tütün yapraklarında bulunmasıdır. Bu sebeple tütün, keyif verici madde olarak kullanılmaktadır (Karaconji, 2005, Graul ve Prous, 2005) İlk defa 1828'de izole edilen nikotin organik yapılu bir bileşiktir. Yanmış tütünün distilasyonu ile elde edilmektedir. Tütün bitkisinde nikotin en yüksek oranda yapraklarda bulunmaktadır. Tütün türüne göre değişmekle birlikte, bu oran % 0.6-9 arasında değişmektedir. Nikotin içeriği miktarı açısından yaprakları sırasıyla; gövde, kök ve çiçekler takip etmektedir. Nikotin düşük miktarlarda Solanaceae familyasından domates, patates, patlıcan ve yeşil biberde de bulunmaktadır (Zevin ve diğ., 1998).

Tütün kullanımını sonrasında vücuda absorbe edilen nikotin, tüm vücut organlarına yayılmaktadır. Vücuda alındıktan sonra dönüşüm sonrası oluşan nikotin metabolitlerinin de nikotin gibi zararlı etkiye sahip olduğu düşünülmektedir (Davis ve Nielson, 1999).

2.2.2. Nikotinin Kimyasal Yapısı

Nikotin, iki tane stereoizomeri olan, piridin ve pirolidin zincirlerinden oluşan bir maddedir. R-nikotin, kolinerjik reseptörlerin zayıf bir agonistidir. R-izomer toplam nikotinin sadece %0.1-0.6'sı kadardır. Aktif olan S-nikotin ise sigarada bulunur ve kolinerjik reseptörlere bağlanır (Hukkanen ve diğ., 2005, Zevin ve Jacob, 1997). Nikotin doğranmış tütün yapraklarının bir bardak suda 12 saat ekstraksiyonuyla elde edilebilen, buharlaşabilen, renksiz, yanmış tütün gibi kokan sıvı bir alkaloid'tir. Aynı zamanda, sıvı, uçucu, çok hidroskopik ve kuvvetli alkalidir. Nikotin renksiz olmasına rağmen, hava ve ışığa maruz kaldığında oksitlenerek sarıya, hatta kahverengine dönüşebilir ve viskozitesi artar. Nikotinin molekül ağırlığı 162,23 g/mol'dür. Su, eter ve alkol'de çözünebilmekte ve atmosferik basınçta 246 °C'de kaynamaktadır (Wang, 2001, Zevin ve diğ., 1998).



Şekil 2.16: Nikotinin kimyasal formülü.

Nikotin su ve yağda çözünebildiğinden, vücut içerisinde kanla hızlı bir şekilde yayılabilmekte ve kan-beyin bariyerini rahatlıkla geçebilmektedir. Serbest formu deriden, dokulardan ve solunumla absorbe olabilmektedir. Nikotinin yüksek oranda karaciğer, böbrek ve akciğere, az oranda ise adipoz dokuya yatkınlığı bulunmaktadır (Wang, 2001).

2.2.3. Nikotinin Toksik Etkileri

60 mg Nikotin bir erişkini solunum felci sonucu birkaç dakika içinde öldürebilmektedir. Sigara kullanımı esnasında nikotinin hepsi içiciye geçmez veya insanı öldürecek kadar yeterli sürede emilim göstermez. Nikotin'in düşük miktarları derin uykuda (REM uykusu) azalmaya yol açmaktadır (Haro ve Drucker-Colin, 2004). Düşük dozda nikotin alımı sonrası oluşan diğer toksisite bulguları; soluk almada zorluk, güçsüzlük, bağırsak hareketlerine bağlı karın ağrısı, bulantı, kusma, soğuk terleme, kan basıncında artma, baş dönmesi, baş ağrısı, dikkat toplamada güçlük, bazı duyuşsal bozukluklardır (Haro ve Drucker-Colin, 2004, Kovacic ve Cooksy, 2005). N-nitrozonornikotin ve 4-(N-metil-N-nitrozamin)-1-(3-piridil)-1-bütanon gibi nikotin metabolitleri sigara dumanındaki başlıca kanserojenlerdir (Bhagwat ve diğ., 1998).

2.2.4. Nikotin ile Yapılmış Olan Çalışmalar

Liang ve diğ. (2012), bovin serum albumin/poli(o-fenilendiamin) film modifiye camı karbon elektrod kullanarak nikotin ve bovin serum albumin arasındaki etkileşimleri belirlemek için duyarlı elektrokimyasal bir prosedür geliştirildi. Sonuçlar, herhangi bir pahalı veya komplike cihaza gerek duymaksızın nikotin

tayini için oldukça basit ve hassas bir metod geliştirildiğini doğrulamıştır. LOD değeri 55 pM olarak bulunmuş.

Wang ve diğ. (2009), MWCNT ve alümina kaplanmış silika nanokompozit modifiye camısı karbon elektrod ile nikotinin elektrokimyasal oksidasyonunu incelemişler ve LOD değerini 1,42 µM olarak belirlemişlerdir.

Levent ve diğ. (2009), surfaktanlar varlığında, kalem grafit elektrodun nikotinin elektrokimyasal davranışlarının incelemedeki faydasını göstermişler ve tütünde nikotin analizi için yeni bir metod geliştirmişlerdir.

Geto ve diğ. (2012), Nikotinin elektrokimyasal özelliklerini ve poli(4-amino-3-hidroksinaftalen sulfonic acid) modifiye camısı karbon elektrod ile voltametrik olarak tayinini tanımlamışlardır. Bu elektrod ile nikotin tayininde LOD değerinin $8,66 \times 10^{-7}$ olduğunu bulmuşlardır.

Kassa ve diğ. (2013), elektrokimyasal olarak aktive edilmiş camısı karbon elektrod kullanarak, ÇV ve kare dalga voltametri teknikleri ile Nikotinin elektrokimyasal davranışlarını incelemişler ve LOD değerini 0,7 µM olarak bulmuşlardır.

Suffredini ve diğ. (2005), çalışma elektrodu olarak boron doplanmış elmas yüzeyi kullanarak voltametrik tekniklerle nikotinin elektrokimyasal davranışlarını incelemişler ve nikotin oksidasyonu için olası mekanizmayı teorik çalışmalar sonrasında önermeyi amaçlamışlardır. Sonrasında amaçlanan yöntem ile gerçek örnekler üzerinde nikotin tayini yapmışlardır.

Sun ve diğ. (2011), kapiler elektroforez (CE) tekniğini $Ru(bpy)_3^{+2}$ elektrokemilüminesans (ECL) ile birleştirerek nikotin ve kotinin tayini yapmışlardır. Kullanılan metodun pratik uygulaması sayesinde ürün ve sigara örnekleri analiz edilmiştir.

Noworyta ve diğ. (2012), elektrokimyasal olarak polimerize olabilen ve nikotin, kotinin ve miyosmin (Myosmine) alkaloidleri için duyarlı olan iki adet çinko porfirin molekülünü tasarlamış ve sentezlemişlerdir. Uyguladıkları metodu, var olan metodlarla karşılaştırdıklarında alkaloidlerin tayini için yarışmalı prosedür olduğunu bulmuşlardır.

Xiong ve diğ. (2010), çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) modifiye camı karbon elektrod hazırlamışlar ve nikotinin elektrokimyasal davranışlarını belirlemede kullanmışlardır. Sadece camı karbon elektrod ile karşılaştırdıklarında, MWCNT modifiye camı karbon elektrodun nikotine karşı daha duyarlı olduğunu belirlemişler ve LOD değerini 9,3 μM olarak bulmuşlardır.

Lo ve diğ. (2012), adsorptiv sıyırma voltametri (adsorptive stripping voltammetry) ile nikotinin elektrokimyasal tayininde MWCNT ve nano-karbon modifiye elektrodların etkinliğini karşılaştırmışlardır. MWCNT ve nano-karbon modifiye elektrodlar ile nikotin tayininde LOD değerini sırasıyla $5\pm 0,3 \mu\text{M}$ ve $3\pm 0,3 \mu\text{M}$ olarak belirlemişlerdir.

Sun ve diğ. (2012), nikotin tayini için duyarlı, basit ve düşük maliyetli, kapiler elektroforoze dayanan elektrokimyasal tayin için bir karbon fiber mikrodisk elektrod geliştirmiş ve bu elektrod ile LOD değerini 5×10^{-8} M olarak belirlemişlerdir.

Hannisdal ve diğ. (2007), çalışma elektrodu olarak civa film ile kaplanmış camı karbon elektrod kullanarak, basit ve hızlı bir yöntem olan diferansiyel puls polarografisi metodu ile çeşitli farmostatik formüllerde (chewing gum, tablets (drops) and patches) nikotin tayini için yöntem geliştirmişlerdir.

Wang ve diğ. (2009)b, nikotinin elektrokimyasal davranışlarını ve DNA ile etkileşimini incelemek amacıyla, DNA modifiye camı karbon elektrod hazırlamışlardır. DNA/GCE'un nikotine karşı duyarlılığı incelendiğinde, adsorpsiyon kontrollü ve 2 proton-2 elektron içeren irreversible bir proses olduğunu belirlemişlerdir.

Wu ve diğ. (2009), moleküler imprinting tekniği kullanılarak, (TiO₂)/poly(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT)-modifiye ITO elektrod ile nikotinin amperometrik tayini yapmışlar ve LOD değerini 4,9 μM olarak belirlemişlerdir.

2.3. VOLTAMETRİK YÖNTEMLER

Elektrokimyasal tekniklerde, elektrod-çözelti sistemine bir elektriksel etki yapılarak sistemin verdiği cevap ölçülür. Bu cevap sistemin özellikleri hakkında bilgi verir. Hemen hemen bütün elektrokimyasal tekniklerde potansiyel, akım ve zaman parametreleri bulunur ve bu parametreler tekniğin adında yer alır. Mesela, voltametri, kronokulometri, kronoamperometri gibi adlandırmalarda sırasıyla potansiyel-akım, zaman-akım ve zaman-yük parametrelerinden teknik hakkında bilgi edinilebilir.

Voltametri, elektrod potansiyelinin değiştirilmesi ile elektrolitik hücreden geçen akımın değişmesine dayanan, bir indikatör veya çalışma elektrodunun polarize olduğu şartlar altında, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak akımın ölçülmesinden yararlanılarak, analit hakkında bilgi edinilen elektroanalitik metotların genel adıdır. Aynı zamanda, yüzeylerdeki adsorpsiyon olaylarının, çeşitli ortamlarda meydana gelen yükseltgenme-indirgenme olaylarının ve kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrod yüzeylerindeki elektron aktarım mekanizmalarının temel çalışmalarını kapsayan ve çok başvurulan, duyarlı ve güvenilir bir yöntemdir.

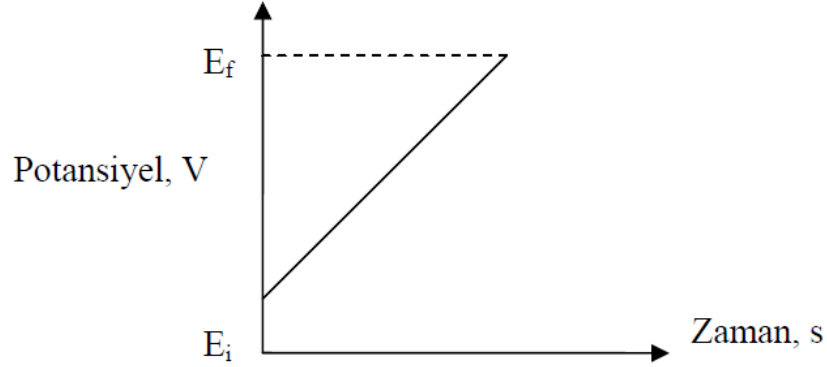
Voltametricde akım, çalışma elektrodu üzerinde maddelerin indirgenmesi veya yükseltgenmesi sonucunda oluşur. Yükseltgenmeden dolayı oluşan akıma anodik akım, indirgenmeden dolayı oluşan akıma ise katodik akım adı verilir. Geleneksel olarak, anodik akımlar daima negatif, katodik akımlar ise pozitif işaretlerle gösterilir.

2.3.1. Lineer Taramalı Voltametri (LSV)

Lineer taramalı voltametri tekniğinde genellikle, tarama hızı 10 - 1000 mV/s arasında seçilerek akım sabit tutulurken, potansiyel zamana bağlı olarak lineer bir şekilde değiştirilir. Akım potansiyelin fonksiyonu olarak kaydedilmekte ve elde edilen grafiklere voltamogram adı verilmektedir. Potansiyel de zamanın bir fonksiyonu olduğuna göre, yapılan iş akımı zamana göre kaydetmekle eşdeğerdir.

Şekil 2.17 de tipik bir LSV eğrisi gösterilmiştir. Sabit tarama hızında yapılan taramada, başlangıç elektrod potansiyeli değerinden, E_i , itibaren indirgenme başlar

ve final değerine kadar, E_f , doğrusal olarak taranır. Potansiyel daha negatife gittikçe indirgenen maddenin yüzey konsantrasyonu düşerken akım artar.



Şekil 2.17: Doğrusal taramalı voltametri için potansiyel–zaman grafiği.

2.3.2. Çevrimsel Voltametri (ÇV)

Polarografide potansiyel tarama hızı damla ömrüne göre çok yavaştır. Örneğin 5 mV/s tarama hızında damla süresi 1 s ise, bir damla ömrü esnasında potansiyeldeki değişim 5 mV kadardır. Tarama hızı bir damla ömrü için 100-200 mV/s civarında tutulursa ve belli bir potansiyelden sonra ilk taramanın tersi yönde tarama yapılırsa bu voltametrik metot Çevrimsel Voltametri (ÇV) adını alır.

ÇV de akım, potansiyele karşı grafiğe geçirilir. Tarama hızı pratikte 10 mV/s'den birkaç yüz V/s ye kadar değiştirilebilir. Çok yüksek tarama hızlarında (birkaç bin V/s) çift tabaka yüklenmesi ve IR problemleri ortaya çıkabilir. Ancak mikroelektrod kullanıldığı zaman bu tür problemler minimuma indirilir.

ÇV'de tarama hızı değiştirilerek, pik yüksekliklerinin tarama hızı ile değişmesinden adsorpsiyon, difüzyon ve elektron aktarım reaksiyonuna eşlik eden kimyasal reaksiyon olaylarının varlığı ve tabiatı belirlenebilir. Ayrıca ileri ve geri tarama piklerinden reaksiyon mekanizması hakkında fikir edinilebildiği gibi kinetik veriler de bulunabilir.

Tersinir Reaksiyonlar

Elektrod reaksiyonunun eşitlik 2.1 deki gibi tersinir indirgenme reaksiyonu olduğunu ve başlangıçta çözeltide yalnız O maddesinin bulunduğunu kabul edelim. Potansiyel tarama hızı çok yavaş ise i-E grafiği belli bir potansiyelden sonra sınır akımına ulaşır ve akım potansiyelden bağımsız hale gelir. Potansiyel tarama hızı artırılınca i-E grafiği pik şeklinde gözlenir ve tarama hızı arttıkça da pik yüksekliği artar.



Kararlı hâl durumunda tarama hızı yavaş ise, herhangi bir potansiyelde elektrod yüzeyinden belli uzaklıktaki reaktif konsantrasyonu sabittir. Diğer taraftan, elektrod yüzeyine çok yakın olan ve Nernst Difüzyon Tabakası adı verilen bir tabakada konsantrasyon gradienti doğrusaldır. Bu tabakada, tersinir bir reaksiyon için [O]/[R] oranı Nernst eşitliği ile potansiyele bağlıdır. Potansiyel negatifleştikçe reaktifin elektrod yüzeyindeki konsantrasyonu ([O]) azalır. Genellikle konsantrasyon gradienti artar ve buna bağlı olarak akım da artar. Bu durum aşağıdaki eşitlikten kolayca görülebilir.

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[R]}{[O]} \quad (2.2)$$

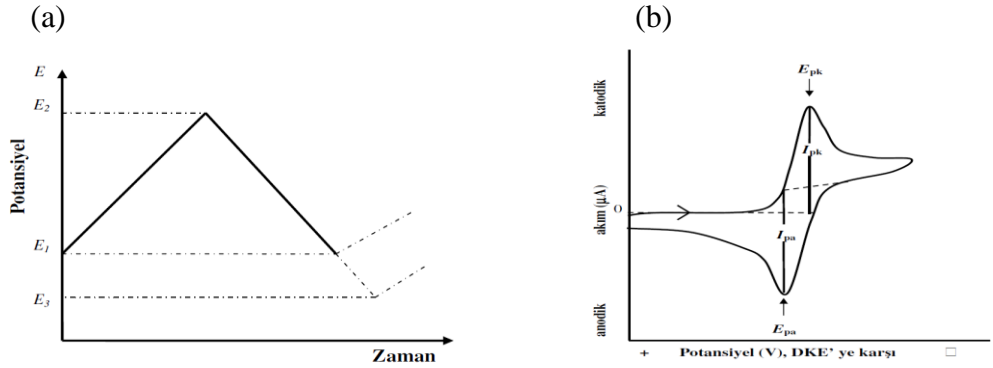
Son durumda reaktifin elektrod yüzeyindeki konsantrasyonu sıfır olur. Bu potansiyelden sonra artık konsantrasyon gradienti değişmez ve buna bağlı olarak akım sabit olur. Tarama hızı yüksek ise difüzyon hızı denge durumuna ulaşacak kadar yüksek değildir. Dolayısıyla konsantrasyon profili doğrusal olmaz. Bu durumda E ile [O]/[R] ilişkisi Nernst eşitliği ile ifade edilemez. O'nun indirgenebileceği potansiyele ulaşıldığı zaman, yüzey konsantrasyonu çözelti konsantrasyonuna eşit hale gelmiştir. O'nun indirgenmeye başladığı potansiyelde elektrod yüzeyi ile ana çözeltideki O konsantrasyonu arasında bir fark oluşacaktır.

Bu fark sebebiyle elektrod yüzeyi ile ana çözelti arasında konsantrasyon gradienti meydana gelecektir. Bu gradient etkisi ile elektroaktif madde elektrod yüzeyine doğru difüzlenecek ve bunun sonucunda akım oluşacaktır. Potansiyel negatifleştikçe elektrod yüzeyindeki O konsantrasyonu çözeltideki değerine göre daha da azalacaktır. Nihayet belli bir potansiyelde O'nun elektrod yüzeyindeki konsantrasyonu sıfır olacaktır.

Hızlı taramada herhangi bir potansiyeldeki yüzey konsantrasyon gradienti kararlı hâl gradientinden daha büyüktür ve bu nedenle akım daha fazladır.

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

Potansiyel taraması geriye doğru yapıldığı zaman tarama hızlı ise elektrod yüzeyinde yeteri kadar R bulunacağından E^0 değerinden itibaren daha pozitif potansiyellerde R yükseltgenmeye başlayacaktır. Bu nedenle ters taramada da akım oluşacaktır. Ters tarama esnasında E^0 değerine kadar O indirgenmeye yani R oluşmaya devam edecektir. Ters taramada potansiyel pozitifleştikçe Nernst eşitliğine göre R yüzey konsantrasyonu azalacak ve yeteri kadar pozitif değerlerde sıfıra gidecektir. İleri taramadaki düşünce şekli ile geri taramada da bir pik elde edileceği kolayca anlaşılabilir. Ancak deney esnasında yüzeyde oluşan R, çözeltiliye doğru difüzleneceğinden ters pik akımı (anodik akım) katodik akımdan biraz daha düşük olacaktır. Tersinir bir $O + ne^- \rightarrow R$ reaksiyonunun ÇV voltamogramı Şekil 2.18 deki gibidir.



Şekil 2.18: ÇV de potansiyel taraması ve akım potansiyel eğrisi a) Çevrimsel potansiyel taraması, b) Tarama sonucunda elde edilen voltamogram.

ÇV de pik akımının değeri (i_p) için sınır durumları ve tarama hızı göz önüne alınarak ve $D_O=D_R=D$ kabul edilerek Fick'in ikinci kanunundan matematiksel olarak aşağıdaki eşitlik türetilir.

$$I_p = 0.4463nF \left(\frac{nF}{RT} \right)^{1/2} C_0^\infty D^{1/2} \nu^{1/2} \quad (2.3)$$

Bu eşitlik Randles-Sevcik eşitliği olarak bilinir. 25 °C de Randles-Sevcik eşitliği aşağıdaki şekli alır.

$$I_p = -(2,69 \times 10^5) n^{3/2} C_0 D^{1/2} \nu^{1/2} \quad (2.4)$$

Bu eşitliklerdeki terimler aşağıdaki gibidir:

ν : Tarama hızı, V/s;

I_p : Akım yoğunluğu, A/cm²;

C_0 : O nun ana çözelti konsantrasyonu, mol/cm³;

D : Difüzyon katsayısı, cm²/s.

Eşitlikten görüldüğü gibi pik akımı, tarama hızının kareköküyle ve elektroaktif maddenin konsantrasyonu doğru orantılıdır.

Bir reaksiyonun tersinir olup olmadığı ÇV verileri ile anlaşılabilir. Eğer $I_p-v^{1/2}$ grafiği doğrusal ise ve orijinden geçerse sistem tersinirdir. Buna ilaveten bir sistemin tersinir olması için diğer bazı özellikleride taşınması gerekir. Bu özellikler şunlardır.

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

Bir sistemin tersinir olabilmesi için yukarıdaki kriterlerin tamamının geçerli olması gerekmektedir. Herhangi birinin geçerli olmadığı durumda sistem tersinir değildir. Tersinirliği belirlemede I_p ve E_p 'nin v ile ilişkisi yeteri kadar geniş bir aralıkta test edilmiş olması gerekir. Sistem yukarıdaki kriterlerin tamamını sağlamıyorsa elektrod reaksiyonunun tersinmez ya da kabul edilenden daha kompleks bir mekanizmaya sahip olduğu düşünülür.

Tersinmez Reaksiyonlar

Tersinir sistemlerde tüm potansiyellerde elektron aktarım hızı kütle aktarım hızından büyüktür ve Nernst eşitliği elektrod yüzeyinde geçerlidir. Bunun aksine, tersinmez sistemlerde ise elektron aktarım hızı yeteri kadar büyük olmadığından Nernst eşitliği geçerli değildir. Bu durumda ÇV voltamogramının şekli tersinir durumdan farklıdır. Tersinmez sistemlerde, potansiyel tarama hızının çok düşük olduğu durumlarda, kütle aktarım hızı, elektron aktarım hızından daha düşüktür ve sistem tersinir gibi gözlenebilir. Tarama hızı arttıkça, kütle aktarım hızı artar ve elektron aktarım hızı ile aynı seviyeye gelir. Bu durum tarama hızının artmasıyla anodik ve katodik pik potansiyellerinin birbirinden uzaklaşması ile belli olur.

Tersinmez sistemin 25°C’de pik akımı için, Fick’in ikinci kanununun sınır değerlerinde çözülmesiyle aşağıdaki eşitlik bulunur.

$$I_p = (2.99 \times 10^5) n (\alpha_c n_\alpha)^{1/2} C_0 D_0^{1/2} \nu^{1/2} \quad (2.5)$$

Burada n_α aktarılan toplam elektron sayısıdır. Buna hız tayin basamağında aktarılan elektron sayısı da dahildir. Pik akımı, tersinir durumda olduğu gibi konsantrasyon ve tarama hızının kare kökü ile doğru orantılıdır. Ayrıca pik akımı, transfer katsayısının kare kökü ile de doğru orantılıdır. Aktarılan elektron sayısının 1 olduğu durumda, eğer $\alpha_c=0,5$ ise tersinmez pik akımı aynı şartlardaki tersinir pik akımının % 75,8’i kadardır.

Tamamen tersinmez bir sistemin en önemli belirtisi ters tarama pikinin gözlenmemesidir. Ancak bunun tersi her zaman doğru değildir. Yani ters tarama pikinin gözlenmeyişi mutlaka elektron aktarım basamağının tersinmez olduğunu göstermez. Örneğin elektron basamağını takip eden çok hızlı bir kimyasal reaksiyon varsa yine aynı durum gözlenebilir. Oluşan ürün hızlı bir şekilde başka bir maddeye dönüşeceği için ters taramada pik gözlenmeyebilir.

Tersinir durumda E_p^k , tarama hızının bir fonksiyonu olmazken, tersinmez durumda ν ile aşağıdaki eşitliğe göre değişir.

$$E_p^k = K - \frac{2.3RT}{2\alpha_c n_\alpha F} \log \nu \quad (2.6)$$

Bu eşitlikte K aşağıdaki gibidir.

$$K = E_e^0 - \frac{RT}{2\alpha_c n_\alpha F} \left(0.78 - \frac{2.3}{2} \log \frac{\alpha_c n_\alpha F D}{k_s^2 RT} \right) \quad (2.7)$$

Yani tersinmez bir elektron transfer reaksiyonunun katodik pik potansiyeli, 25°C’de tarama hızının artmasıyla negatif bölgeye doğru kaymaktadır ve bu

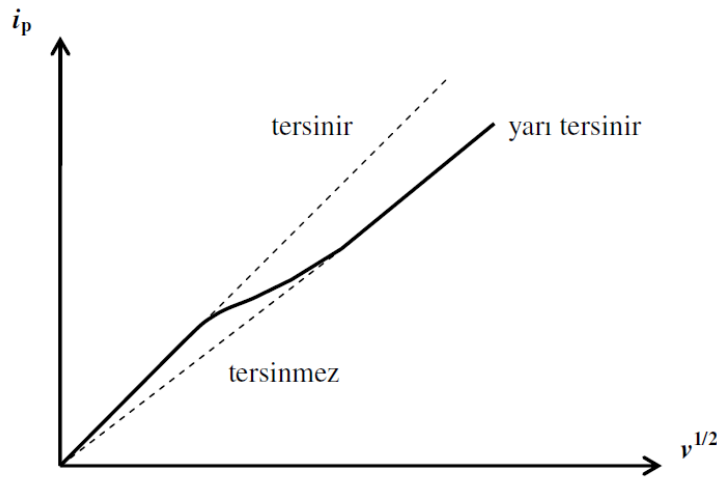
kaymanın miktarı her 10 birimlik tarama hızı artışına karşı $30/\alpha_C n_\alpha$ mV dur. Ayrıca dalganın şeklindeki değişme kriteri olarak alınan $|E_p - E_{p/2}|$ kayması da farklıdır.

$$|E_p - E_{p/2}| = \frac{48}{\alpha_C n_\alpha} \text{ mV} \quad (2.8)$$

Dolayısıyla $|E_p - E_{p/2}|$ ve E_p^k kaymalarından $\alpha_C n_\alpha$, D ve k_s sabitleri hesaplanabilir.

Özet olarak, tersinmez bir dalganın aşağıdaki kriterlerin tümüne uyması gerekmektedir.

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



Şekil 2.19: Yarı tersinir bir reaksiyonda pik akımının tarama hızının karekökü ile değişimi.

Bir reaksiyon aşağıdaki kriterleri sağlar ise yarı tersinirdir.

1. I_p , $v^{1/2}$ ile artar ancak doğrusal değildir.
2. $\Delta E_p > 59/n$ mV ve, ΔE_p , v ile artar.
3. E_p^k , v nin artması ile negatif değerlere kayar.

4. $I_p^a/I_p^k = 1$ dir. (Eğer $\alpha_c = \alpha_a = 0,5$ ise)

2.3.3. Diferansiyel Puls Voltametrisi (DPV)

Diferansiyel puls teknikleri, bir çok elektroaktif madde için eser miktar tayininde sıklıkla kullanılmaktadır. En çok tercih edilen puls tekniği diferansiyel puls polarografisi ve diferansiyel puls voltametrisidir. Bu teknikte yavaşça yükselen bir doğru akım sinyali üzerine, yükseklikleri sabit voltaj pulslarının bindirilmesi ile meydana gelen uyarıcı sinyal kullanılmaktadır. Akım, pulstan hemen önce ve pulsun sonuna doğru iki kere ölçülerek bunların farkı sinyal olarak kaydedilmektedir.

Diferansiyel puls voltametrisinde elde edilen pik akımı aşağıdaki eşitlik ile verilmektedir (2.9).

$$(i_2 - i_1)_p = nFA \left(\frac{D}{t\pi} \right)^{1/2} c \left[\frac{1 - \exp \frac{nF\Delta E_p}{2RT}}{1 + \exp \frac{nF\Delta E_p}{2RT}} \right] \quad (2.9)$$

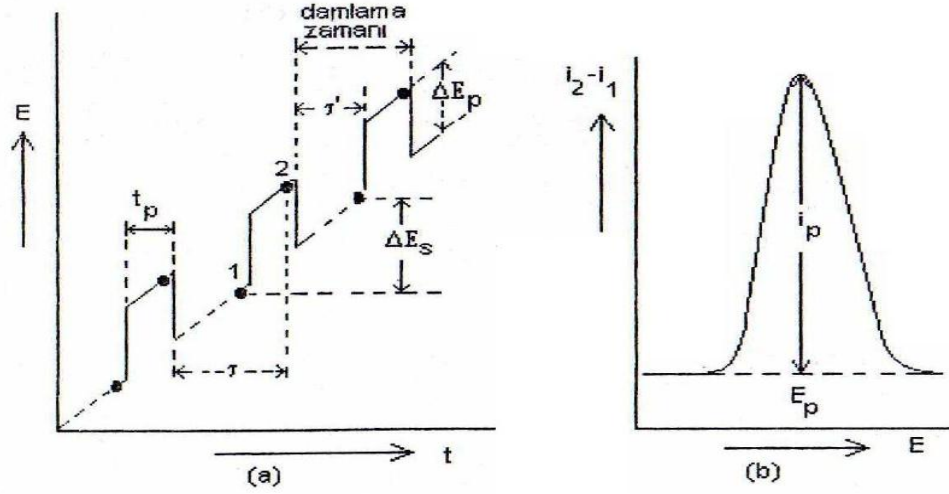
Puls genliğinin artması pik akımını artırırken, aynı zamanda pik genişliğini de artırır. Bu nedenle genliği 25 – 30 mV düzeyinde olan puls akımı ve tarama hızı 5 mVs⁻¹ olan doğru akım kullanılır.

Puls genliği ΔE_p ile yarı dalga potansiyeli $E_{1/2}$ arasında aşağıdaki bağıntı vardır.

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

Duyarlılığı $10^{-7} - 10^{-8}$ M düzeyinde olan bu teknik, normal puls tekniğinden daha duyarlıdır. Ayrıca seçiciliği de oldukça yüksektir. Doğru akım ve normal puls voltametrilerinde yan yana analizler için, genelde yarı dalga potansiyelleri

arasındaki farkın $120 - 240 \text{ mV}$ olması gerekmektedir. Diferansiyel puls voltametrisinde ise bu farkın $30 - 60 \text{ mV}$ kadar olması yeterlidir (Tural ve diğ., 2006).



Şekil 2.20: (a) Sabit genlikli pulsların artan bir doğru akım potansiyeline uygulanması, (b) Diferansiyel puls voltametrisinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi.

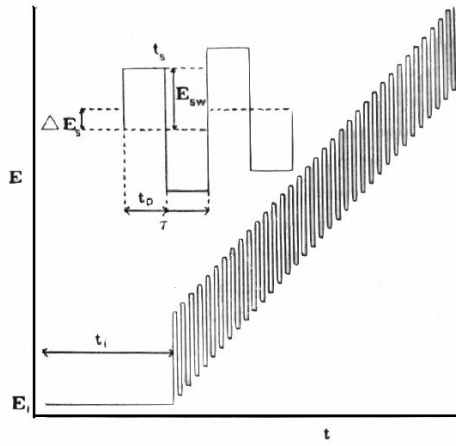
2.3.4. Kare Dalga Voltametri (KDV)

Kare dalga voltametri, analitik kullanımı Mirceski ve diğ. (2007) tarafından fark edilen ve ilk defa Kemula (1930) tarafından adsorpsiyon olaylarının incelenmesi için düşünülmüş olan bir yöntemdir. Bu yonteme hem teorik hem de cihaz geliştirilmesi bakımından en büyük katkı, 1952 yılında Barker tarafından yapılmıştır.

Osteryoung ve Osteryoung (1985) tarafından, kare dalga voltametrisinin teorik ve uygulama bakımından gelişimi sabit elektrotlarda gerçekleştirilmiştir. Şekil 2.21 de kare dalga voltametrisinin sabit elektrotlarda potansiyel-zaman dalga şekli görülmektedir.

Şekilden görüldüğü gibi, simetrik kare dalgalardan oluşan dalga şekli merdiven görünümündedir. Bir kare dalganın tamamlanma süresi periyod olarak adlandırılır ve τ ile gösterilir. Birbirini takip eden kare dalgalar arasındaki yükseklik farkına, basamaklı adım yüksekliği denir ve ΔE_s ile gösterilir. Her bir kare dalganın alt ve üst noktaları arasındaki farkın yarısı kare dalga genliği olarak bilinir ve E_{sw} şeklinde gösterilir. t_p ile

gösterilen puls genişliği $\tau/2$ 'ye eşittir. Çoğu zaman τ yerine $1/\tau$ olarak ifade edilen frekans kullanılır ve f ile gösterilir.



Şekil 2.21: Osteryoung kare dalga voltametri için potansiyel-zaman dalga şekli ve akım ölçümü.

KDV yönteminde akım, ileri ve geri pulsların sonuna doğru t_s kadar bir zaman aralığında ölçülür. İleri puls için ölçülen akım i_f , geri puls için ölçülen akım i_r olarak adlandırılır ve her bir kare dalganın net akımı $\Delta i = i_f - i_r$ 'ye eşittir.

KDV de deneysel parametreler belirli aralıklarda seçilir. Frekansın artması ve buna bağlı olarak periyodun azalması ile kare dalga pik akımı artar. Pik akımının artması hassasiyeti de artırmaktadır. 1000 Hz den daha yüksek frekanslarda yapılan çalışmalar çok büyük dikkat ve hassasiyet gerektirir. Analitik amaçlı çalışmalar için, hassasiyet ve kararlılık açısından 200 Hz problemsiz bir frekans olarak gözlenmiştir. Sonuç olarak periyod genellikle $1 \leq \tau \leq 100$ ms veya frekans $10 \leq f \leq 1000$ Hz aralığında seçilir. Basamaklı adım yüksekliği ise aktarılan elektron sayısına (n) bağlı olarak $\Delta E_s = 10/n$ mV eşitliğinden bulunur. Kare dalga voltametrisinde tarama

hızı, periyot veya frekans ile basamaklı adım yüksekliğine bağlı olarak belirlenir ve etkin tarama hızı (ETH) olarak adlandırılır. ETH aşağıdaki eşitlikle belirlenir:

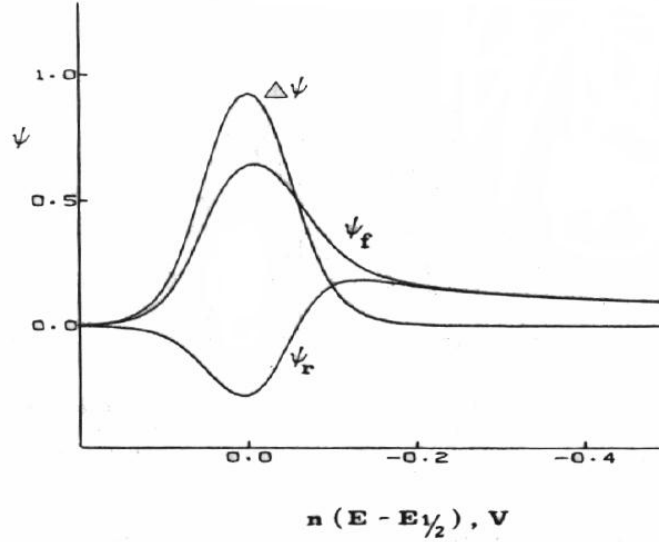
$$ETH = f \times \Delta E_s = 1/\tau \times \Delta E_s \quad (2.11)$$

Kare dalga voltametrisinin teorisi

$O + ne^- \leftrightarrow R$ şeklindeki tersinir bir elektrod reaksiyonu için, sınır durumları yarı-sonsuz lineer difüzyon şartlarında Fick eşitlikleri çözülerek, pik akımı için aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\Delta i_p = (nFAD_0^{1/2} C_0/\pi^{1/2} t_p^{1/2}) \Delta \Psi_p \quad (2.12)$$

Burada $\Delta \Psi_p$, birimsiz pik akımıdır ve n , E_{sw} ve ΔE_s ile değişir. Kare dalga voltametrisinde fark akımı ($\Delta \Psi$), ileri ($\Delta \Psi_f$) ve geri ($\Delta \Psi_r$) taramalarda okunan akımların farkına eşittir ve DPV'de olduğu gibi akım-potansiyel grafiği pik şeklindedir (Şekil 2.22).



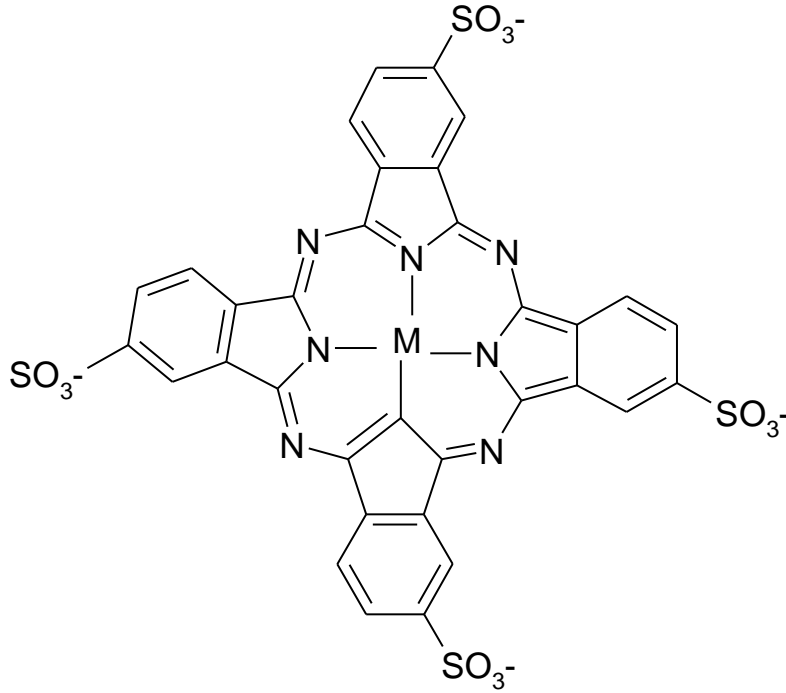
Şekil 2.22: Tersinir bir indirgenme-yükseltgenme reaksiyonu için normalize edilmiş akımlar (Ψ_f ve Ψ_r ve $\Delta \Psi$). $nE_{sw} = 50$ mV, $n\Delta E_s = 10$ mV).

Yavaş elektron transferinin olduğu sistemlerdeki etkiyi incelemek amacı ile kare dalga voltametrisinde pik pozisyonu [$n(E_p - E_{1/2})$], pik yüksekliği (Ψ) ve pik genişliğinin ($W_{1/2}$) bu tür bir reaksiyonun hız parametresi κ 'ya bağlı olan $\log(\kappa\tau^{1/2})$ ile değişimi izlenir. Hız parametresi yardımıyla elektron aktarımının hız sabitleri bulunabilir.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER VE ÇÖZELTİLER

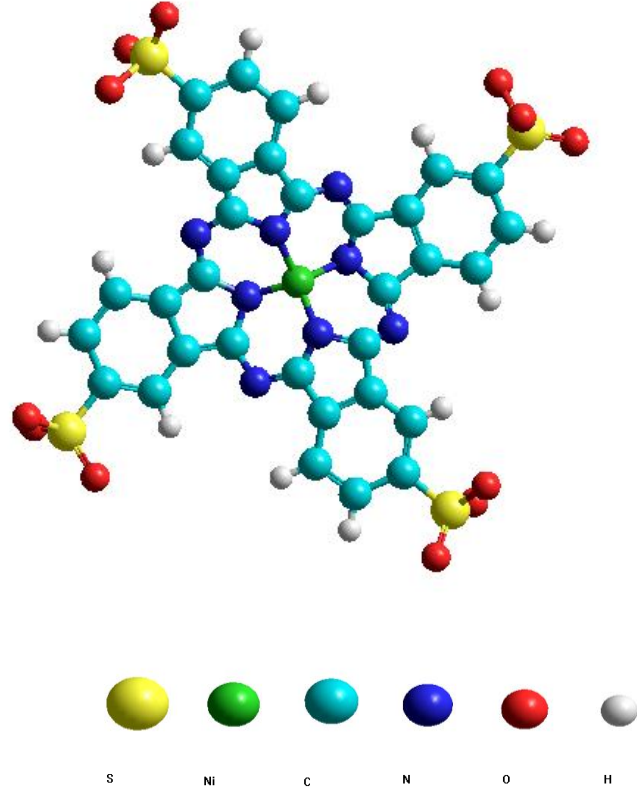
3.1.1. Ftalosiyanın Kompleksleri



Şekil 3.1: Metalli TSPc komplekslerinin genel yapısı.

3.1.1.1. *Nikel (II) Ftalosiyanın Tetrasülfonik Asit Tetrasodyum Tuzu*

Kısaca NiTSPc olarak adlandırılan bu molekülün molekül ağırlığı 979,40 g/mol dür. Sigma-Aldrich'den temin edilmiştir. Hyperchem 8,0 molekül modelleme programı kullanılarak optimize edilen NiTSPc molekülünün 3 boyutlu yapısı (Şekil 3.2) ve dipol moment, serbest enerji, yüzey alanı gibi bazı özellikleri aşağıda gösterilmiştir.

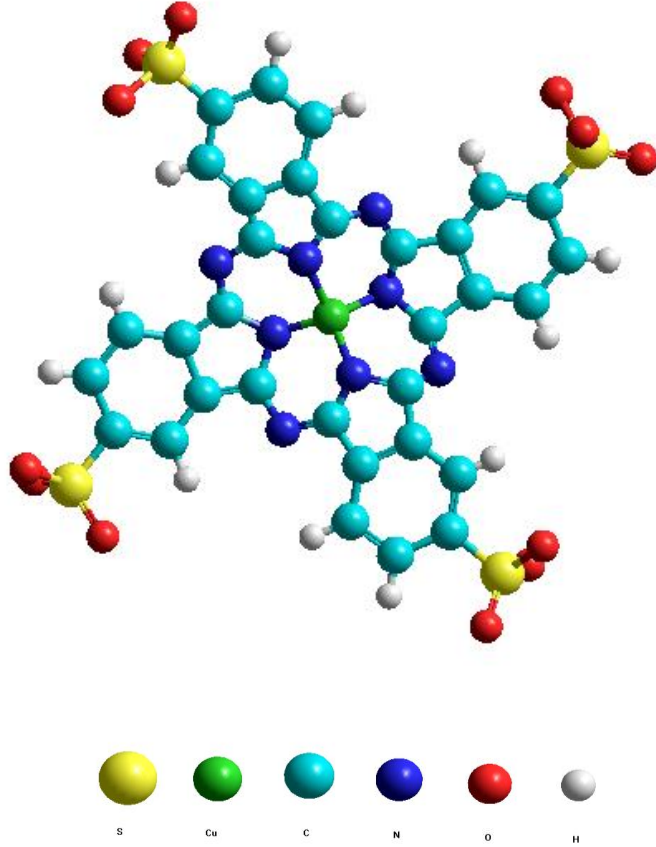


Şekil 3.2: NiTSPc molekülünün üç boyutlu yapısı.

Kapalı formül	: $C_{32}H_{12}N_8Na_4NiO_{12}S_4$
Toplam Enerji	: -243,809 kcal/mol
Yüzey Alanı	: 859,51 Å ²
Hacim	: 1740,42 Å ³
Hidrasyon Enerjisi	: -28,46 kcal/mol
Log P	: 3,47
Refrakktivite	: 201,91 Å ³
Polarizabilite	: 63,01 Å ³
λ _{max}	: 657 nm

3.1.1.2. Bakır (II) Ftalosiyanin Tetrasülfonik Asit Tetrasodyum Tuzu

Kısaca CuTSPc olarak adlandırılan bu molekülün molekül ağırlığı 988,28 g/mol dır. Sigma-Aldrich'den temin edilmiştir. Hyperchem 8,0 molekül modelleme programı kullanılarak optimize edilen CuTSPc molekülünün 3 boyutlu yapısı (Şekil 3.3) ve dipol moment, serbest enerji, yüzey alanı gibi bazı özellikleri aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 3.3: CuTSPc molekülünün üç boyutlu yapısı.

Kapalı formül : $C_{32}H_{12}N_8Na_4CuO_{12}S_4$

Toplam Enerji : -213,158 kcal/mol

Yüzey Alanı : 828,15 Å²

Hacim : 1679,64 Å³

Hidrasyon Enerjisi : -27,30 kcal/mol

Log P : 3,47

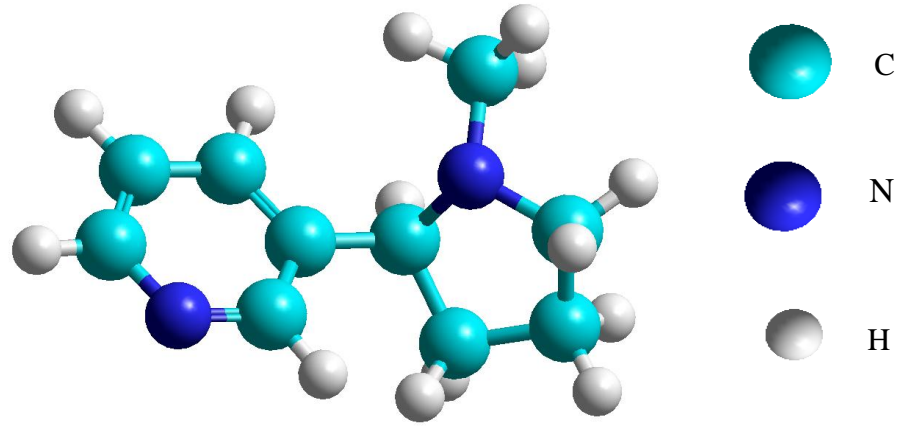
Refrakktivite : 201,91 Å³

Polarizabilite : 63,01 Å³

λ_{max} : 609 nm, 692 nm

3.1.2. Nikotin

Molekül ağırlığı 155,15 g/mol dır. Hyperchem 8,0 molekül modelleme programı kullanılarak optimize edilen Nikotin molekülünün 3 boyutlu şekli (Şekil 3.4) ve dipol moment, serbest enerji, yüzey alanı gibi bazı özellikleri aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 3.4: Nikotin (3-(1-metil-2-pirolidinil)piridin)'in üç boyutlu molekül yapısı.

Kapalı formül : C₁₀H₁₄N₂

Toplam Enerji : -39785 kcal/mol

Yüzey Alanı : 301,64 Å²

Hacim	:	565,49 Å ³
Hidrasyon Enerjisi	:	-1,26 kcal/mol
Log P	:	0,22
Refraktivite	:	52,46 Å ³
Polarizabilite	:	19,48 Å ³
Kütle	:	162,33 amu

3.1.3. Kullanılan Diğer Kimyasal Maddeler

- Tetra n-bütül amonyum hidroksit (Merck)
- H₂SO₄ (Merck)
- H₃PO₄ (Merck)
- NaOH (Merck)
- CH₃COOH % 96 (Merck)
- CH₃COONa.3H₂O (Merck)
- Na₂HPO₄.2H₂O (Merck)
- NaH₂PO₄.2H₂O (Merck)
- Na₂B₄O₇.10 H₂O (Merck)
- 5,0 Mikron Al₂O₃ (süspansiyon)
- 0,05 Mikron Al₂O₃ (süspansiyon)

3.1.4. Tampon Çözeltiler ve Hazırlanmaları

- **Asetik asit-Sodyum Asetat Tamponu**

0,1 M CH_3COOH ve 0,1 M $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ çözeltilerinden belli hacimlerde karıştırılarak pH 4,0 – 5,5 aralığındaki tampon çözeltiler hazırlanmıştır.

- **Fosfat Tamponu**

0,1 M $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve 0,1 M $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltilerinden belli hacimlerde karıştırılarak pH 6,0 – 7,8 aralığında tampon çözeltiler hazırlanmıştır.

0,1 M $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve 0,1 M H_3PO_4 çözeltilerinden belli hacimlerde karıştırılarak pH 2,0 – 3,0 aralığındaki tampon çözeltiler hazırlanmıştır.

- **Borat Tamponu**

0,1 M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi üzerine 0,1 M NaOH ilave edilerek pH 8,0 – 10,0 aralığındaki tampon çözeltiler hazırlanmıştır.

3.1.5. Deneme Çözeltileri ve Hazırlanmaları

- **NiTSPc çözeltisi:**

9,79 mg tartılarak, ölçülü balon jofede toplam hacim 10,0 mL olacak şekilde ultra saf su ile hazırlanmıştır. 0,001 M derişimdeki bu stok çözeltiden 1,0 ml alınarak deneylerde kullanılmıştır.

- **CuTSPc çözeltisi:**

9,88 mg tartılarak, ölçülü balon jofede toplam hacim 10,0 mL olacak şekilde ultra saf su ile hazırlanmıştır. 0,001 M derişimdeki bu stok çözeltiden 1,0 ml alınarak deneylerde kullanılmıştır.

- **Nikotin çözeltisi:**

Otomatik pipet yardımıyla 16,0 µl çekilmiş ve ölçülü balon jodede toplam hacim 10,0 mL olacak şekilde ultra saf su ile tamamlanarak 0,01 M derişimdeki stok çözelti hazırlanmıştır.

Tüm stok çözeltiler iletkenliği 18,2 megaΩ olan ultra saf su ile 15 dk. Boyunca ultrasonik banyoda çözülerek hazırlanmıştır.

3.2. KULLANILAN CİHAZLAR

- Gamry Instruments Reference 600 Potentiostat/Galvanostat/ZRA
- Nanomagnetics Instrument AKM (Atomik Kuvvet Mikroskop)
- RADWAG Terazi
- Jenway 3040 Ion Analyzer pH-metre
- Millipore Direct Q3 Ultra saf su cihazı
- Ultrasonik banyo
- Etüv

3.3. VOLTAMETRİ DENEYLERİNDE KULLANILAN ÇALIŞMA ELEKTRODU VE UYGULANAN ÖN İŞLEMLER

Çalışmalarımızda kullandığımız camısı karbon elektrod Gamry 932-00001 markalı ticari bir üründür. Gamry Referance 600 potansiyostat/ galvanostat ZRA cihazı ile birlikte temin edilmiştir. 3,0 mm çapında aktif yüzeye sahip bir disk şeklindedir.

Tekrar edilebilir elektrod yüzeyi oluşturabilmek amacıyla camısı karbon çalışma elektroduna basit bir ön işlem uygulanmıştır. Bu elektrod için özel yapılmış

yumuşak bir parlatma malzemesi üzerine, özel olarak hazırlanmış alüminyum oksit (Al_2O_3) tozu içeren önce 5,0 μm daha sonra 0,05 μm tanecik boyutlarına sahip süspansiyonlarla elektrod yüzeyi saat yönünde ve saat yönünün tersi yönde eşit sayıda dairesel hareketlerle parlatılmıştır. Ön işlem yapıldıktan sonra parlatılan elektrod ultra saf suyla yıkandıktan sonra yine ultra saf su içinde ultrasonik banyoda 2 dk. boyunca bekletilmiştir. Daha sonra elektrod yüzeyi üzerine azot gazı gönderilmiş ve yüzeyin kurutulması sağlanarak deney hücresine alınmıştır. Karşıt elektrod olarak kullanılan platin tel ile kalomel referans elektrod her deney sonrasında, deney hücresinden çıkarılarak destile suyla yıkanıp, yüzeyinden azot gazı geçirilmek suretiyle kurutularak deney hücresine yerleştirilmiştir.

Çalışılan komplekslerin renkli olması nedeniyle, yaklaşık 10-15 deneme sonrasında referans elektrod üzerinde renk değişikliği gözlenmiştir. Ölçümlerin tekrarlanabilirliği ve doğruluğu açısından bu elektrodların temizlenmesi gerekir. Bu amaçla elektrodlar seyreltik aseton-su karışımı içeren çözeltilerde 20 dk. boyunca ultrasonik banyoda bekletildikten sonra ultra saf su ile iyice yıkanır. Ardından elektrodun yüzeyine azot gazı göndermek suretiyle yüzeyin kurutulması sağlanır.

3.4. YÖNTEMLER

Deneysel çalışmalar üç aşamada yapılmıştır.

3.4.1. Ftalosiyanın Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi

İlk aşamada, bakır ve nikel tetrasülfo ftalosiyanın komplekslerinin sulu çözeltileri hazırlanmış ve bu komplekslerin CKE üzerinde elektrokimyasal davranışları ÇV tekniği ile incelenmiştir. Uygun pH ve tarama hızları belirlendikten sonra ardışık çevrimler alınarak incelenen elektrod modifiye edilmiştir.

Voltametrik çalışmalarda, üç elektrodlu PC-kontrollü Gamry Instruments Reference 600 Potentiostat/Galvonostat/ZRA cihazı (Şekil 3.5) ile yapılmıştır. Cihaz Gamry Echem Analyst yazılım programı eşliğinde kullanılmıştır. Çalışma elektrodu olarak camsı karbon elektrod, karşıt elektrod olarak platin elektrod, referans elektrod olarak ise kalomel elektrod kullanılmıştır.



Şekil 3.5: Voltametrik deneylerin gerçekleştirildiği Gamry Reference 600 Potansiyostat/Galvanostat ZRA sistemi.

CuTSPc'nin pH 0-3 aralığında elektroaktif olduğu görülmüştür. Destek elektrolit olarak pH 0-1 aralığında H_2SO_4 , pH 2-3 aralığında fosfat tamponu kullanılmıştır.

TnBAH destek elektroliti içinde NiTSPc'nin elektroaktif olduğu aralık pH 11,00 - 13,74 dür. Çözeltinin pH'ı HNO_3 katılarak ayarlanmıştır.

Hücredeki çözeltinin karıştırılması ve kullanılan azot gazının hücreden geçirilmesi otomatik olarak yapılabilmektedir. Deneyden önce her seferinde, çözeltideki çözünmüş oksijeni uzaklaştırmak için azot gazı sabit akış hızında en az 10 dakika süre ile voltametrik hücrede bulunan çözelti içerisinde geçirilmiştir. Analiz edilen çözeltiye her madde ilavesi öncesinde de çözelti içinden 2 dk. boyunca azot gazı geçirilmiştir.

3.4.2. Modifiye CKE'un Yüzey Karakterizasyonu

Deneyin ikinci aşamasında, tetrasülfo ftalosiyanın kompleksleri ile elektrokimyasal olarak modifiye edilmiş elektrod yüzeylerinin AKM ile yüzey karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir.

Ftalosiyenin kompleksleri ile modifiye edilmiş elektrodların nanoyapısal özellikleri ve film asimetrileri Nanomagnetics Instruments tarafından üretilen AKM yardımıyla incelenmiştir (Şekil 3.6). AKM çalışmalarında, alüminyum kaplı silikon tip (cantilever) kullanılmış ve dinamik mod tekniği ile görüntüler alınmıştır. Tiple ilgili bilgiler aşağıdaki tabloda verilmiştir (Tablo 3.1).

Tablo 3.1: AKM de kullanılan tiple ilgili bilgiler.

Özellik	Nominal Değerler	Spesifik Aralık
Kalınlık (μm)	7	6,0-8,0
Ortalama genişlik (μm)	38	30-45
Uzunluk (μm)	225	215-235
Kuvvet Sabiti (N/m)	48	21-98
Resonans frekansı (kHz)	190	146-236

Örnekler $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ lik bir alanda, 256×256 piksel çözünürlükte ve $5 \mu\text{ms}^{-1}$ tarama hızında taranmıştır. İstatistik parametreler NMI Viewer 2.0.11. Image Analyser Software programı kullanılarak hesaplanmıştır.



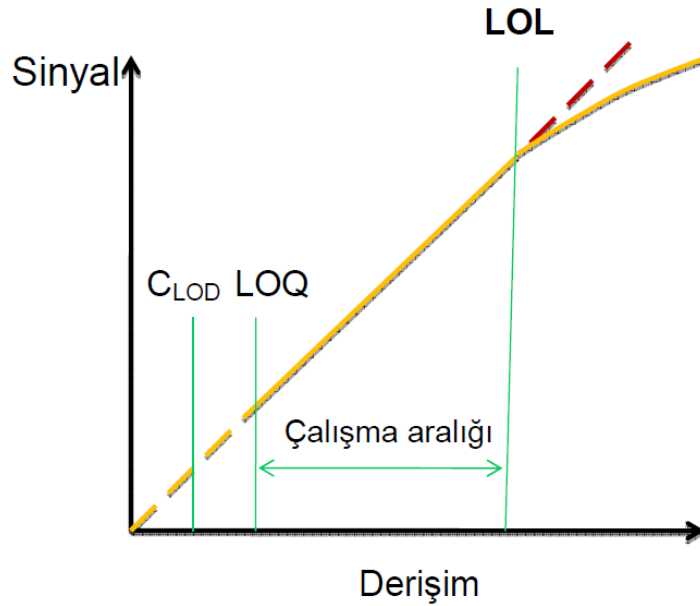
Şekil 3.6: AKM ölçümlerinin alındığı Nanomagnetics Instruments AKM sistemi.

3.4.3. Modifiye Elektrodun Analitik Performansının Belirlenmesi

Üçüncü aşamada ise, tetrasülfo ftalosiyanın kompleksleri ile modifiye CKE'lar kullanılarak ÇV ve KDV teknikleri ile nikotin tayini için uygun pH, tarama hızı ve frekans belirlenmiştir. 0,01 - 0,1 mM konsantrasyon aralığında akımın doğrusal olarak değiştiği gözlenmiştir. LOD ve LOQ değerleri belirlenmiş ve elektron-proton transfer mekanizmaları aydınlatılmıştır.

3.5. TAYİN SINIRI (LOD) VE KANTİTATİF ALT TAYİN SINIRI (LOQ) MİKTARLARININ HESAPLANMASI

Tayin sınırı (LOD) değeri $3xS_b/m$ 'ye ve kantitatif alt tayin sınırı (LOQ) değeri $10xS_b/m$ 'ye göre hesaplanmıştır. Burada S_b metal iyonu içermeyen tanık (destek elektrolit) çözeltilerin pik akımlarının en az 4-5 defa çizdirilmesiyle hesaplanan standart sapması, m ise kalibrasyon grafiklerinden elde edilen eğim değerleridir (Skoog, 1998).



Şekil 3.7: Bir analitik yöntemin çalışma aralığı.

LOL: Çalışma aralığı sınırı (doğrusal cevap sınırı).

LOD: Tayin sınırı (Limit of detection); zemin gürültüsünden farklı olarak tespit edilen fakat miktarı belirlenemeyen en küçük analit derisimidir.

LOQ: Kantitatif alt tayin sınırı (Limit of quantification); uygun doğruluk ve kesinlikle miktarı saptanabilen en küçük derisimdir.

S: Sinyal (Pik akımı).

3.6. DENEYSEL KISIM

3.6.1. Ftalosiyanın Komplekslerinin Elektrokimyasal Parametrelerinin Optimizasyonu

Deneysel çalışmalarımızda, Ftalosiyanın komplekslerinin camı karbon elektrod üzerindeki elektrokimyasal çalışmaları ÇV Tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Elektrokimyasal parametrelerin optimizasyonu esnasında, çalışma elektrodu olarak camı karbon elektrod, referans elektrod olarak doymuş kalomel elektrod ve karşıt elektrod olarak platin elektrod kullanılmıştır. Tüm çalışmalarda Biyoanalitik Sistem (BAS) hücresi (Şekil 3.8) kullanılmıştır.

ÇV deneyleri reaksiyonda gerçekleşen elektron transferleri ve reaksiyonun mekanizması hakkında önemli bilgiler vermektedir.



Şekil 3.8: BAS hücresi ve üçlü elektrod sistemi.

3.6.1.1. NiTsPc Kompleksi

Tarama Hızı Etkisi

ÇV deneylerinde en önemli parametre tarama hızıdır. NiTSPc kompleksinin CKE üzerine elektropolimerizasyonu için tarama hızının etkisinin incelendiği deneylerde 0,1 mM NiTSPc kompleksi pH 12,15 TnBAH destek elektrolit içinde toplam hacim 10,0 mL olacak şekilde hazırlanmıştır. BAS hücresine alınan bu çözeltilerden 10 dk. boyunca azot gazı geçirildikten sonra önce katodik sonra anodik yönde 0,2 - 0,8 V arasında 100 çevrim için tarama yapılmıştır. 50, 100, 200, 300, 400, 500, 600 ve 700 mV/s tarama hızlarında 100'er çevrim alınarak deneyler yapılmıştır (Şekil 4.7).

pH Etkisi

Geniş bir pH aralığında yapılan deneylerde, destek elektrolit olarak farklı pH larda taze olarak hazırlanmış (pH 11-13,74) TnBAH çözeltileri kullanılmıştır. BAS hücresi kullanılarak NiTSPc kompleksinin CKE üzerine farklı pH lardaki elektrokimyasal davranışı incelenmiştir. Bunun için önce istenen pH a ayarlanmış destek elektrolit çözeltisinden 9,0 mL alınarak voltametrik hücre içerisine

konulmuş ve çözülmüş oksijenin uzaklaştırılması amacıyla 10 dk. süreyle yüksek saflıkta azot gazı geçirilmiş ve voltamogramları alınmıştır. Bu işlemin ardından 9,0 mL lik destek elektrolit çözeltisi üzerine 1,0 mM NiTSPc kompleksinin 1,0 mL lik sulu çözeltisi ilave edilerek tekrar azot geçirmek suretiyle çevrimsel voltamogramları alınmıştır. Taramalar 0,2 - 0,8 V potansiyel aralığında önce katodik sonra anodik yönde yapılmıştır. Şekil 4.4 de değişik pH larda modifiye edilmiş CKE un 100 çevrim sonrası elde edilen voltamogramları görülmektedir.

3.6.1.2. CuTsPc Kompleksi

Tarama Hızı Etkisi

CuTSPc kompleksinin CKE üzerine modifikasyonu için tarama hızının etkisinin incelendiği deneylerde 0,1 mM CuTSPc kompleksi pH 2 Fosfat tampon çözeltisi içinde toplam hacim 10,0 mL olacak şekilde hazırlanmıştır. BAS hücreğine alınan bu çözeltiden 10 dk. boyunca azot gazı geçirildikten sonra, önce katodik sonra anodik yönde -0,2 V ile +0,7 V arasında 100 çevrim için tarama yapılmıştır. 25, 50, 100, 200, 300, 400, 500, 600 ve 700 mV/s tarama hızlarında 100'er çevrim alınarak deneyler yapılmıştır. (Şekil 4.15).

pH Etkisi

Farklı pH larda (pH 0-3) yapılan deneylerde, destek elektrolit olarak taze hazırlanmış H₂SO₄ çözeltileri ve fosfat tamponu kullanılmıştır. CuTSPc kompleksinin CKE üzerine farklı pH lardaki elektrokimyasal modifikasyonu BAS hücreği kullanılarak incelenmiştir. Bunların dışındaki pH larda kompleksin modifikasyonuna ait bir pik gözlenmemiştir. Bunun için önce istenen pH a ayarlanmış destek elektrolit çözeltisinden 9,0 mL alınarak voltametrik hücre içerisine konulmuştur. Hücreden çözülmüş oksijenin uzaklaştırılması amacıyla, 10 dk. süreyle yüksek saflıkta azot gazı geçirilmiş ve voltamogramları alınmıştır. Bu işlemin ardından 9,0 mL lik destek elektrolit çözeltisi üzerine 1,0 mM NiTSPc kompleksinin 1,0 mL lik sulu çözeltisi ilave edilerek tekrar azot gazı geçirmek suretiyle çevrimsel voltamogramları alınmıştır. Taramalar -0,2 ile +0,7 V potansiyel aralığında, önce katodik sonra anodik yönde yapılmıştır. Şekil 4.12 de değişik pH

larda CuTSPc kompleksi ile modifiye edilmiş CKE un 100 çevrim sonrası elde edilen voltamogramları görülmektedir.

3.6.2. Nikotin ile Yapılan Denemeler

3.6.2.1. NiTSPc modifiye CKE ile Nikotin Tayini

Tarama Hızı Etkisi

NiTSPc kompleksi ile modifiye edilmiş CKE kullanılarak nikotin tayini deneylerine tarama hızı etkisi ÇV tekniği ile incelenmiştir. Tarama hızı etkisinin incelendiği deneylerde 1,0 mM nikotin çözeltisi pH 7,5 fosfat tampon çözeltisi içinde toplam hacim 10,0 mL olacak şekilde hazırlanmıştır. BAS hücreğine alınan bu çözeltiden 10 dk. boyunca azot gazı geçirildikten sonra, önce anodik sonra katodik yönde 0 - 1,2 V arasında tarama yapılmıştır. Tarama hızı olarak 25, 50, 75, 100, 150, 200 ve 300 mV/s için deneyler yapılmıştır (Şekil 4.29).

pH Etkisi

NiTSPc/CKE ile BAS hücreği kullanılarak nikotinin farklı pH lardaki elektrokimyasal davranışları KDV yöntemi ile incelenmiştir. Taze olarak hazırlanmış pH 6,5 - 9,5 arasındaki tampon çözeltiler destek elektrolit olarak kullanılmıştır. Bunun için önce istenen pH a ayarlanmış destek elektrolit çözeltisinden 9,0 mL alınarak voltametrik hücre içerisine konulmuştur. Çözünmüş oksijenin uzaklaştırılması amacıyla 10 dk. süreyle yüksek saflıkta azot gazı geçirilmiş ve voltamogramları alınmıştır. Bu işlemin ardından 9,0 mL lik destek elektrolit çözeltisi üzerine 10,0 mM lık stok nikotin çözeltisinin 1,0 mL si ilave edilerek tekrar azot geçirmek suretiyle kare dalga voltamogramları alınmıştır. Taramalar 0 - 1,2 V potansiyel aralığında anodik yönde yapılmıştır. Şekil 4.34 de değişik pH larda hazırlanmış nikotin çözeltilerini voltamogramları görülmektedir.

Frekans Etkisi

NiTSPc/CKE ile nikotin tayini deneylerinde frekans etkisi incelenirken, BAS hücreğine pH 7,5 fosfat tampon çözeltisinden 10,0 mL alınarak 10 dk. boyunca azot gazı geçirildikten sonra 0 V ile +1,2 V aralığında destek elektrolitin anodik yönde voltamogramı kaydedilmiştir. Daha sonra pH 7,5 fosfat tampon çözeltisi içinde 1,0

mM 10 mL nikotin çözeltisi hazırlanmış ve azot gazı geçirildikten sonra voltamogramı çizilmiştir. NiTSPc/CKE üzerinde nikotin çözeltisinin voltamogramları 25, 50, 75, 100, 150 ve 200 Hz frekanslarda çizilmiştir. Frekans değişiminin incelendiği voltamogramlar Şekil 4.37 de verilmiştir.

NiTSPc Modifiye Elektrodun Performansının Belirlenmesi

Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan nikotin çözeltilerinin KDV voltamogramları Şekil 4.39 da verilmiştir. Bu çözeltiler hazırlanırken yine toplam hacim 10,0 ml olacak şekilde ayarlanmış ve 0,01 , 0,02 , 0,04 , 0,06 , 0,08 ve 0,1 mM konsantrasyonlardaki nikotin çözeltileri için pH 7,5 fosfat tamponunda ve 100 Hz frekansta NiTSPc/CKE kullanılarak 0 - 1,2 V aralığında anodik yönde voltamogramlar çizilmiştir.

3.6.2.2. CuTSPc modifiye CKE ile Nikotin Tayini

Tarama Hızı Etkisi

CuTSPc kompleksi ile modifiye edilmiş CKE kullanılarak nikotin tayini deneylerine tarama hızı etkisi ÇV tekniği ile incelenmiştir. Tarama hızı etkisinin incelendiği deneylerde, 1,0 mM nikotin çözeltisi pH 7,5 fosfat tampon çözeltisi içinde toplam hacim 10,0 mL olacak şekilde hazırlanmıştır. BAS hücresine alınan bu çözeltilerden 10 dk. boyunca azot gazı geçirildikten sonra, önce anodik sonra katodik yönde 0 - 1,2 V arasında tarama yapılmıştır. Tarama hızı olarak 25, 50, 75, 100, 150, 200, 300, 400 ve 500 mV/s için deneyler yapılmıştır (Şekil 4.42).

pH Etkisi

CuTSPc/CKE ile BAS hücresi kullanılarak nikotin çözeltisinin farklı pH lardaki elektrokimyasal davranışları KDV yöntemi ile incelenmiştir. Taze olarak hazırlanmış pH 5,5 - 9,5 arasındaki tampon çözeltiler destek elektrolit olarak kullanılmıştır. Bunun için önce istenen pH a ayarlanmış destek elektrolit çözeltisinden 10,0 mL alınarak voltametrik hücre içerisine konulmuştur. Çözünmüş oksijenin uzaklaştırılması amacıyla 10 dk. süreyle yüksek saflıkta azot gazı geçirilmiş ve voltamogramları alınmıştır. Bu işlemin ardından 9,0 mL lik destek

elektrolit çözeltisi üzerine 10,0 mM lık stok nikotin çözeltisinin 1,0 mL si ilave edilerek tekrar azot geçirmek suretiyle kare dalga voltamogramları alınmıştır. Taramalar 0 - 1,2 V potansiyel aralığında anodik yönde yapılmıştır. Şekil 4.47 de değişik pH larda hazırlanmış nikotin çözeltilerinin voltamogramları görülmektedir.

Frekans Etkisi

CuTSPc/CKE ile nikotin tayini deneylerinde frekans etkisi incelenirken, BAS hücreğine pH 7,5 fosfat tampon çözeltisinden 10,0 mL alınarak 10 dk. boyunca azot gazı geçirildikten sonra, 0 - 1,2 V aralığında destek elektrolitin anodik yönde voltamogramı kaydedilmiştir. Daha sonra pH 7,5 fosfat tampon çözeltisi içinde 1,0 mM 10,0 mL nikotin çözeltisi hazırlanmış ve azot gazı geçirildikten sonra voltamogramı çizilmiştir. CuTSPc/CKE üzerinde nikotin çözeltisinin voltamogramları 25, 50, 75, 100, 150 ve 200 Hz frekanslarda çizilmiştir. Frekans değişiminin incelendiği voltamogramlar Şekil 4.50 de verilmiştir.

CuTSPc Modifiye Elektrodun Performansının Belirlenmesi

Nikotin'in farklı konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltilerinin KDV voltamogramları Şekil 4.52 de verilmiştir. Bu çözeltiler hazırlanırken yine toplam hacim 10,0 ml olacak şekilde ayarlanmış ve 0,01 , 0,02 , 0,04 , 0,06 , 0,08 ve 0,1 mM konsantrasyonlardaki nikotin çözeltileri için pH 7,5 fosfat tamponunda ve 75 Hz frekansta CuTSPc/CKE kullanılarak anodik yönde voltamogramlar çizilmiştir.

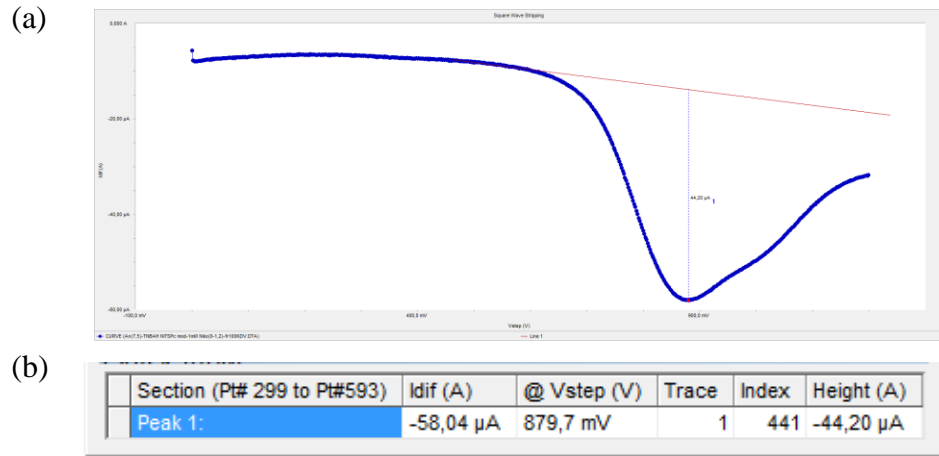
4. BULGULAR

NiTSPc ve CuTSPc komplekslerinin CKE üzerinde elektrokimyasal davranışları ÇV tekniği ile incelenmiştir. Optimum koşullar belirlendikten sonra, ardışık taramalarla elektrod modifiye edilmiştir. Modifiye yüzey AKM yöntemi ile karakterize edilmiştir. Elde edilen modifiye elektrodlar kullanılarak ÇV yöntemi ile nikotin tayini için optimum koşullar belirlenmiştir. Pik akımlarının nikotin konsantrasyonu ile doğrusal değiştiği koşullarda KDV yöntemi ile nikotin tayini yapılmıştır.

4.1. VOLTAMETRİDE KULLANILAN PİK AKIMLARI VE PİK POTANSİYELLERİNİN HESAPLANMASI

4.1.1. Kare Dalga Voltametrisinde pik akımlarının hesaplanması

Şekil 4.1 (a) da 0,1 mM NiTSPc kompleksi ile modifiye edilmiş camsi karbon elektrod kullanılarak, 1,0 mM Nikotin'in pH 7,5 fosfat tamponunda, KDV tekniği ile anodik yönde taranması sonucu elde edilen voltamogram görülmektedir.

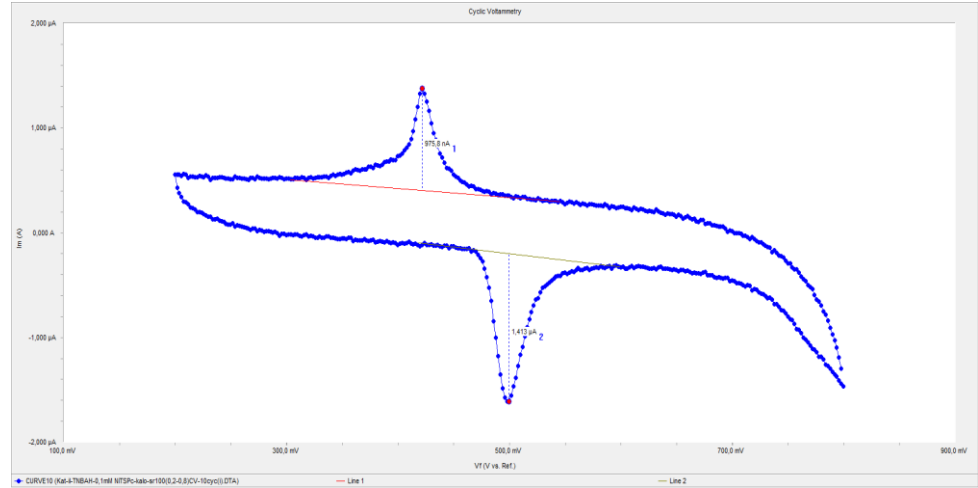


Şekil 4.1: a) 1,0 mM Nikotin'in 100 Hz frekansta çizilmiş anodik voltamogramı b) Echem Analyst programı ile hesaplanan pik akımları, pik potansiyelleri ve maksimum pik akımları.

Voltametri cihazı ile birlikte temin edilmiş olan Echem Analyst programı yardımıyla pik akımları, pik potansiyelleri, maksimum akımlar hesaplanabilmektedir. Bunun için önce incelenmesi istenen voltamogram Echem Analyst programında açılır. Zemin akımı dikkate alınarak voltamogram üzerinde bir baseline belirlenir. Piklerin maksimumları işaretlenerek programın pik akımlarını hesaplaması sağlanır. Şekil 4.1 (b) de program tarafından hesaplanan pik akımları, pik maksimumları ve pik potansiyelleri görülmektedir.

4.1.2. Çevrimsel Voltametri de pik akımlarının hesaplanması

Şekil 4.2 de 0,1 mM NiTSPc kompleksinin CKE üzerinde 100 mV/s tarama hızında 100 çevrim sonrası elde edilmiş çevrimsel voltamogramı görülmektedir. Her iki tarama yönünde voltamogramın baseline'ları belirlendikten sonra pik maksimumları işaretlenerek pik akımları, maksimum pik akımları ve pik potansiyelleri Echem Analyst programıyla hesaplanmıştır.



Şekil 4.2: 0,1 mM NiTSPc kompleksinin CKE üzerinde 100 mV/s tarama hızında 100 çevrim sonrası elde edilmiş çevrimsel voltamogramı.

4.2. FTALOSİYANİN KOMPLEKSLERİ İLE ELDE EDİLEN BULGULAR

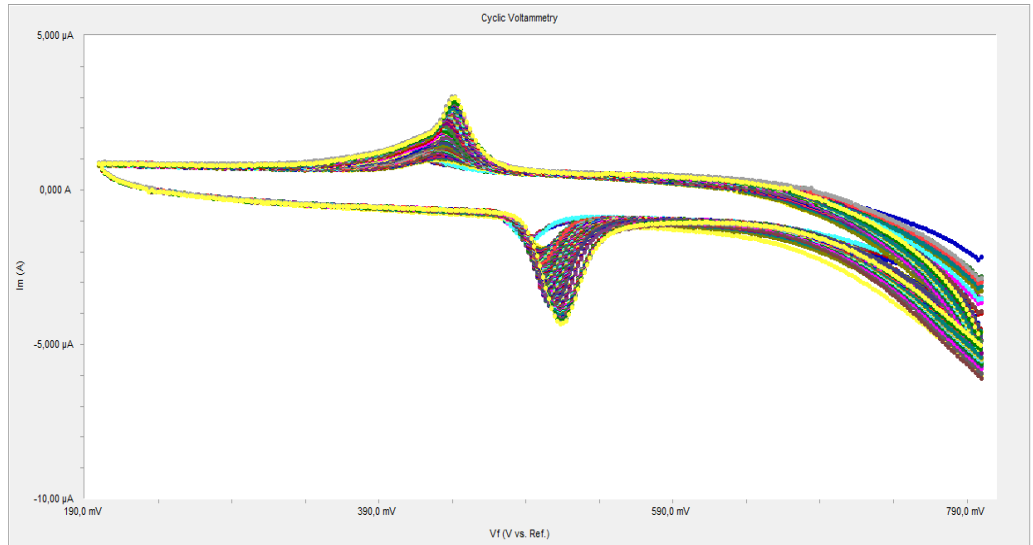
4.2.1. NiTsPc Kompleksinin Camsı Karbon Elektrod Üzerinde Elektrokimyasal Davranışı

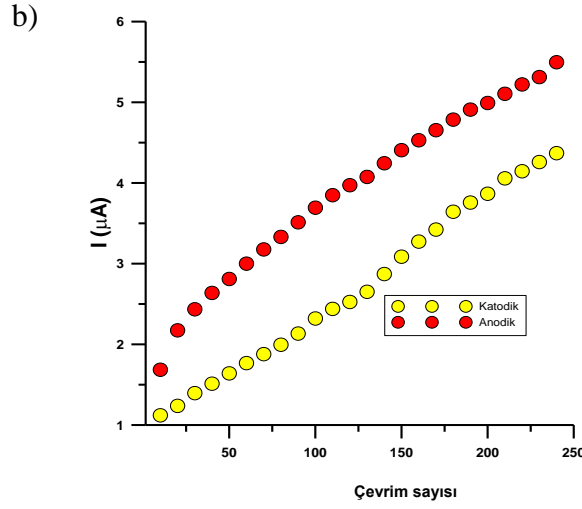
NiTSPc kompleksinin CKE üzerine ÇV tekniği ile elektrokimyasal davranışı çevrim sayısı, tarama hızı ve pH a bağlı olarak incelenmiş ve uygun parametreler belirlenmiştir.

4.2.1.1. Çevrim Sayısı Etkisi

0,2 - 0,8 V potansiyel aralığında CKE'un 0,1 mM NiTSPc ile pH 12,15 TnBAH destek elektrolit ortamında ÇV voltamogramları kaydedilmiştir. Tarama önce katodik sonra anodik yönde gerçekleştirilmiştir. İlk taramada 0,492 V ve 0,419 V potansiyelerde gözlenen anodik ve katodik piklerin akımları ardışık çevrimlerle artış göstermiş ve pik potansiyelleri 0,522 V ve 0,444 V potansiyellere kaymıştır. Şekil 4.3 (a) da 240 çevrim sonrasında elde edilen ÇV voltamogramları görülmektedir. Pik akımı ve çevrim sayısı arasında çizilen grafikten, sonraki çalışmalar da elektropolimerizasyon (Ureta-Zañartu ve diğ., 2005) için optimum koşul 100 çevrim olarak belirlenmiştir (Şekil 4.3 b).

a)

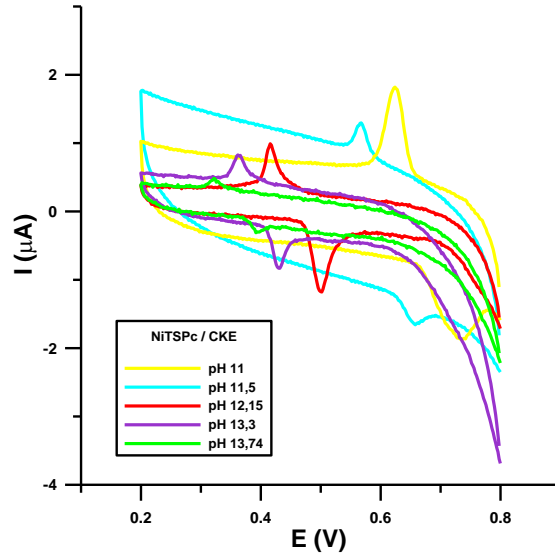




Şekil 4.3: 0,1 mM NiTSPc kompleksinin CKE üzerinde 100 mV/s tarama hızında 240 çevrim sonrası elde edilmiş a) çevrimsel voltamogramı, b) çevrim sayısının pik akımına karşı grafiği.

4.2.1.2. pH Etkisi

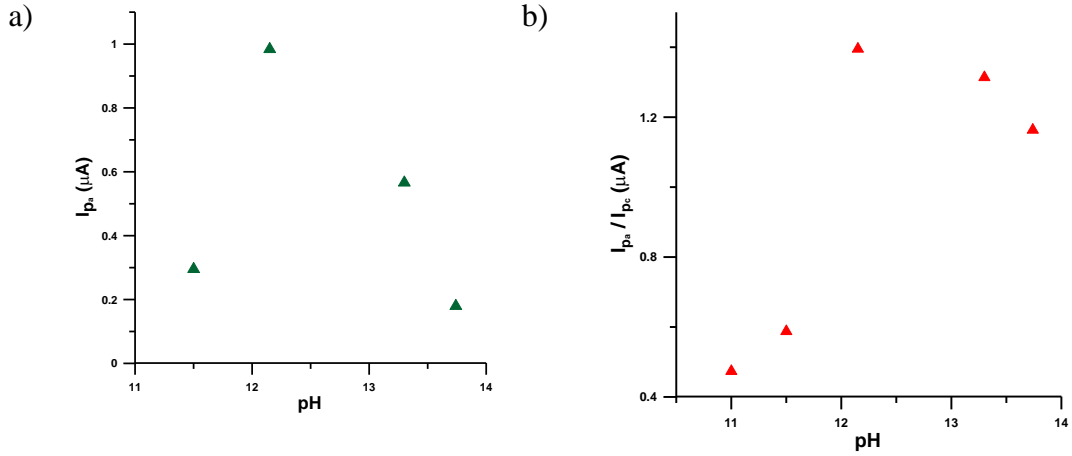
NiTSPc kompleksinin CKE üzerinde elektrokimyasal davranışı, 0,1 mM NiTSPc ile TnBAH destek elektrolit ortamında pH 11 – 13,74 arasında ÇV yöntemiyle incelenmiştir. TnBAH çözeltilerinin pH'ı HNO₃ katılarak ayarlanmıştır. Taramalar 0,2 - 0,8 V potansiyel aralığında önce katodik sonra anodik yönde yapılmıştır. Şekil 4.4 de değişik pH larda yapılmış olan taramalarda 100 çevrim sonrası elde edilen voltamogramlar görülmektedir.



Şekil 4.4: pH 11-13,74 arasındaki TnBAH çözeltileri içinde hazırlanan 0,1 mM NiTSPc kompleksine ait 100 çevrim sonrası ÇV voltamogramları (Tarama hızı 100 mVs⁻¹).

NiTSPc kompleksinin CKE üzerinde elektrokimyasal davranışını incelemek için yapılan pH taraması sonucunda, pik potansiyellerinin pH a bağlı olduğu bulunmuştur. pH ın artması ile piklerin daha büyük negatif potansiyellere, anodik piklerin 0,729V dan 0,388 V a ve katodik piklerin 0,624 V dan 0,322 V a doğru kaydığı gözlenmiştir.

Şekil 4.4 deki voltamogramlar incelendiğinde, en yüksek pik akımına sahip pH 11 de, anodik pikte bozunmalar olduğu görülmüştür. NiTSPc kompleksinin pH a bağlı olarak elde edilen voltamogramlarından yararlanılarak bulunan pik akımları ve pik akım oranlarının pH ın bir fonksiyonu olarak çizilen grafikleri Şekil 4.5(a-b) de verilmiştir.

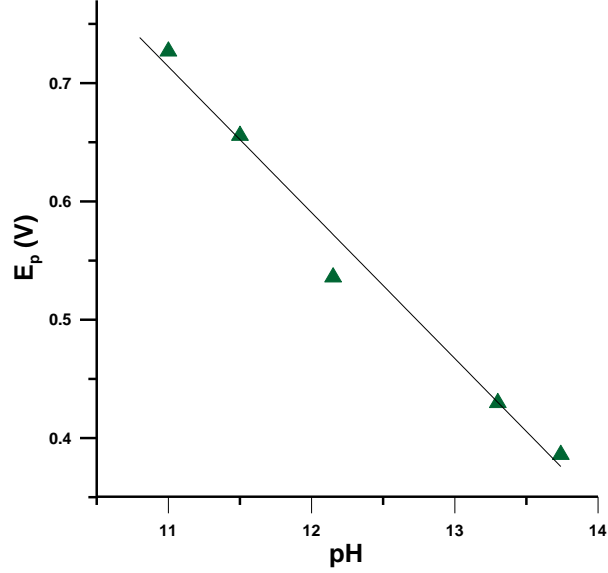


Şekil 4.5: Şekil 4.4 deki voltamogramdan elde edilen a) pik akımlarının, b) pik akım oranlarının pH a bağlılığı.

Şekil 4.5 (a-b) incelendiğinde daha sonraki çalışmalarda NiTSPc için pik akımlarının en yüksek ve oranlarının 1'e en yakın olduğu pH 12,15 değeri en uygun pH olarak belirlenmiştir.

NiTSPc kompleksinin CKE üzerinde pH a bağlı olarak elde edilen voltamogramlarından yararlanılarak bulunan pik potansiyellerinin pH ın bir fonksiyonu olarak çizilen grafiği Şekil 4.6 da verilmiştir. Pik potansiyellerinin pH a

bağlı değişimini gösteren grafik reaksiyonda transfer olan proton sayısının belirlenmesinde kullanılmaktadır.



Şekil 4.6: CKE üzerinde NiTSPc kompleksinin pik potansiyellerinin pH a bağlı olarak değişimi.

Şekil 4.6 da verilen grafikte, TnBAH destek elektrolit ortamında pH 11 - 13,74 elde edilen voltamogramlardan pik potansiyeli ile pH arasında çizilen doğrunun denklemi aşağıda verilmektedir.

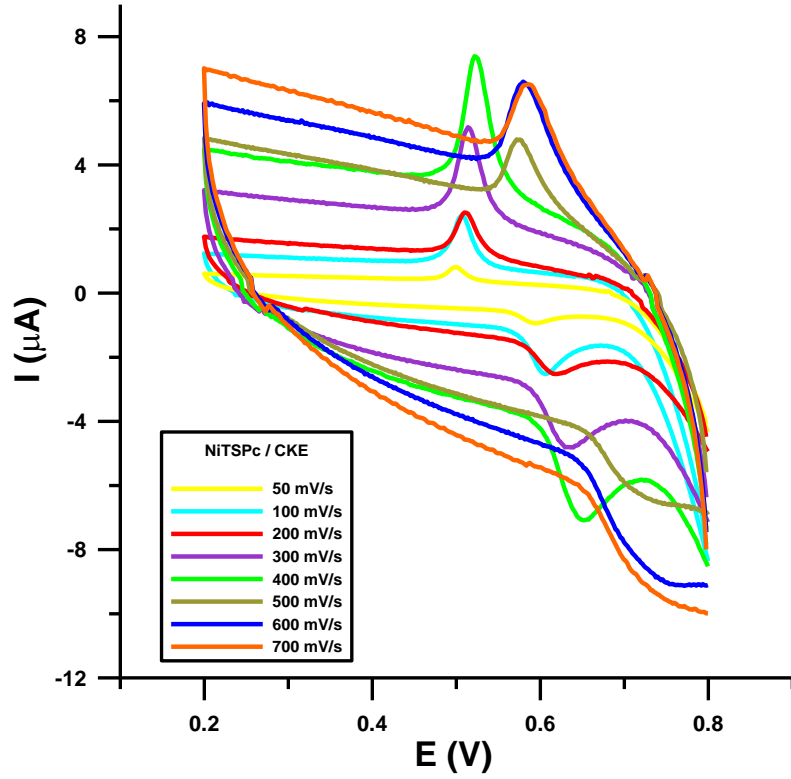
$$E_p(\text{V}) = -0,123 \text{ pH} + 2,089 \quad (\text{R}=0,98)$$

Bu doğru denklemi incelendiğinde, pH 11 - 13,74 arasında eğim değeri -0,123 olarak bulunmuştur. Yukarıda verilen doğru denklemden yararlanılarak 4.1 nolu bağıntı gereğince pH 11 - 13,74 reaksiyonda transfer olan proton sayısı 2,2 olarak hesaplanmıştır (Biçer ve Arat, 2009, Meites, 1965, Ortaboy, 2010). Bu hesaplamanın yapılabilmesi için αn değerinin bilinmesi gereklidir. Daha ileride görülebileceği gibi tarama hızı değişiminin etkisinin incelendiği çalışmalardan CKE üzerinde NiTSPc kompleksinin elektropolimerizasyonu esnasında αn 1,069 olarak hesaplanmıştır.

$$E_p = \frac{-0.05915 p}{\alpha n} \text{ pH} \quad (4.1)$$

4.2.1.3. Tarama Hızı Etkisi

NiTSPc kompleksinin CKE üzerine elektrokimyasal davranışı, 0,1 mM NiTSPc ile pH 12,15 TnBAH destek elektrolit ortamında 0,2 - 0,8 V potansiyel aralığında gerçekleştirilmiştir. 50-700 mV/s tarama hızı ile önce katodik sonra anodik yönde alınan 100 çevrim sonrası elde edilen ÇV voltamogramları Şekil 4.7 de görülmektedir.

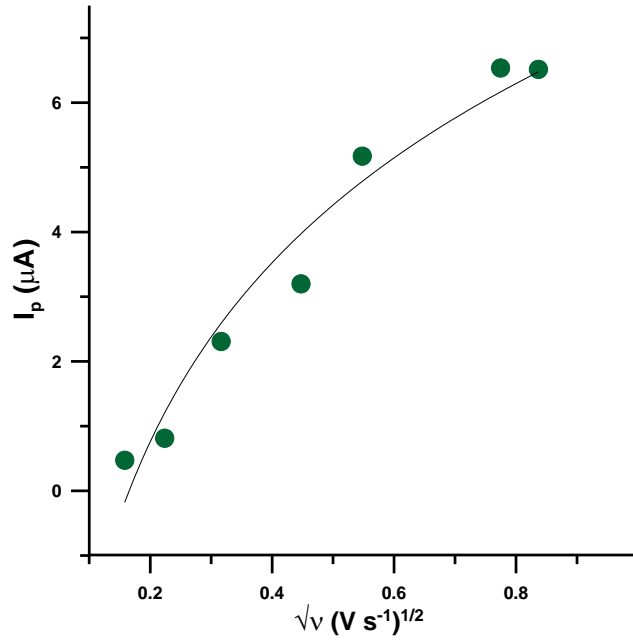


Şekil 4.7: 0,1 mM NiTSPc kompleksinin CKE ile pH 12,15 TnBAH ortamında farklı tarama hızlarında alınan 100 çevrim sonrası voltamogramları.

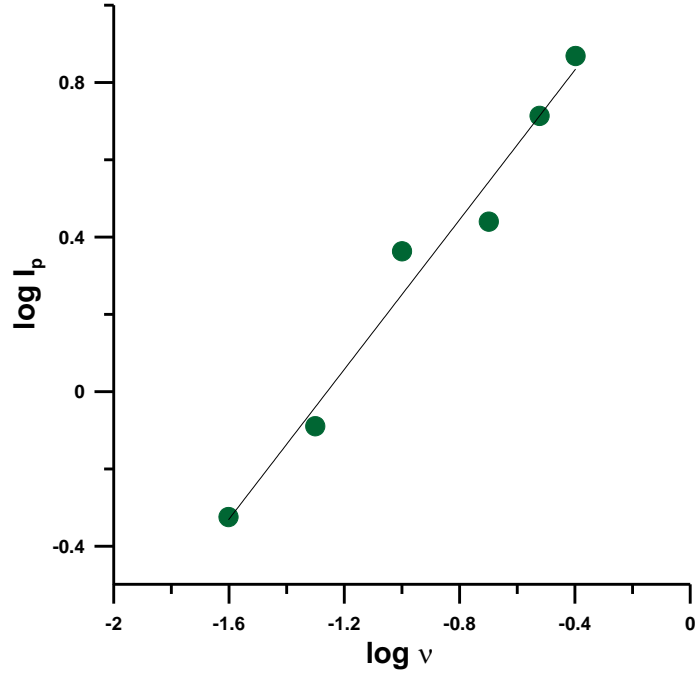
Şekil 4.7 de gösterilen çevrimsel voltamogramlarda, NiTSPc'nin katodik taramada bir indirgenme ve anodik taramada bir yükseltgenme piki belirgin olarak gözlenmektedir. Bu pikler en düşük tarama hızında anodik bölgede 0,593 V ta olup katodik bölgede 0,499 V tadır. Tarama hızının artmasıyla birlikte, pik potansiyellerinin de daha pozitif bölgeye doğru kaydığı belirlenmiştir. Fakat tersinir sistemler için geçerli olan, anodik ve katodik pik akımlarının oranı 1,0 olmadığı, E_p

değeri v den bağımsız olduğu ve $E_p - E_{p/2}$ değeri 59 mV dan yüksek olduğu için elektropolimerizasyonun tersinmez olduğuna karar verilmiştir.

Bu grafikteki voltamogramlardan yararlanılarak her bir tarama hızı için pik potansiyelleri ve pik akımları hesaplanmış, bu değerler yardımıyla Şekil 4.8 deki ve Şekil 4.9 daki grafikler çizilmiştir. Tarama hızının karekökü ile pik akımları ($I_p - v^{1/2}$) arasındaki değişimin logaritmik olması reaksiyon mekanizmasının adsorpsiyon kontrollü olduğunu göstermektedir. Ayrıca tarama hızının logaritması ($\log v$) ile pik akımlarının logaritması ($\log I_p$) arasında çizilen grafiklerin doğru denklemi yardımıyla da elektrod-çözelti arayüzeyinde gerçekleşen reaksiyonun difüzyon ya da adsorpsiyon karakterli olduğu hakkında bilgi edinilebilir. Eğer doğrunun eğimi 0,5 ve 0,5 ten daha küçük ise reaksiyon difüzyon kontrollü, 1 e yakın ise adsorpsiyon kontrollü olarak gerçekleşir (İnam ve diğ., 2007; Laviron ve diğ., 1979).



Şekil 4.8: Şekil 4.7 deki voltamogramlardan elde edilen tarama hızlarının kareköküne karşı pik akımlarının değişimi.



Şekil 4.9: Şekil 4.7 deki voltamogramlardan elde edilen tarama hızının logaritmasına karşı pik akımlarının logaritmasındaki değişim.

Şekil 4.9 grafiğindeki doğru denklemi aşağıda verilmiştir.

$$\log I_p = 0,968 \log v + 1,22 \quad (R = 0,98)$$

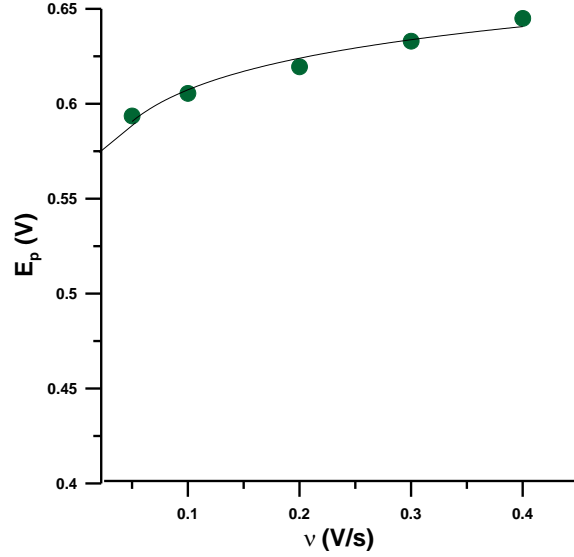
Tarama hızının logaritması ile pik akımının logaritması arasındaki doğru denkleminin eğim değeri 0,968 olarak bulunmuştur. Bu değerlerin adsorpsiyon kontrollü teorik değer olan 1'e yakın olması elektropolimerizasyon olayının Adsorpsiyon karakterli olduğunu kanıtlamaktadır.

Farklı tarama hızlarında elde edilen ÇV voltamogramlarından yararlanılarak aşağıda verilen eşitlik 4.2 ile reaksiyon hız sabitini hesaplamak mümkündür.

$$E_p = E^0 - \left\{ \frac{RT}{[(1-\alpha)nF]} \right\} \ln \left\{ \frac{RTk_0}{[(1-\alpha)nF]} \right\} + \left\{ \frac{RT}{[(1-\alpha)nF]} \right\} \ln v \quad (4.2)$$

Bu denklem 298 K de tersinmez sistemler için önerilmiştir. Denklemden görüldüğü gibi önce formal potansiyel E^0 ın hesaplanması gerekir. Pik potansiyelinin tarama

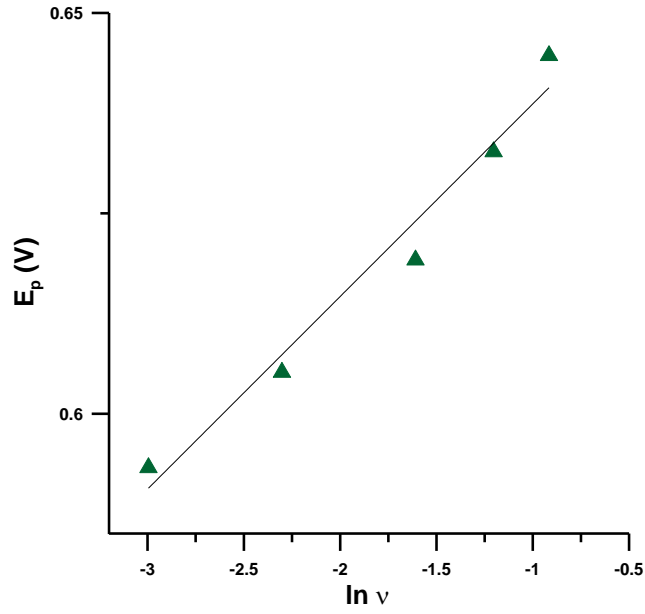
hızına karşı grafiği çizilerek düşey eksene ekstrapolasyon yapılarak E^0 değeri hesaplanabilir (Sanecki ve diğ., 2010; Kalanur ve diğ., 2009).



Şekil 4.10: 0,1 mM NiTSPc kompleksinin farklı tarama hızlarında alınan voltamogramlarından elde edilen pik potansiyellerinin tarama hızına (v) karşı grafiği.

Şekil 4.10 daki grafikden y eksenine ekstrapolasyon ile elde edilen E^0 formal potansiyeli 0,575 V olarak bulunmuştur. Sonrasında E^0 formal potansiyeli ve $E_p - \ln v$ grafiğinden elde edilen doğru denklemi Reaksiyon hız sabitini bulmak için kullanılmıştır. 4.2 nolu denklem gereğince, eğimden yararlanarak $(1-\alpha)n$ değeri bulunmuş ve kesim değerinde bu ifade yerine yazılarak reaksiyon hız sabiti hesaplanmıştır.

Reaksiyon hız sabitinin hesaplanmasında kullanılmak üzere $E_p - \ln v$ grafiği çizilerek Şekil 4.11 de gösterilmiştir.



Şekil 4.11: 0,1 mM NiTSPc kompleksinin farklı tarama hızlarında alınan voltamogramlarından elde edilen pik potansiyellerinin tarama hızının doğal logaritmasına ($\ln v$) karşı değişimi.

Şekil 4.11 deki grafiğin doğru denklemi aşağıdaki gibidir.

$$E_p(\text{V}) = 0,024 \ln v (\text{V/s}) + 0,66 \quad (R = 0,98)$$

Bu eğimden yola çıkarak reaksiyon hız sabiti $1,11 \text{ s}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Burada αn değeri 1,069 olarak hesaplanmış ve α değeri tersinmez sistemler için 0,5 olarak kabul edilebildiğinden (Gan ve diğ., 2012) n değeri 2,14 olarak bulunmuştur .

Elde edilen tüm verilerden yararlanmak suretiyle bulunan hız sabiti (k), formal potansiyel (E^0), reaksiyon transfer katsayısı α ve transfer olan elektron (n) ve proton (p) sayısı değerleri hesaplanmış, Tablo 4.1 de gösterilmiştir.

Tablo 4.1: NiTSPc nin CKE üzerinde elektropolimerizasyonu deneylerinden elde edilen n , p , α , E^0 ve k değerleri.

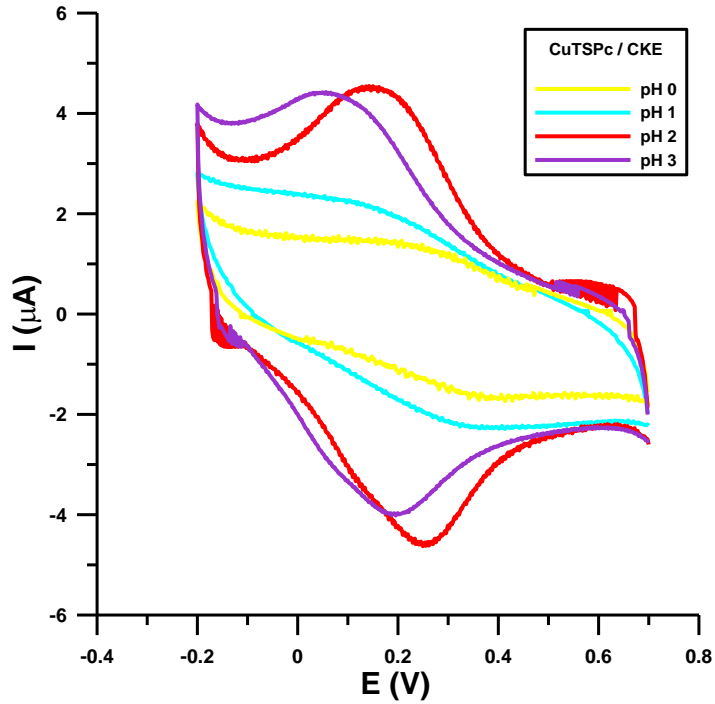
	E^0 (V)	k (s^{-1})	αn	α	n	p
NiTSPc/CKE	0,575	1,11	1,069	0,5	2,14	2,2

4.2.2. CuTsPc Kompleksinin Camı Karbon Elektrod Üzerinde Elektrokimyasal Davranışı

NiTSPc nin CKE üzerinde elektrokimyasal davranışının incelenmesinde optimum koşul olarak belirlenen 100 çevrim, karşılaştırma yapabilmek amacıyla CuTSPc nin elektrokimyasal davranışının incelenmesinde de kullanılmıştır.

4.2.2.1. pH Etkisi

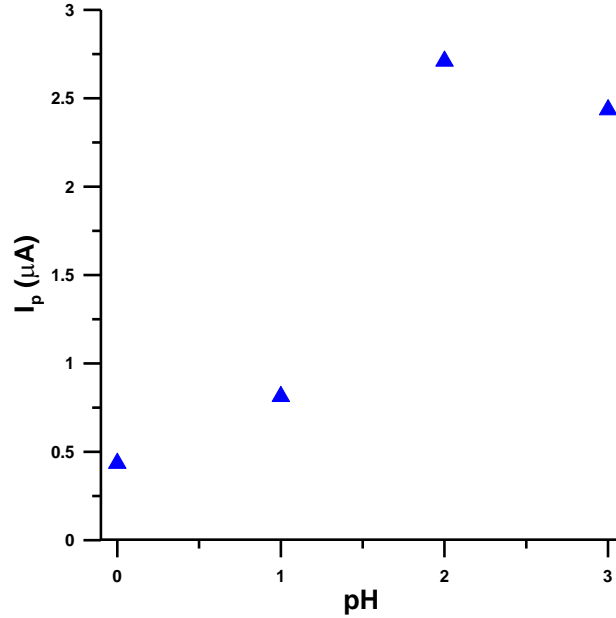
CuTSPc kompleksinin CKE üzerinde elektrokimyasal davranışı, 0,1 mM CuTSPc ile pH 0 ile 3 (pH 0-1 H₂SO₄ tamponu, pH 2-3 fosfat tamponu) arasında ÇV yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. pH 4 ve sonrası için CuTSPc ye ait herhangi bir pik görülememiştir. Taramalar -0,2 ile +0,7 V potansiyel aralığında önce katodik sonra anodik yönde yapılmıştır. Şekil 4.12 de değişik pH larda yapılmış olan taramalarda 100 çevrim sonrası elde edilen voltamogramlar görülmektedir.



Şekil 4.12: pH 0 - 3 arasındaki tampon çözeltileri içinde hazırlanan 0,1 mM CuTSPc kompleksine ait 100 çevrim sonrası ÇV voltamogramları (Tarama hızı 100 mVs⁻¹).

CuTSPc kompleksinin CKE üzerinde elektrokimyasal davranışını incelemek için yapılan pH taraması sonucunda, pik potansiyellerinin pH a bağlı olduğu bulunmuştur. pH in artması ile anodik ve katodik piklerin daha büyük negatif potansiyellere kaydığı görülmüştür. Anodik pikler 0,463 V dan 0,168 V a ve katodik pikler 0,181 V dan 0,03 V a doğru kaymıştır.

Şekil 4.12 deki voltamogramlar incelendiğinde, en yüksek pik akımı pH 2 deki modifikasyon pikinde olduğu görülmüştür. İlk olarak katodik yönde yapılan taramalarda, katodik pik 0,142 V, anodik pik ise 0,249 V potansiyelde gözlenmiştir.



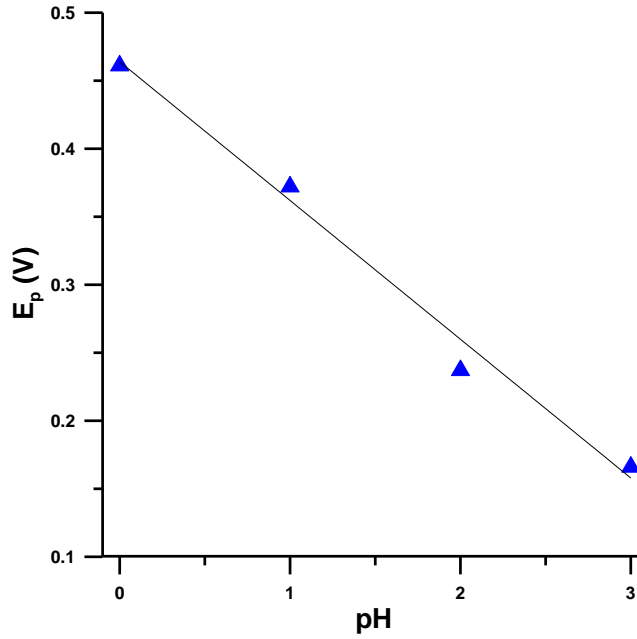
Şekil 4.13: pH 0-3 arasındaki tampon çözeltileri içerisinde modifiye edilmiş 0,1 mM CuTSPc kompleksine ait 100 çevrim sonrası elde edilen pikler (Tarama hızı 100 mVs^{-1}).

CuTSPc kompleksinin pH a bağlı olarak elde edilen voltamogramlarından yararlanılarak bulunan pik akımlarının pH in bir fonksiyonu olarak çizilen grafiği Şekil 4.13 te verilmiştir. Pik akımlarına ait grafik incelendiğinde yine en yüksek pik akımının pH 2 de olduğu görülmektedir. Bu nedenle CuTSPc kompleksinin CKE üzerinde elektrokimyasal davranışının incelenmesi için en uygun pH in pH 2 fosfat tamponu olduğuna karar verilmiştir.

CuTSPc kompleksinin pH a bağı olarak elde edilen voltamogramlarından yararlanılarak bulunan pik potansiyellerinin pH ın bir fonksiyonu olarak çizilen grafik reaksiyonda transfer olan proton sayısının belirlenmesi için Şekil 4.14 te verilmiştir.

Şekil 4.14 de verilen grafikte, pH 0-3 arasında çizilen doğrunun denklemi aşağıdaki gibidir.

$$E_p(V) = -0,102 \text{ pH} + 0,464 \quad (R = 0,99)$$

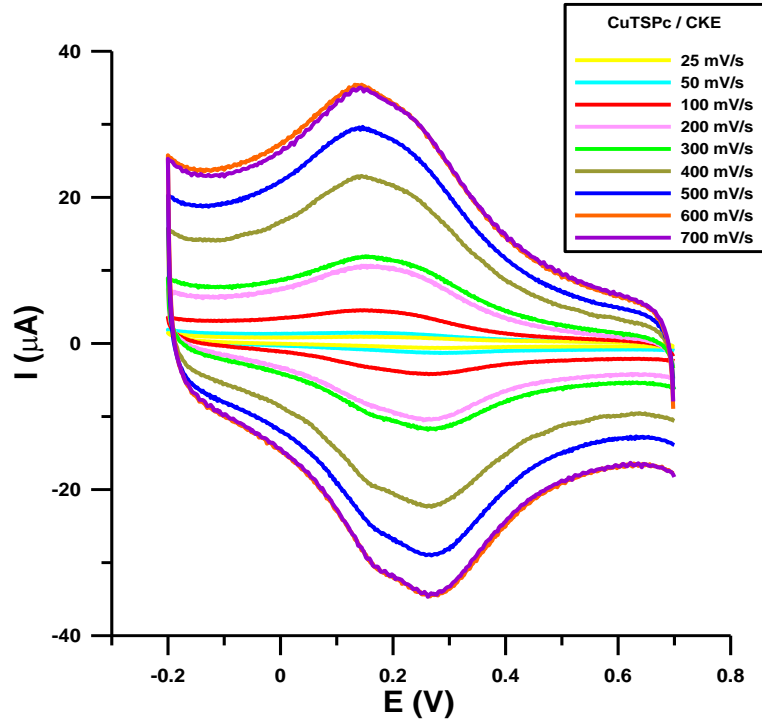


Şekil 4.14: CKE üzerinde CuTSPc kompleksinin pik potansiyellerinin pH a bağı olarak değişimi.

Bu doğru denklemi incelendiğinde, pH 0 - 3 arasında eğim değeri -0,102 olarak bulunmuştur. Yukarıda verilen doğru denklemden yararlanılarak 4.1 nolu bağıntı (E_p -pH bağıntısı) gereğince pH 0 - 3 arasında reaksiyonda transfer olan proton sayısı 1,75 olarak hesaplanmıştır. (Biçer ve Arat, 2009, Meites, 1965). Bu hesaplamının yapılabilmesi için n değerinin bilinmesi gereklidir. Daha ileride görülebileceği gibi tarama hızı değişiminin etkisinin incelendiği çalışmalardan CKE üzerinde CuTSPc kompleksinin modifikasyonu esnasında n 1,031 olarak hesaplanmıştır.

4.2.2.2. Tarama Hızı Etkisi

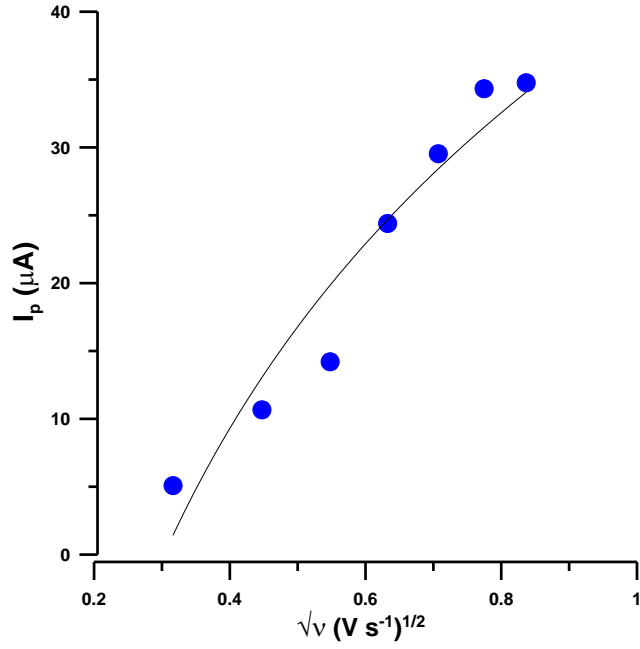
CuTSPc kompleksinin CKE üzerine elektrokimyasal davranışı, 0,1 mM CuTSPc ile pH 2 Fosfat tamponu ortamında -0,2 ile 0,7 V potansiyel aralığında gerçekleştirilmiştir. 25-700 mV/s tarama hızı ile önce katodik sonra anodik yönde alınan 100 çevrim sonrası elde edilen ÇV voltamogramları Şekil 4.15 de görülmektedir.



Şekil 4.15: 0,1 mM CuTSPc kompleksinin pH 2 fosfat tamponu ortamında farklı tarama hızlarında alınan 100 çevrim sonrası ÇV voltamogramları.

Şekil 4.15 de gösterilen çevrimsel voltamogramlarda, CuTSPc nin katodik taramada bir indirgenme ve anodik taramada bir yükseltgenme piki belirgin olarak gözlenmektedir. Bu pikler en düşük tarama hızında anodik bölgede 0,282 V ta olup katodik bölgede 0,162 V tadır. Tarama hızının artmasıyla birlikte, pik potansiyellerinin de daha pozitif bölgeye doğru kaydığı belirlenmiştir. Fakat tersinir sistemler için geçerli olan, anodik ve katodik pik akımlarının oranı 1,0 olmadığı, E_p değeri v den bağımsız olduğu ve $E_p - E_{p/2}$ değeri 59 mV dan yüksek olduğu için modifikasyonun tersinmez olduğuna karar verilmiştir.

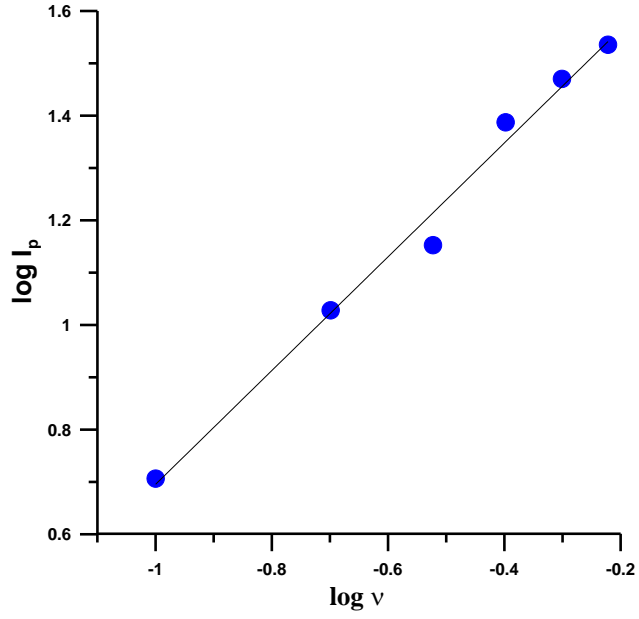
Bu grafikteki voltamogramlardan yararlanılarak her bir tarama hızı için pik potansiyelleri ve pik akımları hesaplanmış, bu değerler yardımıyla Şekil 4.16 deki ve Şekil 4.17 deki grafikler çizilmiştir. Tarama hızının karekökü ile pik akımları ($I_p-v^{1/2}$) arasındaki değişimin logaritmik olması reaksiyon mekanizmasının adsorpsiyon kontrollü olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.16: Şekil 4.15 deki voltamogramlardan elde edilen tarama hızlarının kareköküne karşı pik akımlarının değişimi.

Şekil 4.17 grafiğindeki doğru denklemi aşağıdaki gibidir.

$$\log I_p = 1,0087 \log v + 1,7829 \quad (R= 0,99)$$

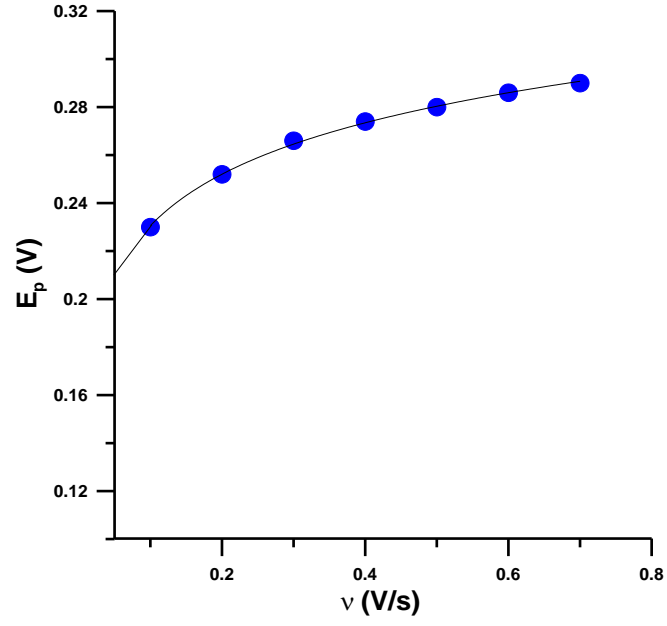


Şekil 4.17: Şekil 4.15 deki voltamogramlardan elde edilen tarama hızının logaritmasına karşı pik akımlarının logaritmasındaki değişim.

Tarama hızının logaritması ile pik akımının logaritması arasındaki doğru denkleminin eğim değeri 1,0087 olarak bulunmuştur. Bu değerlerin adsorpsiyon kontrollü teorik değer olan 1,0 olması modifikasyon olayının Adsorpsiyon karakterli olduğunu kanıtlamaktadır.

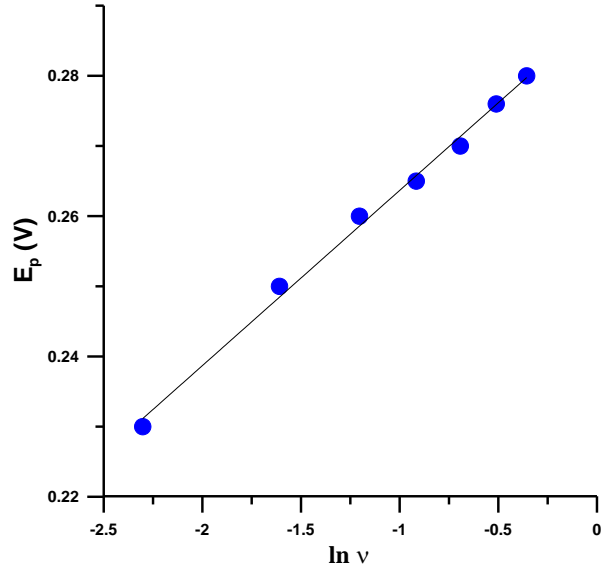
Farklı tarama hızlarında elde edilen ÇV voltamogramlarından yararlanılarak 4.2 nolu bağıntı ile reaksiyon hız sabitini hesaplamak mümkündür.

Şekil 4.18 deki grafikden y eksenine ekstrapolasyon ile elde edilen E^0 formal potansiyeli 0,21 V olarak bulunmuştur. Sonrasında E^0 formal potansiyeli ve $E_p - \ln v$ grafiğinden elde edilen doğru denklemi Reaksiyon hız sabitini bulmak için kullanılmıştır. 4.2 nolu denklem gereğince, eğimden yararlanarak $(1-\alpha)n$ değeri bulunmuş ve kesim değerinde bu ifade yerine yazılarak reaksiyon hız sabiti hesaplanmıştır.



Şekil 4.18: 0,1 mM CuTSPc kompleksinin farklı tarama hızlarında alınan voltamogramlarından elde edilen pik potansiyellerinin tarama hızına (v) karşı grafiği.

Reaksiyon hız sabitinin hesaplanmasında kullanılmak üzere E_p - $\ln v$ grafiği çizilerek Şekil 4.19 da gösterilmiştir.



Şekil 4.19: 0,1 mM CuTSPc kompleksinin farklı tarama hızlarında alınan voltamogramlarından elde edilen pik potansiyellerinin tarama hızının doğal logaritmasına ($\ln v$) karşı değişimi.

Şekil 4.19 daki grafiğin doğru denklemi aşağıdaki gibidir.

$$E_p(V) = 0,0249 \ln v (V/s) + 0,288 \quad (R= 0,997)$$

Bu eğimden yola çıkarak reaksiyon hız sabiti $1,71 \text{ s}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Burada αn değeri 1,031 olarak hesaplanmış ve α değeri tersinmez sistemler için 0,5 olarak kabul edilebildiğinden (Gan ve diğ., 2012) n değeri 2,06 olarak bulunmuştur.

Elde edilen tüm verilerden yararlanmak suretiyle bulunan hız sabiti (k), formal potansiyel (E^0), reaksiyon transfer katsayısı α ve transfer olan elektron (n) ve proton (p) sayısı değerleri hesaplanmış, Tablo 4.2 de gösterilmiştir.

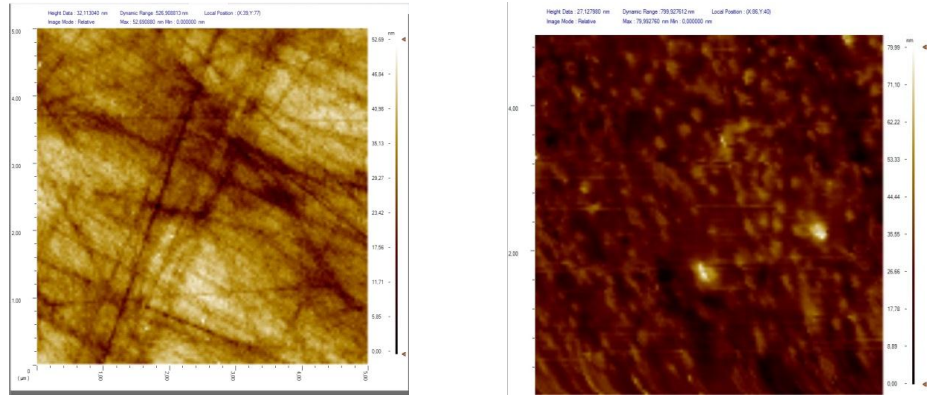
Tablo 4.2: CuTSPc nin CKE üzerinde modifikasyonu deneylerinden elde edilen n , p , α , E^0 ve k değerleri.

	E^0 (V)	k (s^{-1})	αn	α	n	p
CuTSPc/CKE	0,21	1,71	1,031	0,5	2,06	1,75

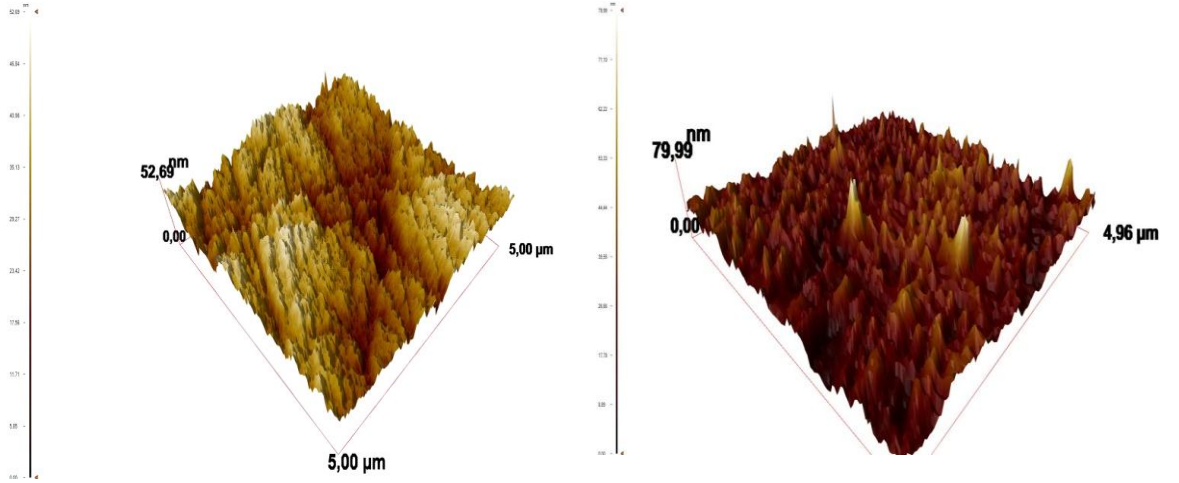
4.3. MODİFİYE EDİLMİŞ YÜZEYLERİN KARAKTERİZASYONU İLE ELDE EDİLEN BULGULAR

NiTSPc ve CuTSPc ile optimum koşullarda modifiye edilmiş CKE yüzeylerinin karakterizasyonu AKM kullanılarak yapılmıştır.

4.3.1. NiTsPc ile Modifiye Edilmiş Camı Karbon Elektrodun AKM Karakterizasyonu



Şekil 4.20: CKE (a) ve NiTSPc/CKE (b) yüzeylerine ait iki boyutlu AKM görüntüleri.



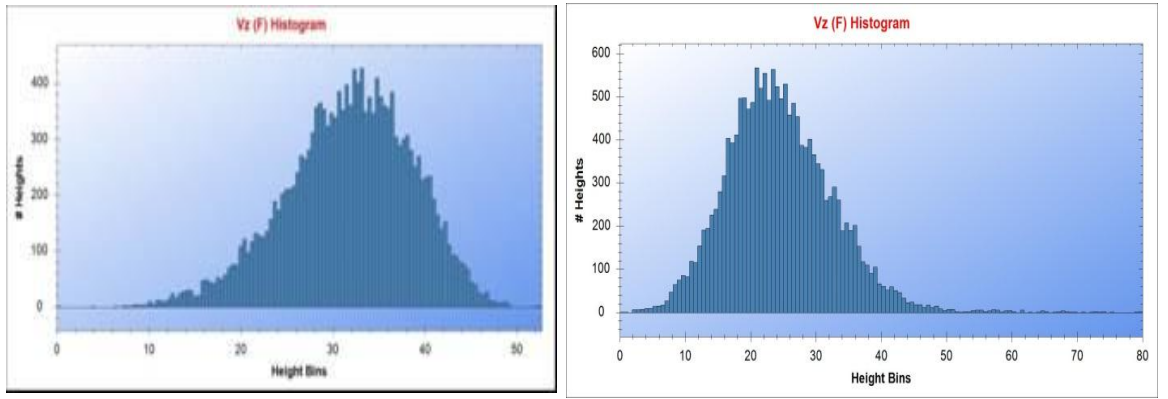
Şekil 4.21: CKE (a) ve NiTSPc/CKE (b) yüzeylerine ait üç boyutlu AKM görüntüleri.

Şekil 4.20 (a-b) ve Şekil 4.21 (a-b) lerde CKE ve NiTSPc/CKE yüzeylerine ait 2 boyutlu ve 3 boyutlu AKM yükselti görüntüleri verilmiştir. Tablo 4.3 de ise, yüzeylere ait ortalama ve RMS (root mean square) pürüzlülük değerleri, yüzey asimetrisi ve yüzeyin düzlemsel yada pürüzlü olmasıyla ilgili değerler verilmiştir. Bu istatistiksel parametreler “NMI Viewer 2.0.11. Image Analyser Software” yazılımı kullanılarak elde edilmiştir. Şekil 4.20 (a) ve Şekil 4.21 (a) da, CKE un temizlenmesi esnasında oluşan belirgin çizgiler mevcuttur. Tablo 4.3 e bakıldığında ise, CKE yüzeyinin ortalama pürüzlülük değeri 4,69 nm olarak hesaplanmıştır. CKE yüzeyi NiTSPc ile modifiye edildikten sonra pürüzlülük değerinin 6,32 nm ye yükseldiği ve ada görünümlü kaplanmanın olduğu görülmüştür (Geraldo ve diğ., 2008, Ureta-Zan~artu ve diğ., 2005).

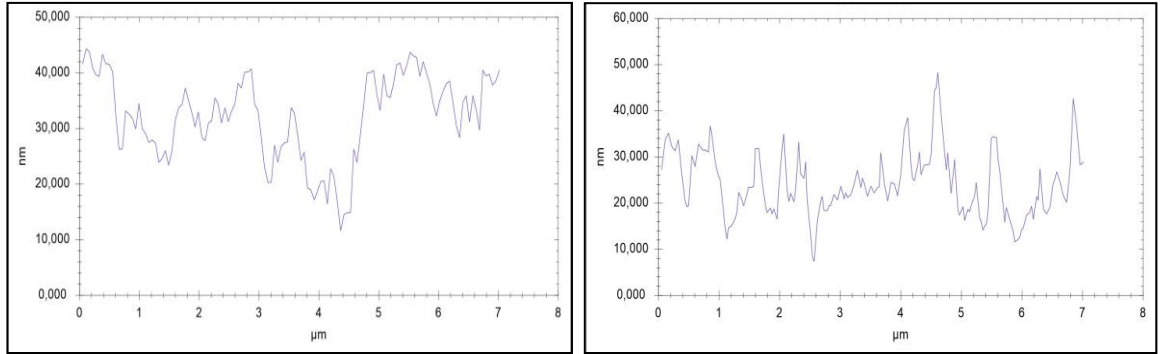
Tablo 4.3: CKE ve NiTSPc/CKE a ait AKM den elde edilen özellikler.

	Ortalama Pürüzlülük (S_a) nm	RMS Pürüzlülük (S_q) nm	Asimetri (S_{sk})	Basıklık (S_{ku})
CKE	4,69	6,01	-0,23	3,99
NiTSPc-CKE	6,32	8,13	0,70	5,00

AKM çalışmalarında, asimetri (kurtosis) değeri yüzeyde pik oluşumları hakkında bilgi verirken, basıklık (skewness) ise yüzeydeki yapının tümsek veya çukur oluşuyla ilgili bilgi vermektedir. Diğer yandan asimetri değerinin pozitif olması pik yapısının daha çok tümseklerden oluştuğunu göstermektedir. Kurtosis değerinin 3'den büyük olması ise yüzeyin pürüzlü olduğunu gösterir. Bu bilgiler ışığında Tablo 4.3 incelendiğinde, CKE yüzeyinde çukur yapıların yoğun olduğu ve yüzeyin NiTSPc/CKE a göre daha düz olduğu bulunmuştur.



Şekil 4.22: CKE (a) ve NiTSPc/CKE (b) yüzeylerine ait AKM yükseklik dağılım histogramları (height distribution histograms).

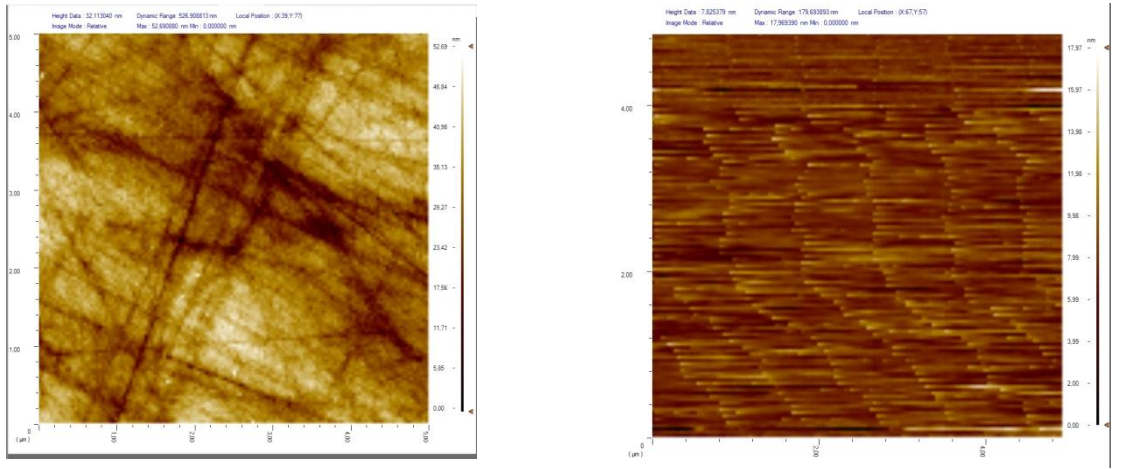


Şekil 4.23: CKE (a) ve NiTSPc/CKE (b) yüzeylerine ait AKM kesit taramaları (cross section).

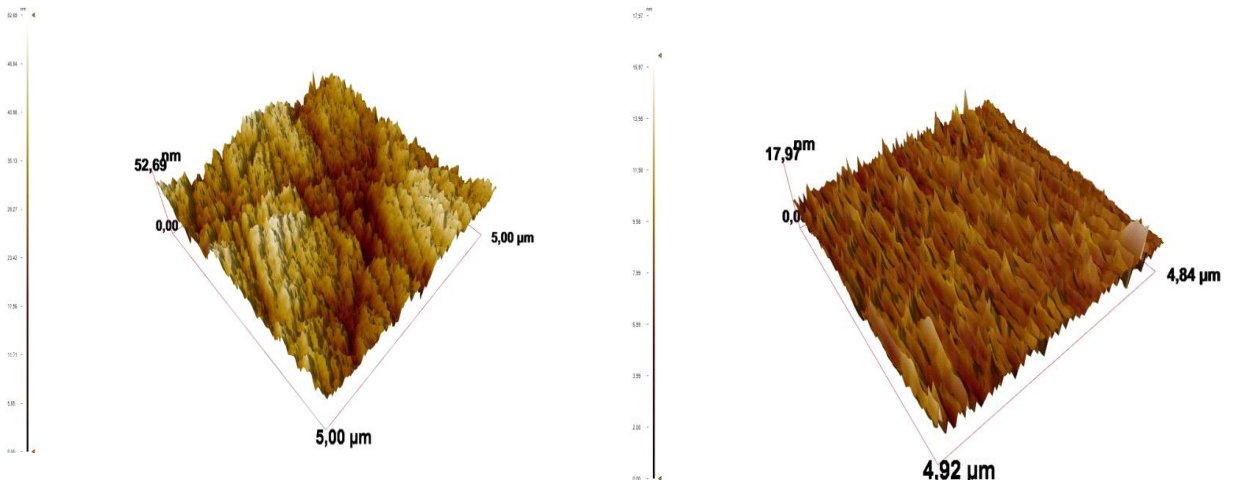
Histogram grafikleri incelendiğinde (Şekil 4.22 a-b), CKE ortalama 30-35 nm boyutundaki taneciklere sahipken, NiTSPc ile modifiye edildikten sonra tanecik

boyutunun küçüldüğü ve 20-30 nm arasında yoğunlaştığı bulunmuştur. Kesit tarama grafiklerinden ise çukurlar ve tümsekler arasındaki uzaklığın kaplama işlemi yapıldıktan sonra azaldığı görülmüştür (Şekil 4.23 a-b).

4.3.2. CuTsPc ile Modifiye Edilmiş Camı Karbon Elektrodun AKM Karakterizasyonu



Şekil 4.24: CKE (a) ve CuTSPc/CKE (b) yüzeylerine ait iki boyutlu AKM görüntüleri.

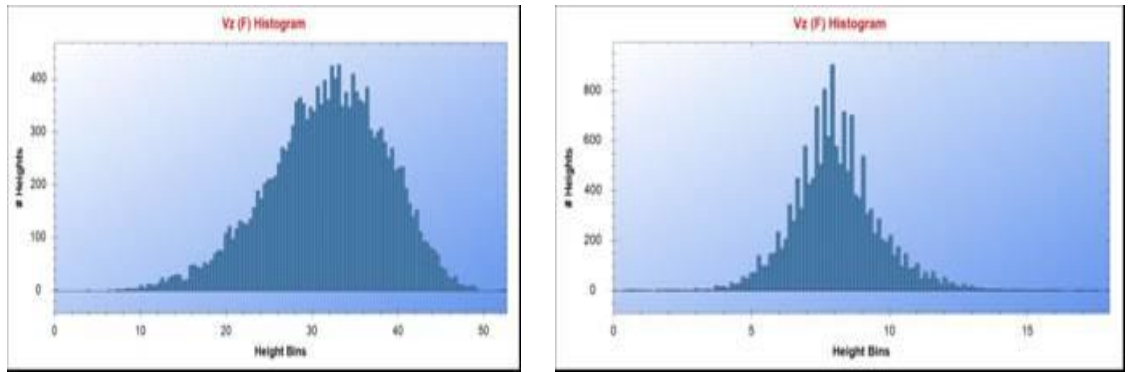


Şekil 4.25: CKE (a) ve CuTSPc/CKE (b) yüzeylerine ait üç boyutlu AKM görüntüleri.

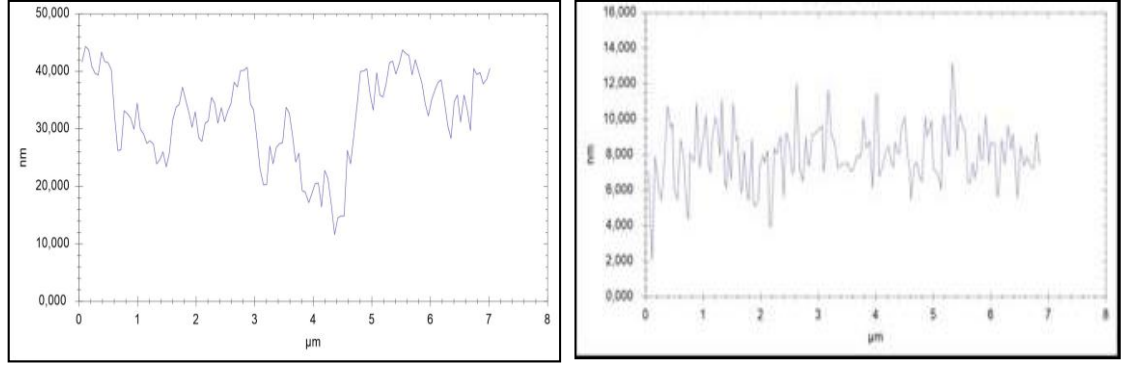
Şekil 4.24 (a-b) ve Şekil 4.25 (a-b) de CKE ve CuTSPc/CKE yüzeylerine ait 2 boyutlu ve 3 boyutlu AKM yükselti görüntüleri verilmiştir. Tablo 4.4 de ise, yüzeylere ait ortalama ve RMS pürüzlülük değerleri, yüzey asimetrisi ve yüzeyin dik veya basık olmasıyla ilgili değerler verilmiştir. Tablo 4.4 e bakıldığında, CKE yüzeyinin ortalama pürüzlülük değeri 4,69 nm olarak hesaplanmıştır. CKE yüzeyi CuTSPc ile modifiye edildikten sonra pürüzlülük değerinin 1,88 nm ye düştüğü ve iğnemi görünümlü katmanların oluştuğu görülmüştür. Pürüzlülük değerinin düşmesi, CuTSPc kompleksinin CKE üzerindeki boşlukları doldurarak daha düz bir yüzey oluşturduğunu göstermektedir. Herbir çevrimde x-y doğrultusunda büyüyen yeni bir katman oluşmuştur. Asimetri ve basıklık değerleri karşılaştırıldığında ise her iki elektrod için de çukur yapıların tümsek yapılara oranla daha yoğun olduğu, CuTSPc/ CKE un CKE a göre daha çok tümsekli bir yapıya sahip olduğu bulunmuştur (Tablo 4.4). Ayrıca modifiye elektrodta pürüzlülüğü oluşturan piklerin sayısının da arttığı görülmektedir.

Tablo 4.4: CKE ve CuTSPc/CKE a ait AKM den elde edilen özellikler.

	Ortalama Pürüzlülük (S_a) nm	RMS Pürüzlülük (S_q) nm	Asimetri (S_{Sk})	Basıklık (S_{Ku})
CKE	4,69	6,01	-0,23	3,99
CuTSPc-CKE	1,88	2,74	-0,46	9,24



Şekil 4.26: CKE (a) ve CuTSPc/CKE (b) yüzeylerine ait AKM yükseklik dağılım histogramları (height distribution histograms).



Şekil 4.27: CKE (a) ve CuTSPc/CKE (b) yüzeylerine ait AKM kesit taramaları (cross section).

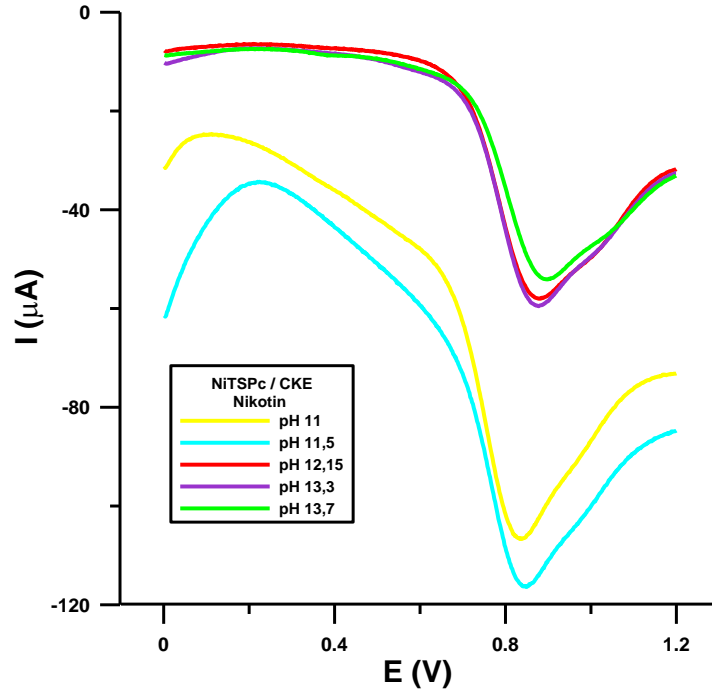
Histogram grafikleri incelendiğinde (Şekil 4.26 a-b), CKE ortalama 30-35 nm boyutundaki tanecik dağılımına sahipken, CuTSPc ile modifiye edildikten sonra tanecik boyutunun küçüldüğü ve 5-10 nm arasında yoğunlaştığı bulunmuştur. Kesit tarama grafiklerinden ise çukurlar ve tümsekler arasındaki uzaklığın kaplama işlemi yapıldıktan sonra azaldığı görülmüştür (Şekil 4.27 a-b).

4.4. NİKOTİN İLE ELDE EDİLEN BULGULAR

4.4.1. NiTsPc modifiye Camı Karbon Elektrod ile Nikotin Tayini

Uygun şartlarda NiTsPc nin camı karbon elektrod üzerinde modifikasyonu gerçekleştirildikten sonra, NiTsPc/CKE kullanılarak nikotin tayini yapılmış, LOD ve LOQ değerleri hesaplanmış ve NiTsPc/CKE ile nikotin tayin mekanizması aydınlatılmıştır.

Çeşitli pH larda modifiye edilmiş elektrodlar kullanılarak nikotin duyarlılığına bakılmış ve pH 12,15 TnBAH destek elektrolit ortamında modifiye edilmiş elektrodun optimum koşullarda nikotine karşı en duyarlı olduğu belirlenmiştir. Böylelikle modifikasyon için belirlenen en uygun pH ın, nikotin'e duyarlılıkta da en uygun pH olduğu görülmüştür.

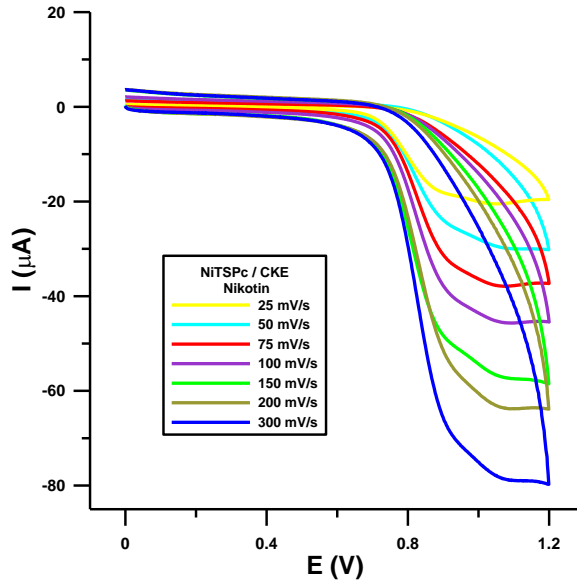


Şekil 4.28: pH 11-13,74 arasındaki TNBAH ortamında modifiye edilmiş elektrotlar ile nikotin tayini için KDV voltamogramları (pH 7,5 fosfat tamponu).

4.4.1.1. Tarama Hızı Etkisi

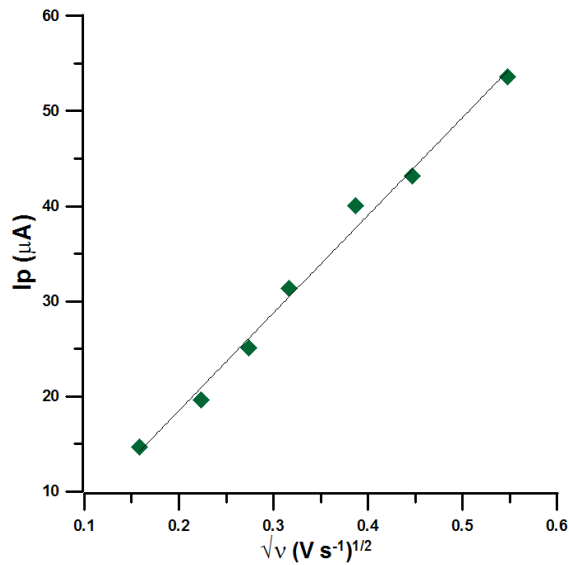
Değerlendirmeler sonucunda NiTSPc/CKE ile nikotin tayini için uygun tarama aralığı 0 - 1,2 V potansiyel aralığı seçilmiş ve tüm deneyler bu aralıkta gerçekleştirilmiştir. 25-300 mV/s tarama hızı ile pH 7,5 fosfat tamponu ortamında 1,0 mM nikotin için anodik yönde alınan ÇV voltamogramları Şekil 4.29 de görülmektedir. Tarama hızı arttıkça 300 mV/s sonrasındaki tarama hızlarında nikotine ait pikler bozunmaya uğramıştır.

Şekil 4.29 da gösterilen çevrimsel voltamogramlarda, nikotin'in anodik taramada 0,893 V da yükseltgenme piki gözlenirken katodik taramada herhangi bir indirgenme pikinin gözlenmemesi NiTSPc/CKE üzerinde nikotin'in elektrod mekanizmasının tersinmez olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.29: 1,0 mM Nikotin molekülünün pH 7,5 fosfat tamponunda NITSPc/CKE kullanılarak farklı tarama hızlarında alınan ÇV voltamogramları.

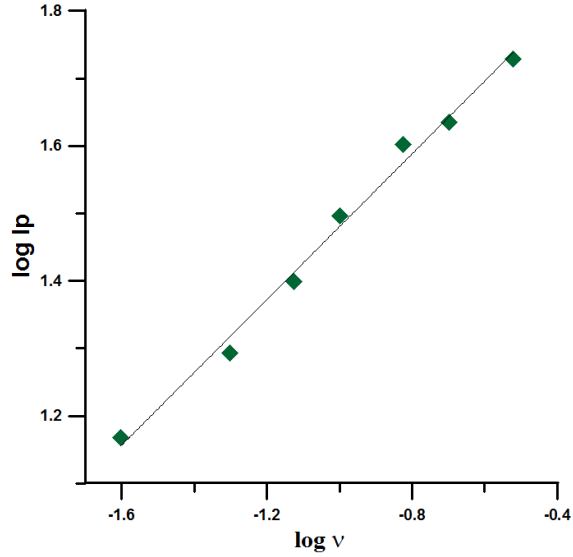
Bu grafikteki voltamogramlardan yararlanılarak her bir tarama hızı için pik potansiyelleri ve pik akımları hesaplanmış, bu değerler yardımıyla Şekil 4.30 ve Şekil 4.31 deki grafikler çizilmiştir. Tarama hızının karekökü ile pik akımları ($I_p - v^{1/2}$) arasındaki değişimin lineer olması reaksiyon mekanizmasının difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir (Ye ve diğ., 2013, Gan ve diğ., 2012).



Şekil 4.30: Şekil 4.29 daki voltamogramlardan elde edilen tarama hızlarının kareköküne karşı pik akımlarının değişimi.

Şekil 4.30 grafiğindeki doğru denklemi aşağıda gösterilmiştir.

$$I_p = 102,67 v^{1/2} - 2,021 \quad (R = 0,995)$$



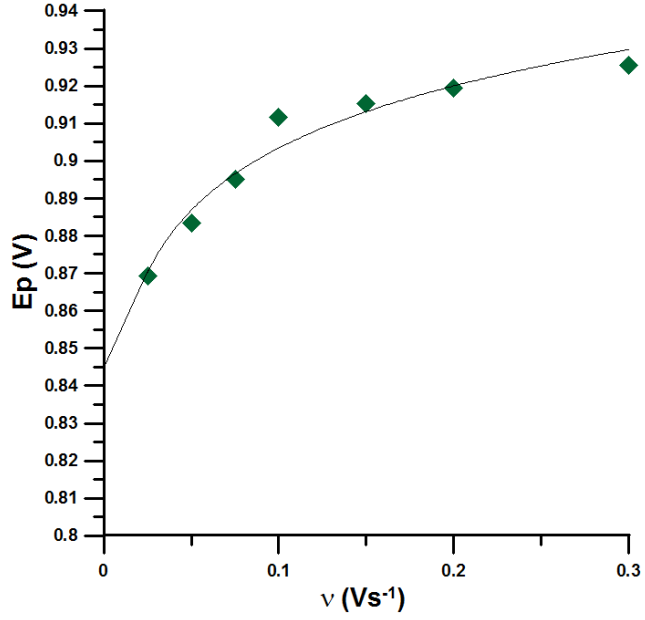
Şekil 4.31: Şekil 4.29 daki voltamogramlardan elde edilen tarama hızının logaritmasına karşı pik akımlarının logaritmasındaki değişim.

Şekil 4.31 grafiğindeki doğru denklemi aşağıda gösterilmiştir.

$$\log I_p = 0,539 \log v + 2,0199 \quad (R = 0,995)$$

Tarama hızının logaritması ile pik akımının logaritması arasındaki doğru denkleminin eğim değeri 0,539 olarak bulunmuştur. Bu değerlerin difüzyon kontrollü teorik değer olan 0,5 olması NiTSPc/CKE ile nikotin tayininin Difüzyon karakterli olduğunu kanıtlamaktadır.

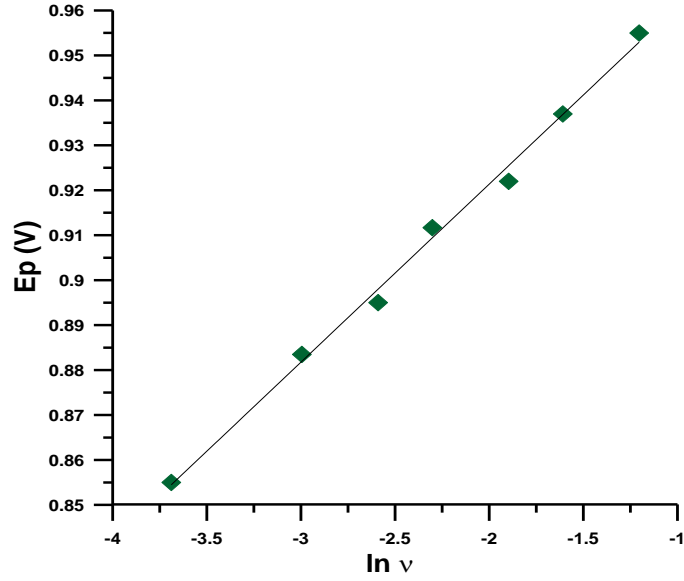
Farklı tarama hızlarında elde edilen ÇV voltamogramlarından yararlanılarak 4.2 nolu bağıntı ile reaksiyon hız sabitini hesaplamak mümkündür.



Şekil 4.32: NiTSPc/CKE ile nikotinin farklı tarama hızlarında alınan voltamogramlarından elde edilen pik potansiyellerinin tarama hızına (v) karşı grafiği.

Şekil 4.32 deki grafikten y eksenine ekstrapolasyon ile elde edilen E^0 formal potansiyeli 0,845 V olarak bulunmuştur. Sonrasında E^0 formal potansiyeli ve E_p -ln v grafiğinden elde edilen doğru denklemi Reaksiyon hız sabitini bulmak için kullanılmıştır. 4.2 nolu denklem gereğince, eğimden yararlanarak $(1-\alpha)n$ değeri bulunmuş ve kesim değerinde bu ifade yerine yazılarak reaksiyon hız sabiti hesaplanmıştır.

Reaksiyon hız sabitinin hesaplanmasında kullanılmak üzere E_p -ln v grafiği çizilerek Şekil 4.33 de gösterilmiştir.



Şekil 4.33: NiTSPc/CKE ile nikotinin farklı tarama hızlarında alınan voltamogramlarından elde edilen pik potansiyellerinin tarama hızının doğal logaritmasına ($\ln v$) karşı değişimi.

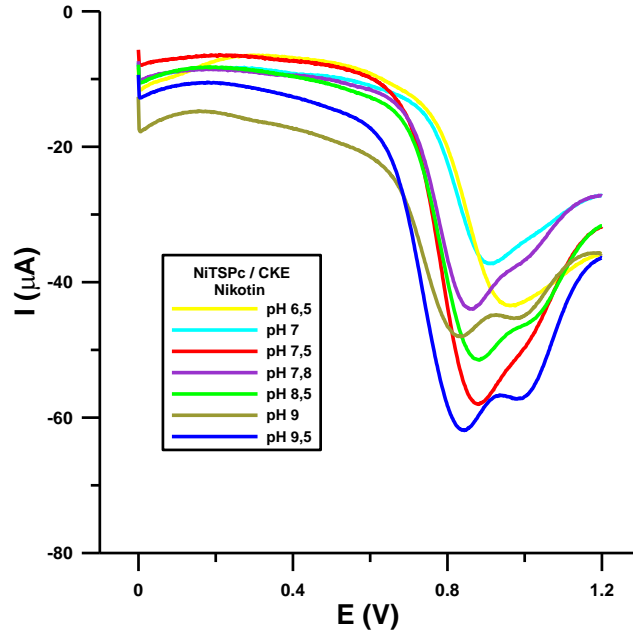
Şekil 4.33 deki grafiğin doğru denklemi aşağıdaki gibidir.

$$E_p(\text{V}) = 0,0396 \ln v (\text{V/s}) + 1,00 \quad (R=0,997)$$

Bu eğimden yola çıkarak reaksiyon hız sabiti 0,380 olarak belirlenmiştir. Burada αn değeri 0,64 olarak hesaplanmış ve α değeri tersinmez sistemler için 0,5 olarak kabul edilebildiğinden (Gan ve diğ., 2012) n değeri 1,28 olarak bulunmuştur.

4.4.1.2. pH Etkisi

NiTSPc/CKE kullanılarak 1,0 mM nikotinin pH 6,5 - 9,5 arasında, farklı fosfat ve borat tamponlarındaki elektrokimyasal davranışları KDV yöntemiyle incelenmiştir. Taramalar 0 – 1,2 V potansiyel aralığında anodik yönde yapılmıştır. Şekil 4.34 de değişik pH larda nikotin'e ait voltamogramlar görülmektedir.

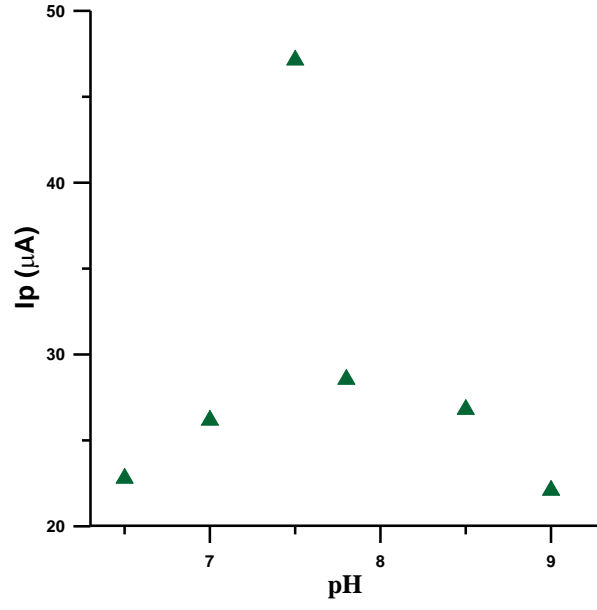


Şekil 4.34: pH 6,5-9,5 arasındaki tampon çözeltiler içinde hazırlanan 1,0 mM nikotin çözeltisine ait KDV voltamogramları (Frekans 100 Hz, Puls genliği 50 mV, Basamaklı adım potansiyeli 2 mV).

Şekil 4.34 den görülebileceği gibi NiTSPc/CKE ile nikotin tayini için yapılan pH taraması sonucunda, pH 6,5 - 7,5 aralığında nikotine ait tek bir yükseltgenme piki gözlenirken, pH 7,8 - 9,5 aralığında bu pikin 2 ye ayrıldığı görülmüştür. Bazik pH larda pikin 2 ye ayrılması, nötral nikotinin elektron alış-verişi esnasında oluşan radikalik ara ürünleri ifade etmektedir (Lin ve diğ., 2008, Levent ve diğ., 2009). Nikotin için yapılan pH çalışması sonucunda, yükseltgenme pikinin pH a bağlı olduğu bulunmuştur. Nikotinin pH ı arttıkça yükseltgenme pikinin 0,951 V tan 0,848 V a doğru değiştiği gözlenmiştir.

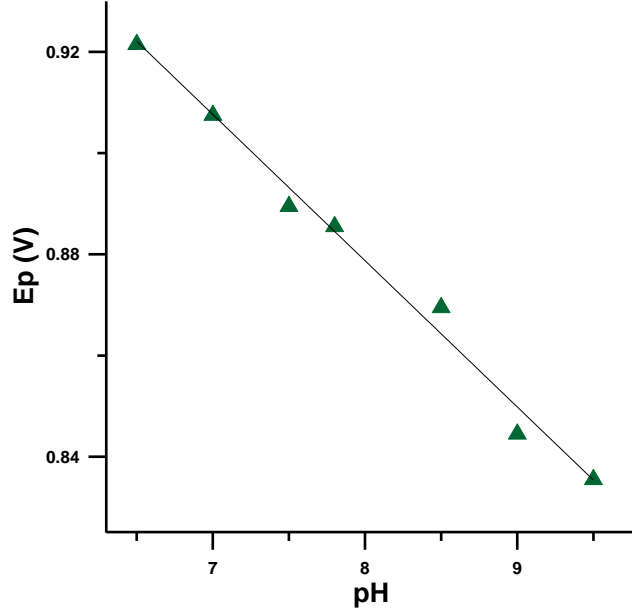
Nikotin'in pH a bağlı olarak elde edilen voltamogramlarından yararlanılarak bulunan pik akımlarının pH ın bir fonksiyonu olarak çizilen grafiği Şekil 4.35 de verilmiştir.

Pik akımlarına ait grafik incelendiğinde en yüksek pik akımının pH 7,5 da olduğu görülmektedir. Bu nedenle NiTSPc/CKE kullanılarak nikotinin elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi için en uygun pH ın pH 7,5 fosfat tamponu olduğuna karar verilmiştir.



Şekil 4.35: NiTSPc/CKE üzerinde alınan 1,0 mM nikotin çözeltisine ait pik akımlarının pH a bağlı olarak değişimi.

Pik potansiyellerinin pH a bağlı değişimini gösteren grafik ise reaksiyonda transfer olan proton sayısının belirlenmesinde kullanılmak üzere Şekil 4.36 da verilmiştir.



Şekil 4.36: NiTSPc/CKE ile nikotinin pik potansiyellerinin pH a bağlı olarak değişimi.

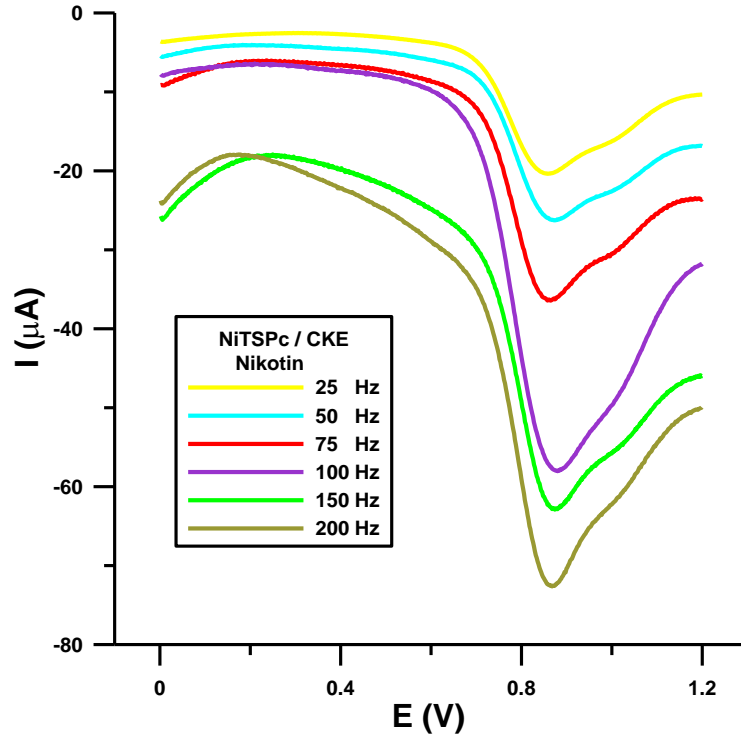
Şekil 4.36 da verilen grafikte, pH 6,5 - 9,5 arasında çizilen doğrunun denklemi aşağıdaki gibidir.

$$E_p(V) = -0,0288 \text{ pH} + 1,10 \quad (R=0,99)$$

Bu doğru denklemi incelendiğinde pH 6,5 - 9,5 arasında doğru denkleminin eğimi -0,0288 olarak bulunmuştur. Ayrıca yukarıda verilen doğru denklemden yararlanılarak 4.1 nolu bağıntı gereğince pH 6,5 - 9,5 arasında reaksiyonda transfer olan proton sayısı 0,3 olarak hesaplanmıştır. (Biçer ve Arat, 2009, Meites, 1965). Bu hesaplamanın yapılabilmesi için α n değerinin bilinmesi gereklidir. Daha önce görüldüğü gibi tarama hızı değişiminin etkisinin incelendiği çalışmalardan NiTSPc/CKE ile nikotin tayininde α n değeri 0,64 olarak hesaplanmıştır.

4.4.1.3. Frekans Etkisi

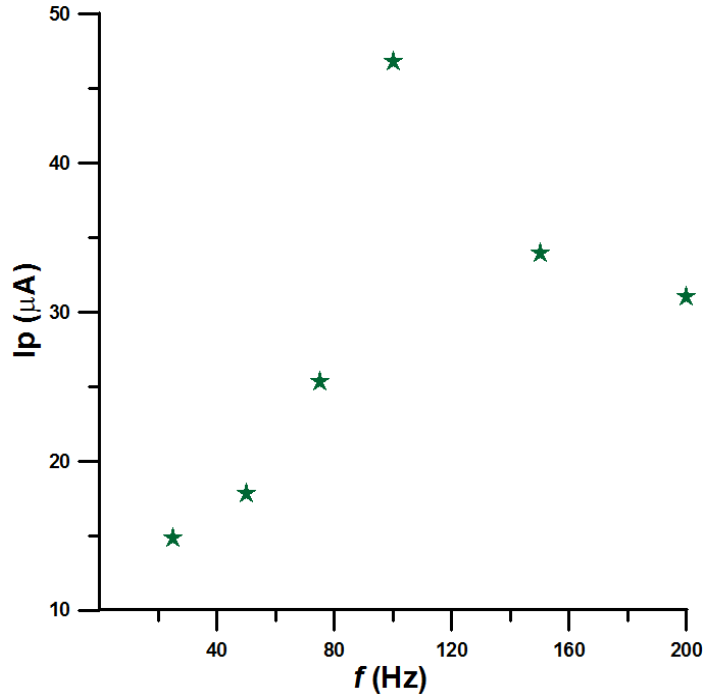
KDV yöntemi ile pH 7,5 ta NiTSPc/CKE kullanılarak 1,0 mM nikotin çözeltisinin farklı frekanslarda elde edilmiş voltamogramlarında, puls genliği sabit tutularak frekans değişimi 25-200 Hz aralığında izlenmiş ve Şekil 4.37 de gösterilmiştir. Taramalar 0 – 1,2 V potansiyel aralığında anodik yönde yapılmıştır. Taramalar sonrasında frekans arttıkça 0,861 V daki anodik pikin 0,871 V a kaydığı görülmektedir.



Şekil 4.37: NiTSPc/CKE üzerinde pH 7,5 ta 1,0 mM Nikotin çözeltisinin farklı frekanslarda alınmış KDV voltamogramları (Puls genliği: 50 mV, Basamaklı adım potansiyeli 2 mV).

Nikotin çözeltisinin frekansa bağlı olarak elde edilen voltamogramlarından yararlanılarak bulunan pik akımlarının frekansın bir fonksiyonu olarak çizilen grafiği Şekil 4.38 de verilmiştir.

Pik akımlarına ait grafik incelendiğinde en yüksek pik akımının 100 Hz frekansta olduğu görülmektedir. Bu nedenle NiTSPc/CKE kullanılarak nikotinin elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi için en uygun frekansın 100 Hz olduğuna karar verilmiştir.



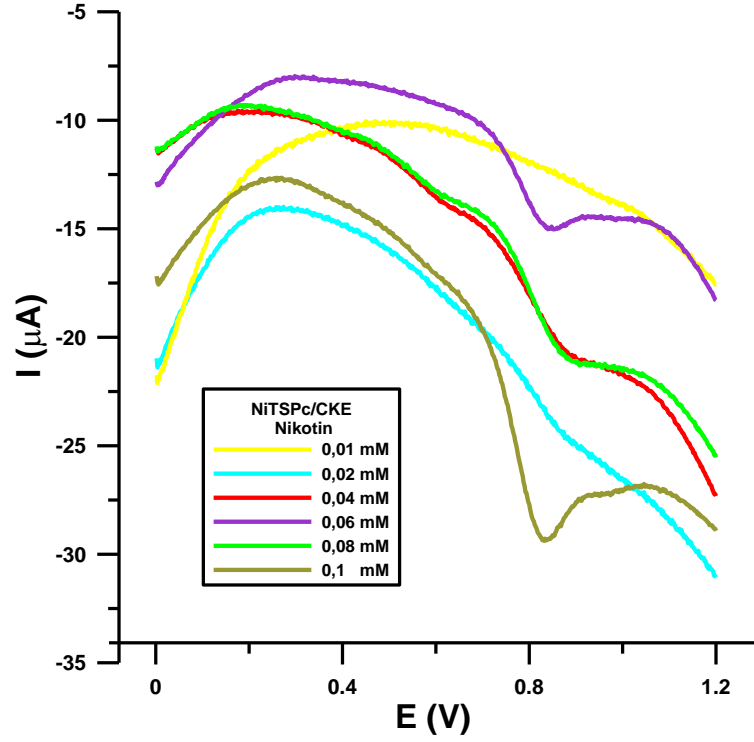
Şekil 4.38: NiTSPc/CKE üzerinde alınan 1,0 mM nikotin çözeltisine ait pik akımlarının frekansa bağlı olarak değişimi.

Frekans deneylerinden yola çıkarak en uygun frekans belirlendikten sonra 4.3 nolu denkleme göre reaksiyonda transfer olan elektron sayısını hesaplamak mümkündür (Biçer ve diğ., 2009, Laviron, 1979). Şekil 4.37 de verilen 100 Hz frekans ve pH 7,5 fosfat tamponunda 1,0 mM nikotin'e ait voltamogramdan yararlanmak suretiyle E_p , $E_{p/2}$, $\Delta E_{p/2}$ ve transfer olan elektron sayısı (n) değerleri 4.3 nolu denkleme göre hesaplanmış ve Tablo 4.6 da gösterilmiştir. Burada αn değeri 0,45 olarak bulunmuştur.

$$E_{p/2} - E_p = \Delta E_{p/2} = \frac{1,857RT}{\alpha nF} \quad (4.3)$$

4.4.1.4. Nikotin Konsantrasyonu Etkisi

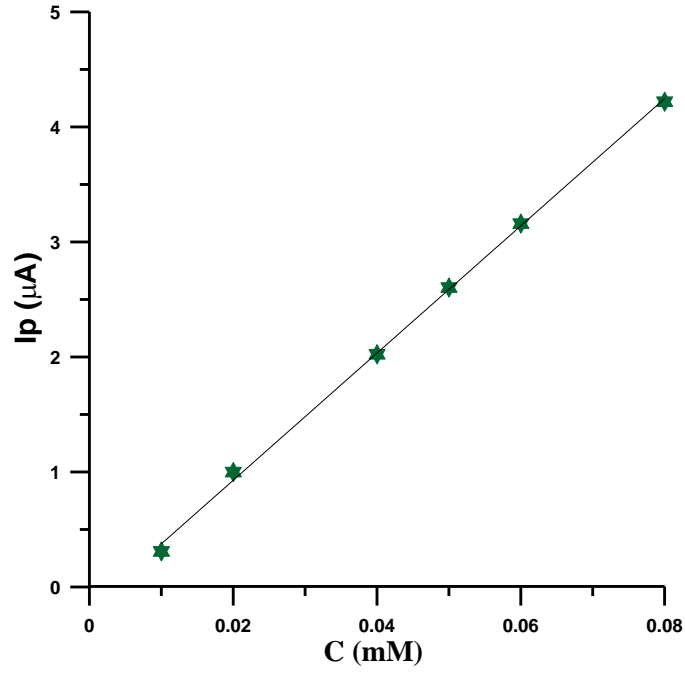
100 Hz frekans ve pH 7,5 fosfat tamponunda, NiTSPc/CKE kullanılarak farklı nikotin konsantrasyonlarında, 0 - 1,2 V potansiyel aralığında anodik yönde elde edilen KDV voltamogramları Şekil 4.39 da görülmektedir.



Şekil 4.39: pH 7,5 ta 0,01 - 0,1 mM nikotin konsantrasyonu aralığında elde edilen KDV voltamogramları (Frekans 100 Hz, Puls genliği 50 mV, Basamaklı adım potansiyeli 2 mV).

Yapılan denemeler sonucunda NiTSPc ile modifiye edilmiş CKE da Nikotin'in doğrusal akım-konsantrasyon grafiği 0,01 - 0,1 mM derişim aralığında elde edilebilmiştir.

Şekil 4.39 daki voltamogramlardan yararlanılarak, konsantrasyon etkisine bağlı olarak E_p ve I_p değerleri hesaplanmıştır. Bu verilerden LOD ve LOQ değerlerinin hesaplanmasında yararlanılmıştır. Bu koşullar altında nikotin'e ait KDV voltamogramları ve konsantrasyonla pik akım yükseklik farkına karşı çizilen kalibrasyon grafiği Şekil 4.40 da gösterilmiştir.



Şekil 4.40: pH 7,5 ta 0,01 - 0,1 mM nikotin konsantrasyonu aralığında pik akımlarının konsantrasyona karşı grafiği.

Kalibrasyon grafiğinden elde edilen doğru denklemi aşağıdaki gibidir.

$$I_p(\mu A) = 55,304 C - 0,176 \quad (R= 0,998)$$

NiTSPc/CKE kullanılarak tayin edilen nikotin için kalibrasyon grafiğinin doğru denkleminde hesaplanan standart sapma (σ) değeri 0,0027, LOD değeri $1,46 \times 10^{-7}$ M (4.4) ve LOQ değeri $4,88 \times 10^{-7}$ M (4.5) olarak bulunmuştur.

$$LOD = \frac{3x\sigma}{m} \quad (4.4)$$

$$LOQ = \frac{10x\sigma}{m} \quad (4.5)$$

Elde edilen tüm verilerden yararlanmak suretiyle bulunan E_p , $E_{p/2}$, $\Delta E_{p/2}$, hız sabiti (k), formal potansiyel (E^0), reaksiyon transfer katsayısı α ve transfer olan elektron (n) ve proton (p) sayısı, LOD ve LOQ değerleri hesaplanmış, Tablo 4.5, 4.6 ve 4.7 de gösterilmiştir.

Tablo 4.5: NiTSPc/CKE ile Nikotin tayininde tarama hızı deneylerinden elde edilen n, p, α , E^0 ve k değerleri.

NiTSPc	E^0 (V)	k (s^{-1})	αn	α	n	p
Nikotin	0,845	0,38	0,64	0,5	1,28	0,3

Tablo 4.6: NiTSPc/CKE ile Nikotin tayininde frekans deneylerinden elde edilen n, p, α ve E_p değerleri.

NiTSPc	E_p (V)	$E_{p/2}$ (V)	$\Delta E_{p/2}$ (V)	αn	n	p
Nikotin	0,879	0,773	0,106	0,45	0,9	0,22

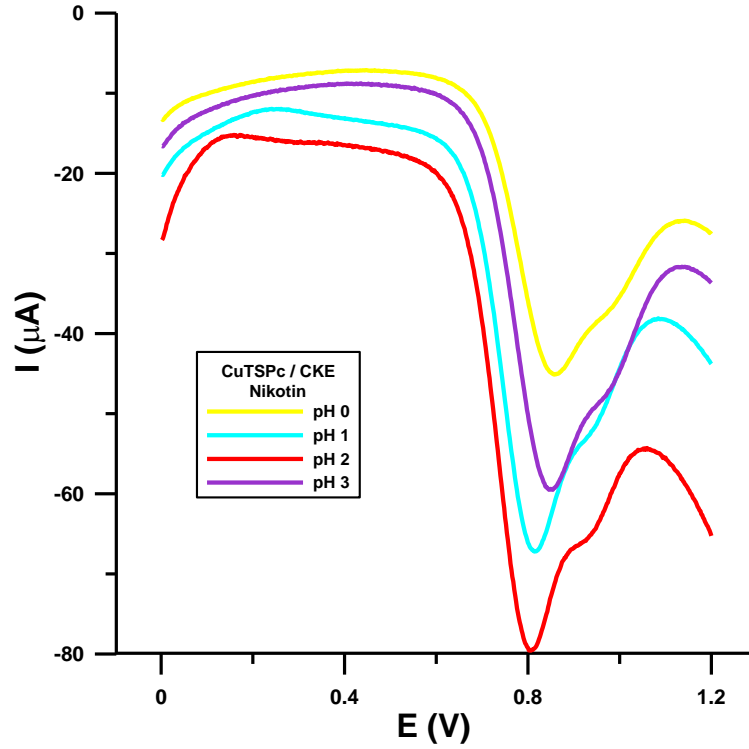
Tablo 4.7: NiTSPc/CKE Nikotin tayininden elde edilen σ , LOD ve LOQ değerleri.

NiTSPc	σ	LOD (mol/L)	LOQ (mol/L)
Nikotin	0,0027	$1,46 \times 10^{-7}$	$4,88 \times 10^{-7}$

4.4.2. CuTsPc modifiye Camsı Karbon Elektrod ile Nikotin Tayini

Uygun şartlarda CuTSPc nin camsı karbon elektrod üzerinde modifikasyonu gerçekleştirildikten sonra, CuTSPc/CKE kullanılarak nikotin tayini yapılmış, LOD ve LOQ değerleri hesaplanmış ve CuTSPc/CKE ile nikotin arasındaki mekanizma aydınlatılmıştır.

Çeşitli pH larda modifiye edilmiş elektrodlar kullanılarak nikotin duyarlılığına bakılmış ve pH 2 fosfat tamponunda modifiye edilmiş elektrodun optimum koşullarda nikotine karşı en duyarlı olduğu belirlenmiştir. Böylelikle modifikasyon için belirlenen en uygun pH ın, nikotin'e duyarlılıkta da en uygun pH olduğu görülmüştür (Şekil 4.41).

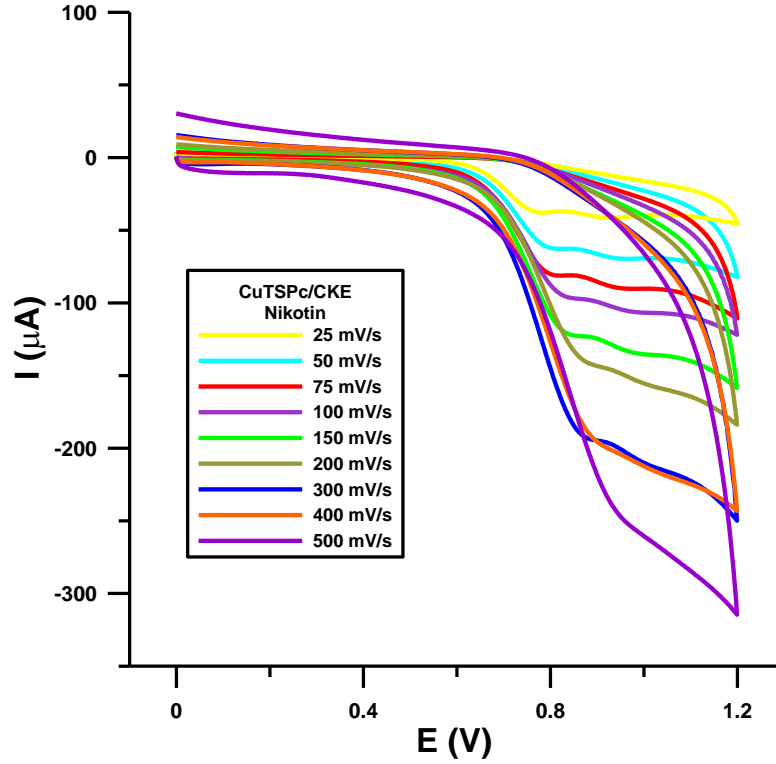


Şekil 4.41: pH 0-2 arasındaki destek elektrolit ortamında modifiye edilmiş elektrodlar ile nikotin tayini için KDV voltamogramları (pH 7,5 fosfat tamponu).

4.4.2.1. Tarama Hızı Etkisi

Değerlendirmeler sonucunda CuTSPc/CKE ile Nikotin tayini için uygun tarama aralığı olarak 0 - 1,2 V potansiyel aralığı seçilmiş ve tüm deneyler bu potansiyel aralığında gerçekleştirilmiştir. 25-500 mV/s tarama hızı ile pH 7,5 fosfat tamponu ortamında 1,0 mM nikotin için anodik yönde alınan ÇV voltamogramları Şekil 4.42 de görülmektedir. Voltamogramlardan görüldüğü gibi 300 mV/s sonrasındaki tarama hızlarında Nikotin pikleri bozunmaya uğramıştır.

Şekil 4.42 de gösterilen pH 7,5 fosfat tamponunda alınan çevrimsel voltamogramlarda, Nikotin'in en düşük tarama hızında anodik taramada 0,897 V ve 0,924 V ta iki tane yükseltgenme piki gözlenirken katodik taramada herhangi bir indirgenme pikinin gözlenmemesi nikotin'in elektrod mekanizmasının tersinmez olduğunu göstermektedir.

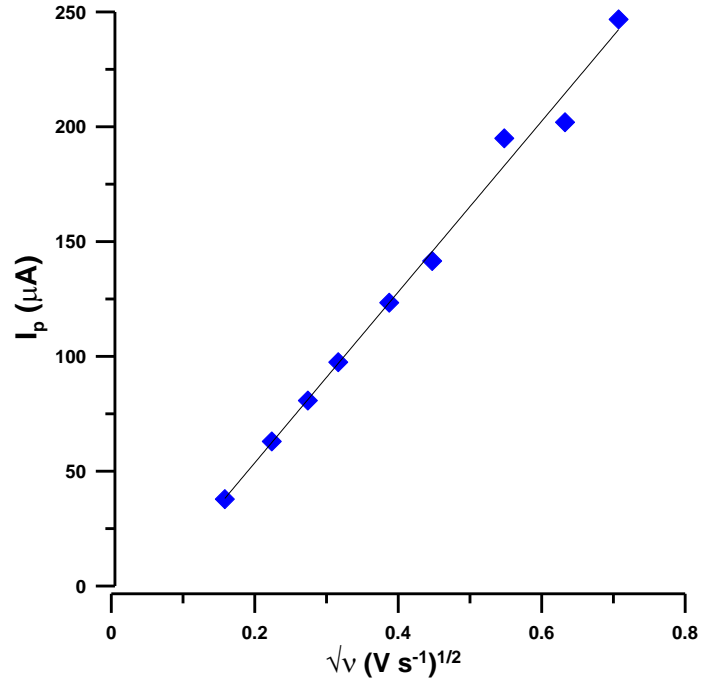


Şekil 4.42: 1,0 mM Nikotin molekülünün pH 7,5 fosfat tamponunda CuTSPc/CKE farklı tarama hızlarında alınan ÇV voltamogramları.

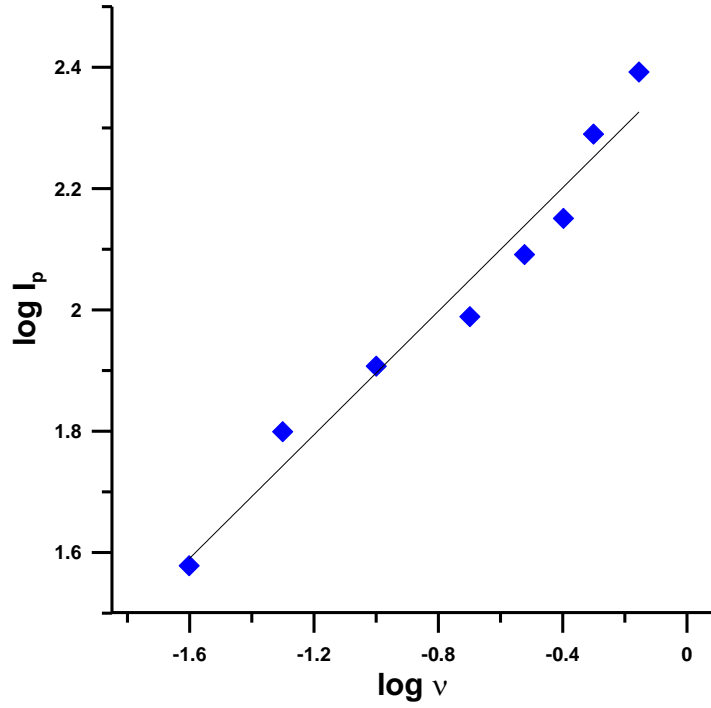
Bu grafikteki voltamogramlardan yararlanılarak her bir tarama hızı için pik potansiyelleri ve pik akımları hesaplanmış, bu değerler yardımıyla Şekil 4.43 ve Şekil 4.44 deki grafikler çizilmiştir. Tarama hızının karekökü ile pik akımları ($I_p - v^{1/2}$) arasındaki değişimin lineer olması reaksiyon mekanizmasının difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir (Ye ve diğ., 2013, Gan ve diğ., 2012).

Şekil 4.43 grafiğindeki doğru denklemi aşağıda gösterilmiştir.

$$I_p = 371,94 v^{1/2} - 20,648 \quad (R = 0,995)$$



Şekil 4.43: Şekil 4.42 deki voltamogramlardan elde edilen tarama hızlarının kareköküne karşı pik akımlarının değişimi.



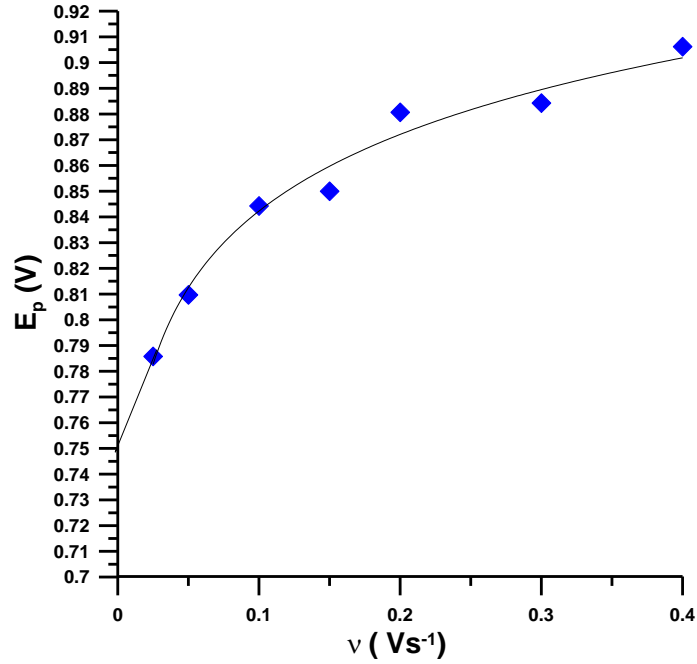
Şekil 4.44: Şekil 4.43 deki voltamogramlardan elde edilen tarama hızının logaritmasına karşı pik akımlarının logaritmasındaki değişim.

Şekil 4.44 grafiğindeki doğru denklemi aşağıda verilmiştir.

$$\log I_p = 0,509 \log v + 2,405 \quad (R= 0,98)$$

Tarama hızının logaritması ile pik akımının logaritması arasındaki doğru denkleminin eğim değeri 0,509 olarak bulunmuştur. Bu değerlerin difüzyon kontrollü teorik değer olan 0,5 olması CuTSPc/CKE ile nikotin tayininin Difüzyon karakterli olduğunu kanıtlamaktadır.

Farklı tarama hızlarında elde edilen ÇV voltamogramlarından yararlanılarak 4.2 nolu bağıntı ile reaksiyon hız sabitini hesaplamak mümkündür.

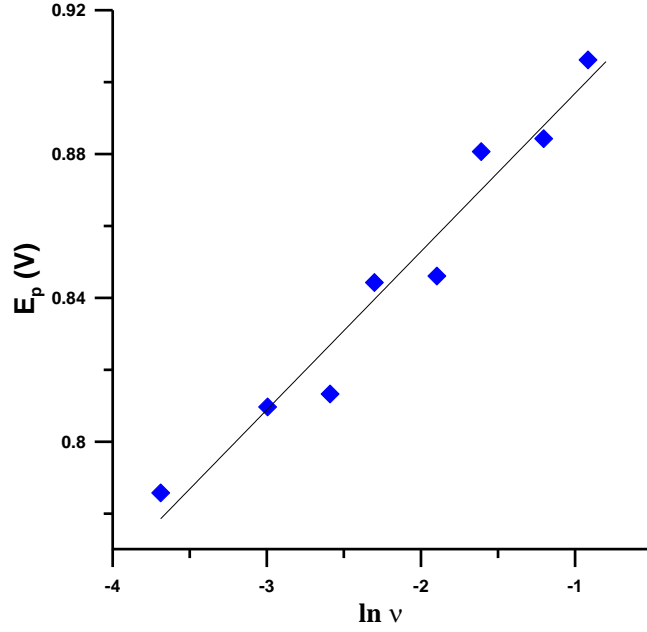


Şekil 4.45: CuTSPc/CKE ile nikotin farklı tarama hızlarında alınan voltamogramlarından elde edilen pik potansiyellerinin tarama hızına (v) karşı grafiği.

Şekil 4.45 daki grafikten y eksenine ekstrapolasyon ile elde edilen E⁰ formal potansiyeli 0,75 V olarak bulunmuştur. Sonrasında E⁰ formal potansiyeli ve E_p-lnv grafiğinden elde edilen doğru denklemi Reaksiyon hız sabitini bulmak için kullanılmıştır. 4.2 nolu denklem gereğince, eğimden yararlanarak (1-α)n değeri

bulunmuş ve kesim değerinde bu ifade yerine yazılarak reaksiyon hız sabiti hesaplanmıştır.

Reaksiyon hız sabitinin hesaplanmasında kullanılmak üzere E_p - $\ln v$ grafiği çizilerek Şekil 4.46 de gösterilmiştir.



Şekil 4.46: CuTSPc/CKE ile nikotinin farklı tarama hızlarında alınan voltamogramlarından elde edilen pik potansiyellerinin tarama hızının doğal logaritmasına ($\ln v$) karşı değişimi.

Şekil 4.46 deki grafiğin doğru denklemi aşağıdaki gibidir.

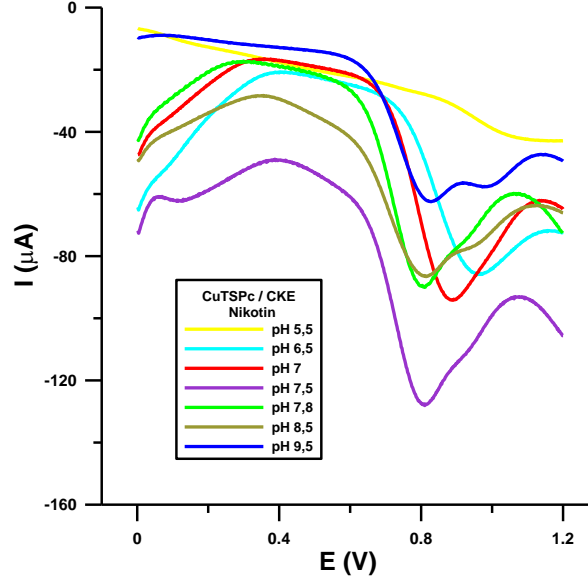
$$E_p(V) = 0,044 \ln v (V/s) + 0,940 \quad (R= 0,98)$$

Bu eğimden yola çıkarak reaksiyon hız sabiti 0,299 olarak belirlenmiştir. Burada αn değeri 0,58 olarak hesaplanmış ve α değeri tersinmez sistemler için 0,5 olarak kabul edilebildiğinden (Gan ve diğ., 2012) n değeri 1,16 olarak bulunmuştur.

4.4.2.2. pH Etkisi

CuTSPc/CKE kullanılarak 1,0 mM nikotinin pH 5,5 - 9,5 farklı asetat, fosfat ve borat tamponlarındaki elektrokimyasal davranışları KDV yöntemiyle incelenmiştir.

Taramalar 0 – 1,2 V potansiyel aralığında anodik yönde yapılmıştır. Şekil 4.47 de değişik pH larda nikotin'e ait voltamogramlar görülmektedir.



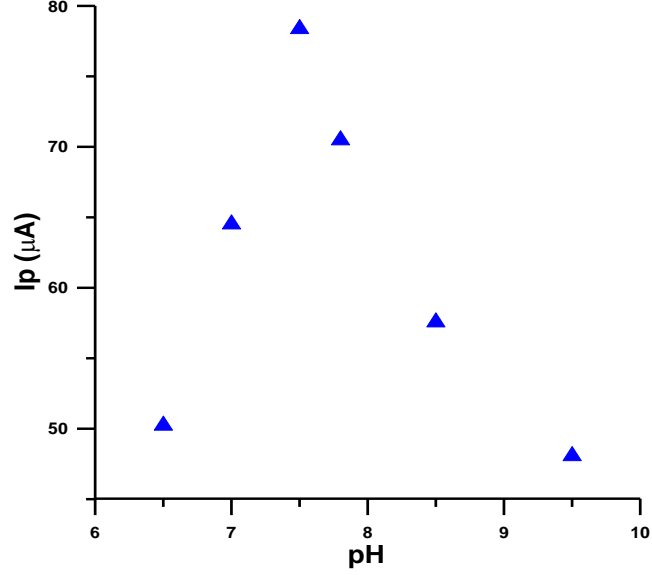
Şekil 4.47: pH 5,5-9,5 ki tampon çözeltiler içinde hazırlanan 1,0 mM nikotin çözeltisine ait KDV voltamogramları (Frekans 75 Hz, Puls genliği 50 mV, Basamaklı adım potansiyeli 2 mV).

Şekil 4.47 den görülebileceği gibi CuTSPc/CKE ile nikotin tayini için yapılan pH taraması sonucunda, pH 6,5 - 7,5 nikotine ait tek bir yükseltgenme piki gözlenirken, pH 7,8 - 9,5 aralığında bu pikin 2 ye ayrıldığı görülmüştür. Bazik pH larda pikin 2 ye ayrılması, nötral nikotinin elektron alış verişi esnasında oluşan radikalik ara ürünleri ifade etmektedir (Lin ve diğ., 2008, Levent ve diğ., 2009). Nikotin için yapılan pH çalışması sonucunda, yükseltgenme pikinin pH a bağlı olduğu bulunmuştur. Nikotinin pH 1 arttıkça yükseltgenme pikinin 0,963 V tan 0,856 V a doğru değiştiği gözlenmiştir.

Nikotin'in pH a bağlı olarak elde edilen voltamogramlarından yararlanılarak bulunan pik akımlarının pH in bir fonksiyonu olarak çizilen grafiği Şekil 4.48 da verilmiştir.

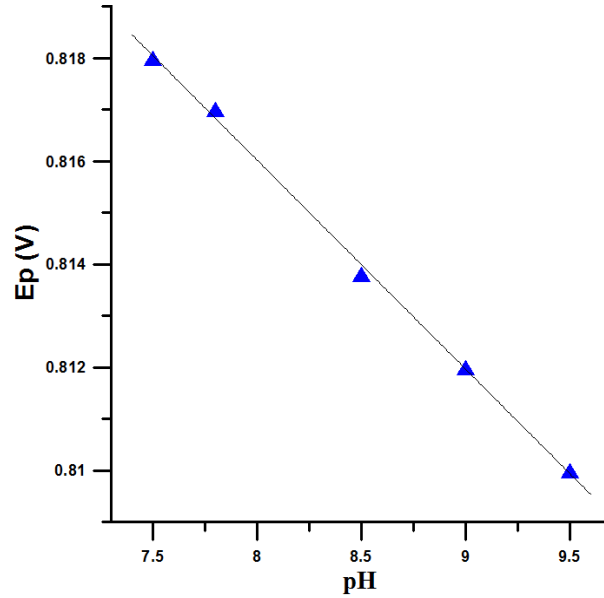
Pik akımlarına ait grafik incelendiğinde en yüksek pik akımının pH 7,5 ta olduğu görülmektedir. Bu nedenle CuTSPc/CKE kullanılarak nikotinin elektrokimyasal

davranışlarının incelenmesi için en uygun pH in pH 7,5 fosfat tamponu olduğuna karar verilmiştir.



Şekil 4.48: CuTSPc/CKE üzerinde alınan 1,0 mM nikotin çözeltisine ait pik akımlarının pH a bağlı olarak değişimi.

Pik potansiyellerinin pH a bağlı değişimini gösteren grafik ise reaksiyonda transfer olan proton sayısının belirlenmesinde kullanılmak üzere Şekil 4.49 da verilmiştir.



Şekil 4.49: CuTSPc/CKE ile nikotinin pik potansiyellerinin pH a bağlı olarak değişimi.

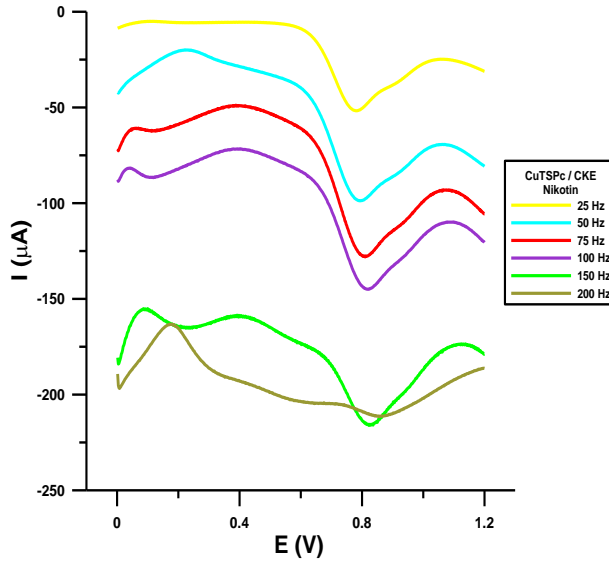
Şekil 4.49 de verilen grafikte, pH 7,5 - 9,5 arasında çizilen doğrunun denklemi aşağıda verilmektedir.

$$E_p(\text{V}) = -0,00405 \text{ pH} + 0,848 \quad (R=0,998)$$

Bu doğru denklemi incelendiğinde pH 7,5 - 9,5 doğru denkleminin eğimi $-0,00405$ olarak bulunmuştur. Ayrıca yukarıda verilen doğru denkleminde yararlanılarak 4.1 nolu bağıntı gereğince pH 7,5 - 9,5 arasında reaksiyonda transfer olan proton sayısı 0,039 olarak hesaplanmıştır. (Biçer ve Arat, 2009, Meites, 1965). Bu hesaplamaların yapılabilmesi için αn değerinin bilinmesi gereklidir. Daha önce görüldüğü gibi tarama hızı değişiminin etkisinin incelendiği çalışmalardan CuTSPc/CKE ile nikotin tayininde αn değeri 0,58 olarak hesaplanmıştır.

4.4.2.3. Frekans Etkisi

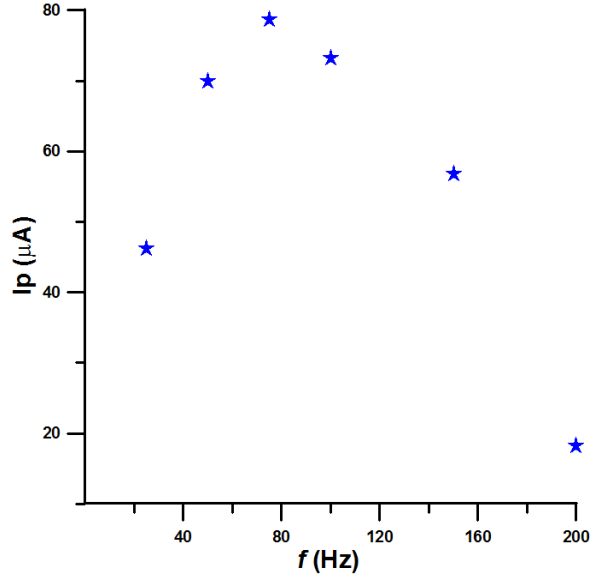
KDV yöntemi ile pH 7,5 ta CuTSPc/CKE kullanılarak 1,0 mM nikotin çözeltisinin farklı frekanslarda elde edilmiş voltamogramlarında, puls genliği sabit tutularak frekans değişimi 25-200 Hz aralığında izlenmiş ve Şekil 4.50 de gösterilmiştir. Taramalar 0 – 1,2 V potansiyel aralığında anodik yönde yapılmıştır. Taramalar sonrasında frekans arttıkça 0,778 V daki anodik piklerin 0,830 V a kaydığı görülmektedir.



Şekil 4.50: CuTSPc/CKE üzerinde pH 7,5 ta 1,0 mM Nikotin çözeltisinin farklı frekanslarda alınmış KDV voltamogramları (Puls genliği: 50 mV, Basamaklı adım potansiyeli 2 mV).

Nikotin çözeltisinin frekansa bağlı olarak elde edilen voltamogramlarından yararlanılarak bulunan pik akımlarının frekansın bir fonksiyonu olarak çizilen grafiği Şekil 4.51 de verilmiştir.

Pik akımlarına ait grafik incelendiğinde en yüksek pik akımının 75 Hz frekansta olduğu görülmektedir. Bu nedenle CuTSPc/CKE kullanılarak nikotinin elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi için en uygun frekansın 75 Hz olduğuna karar verilmiştir.



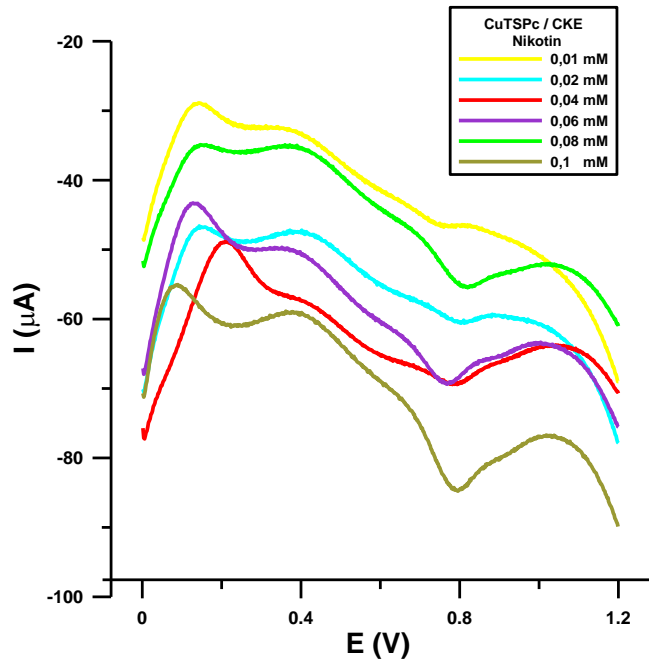
Şekil 4.51: CuTSPc/CKE üzerinde alınan 1,0 mM nikotin çözeltisine ait pik akımlarının frekansa bağlı olarak değişimi.

Frekans deneylerinden yola çıkarak en uygun frekans belirlendikten sonra 4.3 nolu denkleme göre reaksiyonda transfer olan elektron sayısını hesaplanmıştır (Biçer ve diğ., 2009, Laviron, 1979). Şekil 4.51 de verilen 75 Hz frekans ve pH 7,5 fosfat tamponunda 1,0 mM nikotin'e ait voltamogramdan yararlanmak suretiyle E_p , $E_{p/2}$, $\Delta E_{p/2}$ ve transfer olan elektron sayısı (n) değerleri 4.3 nolu denkleme göre

hesaplanmış ve Tablo 4.9 da gösterilmiştir. Burada α n değeri 0,45 olarak bulunmuştur.

4.4.2.4. Nikotin Konsantrasyonu Etkisi

75 Hz frekans ve pH 7,5 fosfat tamponunda, CuTSPc/CKE kullanılarak farklı nikotin konsantrasyonlarında, 0 - 1,2 V potansiyel aralığında anodik yönde elde edilen KDV voltamogramları Şekil 4.52 de görülmektedir.

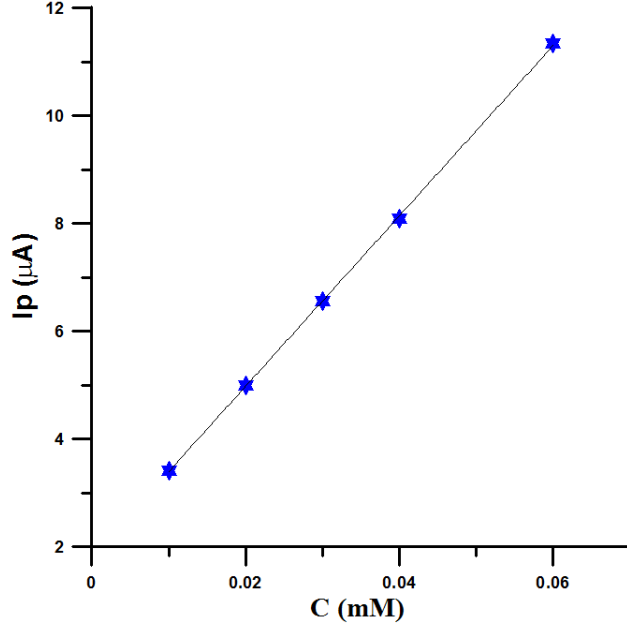


Şekil 4.52: pH 7,5 ta 0,01 - 0,1 mM nikotin konsantrasyonu aralığında elde edilen KDV voltamogramları (Frekans 100 Hz, Puls genliği 50 mV, Basamaklı adım potansiyeli 2 mV).

Yapılan denemeler sonucunda CuTSPc ile modifiye edilmiş CKE da Nikotin'in doğrusal akım-konsantrasyon grafiği 0,01 - 0,1 mM derişim aralığında elde edilebilmiştir.

Şekil 4.52 deki voltamogramlardan yararlanılarak, konsantrasyon etkisine bağlı olarak E_p ve I_p değerleri hesaplanmıştır. Bu verilerden LOD ve LOQ değerlerinin hesaplanmasında yararlanılmıştır. Bu koşullar altında nikotin'e ait KDV

voltamogramları ve konsantrasyonla pik akım yükseklik farkına karşı çizilen kalibrasyon grafiği şekil 4.53 de gösterilmiştir.



Şekil 4.53: pH 7,5 ta 0,01 - 0,1 mM nikotin konsantrasyonu aralığında pik akımlarının konsantrasyona karşı grafiği.

Kalibrasyon grafiğinden elde edilen doğru denklemi aşağıdaki gibidir.

$$I_p(\mu A) = 158,17 C + 1,818 \quad (R = 0,99)$$

CuTSPc/CKE kullanılarak tayin edilen nikotin için kalibrasyon grafiğinin doğru denkleminde hesaplanan standart sapma (σ) değeri 0,00149, LOD değeri $2,82 \times 10^{-8}$ M (4.4) ve LOQ değeri $9,42 \times 10^{-8}$ M (4.5) olarak bulunmuştur.

Elde edilen tüm verilerden yararlanmak suretiyle bulunan E_p , $E_{p/2}$, $\Delta E_{p/2}$, hız sabiti (k), formal potansiyel (E^0), reaksiyon transfer katsayısı α ve transfer olan elektron (n) ve proton (p) sayısı, LOD ve LOQ değerleri hesaplanmış, Tablo 4.8, 4.9 ve 4.10 da gösterilmiştir.

Tablo 4.8: CuTSPc/CKE ile Nikotin tayininden tarama hızı deneylerinden elde edilen n, p, α , E^0 ve k değerleri.

CuTSPc	E^0 (V)	k (s^{-1})	αn	α	n	p
Nikotin	0,75	0,299	0,58	0,5	1,16	0,039

Tablo 4.9: NiTSPc/CKE ile Nikotin tayininden frekans deneylerinden elde edilen n, p, α ve E_p değerleri.

CuTSPc	E_p (V)	$E_{p/2}$ (V)	$\Delta E_{p/2}$ (V)	αn	n	p
Nikotin	0,808	0,703	0,105	0,45	0,9	0,034

Tablo 4.10: CuTSPc/CKE Nikotin tayininden elde edilen σ , LOD ve LOQ değerleri.

CuTSPc	σ	LOD (mol/L)	LOQ (mol/L)
Nikotin	0,00149	$2,82 \times 10^{-8}$	$9,42 \times 10^{-8}$

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

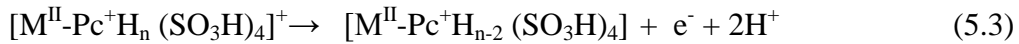
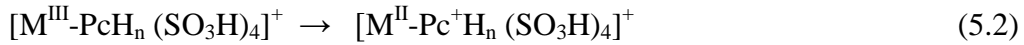
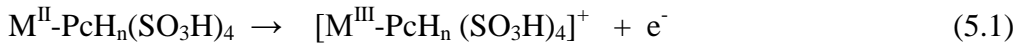
Bu çalışmanın ilk bölümünde, NiTSPc ve CuTSPc komplekslerinin, CKE üzerinde elektrokimyasal davranışları ÇV tekniği ile incelenmiştir. Bunun için CKE kullanılarak, en uygun destek elektrolit, voltaj aralığı, tarama hızı, çevrim sayısı ve pH gibi parametreler belirlenmiştir. Elde edilen verilerden reaksiyon hız sabitleri, reaksiyon transfer katsayıları, transfer olan proton ve elektron sayıları saptanmıştır. Reaksiyonun tersinirliği hakkında bilgiler edinilerek, elektrod-çözelti yüzeyi arasında gerçekleşen reaksiyonun difüzyon ve/veya adsorpsiyon kontrollü olup olmadığı belirlenmiştir. Koşullar optimize edildikten sonra, incelenen elektrod ardışık çevrimler alınarak modifiye edilmiş ve elektron-proton transfer mekanizmaları aydınlatılmıştır.

NiTSPc için en uygun parametreler destek elektrolit pH 12,15 TnBAH çözeltisi, potansiyel aralığı 0,2 - 0,8 V olarak belirlenirken, CuTSPc için ise pH 2 fosfat tamponu, -0,2 – (+ 0,7) V potansiyel olarak belirlenmiştir. Her iki komplekste de en uygun tarama hızının 100 mV/s olduğu görülmüştür. 0,1 mM NiTSPc kompleksinin elektrokimyasal davranışlarını incelerken başlangıçta 240 çevrim alınmış, elde edilen voltamogramlar ile çizilen pik akımının çevrim sayısına karşı grafiğinden 100 çevrimin uygun olduğu bulunmuştur. Sonrasında karşılaştırma yapmak amacıyla 0,1 mM CuTSPc kompleksi içinde aynı çevrim sayısı kullanılmıştır. Her iki kompleks CKE üzerinde tersinmez bir davranış göstermektedir. Tarama hızının karekökü ile pik akımları ($I_p-v^{1/2}$) arasındaki değişimin logaritmik olması iki kompleks için de reaksiyon mekanizmasının adsorpsiyon kontrollü olduğunu göstermektedir. Tarama hızı ile pik akımlarının logaritmaları ($\log v-\log I_p$) arasındaki doğru denkleminin eğim değeri NiTSPc kompleksi için 0,968, CuTSPc kompleksi için 1,0087 olarak bulunmuştur. Bu değerlerin adsorpsiyon kontrollü teorik değer olan 1'e yakın olması komplekslerin CKE üzerindeki elektrokimyasal davranışının adsorpsiyon karakterli olduğunu kanıtlamaktadır. Tarama hızı denemelerinden, NiTSPc kompleksi için α_n 1,069, CuTSPc kompleksi için ise 1,031 olarak bulunmuştur. Burada her iki tersinmez sistem için α değeri 0,5 olarak

kabul edildiğinde, elektron sayılarının sırasıyla 2,14 ve 2,06 olduğu görülür. Tarama hızı - pik potansiyeli grafiğinde y eksenine ekstrapolasyon ile E^0 formal potansiyeli bulunmuştur. Elde edilen E^0 formal potansiyeli ve E_p -ln v grafiğinden elde edilen doğru denklemi reaksiyon hız sabitini bulmak için kullanılmıştır. Bu açıklamalar ışığında NiTSPc için E^0 değeri 0,575 V ve hız sabiti $1,11 \text{ s}^{-1}$ bulunurken, CuTSPc için E^0 değeri 0,21 V ve hız sabiti $1,71 \text{ s}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

Komplekslerin pH a bağlı olarak elde edilen voltamogramlarından yararlanılarak bulunan pik potansiyellerinin pH a bağlı değişimini gösteren grafik (E_p -pH) reaksiyonda transfer olan proton sayısının belirlenmesinde kullanılmaktadır. NiTSPc için pH 11 - 13,74 yapılan çalışmalarda reaksiyonda transfer olan proton sayısı 2,2 olarak hesaplanmıştır. Proton sayısı CuTSPc için pH 0-3 aralığında 1,75 olmuştur.

Bu verilerden yola çıkarak CuTSPc ve NiTSPc $[M^{II}\text{-PcH}_n(\text{SO}_3\text{H})_4]$ için aşağıdaki reaksiyon mekanizmaları önerilmiştir (Sakamoto ve Ohno, 1997).

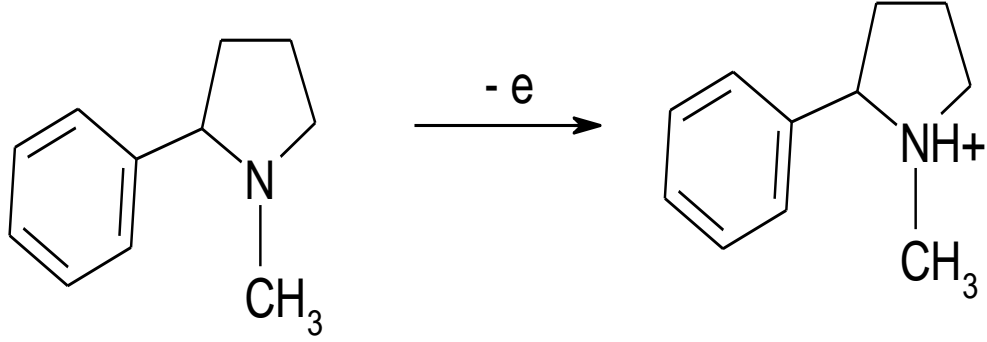


Tetrasülfo ftalosiyenin kompleksleri ile elektrokimyasal olarak modifiye edilmiş elektrod yüzeylerinin AKM ile yüzey karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. CKE a ait 2 boyutlu ve 3 boyutlu AKM yüzeyleri incelendiğinde CKE un temizlenmesi esnasında oluşan belirgin çizgilerin olduğu görülmüştür. NiTSPc/CKE yüzeyinin modifikasyon sanrası ortalama pürüzlülük değeri artarken, CuTSPc/CKE da azaldığı görülmüştür. Buradan CuTSPc kompleksinin CKE üzerindeki boşlukları doldurarak daha pürüzsüz bir yüzey oluşturduğu söylenebilir. 3 boyutlu AKM görüntülerinden, NiTSPc ile modifikasyonda ada görünümü kaplanma gerçekleşirken, CuTSPc de iğnemsli katmanların oluştuğu görülmektedir. CKE ortalama 30-35 nm boyutundaki taneciklere sahipken, NiTSPc ile modifiye edildikten sonra tanecik boyutunun küçüldüğü ve 20-30 mikron arasında

yoğunlaştığı bulunmuştur. Bu değer CuTSPc ile modifikasyondan sonra ise 5-10 nm arasında olarak gözlenmiştir.

Çalışmanın ikinci bölümünde ise, tetrasülfo ftalosiyanın kompleksleri ile modifiye CKE'lar kullanılarak ÇV ve KDV teknikleri ile nikotin tayini için uygun parametrelerin (pH, tarama hızı ve frekans) belirlenmesi sağlanmıştır. Bu bölümde ilk bölümde olduğu gibi, reaksiyonun tersinirliği hakkında bilgiler edinilerek, elektrod-çözelti yüzeyi arasında difüzyon kontrolü ve/veya adsorpsiyon kontrolünün olup olmadığı belirlenmiştir. Nikotin tayini için akımın doğrusal olduğu aralık bulunmuş ve bu aralıkta LOD ve LOQ değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen veriler kullanılarak elektron-proton transfer mekanizmaları aydınlatılmıştır.

NiTSPc/CKE ve CuTSPc/CKE ile nikotin tayini için en uygun parametreler destek elektrolit pH 7,5 fosfat çözeltisi ve potansiyel aralığı 0 – 1,2 V olarak belirlenmiştir. Her iki komplekste de tarama hızının en uygun 100 mV/s olduğu görülmüştür. Her iki modifiye elektrodda nikotin tayini için tersinmez bir davranış göstermektedir. Tarama hızının karekökü ile pik akımları ($I_p-v^{1/2}$) arasındaki değişimin lineer olması iki elektrodun nikotin tayini için reaksiyon mekanizmasının difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir. Tarama hızının logaritması ile pik akımının logaritması ($\log v-\log I_p$) arasındaki doğru denkleminin eğim değeri NiTSPc/CKE için 0,539, CuTSPc/CKE için ise 0,509 olarak bulunmuştur. Bu değerlerin difüzyon kontrollü teorik değer olan 0,5'e yakın olması modifiye elektrodlar ile nikotin tayininin difüzyon karakterli olduğunu kanıtlamaktadır. Tarama hızı denemelerinden, NiTSPc/CKE için α_n 0,64, CuTSPc/CKE için ise 0,58 olarak bulunmuştur. Burada her iki tersinmez sistem için α değeri 0,5 olarak kabul edildiğinde, elektron sayılarının sırasıyla 1,28 ve 1,16 olduğu görülür. pH denemelerinden proton sayıları ise 0,3 ve 0,04 olarak hesaplanmıştır. Tüm bu verilerin ışığında NiTSPc/CKE ve CuTSPc/CKE üzerinde nikotin yükseltgeme reaksiyonu için eşitlik 5.1 deki mekanizma önerilmiştir (5.1). Elde edilen verilerin literatürle uyum içerisinde olduğu görülmüştür (Lin ve diğ., 2008, Clayton ve diğ., 2013).



Şekil 5.1: Nikotin için önerilen mekanizma.

Tarama hızı - pik potansiyeli grafiğinde y eksenine ekstrapolasyon ile bulunan E^0 formal potansiyeli ve $E_p - \ln v$ grafiğinden elde edilen doğru denkleminde reaksiyon hız sabiti bulunmuştur. Bu açıklamalar ışığında NiTSPc/CKE için E^0 değeri 0,845 V ve hız sabiti $0,38 \text{ s}^{-1}$, CuTSPc/CKE için E^0 değeri 0,75 V ve hız sabiti $0,299 \text{ s}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

0,01 - 0,1 mM konsantrasyon aralığında akımın doğrusal olarak değiştiği gözlemlendiğinden, bu aralıkta LOD ve LOQ değerleri belirlenmiştir. NiTSPc/CKE için LOD ve LOQ değerleri sırasıyla $1,46 \times 10^{-7}$ ve $4,88 \times 10^{-7}$ M bulunurken, CuTSPc/CKE için $2,82 \times 10^{-8}$ ve $9,42 \times 10^{-8}$ M bulunmuştur. Sonuçlardan görüldüğü üzere AKM görüntüleri ile daha düz bir yüzeye sahip olduğu görülen CuTSPc/CKE nikotine karşı daha fazla duyarlılık göstermektedir.

Çalışmanın sonucunda, bu elektrodların nikotin tayini için etkili, kullanışlı ve literatürde kullanılan diğer elektrodlardan daha duyarlı olduğu bulunmuştur (Geto ve diğ. 2012, Kassa ve diğ., 2013). Böylece deneylere başlarken hedeflenmiş olan ftalosiyanın geçiş metal komplekslerinin elektrokimyasal davranışları ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir. Elde edilen modifiye elektrodların nikotine karşı duyarlı olduğu belirlenmiş ve çok düşük tayin sınırlarına inilebilmiştir.

Tablo 5.1: NiTSPc/CKE ve CuTSPc/CKE ile Nikotin tayininden elde edilen LOD değerlerinin literatürle karşılaştırılması.

Elektrod	Yöntem	Lineer bölge (μM)	LOD (μM)	Ref.
İnhibisyon biyosensörü	Amperometri	20-920	10,0	Al-Tamrah, 1999.
MWCNT/CKE	DPV	31-1900	9,3	Xiong ve diğ., 2010.
TiO ₂ /MIP/PEDOT	Amperometri	0-5000	4,9	Wu ve diğ., 2009.
BDD	KDV	5-500	3,1	Suffredini ve diğ., 2005.
PGE	KDV	7,6-107,5	2,0	Levent ve diğ., 2009.
CNT/CKE	CV	10-1000	2,0	Highton ve diğ., 2009.
MWCNT/ACS/CKE	Amperometri	0-1500	1,4	Wang ve diğ., 2009.
p-(AHNSA/CKE)	CV	1-200	0,8	Geto ve diğ., 2012.
AGCE	KDV	1-200	0,7	Kassa ve diğ. 2013
NiTSPc/CKE	KDV	10-100	0,14	Tez
CuTSPc/CKE	KDV	10-100	0,03	Tez

6. KAYNAKLAR

- Ahsen, V., Gürek, A.G., Luneau, D., Pecaut, J., 2001, Synthesis, Structure, Spectroscopic Properties and Magnetic of an Octakis(Alkylthio)-Substituted Lutetium(III) Bisphthalocyanine, *Inorganic Chemistry*, 40 (18) 4793-4797.
- Al-Tamrah, S.A., 1999, Spectrophotometric determination of nicotine, *Analytical Chimica Acta*, 379, 75-80.
- Balan, I., David, I.G., David, V., Stoica, A.I., Mihailciuc, C., Stamatina, I., Ciucu, A.A., 2011, Electrocatalytic Voltammetric Determination of Guanine at a Cobalt Phthalocyanine Modified Carbon Nanotubes Paste Electrode, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 654, 8–12.
- Barker, G.C., Jenkins, I.L., 1952, Square-wave polarography, *Analyst*, 77, 685.
- Battenberg, A., Breidt, V.F., Vahrenkamp, H., 1996, Synthesis and Test of Organometallic Materials as Sensitive Layers on Quartz Microbalance Devices, *Sensors & Actuators. B*, 30, 29-34.
- Berezin, B.D., 1959, *Khimicheskaya Tekhnologiya*, 2, 165.
- Bhagwat, S.V., Vijayarathy, C., Raza, H., 1998, Preferential effects of nicotine and 4-(N-methyl-N-nitrosamino)-1-(3-pyridyl)-1-butanonon mitochondrial glutathione S-transferase A4-4 induction and increased oxidative stress in the rat brain, *Biochemical Pharmacology*, 56, (7), 831-839.
- Biçer, E., Arat, C., 2009, A voltammetric Study on the Aqueous Electrochemistry of Acid 1 (Azophloxine), *Croatica Chimica Acta*, 82, 3, 583-593.
- Braun, A., Tcherniac, J., 1907, Über die Produkte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phthalamid, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 40 (2), 2709-2714.
- Clayton, P.M., Vas, C.A., Bui, T.T.T., Drake, A.F., McAdam, K., 2013, Spectroscopic Investigations into the Acid–Base Properties of Nicotine at Different Temperatures, *Analytical methods*, 5, 81-88.
- (a) Darwent, J.R., Douglas, P., Harriman, A., Porter, G., Richoux, M.C., 1982, Metal Phthalocyanines and Porphyrins as Photosensitizers for Reduction of Water to Hydrogen, *Coordination Chemical Reviews*, 44, 83-126. (b) Darwent, J.R., 1980, Photoreduction of methyl viologen in micellar solutions sensitized by zinc phthalocyanine, *Chemical Communications*, 17, 805-807.

- Davis, D.L., Nielson, M.T., 1999, *Tobacco: Production, Chemistry and Technology*, Blackwell Science Ltd, Oxford, 467 s.
- Day, V.W., Marks, T.J., Wachter, W.A., 1975, Large metal ion-centered template reactions. Uranyl complex of cyclopentakis(2-iminoisoindoline) J.Am.Chem. Soc., 97, 4519-4527. (b) Marks, T.J., Stojakovic, D.R., 1978, Large metal ion-centered template reactions. Chemical and spectral studies of the "superphthalocyanine" dioxocyclopentakis(1-iminoisoindolinato)uranium(VI) and its derivatives. Journal of the American Chemical Society, 100(6), 1695-1705.
- De Diesbach, H., Von der Weid, E., 1927, Quelques sels complexes des o-dinitriles avec le cuivre et la pyridine, *Helvetica Chimica Acta*, 10(1), 886-888.
- Eberhardt, W., Hanack, M., 1997, Synthesis of Hexadecaalkoxy-Substituted Nickel and Iron Phthalocyanines, *Synthesis*, 1, 95-100.
- Gan, T., Sun, J., Cao, S., Gao, F., Zhang, Y., Yang, Y., 2012, One-step electrochemical approach for the preparation of graphene wrapped-phosphotungstic acid hybrid and its application for simultaneous determination of sunset yellow and tartrazine, *Electrochimica Acta*, 74, 151-157.
- Geraldo, D.A., Togo, C.A., Limson, J., Nyokong, T., 2008, Electrooxidation of hydrazine catalyzed by noncovalently functionalized single-walled carbon nanotubes with CoPc, *Electrochimica Acta*, 53, 8051-8057.
- Geto, A., Amare, M., Tessema, M., Admassie, S., 2012, Voltammetric Determination of Nicotine at Poly(4-Amino-3-Hydroxynaphthalene Sulfonic Acid)-Modified Glassy Carbon Electrode, *Electroanalysis*, 24 (3), 659 - 665.
- Graul, A.I., Prous, J.R., 2005, Executive Summary: Nicotine Addiction. *Drugs of Today* (Barcelona), 41, 419-425.
- Gregory, P., *High Technology Applications of Organic Colorants*; Plenum: Chapter 7, New York, 1991, 59.
- Gregory, P., 2000, Industrial applications of phthalocyanines, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 4 (4), 432-437.
- Gutierrez, A.P., Griveau, S., Richard, C., Pailleret, A., Granados, S.G., Bediouia, F., 2009, Hybrid Materials from Carbon Nanotubes, Nickel Tetrasulfonated Phthalocyanine and Thin Polymer Layers for the Selective Electrochemical Activation of Nitric Oxide in Solution, *Electroanalysis*, 21 (21), 2303-2310.
- Haro, R., Drucker-Colín, R., 2004, Effects of long-term administration of nicotine and fluoxetine on sleep in depressed patients, *Archives of Medical Research*, 35, (6), 499-506.
- Hanack, M., Lang, M., 1994, *Advanced Materials*, 6 (11), 819-833.

- Hanack, M., Lang, M., 1995, *Chemtracts*, 8, 131.
- Hannisdal, A., Mikkelsen, O., Schroder, K.H., 2007, Analysis Of Nicotine In Antismoking Pharmaceutical Products By Differential Pulse Polarography and Voltammetry, *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 72 (9), 1207-1213.
- Highton, L., Kadara, R.O., Jenkinson, N., Riehl, B.L. ve Banks, C.E., 2009, Metallic Free Carbon Nanotube Cluster Modified Screen Printed Electrodes for the Sensing of Nicotine in Artificial Saliva, *Electroanalysis*, 21 (21), 2387-2389.
- Hukkanen, J., Jacob, P., Benowitz, N.L., 2005, Metabolism and disposition kinetics of nicotine, *Pharmacology Reviews*, 57, 79-115.
- Kalanur, S.S., Seetharamappa, J., Prashanth, S.N., 2010, Voltammetric sensor for buzeptide methiodide determination based on TiO₂ nanoparticle-modified carbon paste electrode, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 78, 217-221.
- Kalz, W., Homborg, H., Küppers, H., Kennedy, B.J., Murray, M.S., 1984, Preparation and Characterization of dicyano(ftalocyanine) ferrates (III), *Z.Naturforsch., B: Anorganic Chemistry*, 39, 1478-1984.
- Karacnji, L.B., 2005, Facts About Nicotine Toxicity, *Archives of Industrial Hygiene and Toxicology*, 56, 363-371.
- Kassa, H., Geto, A., Admassie, S., 2013, Voltammetric Determination of Nicotine in Cigarette Tobacco at Electrochemically Activated Glassy Carbon Electrode, *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*, 27 (3), 321-328.
- Kemula, W., 1930, Polarographic studies with the dropping mercury cathode. XIV. Discontinuities on curves obtained in solutions of mercuric cyanide, *Collection of Czechoslovak Chemical Communication*, 2, 502-505.
- Kennedy, B.J., Murray, K.S., Zwack, P.R., Homborg, H., Kalz, W., 1986, Spin states in iron(III) phthalocyanines studied by Moessbauer, magnetic susceptibility, and ESR measurements, *Inorganic Chemistry*, 25 (15), 2539-2545.
- Khene, S., Nyokong, T., 2011, Electrooxidation of Chlorophenols Catalyzed by Nickel Octadecylphthalocyanine Adsorbed on Single-Walled Carbon Nanotubes, *Electroanalysis*, 23 (8), 1901-1911.
- (a)Kietabl, H., 1974, Die Kristall- und Molekülstruktur eines neuratigen phthalocyaninähnlichen Borkomplexes, *Monatshefte für Chemie*, 105, 405-418 (b) Geyer, M., Plenzig, F., Rauschnabel, J., Hanack, M., Del rey, B., Sastre, A., Torres, T., 1996, Subphthalocyanines: Preparation, Reactivity and Physical Properties, *Synthesis*, 9, 1139-1151.

- Kovacic, P., Cooksy, A., 2005, Iminium metabolite mechanism for nicotine toxicity and addiction: Oxidative stress and electron transfer, Review, *Medical Hypotheses*, 64, 104-111.
- Kuder, J.E., 1988, Organic active layer materials for optical recording, *Journal of Imaging Science and Technology*, 32 (2), 51-56.
- Louati, A., Meray, M.E., Andre, J.J., Simon, J., Kadish, K.M., Gross, M., Giraudeau, A., 1985, Electrochemical reduction of new, good electron acceptors: the metalloctacyanophthalocyanines, *Inorganic Chemistry*, 24 (8), 1175-1179.
- Laviron, E., 1979, The use of linear potential sweep voltammetry and of A.C. voltammetry for the study of the surface electrochemical reaction of strongly adsorbed systems and of redox modified electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 100, 263-270.
- Laviron, E., 1979, General expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 101, 19-28.
- Law, K.Y., 1993, Organic photoconductive materials: recent trends and developments, *Chemical Reviews*, 93(1), 449-486.
- Levent, A., Yardım, Y., Şentürk, Z., 2009, Voltammetric behavior of nicotine at pencil graphite electrode and its enhancement determination in the presence of anionic surfactant, *Electrochimica Acta*, 55, 190-195.
- Lever, A.B.P., Hempstead, M.R., Leznoff, C.C., Liu, W., Melnik, M., Nevin, W.A., Seymour, P., 1986, Recent studies in phthalocyanine chemistry, *Pure and Applied Chemistry*, 58, 1467-1476.
- Lever, A.B.P., 1965, The Phthalocyanines, *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, 7, 27-114.
- Leznoff, C.C., Lever, A.B.P., 1989, *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Vol.1, New York.
- Liang, J., Han, F., Chen, Y., 2012, An Electrochemical Method for High Sensitive Detection of Nicotine and Its Interaction with Bovine Serum Albumin, *Electrochemistry Communications*, 24, 93-96.
- Lin, M.S., Wang, J.S., Lai, C.H., 2008, Electrochemiluminescent determination of nicotine based on tri(2,2'-bipyridyl) ruthenium (II) complex through flow injection analysis, *Electrochimica Acta*, 53, 7775-7780.
- (a) Linstead, R.P., Lowe, A.R., 1934, Phthalocyanines. Part V. The molecular weight of magnesium phthalocyanine, *Journal of the Chemical Society*, 1031-1033. (b) Linstead, R.P., 1934, Phthalocyanines. Part I. A new type of synthetic colouring matters, *Journal of the Chemical Society*, 1016-1017.

- Lo, W.B., Aldous, L., Compton, R.G., 2012, The use of nano-carbon as an alternative to multi-walled carbon nanotubes in modified electrodes for adsorptive stripping voltammetry, *Sensors and Actuators B*, 162, 361-368.
- Ma, W., Wu, J., Shen, C., Tang, H., Pan, M., 2008, Nickel phthalocyanine-tetrasulfonic acid as a promoter of methanol electro-oxidation on Pt/C catalyst, *Journal of Applied Electrochemistry*, 38, 875-879.
- McKeown, N.B., 1998, *Phthalocyanines Materials: Synthesis, Structure and Function*, Cambridge Un. Press, Cambridge.
- Mehrgardi, M.A., Daneshtalab, R., 2011, Electrochemical detection of different types of single-base mismatches in DNA using copper-phthalocyanine tetrasulfonic acid, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 650(2), 214-218.
- Meites, L., 1965, *Polarographic Techniques*, John Wiley & Sons, London, 727.
- Mirceski, M., Lovric, S., K., Lovric, M., 2007, *Square-wave voltammetry: theory and application*, Springer Verlag Berlin Heidelberg, 978-3-540-73739-1, 163-177.
- Moraes, F.C., Cabral, M.F., Machado, S.A.S., Mascaro, L.H., 2008, Electrocatalytic Behavior of Glassy Carbon Electrodes Modified with Multiwalled Carbon Nanotubes and Cobalt Phthalocyanine for Selective Analysis of Dopamine in Presence of Ascorbic Acid, *Electroanalysis*, 20 (8), 851-857.
- Myers, J.F., Canham, G.W.R., Lever, A.B.P., 1975, Higher oxidation level phthalocyanine complexes of chromium, iron, cobalt and zinc. Phthalocyanine radical species, *Inorganic Chemistry*, 14 (3), 461-468.
- Nalwa, H.S., Shirk, J.S., 1996, *Phthalocyanines: Properties and Applications*, VCH: New York, 4, 79.
- Noworyta, K., Kutner, W., Wijesinghe, C.A., Srour, S.G., D'Souza, F., 2012, Nicotine, Cotinine, and Myosmine Determination Using Polymer Films of Tailor-Designed Zinc Porphyrins as Recognition Units for Piezoelectric Microgravimetry Chemosensors, *Analytical Chemistry*, 84, 2154-2163.
- Nyokong, T., 1993, Interaction of cyanide with iron(II) phthalocyanine: kinetics and equilibria, *Dalton Transactions*, 23, 3601-3604.
- Obirai, J., Nyokong, T., 2004, Electrochemical studies of manganese tetraamminophthalocyanine monomer and polymer, *Electrochimica Acta*, 49, 1417-1428.
- Oni, J., Diab, N., Reiter, S., Schuhmann, W., 2005, Metallophthalocyanine-modified glassy carbon electrodes: effects of film formation conditions on

- electrocatalytic activity towards the oxidation of nitric oxide, *Sensors and Actuators B*, 105, 208–213.
- Ortaboy, S., 2010, *Bazı Kobalt Komplekslerinin Elektrokimyasal Davranışı Ve Titanyum-Dioksit Üzerinde Adsorpsiyonu*, Doktora tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Osteryoung, J., Osteryoung, R.A., 1985, Square Wave Voltammetry, *Analytical Chemistry*, 57, 101.
- Ozoemena, K.I., Pillay, J., Nyokong, T., 2006, Preferential electrosorption of cobalt (II) tetra-aminophthalocyanine at single-wall carbon nanotubes immobilized on a basal plane pyrolytic graphite electrode, *Electrochemistry Communications*, 8, 1391–1396.
- Patrascua, D., Davida, I., Davida, V., Mihailciucb, C., Stamatinc, I., Ciuread, J., Nagye, L., Nagye, G., Ciucua, A.A., 2011, Selective voltammetric determination of electroactive neuromodulating species in biological samples using iron(II) phthalocyanine modified multi-wall carbon nanotubes paste electrode, *Sensors and Actuators B*, 156, 731–736.
- Peeters, K., Wael, K.D., Adriaens, A., Falkenberg, G., Vincze, L., 2005, Non-destructive characterization of CoTSPc electrochemically deposited on gold electrodes by means of synchrotron X-ray microfluorescence, *Electrochemistry Communications*, 7, 1157–1162.
- (a) Robertson, J.M., 1935, An X-ray study of the structure of the phthalocyanines. Part I. The metal-free, nickel, copper, and platinum compounds, *Journal of the Chemical Society*, 615-621. (b) Robertson, J.M., 1936, An X-ray study of the phthalocyanines. Part II. Quantitative structure determination of the metal-free compound, *Journal of the Chemical Society*, 1195-1209. (c) Robertson, J.M., Woodward, I., 1937, An X-ray study of the phthalocyanines. Part III. Quantitative structure determination of nickel phthalocyanine, *Journal of the Chemical Society*, 219-230.
- Sakamoto, K., Ohno, E., 1997, Synthesis and electron transfer property of phthalocyanine derivatives, *Progress in Organic Coatings*, 31, 139-145.
- Sanecki, P., Skital, P., 2002, The cyclic voltammetry simulation of a competition between stepwise and concerted dissociative electron transfer, the modeling of alpha apparent variability, the relationship between apparent and elementary kinetic parameters, *Computers and Chemistry*, 26, 297-311.
- Schlettwein, D., Kaneko, M., Yamada, A., Wöhrle, D., Jaeger, N.I., 1991, Light-induced dioxygen reduction at thin film electrodes of various porphyrins, *The Journal of Physical Chemistry*, 95 (4), 1748-1755.
- Sekota, M., Nyokong, T., 1997, The study of the interactions of cobalt(II) tetrasulfophthalocyanine with cysteine and histidine, *Polyhedron*, 16(19), 3279-3284.

- Shaidarova, L.G., Ziganshina, S.A., Gedmina, A.V., Chelnokova, I.A., Budnikov, G.K., 2011, Electrochemical Behavior and Voltammetric Determination of Cysteine and Cystine at Carbon Paste Electrodes Modified with Metal Phthalocyanines, *Journal of Analytical Chemistry*, 66 (7) 633–641.
- Shaik, M., Rao, V.K., Gupta, M., Pandey, P., 2012, Layer-by-layer self-assembling copper tetrasulfonated phthalocyanine on carbon nanotube modified glassy carbon electrode for electro-oxidation of 2-mercaptoethanol, *Thin Solid Films*, 526, 256-260.
- Sharp, J.H., Lardon, M., 1968, Spectroscopic characterization of a new polymorph of metal-free phthalocyanine, *The Journal of Physical Chemistry*, 72(9), 3230-3235.
- Shinbo, K., Onishi, K., Miyabayashi, S., Takahashi, K., Katagiri, S., Kato, K., Kaneko, F., Advincula, R.C., 2003, Fabrication and electrochemical properties of layer-by-layer deposited films containing phthalocyanine dyes, *Thin Solid Films*, 438–439, 177–181.
- Silva, J.F., Griveau, S., Richard, C., Zagal, J.H., Bedioui, F., 2007, Glassy carbon electrodes modified with single walled carbon nanotubes and cobalt phthalocyanine and nickel tetrasulfonated phthalocyanine: Highly stable new hybrids with enhanced electrocatalytic performances, *Electrochemistry Communications*, 9, 1629–1634.
- Simon, J. and Andre J., 1985, *Journal of Molecular Semiconductors*, Chapter 3, Springer: Berlin, 73.
- Siqueira, J.R., Gasparotto, L.H.S., Crespilho, F.N., Carvalho, A.J.F., Zucolotto, V., Oliveira, O.N., 2006, Physicochemical Properties and Sensing Ability of Metallophthalocyanines/Chitosan Nanocomposites, *Journal of Physical Chemistry B*, 110, 22690-22694.
- Siqueira, J.R., Abouzar, M.H., Backer, M., Zucolotto, V., Poghossian, A., Oliveira, O.N., Schoning, M.J., 2009, Carbon nanotubes in nanostructured films: Potential application as amperometric and potentiometric field-effect (bio-)chemical sensors, *Physica Status Solidi A*, 206 (3), 462–467.
- Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A., 1998, *Enstrümental Analiz İlkeleri*, Bilim Yayıncılık, Ankara, 975-55-041-6.
- Sommerauer, M., Rager, C., Hannack, M., 1996, Separation of 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrasubstituted Phthalocyanines with Newly Developed HPLC Phases, *Journal of the American Chemical Society*, 118 (42), 10085-10093.
- Suffredini, H.B., Santos, M.C., De Souza, D., Codognoto, L., Homem-de-Mello, P., Hono'rio, K.M., Da Silva, A.B.F., Machado, S.A.S., Avaca, L.A., 2005, Electrochemical Behavior of Nicotine Studied by Voltammetric Techniques at Boron-Doped Diamond Electrodes, *Analytical Letters*, 38, 1587–1599.

- Sun, C., Sun, Y., Zhang, X., Xu, H., Shen, J., 1995, Selective potentiometric determination of copper(II) ions by use of a molecular deposition film electrode based on water-soluble copper phthalocyanine, *Analytica Chimica Acta*, 312, 207-212.
- Sun, J., Du, H., You, T., 2011, Determination of nicotine and its metabolite cotinine in urine and cigarette samples by capillary electrophoresis coupled with electrochemiluminescence, *Electrophoresis*, 32, 2148–2154.
- Sun, J.Y., Xu, X.Y., Yu, H., You, T.Y., 2012, Determination of Nicotine in Tobacco by Capillary Electrophoresis with Electrochemical Detection, *Chemical Research in Chinese Universities*, 28 (3), 415-418.
- Takano, S., Enokida, T., Kambata, A., 1984, A New Polymorph Of Metal-Free Phthalocyanine, *Chemistry Letters*, 13(12) 2037-2040.
- Tural, H., Gökçel, H.İ., Ertaş, F.N., 2006, Enstrümental Analiz I Elektroanalitik Yöntemler, Ege Üniversitesi Basımevi, İzmir.
- Turek, P., Petit, P., Simon, J., Even, R., Boudjema, B., Gillaud, G., Maitrot, M., 1987, A new series of molecular semiconductors: phthalocyanine radicals, *Journal of the American Chemical Society*, 109(17), 5119-5122.
- Türker Acar, E., 2008, *Kanserin Fotodinamik Terapisinde Kullanılan Metalofthalosiyanimlerin Kuantum Kimyasal Yöntemlerle Fizikokimyasal ve Fotofiziksel Özelliklerinin Araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, GYTE, Mühendislik Ve Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Ureta-Zanartu, M.S., Alarco'n, A., Berríos, C., Cardenas-Jiro'n, G.I., Zagal, J., Gutierrez, C., 2005, Electropreparation and characterization of polyNiTSPc films. An EQCM study, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 580, 94–104.
- Van der Pol, J.F., Neeleman, E., Zwicker, J.W., Nolte, R.J.M., Drenth, W., Aerts, J., Visser, R., Picken, S.J., 1989, Homologous series of liquid-crystalline metal free and copper octa-n-alkoxyphthalocyanines, *Liquid Crystal*, 6, 577-592.
- Wael, K.D., Westbroek, P., Bultinck, P., Depla, D., Vandenabeele, P., Adriaens, A., Temmerman, E., 2005, Study of the deposition and Raman and XPS characterization of a metal ion tetrasulphonated phthalocyanine layer at gold surfaces: density functional theory calculations to model the vibrational spectra, *Electrochemistry Communications*, 7, 87–96.
- Wael, K.D., Peeters, K., Bogaert, D., Buschop, H., Vincze, L., Adriaens, A., 2007, Electrochemical and spectroscopic characterization of a gold electrode modified with 3,4',4'',4''' copper(II) tetrasulphonated phthalocyanine, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 603, 212–218.
- Wang, M., 2001, *Nicotine the masked killer*, Iowa-University Press, 1-9.

- Wang, J., Chen, G., Huang, J., 2005, The enhanced electrochemiluminescence of luminol on the nickelphthalocyanine modified electrode, *Analyst*, 130, 71–75.
- Wang, L., Xiong, H., Zhang, X., Wang, S., 2009, Electrochemical behaviors of nicotine and its interaction with DNA, *Electrochemistry Communications*, 11, 2129–2132.
- Wang, S.J., Liaw, H.W., Tsai, Y.C., 2009, Low potential detection of nicotine at multiwalled carbon nanotube–alumina-coated silica nanocomposite, *Electrochemistry Communications*, 11, 733–735. a
- Wöhrle, D., Shopova, M., Müller, S., Milev, A.D., Mantareva, V.N., Krastev, K.K., 1993, Liposome-delivered Zn(II)-2,3-naphthalocyanines as potential sensitizers for PDT: synthesis, photochemical, pharmacokinetic and phototherapeutic studies, *Journal of Photochemistry and Photobiology B*, 21(2-3), 155-165.
- Wu, C.T., Chen, P.Y., Chen, J.G., Suryanarayanan, V., Ho, K.C., 2009, Detection of nicotine based on molecularly imprinted TiO₂-modified electrodes, *Analytica Chimica Acta*, 633, 119–126.
- Xiong, H., Zhao, Y., Liu, P., Zhang, X., Wang, S., 2010, Electrochemical properties and the determination of nicotine at a multi-walled carbon nanotubes modified glassy carbon electrode, *Microchimica Acta*, 168(1-2), 31-36.
- Ye, X., Du, Y., Lu, D., Wang, C., 2013, Fabrication of β -cyclodextrin-coated poly (diallyldimethylammonium chloride)-functionalized graphene composite film modified glassy carbon-rotating disk electrode and its application for simultaneous electrochemical determination colorants of sunset yellow and tartrazine, *Analytica Chimica Acta*, 779, 22– 34.
- Zevin, S., Jacob, P., 1997, Cotinine effects on nicotine metabolism, *Clinical Pharmacology & Therapeutics*, 61(6), 649-654.
- Zevin, S., Gourlay, S.G., Benowitz, N.L., 1998, Clinical pharmacology of nicotine, *Clinical Dermatology*, 16, 557-564.

7. ÖZGEÇMİŞ



Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı	Elif TÜRKER ACAR
Uyruğu	T.C.
Doğum tarihi, Yeri	1983, Kadıköy
Telefon	0212 473 70 70 – 17 615
E-mail	elifacar@istanbul.edu.tr
Web adres	

Eğitim

Derece	Kurum/Anabilim Dalı/Programı	Yılı
Doktora	İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü / Kimya Anabilim Dalı / Fiziksel Kimya Programı	2014
Yüksek Lisans	G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü/ / Kimya Anabilim Dalı / Fiziksel Kimya Programı	2008
Lisans	Balıkesir Üniversitesi / Fen Edebiyat Fakültesi / Kimya Bölümü	2005
Lise	Gebze Lisesi	2000

Makaleler / Bildiriler

SCI Kapsamında:

1. Atun G., Acar E.T., Competitive Adsorption of Basic Dyes onto Calcite in Single and Binary Component Systems, Separation Science and Technology, 44 (2010) 75-101.

2. S. Ortaboy, E. T. Acar, G. Atun, S. Emik, T.B. Iyim, G. Guclu, S. Ozgumus, Performance of acrylic monomer based terpolymer/montmorillonite nanocomposite hydrogels for U(VI) removal from aqueous solutions, Chemical Engineering Research and Design: Special Issue on Nuclear Process Engineering, 91 (2013) 670-680.

Uluslararası Hakemli:

1. S. Ortaboy, E.Türker Acar, G. Atun, “Electropolymerization Of Some Azo-Dyes On Modified Carbon Paste Electrode In Single, Binary And Ternary Solutions” IUPAC 44. World Chemistry Congress, 11-16 Ağustos 2013, İstanbul, Türkiye - Poster Bildiri.
2. E.Türker Acar, S. Ortaboy, G. Atun, “Electrochemical Determination of Lead and Cadmium Using High Density PVC Beads in Column Adsorption Studies ” IUPAC 44. World Chemistry Congress, 11-16 Ağustos 2013, İstanbul, Türkiye - Poster Bildiri.
3. S. Ortaboy, E.Türker Acar,, G. Atun, “Protection Efficiency Of Polyaniline Films Electrochemically Deposited On Mild Steel In Phosphonium Ionic Liquid Media” IUPAC 44. World Chemistry Congress, 11-16 Ağustos 2013, İstanbul, Türkiye - Poster Bildiri.
4. E.Türker Acar, S. Ortaboy, G. Atun, “Adsorption of Thiazine Dyes onto Bitumenous Shale” IUPAC 44. World Chemistry Congress, 11-16 Ağustos 2013, İstanbul, Türkiye - Poster Bildiri.
5. S. Ortaboy, E.Türker Acar, G. Atun, “Utilization of zeolitized coal fly ash products for thorium removal” ANQUE International Congress of Chemical Engineering, 23-28 Haziran 2012, Sevilla, İspanya-Sözlü Bildiri.
6. E.Türker Acar, S. Ortaboy, G. Atun, “Electrochemical Determination of Lead and Cadmium In Column Adsorption-Desorption Studies”, 9th International Electrochemistry Meeting in Turkey - İzmir, 25-29 Eylül 2011, Çeşme-İzmir, Türkiye-Poster Bildiri.

7. S. Ortaboy, E.Türker Acar, G. Atun, “Electrochemical Behavior of Fe(II) Cefazolin Complex”, 9th International Electrochemistry Meeting in Turkey - İzmir, 25-29 Eylül 2011, Çeşme-İzmir, Türkiye-Poster Bildiri.
8. G. Hisarlı, E.Türker Acar, G. Atun, “Characterization of Modified Carbon Paste Electrode Before And After Dye Accumulation”, Mini-Workshop on Surface Science for Inauguration of the Turkish Surface Science Society (TuSSS), 23 Mayıs 2011, Ankara, Türkiye-Poster Bildiri.
9. Ortaboy, E.Türker Acar, G. Atun, “Preparation, Characterization and Adsorption Properties of Strontium-Vanadium Oxides ”, Mini-Workshop on Surface Science for Inauguration of the Turkish Surface Science Society (TuSSS), 23 Mayıs 2011, Ankara, Türkiye-Poster Bildiri.
10. E. Türker Acar and Gülten ATUN, “ Equilibrium and Kinetic Modelling of Single and Binary Adsorption of Methylene Blue and Safranin T Onto Bleaching Earth ”, Fifth International Symposium on Environmental Pollution and its Impact on Life in the Mediterranean Region (MESAEP) 7-11 Ekim 2009, Bari, Italy- Poster Bildiri.
11. Hatice Can, Elif Türker Acar and Vefa Ahsen, “ Excited State Properties of the Zinc Phthalocyanines Based on TDDFT Calculations ”, Fifth International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-5) 6-11 Temmuz 2008, Moscow, Russia- Sözlü Bildiri.
12. Hatice Can, Elif Türker Acar, Mahmut Durmuş and Vefa Ahsen, “ Excited State Properties of the Metallophthalocyanines Based on the TDDFT Calculations ”, 8th Chemical Physics Conference, 24-25 Nisan 2008, Istanbul, TURKEY- Sözlü Bildiri.
13. Hatice Can, Elif Türker, Devrim Atilla, Mahmut Durmuş, Ayşe Gül Gürek and Vefa Ahsen, “ DFT Investigation of the Photodynamic Potential of Zinc Phthalocyanine Derivatives in Cancer Therapy”, 12th International Conference on the Applications of Density Functional Theory in Physics and Chemistry, 26-30 Ağustos 2007, Amsterdam, The Netherlands- Poster Bildiri.

Ulusal Hakemli:

1. S. Ortaboy, E.Türker Acar, G. Atun, “İndikatör Boyar Madde Kullanılarak Farklı Renklerdeki Pigmentlerin Hazırlanması” III. Fiziksel Kimya Günleri Kongresi, 12-15 Temmuz 2012, Balıkesir, Türkiye - Poster Bildiri.
2. S. Ortaboy, E.Türker Acar, G. Atun, “Cu(II) Sefazolin Kompleksinin Elektrokimyasal Davranışı” III. Fiziksel Kimya Günleri Kongresi, 12-15 Temmuz 2012, Balıkesir, Türkiye - Poster Bildiri.
3. S. Ortaboy, E.Türker Acar, G. Atun, “Stronsiyum Polivanadat ve Sulu Çözeltilerdeki Stronsiyum İyonları Arasındaki Heterojen İzotop Değişimi Reaksiyonları”, Uluslararası Katılımlı 25. Ulusal Kimya Kongresi, 27 Haziran-02 Temmuz 2011, Erzurum, Türkiye-Poster Bildiri.
4. E.Türker Acar, S. Ortaboy, G. Atun, “ $Sr_{x}Ba_{1-x}$ Vanadat Bileşiklerinin Hazırlanması ve Bazı Boyar Maddeler İçin Adsorpsiyon Karakteristikleri ”, Uluslararası Katılımlı 25. Ulusal Kimya Kongresi, 27 Haziran-02 Temmuz 2011, Erzurum, Türkiye-Poster Bildiri.
5. G. Hisarlı, E.Türker Acar, G. Atun, “Asidik Boyarmadde Lanaset Red2b'nin Kil İle Modifiye Edilmiş Karbon Pasta Elektrodu Kullanarak Voltametrik Yöntemle İncelenmesi” I. Eser Analiz Çalıştayı (Es-An 2010), 22-25 Nisan 2010, Denizli, Türkiye - Poster Bildiri.