



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

**HMPD MODİFİYE CAMSI KARBON ELEKTROT
KULLANILARAK DOĞAL NUMUNEDE DPV İLE BAKIR
İYONLARININ KANTİTATİF TAYİNİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
NAGİHAN DURMUŞ**

KİMYA ANABİLİM DALI

KONYA-2016

Her Hakkı saklıdır.

TEZ ONAYI

Danışman: Doç. Dr. Ecir YILMAZ

Juri Üyeleri

İmza:

Prof. Dr. İbrahim YILMAZ

Doç. Dr. Ecir YILMAZ

Doç. Dr. İbrahim Ender MÜLAZIMOĞLU

Tez Savunma Tarihi: 22/04/2016

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

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

DECLARATION PAGE

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

Nagihan DURMUŞ

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi HMPD Modifiye Camısı Karbon Elektrot Kullanılarak Doğal Numunede DPV ile Bakır İyonlarının Kantitatif Tayini

Nagihan DURMUŞ

**Necmettin Erbakan Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı**

Danışman: Doç. Dr. Ecir YILMAZ

Yüksek Lisans Tezi olarak yapılan bu çalışmada, HMPD olarak kısaltılan (Z)-2-(2-(hidroksiimino)-2-(3-metil-3-fenilsiklobütil)etil)-3a,7a-dihidro-1H-isoindol-1,3(2H)-dion molekülü kullanılarak camısı karbon (GC) elektrot yüzeyi dönüşümlü voltametri (CV) tekniği ile modifiye edilmiş, molekülün elektrokimyasal davranışları ve özellikleri aydınlatılmıştır. Çalışmanın esas amacı olan doğal numunelerde Cu(II) iyonlarının kantitatif tayinleri için ise HMPD modifiye GC elektrot bir sensör elektrot olarak kullanılmış ve diferansiyel puls voltametri (DPV) tekniği kullanılarak Cu(II) iyonlarının un ve su numunelerinde tayinleri yapılmıştır. Çalışmada, CV ve DPV teknikleri dışında modifiye elektrotun yüzey karakterizasyonu için elektrpkimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ve taramalı elektron mikroskopisi (SEM) tekniklerinden de faydalanılmıştır. Yapılan çalışma sonucunda Cu(II) iyonları miktarları un ve su numunelerinde sırasıyla 1.17×10^{-12} M ve 2.74×10^{-12} M olarak hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Voltametrik Teknikler, HMPD, Cu(II) İyonu, Yüzey Modifikasyonu, Yüzey Karakterizasyonu.

ABSTRACT

M.Sc. THESIS

Quantitative Determination of Copper Ions in Natural Samples using HMPD Modified GC Electrode by DPV

Nagihan DURMUŞ

Necmettin Erbakan University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ecir YILMAZ

HMPD, (Z)-2-(2-(hydroxyimino)-2-(3-methyl-3-phenylcyclobutyl)ethyl)-3a,7a-dihydro-1H-isoindole-1,3(2H)-dione molecule was used to modify the surface of Glassy Carbon (GC) electrode and electrochemical behaviour and properties were investigated in this thesis study. Our main goal is to fulfill the quantitative determination of Cu(II) using HMPD modified GC as a sensor electrode. This developed modified sensor electrode was used for the determination of Cu(II) ions in flour and water samples using Differential Pulse Voltammetry, DPV. In this study besides cyclic voltammetry (CV) and differential pulse voltammetry (DPV) techniques, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and scanning electron microscopy (SEM) techniques were also used for the surface characterization of the modified surface. Cu(II) ions were found to be 1.17×10^{-12} M and 2.74×10^{-12} M in flour and water samples respectively.

Keywords: Voltammetric Techniques, HMPD, Cu(II) ion, Surface Modification, Surface Characterization

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

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

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

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

Tez çalışmam boyunca destekleri ve önerileri için Prof. Dr. Bedrettin Mercimek hocama çok teşekkür ederim.

Çalışmalarımında kullandığım maddenin sentezi hususunda emeklerini ve paylaşımını esirgemeyen Karamanoğlu Mehmet Bey Üniversitesi, Fen Fakültesi Fakültesi, Kimya Anabilim Dalı Öğretim Üyesi Prof. Dr. İbrahim Yılmaz'a teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamda 151310002 numaralı tez projesi ile maddi destek sağlayan Necmettin Erbakan Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne teşekkür ederim.

Ayrıca, tez çalışmamın sonuçlanmasında emeği geçen tüm öğrenci arkadaşlarıma özellikle deney çalışmalarımında desteğini esirgemeyen Hacı Hasan Çelik'e teşekkür ederim.

Emek ve sabır isteyen bu yolda desteğini hiçbir zaman esirgemeyen eşim Fırat Durmuş'a ve çalışmalarımaya ayırdığım süre zarfında beni sabırla bekleyen güzel kızlarım Yasemin ve Nalan'a çok teşekkür ederim...

Nagihan DURMUŞ
Nisan, 2016

İÇİNDEKİLER

Özet	iv
Abstract	v
Önsöz ve Teşekkür	vi
İçindekiler	vii
Simgeler Dizini	x
Şekil ve Çizelgeler Dizini	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Schiff Bazları (İminler)	1
1.1.1. Schiff Bazlarının Yapısı ve Genel Özellikleri	2
1.1.2. Schiff Bazlarının Sentezi	4
1.1.2.1. Karbonil bileşikleri ve primer aminlerden	4
1.1.2.2. Dehidrojenasyon (oksidasyon) yönteminden	5
1.1.3. pH'nın Schiff Bazlarına Etkisi	6
1.1.4. Schiff Bazlarının Kullanım Alanları	7
1.2. Elektrokimya	9
1.2.1. Kütle Aktarım Türleri	10
1.3. Elektrokimyasal Teknikler	11
1.3.1. Kulometri	13
1.3.2. Kondüktometri	14
1.3.3. Potansiyometri	15
1.3.4. Voltametri	15
1.3.4.1. Dönüşümlü voltametri (CV)	17
1.3.4.1.1. Tersinir reaksiyonlar	18
1.3.4.1.2. Tersinmez reaksiyonlar	22
1.3.4.1.3. Elektrot mekanizmasının CV ile incelenmesi	23
1.3.4.1.3.1. CE mekanizması	23
1.3.4.1.3.2. EC mekanizması	24
1.3.4.1.3.3. ECE mekanizması	24
1.3.4.2. Diferansiyel puls voltametri (DPV)	24
1.3.4.3. Kare dalga voltametri (SWV)	25
1.3.4.4. Sabit potansiyelli elektroliz (Bulk elektroliz, BE)	27

1.4.	Voltametrik Cihazlar	27
1.4.1.	Voltametriye Kullanılan Destek Elektrolit ve Çözücüler	28
1.4.2.	Referans Elektrotlar	29
1.4.2.1.	Standart hidrojen elektrot (SHE)	29
1.4.2.2.	Kalomel referans elektrot	30
1.4.2.3.	Gümüş-gümüş klorür referans elektrot	30
1.4.2.4.	Ag/Ag ⁺ referans elektrot	31
1.4.3.	Çalışma Elektrotları	31
1.4.3.1.	Platin, altın ve diğer soy metal (Pd, Rh, Ir) elektrotlar	32
1.4.3.2.	Karbon pasta elektrot	32
1.4.3.3.	Camsı karbon elektrot	33
1.4.4.	Modifiye Elektrotlar	33
1.5.	Modifikasyon Metotları	35
1.5.1.	Alkol oksidasyonu modifikasyonu	35
1.5.2.	Amin oksidasyonu modifikasyonu	36
1.5.3.	Diazonyum tuzu indirgenmesi modifikasyonu	37
1.6.	Modifiye Yüzeylerin Karakterizasyonu	37
1.6.1.	Elektrokimyasal yöntemler	38
1.6.1.1.	Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) tekniği	38
1.6.1.2.	Kronoamperometri (CA) tekniği	38
1.6.1.3.	Kronokulometri (CC) tekniği	39
1.6.1.4.	Elektrokimyasal kuartz kristal mikrobals (EQCM) tekniği	40
1.6.2.	Spektroskopik yöntemler	40
1.6.3.	Mikroskopik yöntemler	41
1.6.3.1.	Taramalı elektron mikroskopi (SEM)	41
1.6.3.2.	Atomik kuvvet mikroskopi (AFM)	45
1.7.	Ağır Metaller	46
1.7.1.	Ağır Metal Kirliliği ve İnsan Sağlığına Etkileri	47
1.7.2.	Bakır	47
2.	KAYNAK ARAŞTIRMASI	49
3.	MATERYAL VE METOT	59
3.1.	Kullanılan Teçhizat ve Kimyasallar	59
3.2.	Britton-Robinson (BR) Tampon Çözeltisinin Hazırlanması	61

3.3.	Çalışma Elektrotlarının Temizlenmesi ve Parlatılması	61
3.4.	Çalışmalarda Kullanılan Elektrotların Kalibrasyonu	62
3.5.	Yapılan Çalışmalar İçin Hazırlanan Çözeltiler ve Hazırlanma Şartları	63
4.	ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	64
4.1.	HMPD Molekülünün GC Elektrot Yüzeyine Modifikasyonu	64
4.1.1.	HMPD Molekülünün GC Elektrot Yüzeyine Bağlanma Mekanizması	65
4.2.	Karakterizasyon Çalışmaları	66
4.2.1.	CV ile Ferrosen Redoks Prob Ortamında Karakterizasyon Çalışmaları	66
4.2.2.	CV ile HCF(III) Redoks Prob Ortamında Karakterizasyon Çalışmaları	67
4.2.3.	EIS ile HCF(II/III) Redoks Prob Ortamında Karakterizasyon Çalışmaları	69
4.2.4.	SEM Tekniği ile Karakterizasyon Çalışmaları	70
4.3.	Madde Transferinin Difüzyon Kontrollü Olduğunun Test Edilmesi	71
4.4.	Kararlılık Çalışmaları	73
4.5.	Analitik Uygulamalar	78
4.5.1.	Kantitatif Amaçlı Kullanılacak Voltametrik Tekniğin Belirlenmesi	78
4.5.2.	İnkübasyon Zamanının Belirlenmesi	80
4.5.3.	Farklı Konsantrasyonlarda Cu(II) Çözeltilerinin HMPD/GC Elektrot Yüzeyinde DPV ile Tayini ve Kalibrasyon Grafiğinin Çizilmesi	81
4.5.4.	Un ve Su Numunelerinde DPV ile Cu(II) Tayinlerinin Yapılması	82
5.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER	84
6.	KAYNAKLAR	85
	ÖZGEÇMİŞ	92

SİMGELER DİZİNİ

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

°C	Derece Santigrat
CE	Kimyasal-Elektrokimyasal Mekanizma
EC	Elektrokimyasal-Kimyasal Mekanizma
ECE	Elektrokimyasal-Kimyasal-Elektrokimyasal Mekanizma
i_1	İleri yöndeki pulsun sonunda ölçülen akım
i_2	Geri yöndeki pulsun sonunda ölçülen akım
T_p	Puls genişliği
f	Frekans
ES	Birbirini takip eden kare dalgalar arasındaki yükseklik farkı
ESW	Her bir dalganın alt ve üst noktaları arasındaki farkın yarısıdır
Q	Devreden geçen yük miktarı, (C)
I	Akım (amper)
t	Zaman (sn)
N	Elektrolizlenen maddenin mol sayısı, (mol)
EIS	Elektrokimyasal impedans spektroskopisi
CA	Kronoamperometri
CC	Kronokulometri
EQCM	Elektrokimyasal kuartz kristal mikrobalans
XPS / ESCA	X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi
SEM	Taramalı elektron mikroskopisi
IR	Kızıl ötesi spektroskopisi
AFM	Atomik kuvvet mikroskopisi
CRT Ekranı	Katot ışınları tüpü
Ψ	Yönlenme (Psi)
Δ	Eliptik derece (Delta)
R, R'	Aril veya alkil sübtütenti
DAS	Diazonyum tuzu
HBF_4	Tetrafloroborik asit
HOPG	Pirolitik grafit
HMPD	(Z)-2-(2-(hidroksiimino)-2-(3-metil-3-fenilsiklobütil)etil)-3a,7a-dihidro-1H-isoindol-1,3(2H)-dion
GC	Camsı karbon
SPE	Ekran baskılı elektrot

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

ŞEKİL VE ÇİZELGELER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Azometin ve imin reaksiyonu	2
Şekil 1.2.	NO, N ₂ O ₂ , ONO, ONS ve NS tipi Schiff bazları	3
Şekil 1.3.	Schiff bazı oluşumunun birinci basamağı	4
Şekil 1.4.	Schiff bazı oluşumunun ikinci basamağı	5
Şekil 1.5.	Hem ve Klorofil-a'nın yapısı	8
Şekil 1.6.	Genel elektrokimyasal hücre şeması	9
Şekil 1.7.	Elektroanalitik tekniklerin sınıflandırılması	12
Şekil 1.8.	Voltametrde kullanılan uyarma sinyalleri	16
Şekil 1.9.	Dönüşümlü voltametrde potansiyel-zaman ve tarama sonucunda elde edilen potansiyel-akım eğrileri (voltagegram)	17
Şekil 1.10.	A) Analog cihazlarda diferansiyel puls voltametrise için kullanılan uyarma sinyali B) Diferansiyel puls voltametrisine ait bir voltamogram	25
Şekil 1.11.	Kare dalga voltametrde puls tipi uyarma sinyalinin dalga şekli	26
Şekil 1.12.	Voltametri için potansiyostat	27
Şekil 1.13.	Çeşitli çalışma elektrotlarına ait çalışma potansiyeli aralıkları	31
Şekil 1.14.	Tipik bir karbon pasta elektrot ve pasta karışımının elektroda doldurulması	33
Şekil 1.15.	Grafitin tabaka yapısı	35
Şekil 1.16.	Alkol oksidasyonu yöntemi ile elde edilen yüzey	36
Şekil 1.17.	Amin oksidasyonu yöntemi ile elde edilen yüzey	36
Şekil 1.18.	Diazonyum tuzu indirgenmesi ile elde edilen yüzey	37
Şekil 1.19.	Yüzey spektrometrinin genel şeması	41
Şekil 1.20.	SEM çalışma prensibi	43
Şekil 1.21.	Elektron demeti ve numune arasındaki etkileşim sonunda üretilen sinyaller	44
Şekil 1.22.	AFM çalışma prensibi	45
Şekil 3.1.	Deneyde kullanılan cihazlar	59
Şekil 3.2.	Elektrokimyasal deneyler ve İmpedans deneylerinin gerçekleştirildiği sistem ve üç elektrotlu hücre düzeneği	60
Şekil 3.3.	Çıplak GC yüzeyi için testler. a) ferrosen testi, -200/+400 mV pot. arl. ve 100 mV s ⁻¹ tarama hızında, b) HCF (III) testi, +600/0.0 mV	62

pot. arl. ve 100 mV s⁻¹ tarama hızında

Şekil 4.1.	Çalışmada kullanılan ve HMPD olarak kısaltılan Schiff bazı türevi	64
Şekil 4.2.	HMPD molekülünün GC elektrot yüzeyine CV kullanılarak alınan modifikasyon voltamogramı (+300 mV/+2800 mV potansiyel aralığında, 30 döngülü ve 100 mV s ⁻¹ tarama hızında)	65
Şekil 4.3.	HMPD molekülünün GC elektrot yüzeyine bağlanma mekanizması (EC mekanizması)	66
Şekil 4.4.	GC yüzeyine HMPD modifikasyonu sonrası CV kullanılarak alınan ferrosen voltamogramının çıplak GC yüzeyi için alınan ferrosen voltamogramı ile karşılaştırılmış görüntüsü (-200 mV/+400 mV potansiyel aralığında, tek döngülü ve 100 mV s ⁻¹ tarama hızında)	67
Şekil 4.5.	GC yüzeyine HMPD modifikasyonu sonrası CV kullanılarak alınan HCF(III) voltamogramının çıplak GC yüzeyi için alınan HCF(III) voltamogramı ile karşılaştırılmış görüntüsü (+600 mV/0.0 mV potansiyel aralığında, tek döngülü ve 100 mV s ⁻¹ tarama hızında)	68
Şekil 4.6.	GC yüzeyine HMPD modifikasyonu sonrası EIS kullanılarak alınan HCF(II/III) Nyquist eğrisinin çıplak GC yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile karşılaştırılmış görüntüsü (0.05 Hz/100.000 Hz frekans aralığında)	70
Şekil 4.7.	GC yüzeyine HMPD modifikasyonu sonrası SEM tekniği ile alınmış görüntünün çıplak GC yüzeyi için alınan görüntü ile kıyaslanması (Görüntüler 1 µm ² 'lik bir alanın taranması ile elde edilmiştir.)	71
Şekil 4.8.	Modifikasyon olayının difüzyon kontrollü olarak gerçekleşip gerçekleşmediğini anlamak için alınan farklı tarama hızlarındaki voltamogramların karşılaştırılmış görüntüleri (Kullanılan tarama hızları: 10, 25, 50, 100, 200, 300, 500 ve 1000 mV s ⁻¹ 'dir.)	72
Şekil 4.9.	GC yüzeyine HMPD modifikasyonu sonrası modifiye elektrotun 15, 30, 45, 60 ve 90 dakika hava ortamında bekletilmesi sonrası alınan Nyquist eğrilerinin çıplak GC yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile karşılaştırılmış görüntüleri	73
Şekil 4.10.	GC yüzeyine HMPD modifikasyonu sonrası modifiye elektrotun 15, 30, 45, 60 ve 90 dakika su ortamında bekletilmesi sonrası alınan Nyquist eğrilerinin çıplak GC yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile karşılaştırılmış görüntüleri	74
Şekil 4.11.	GC yüzeyine HMPD modifikasyonu sonrası modifiye elektrotun 15, 30, 45, 60 ve 90 dakika CH ₃ CN ortamında bekletilmesi sonrası alınan Nyquist eğrilerinin çıplak GC yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile karşılaştırılmış görüntüleri	74

Şekil 4.12.	GC yüzeyine HMPD modifikasyonu sonrası modifiye elektrotun 15, 30, 45 ve 60 dakika hava ortamında bekletilmesi sonrası alınan ferrosen voltamogramlarının çıplak GC yüzeyi için alınan ferrosen voltamogramı ile karşılaştırılmış görüntüleri	75
Şekil 4.13.	GC yüzeyine HMPD modifikasyonu sonrası modifiye elektrotun 15, 30, 45 ve 60 dakika su ortamında bekletilmesi sonrası alınan ferrosen voltamogramlarının çıplak GC yüzeyi için alınan ferrosen voltamogramı ile karşılaştırılmış görüntüleri	76
Şekil 4.14.	GC yüzeyine HMPD modifikasyonu sonrası modifiye elektrotun 15, 30, 45 ve 60 dakika su ortamında sonikasyona tabi tutulması sonrasında alınan ferrosen voltamogramlarının çıplak GC yüzeyi için alınan ferrosen voltamogramı ile karşılaştırılmış görüntüleri	76
Şekil 4.15.	GC yüzeyine HMPD modifikasyonu sonrası modifiye elektrotun 15, 30, 45 ve 60 dakika CH ₃ CN ortamında bekletilmesi sonrası alınan ferrosen voltamogramlarının çıplak GC yüzeyi için alınan ferrosen voltamogramı ile karşılaştırılmış görüntüleri	77
Şekil 4.16.	GC yüzeyine HMPD modifikasyonu sonrası modifiye elektrotun 15, 30, 45 ve 60 dakika CH ₃ CN ortamında sonikasyona tabi tutulması sonrasında alınan ferrosen voltamogramlarının çıplak GC yüzeyi için alınan ferrosen voltamogramı ile karşılaştırılmış görüntüleri	77
Şekil 4.17.	1 mM Cu(II) iyonları içeren çözelti kullanılarak -400 mV ile +400 mV potansiyel aralığında alınan DPV voltamogramı	79
Şekil 4.18.	1 mM Cu(II) iyonları içeren çözelti kullanılarak -400 mV ile +400 mV potansiyel aralığında alınan SWV voltamogramı	79
Şekil 4.19.	İnkübasyon zamanının belirlenmesi için 1 mM Cu(II) iyonları içeren çözelti ortamında HMPD/GC elektrotun 0, 30, 60, 90 ve 120 dakika bekletilmesi sonrası alınan DPV voltamogramları ve çizilen inkübasyon zamanı grafiği	80
Şekil 4.20.	DPV ile alınmış farklı konsantrasyonlarda Cu(II) çözeltilerinin HMPD/GC elektrot yüzeyinde tayini	81
Şekil 4.21.	Cu(II) iyonları için DPV ile alınan voltamogramlardan okunan pik akımları ile konsantrasyonlar arasında çizilen kalibrasyon grafiği	82
Şekil 4.22.	Un ve su numuneleri içerisinde bulunan Cu(II) iyonlarının tayini için DPV ile alınan voltamogramlar	83
Çizelge 3.1.	Yapılan çalışmalar için hazırlanan çözeltiler ve hazırlanma şartları	63

1. GİRİŞ

Bu tez çalışmasında, bir Schiff bazı olan HMPD olarak kısaltılan (Z)-2-(2-(hidroksiimino)-2-(3-metil-3-fenilsiklobütil)etil)-3a,7a-dihidro-1H-isoindol-1,3(2H)dion molekülünün camısı karbon (GC) elektrot yüzeyine dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak modifiye edilmesi, elektrokimyasal ve mikroskopik teknikler kullanılarak karakterize edilmesi ve Cu (II) iyonlarının tayini için kullanılıp kullanılmayacağı incelenmiştir. Çalışmamızın temel amacı; Cu (II) iyonlarının kantitatif tayini için tayin sınırı düşük ve her ortamda kullanılabilecek kararlılıkta bir sensör elektrot geliştirmektir. Kantitatif analiz için diferansiyel puls voltametri ve kare dalga voltametri tekniklerinin kullanılabilirliği incelenmiştir.

Çalışmada, Schiff bazları, özellikleri ve sentez metodlarından bahsedilmiş, elektrokimya ile ilgili tanımlama yapılmış, kütle aktarım türleri ile ilgili bilgi verilmiştir. Elektrokimyasal tekniklerden voltametri (dönüşümlü voltametri, kare dalga voltametri, diferansiyel puls voltametri, sabit potansiyelli elektroliz), kulometri, kondüktometri, potansiyometri hakkında açıklamalar yapılmıştır.

Voltametik cihazlardan bahsedilmiş ve bir voltametik cihazda kullanılan çözücü ve destek elektrolit çözeltilerinde bulunması gereken özellikler belirtilmiştir.

Genel olarak voltametik bir hücrede bulunan elektrotlara; referans elektrot, çalışma elektrotları, modifiye elektrotlar ve bu elektrotlara ait özelliklere değinilmeye çalışılmıştır.

Yüzey modifikasyonunda ve modifiye yüzeylerin karakterizasyonunda kullanılan bazı yöntemler; elektrokimyasal yöntemler, spektroskopik yöntemler, mikroskopik yöntemler hakkında bilgiler verip bu yöntemler açıklanmaya çalışılmıştır.

Son olarak ta ağır metaller, ağır metal kirliliğinin insan sağlığına etkileri ve yine bir ağır metal olan tayinini yaptığımız bakır elementi hakkında bilgi verilmiştir.

1.1. Schiff Bazları (İminler)

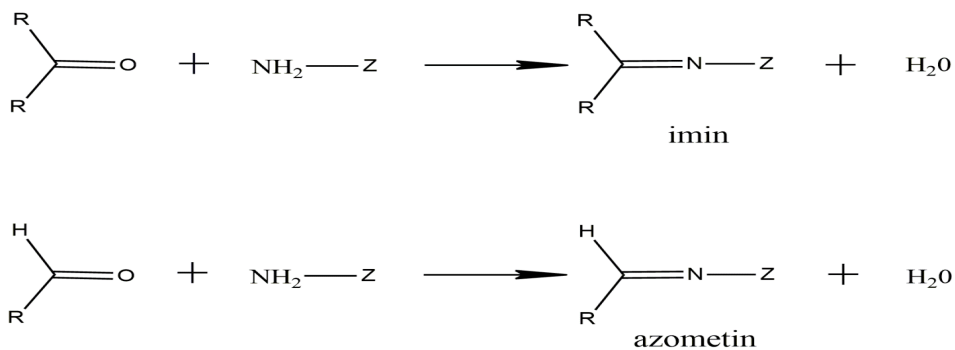
Schiff Bazları yapısında C=N (karbon–azot çift bağı) grubu içeren bileşiklere denir. İlk defa Schiff tarafından 1864 yılında sentezlenmiştir. Schiff Bazları koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılmaktadır. Koordinasyon bileşikleri; bir metal atomu veya iyonu ile bir ya da daha çok ligandın (atom, iyon veya molekülün)

oluşturduğu bileşiklere denir (Miessler, 2002). Schiff bazlarının, koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılması, 1937 yılında Pfeiffer tarafından gerçekleştirilmiştir (Pfeiffer ve ark., 1937). Schiff bazları $RCH=NR'$ genel formülüne sahiptirler. Formülde R ve R'; aril veya alkil sübtütientleridir.

1.1.1. Schiff Bazlarının Yapısı ve Genel Özellikleri

Aldehit ve ketonların bir primer aminle verdiği kondenzasyon ürünlerine Schiff bazı denir. Kondenzasyon sonucu meydana gelen karbon azot çift bağına (C=N) azometin veya imin bağı adı verilir (Schiff, 1869). Karbonil bileşiği aldehit ise oluşan bağa azometin veya aldimin, keton ise oluşan bağa imin veya ketimin adı verilir.

Aldehitler çok kolay bir şekilde primer aminler ile reaksiyon verirken, ketonların aminlerle reaksiyonu o kadar kolay değildir. Ketonlardan Schiff bazı elde ederken; uygun pH aralığı, katalizör seçimi, reaksiyonda oluşacak su ile azeotrop oluşturacak bir çözücünün seçilmesi ve uygun reaksiyon sıcaklığı gibi birçok faktör göz önünde bulundurulmalıdır. Aldehitlerden Schiff bazı elde ederken kullanılan amine göre oluşan Schiff bazı farklı kararlılık gösterir. Alifatik aminler ile aldehitlerden oluşan Schiff bazları aromatik aminler ile aldehitlerden oluşan Schiff bazlarından daha az kararlıdır. İmin ve azometinin oluşum reaksiyonu şöyledir;



(R: Alkil ya da aril, Z: Alkil, aril, hidroksil haricindeki moleküller)

Şekil 1.1. Azometin ve imin reaksiyonu

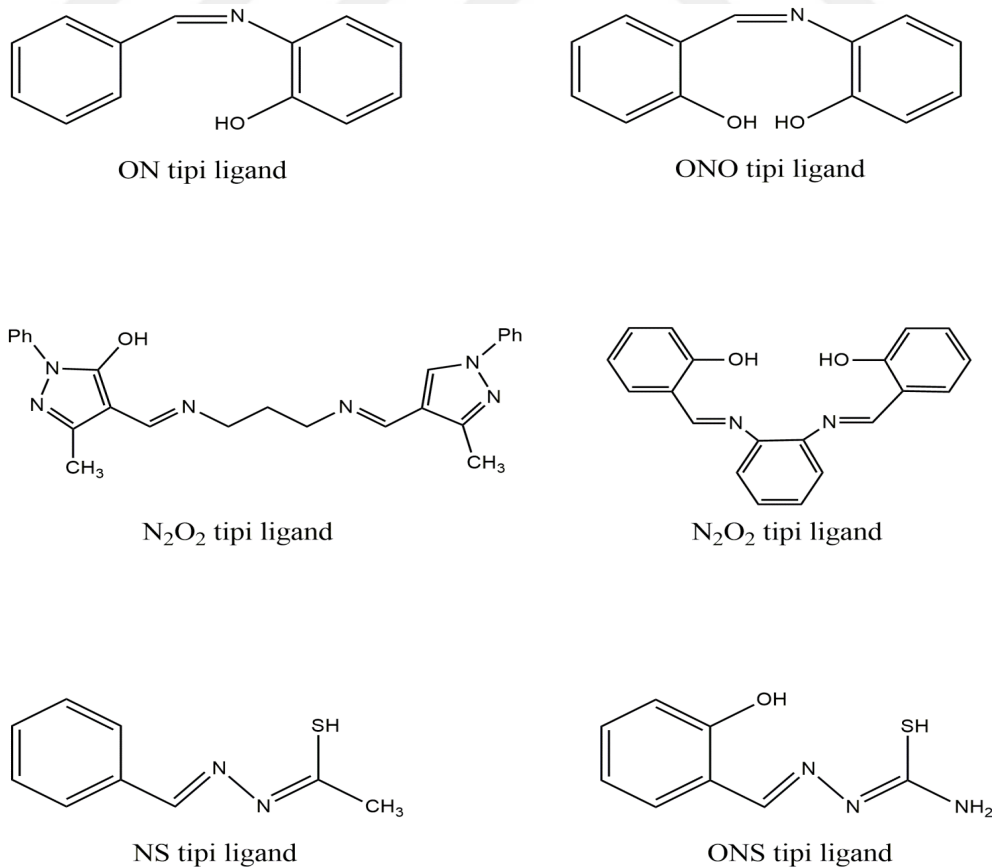
Amonyak ile elde edilen iminler dayanıklı değildir ve bu iminler bekletildiğinde polimerleşirler. Ancak amonyak yerine birincil aminler kullanıldığında daha dayanıklı olan sübtitüe iminler meydana gelir. Aromatik aldehitler (benzaldehit gibi) ya da aril

aminler (anilin gibi) daha dayanıklı iminleri oluştururlar, fakat diğer aldehit, keton ve birincil aminler de kullanılabilirler.

Schiff bazları genellikle suda çözünmeyen katı bileşiklerdir. Schiff bazlarının kararlı olmaları yapılarında bulunan R'ler ve Z'nin ne kadar elektron çekici ve rezonansa iştirak eden gruplar olup olmadığına bağlıdır.

Schiff bazlarının çözünürlükleri ve erime noktaları da sübstituentlerden etkilenir. Örneğin; Schiff bazlarına NO₂ ve CN gibi gruplar sübstitüe edildiğinde bu gruplar hidrojen bağlarının kuvvetini arttırdığından dolayı Schiff bazlarında erime noktasının yükseldiği ve çözünürlüğün azaldığı; -Cl, -Br, -CH₃ gibi gruplar sübstitüe edildiğinde ise hidrojen bağlarının kuvveti azaldığından Schiff bazlarında erime noktasının düştüğü ve çözünürlüğün arttığı belirlenmiştir (Gürhan, 1986; Bilgiç, 2008).

Schiff bazları, yapısında N, S ve O donör atomları vasıtasıyla farklı kompleksler oluşturabilirler. Schiff bazında bulunan N, S ve O donör atomlarının türü ve sayısı kompleks yapısı ve çeşitliliği üzerinde büyük etkiye sahiptir. Yapılarında bulunan donör atomlarının türüne ve sayısına bağlı olarak NO, N₂O₂, ONO, ONS ve NS tipi bazı Schiff bazları Şekil 1.2'de verilmiştir (Demir Mülazımoğlu, 2009; Cozzi, 2004;).



Şekil 1.2. NO, N₂O₂, ONO, ONS ve NS tipi Schiff bazları

1.1.2. Schiff Bazlarının Sentezi

Schiff bazları, primer aminlerden ve karbonil bileşiklerinden, dehidrojenasyon yönteminden ve diğer bazı yöntemlerden yararlanılarak sentezlenebilirler.

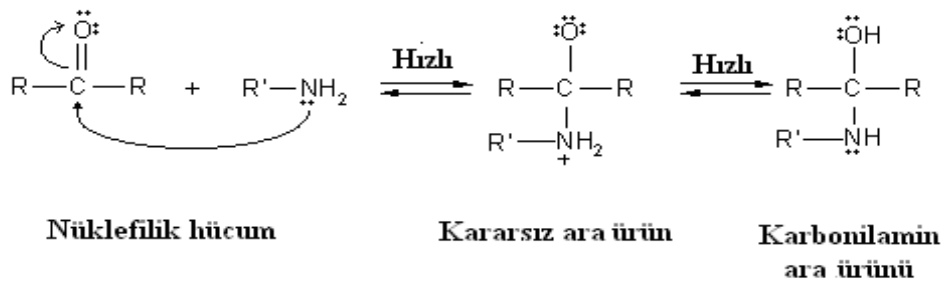
1.1.2.1. Karbonil bileşikleri ve primer aminlerden

Schiff Bazları, asit katalizörlüğünde, primer amin grubu içeren bileşiklere aromatik veya alifatik aldehit bileşiklerinin katılması ve sonrasında su ayrılması sonucu elde edilebilir. Asit katalizörlüğünde gerçekleşmesinin nedeni imin oluşumunun pH'ya bağlı bir tepkime olmasıdır.

Karbonil bileşikleriyle primer aminlerin reaksiyonundan elde edilen Schiff bazlarının oluşumunun mekanizması iki basamaklıdır. Birinci basamak, nükleofilik aminin kısmi pozitif yük taşıyan karbonil karbonuna katılması, sonra azotun bir proton kaybetmesi ve oksijene bir proton bağlanmasıdır. İkinci basamak ise $-OH$ grubunun protonlanması ve sonra H_2O ayrılmasıdır.

1. Basamak (katılma)

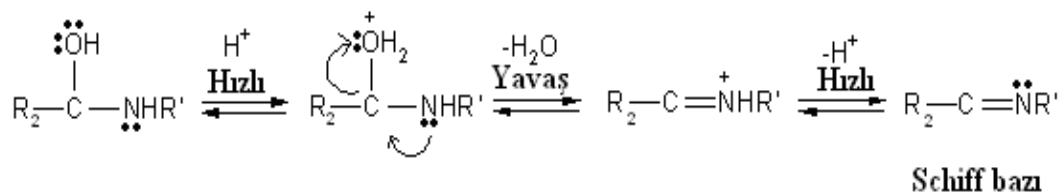
Birincil amin nükleofil olarak davranır. Bunun nedeni azot üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftidir. Reaksiyonun birinci basamağı, karbon-oksijen bağının ayrılmasıyla karbonil karbonuna nükleofilik bir ataktır. Bunun sonucu olarak asidik bir amonyum grubuyla bazik alkoksit anyonu içeren kararsız bir ara ürün oluşturulur. Bu ara üründe azottan oksijene hızlı bir elektron geçişi olur. Oluşan karbonilamin orta derecede kararlı bir ara üründür (Demir Mülazımoğlu, 2009; Kayan 2004)



Şekil 1.3. Schiff bazı oluşumunun birinci basamağı

2. Basamak (Ayrılma)

Ara ürün olan karbonilamin azot ve oksijen atomu hafifçe baziktir. Oksijenin protonlandırılması ile bir konjuge asit oluşturulur. Protonlandırılmış karbonilamin su içerir. Su iyi bir ayrılan grup özelliği göstermektedir. Bu nedenle molekülden su ayrılır. Aynı anda azottaki ortaklanmamış elektronlar kullanılarak bir karbon-azot bağı oluşturulur. Oluşan protonlandırılmış Schiff bazının hızla bir proton kaybetmesi sonucu tepkime ürünü olarak Schiff bazı meydana gelir (Demir Mülazımoğlu, 2009; Kayan, 2004).



Şekil 1.4. Schiff bazı oluşumunun ikinci basamağı

1.1.2.2. Dehidrojenasyon (oksidasyon) yönteminden

1-RCHNHR" tipi aminlerin oksidasyonunda iki hidrojen atomunun uzaklaşması ile Schiff bazı oluşur. Bu reaksiyonda oksitleyici olarak kromik asit, peroksidisülfat veya permanganatın asetonadaki çözeltisi kullanılır. Asidik ortamda Schiff bazlarının hidroliziyle oluşan karbonil bileşiklerinin sentezinde bu yöntemden faydalanılır.

2-İndofenoller gibi kinonoid sistemleri içeren kinoiminlerin oluşmasını sağlayan oksitleyici reaktifler, kurşundioksit veya sodyumhipokloritlerdir (Kırk, 1954; Kazancı, 2010).

Bunların dışında Schiff bazları şu şekillerde de sentezlenmektedir;

Schiff bazları hidrolize yakın olmaları nedeniyle, sentez reaksiyonları sırasında susuz ortamda çalışılmalıdır. Reaksiyon sırasında meydana gelen su ise, azeotrop bir karışım oluşturabileceği bir çözücü ile uzaklaştırılmalıdır. Diaril ve alkil-aril ketonlardan Schiff bazı elde edilirken reaksiyon sırasında oluşan suyun uzaklaştırılması gerekli değildir. Yani diaril ve alkil ketiminler hidrolize karşı adliminler ve dialkil ketiminlere göre daha dayanıklıdır.

Aromatik aldehitler düşük sıcaklıkta ve uygun bir çözücü ortamında aminlerle reaksiyona girerek Schiff bazlarını oluştururlar. Aromatik aldehitlerin aromatik

aminlerle kondenzasyonunda para konumunda elektron çekici bir süstitüentin aldehitte bulunması durumunda reaksiyon hızının arttığı görülürken, bu grubun aminde bulunması durumunda reaksiyon hızının azaldığı görülmüştür.

Schiff bazları elde edebilmek için ketonlardan, özellikle aromatik ketonlardan faydalanılacaksa yüksek sıcaklık, uzun reaksiyon süresi ve katalizör gereklidir. Bu reaksiyonlarda asidik katalizörler kullanılır. Zayıf asidik ortamda aldolize olmayan aldehit ve ketonlar kuvvetli asidik ortamda aminlerle kondenzasyon yapabilirler. Küçük moleküllü aldehitlerden meydana gelen Schiff bazları polimerizasyona uğrar, bunun nedeni doymamış karakterli olduklarıdır ve siklik trimer bileşiklerini meydana getirirler.

Schiff bazları oluşumunda reaksiyon şartlarının etkisi fazladır. Ancak kullanılan aldehit miktarlarının da önemli olduğu anlaşılmıştır. Örneğin; *o*-nitroanilin aşırı benzaldehitte ısıtılırsa Schiff bazı meydana gelir. Aynı reaksiyon *o*-nitroanilin'in aşırı ile yapıldığında Schiff bazı oluşmamaktadır (Karadeniz, 2008).

1.1.3. pH'nın Schiff Bazlarına Etkisi

Schiff bazı oluşum reaksiyonlarında ortamın pH değeri çok önemlidir. Schiff bazının asit katalizliğinde oluşumunun pH'ya bağımlı bir reaksiyon olduğunu Şekil 1.3 ve Şekil 1.4'ü kullanarak şu şekilde anlatabiliriz. Şekil 1.3'te protonlanmamış serbest amin karbonil grubuna katılır. Çözelti çok asidik olursa amin derişimi ihmal edilecek kadar çok azalır. Bu durumda normalde hızlı olan katılma basamağı yavaşlar ve reaksiyon dizisindeki hız belirleyici basamak haline gelir. İkinci basamakta protonlanmış $-OH$ grubu H_2O olarak ayrılır. İlk basamaktaki amin katılmasının aksine, asit derişiminin artması ikinci basamağın hızını artırır. Çünkü $-OH$ kuvvetli bir baz ve zor ayrılabilir bir grup iken $-OH_2^+$ zayıf bir baz ve kolay ayrılabilen bir grup olup H_2O şeklinde kolayca ayrılabilir.

Ayrıca asitliğin yüksek olması 2. basamağın daha hızlı, ancak 1. basamağın daha yavaş yürütmesine neden olur. Buna karşılık asitliğin azalmasıyla 1. basamak daha hızlı, 2. basamak ise daha yavaş yürür. En uygun pH bu iki aşırı ucun arasındaki pH'dır (pH 3-5 arası). Uygun pH'da reaksiyonun toplam hızı en yüksek olur. Bu pH'da aminin bir kısmı protonlanmıştır, ama nükleofilik katılma reaksiyonunu başlatabilmek için yeterli

miktarda serbest amin vardır. Bu pH'da yeterli hızda ayrılmanın gerçekleşebilmesi içinde istenen asit vardır (Demir Mülazımoğlu, 2009; Fessenger, 2001).

1.1.4. Schiff Bazlarının Kullanım Alanları

Koordinasyon bileşiklerinin sentezinde ligand olarak kullanılan Schiff bazları konusuyla birçok bilim adamı ilgilenmiş ve çeşitli kompleksler elde etmişlerdir. Schiff bazları genelde katıdır. Bu özelliklerinden yararlanılarak boya endüstrisinde özellikle tekstil boyacılığında pigment olarak kullanılmaktadır (Kazancı, 2010; Serin, 1980).

Özellikle kükürt içeren Schiff bazı metal komplekslerinin antikanser aktivitesi göstermesi özelliğinden dolayı tıp dünyasındaki önemi giderek artmaktadır ve kanserle mücadelede reaktif olarak kullanılması araştırılmaktadır (Kazancı, 2010; Scovill ve ark., 1982).

Bunların yanı sıra Schiff bazlarının tıp dünyasındaki önemi gün geçtikçe artmaktadır. Schiff bazı komplekslerinin antikanser aktivitesine sahip olması kanserle mücadelede reaktif olarak kullanılması yönünde bir çok araştırmanın başlamasında etkili olmuştur. Ayrıca fareler üzerinde yapılan araştırmalar ise Schiff bazlarının Ascites Carcinoma Virüsüne karşı antikanser aktivitesinin oldukça yüksek olduğunu göstermiştir. Özellikle Schiff bazlarının platin komplekslerinin antitümöral aktivite gösterdiği, nitro ve halo türevlerinin hem antimikrobiyal hem de anti tümöral aktivite gösterdiği bilinmektedir (Esen, 2006).

Aromatik aminlerden elde edilen Schiff bazları kemoterapi alanında, bazı kimyasal tepkimelerde oksijen taşıyıcı olarak, polimer teknolojisinde antistatik madde olarak kullanılmıştır (Özbülbül, 2006; Serin ve ark., 1980).

Bazı Schiff bazları tümör yok edici ve bazı Schiff bazı komplekslerinin tümör büyümesini azalttığı ile ilgili çalışmalar yapılmıştır (Jian ve ark., 2006).

Schiff bazları, ilaç ve parfüm, kozmetik sanayisinde de kullanılmıştır (Teleb ve ark., 1993; Zishen ve ark., 1990). Boya endüstrisinde ve plastik sanayisinde kullanımı yaygınlaşmaktadır.

Bunun dışında elektronik gösteri sistemleri içinde sıvı kristal olarak, polimer oluşumunu hızlandırıcı olarak da kullanılabilir. Schiff bazları kesin erime noktasına sahip oldukları için karbonil bileşiklerinin tanınmasında ve metalle kompleks

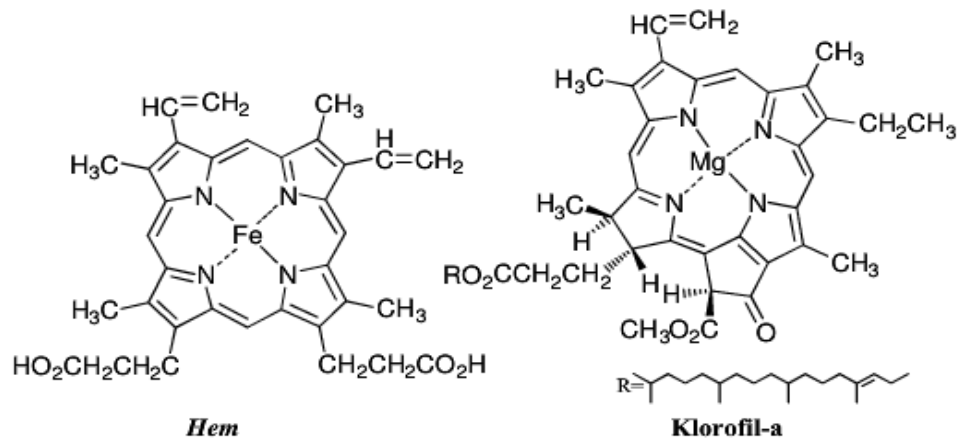
verebilme özelliklerinden dolayı metal miktarlarının tayininde kullanılmaktadır (Karaca, 2010).

Ayrıca Schiff bazları bazı böcek öldürücü ilaçların bileşiminde karşımıza çıkmaktadır. Schiff bazlarının antifungal ve antibakteriyel aktivite gösterdikleri ile ilgili çeşitli çalışmalar yapılmıştır (Jianhua ve ark., 2003; Raman ve ark., 2002).

Schiff bazları biyolojik yönden oldukça önemli olduğunu kavramak için koenzimlere bakmak yeterlidir. Koenzimler birer vitamindir ve enzimlerin işleyişi için gereklidir. Örneğin B₆ vitamini koenzim olarak davrandığında, enzimin yapısındaki amino grubu ile imin bağı oluşturur. Bu bağı oluşturmak için yapısındaki aldehit grubunu kullanır. Bu şekilde enzime bağlanan koenzim, transiminasyon reaksiyonları için gereklidir. Transiminasyon reaksiyonları amino grubunun bir aminoasitten diğerine transfer edildiği, metabolizma ve aminoasitlerin biyosentezi için önemli olan reaksiyondur. A vitamininin aldehit grubu ile göz retinasındaki opsin proteininin amino grubu arasında imin bağı oluşumu da görme yeteneğinin kimyasında önemli rol oynar (Ege, 1999).

Koordinasyon bileşikleri de canlı yapılarda hayati öneme sahiptirler, hayatın devamı için gerekli olan, kanda O₂ taşımada büyük öneme sahip hemoglobindeki Hem'in prostetik grubu bu bileşiklere örnektir. Bu yapıda demir porfirin sistemine bağlanarak kompleks oluşturmuştur.

Yine bitkilerde fotosentez olayını kataliz eden, hayati öneme sahip olan yeşil pigment klorofil maddesi de bir Mg porfirin kompleksidir. Metal iyonların biyolojik bünyede pirol sistemiyle meydana getirdikleri kompleksler biyolojik katalizörlerdir. B₁₂ vitamini, canlı sistemdeki koordinasyon bileşiklerine verilecek örneklerden biridir (Köse, 2011; Miessler, 2002).

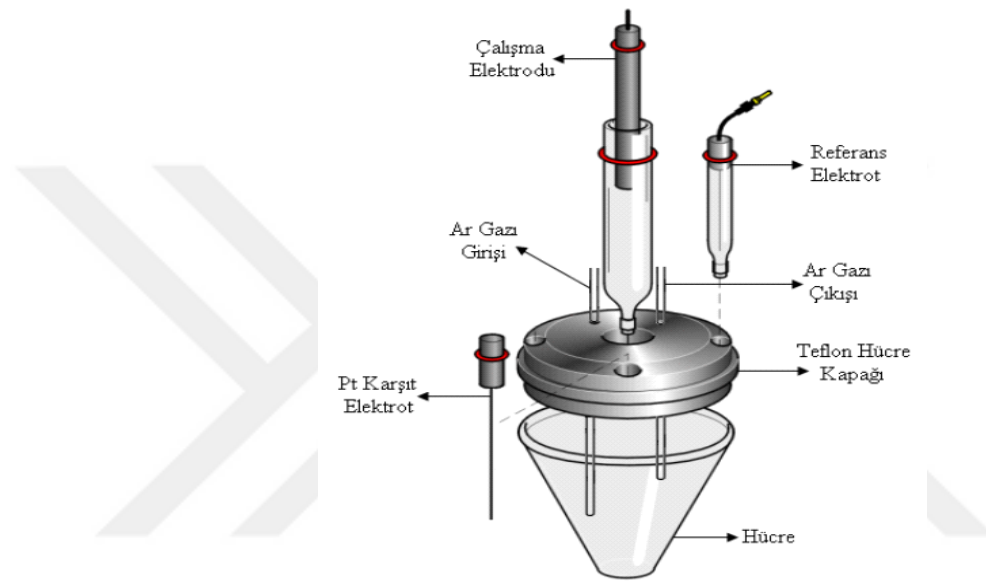


Şekil 1.5. Hem ve Klorofil-a'nın yapısı

1.2.Elektrokimya

Elektrokimya, kimya biliminin bir alt dalı olup, kimyasal tepkimeler ile elektrik enerjisi arasındaki ilişkiyi esas alarak indirgenme-yükseltgenme (redoks) olaylarını inceleyen bilim dalıdır. Redoks reaksiyonları elektron alış-verişi olan reaksiyonlardır.

Elektrokimyasal olarak incelenecek bir sistemde, analizi yapılacak maddeyi içeren bir çözeltiye (elektrolit), maddenin dönüşüme uğradığı elektrotlara ve elektrotları birbirine bağlayan çevrim sistemine (dış devre) ihtiyaç vardır. (Yılmaz, 2012).



Şekil 1.6. Genel elektrokimyasal hücre şeması

Elektrokimya, kullanıldığı sistemler açısından büyük öneme sahiptir. Elektrokimyasal yöntemlerin kullanıldığı sistemlere örnek olarak; piller, redoks titrasyonları, eser miktar madde analizleri, elementlerin yükseltgenme ve indirgenme basamaklarının belirlenmesi, kimyasal reaksiyonların hız ve denge sabitleri, iletken polimer sentezi gibi birçok alan sayılabilir. Bazı metallerin saf olarak elde edilmesi veya yüzeylerinin başka bir metalle kaplanması da elektrokimyasal yöntemlerle yapılır.

Elektrokimyasal hücrede anot ve katot farklı elektrot potansiyellerine sahiptir. İki elektrot da sistemden akım geçmeden önce çözeltileri ile dengededirler. İki elektrot bir dış iletken ile bir güç kaynağına (akümülatör) bağlanır. Devre kapandığı zaman, güç kaynağı bir elektrik alanı meydana getirir ve böylelikle elektrotlar arası göç başlar. Bu göç katottan anoda doğru olur. Anotta yükseltgenme reaksiyonu, katotta indirgenme reaksiyonu gerçekleşir. Bu sistem içerisinde bir metal (anot), elektron vererek yükseltgenirken, diğer metal (katot) elektron alarak indirgenir. Bu metallerden

yükseltgenme eğilimi daha fazla olan yükseltgenirken, indirgenme eğilimi daha fazla olan ise indirgenecektir. Voltmetrede başlangıçta okunan değer, katot ve anot arasındaki potansiyel farktır ve bu incelediğimiz sistemin toplam potansiyelidir. Okunan bu değer, bu elektrotlar arasındaki potansiyel farkın yanında elektrotlar üzerindeki aşırı gerilim (polarizasyon), iki elektrolit temas halinde ise sıvı-sıvı temas potansiyeli, difüzyon potansiyeli gibi diğer potansiyelleri de içerir. Bahsedilen bu potansiyeller uygulanan yöntemlerde istenmeyen şeylerdir ve ölçümlerin kesinliğini etkiler. Tam olarak giderilemezler, yalnız etkileri azaltılabilir. Elektrot potansiyelleri; sıcaklığa, basınca, analit derişimine (aslında aktivitesine) bağlıdır. Ölçümler yapılırken bunlara kesinlikle dikkat edilmesi gerekmektedir. Ayrıca türlerin başka reaksiyon verip vermediği de oldukça önemlidir. Bunlar, kurulacak denge sabitlerinde dikkate alınarak buradan gelen hatalar en aza indirilebilir (Mülazımoğlu, 2012). Voltmetreden okunan potansiyel fark zamanla sifıra düşer. Potansiyelin sıfır olduğu durumda sistemden akım geçmez. Dışarıdan bir akım uygulanarak reaksiyonlar tersine döndürülebilir.

Elektrotların ayrı ayrı potansiyellerinin mutlak değeri belirlenemez. Ancak sayısal değerler elde edebilmek için bir elektrot referans olarak seçilir ve tüm elementlerin elektrot potansiyelleri böylelikle hesaplanmıştır. Bilinen en önemli referans elektrot Standart Hidrojen Elektrot (SHE)'dir. Burada SHE anot olarak kullanılır. Doymuş kalomel elektrot, gümüş/gümüş klorür elektrotları da referans elektrot olarak yaygın bir şekilde kullanılırlar.

Elektroanalitik kimya ise analitik kimyanın bir alt dalı olup, elektrokimyasal bir hücrede çözeltilerin elektriksel özelliklerinin ölçülmesi ve ölçülen bu özelliklerinden yararlanılarak maddelerin kalitatif ve kantitatif analizine dayanan farklı teknikleri içerir (Yılmaz, 2012).

1.2.1. Kütle Aktarım Türleri

Elektrokimyasal hücrelerde yapılan çalışmalarda, katı elektrot yüzeyine modifikasyonu yapılacak olan iyon ya da moleküllerin göçü difüzyon, konveksiyon ve elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi altında gerçekleşebilir. Bu üç mekanizma kısaca açıklanacak olursa;

Difüzyon: Difüzyon kontrollü kütle aktarımı konsantrasyon farkı temeline dayanır. Konsantrasyon farkının olduğu bir çözeltide iyonlar ve moleküller her zaman daha

derişik olan bölgeden daha seyreltik bölgeye doğru hareket ederler. Bu hareket iki yüzey arasında konsantrasyonlar eşit oluncaya kadar devam eder. Bu işlemde difüzyon hızı konsantrasyon farkı ile doğru orantılıdır. Difüzyon ile kütle aktarım hızı, ara yüzey ile çözelti arasında varolan derişim farkının yanı sıra indirgenen veya yükseltgenen madde ile kullanılan çözücü türüne de bağlıdır (Mülazımoğlu, 2008).

Göç (Migrasyon): Göç ile kütle aktarımındaki temel esas ise elektrostatik çekim kuvvetidir. Bir elektrik alanı etkisi altında iyonların hareket etme işlemidir. Bir başka ifadeyle göç, iyonlar ve elektrotlar arasındaki elektrostatik çekim nedeniyle iyonların bir çözeltide katot ile anot arasındaki hareketini içerir. Bu işlem, bir hücre içindeki çözeltide kütle transferinin ana sebebidir. İyonların hareket hızları, iyonun yüküne ve büyüklüğüne bağlıdır. İki elektrot arasında elektrik akımı meydana geliyorsa; elektron verme eğilimi yüksek olan elektrottan, elektron verme eğilimi düşük olan elektroda doğru bir akım gerçekleşecektir. İki elektrodun elektron verme eğilimleri arasındaki fark ne kadar büyükse elektrotlar arasında oluşan gerilim o kadar büyüktür (Mülazımoğlu, 2008).

Karıştırma (Konveksiyon): Çözeltinin karıştırılmasıyla gerçekleşen kütle aktarım türüdür. Kütle aktarımı elektrottan çözeltiye veya çözeltiden elektroda doğrudur. Konveksiyon, difüzyon kontrollü kütle aktarımının etkisiyle elektrot yüzeyinde oluşan difüzyon tabakasının kalınlığının azalmasına sebep olur. Bu durumu engellemek için difüzyon akımının izlendiği yöntemlerde genellikle çözelti karıştırılmaz veya titreşiminden kaçınılır. Böylelikle yalnızca derişim farkından kaynaklanan bir hareket türüne ilişkin akım izlenebilir (Yılmaz, 2012). Böylece konsantrasyon polarizasyonu azalır. Ayrıca, sıcaklık ve yoğunluk farkından kaynaklanan doğal konveksiyon da, moleküllerin elektrota veya elektrottan taşınmasında etkilidir (Mülazımoğlu, 2008; Bard ve Faulkner, 2001; Skoog ve ark., 1996).

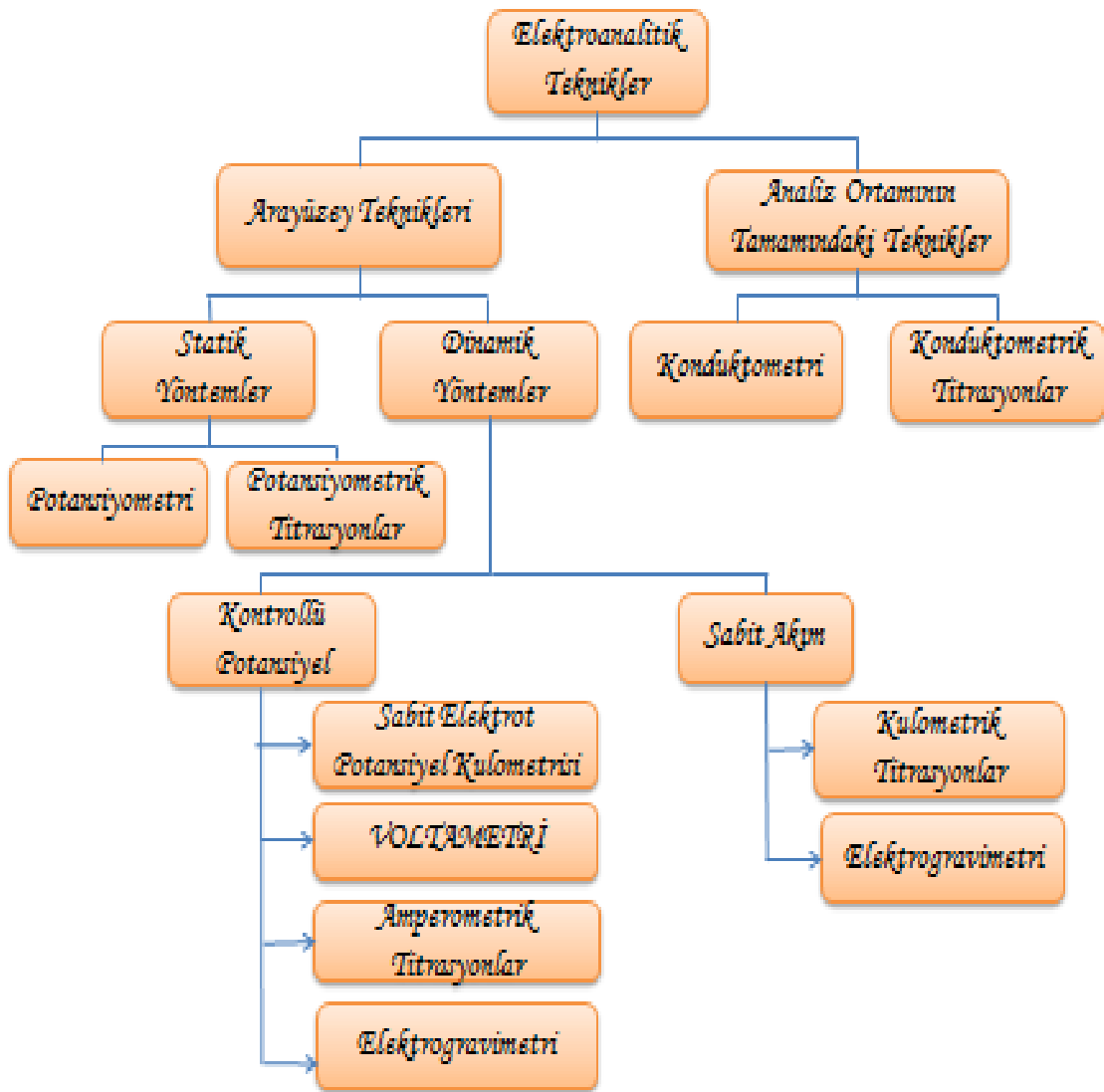
1.3. Elektrokimyasal Teknikler

Elektrokimyasal teknikler, maddenin elektrik enerjisi ile etkileşmesi sonucu ortaya çıkan kimyasal dönüşümler ile fiziksel değişimleri ve kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüşümünü inceler.

Genellikle bütün elektrokimyasal tekniklerde potansiyel, akım ve zaman parametreleri bulunur. Tekniğin adına bakılarak hangi parametrelerle çalışıldığı

anlaşılabilir. Mesela, kronoamperometri; zaman-akım, voltametri; potansiyel-akım, kronokulometri; zaman-yük parametreleri kullanılarak çalışılan tekniklerdir. Elektrokimyasal tekniklerde, elektrot-çözelti sistemine bir elektriksel etki yapılarak sistemin verdiği cevap ölçülür. Ölçülen bu cevap sistemin özellikleri hakkında bilgi verir. Her ne kadar elektrokimyasal tekniğin adı bize çalışılan parametreler hakkında bilgi verse de uygulanan elektriksel etki ve sistemin bu etkiye verdiği cevabın türü hakkında net bilgi veremez.

Elektroanalitik metotların çeşitli sınıflandırma yolların vardır. En yaygın olarak kullanılan sınıflandırma metodu Şekil 1.7’de şema halinde verilmiştir (Mülazımoğlu, 2008; Skoog ve ark., 1998).



Şekil 1.7. Elektroanalitik tekniklerin sınıflandırılması

Şekilde görüldüğü gibi elektroanalitik teknikler genel olarak statik ve dinamik olmak üzere ikiye ayrılır. Statik metotlarda net akım sıfırdır. Dinamik metotlarda ise gözlenebilen bir net akım vardır. Sistemin dinamik olması denge durumundan uzak olduğunun bir göstergesidir. Verilen tekniklerin çok büyük bir kısmında akım gözlenir ve bunlar çoğunlukla potansiyel kontrollü veya akım kontrollüdür. (Mülazımoğlu, 2008; Skoog ve ark., 1998).

Kimyanın birçok alanında yaygın olarak kullanılan elektroanalitik teknikler; kantitatif analizler, kalitatif analizler, adsorpsiyon olaylarının incelenmesi, elektrot reaksiyonlarının mekanizmalarının belirlenmesi, standart indirgenme potansiyellerinin belirlenmesi, elektrokimyasal ve kimyasal reaksiyonların kinetiklerinin incelenmesi, denge sabitlerinin bulunması, difüzyon katsayısının bulunması gibi bir çok alanda oldukça etkilidir.

Elektrokimyasal tekniklerin diğer analitik tekniklere göre bir çok avantajlı yönleri vardır. Bu avantajlar; ucuz olması, seçici olması, çok az numune ile çalışılabilmesi, farklı elektrotlarla çalışmaya imkan sağlaması, alt tayin sınırının (LOD) düşük olması, doğrusallık aralığının geniş olması, daha duyarlı, hızlı ve ekonomik olması vb. sayılabilir (Yılmaz, 2012).

Elektrokimyasal teknikler;

Kulometri,

Kondüktometri,

Potansiyometri,

Voltametri, olmak üzere gruplandırılır.

Çalışmamızda; kulometri, kondüktometri ve potansiyometri tekniklerinden daha yüzeysel olarak bahsedilirken çalışmamızın temelini oluşturan voltametri tekniği ayrıntılı olarak ele alınıp, açıklanmıştır.

1.3.1. Kulometri

Analiti nicel olarak farklı bir yükseltgenme basamağına dönüştürmek için gerekli olan elektrik yükü miktarının ölçülmesine dayanan bir yöntemdir. Kulometride bu ilişki Faraday Yasaları'na dayanır. Bunlar;

- Bir elektrotta hücreden geçen akım miktarıyla elektrokimyasal değişikliğe uğrayan maddenin kütlesi orantılıdır,
- Aynı şiddette verilen akım miktarının neden olduğu değişme miktarı her madde için farklıdır ve maddelerin eşdeğer ağırlığına bağlıdır.

Kulometrik tekniklerde hücreden geçirilen akım ölçülür, akımdaki değişimin geçen zamana karşı integrali alınarak yük miktarı bulunur. Yük miktarını, Q ; akım, i ; zamanı da, t ile gösterirsek yük miktarını şu formülle hesaplayabiliriz;

$$Q = I.t \quad (1.1)$$

Q nun birimi; Coulomb, I yani akımın birimi; amper ve zaman birimi ise saniyedir. Yük ile elektroliz edilen tür arasındaki ilişki Faraday yasasıyla verilir;

$$Q = nFN \quad (1.2)$$

denkleminde n ; aktarılan e^- sayısı, F ; Faraday Sabiti ($96485 \text{ C/mol } e^-$), N ; elektrolizlenen maddenin maddenin mol sayısıdır. Kulometride en çok yapılan işlemlerden birisi, bir katyonu bir elektrotun üzerinde biriktirilmesidir. Bu olay çöktürme şeklinde gerçekleştirilir. Çöktürülen kısım ya tartılarak ya da bu amaçla kullanılan elektron sayısından yararlanılarak hesaplanır.

Kulometrik işlemler genellikle hızlıdır ve elektrokimyasal reaksiyon sonucunda oluşan ürünün tartılabilir bir katı olması gerekmez. Ayrıca bu teknikte kalibrasyon standartlarına ihtiyaç duyulmaz.

Kulometrik teknikler, elektrogravimetri, sabit potansiyel (potansiyostatik) kulometrisi ve sabit akım (amperostatik) kulometrisi veya kulometrik titrasyonlar olmak üzere üçe ayrılır (Yılmaz, 2012; Skoog ve ark., 1998).

1.3.2. Kondüktometri

Elektrik akımının elektrolit çözeltilerde iletilmesi üzerine kurulmuş olan tekniğe 'Kondüktometri' denir. Bir elektrolit çözeltisinde elektrik akımının iletilmesi; katyonların katoda, anyonların anoda doğru hareket etmesiyle olur.

Taneciklerin kinetik enerjileri sıcaklık artışıyla beraber artar. Bu nedenle sıcaklığın artmasıyla çözeltilerde, erimiş tuzlarda ve katı yarı iletkenlerde iletkenlik artar. Metallerin iletkenliği ise sıcaklığın artmasıyla azalır.

1.3.3. Potansiyometri

Diğer tekniklerden farklı olarak potansiyometri, sistemden akım geçirmeden elektrokimyasal hücrelerin potansiyellerinin ölçüldüğü bir tekniktir. Potansiyometrik teknikler, titrimetrik analizlerde yaygın olarak kullanılır. İmalatçıların birçok tüketim malzemesinin pH değerlerini ölçmesinde, sanayi ve şehir atık sularında, klinik laboratuvarlarda hastalıkların seyrini takip etmek için yapılan ölçümlerde, deniz bilimcilerin deniz suyundaki karbondioksiti ve diğer önemli değişkenleri tayin etmede, K_a , K_b , $K_{çç}$ gibi termodinamik denge sabitlerini tayin etmede potansiyometrik teknikler kullanılır. Potansiyometrik yöntemlerde kullanılan araç gereçler basit ve ucuzdur. Potansiyometride kullanılan cihazlara 'potansiyometre' denir. Bu cihazlar temel olarak üç kısımdan oluşur. Bunlar;

- Referans elektrot,
- İndikatör (çalışma) elektrot,
- Potansiyel ölçme cihazıdır.

1.3.4. Voltametri

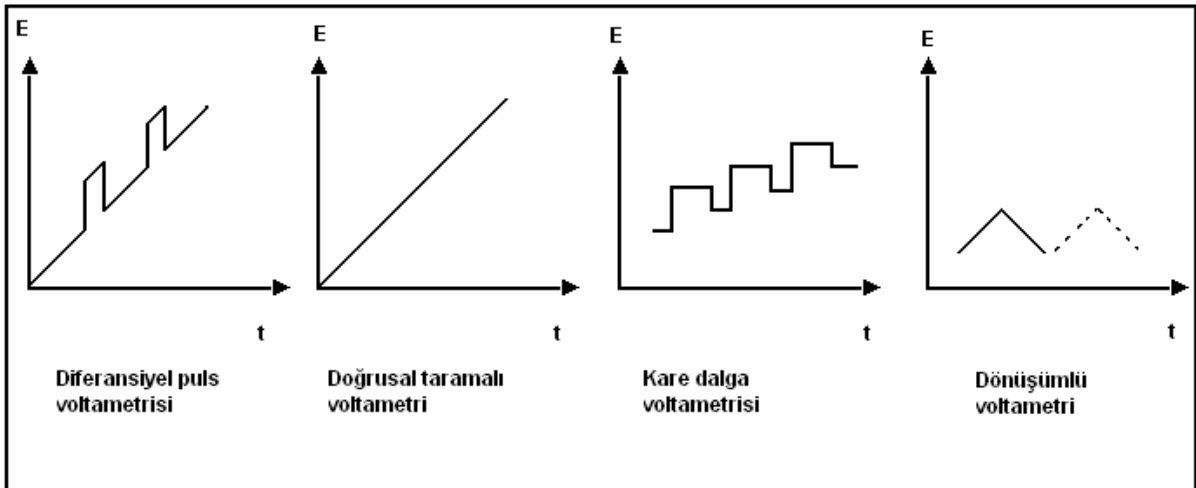
Voltametri dengedeki bir sisteme denge durumu değişecek şekilde bir potansiyel uygulanması ve sistemin tekrardan dengeye gelmesi sürecinde oluşan akımın ölçülmesi temeline dayanır. Dengedeki bir elektrokimyasal hücreye dışarıdan denge potansiyelinden farklı bir potansiyel uygulanırsa, sistemin denge durumu değişir ve sistem yeniden dengeye ulaşmaya çalışır. Bu sırada bir elektrot tepkimesi oluşur ve devreden bir akım geçer (Mülazımoğlu, 2008). Elektrot potansiyelinin değişmesiyle hücreden geçen akımın ölçülmesine dayanan elektroanalitik metotlara genel olarak voltametri adı verilir (Özdemir, 2006). Yüzey alanı birkaç mm^2 olan mikroeletrotlar çalışma elektrodu olarak kullanılır. Bunun nedeni ise polarizasyonu arttırmaktır. Çalışma elektrodu ile referans elektrot arasına zamanla değişen bir potansiyel uygulanarak hücrede çalışma elektrodu ile karşıt elektrot arasındaki akımın değişimi incelenir. Elde edilen potansiyel-akım grafiğine voltamogram denir. Voltametri, çeşitli ortamlarda meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme tepkimelerinin incelenmesi, yüzeydeki adsorpsiyon olayının araştırılması, kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrot yüzeyinde cereyan eden elektron aktarım mekanizmalarının aydınlatılması ve elektroaktif maddelerin tayinleri için oldukça uzun bir süreden beri yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. (Skoog, 1998). Voltametri, Çek kimyacı Jaroslav Heyrovsky tarafından 1920'lerin başında geliştirilmiştir. Voltametri polarografi tekniğine dayalı bir

yöntemdir (Mülazımoğlu, 2008). Heyrovsky çalışma elektrotu olarak polarizeliği oldukça iyi olan civa damlasından yararlanmış ve birçok maddenin analizinde mikro civa damla elektrotu kullanmıştır. Ortaya çıkarttığı bu yönteme polarografi adını vermiştir. Yaptığı polarografi çalışmalarından dolayı 1959 yılında Nobel ödülüne layık görülmüştür (Özcan, 2014).

Voltametri, potansiyometrik ölçümlerden farklı olarak tam derişim polarizasyonu şartlarında, bir elektrokimyasal hücrede oluşan akımın ölçülmesine dayanır. Potansiyometrik ölçümler ise, akımın sıfıra yaklaştığı ve polarizasyonun olmadığı şartlarda yapılır (Mülazımoğlu, 2008; Bard ve Faulkner, 2001; Wang, 2000).

Voltametrik çalışmalarda çok çeşitli tür ve şekilde çalışma elektrotu kullanılır. Bunlardan bazıları civa, platin, nikel, altın, camsı karbon, karbon pasta elektrotlardır.

Voltametrde çalışma elektrotunun potansiyeli farklı şekillerde değiştirilerek oluşan akım ölçülür. Voltaj- zaman fonksiyonuna uyarma sinyali denir. Voltametrde, çalışma elektrotu içeren elektrokimyasal hücreye değiştirilebilen potansiyelde uyarma sinyalleri uygulanır. Bu uyarma sinyallerinin çeşidine göre farklı akım cevapları oluşur. Voltametri de çalışmak için seçilen çalışma elektrotuna ileri ve geri yönde bir potansiyel tarama uygulandığında elde edilen akım-potansiyel eğrisine *voltamogram* denir. Elde edilen bu voltamogramlar uygulanan voltametri tekniğinin türüne göre değişir. En çok kullanılan uyarma sinyalleri; doğrusal taramalı, diferansiyel puls, kare dalga ve üçgen dalgadır. Kullanılan bu dört uyarma sinyalinin dalga şekli Şekil 1.8'de verilmiştir (Skoog ve ark., 1998).



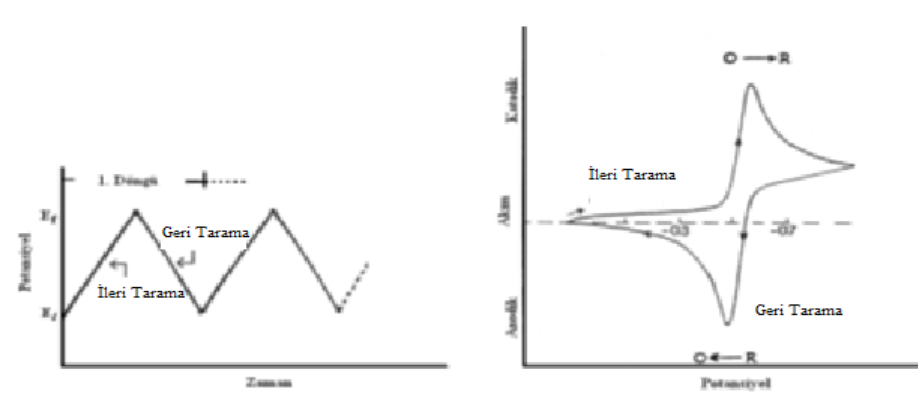
Şekil 1.8. Voltametrde kullanılan uyarma sinyalleri

1.3.4.1. Dönüşümlü voltametri (CV)

En çok tercih edilen elektrokimyasal karakterizasyon yöntemi olarak dönüşümlü voltametri (CV) tercih edilmektedir. Bunun sebebi, değerlendirilmesinin kolay olması, çeşitli redoks problemlerle modifiye yüzeyin farkının hemen anlaşılmasıdır. Dönüşümlü voltametri tekniği, elektrokimyasal olarak aktif bir türün elektrot yüzeyinde elektrokimyasal davranışını net bir şekilde gösterir. Bu teknikte, aktif tür içeren bir elektrolit çözelti içerisindeki mikroelektroda, zamanla doğrusal olarak artan bir gerilim uygulandığında ortaya çıkan akım ile gerilim arasında bir voltamogram elde edilir. Bu voltamograma dönüşümlü voltamogram denir. Dönüşümlü voltamogram yardımıyla çeşitli parametreleri (tarama hızı, derişim, sıcaklık vb.) değiştirmek suretiyle aktif türün davranışı hakkında ayrıntılı bilgiler elde edilir (Üstündağ, 2008).

Bu teknik kullanılarak, bir sistemde indirgenme ve yükseltgenmenin olup olmadığını, oluyorsa sistemin hangi potansiyellerde ve kaç adımda indirgenip yükselttiğini ve indirgenme veya yükseltgenme ürünlerinin kararlı olup olmadığını anlamak mümkündür (Mülazımoğlu, 2008).

Dönüşümlü voltametri tekniği daha çok nitel amaçlı kullanılmaktadır. Dönüşümlü voltametri tekniğinin elektrokimyasal reaksiyonlar hakkında nitel bilgi edinilmesinde en yaygın olarak kullanılan teknik olmasının nedeni, kimyasal reaksiyonlar ve adsorpsiyon olaylarıyla ilgili güvenilir bilgileri hızlı bir şekilde sağlamasıdır. Elektroanalitik çalışmalarda genellikle ilk olarak uygulanan deneysel basamaktır. Özellikle, elektroaktif türlerin redoks potansiyellerinin yerinin hızlı bir şekilde belirlenmesini ve ortamın redoks reaksiyonuna etkisinin değerlendirilmesini sağlar (Wang, 2000). Dönüşümlü voltametriye zamana karşı uygulanan potansiyel ve buna bağlı olarak elde edilen voltamogram Şekil 1.9'da verilmiştir



Şekil 1.9. Dönüşümlü voltametri potansiyel-zaman ve tarama sonucunda elde edilen potansiyel-akım eğrileri (voltamogram)

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

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

İleri yöndeki tarama sırasında oluşan ürün kararlı ise anodik pik akımı, katodik pik akımına eşittir. Ürünün kararlı olmadığı durumlarda anodik pik akımının değeri, katodik pik akımının değerine göre daha küçük olur ve ürünün çok hızlı olarak tüketildiği durumlarda anodik pik tamamen kaybolur.

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

1.3.4.1.1. Tersinir reaksiyonlar

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



şeklinde olduğunu düşünelim. Burada elektron aktarımı dışında herhangi bir kimyasal reaksiyon gerçekleşmediğini ve elektrot yüzeyinde adsorbsiyon olayının da meydana gelmediğini kabul edelim. Burada iki durum söz konusudur. Birincisi, potansiyel tarama hızının çok yavaş olduğu durumlar, ikincisi ise hızlı olduğu durumlardır.

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

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

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

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

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

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

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

Potansiyel taraması geriye doğru yapıldığı zaman tarama hızlı ise elektrot yüzeyinde yeteri kadar Red bulunacağından E^0 değerinden itibaren daha pozitif potansiyellerde Red

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

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

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

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

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

Bu eşitliklerdeki terimlerin anlamları aşağıdaki şekildedir:

I_p : Akım yoğunluğu, A/cm²

D : Difüzyon katsayısı, cm²/s

v : Tarama hızı, V/s

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

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

$$i_{ss} = 4 r nF C_o D_o \quad (1.8)$$

burada ultramikro elektrodun yarıçapı; r ile sembolize edilmiştir.

Bir reaksiyonun tersinir olup olmadığını anlayabilmek için CV verilerinden faydalanılabilir. Eğer $I_p v^{1/2}$ grafiği doğrusal ise ve orijinden geçerse sistem tersinirdir. Ancak bir reaksiyonun tersinir olup olmadığını anlamada sadece bu yeterli değildir. Bunu

anlayabilmek için diğer bazı özelliklerin de bulunması gerekir. Bu özelliklerin test edildiği kriterler şunlardır.

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

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

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

$$i = 0.627 n F C D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} \quad (1.9)$$

Bu eşitlikteki terimlerin açıklamaları aşağıdaki gibidir:

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

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

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

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

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

1.3.4.1.2. Tersinmez reaksiyonlar

Tersinir sistemlerde bütün potansiyellerde elektron aktarım hızı kütle aktarım hızından büyüktür ve elektrot yüzeyinde Nernst eşitliği geçerlidir.

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

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

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

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

Tamamen tersinmez bir sistemin en önemli belirtisi ters tarama pikinin (anodik pik) gözlenmemesidir. Ancak unutmamak gerekir ki bunun tersi her zaman doğru değildir. Yani anodik pikin gözlenmeyişi mutlaka elektron aktarım basamağının tersinmez olduğunu göstermez. Örneğin, elektron basamağını takip eden çok hızlı bir kimyasal reaksiyonda meydana gelen ürün hızlı bir şekilde başka bir maddeye dönüşeceği için ters taramada yükseltgenme piki gözlenmeyebilir.

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

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

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

Özetlenecek olursa tersinmez bir dalganın aşağıdaki kriterlerin tümüne uyması gerekir.

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

Bir reaksiyon aşağıdaki kriterleri sağlarsa yarı tersinirdir.

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

1.3.4.1.3. Elektrot mekanizmasının CV ile incelenmesi

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

1.3.4.1.3.1. CE mekanizması

Bir elektrot reaksiyonunda önce elektroaktif maddenin oluşması daha sonrada elektron aktarım basamağının meydana gelmesi 'CE mekanizması' olarak adlandırılır.

Böyle bir mekanizmada C basamağının hızı çok yavaş ve E basamağı tersinir ise CV de pik gözlenmez. Bunun yerine kararlı haldeki gibi DC polarogramına benzer bir

voltamogram gözlenir. Burada gözlenen sınır akımından, kimyasal reaksiyonun hız sabitleri aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanır.

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

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

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

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

1.3.4.1.3.2. EC mekanizması

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

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

1.3.4.1.3.3. ECE mekanizması

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

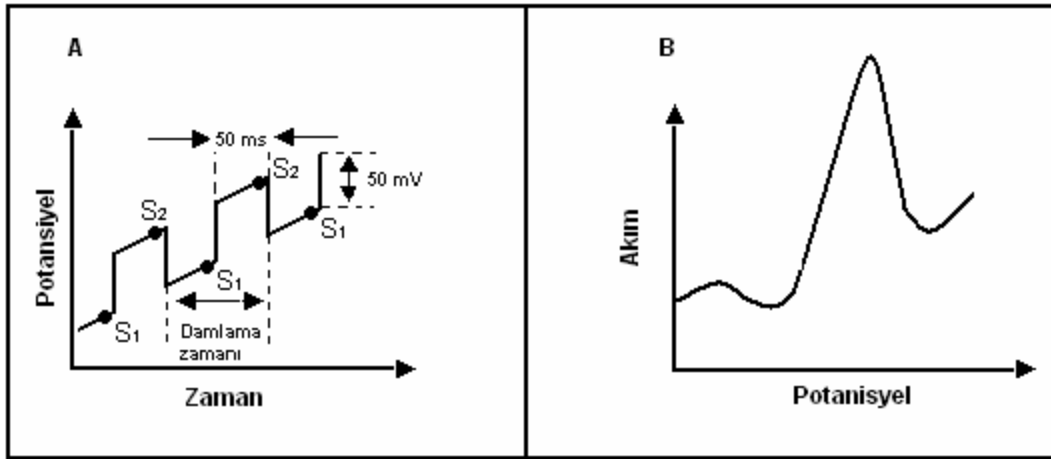
1.3.4.2. Diferansiyel puls voltametri (DPV)

Diferansiyel puls voltametri yönteminde cıva damlasının ömrünün sonuna doğru sabit voltta pulslar uygulanır ve bir cıva damlasının ömründe iki kez akım ölçülür. Akımın ilk ölçümü puls uygulanmadan hemen önce diğeri ise damla düşmeden öncedir. Ölçülen bu iki

akım arasındaki farkın zamana göre grafiği yöntemde elde edilecek piki ortaya çıkarır. Pik, $E_{1/2}$ karşılık gelir ve pikin yüksekliği konsantrasyona bağlıdır. Diferansiyel puls voltametrisi için kullanılan uyarma sinyali ve diferansiyel puls voltametrisine ait voltamogram Şekil 1.10'da verilmiştir.

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

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

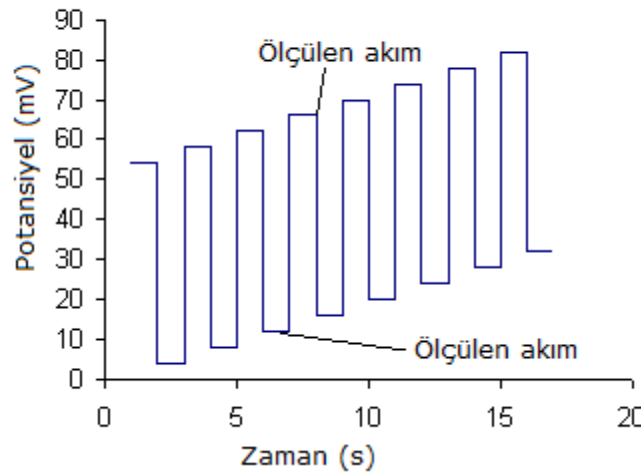


Şekil 1.10. A) Analog cihazlarda diferansiyel puls voltametrisi için kullanılan uyarma sinyali
B) Diferansiyel puls voltametrisine ait bir voltamogram

1.3.4.3. Kare dalga voltametrisi (SWV)

Voltametrik yöntemler içerisinde en hızlı ve duyarlı tekniklerden birisidir. Ölçüm hızı bir saniyeden daha kısa sürebilir. 10^{-14} - 10^{-15} M konsantrasyonlara inilebilmektedir. Elde

edilen voltamogram birbirine simetrik ve doğrusal olarak artan kare dalgalardan oluşmuş yani merdiven görünümündedir. Kare dalga voltametrinde uygulanan uyarma sinyalleri Şekil 1.11’de görülmektedir. Tersinir bir reaksiyonda kare dalganın anodik ve katodik bölgesindeki iki noktaya ait akım değerlerinin farkları akımı verir. Akımlardan biri negatif olduğu için akımların toplamı fark değeridir. Yöntem elektrot yüzeyinde eser miktarda madde biriktiği durumlarda tercih edilir. (Özcan, 2014). Bu iki akım arasındaki fark ise uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak grafiğe geçirildiğinde kare dalga voltogramı elde edilir.



Şekil 1.11. Kare dalga voltametrinde puls tipi uyarma sinyalinin dalga şekli

Kare dalga voltametrisinde deneysel parametreler belirli aralıklarda seçilir. Frekansın artmasıyla veya buna bağlı olarak periyodun azalması ile kare dalga pik akımı ve hassasiyet artar.

Kare dalga voltametrisi, hızlı ve duyarlı bir voltametri tekniğidir. Bu yöntemde ölçüm oldukça hızlı alınabildiğinden yapılan ölçümlerin sayısı arttırıldıkça sonuçların kesinliğini arttırmak mümkündür.

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

1.3.4.4. Sabit potansiyelli elektroliz (Bulk elektroliz, BE)

Sabit Potansiyelli elektroliz, bir reaksiyonda elektrot yüzeyinden aktarılan elektron sayısının doğrudan bulunabileceği önemli bir elektroanalitik tekniktir.

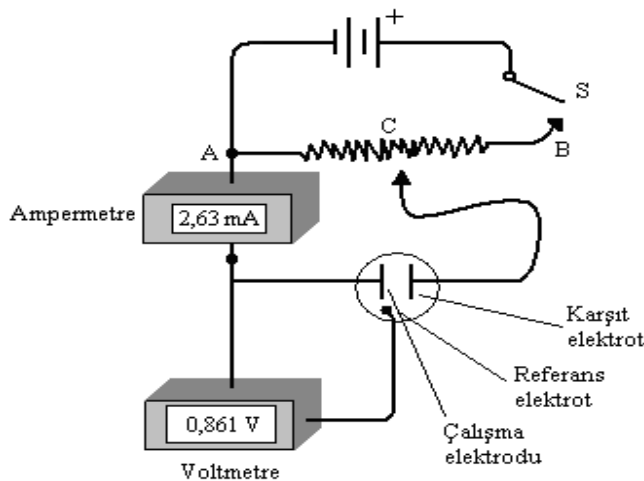
Bu teknikte önce analiz edilecek maddenin indirgendiği veya yükseltildiği potansiyel sınırları diğer elektroanalitik tekniklerle (CV, SCP, NPP, NPV, DPP, DPV, SWV) belirlenir. Bu potansiyel sabit tutularak belli bir süre boyunca elektroliz yapılır. Potansiyel sabit tutularak ölçüm yapıldığı için de bu tekniğe Sabit Potansiyelli (potansiyel kontrollü) elektroliz ya da Bulk Elektroliz denir.

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

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

1.4. Voltametrik Cihazlar

Doğrusal taramalı voltametrik ölçümleri yapmak için kullanılan hücre Şekil 1.12'de verilmiştir. Hücre, analit ve destek elektrolit adı verilen elektrolitin aşırısını içeren bir çözeltiliye daldırılmış üç elektrottan yapılmıştır. Bu elektrotlar; çalışma elektrotu, referans elektrot ve karşıt elektrottur.



Şekil 1.12. Voltametri için potansiyostat

Üç elektrottan biri olan çalışma elektrotu yüzeyinde analitin indirgendığı veya yükseltgendığı elektrottur. Çalışma elektrotu teflon ya da Kel-F gibi içine, bir bağlantı teli yerleştirilmiş olan inert bir malzemeden yapılmış olan küçük, düz iletken disklerdir. Bu çalışma elektrotunun potansiyeli zamanla doğrusal olarak değişmektedir ve bu elektrotun polarizasyonunu artırmak için boyutları ufak tutulur. İkinci elektrot, elektrokimyasal uygulamalar sırasında potansiyeli dış ortamdan etkilenmeyen, deney süresince sabit kalan ve çalışılan çözeltinin bileşiminden de etkilenmeyen bir referans elektrottur. Üçüncü elektrot ise, ya helezon şeklinde sarılmış bir Pt tel ya da bir civa havuzu şeklinde olan ve elektriğin kaynaktan çözelti içinden mikro elektrota aktarılmasını sağlayan karşıt (yardımcı) elektrottur. Potansiyel, referans ve çalışma elektrotları arasına uygulanmakta ve karşıt elektrotun varlığı ile sabit kalmaktadır. Akım çalışma elektrotundan karşıt elektroda doğru akmaktadır. Sinyal kaynağı, değişken bir R direnci ile seri bağlanmış bir bataryadan ibaret olan değişken bir güç kaynağıdır.

Destek Elektrolit, polarografik bir hücrede, analitin elektrot yüzeyine göç etme hızının uygulanan potansiyelden büyük ölçüde bağımsız olmasını sağlamak için çözeltiye ilave edilen tuzdur ve en yaygın olarak kullanılanları alkali metal tuzlarıdır.

Elektroanalitik kimyada çalışma elektrodu, üzerine analitin yükseltgendığı veya indirgendığı elektrottur. Çalışma ve referans elektrotlar arasında potansiyel kontrol edilirken, elektroliz akımı çalışma elektrodu ile karşıt elektrot arasından geçer (Skoog ve ark., 1996).

1.4.1. Voltametri Kullanılan Destek Elektrolit ve Çözücüler

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

Elektrokimyasal deneylerde deneye başlamadan önce çözücü ve destek elektrolitin belirlenmesi gerekmektedir. Seçilecek olan çözücünün, elektriksel iletkenlik, elektrokimyasal inertlik, çözme gücü, kimyasal inertlik, dielektrik sabiti, viskozite, kolay bulunabilirliği,

ucuzluğu ve kolay saflaştırılabilir olması özelliklerinin bilinmesi gereklidir. Elektrokimyasal çalışmalarda en çok kullanılan organik çözücülere örnek dimetilformamid (DMF), dimetilsülfoksit (DMSO), asetonitril (CH_3CN) tetrabutylamonyum tetrafloroborat (NBu_4BF_4) ve tetrabutylamonyum tetrafloroperklorat (NBu_4BF_4)'dir. İnorganik maddeler için ise su ve alkoller daha uygundur (Mülazımoğlu, 2008).

1.4.2. Referans Elektrotlar

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

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

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

1.4.2.1. Standart Hidrojen Elektrot (SHE)

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

Elektrokimyada ilk olarak standart hidrojen elektrot kullanılmıştır. Özellikle hücre potansiyeli ve pH ölçümlerinde kullanılır. Ölçümlerde diğer referans elektrotlar SHE ye göre ayarlanır ve yanına SHE ye göre işareti konulur. Yaygın olarak kullanılan bir referans

elektrottur ancak bazı dezavantajları da vardır. Saf hidrojen gazı temin etmek ve aktifliği bir olan HCl çözeltisini hazırlamak güç olduğundan pratik çalışmalarda diğer referans elektrotlar öncelikle tercih edilmektedir.

1.4.2.2. Kalomel Referans Elektrot

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

Elektrotta;



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

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

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

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

1.4.2.3. Gümüş-Gümüş Klorür Referans Elektrot

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

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



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

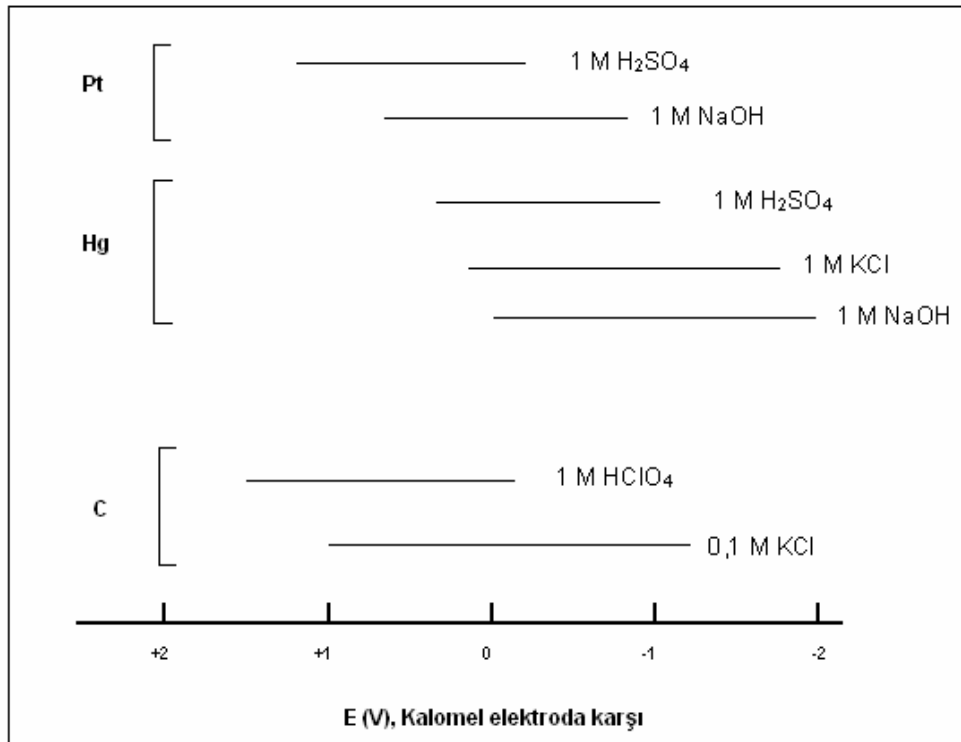
1.4.2.4. Ag/Ag⁺ Referans Elektrot

Gümüş-gümüş klorür referans elektrotu içerisindeki iyon yerine AgNO₃ ilave edilerek elde edilen bir referans elektrot çeşididir. Çalışmalarda susuz ortamlarda kullanılır.

1.4.3. Çalışma Elektrotları

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

- Altın, gümüş, platin, camsı karbon, karbon pasta en sık kullanılan çalışma elektrotlarıdır. Belli potansiyellere karşı kullanılan çalışma elektrotları Şekil 1.13'te verilmiştir.



Şekil 1.13. Çeşitli çalışma elektrotlarına ait çalışma potansiyeli aralıkları

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

En çok kullanılan soy metal elektrotlar Pt ve Au'dur. Bu metallerin en önemli özellikleri açık atmosferde uzun süre oksitlenmemeleridir. Bunun yanında çok yüksek saflıkta hazırlanabilmeleri, kolay işlenebilmeleri, istenilen geometrik şekillerde imal edilebilir olmaları ve gibi özellikleri de tercih edilme sebeplerindedir. Çalışmanın içeriğine ve analitin niteliğine göre çalışmalarda istenilen doğrultuda farklı metaller tercih edilebilir. Mesela Au daha çok katodik çalışmalarda kullanılır. Bunun sebebi Au'nun hidrojeni fazla absorbe etmemesidir. Fakat diğer taraftan Pt, hidrojeni kolaylıkla absorbe eder, dolayısıyla absorplanmış hidrojen miktarından yola çıkılarak Pt'in gerçek yüzey alanı kolaylıkla hesaplanabilir. Sulu ortam voltametrik çalışmaları için Pd uygun bir metal değildir. Çünkü Hidrojen Pd metali içerisinde çözünmektedir. Sayılan metaller içerisinde Pt'in daha kolay işlenmesinden dolayı en fazla kullanılan metal olduğunu söyleyebiliriz.

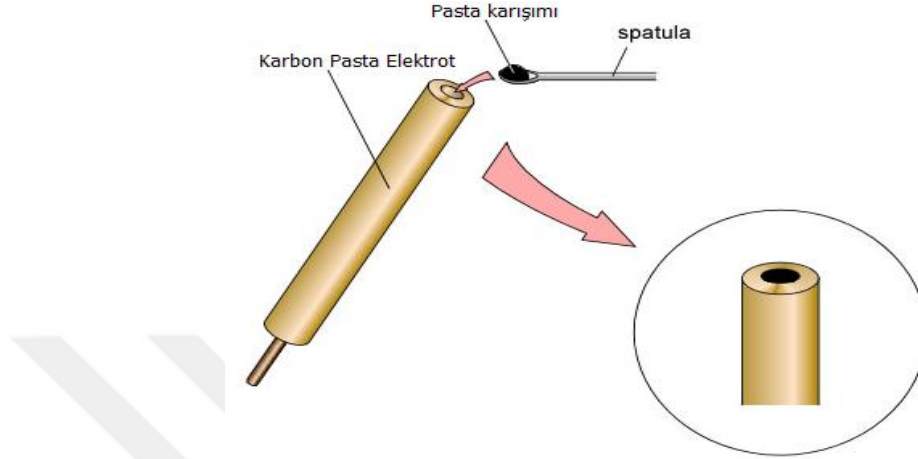
1.4.3.2. Karbon Pasta Elektrot

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

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

Modifiye karbon pasta elektrotların hazırlanması oldukça kolaydır. Hazırlanan karbon pasta karışımının elektrota doldurulması Şekil 1.14'te görülmektedir. Karbon pasta elektrotta

elde edilen yüzey yenilenebilir özelliktedir. Fakat karbon pasta elektrotun performansını etkileyen temel faktör yukarıda belirtilen üç temel bileşenin birleşme oranlarıdır. Bu yüzden en iyi sonucu elde etmek için dikkatli çalışıp en iyi bileşimi bulmak gerekir (Mülazımoğlu ve Yılmaz, 2010; Canpolat ve ark., 2007, Svancara ve ark., 2001).



Şekil 1.14. Tipik bir karbon pasta elektrot ve pasta karışımının elektroda doldurulması

1.4.3.3. Camı Karbon Elektrot

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

1.4.4. Modifiye Elektrotlar

Katı elektrotların elektrokimyadaki kullanımı modifiye edilebilir özelliğe sahip olduklarından dolayı son yıllarda gittikçe önem kazanmaktadır. Modifiye edilmiş elektrotlar elektroanaliz, elektrokataliz, elektrosentez ve enerji dönüşümü amacıyla çok çeşitli uygulama alanlarında kullanılmaktadır. Modifiye işlemi ile elektrot yüzeyi elektroaktif hale getirilir. Yani kimyasal maddeler ya kendiliğinden ya da dışarıdan uygulayacağımız bir etki ile elektrot yüzeyine tutturulurlar. Böylece elektrot yüzeyindeki elektron aktarım hızları değiştirilebilir.

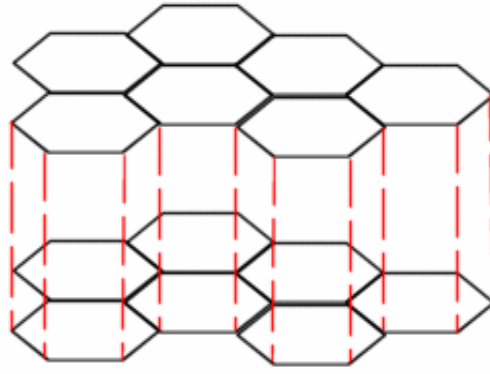
Elektrotların modifiye edildikten sonra elektrokimyasal davranışlarının değiştiği bilinmektedir. Ayrıca, yüzey modifikasyonu işlemi ile katı elektrot yüzeyindeki istenmeyen olaylarda engellenebilmektedir. Elektrotların modifiye edilmesi ile, elektrotun iç kısmında bir değişiklik olmaz, sadece yüzeyinde değişiklik yapılır. Modifiye elektrot hazırlamak için, metalik (katı) bir elektrotu, elektroaktif ince bir filmle kaplamalıyız.

Modifiye edilebilir olmaları katı elektrotları cıva elektrota göre üstün kılmaktadır. Elektriksel olarak iletken özelliğe sahip malzemeler, elektrokimyasal metotlarla modifiye edilebilir. Karbon; bir metal, bir yarı iletken veya bir iletken polimer, substrat malzeme olarak kullanılabilir. İyi bir substratın aşağıda belirtilen özelliklere sahip olması gerekir.

- Elektriksel iletkenliği yüksek olmalıdır.
- İçinde bulunduğu çözüldüden gelebilecek olan kimyasal etkilere ve korozyona karşı iyi bir direnç göstermelidir.
- Mekanik olarak kararlı bir yapıya sahip olmalıdır. Kullanım süresi boyunca elektrot yüzeyinin değişmemesi kimyasal ve mekanik yönden kararlı olduğunu gösterir.
- Eğer bileşik substrat yüzeyine kovalent bağlarla bağlanacak ise, substrat bu bağlanma reaksiyonu için uygun olmalıdır.

Kimyasal olarak aktif olmayan yani kararlı olan Pt ve Au modifikasyon işlemlerinde çok kullanılır. Modifikasyon işleminde önce metaller elmas veya alümina tozu kullanılarak parlatılır. Bu işlemde sonra elektrot, nitrik asit ve su ile yıkanarak temizlenir. Son olarak da sonikasyon işlemi ile elektrotun yüzeyindeki ve etrafındaki parçacıklar elektrottan uzaklaştırılır.

Karbonun pek çok türü elektrot materyali olarak kullanılmaktadır. En çok rastlanan türleri tek kristalli grafit, yüksek düzenlilikte pirolitik grafit (HOPG), toz haline getirilmiş grafit, karbon siyahı ve camsı veya seramik karbondur. Grafit, hekzagonal karbonlar içeren levhaların içinde tabakalı bir yapıya sahiptir. Şekil 1.15’de gösterilmektedir (Mülazımoğlu, 2008; İsbir, 2007; Özdemir, 2006).



Şekil 1.15. Grafitin tabaka yapısı

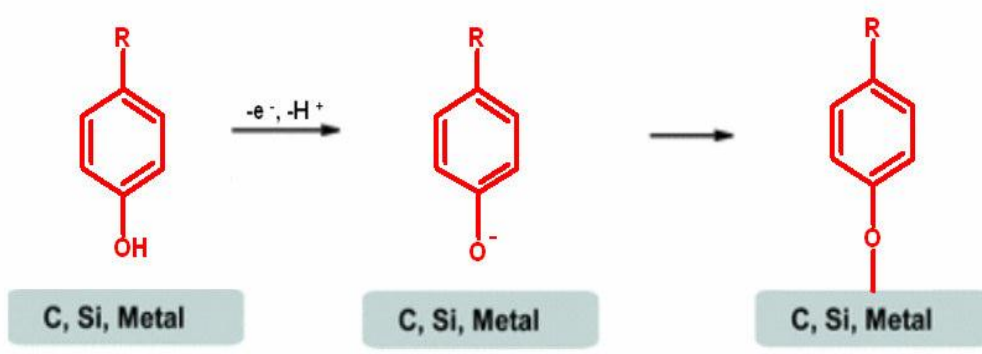
1.5. Modifikasyon Metotları

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

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

1.5.1. Alkol Oksidasyonu Modifikasyonu

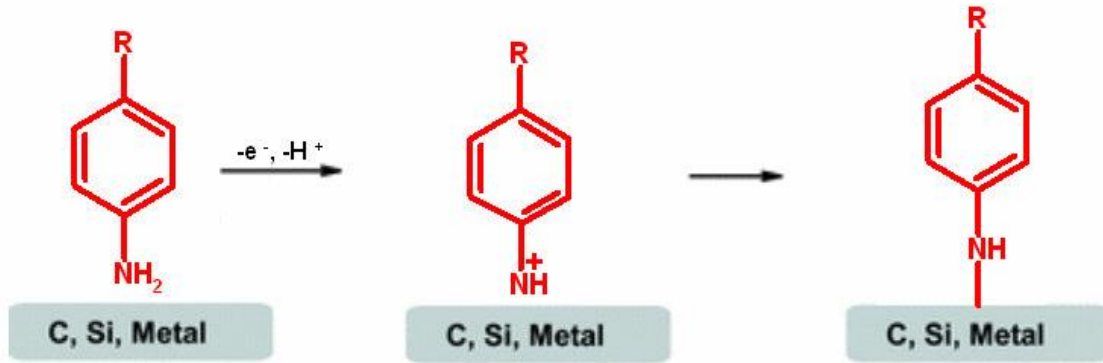
Alkol oksidasyonu modifikasyonu, hidroksil grubu bağlı bir molekülün sulu ortamda camsı karbon, platin veya altın gibi metal bir çalışma elektrotuna dönüşümlü voltametri yöntemi uygulanarak tutturulması ile gerçekleşmekte ve Şekil 1.16'da görüldüğü gibi bir yüzey elde edilmektedir. Modifiye edilen elektrotun tekrar kullanılması için temizliğinin yapılması gerekir. Temizliği için zımpara kâğıdı ve alümina tozu kullanılır. Alümina tozu ile zımparalanan elektrot daha sonra su ve asetonitril ile sonikasyona tâbi tutulur ve en son yüzeyinden N_2 gazı geçirilerek tekrar modifikasyona hazır hale getirilir. Alkol oksidasyonu modifikasyonu genellikle sulu ortamda gerçekleştirilir.



Şekil 1.16. Alkol oksidasyonu yöntemi ile elde edilen yüzey

1.5.2. Amin Oksidasyonu Modifikasyonu

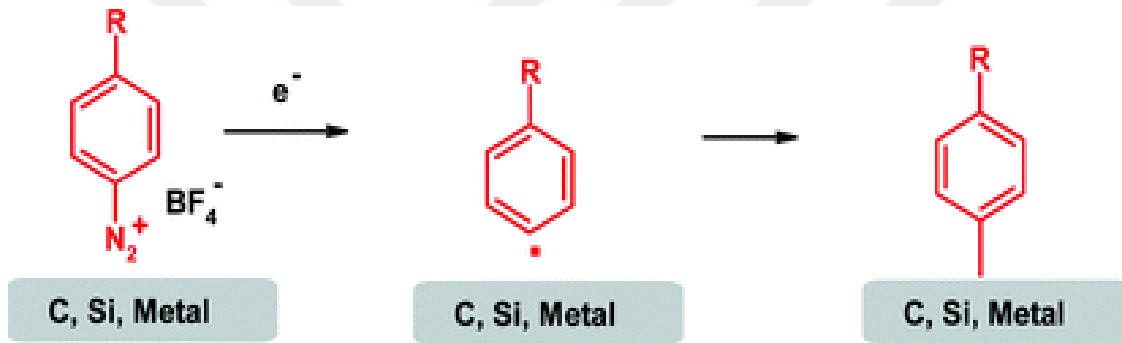
Amin oksidasyonu modifikasyonu, amin grubu bağlı bir molekülün sulu ortamda camı karbon veya platin, altın gibi bir metal çalışma elektrotuna dönüşümlü voltametri yöntemi uygulanarak tutturulması ile gerçekleşmektedir ve oluşan yüzey Şekil 1.17’de görüldüğü gibidir. Dönüşümlü voltametri voltamogramında, pozitif tarama yapıldığında, amin bileşiğinin yüzeye tutunma piki oldukça belirgin bir şekilde görülebilmektedir. Bu yöntemle molekül elektrot yüzeyine genellikle ilk taramada bağlanır ve ondan sonraki döngülerde pik gözlenmez. Ancak pik gözlenmese bile, döngü sayısı arttıkça, elektrot üzerinde çoklu tabakalar da oluşabilir. Amin oksidasyonu ile modifiye edilen elektrotun kullanım ömrü çok uzun değildir bu nedenle kaplandıktan hemen sonra kullanılması gerekmektedir. Bu modifiye elektrotun temizliği, alkol oksidasyonu modifikasyonu ile kaplanan elektrotun temizliği gibidir. Amin oksidasyonu modifikasyonu da genellikle sulu ortamda gerçekleşir.



Şekil 1.17. Amin oksidasyonu yöntemi ile elde edilen yüzey

1.5.3. Diazonyum tuzu indirgenmesi modifikasyonu

Diazonyum tuzu (DAS) indirgenmesi modifikasyonunda, süstitüent olarak amin grubu bağlı bir molekülün diazonyum tuzu hazırlanır. Diazonyum tuzu sentezinde sıcaklığın 0°C’i geçmemesi gerekir. Bunun için, ekzotermik olan çıkış maddesi, tetrafloroborik asitte (HBF₄) çözünürse, diazonyum tuzunun tetrafloroborat anyonlu tuzu meydana gelir. Sentezlenen diazonyum tuzu, susuz ortamda dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak, çalışma elektroduna modifiye edilir ve Şekil 1.18’de görüldüğü gibi bir yüzey elde edilir (Mülazımoğlu, 2008; Pinson ve Podvorica, 2005). Modifikasyon, genellikle çok döngülü olacak şekilde yapılır. Çünkü ilk döngüde elektrot üzerinde pinholler oluşabilir ve tam olarak kaplanamayabilir. İlk taramada tam olarak kaplanamayan elektrot, ikinci ve daha sonraki taramalarda kaplanır ve modifiye elektrot adını alır.



Şekil 1.18. Diazonyum tuzu indirgenmesi ile elde edilen yüzey

Modifiye edilen elektrodun temizliği için zımpara kağıdı ve alümina tozu kullanılır. Daha sonra su ve asetonitril ile sonikasyona tâbi tutulan elektrot, yüzeyi en son N₂ gazı akımında temizlendikten sonra tekrar modifikasyona hazır hale getirilir.

Diazonyum tuzu modifikasyonu susuz ortamda gerçekleşir (Mülazımoğlu, 2008).

1.6. Modifiye Yüzeylerin Karakterizasyonu

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

- Elektrokimyasal yöntemler,
- Spektroskopik yöntemler,
- Mikroskobik yöntemler şeklindedir.

1.6.1. Elektrokimyasal Yöntemler

Elektrot yüzeylerinin karakterizasyonunda elektrokimyasal karakterizasyon teknikleri oldukça fazla kullanılır. Elektrokimyasal tekniklerle, çıplak elektrot yüzeyi ile modifiye edilmiş bir elektrot yüzeyi karşılaştırılarak iki yüzey arasındaki farklılıklar ortaya çıkarılır.

Dönüşümlü voltametri (CV), elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), kronoamperometri (CA) ve kronokulometri (CC) yöntemleri ve yeni bir teknik olan elektrokimyasal kuartz kristal mikrobals (EQCM) yöntemi modifiye yüzeylerin elektrokimyasal yöntemlerle karakterizasyonunda kullanılan yöntemlerdir.

1.6.1.1. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS) Tekniği

EIS tekniği temel olarak yüzeyde bulunan molekülün elektron aktarımına ne derece direnç gösterdiğini yorumlayabileceğimiz bir tekniktir. Bu teknik, elektrokimyasal sistemlerin incelenmesinde çok kullanılan güçlü bir tekniktir. Bu tekniğin en önemli avantajı, elektrokimyasal sistemlerin denge halinde incelenmesidir. Voltametrik tekniklerin çoğunda sistemin denge durumu bozulur. Çünkü elektrokimyasal sistemlere bir sinyal gönderilir ve cevabı ölçülür. Ancak EIS’de sisteme gönderilen sinyal düşük genlikli AC potansiyelidir. Düşük genlikli olan AC potansiyeli sistemin denge durumunu bozamaz. Sistemin denge durumu bozulmadığı için, EIS, modifiye yüzeylere zarar vermeyen hassas bir tekniktir. Elektrokimyasal impedans ölçümleri, frekans değişimlerine bağlı olarak yapıldığı için elektrokimyasal impedans spektroskopisi adını almıştır. Modifiye yüzeylerin karakterize edilmesinin yanı sıra korozyon, piller, yarı iletken elektrotlar, film yüzeylerinin karakterizasyonu, sensörler ve biyolojik sistemlerin incelenmesinde de kullanılmaktadır (Üstündağ Z., 2008; Çiftçi A., 2009).

1.6.1.2. Kronoamperometri (CA) Tekniği

Durgun ortamda akım-zaman ilişkisinin incelenmesine dayanan “kronoamperometri” (CA) tekniğinde, çalışma elektrotunun potansiyelinin faradayik bir reaksiyon olmasına yetmeyecek bir potansiyelden (E_1), elektron aktarım hızının çok yüksek olduğu bir potansiyele (E_2) ani olarak değiştirilmesi işlemi uygulanmaktadır. Bu teknikte akım-zaman ilişkisi izlenmektedir ve kütle transferi sadece difüzyon etkisiyle gerçekleşmektedir.

Kronoamperometri tekniği kullanılarak, elektron aktarım reaksiyonunun hız sabiti hesaplanabilir, elektrot reaksiyonunun mekanizması belirlenebilir, elektron aktarım basamağına eşlik eden bir kimyasal reaksiyonun hız sabiti bulunabilir, elektrotta bir adsorpsiyon olayı meydana gelip gelmediği belirlenebilir (Çiftçi, 2009).

1.6.1.3. Kronokulometri (CC) Tekniği

Kronokulometri (CC) tekniği, elektrot yüzeyindeki yük miktarı ile zaman arasındaki ilişkinin incelendiği voltametrik bir tekniktir. Deney tamamlanıncaya kadar geçen sürede oluşan akım zamana karşı grafiğe geçirilir. Elde edilen grafikte oluşan eğrinin altında kalan alan (eğrinin integrali) hesaplanırsa elektrot yüzeyindeki toplam yük miktarı bulunmuş olur. Kronokulometri yöntemi ile yüzeye adsorbe olan türün yüzey konsantrasyonu bulunabilir. Kronokulometri tekniği daha çok adsorpsiyon kinetiğini incelemek amacıyla kullanılır (Çiftçi, 2009; Bard and Faulkner 2001).

Eğer akım difüzyon kontrollü ise, Cottrell eşitliği ile ifade edilen akım-zaman ilişkisinin integrali alınırsa toplam yük ile zaman arasındaki ilişki için aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$|Q| = \frac{2nFD_o^{1/2}C_o t^{1/2}}{\pi^{1/2}} \quad (1.16)$$

Q - t^{1/2} grafiğinin eğiminden elektrot reaksiyonunda aktarılan elektron sayısı ve difüzyon katsayısı hesaplanabilir.

Akım, difüzyon ve kinetik akımlarının karışımı halinde ise katodik hız sabitinin büyük olduğu durumlarda, yani k_f >> k_b olması halinde Q-t^{1/2} grafiği yüksek t değerlerinde doğrusal olur ve Eşitlik 1.16'nın integralinden;

$$|Q| = \frac{4nFk_f}{\pi} C_o (t_L^{1/2} t^{1/2} - t_L) \quad (1.17)$$

eşitliği elde edilir. Bu eşitlikten görüleceği gibi Q-t^{1/2} grafiği doğrusaldır ve doğrunun t^{1/2} eksenini kestiği nokta t_L^{1/2}, ye eşittir. Buradan elde edilen t_L değeri doğrunun eğiminde yerine konularak k_f hesaplanabilir.

$$\text{Eğim} = \frac{4nAFk_f}{\pi} C_o t_L^{1/2} \text{ dir.} \quad (1.18)$$

Eğer elektrot yüzeyine elektroaktif madde adsorplanmış ise bu durumda toplam yük eşitliği aşağıdaki şekilde olur.

$$|Q| = \frac{2nFD^{1/2}C_o t^{1/2}}{\pi^{1/2}} + Q_{\text{çift}} + nFA\Gamma f \quad (1.19)$$

Bu eşitlikte $Q_{\text{çift}}$ çift tabakada biriken yük miktarı, Γ ise elektrot yüzeyine adsorbe olmuş maddenin mol/cm^3 olarak konsantrasyonudur. Bu durum önce ortamda elektroaktif madde yok iken yalnız elektrolitin kronokulometrik $Q - t^{1/2}$ eğrisi çizilerek çift tabakanın yük miktarı bulunur. Daha sonra elektroaktif maddenin $Q - t^{1/2}$ eğrisi çizilir. İki eğrinin Q eksenini $t = 0$ anında kestiği noktadaki farkından elektroaktif maddenin elektrot yüzeyine adsorbe olan konsantrasyonu hesaplanır.

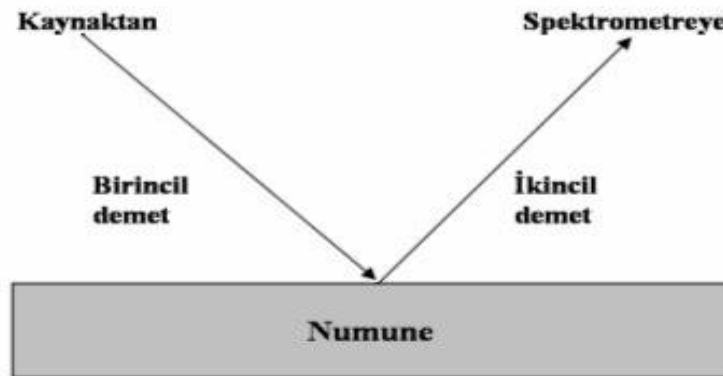
1.6.1.4. Elektrokimyasal Kuartz Kristal Mikrobalsans (EQCM) Tekniği

Bu teknikte, platin, altın gibi elektrotların yüzeyindeki kütle değişimini veya yüzeyinde bulunan sıvı tabakanın viskozitesindeki ve yoğunluğundaki değişimi ölçebilir. Elektrokimyasal kuartz kristal mikrobalsans tekniği ile bir yüzey modifiye edilirken, elektrot üzerindeki kütle birikimi esas alınarak yüzeyin karakterizasyonu sağlanır. EQCM, kütle aktarımı, korozyon çalışmaları, tabaka oluşumu, sabit potansiyelle madde biriktirme, adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri, reaksiyon mekanizmasının aydınlatılması, yüzey pK_a tayinleri ve analitik sensör çalışmalarında kullanılabilen bir yöntemdir (Üstündağ Z., 2008).

1.6.2. Spektroskopik Yöntemler

Spektroskopik yöntemler, yüzeye bir ışın demetinin gönderilmesiyle yüzey hakkında bilgi edinilmeye çalışılan yöntemlerdir. Spektroskopik yöntemler yüzeylerin optik ve elektron mikroskopik görüntülerinin eldesinde, adsorpsiyon izotermelerinin, yüzey alanlarının, yüzey pürüzsüzlüğünün, gözenek boyutlarının ve yansıtıcılığının ölçülmesinde kullanılır. Spektroskopik yüzey yöntemleri, bir katının birkaç angstrom ile birkaç nanometre kalınlığındaki yüzey tabakası hakkında kalitatif ve kantitatif bilgi sağlamak için kullanılan

yöntemlerdir. Genel olarak yüzey analizleri bir numune için aşağıdaki şekilde şematize edilmiştir.



Şekil 1.19. Yüzey spektrometrinin genel şeması

Şekil 1.19'da katı numune foton, elektron, iyon veya nötral moleküllerle ışınlanır. Bu demetin yüzey üzerine çarpması sonucu, katı yüzeyden yine fotonlardan, elektronlardan, moleküllerden veya iyonlardan oluşan ikincil bir demet yayınlanır. Birincil demeti oluşturan parçacık tipiyle ikincil demeti oluşturan parçacık tipi mutlaka aynı olmak zorunda değildir. Saçılma, tozlaşma veya emisyon sonucu meydana gelen ikincil demet daha sonra çeşitli spektroskopik yöntemlerle incelenir (Mülazımoğlu, 2008).

1.6.3. Mikroskopik Yöntemler

Kimyada, malzeme biliminde, jeoloji ve biyoloji alanlarında çalışma yaparken, katı yüzeyin fiziksel özelliklerinin bilinmesi büyük önem taşır. Bu bilgiyi sağlamak için yüzey analiz yöntemleri geliştirilmiştir. Mikroskopik yüzey analiz yöntemlerinde görüntü, örnek yüzeyinin bir elektron demetiyle raster düzeninde taranmasıyla elde edilir. SEM, AFM ve elipsometri mikroskopik yöntemlerdendir.

1.6.3.1. Taramalı Elektron Mikroskopi (SEM)

SEM'de katı numune yüzeyi, yüksek enerjili bir elektron demetiyle taranır. Bu şekilde yüzeyden çeşitli türlerde sinyaller alınır. Numuneden alınan sinyaller kodlanır. Böylece numunenin 2 ya da 3 boyutlu bir haritası oluşturulur. Okunan değerler bize o numunenin kimyasal özellikleri hakkında bilgi verir.

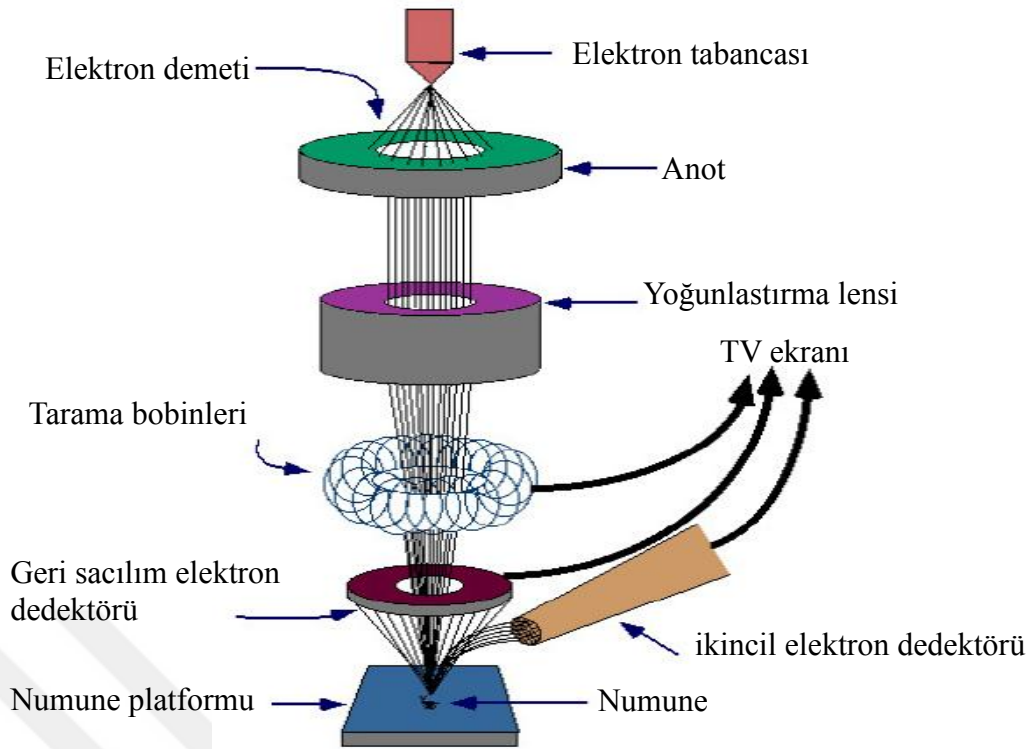
SEM'in kullanımı yaygındır ve nispeten kolaydır. SEM'in kullanım alanları; adli tıpta; metal parçaları, tahta parçaları, boya ve mürekkep gibi maddelerin karşılaştırılmasında, saç, deri parçaları, iplik gibi maddeleri inceleyerek polis laboratuvarlarında delilleri incelemede kullanılır. Sıcak-soğuk gibi farklı koşullarda metallerin dayanıklılığının belirlenmesinde, uçak, otomotiv, savunma sanayinde, güvenlik nedeniyle güçlü metal kullanımı gerektiren uçak, otomobil, tren, gemi gibi araçlarında yapımında kullanılan metallerin dayanıklılığının belirlenmesinde kullanılır. Biyologlar bitki ve hayvan dokularının incelenmesinde, kimyagerler ise mikroskopik kristalleri, metal, plastik, seramik vs. yapısını incelemede SEM'i kullanırlar. Biyolojik botanik, hücre biyolojisi, tıp (anatomi, biyokimya, fizyoloji, mikrobiyoloji, patoloji, toksikoloji..), madde bilimleri (maddelerin içerik analizleri), malzeme araştırmaları, pürüzlü yüzeylerin incelenmesi, üç boyutlu cisim incelemesi ve yüzey topografyası, malzeme hasarlarının incelenmesi, diş hekimliği, arkeoloji, tekstil, mikroelektronik gibi pek çok alanda da SEM' den yararlanılır.

Taramalı elektron mikroskopunda çalışılacak olan bir numune vardır ve bu numunenin; vakuma dayanıklı olması, yüzeyinin temiz olması ve yüzeyinin iletken olması gerekir.

Vakuma dayanıklı olmalıdır; vakum altında numunenin bozulması, buharlaşması mikroskopun kirlenmesine yol açar. Bu kirlilik sistem içindeki birçok parçayı etkiler ve çalışma verimini, kalitesini düşürür.

Numunenin yüzeyi temiz olmalıdır; eğer yüzeyde kir, toz varsa bunlar taramanın doğru yapılmasını engeller, yüzey kirlilikleri analiz sonuçlarını güvenilirmez kılar.

Numune yüzeyi iletken olmalıdır; numuneye kaynaktan gönderilen elektronların bir kısmı numuneden geri yansırken, bir kısmı da numune içinde absorblanır, bu absorbe edilen elektronlar toprağa aktarılır. İletkenlik, elektronların yüzeyden akmasını yani burada birikmemesini sağlar. Numune yüzeyi yeterince iletken değilse, yüzeyde biriken elektronlar, numuneden alınan sinyalleri zayıflatır, yani yine sonuçları güvenilirmez kılar. Numune yüzeyi yalıtkan olursa, absorbe edilen elektronların toprağa iletilmesi tam olarak sağlanamaz. Bu durum yine sonuçların güvenilirliğini etkiler. Yalıtkan olan numuneler, iletken tabaka (örneğin altın) ile kaplanarak kullanılabilir. Çalışması en kolay numuneler, elektriği iletenlerdir.



Şekil 1.20. SEM çalışma prensibi

Şekil 1.20’de SEM’de kullanılan cihazın bölümleri ve bu bölümlerin özellikleri verilmiştir. Cihazın bölümleri şu şekilde açıklanabilir.

Numune odası; numune odaları numunenin hızlı bir şekilde değiştirilebilmesine uygun olarak tasarlanmıştır. Numune tutucular, x, y, z yönlerinde hareket ettirilebilirler ve her bir eksen etrafında döndürülebilirler.

Elektron tabancası; numune üzerine elektron gönderilmesi elektron tabancası yardımıyla yapılır. Manyetik kondansatör mercekler sistemi, görüntüyü 5-200 nm’lik numune üzerindeki son nokta boyutuna indirgeme görevi görür. Bu sistem bir ve ya daha çok sayıda silindirik mercekten oluşabilir. Bu mercekler elektron demetinin, manyetik objektif merceklerle yönlendirilmesini sağlar. Manyetik objektif mercekler ise numune yüzeyine çarpan elektron demetinin boyutlarından sorumludur.

CRT ekranı (katot ışınları tüpü); elektron demetinin x ve y yönünde tarama yapmasını sağlayan sinyalleri yöneten sistem, aynı anda katot ışınları tüpünün (CRT) dikey ve yatay eksenlerinin taranmasını sağlar. Bu tarama yöntemiyle numunenin bir haritası oluşturulur.

Elektron demeti ve numune arasındaki etkileşim sonunda üretilen sinyaller şunlardır;

- Auger Elektronları
- Sekonder (ikincil) Elektronlar

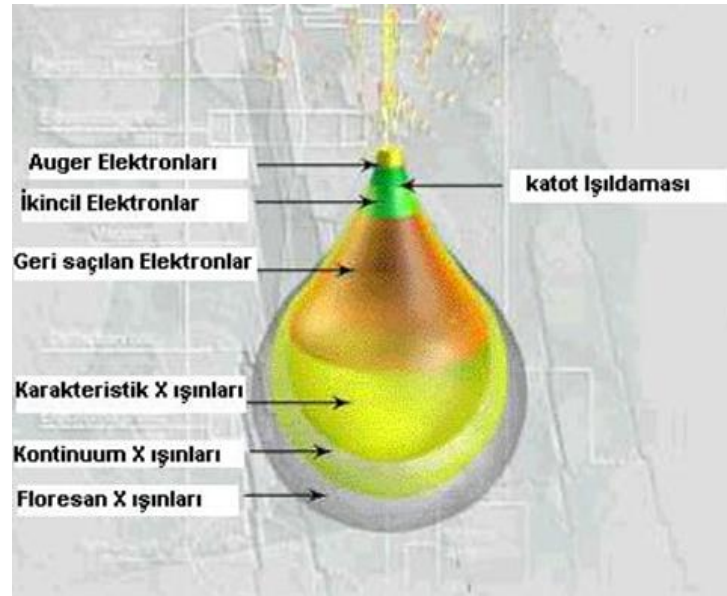
- Geri Saçılan Elektronlar
- X-Işınları

Auger elektronlar; Yüksek enerjili demet elektronları numune atomlarının dış yörünge elektronları ile elastik olmayan girişimi sonucunda oluşur. Yüzey mühendisliği açısından önemlidir, SEM’de değerlendirilmez.

Sekonder (ikincil) elektronlar; Yüksek enerjili elektronlar kullanarak bir katı yüzeyi bombardıman edildiğinde, yüzeyden geri saçılan elektronların yanında enerjisi 50 keV’ın altında olan ve ‘sekonder elektron’ olarak adlandırılan elektronlar saçılır. Sekonder elektronlardan elde edilen sinyaller topografik kontrast görüntüyü (SEM resmi) oluşturmak üzere kullanılır. Bu resmin karakteristik özelliği; derinlik hissini olmasındır.

Geri saçılan elektronlar; Enerjileri 50 eV’tan yüksektir. Elastik çarpışmalar sonucu oluşur, bileşim kontrastı görüntüsü için kullanılır. Bileşim kontrastı görüntüsünde kontrast mekanizması atom numarasına bağlıdır. Eğer çalışılan yerdeki elementin atom numarası büyükse, yüksek oranda geri saçılan elektronlar üretilir ve bunlar açık renkte görünürler. Atom numarası küçükse koyu renkte görünürler. Böylece renk farkından dolayı büyük ve küçük atom numaralı bölgeler bulunabilir ama elementlerin tek tek ayırımı yapılamaz.

X-ışını emisyonu; numune atomları ile elektron demeti arasında elastik olmayan girişimler sonucu oluşur. Bir katının elektronlarla bombardımanı sonucu oluşan üründür.



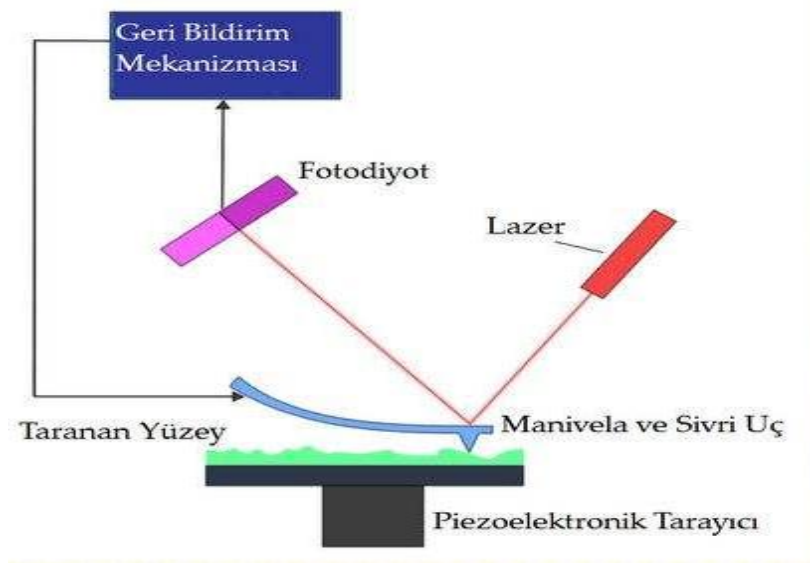
Şekil 1.21. Elektron demeti ve numune arasındaki etkileşim sonunda üretilen sinyaller

1.6.3.2. Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM)

1986'da yine Binnig, Quate ve Gerber'in çalışmalarıyla başlar. Çalışmalarında, iğne ve örnek arasındaki akımın yerine yay ve örnek arasındaki atomik kuvvetlerin geri besleme sinyali olarak kullanılabilceği bir mikroskop geliştirdiler.

AFM, katı veya sıvı yüzeylerinin nanometre (nm) seviyesinde topografik görüntülenmesinde kullanılan bir taramalı prop mikroskopisi yöntemidir. Supstratın yüzeyinin temiz ve pürüzsüz olması iyi bir görüntü elde etmenin temel şartıdır.

AFM'nin özellikleri; numunenin hazırlanması kolaydır ve kullanım kolaylığı vardır. Hava, sıvı, vakum ortamlarında görüntüleme yapılabilir. Numunenin iletken olma şartı yoktur. Atomik boyutlara kadar sivriltilmiş bir iğne ucu yardımıyla, yüzeyin yüksek çözünürlükte, üç boyutlu görüntülenmesini sağlar. Şekil 1.22'de AFM tekniği ile yüzey analizi için kullanılan diyagram verilmiştir. Görüntüleme, iğne ucunun yüzey ile etkileşiminin incelenmesi sonucunda gerçekleştirilir. Değişik amaçlar için farklı iğne uçları kullanılır. Maddenin yapıtaşlarını görmemize yarayan en önemli teknolojilerin başında gelir. Kullanılan sivriltilmiş ucu çıplak gözle görmek mümkün değildir. Buradaki denge çubuğu ucundaki iğne, bir yüzeye yaklaştırıldığında, iğne yüzeye temas eder etmez cetvel bükülmeye başlar. Oluşan bükülme yüzeydeki atom ve moleküllerin oluşturduğu tepe ve çukurları algılar. Bir bilgisayar yardımıyla bu bükülmeler kaydedildiği zaman yüzeyin şekli de bulunmuş olur.



Şekil 1.22. AFM çalışma prensibi

AFM'nin kullanıldığı endüstriler: elektronik, iletişim, biyoloji, kimya, otomotiv, uzay, enerji, telekomünikasyon ve nanoteknolojidir. Uygulama alanları; aşınma, temizlik, sürtünme, kaplama, parlaklık, korozyondur. İncelenen malzemeler; seramikler, kompozitler, camlar, metaller, polimerler, yarıiletkenler, sentetik ve biyolojik membranlardır (Skoog ve ark., 1998).

1.7.Ağır Metaller

Yoğunluğu 5 gcm^{-3} 'ten daha büyük olan metallere ağır metaller denilmektedir. Ağır metaller yer kabuğunda doğal olarak bulunan bileşiklerdir. Bozulmaz ve yok edilemezler. Bu grupta yer alan kurşun, kadmiyum, krom, demir, kobalt, bakır, nikel, cıva ve çinko başta olmak üzere altmıştan fazla metal karakteristik özelliklerinden dolayı yerkürede çoğunlukla karbonat, oksit, silikat ve sülfür halinde kararlı bileşikleri halinde veya silikatlarla birlikte bulunurlar (Mary, 2002).

Ağır metaller birçok biyolojik ve çevresel süreçte çok önemli rol oynarlar (Trautwein , 1997; Merian, 1991). Küçük bir miktara kadar vücudumuza gıdalar, içme suyu ve hava yolu ile girerler. Bazı ağır metaller (örneğin bakır, selenyum, çinko) insan vücudunun metabolizmasını devam ettirebilmesi için önemlidir. Fakat vücuda alınma miktarı hususunda dikkatli davranmak gerekir. Çünkü yüksek konsantrasyonlarda toksik olabildiklerinden ağır metal zehirlenmesine sebep olabilmektedirler. Buldukları ortama (çevre yada organizma) bağlı olarak bu iyonların fizyolojik, ekolojik ve toksik etkileri genellikle yapılarına bağlıdır (Sigg ve Xue , 1994; Szpunar J. ve Lobinski R.,1999). Bir metal iyonu türünün yaşamsal olarak gerekli (eser element vb) ya da toksik (akut toksik ...vb) olup olmadığı ortamdaki ve canlı vücudundaki konsantrasyonunun belirlenmesine bağlıdır. (Radisky ve Kaplan,, 1999). Ağır metal zehirlenmesinde kontamine olmuş içme suyu (örneğin kurşun borular) ve gıda zinciri ile emisyon kaynaklarına yakın ortam hava konsantrasyonunun etkisi büyüktür.

Ağır metallerin canlı metabolizmalarda biyobirikime sebep olması dikkat edilmesi gereken önemli hususlardandır. Biyobirikim doğadaki konsantrasyonuna nispeten biyolojik bir organizmadaki kimyasal konsantrasyonunun daha fazla olması şeklinde ifade edilebilir. Bu kimyasalların vücuda alınması ve depolanması onların metabolize edilmelerinden daha hızlı olduğu için birikime sebep olmaktadır. (Özcan, 2010; Yeniyol ve Öztunalı, 1985; Sarıkaya, 1991).

1.7.1. Ağır Metal Kirliliği ve İnsan Sağlığına Etkileri

Yirminci yüzyılda pek çok bilimsel gelişme yaşanmıştır. Bunlardan en önemli olanı sanayileşme alanında meydana gelen gelişmelerdir. Diğer taraftan özellikle kimya alanındaki gelişmeler ilerleyen yıllarda ciddi çevre problemlerinin ortaya çıkmasına sebep olmuştur. Endüstri devriminin ardından başlayan çevre kirliliği özellikle 2. Dünya savaşının ardından tüm dünyaya yayıldı. Endüstriyel işlem ve ürünlerde ağır metal kullanımı son yıllarda hızla artmış ve buna bağlı olarak insanlar üzerindeki etkisi de tehlikeli değerlere ulaşmıştır.

Ağır metaller biyoakümülatiftir ve insan vücudunda herhangi bir olumlu fonksiyonu olmayıp fazlası toksik etkiye neden olurlar. Solunum beslenme ve deri emilimi yoluyla insan vücuduna girerek dokularda birikmeye başlarlar. Bu metaller vücuttan uzaklaştırılmaz ve zaman içinde toksik değere ulaşırlar.

Denekler üzerinde yapılan çalışmalar sonucunda ağır metallerle maruz kalan insanlarda, ruhsal ve nörolojik etkilere bağlı davranış bozuklukları, nörotransmitter üretimi ve bunların fonksiyonunda düzensizlikler ortaya çıkması ve daha birçok metabolizma sorunu gözlemlenmiştir. Maruz kalınan ağır metal oranına göre sakatlıklar ve bazı organların görevini yapamaması gibi ciddi rahatsızlıkların da zaman içinde ortaya çıktığı gözlenmiştir (Özcan, 2010; Yeniyoğlu ve Öztunalı, 1985; Sarıkaya, 1991).

1.7.2. Bakır

Bakır çok yaygın bir maddedir ve doğada doğal olarak bulunur ve doğal olaylar yoluyla ile doğada yayılır. Yerkabuğundaki ortalama bakır konsantrasyonu 50 mg kg^{-1} . Yaşamsal gerekli bir eser element olan bakır özellikle yaşamın devamı için enzimatik aktivitenin gerçekleşmesinde, alyuvarlardaki hemoglobinin ve kemiklerin oluşumunda vazgeçilmez öneme sahiptir. Diyet ile alınması gereken ortalama bakır USA için yaklaşık $0\text{--}1.1 \text{ mg gün}^{-1}$ (yetişkin kadınlarda) ve $1.2\text{--}1.6 \text{ mg gün}^{-1}$ (yetişkin erkeklerde) miktarındadır. Bakır birçok çeşit gıdada, içme suyunda ve havada bulunabilir. Bundan dolayı her gün yiyerek, içerek ve soluyarak önemli bir miktar bakırı vücudumuza alırız. Bakırın absorpsiyonu gereklidir, çünkü bakır insan sağlığı için gerekli olan bir iz elementtir. İnsanların yüksek konsantrasyonlarda bakırı orantılı olarak idare edebilmelerine rağmen, çok fazla bakır önemli sağlık problemlerine yol açabilir. Bakırdan tesisata sahip evlerde yaşayan kişiler çoğu kişiye oranla daha fazla bakır miktarına maruz kalmaktadırlar, çünkü bakır, korozyona uğramış borulardan içme suyuna geçmektedir.

Bakıra uzun süreli maruz kalma burun, ağız ve göz tahrişine ve baş ağrılarına, karın ağrılarına, baş dönmesine, kusmaya ve ishale neden olmaktadır. Bakırın kasten yüksek miktarda alımı karaciğer ve bakır hasarlarına ve hatta ölüme bile neden olabilir. Bakırın kanserojen olup olmadığı da henüz saptanmamıştır (Uluözlü, 2005).

Kronik olarak yüksek miktarda bakır alınması şizofreni, depresyon ya da epilepsi gibi gibi nörolojik hastalıklara yol açmaktadır (Pfeiffer ve ark., 1937). Uzun süreli yüksek konsantrasyonlardaki bakıra maruz kalma ile genç ergenlerde zekanın azalması arasında bir bağlantı olduğunu gösteren bilimsel makaleler bulunmaktadır. Böyle bir şey olup olmadığı gelecek araştırmalar için konu olmalıdır (Uluözlü, 2005).

Yukarıda bahsedilen nedenlerden dolayı Cu elementinin miktarının sürekli kontrol altında tutulması, bunun için de sürekli analizinin yapılması gereklidir. Bu yüzden bu çalışmada çok sık karşılaşılan bir element olması açısından HMPD ile modifiye edilen GC elektrotun Cu(II) tayininde bir sensör elektrot olarak kullanılabilmesi üzerinde durulmuştur.

Bunun yanı sıra farklı metodlar kullanarak da Cu tayini çalışmaları yapılmaktadır. Örneğin; Bakır tayini için UV-VIS spektrofotometrik yöntemini kullanarak gözlenebilir sınırları $0.2 \mu\text{g mL}^{-1}$ olarak tesbit edilmiştir (Uyan ve Altun, 2011). Ticari bakır-seçici iyonofor (bakır(II) iyonofor-1) kullanılarak katı-kontakt PVC membran bakır-seçici sensörün tayin sınırının 4.9×10^{-7} M olduğu belirlenmiştir (Birinci ve ark., 2012). Ticari bakır-seçici iyonofor kullanılarak akrilat temelli bakır-seçici sensör ile doğrusal çalışma aralığı 1×10^{-1} - 5×10^{-7} M ve tayin limiti 6×10^{-8} M olarak bulunmuştur (Birinci ve ark., 2012). Fırat Üniversitesi Fırat Tıp Merkezi'nin pediatri kliniğinde sağlıklı ve doğuştan kalp hastalığı teşhisi konulan çocukların kan serumlarındaki Cu ve Zn alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile Se ICP-AES ile tayin edilmiştir (Göküstün ve ark., 2005). N,N'-disalisiliden 1,3-diamino propan, N,N'-disalisiliden 1,3-diamino-2-hidroksi propan ve N,N'-disalisiliden 1,3-diamino,2,2-dimetil propan'ın % 50 dioksan-% 50 su ortamında bakır ile oluşturdukları komplekslerin optimum koşullarda floresans şiddetinde meydana getirdikleri azalmadan yararlanarak, bakırın tayin edilebileceği derişim aralığı belirlenmiş ve bu aralık 0.63 mg L^{-1} olarak bulunmuştur (Gündüz ve ark., 2001).

Yapılmış olan benzer çalışmaları da göz önünde bulundurarak elde ettiğimiz sensör elektrotun duyarlılığının oldukça fazla olduğunu söyleyebiliriz.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Wang ve arkadaşları (2014), çalışmalarında enzimatik olmayan bir glikoz sensörü geliştirmişlerdir. Sensör yapımında (GC) elektrot üzerine indirgenmiş grafin oksit-kitosan nano kompozitleriyle modifiye edilen dentritik bakır-kobalt nanoyapıları (Cu-Co NSs) kullanmışlardır. Glikozun yükseltgenmesine karşı kullanılan sensörün elektrokimyasal davranışlarını ve elektrokatalitik performansını CV, CA ve amperometrik metot kullanarak değerlendirmişlerdir. Cu ve Co gibi tek metal kullanımına kıyasla (Cu-Co NSs) gibi ikili metal kullanımının glikozun yükseltgenmesine karşı gösterdiği elektrokatalitik aktivitesinin daha etkili olduğu sonucuna ulaşmışlardır.

Nazemi ve arkadaşları (2010), GC elektrotun Nil Mavisi (NB) ile kovalent modifikasyonunun hazırlanmasını, elektrokimyasını ve elektroanalizlerini incelemişlerdir. Bu metotla NB'yi fonksiyonel olarak camısı karbon üzerine tutturmuşlardır. Önce GC elektrot susuz ortamda, 4-nitrobenzendiazonyum tuzunun 4-nitrofenil grubuna indirgenmesiyle modifiye edilmiştir. Bir diğer modifikasyon basamağı ise yüzeydeki amin gruplarına Schiff bazı reaksiyonlarıyla glutaraldehitin tutturulmasıdır. Son modifikasyon basamağı ise yüzeye sabitlenmiş glutaraldehit ve NB arasındaki Schiff bazı oluşumu ile NB'nin yüzeye tutturulmasıdır. Bu çalışmada, reaksiyonların izlenmesi için, her bir adımda CV ve EIS kullanılmıştır. Kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrot H_2O_2 'nin hem indirgenme hem de yükseltgenmesi için iyi bir aktivite göstermiştir. GC elektrota göre H_2O_2 'nin indirgenmesi için uygulanması gereken voltajda kayda değer bir düşüş ve pik dalgalarında belirgin bir yükseliş olduğu görülmüştür. Modifiye edilmiş elektrotun; uzun süreli kararlılığı, düşük algılama sınırı ve yüksek hassasiyeti ile hidrojen peroksitin amperometrik tayini için oldukça cazip olduğu görülmüştür.

Amiri ve arkadaşları (2011), Kobalt/ Schiff-bazı kompleksi ve karbon nanotüpü kompositi ile modifiye edilmiş karbon pasta elektrotun yüzeyindeki sumatriptanın elektrokatalitik olarak belirlenmesi üzerinde çalışma yapmışlardır. Çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) ve kobalt-metil-salopen kompleksi ile modifiye edilmiş karbon pasta elektrot yüzeyindeki sumatriptanın elektrokimyasal oksidasyonları CV tekniği kullanılarak incelenmiştir. Sonuçlar, kullanılan kimyasalın tersinmez bir şekilde okside olduğunu göstermektedir. Pik potansiyelinin artan pH ile ters orantılı olduğu tespit edilmiştir. Geliştirilen sensör elektrotun, biyolojik olarak indirgenmiş diğer bileşiklerde, sumatriptan tayininde oldukça etkili olduğu görülmüştür. pH'nın 5.0 olduğu 0.1 M asetat tampon

çözeltisinde sumatriptan için doğrusal dizinin 1- 1000 μM aralığında olduğu ve tayin sınırının 0.3 μM olduğu görülmüştür. Modifiye edilen elektrotun sentetik serum ve ticari tabletlerde sumatriptan belirlenmesi için başarılı bir şekilde kullanılabilceği sonucuna ulaşılmıştır.

Gupta ve arkadaşları (2013), askorbik asit ve kafeinin eşzamanlı belirlenmesi için GC elektrotun voltametrik sensör olarak MWCNT ile modifiye edilmesi üzerinde çalışma yapmışlardır. Farmasötik preparatlardaki askorbik asit (AA) ve kafeinin (CAF), aynı zamanda belirlenmesi önemlidir. Çalışmada kantitatif amaçlı SWV kullanılmıştır. AA ve CAF'ın MWCNT (~ -10 mV ve ~ 1103 mV) üzerinde yükseltgenerek kompleks oluşturması çıplak GC elektrot (~ 202 mV and ~ 1402 mV) üzerinde kompleks oluşturmaya göre daha düşük potansiyelde gerçekleşmiştir. Elektrotlar AA ve CAF tayini için sırasıyla 10-500 μM olan geniş bir konsantrasyon aralığında kullanılabilir. İlaçları saptamadaki yüksek hassasiyetiyle çay yaprakları, kahve, soğuk içecek, farmasötik preparatlar ve idrar örneklerindeki AA ve CAF tayininde bu tekniğin güvenilir olarak kullanılabilceği sonucuna ulaşılmıştır.

Saghatforoush ve arkadaşları (2011), amino asitlerin elektrooksidasyonunu ve tayinini belirlemede bir biyosensör olarak Schiff bazı-demir (III) komplekslerini içeren karbon nanotüp ile modifiye edilmiş GC elektrot üzerine yeni thia'nın tutturulmasıyla ilgili çalışma yapmışlardır. İlk olarak, önceden ısıtılmış bir GC, çok duvarlı karbon nanotüplerindeki nanotüpleri destekleyen filtre kağıdı üzerinde yavaşça tutturulmuştur. İkinci olarak, elektrot yüzeyi 100 μL Fe (III)-kompleksi çözeltisi (0.01 M) ile modifiye edilmiştir. Modifiye edilmiş elektrodun pH 1-9 olan sulu çözeltideki davranış ve kararlılığı CV ile karakterize edilmiştir. Modifiye edilmiş elektrotlar asidik çözelti içinde amino asitlerin yükseltgenmesinde alışılmadık bir pozitif potansiyel ile mükemmel bir katalitik aktivite göstermiştir. Ayrıca modifiye edilmiş elektrotların geniş pH aralığındaki kararlılığı, hızlı tepki süresi, yüksek duyarlılığı ve düşük algılama sınırı da diğer önemli özellikleri olarak belirlenmiştir.

Zhang ve Huang (2012), altın nanopartikülleri (Au- NPs), Polytionin (pThionin) ve Grafin ile modifiye edilmiş GC elektrota dayanan ve etiket içermeyen elektrokimyasal DNA biyosensörü üzerinde çalışma yapmışlardır. Öncelikle CV tekniğini kullanarak Grafin ile modifiye edilmiş GC elektrot üzerine thionini elektropolimerize etmişlerdir. Daha sonra altın nanopartiküllerini Polytionin/Grafin kompozit filmin yüzeyine adsorbe etmişlerdir. SEM ve elektrokimyasal yöntemler kullanılmıştır. DPV tekniği ile Polytioninin zirve akımındaki değişikliklerini ölçerek DNA hibritleşmesini izlemişlerdir. Oluşturulan biyosensörün iyi bir seçiciliği, kabul edilebilir bir kararlılığı ve tekrarlanabilirliği olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Delamar ve arkadaşları (1997), karbon fiber yüzeylerini aril diazonyum tuzlarının elektrokimyasal indirgenmesi ile modifiye etmişler ve karbon epoksi kompozitlerini incelemişlerdir. Çalışmalarını hem susuz ortamda hem de sulu asidik çözelti ortamlarında gerçekleştirmişlerdir. 4-aminofenilin modifikasyonunu indirgeyerek gerçekleştirmiş, 4-nitrofenili de yüzeye aşılama yoluyla tutturmuşlardır. Epoksi reçinelerinin epoksi işlevlerini incelemişlerdir. Susuz ortam çözücüsü olarak asetonitrilde hazırlanmış 0.1 M tetrabütülamonyum tetrafloroborat kullanmışlardır.

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

Etienne ve arkadaşları (2001), aminopropil kaplanmış silika jel (APS) ile modifiye edilmiş bir karbon pasta elektrotun sulu ortamda bakıra karşı elektrokimyasal sensör olarak kullanılmasıyla ilgili çalışma yapmışlardır. İlk aşamada Cu (II) ile amino grubu arasında kompleks oluşturmuş ve APS yüzeyinde tutunmasını sağlamışlardır. Sonraki aşamada ise katodik elektroliz metodu ile 60 s için -0.5 V potansiyel uygulayarak anodik sıyırma kare dalga voltametri (SWASV) ile analiz yapmışlardır. Elde ettikleri sensör üzerinde elektroliz zamanı, karbon pasta kompozisyonu, tutunma zamanı gibi çeşitli deneysel parametrelerin etkisini araştırmışlardır. Tekrarlanabilir sonuçlar sensörün algılama sınırının 3×10^{-9} M olduğunu göstermiştir. Bu sensör ile laboratuvardaki musluk suyunda bakır analizi yapmışlardır.

Ramdane ve arkadaşları (2014), nitrit iyonlarının analizine karşı yanıt veren ve duyarlı olan yeni bir sensör elektrot ile ilgili elektrokimyasal olarak çalışma yapmışlardır. Bu sensörleri karbon pasta elektrotun Cu(II) kompleksleri ile geliştirmişlerdir. Cu (II) ile modifiye ettikleri karbon pasta elektrotun çıplak karbon pasta elektrota göre NO_2^- iyonlarına karşı önemli ölçüde elektrokatalitik etki gösterdiği sonucuna ulaşmışlardır.

Rezaei ve arkadaşları (2008), doğrusal voltametri kullanarak noskapinin ilaç ve kan numunelerindeki tayininde kolay ve oldukça duyarlı bir metot üzerinde çalışma yapmışlardır. Çalışmalarında GC elektrotu MWNTs ile modifiye ederek noskapinin oksidasyonu için yüzeyi aktif hale getirmişlerdir. CV sonuçları; noskapinin oksidasyonunun elektrokatalitik aktiviteyle doğru orantılı olarak belirgin bir şekilde arttığını, noskapin için oluşan anodik pikte bir artışın olduğunu bu yüzden MWNTs'nin ilaçlarda ve klinik örneklerde noskapinin tayini için yüksek duyarlı voltametik sensör olarak geliştirilebileceğini göstermişlerdir.

Optimum koşullar altında, 4.0×10^{-7} - 1.0×10^{-4} M konsantrasyon aralığında ve tayin sınırının 8.0×10^{-8} M olduğu ve bağıl standart sapmanın (R.S.D.%) % 1.0'dan düşük olduğu koşullarda kalibrasyon eğrisinin doğrusal olduğunu gözlemlemişlerdir. Son olarak, bazı kinetik parametreler belirlemiş ve ilk kez noskapinin oksidasyonu için çok adımlı bir mekanizma önermişlerdir.

Afkhami ve arkadaşları (2013), kimyasal olarak modifiye ettikleri karbon pasta elektrotu kare dalga anodik sıyırma voltametri (SWASV) metodunu kullanarak hızlı, basit ve yüksek hassasiyetle eş zamanlı olarak Cd, Cu ve Hg tayini için kullanmışlardır. Karbon pasta elektrotu N,N'-bis(3-(2-fenilimino)propil)piperazin kaplanmış silika nanopartiküller ile modifiye etmişlerdir. Karbon pasta elektrot ile kıyaslandığında modifiye elektrotun sıyırma piklerinde belirgin bir artış olduğunu gözlemlemişlerdir. Optimum koşullar altında Cd^{2+} , Cu^{2+} ve Hg^{2+} için tayin sınırlarını sırayla 0.3, 0.1 ve 0.05 ng mL⁻¹ olarak tespit etmişlerdir. Metanol içinde çeşitli metanol katyonlarının ligand ile kompleks reaksiyonlarını incelemiş ve komolekslerinin stabilite sabitlerini elde etmişlerdir. Metal iyonlarının eş zamanlı tayininde farklı katyon ve anyonların etkisi üzerinde çalışmışlar ve elektrotun Cd^{2+} , Cu^{2+} ve Hg^{2+} nın eşzamanlı tayininde oldukça hassas olduğu sonucuna ulaşmışlardır. Geliştirdikleri metodu su ve besin örneklerinde Cd^{2+} , Cu^{2+} ve Hg^{2+} tayininde kullanmışlardır.

Li ve arkadaşları (2011), kolin film üzerine altın nanoparçacıklarla modifiye edilmiş GC elektrot (GNPs/Ch/GCE) kullanarak yüksek duyarlı hidrazin sensörü geliştirmişlerdir. Elektrokimyasal deneyler GNPs/Ch filminin GNPs ye oranla hidrazinin oksidasyonu için 3,4 kat büyük pik verecek kadar yüksek aktiviteye sahip olduğunu göstermiştir. Hidrazinin oksidasyonu için; elektron transfer katsayısı (α) ve elektron aktarım oranı (k) gibi parametreleri tespit etmişlerdir. Sensör 1.0×10^{-7} M ($s/n = 3$) tayin sınırında 5.0×10^{-7} – 5.0×10^{-4} ve 5.0×10^{-4} – 9.3×10^{-3} M derişim aralıklarında doğrusallık sergilemiştir. Kullanılan sensör olağanüstü duyarlılık, seçicilik ve uyumluluk göstermiştir.

Zhai ve arkadaşları (2015), sülfatlandırarak fonksiyonunu arttırdıkları grafeni gümüş parçacıkları ile etkileştirerek (AgNPs/SF-GR/GC) GC üzerine modifiye etmişlerdir. Bu modifiye elektrotu sırasıyla kloramfenikol ve metronidazol tayininde kullanmışlardır. Sülfonik grubun avantajıyla AgNPs, GC üzerine tutturulan grafende kolaylıkla birikmiştir. Çıplak GC veya sadece sülfatlanmış grafene kıyasla oluşturulan AgNPs/SF-GR/GC elektrot kloramfenikol ve metronidazol tayininde mükemmel indirgenme pikleri göstermiştir. İlave olarak bu antibakteriyel iki maddeyi pH'sı 4 olan, 0.10 M sitrik asit-sodyum sitrat tampon çözeltisinden diferansiyel puls sıyırma voltametri yöntemiyle tamamen ayırmışlar hatta yine bu iki maddeyi sulu ortamda da eşzamanlı ayırma çalışmaları yapmışlardır.

Zimer ve arkadaşları (2003), polianilin üzerine karbon partiküllerinin dağıtılmasıyla yeni bir elektrot geliştirmişlerdir. SEM ile elde edilen sonuçlara göre polianilin ve polianilin-grafit filmlere kıyasla polianilin-karbon elektrotun tamamen modifiye olduğunu göstermişlerdir. Bu durumun da gerçekleşen ara reaksiyonları kolaylaştırdığı tespit etmişlerdir. Oluşturdukları elektrot aynı zamanda mükemmel şekilde fiziksel ve kimyasal kararlılık göstermiştir. Sonuç olarak, anodik sıyırma voltametri (ASV) ölçümleriyle, elektrotun, Cu^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarının çok düşük konsantrasyonlarına karşılık, kayda değer bir doğrusal cevap verdiğini göstermişlerdir.

Male ve Hrapovic (2004), tek duvarlı karbon nanotüpleri (SWCNTs) ile çalışmışlardır. SWCNTs üzerinde çözündürülmesi mümkün perflorosülfanat polimeri olan nafionun GC elektrot ya da Cu elektrot yüzeyinde Cu parçacıkları ile var olan etkileşimlerini incelemişlerdir. CV ile gerçekleşen elektriksel teması doğrulamışlardır. Tayin süresini ve sensörün glukoz için gösterdiği tayin sınırını sırasıyla 10 s ve 250 nM olarak belirlemişlerdir. Böylelikle geliştirilen elektrotun çıplak bakır elektrota kıyasla 4 kat daha duyarlı olduğunu göstermişlerdir.

Gholivand ve arkadaşları (2007), kalsien mavisi (CB) içeren çözeltideki Cu^{2+} nin indirgenmesini incelemişlerdir. Çalışmalarında damlayan civa elektrot kullanmışlar ve Cu-CB kompleksinin damla üzerine adsorbe olduğunu gözlemlemişlerdir. Bu metotla tuz, su, mineralli su ve bazı ilaç örneklerinde $0.02\text{-}15 \text{ ngmL}^{-1}$ derişimine kadar bakır tayini yapmışlardır.

Janegitz ve Marcolino (2009), endüstriyel atık sularda, doğal sularda ve insan idrar örneğinde doğrusal tarama anodik sıyırma voltametri (LSASV) yöntemi ile Cu(II) tayini yapmışlardır. Çalışmalarında çapraz kitosan ile modifiye edilmiş karbon pasta elektrot kullanmışlardır. Kitosan, glutaraldehitli kitosan (CTS-GA) ve epiklorohidrinli kitosan (CTS-ECH) gibi farklı kitosan türevli elektrotları da denemişlerdir. En iyi sonucu %65(m/m) geliştirilmiş nanotüp, %15 (m/m) CTS-ECH ve %20 (m/m) mineral yağ oranlarında ve pH'nın HNO_3 ile 2.25'e ayarlandığı 0.05 M KNO_3 çözeltisinde elde etmişlerdir. Elektrotun %95 güvenilirlikte olduğunu saptamışlardır.

Abbaspour ve Kamyabi (2005), CV'yi kullanarak karbon pasta elektrot üzerine hibrit bakır-kobalt hekzanaferrati (CuCoHCF) ince bir film şeklinde kaplamışlardır. Modifiye edilen elektrotun düşük potansiyelde ve geniş hidrazin konsantrasyonu aralığında (0.1-12 mM) hidrazinin yükseltgenmesi için iyi bir katalitik aktivitede olduğu sonucuna ulaşmışlardır.

Mülazımoğlu (2012), çalışmasında bir flovonoid türevi olan narengenin (NG) ile modifiye ettiği GC elektrotu Cu(II) tayininde kullanmıştır. Yüzey modifikasyon deneylerinde

pH'sı 7 olan fosfat tampon çözeltisini (PBS) kullanmıştır. Karakterizasyonu (0.0-1400 mV) potansiyel aralığında, 100 mVs^{-1} tarama hızında ve 30 döngülü olarak gerçekleştirmiştir. Naringenin için yüzey modifikasyonu için CV ve EIS tekniklerini kullanmıştır. Kalibrasyon eğrisi için ($1.0 \times 10^{-12} \text{ M}$ – $1.0 \times 10^{-6} \text{ M}$) aralığında bakır çözeltileri hazırlamıştır. Geliştirdiği modifiye elektrotu Beyşehir Gölü suyu numunesinde Cu(II) tayininde kullanmış ve tayin sınırını $1.0 \times 10^{-12} \text{ M}$ olarak tespit etmiştir.

Mülazımoğlu ve Yılmaz (2010), çalışmalarında, prokain hidroklorür ile modifiye edilmiş karbon pasta elektrotu kullanarak sulu ortamda çürümüş yaprakta bulunan fenol miktarını araştırmışlardır. %80 grafit tozu ve % 20 mineral yağ kullanarak oluşturdukları çalışma elektrotunu prokain hidroklorür ile modifiye etmişler ve modifikasyondan sonra elektron aktarımının hem daha kolay hem de daha hızlı olduğunu gözlemlemişlerdir. Devamında pH'sı 12 olan Britton-Robinson tampon çözeltisini kullanarak farklı derişimlerde fenol çözeltileri hazırlamışlar ve bu çözeltilerdeki fenolün çalışma elektrotu yüzeyine bağlanmasını incelemişlerdir. pH'sı 12 olan BR tampon çözeltisi içinde doğal olarak çürümüş yapraklarda bulunan fenol miktarını $8.33 \times 10^{-5} \text{ M}$ olarak ölçmüşler fakat tayin sınırını $1 \times 10^{-8} \text{ M}$ olarak belirlemişlerdir.

Mülazımoğlu ve Demir Mülazımoğlu (2012), çalışmalarında yapısal olarak farklı olan 10 flavonoidin elektrokimyasal davranışları CV tekniğini kullanarak incelemişlerdir. Öncelikle nitrofenil diazonyum tuzunu GC elektrotun yüzeyine modifiye etmiş, 100 mL HCl içinde nitro gruplarının amino gruplarına indirgenmesini sağlayarak aktif olmayan yüzeyi aktif hale getirmişlerdir. Elde ettikleri aminofenil ile modifiye edilmiş elektrotu 10 flavonoidin antioksidan etkisini belirlemede kullanmışlardır.

Birinci ve arkadaşları (2012), endüstriyel alanda Cu(II) tayininde kullanabilecekleri bir modifiye elektrot geliştirmişlerdir. Modifikasyon işlemini tetrabütülamontum tetrafloraborat içeren asetonitril içinde bulundurulan 1-aminoindan ile gerçekleştirmişlerdir. Çalışmalarında CV tekniğini ve EIS kullanmışlardır. Yaptıkları amperometrik ölçümlerle elektrotun Cu(II) iyonlarına karşı oldukça aktif olduğunu göstermişlerdir.

Üstündağ (2008), çalışmada, 2-hidroksi-3,5-dinitrofenilbenzoat-camsı karbon (DNFB-GC), bis(2-hidroksi-3,5-dinitrofenil)izoftalat-camsı karbon (DNFI-GC) ve etilendiamintetraasetik asit fenilamit-camsı karbon (EFA-GC) yüzeyleri hazırlamıştır. Hazırlanan bütün yüzeyleri, çeşitli spektroskopik ve mikroskobik tekniklerle (X-ışını fotoelektron spektroskopisi, Raman spektroskopisi, temas açısı ölçümü tekniği, elipsometri ve atomik kuvvet mikroskobisi) karakterize etmiştir. Ayrıca amin ihtiva eden yüzeylerin pKa'sını hesaplamıştır.

Solak ve arkadaşları (2003), karbon ve civa arasında moleküler birleşme ile 10-15 Å kalınlığında organik tek tabakalı yapıları incelemişlerdir. Çalışmada öncelikle civa ortamında karbon yüzeye negatif potansiyel uygulanarak dirençte ani büyük bir düşüş sağlanmış ve sonra pozitif tarama ile yüksek direnç sağlanmıştır.

Shahrokhian ve arkadaşları (2014), çalışmalarında seftriakson (CFX) tayini için sensör elektrot oluşturmuşlardır. GC elektrotu çok duvarlı karbon nanotüple geliştirilmiş platin nano parçacıkları ile modifiye etmişlerdir. CFX'in GC elektrot üzerinde, çok duvarlı karbon nanotüple modifiye edilmiş GC elektrot üzerinde (MWCNT/GC) ve çok duvarlı karbon nanotüple geliştirilmiş platin nano parçacıkları ile modifiye edilmiş GC elektrot (PtNPs/MWCNT/GC) üzerindeki elektrokimyasal davranışlarını incelemişlerdir. Optimize edilmiş koşullar altında, tayin sınırının 9.01 nM olduğu ve 0.01-10.00 µM çalışma aralığında CFX' in konsantrasyonu ile oluşan oksidasyon pikinin doğrusal olarak arttığını gözlemlemişlerdir. Elde ettikleri sonuçların modifiye edilen elektrotun farmakolojik ve klinik numunelerdeki CFX tayininde kullanılabileceğini destekler nitelikte olduğunu belirtmişlerdir.

Aydınlı (2006), incelediği 18 adet yeni sentezlenmiş Schiff bazlarından yapısında kükürt bulunan Schiff bazlarının antibakteriyal etki gösterdiğini görmüştür.

Özbülbül (2006), çalışmasında salisil aldehit ve amin türevlerinden sentezlenen yeni tür Schiff bazı bileşiklerini oksidatif polikondensasyon reaksiyonu ile oligomerleştirmiştir. Elde edilen ligand karakterindeki bileşiklerin, ağır metallerle metal komplekslerini sentezlemiştir. Sentezlenen ligandların, çevreye zarar veren ağır metal iyonları içeren endüstriyel atıklardan, metal ekstraksiyonunda kullanılabileceğini düşünmektedir.

Mülazımoğlu (2008), CV tekniği ile GC elektrot yüzeyine modifiye edilen 7 farklı flavonoid türevinin yüzey karakterizasyonunu CV tekniği yanında EIS, Elipsometri, Temas Açısı ve AFM tekniklerini kullanarak da yapmıştır. Çalışmasını asetonitrilde çözülmüş 0.1 M tetrabütülamonyum tetrafloroborat'ta çözülerek 1 mM konsantrasyonda hazırlanan bütün türevler için gerçekleştirmiştir. Çalışmasında GC elektrot yüzeyine modifikasyon işlemini, +0.3/+2.8 V potansiyel aralığında, 100 mVs⁻¹ tarama hızı ve 10 döngülü olarak yapmıştır. Susuz ortamda yapılan bu çalışmada flavonoidlerin elektrokimyasal davranışları, özellikle de elektrokimyasal oksidasyon ve kimyasal bağlanmaları hakkında bilgiler elde edilmiştir.

Wang ve arkadaşları (2015), farmakolojik enjeksiyonlarda ve sulandırılmış insan kanı numunelerinde epirubisin (EPI) ve metotrekseyt (MTX) tayini üzerinde çalışmışlardır. Çalışmalarında ekran baskılı elektrot (SPE) kullanmışlardır. SPE elektrotu sırasıyla; çok duvarlı karbon nano tüp (MWCNTs), ZnO parçacıkları ve nano altın (Au) parçacıkları ile kademeli olarak modifiye etmişler ve modifiye edilen elektrotun elektrokimyasal

davranışlarının kademeli modifikasyona bağlı olarak büyük oranda geliştiğini tespit etmişlerdir. Maddelerin tayini için optimum deney koşullarını belirlemişler ve SWV kullanarak EPI ve MTX için elde ettiklerin piklerin konsantrasyon artışı ile doğrusal artış gösterdiği sonucuna ulaşmışlardır. Optimum koşullarda EPI ve MTX için sırasıyla 2.5 nM ve 10 nM tayin sınırında, doğrusal aralıklarını 0.005–0.200 μM and 0.02–1.00 μM olarak belirlemişlerdir. Farmakolojik enjeksiyonlarda ve insan kanında EPI ve MTX tayininde tatmin edici sonuçlara ulaşmışlardır.

Wong ve arkadaşları (2015), tetrasayklin tayininde kullanılmak üzere bir sensör elektrot geliştirmişlerdir. Bunun için öncelikle karbon pasta elektrotu karboksil (COOH) grubu ile fonksiyonlaştırılmış MWCNTs ve grafen oksit (GO) ile modifiye etmişlerdir. Elektrokimyasal sensörü, karbon pasta elektrotta %2.6 (w/w) oranında MWCNT-COOH ve %3.1 (w/w) oranında GO kullanarak geliştirmişlerdir. Karakterizasyon işlemleri için yüzey sıyırma diferansiyel puls voltametrisini (AdSDPV) kullanmışlar ve *tetracycline* için 3.6×10^{-7} M tayin sınırında doğrusal cevap aralığını 2.0×10^{-5} ve 3.1×10^{-4} M olarak tespit etmişlerdir. Karbon pasta üzerine GO ve MWCNT-COOH'un modifiyesiyle elektrotun duyarlılığının, seçiciliğinin ve kararlılığının arttığını gözlemlemişler ve geliştirdikleri bu sensör elektrotu inceledikleri numunelere herhangi bir ön işlem uygulamadan nehir suyunda, yapay numunede ve farmakolojik örneklerde tetrasayklin tayini için kullanmışlardır. Elektrokimyasal ölçümler için hesapladıkları bağıl sapmanın %6'dan (n=3) az olduğunu belirtmişlerdir.

Demir Mülazımoğlu (2009), çalışmasında literatürde verilen metotlardan 7 farklı Schiff bazı sentezlemiştir. Sentezlenen Schiff bazları içerisinde, 4-((2-hidroksifenilimino)metil)benzen-1,3-diol, 4-((2-hidroksietilimino)metil)benzen-1,3-diol ve 2-((2-hidroksietilimino)metil)benzen-1,4-diol'ün CV tekniği ile GC elektrot yüzeyine modifikasyonunu yapmış ve yüzey karakterizasyonu yaparak elektrokimyasal davranışlarını incelemiştir. Sentezlenen Schiff bazlarının antibakteriyel aktiviteleri tespit etmiştir.

Pan ve arkadaşları (2015), klepsilla fõmonie karbepenemas tayininde kullanılmak üzere hassas duyarlılıkta bir elektrokimyasal DNA biyosensörü yapımı üzerinde çalışmışlardır. GC elektrotun üzerine altın nanoparçacıklar (Au-NPs) ve grafen (Gr) modifiye etmişlerdir. Çalışmalarında karakterizasyon işlemleri için SEM, CV ve EIS yöntemlerini kullanmışlardır. Hibritizasyon tayini ölçümlerini metilen mavisi kullanarak DPV yöntemi ile yapmışlardır. Hedef DNA dizisi için 2×10^{-13} M tayin sınırı ile dinamik aralığı 1×10^{-12} ile 1×10^{-7} M aralığında belirlemişlerdir. Çalışmaları süresince oluşturdukları DNA biyosensörün tamamlanmamış veya eşlenmemiş DNA dizilerinin arasından tamamlanmış DNA dizilerini tespit etmede mükemmel özellikte olduğunu gözlemlemişlerdir. Elde ettikleri sonuçlar yüksek

performans elektrokatalizörlerin gelişmesi için Au-NPs/ Gr nano kompozitinin umut verici bir yüzey oluşturduğunu göstermiştir.

Mülazımoğlu ve arkadaşları (2011), sulu ortamda GC elektrot üzerine, 3,3'-diaminobenzidini (DAB) modifiye ederek, Konya ilindeki Meram, Karatay ve Selçuklu bölgelerindeki musluk suyu örneklerinde fenol miktarlarını tayin etmişlerdir. Modifikasyon işlemlerini 0.1 M NBu_4BF_4 çözeltisini kullanarak -0.5 V ve +1.5 V potansiyel aralığında 100 mV s^{-1} tarama hızında ve 10 döngülü olarak gerçekleştirmişlerdir. Kalibrasyon eğrisi için pH'sı 12 olan 1.0×10^{-12} ve 1.0×10^{-3} M konsantrasyon aralığında seri olarak farklı fenol çözeltileri hazırlamışlardır. Hazırlanan çözeltilerdeki fenolün modifiye yüzeyle kimyasal etkileşimini, 0.0 V ile 1.1 V potansiyel aralığında, 100 mV s^{-1} tarama hızında ve 10 döngü uygulayarak gözlemlemişlerdir. Meram, Selçuklu ve Karatay bölgelerindeki musluk sularındaki fenol miktarını sırasıyla 1.23×10^{-10} M, 3.03×10^{-8} M ve 1.99×10^{-9} M olarak bulmuşlardır. Karakterizasyon işlemlerinde CV ve EIS yöntemlerini kullanmışlardır.

Mülazımoğlu ve Solak (2011), çalışmalarını toprak numunelerinde bulunan Cu (II) iyonu tayini üzerinde yapmışlardır. Öncelikle GC elektrotu sulu ortamda polimer apigenin ile modifiye etmişler ve modifikasyon işlemini CV ile pH'sı 7 olan fosfat tampon çözeltisi (PBS) kullanarak, 0 mV ile +1400 mV potansiyel aralığında, 100 mV s^{-1} tarama hızında, 30 döngülü olarak gerçekleştirmişlerdir. Yüzey karakterizasyon işlemlerinde CV, SEM ve EIS yöntemlerini kullanmışlardır. pH'sı 5 olan Britton-Robinson (BR) tampon çözeltisini, DPV ile Cu(II) iyonlarının tayininde kullanmışlardır. Tayin sınırını 1.0×10^{-11} M olarak buldukları toprak numunesindeki Cu(II) iyonlarının miktarını ise 7.34×10^{-7} M olarak bulmuşlardır.

Mülazımoğlu ve Demir Mülazımoğlu (2012) çalışmalarında, CV yöntemi ile yapısal olarak farklı 10 değişik flavonoid türevinin GC elektrot yüzeyindeki davranışlarını ve antioksidan aktivitelerini incelemişlerdir. Aktiflik sıralaması şu şekilde ortaya çıkmaktadır: kuersitin > galangin > krisin > 3-hidroksiflavon > naringenin > luteolin > apigenin > flavon > kamferol > naringin.

Demir Mülazımoğlu ve Mülazımoğlu (2012) çalışmalarına göre flavonoidler bitkilerin çiçeklerinin renklerini oluştururlar. Flavonoidler, serbest radikallerin tutucusu olarak insan sağlığı açısından çok önemlidirler. Bu çalışmada, 4,4'-methylenedianiline (MDA) ile modifiye edilmiş GC elektrotun elektrokimyasal modifikasyonu incelenmiş ve modifiye elektrot ayrı ayrı ve eş zamanlı olarak quercetin, kamferol, luteolin ve galangin varlığının belirlenmesi için araştırılmıştır. Sonuç olarak MDA modifiyeli GC elektrotu kullanarak, ayrı ayrı ve eş zamanlı olarak flavonoid türevlerinin kolaylıkla kullanılabilceğini tespit etmişlerdir.

Demir Mülazımoğlu ve arkadaşları (2012) önemli bir biyolojik molekül olan kuersetinin, susuz ortamda, CV, EIS ve SEM kullanılarak elektrokimyasal oksidasyonunu çalışmışlardır. Kuersetinin elektrokimyasal özelliklerini araştırmak için, susuz ortamda ditioksamid, GC elektrot yüzeyine modifiye edilmiştir. Elde ettikleri bu modifiye elektrotun antioksidan kapasite tayininde kullanılabilceğini söylemişlerdir.



3. MATERYAL VE METOT

3.1. Kullanılan Teçhizat ve Kimyasallar

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

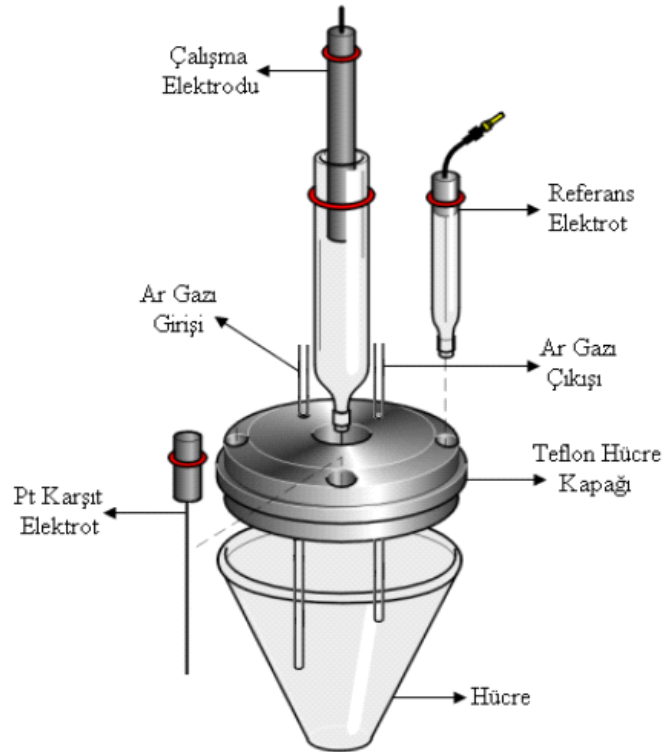


Şekil 3.1. Deneyde kullanılan cihazlar

Deneylerde kullanılan çalışma elektrodu, BAS (Bioanalytical Systems Inc., West Lafayette, USA) marka 0.071 cm^2 yüzey alanına sahip MF-2012 GC elektrottur. Kullanılan

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

Bu çalışmada kullanılan; HMPD molekülü araştırma grubumuz içerisinde bulunan Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi öğretim üyesi Prof. Dr. İbrahim Yılmaz tarafından sentezlenmiş ve yapı aydınlatması yapılmıştır. NBu_4BF_4 , ferrosen, potasyum ferrisiyanür, potasyum ferrosiyanür, sodyum nitrit, CH_3CN , potasyum klorür, sülfürik asit, hidroklorik asit, asetik asit, fosforik asit ve dietil eter Sigma-Aldrich (Almanya) firmasından yüksek saflıkta ticari olarak satın alınmış ve herhangi bir ön saflaştırmaya tabii tutulmadan kullanılmışlardır. Çalışmada kullanılan saf su ise 18.3 MΩ iletkenliğe sahip ultra saf sudur (İ.E. Mülazımoğlu, E. Özkan, 2008).



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

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

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

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

3.2. Britton-Robinson (BR) Tampon Çözeltisinin Hazırlanması

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

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

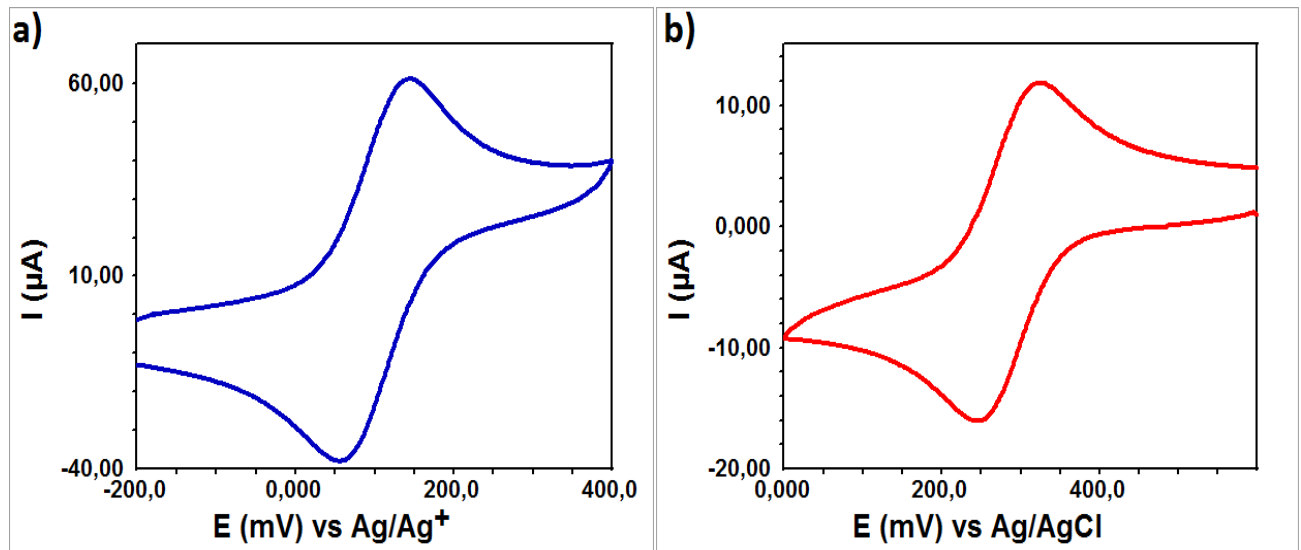
3.3. Çalışma Elektrotlarının Temizlenmesi ve Parlatılması

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

yıkanır. En son 0,05 μm tanecik boyutuna sahip alümina süspansiyonu kullanıldıktan sonra elektrot önce saf suda 10 dakika sonikasyon işlemine tâbi tutulur. Daha sonra da asetonitril ve izopropil alkolün 1:1 oranındaki karışımında tekrar sonikasyon işlemine tâbi tutulur. Bu parlatma ve temizleme işlemleri ile daha önce modifiye edilmiş elektrot yüzeyindeki moleküller yüzeyden uzaklaştırılmış olur. Ayrıca yüzeye adsorbe olmuş organik ve inorganik kirlilikler giderilerek modifikasyon için temiz ve parlak yüzey elde edilir. Bunun yanı sıra tek tabaka oluşumuna uygun düzgün yüzey elde edilmiş olur.

3.4. Çalışmalarda Kullanılan Elektrotların Kalibrasyonu

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



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

3.5. Yapılan Çalışmalar İçin Hazırlanan Çözeltiler ve Hazırlanma Şartları

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

Çizelge 3.1 Yapılan çalışmalar için hazırlanan çözeltiler ve hazırlanma şartları

Madde	Konsantrasyon	Çözelti Hacmi (mL)	Alınan Miktar	Çözücü
$\text{NBu}_4\text{BF}_4^*$	100 mM	1000	32.927 g	Asetonitril
KCl	100 mM	500	3.727 g	Su
H_2SO_4	100mM	500	2.72 mL	Su
$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	1 mM	50	0.0165 g	100mM H_2SO_4
$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	1 mM	50	0.0165 g 0.0211 g [†]	100 mM KCl
Ferrosen	1 mM	50	0.0164 g	$\text{CH}_3\text{CN}/100$ mM NBu_4BF_4
HMPD ^{††}	1 mM	50	0.01731 g	$\text{CH}_3\text{CN}/100$ mM NBu_4BF_4
$\text{Cu}^{2+\dagger\dagger\dagger}$	1 mM	50	5.62 mL	pH 5.00, BR buffer

* Tetrabutylamonyum tetrafloroborat

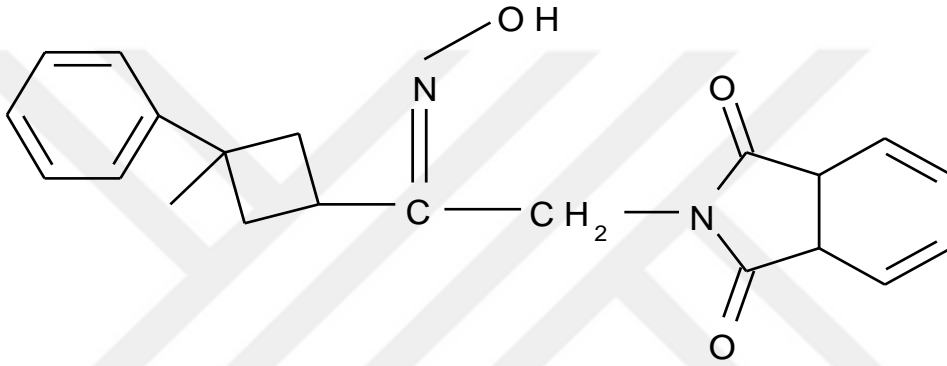
† EIS ile yapılan impedans ölçümlerinde kullanılan $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ için 1:1 oranında karışım kullanılmıştır.

††(Z)-2-(2-(hidroksiimino)-2-(3-metil-3-fenilsiklobütil)etil)-3a,7a-dihidro-1H-isoindol-1,3(2H)-dion (HMPD)

††† 1000 ppm Cu standart çözeltisinden hazırlanmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Doğal numunelerde bulunan Cu(II) iyonlarının kantitatif tayinlerinin amaçlandığı bu tez çalışmasında, Cu(II) iyonlarının tayini amacıyla HMPD olarak kısaltılan ve bir Schiff bazı türevi olan (Şekil 4.1) madde kullanılmıştır. Modifikasyon ve karakterizasyon işlemlerinin ağırlıklı olarak CV kullanılarak yapıldığı çalışmada, yine karakterizasyon işlemleri için elektrokimyasal olarak EIS ve mikroskobik olarak da SEM teknikleri kullanılmıştır. Çalışmanın analitik uygulama kısımları DPV tekniği kullanılarak yapılmıştır.

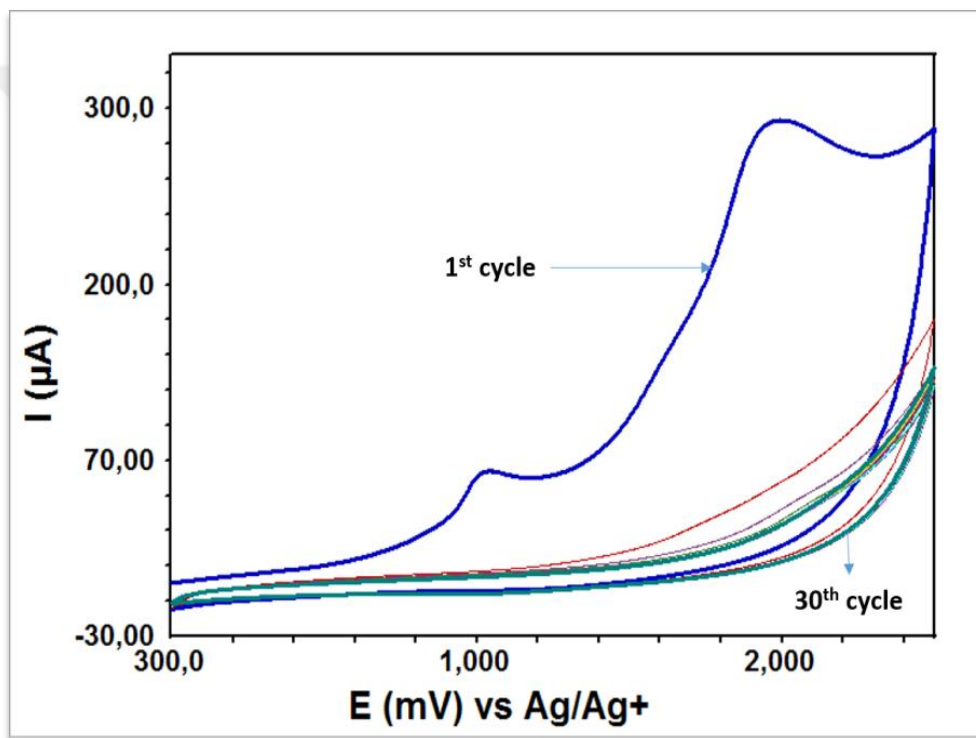


Şekil 4.1. Çalışmada kullanılan ve HMPD olarak kısaltılan Schiff bazı türevi.

4.1. HMPD Molekülünün GC Elektrot Yüzeyine Modifikasyonu

Çalışmada analitik uygulamalar öncesinde, literatürde bulunmayan ve yeni bir madde olan HMPD molekülü elektrokimyasal özellikleri ve davranışları bakımından ayrıntılı bir biçimde incelenmiş ve veriler karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. Bu amaçla öncelikle susuz ortamda 100 mM NBu_4BF_4 (CH_3CN içerisinde) destek elektrolit çözeltisi içerisinde hazırlanmış olan 1 mM HMPD çözeltisi kullanılarak GC elektrot yüzeyine CV tekniği ile +300 mV/+2800 mV potansiyel aralığında, 100 mV s^{-1} tarama hızında ve 30 döngülü olarak HMPD molekülü $-\text{OH}$ grubu üzerinde bulunan protonun ayrılması ile oksijen üzerinden elektrot yüzeyine C-O-N bağı ile kovalent olarak bağlanmış ve bu sayede modifikasyon gerçekleştirilmiştir. Burada modifikasyonun gerçekleşmesi için alkol oksidasyonu metodu kullanılmıştır. Gerçekleşen alkol oksidasyonu modifikasyonuna ait voltamogram Şekil 4.2’de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi HMPD molekülü elektrot yüzeyine ilk döngünün alınması ile birlikte bağlanmaktadır. Ancak çalışmada kullanılan molekülün büyük olmasından dolayı

modifikasyon işlemi molekülün elektrot yüzeyine daha homojen dağılmış halde bağlanabilmesi ve bu sayede pin hole adı verilen küçük boşlukların kalmaması amacıyla 30 döngülü olarak gerçekleştirilmiştir. Voltamogramda 1000-1100 mV civarında görülen ilk pik molekülde bulunan –OH grubunun oksidasyonuna ve bir proton ile bir elektronun ayrılmasına aittir. Bu belirgin oksidasyon pikini daha yüksek potansiyellerde gerçekleştiğini bildiğimiz molekülün yüzeye kovalent olarak bağlanmasını sağlayan ve 1900-2000 mV civarında görülen bağlanma piki takip etmiştir. Voltamogramda oksidasyon ve bağlanma pikleri dışında piklerin görülmemesi molekülde indirgenebilen veya yükseltgenebilen başka gruplar bulunmadığını göstermektedir.



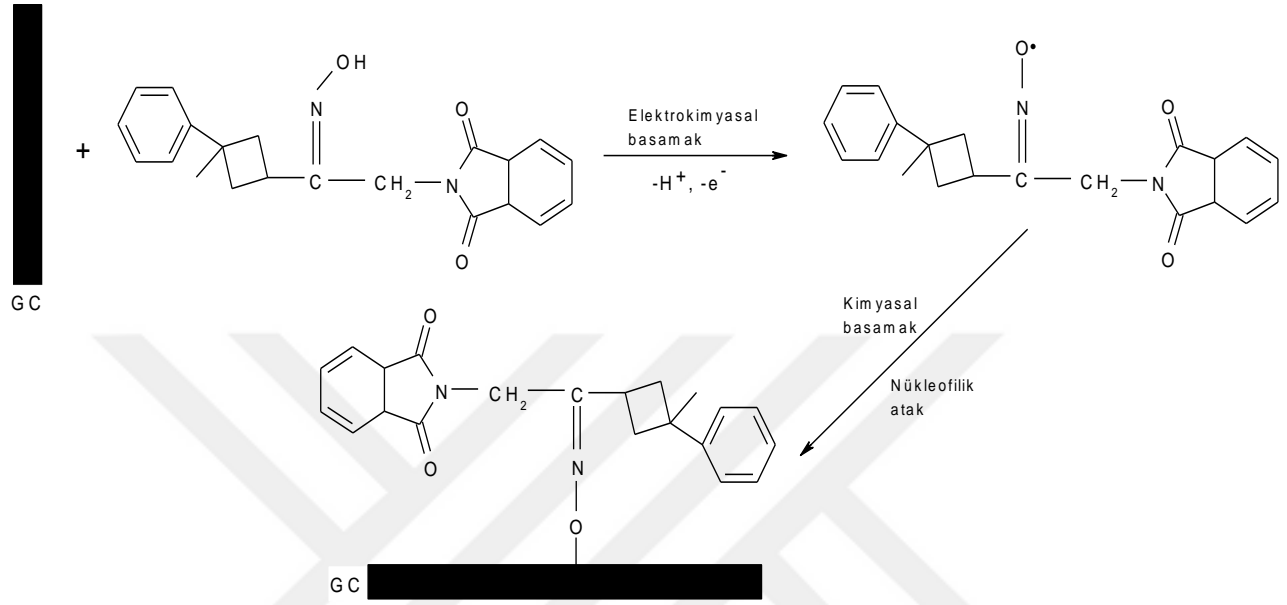
Şekil 4.2. HMPD* molekülünün GC elektrot yüzeyine CV tekniği kullanılarak alınan modifikasyon voltamogramı (+300 mV/+2800 mV pot. aralığında, 30 döngülü ve 100 mV s^{-1} tarama hızında)

*HMPD çözeltisi 100 mM NBu_4BF_4 (CH_3CN içerisinde) destek elektrolit içerisinde 1 mM olarak hazırlanmıştır.

4.1.1. HMPD Molekülünün GC Elektrot Yüzeyine Bağlanma Mekanizması

Şekil 4.2’de verilen modifikasyon işlemine ait EC mekanizması Şekil 4.3’te verilmiştir. Verilen bu mekanizma tahmin edilen en yüksek ihtimalli mekanizmadır. Mekanizmanın tam olarak nasıl olduğuna karar verebilmek için daha üst düzey teknikler olan XPS veya Raman ölçümlerinin de alınmış olması gerekir. Ancak analitik uygulama amaçlı

olarak yapılan bu çalışmada mekanizma yazmak için nispeten pahalı olan bu tekniklere başvurulmamış, eldeki veriler doğrultusunda mekanizma yazılmıştır. İlerleyen kısımlarda sonuçları verilecek olan, hem sulu hem de susuz ortamlarda yapılan yüzey karakterizasyon çalışmaları da yazılan mekanizmanın doğruluğunu destekler nitelikte bulunmuştur.



Şekil 4.3. HMPD molekülünün GC elektrot yüzeyine bağlanma mekanizması (EC mekanizması)

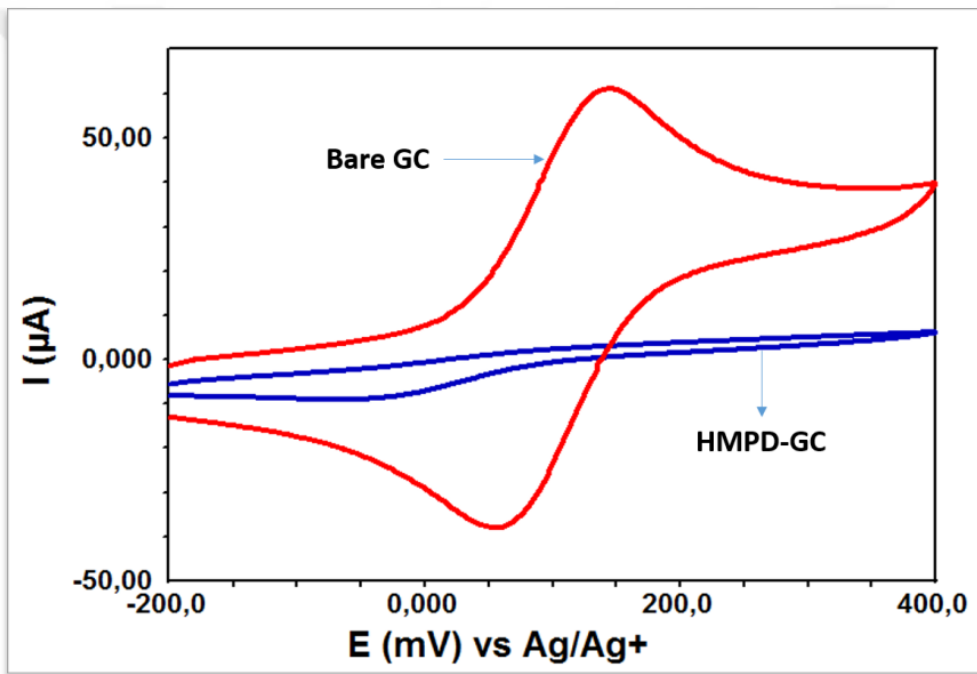
4.2. Karakterizasyon Çalışmaları

Elektrot yüzeyine HMPD molekülünün susuz ortamda CV kullanılarak modifikasyonu sonrası karakterizasyon işlemlerine geçilmiştir. Karakterizasyon çalışmaları, modifikasyonu hedeflenen HMPD maddesinin elektrot yüzeyine gerçekten modifiye olup olmadığının test edildiği çalışmalardır. Bu amaçla yine CV kullanılarak önce susuz ortamda ferrosen redoks prob çözeltisi ile sonra da HCF(III) redoks prob çözeltisi ile sulu ortamda tek döngülü voltamogramlar alınmış ve bu voltamogramlar çıplak GC elektrot yüzeyi için alınmış olan voltamogramlarla karşılaştırılmak suretiyle sonuçlar karşılaştırılmıştır.

4.2.1. CV ile Ferrosen Redoks Prob Ortamında Karakterizasyon Çalışmaları

Burada kullanılan ferrosen çözeltisi tıpkı HMPD molekülünde olduğu gibi, 1 mM olacak şekilde 100 mM NBu_4BF_4 (CH_3CN içerisinde) destek elektrolit çözeltisi içerisinde

hazırlanmış ve voltamogramlar -200 mV ile +400 mV potansiyel aralığında, 100 mV s^{-1} tarama hızında alınmıştır. Üstüste çakıştırılmış voltamogramdan (Şekil 4.4) görüldüğü gibi çıplak GC elektrot yüzeyinde ferrosen çözeltisinde bulunan Fe^{2+} iyonları önce Fe^{3+} iyonlarına yükseltgenirken, sonrasında tam tersi olay gerçekleşmekte ve Fe^{3+} iyonları Fe^{2+} iyonlarına indirgenmektedir. Ancak, HMPD modifikasyonu ile tamamen kaplanmış olan GC elektrot yüzeyinde ferrosen molekülünün yükseltgenme veya indirgenmesine ait bir pik görünmemektedir. Bu beklenen bir durumdur, çünkü HMPD molekülü tek aktif grubu olan –OH grubunu GC elektrot yüzeyine bağlanmak için kullanmış ve dolayısıyla ferrosen çözeltisinde bulunan Fe^{2+} iyonlarının yükseltgenmesini sağlayacak bir yüzey oluşturamamıştır.



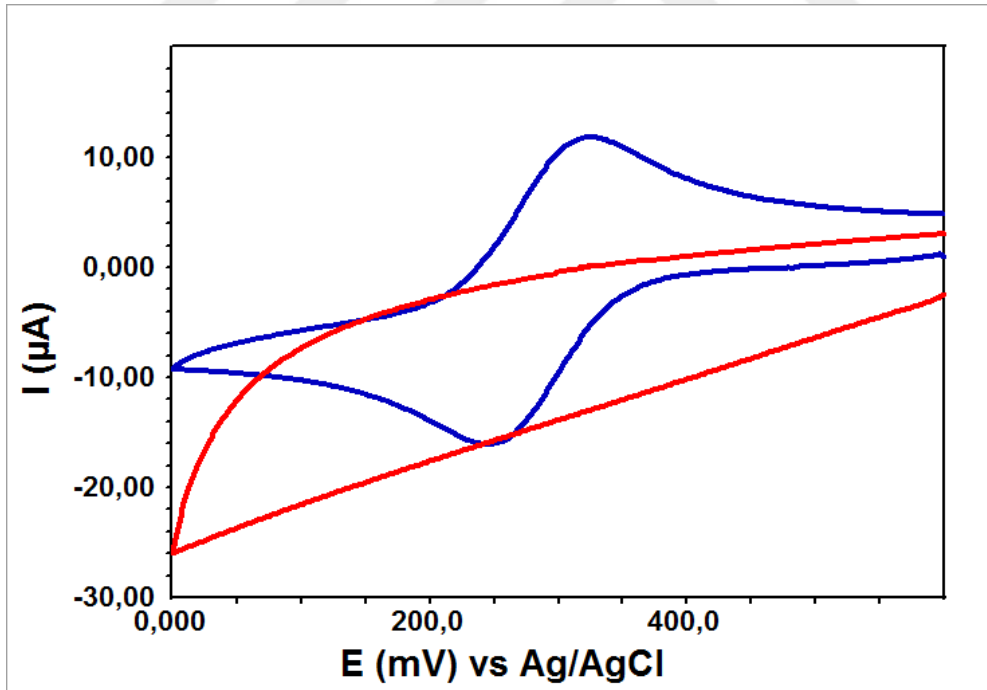
Şekil 4.4. GC yüzeyine HMPD modifikasyonu sonrası CV kullanılarak alınan ferrosen voltamogramının çıplak GC yüzeyi için alınan ferrosen* voltamogramı ile çakıştırılmış görüntüsü (-200 mV/+400 mV potansiyel aralığında, tek döngülü ve 100 mV s^{-1} tarama hızında)

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

4.2.2. CV ile HCF(III) Redoks Prob Ortamında Karakterizasyon Çalışmaları

Ferrosen redoks prob kullanılarak susuz ortamda yapılan karakterizasyon işlemi sonrasında benzer bir işlem de sulu ortamda HCF(III) redoks prob kullanılarak yapılmıştır.

Burada amaç, susuz ortamda görülen davranışların sulu ortamda da görülüp görülmeyeceğinin belirlenmesidir. Bu amaçla, 1 mM olacak şekilde HCF(III) çözeltisi BR pH 2 tampon çözeltisi içerisinde hazırlanmış ve bu çözelti içerisine daldırılan çıplak GC ve HMPD modifiye GC elektrot yüzeylerinin voltamogramları ayrı ayrı alınmıştır. Burada HCF(III) redoks prob çözeltisi kullanılarak yapılan yüzey karakterizasyon işlemi ferrosen redoks prob çözeltisi kullanılarak yapılan yüzey karakterizasyon işleminden ayıran en önemli özellik, sulu ortamda yapılmasının yanında çözelti içerisinde Fe^{3+} iyonlarının bulunması ve dolayısıyla öncelikle indirgenmenin gerçekleşmesi için voltamogramın katodik tarama yönünde başlatılmasıdır. Şekil 4.5’de görüldüğü gibi, 1 mM HCF(III) redoks prob çözeltisi ortamında alınan voltamogram, +600 mV ile 0.0 mV potansiyel aralığında, 100 mV s^{-1} tarama hızında ve tek dögülü olarak alınmıştır. Ferrosen voltamogramına benzer biçimde burada da çıplak GC elektrot yüzeyinde indirgenme ve yükseltgenmeye ait pikler görünürken, HMPD modifiye GC elektrot yüzeyinde bu pikler tamamen gözden kaybolmuştur. Bu durum ferrosen ile susuz ortamda yapılan yüzey karakterizasyon çalışması ile birebir örtüşmekte ve her iki sonuç da birbirini desteklemektedir.



Şekil 4.5. GC yüzeyine HMPD modifikasyonu sonrası CV kullanılarak alınan HCF(III)* voltamogramının çıplak GC yüzeyi için alınan HCF(III) voltamogramı ile karşılaştırılmış görüntüsü (+600 mV/0.0 mV potansiyel aralığında, tek dögülü ve 100 mV s^{-1} tarama hızında)

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

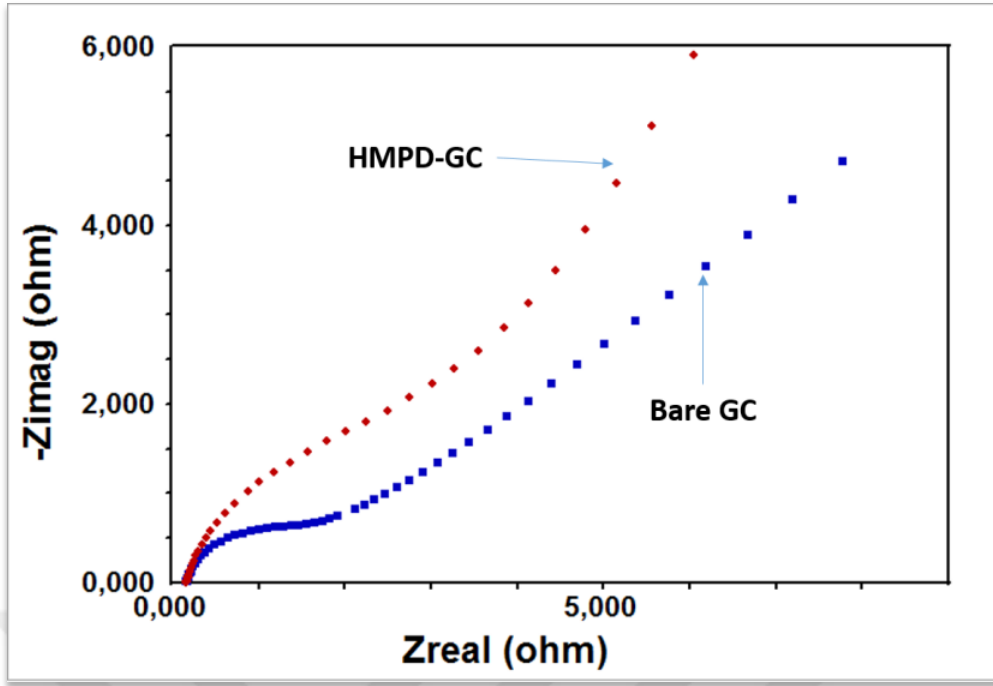
Elektrokimyasal çalışmalar teorik olarak Nernst eşitliğine (Eşitlik 4.1) bağlıdır ve bu eşitliğe uygun olmalıdır. Gerek ferrosen redoks prob kullanılarak ve gerekse HCF(III) redoks prob kullanılarak susuz ve sulu ortamlarda yapılan yüzey karakterizasyon işlemlerinden elde edilen voltamogramlardan okunan anodik ve katodik pik potansiyel farklarının Nernst eşitliğine göre 1 elektron transfer mantığıyla 59 mV'tan büyük ve dolayısıyla 118 mV'tan küçük olması gerekir.

$$E=E^0 + \frac{0.05916}{n} \log \frac{a_{\text{yük.}}}{a_{\text{ind.}}} \quad (4.1)$$

Bu işlemler sonrası çıplak GC elektrot için susuz ve sulu ortamda ΔE_p değerleri sırasıyla 89 mV ve 92 mV olarak hesaplanmıştır. Tüm çalışmalarda bu değerler belirli aralıklarla kontrol edilmiş ve elektrotların daima kararlı olması sağlanmıştır.

4.2.3. EIS ile HCF(II/III) Redoks Prob Ortamında Karakterizasyon Çalışmaları

CV kullanılarak yapılan yüzey karakterizasyon işlemleri sonrası yine elektrokimyasal bir teknik olan EIS tekniği kullanılarak da yüzey karakterizasyonları yapılmış ve CV ile yapılan yüzey karakterizasyon işlemleri ile ne ölçüde örtüştüğü incelenmiştir. Burada beklenen hem CV hem de EIS tekniği ile yapılan yüzey karakterizasyon işlemlerinin birbirlerini destekleyen sonuçlar vermesidir. EIS tekniği ile yapılan işlemlerden elde edilen eğriler Nyquist eğrileri olarak adlandırılırlar. Bu eğrilerin genel görünüşüne bakılarak yüzeyde bulunan molekülün elektron aktarımına ne derece direnç gösterdiği diğer bir ifade ile elektron aktarımına ne derece izin verdiği yorumlanabilir. Bu amaçla HCF(II) ve HCF(III) çözeltileri 1:1 oranında 1 mM olacak şekilde 100 mM KCl destek elektrolit çözeltisi içerisinde karışım olarak hazırlanmışlardır. Hem çıplak GC elektrot hem de HMPD modifiye GC elektrot yüzeylerinde 0.01 Hz ile 100.000 Hz frekans aralığında ve yaklaşık 10 mV kadar potansiyel altında impedans ölçümleri yapılmış ve elde edilen Nyquist eğrileri üst üste çakıştırılmıştır (Şekil 4.6).



Şekil 4.6. GC yüzeyine HMPD modifikasyonu sonrası EIS kullanılarak alınan HCF(II/III)* Nyquist eğrisinin çıplak GC yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile karşılaştırılmış görüntüsü (0.05 Hz/100.000 Hz frekans aralığında)

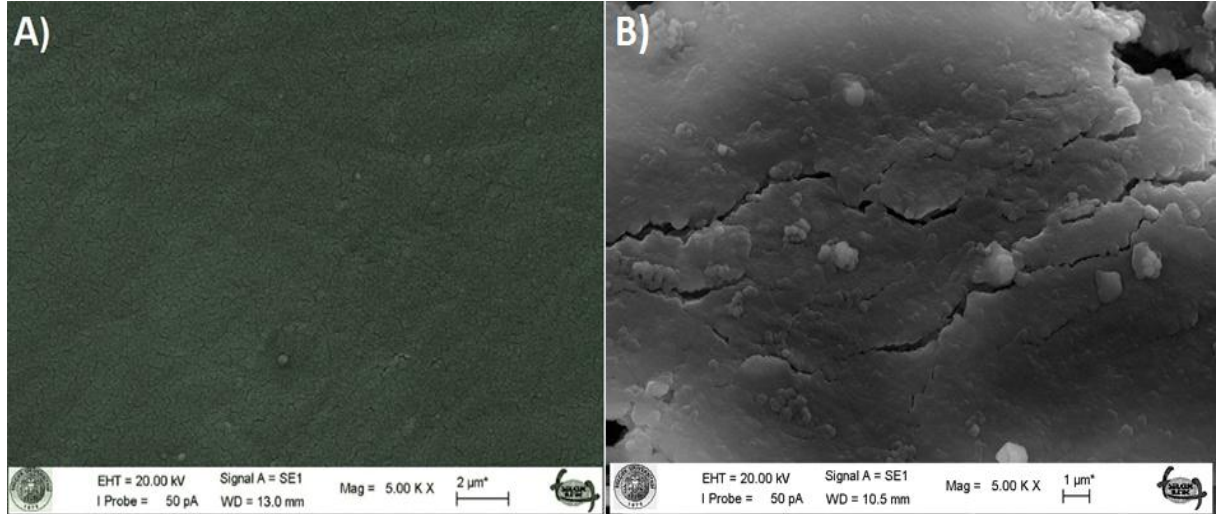
*HCF(II/III) redoks prob çözeltisi 100 mM KCl çözeltisi içerisinde 1 mM olarak hazırlanmıştır.

Şekil 4.6 incelendiğinde çıplak GC elektrot yüzeyinin HMPD modifiye GC elektrot yüzeyine göre çok daha az direnç göstererek elektron aktarımına izin verdiği görülmektedir. Nyquist eğrilerinde görülen yarım dairenin büyüklüğü yüzeyin elektron aktarımına izin verip vermemesi ile doğrudan ilişkilidir. Öyle ki, burada yarım daire ne kadar büyük ise yüzey elektron aktarımına o derece direnç gösteriyor demektir. Çıplak yüzey ve HMPD modifiye GC elektrot yüzeyi için alınan impedans ölçümlerinin hem ferrosen redoks prob kullanılarak susuz ortamda alınan yüzey karakterizasyon voltamogramları ile hem de HCF(III) kullanılarak sulu ortamda alınan yüzey voltamogramları ile uyumlu olduğu ve sonuçların birbirleri ile örtüştüğü görülmektedir.

4.2.4. SEM Tekniği ile Karakterizasyon Çalışmaları

Elektrokimyasal olarak modifikasyon ve karakterizasyon işlemleri sonrası yapılan bir diğer çalışma da yine hem modifikasyonu hem de yüzey karakterizasyonlarını destekleyecek nitelikte olan yüzeye ait mikroskopik görüntülerdir. Bu amaçla çalışmada SEM tekniği kullanılarak hem çıplak GC yüzeyinin hem de HMPD modifiye GC elektrot yüzeyinin

görüntüleri alınmış ve sonuçlar kıyaslanabilmesi amacıyla Şekil 4.7’de yan yana verilmiştir. Elektrot yüzeyi altın ile kaplandıktan sonra 1 µm alan taranarak ve 5000 kez büyütülerek alınan bu görüntüler bize çıplak GC ile HMPD modifiye GC elektrot yüzeyinin farkını açık bir biçimde ortaya koymaktadır. Elde edilen bu mikroskobik görüntüler daha önce susuz ve sulu ortamlar kullanılarak CV ve EIS teknikleri ile yapılan yüzey karakterizasyon işlemlerini destekler niteliktedir.



Şekil 4.7. GC yüzeyine HMPD modifikasyonu sonrası SEM* tekniği ile alınmış görüntünün çıplak GC yüzeyi için alınan görüntü ile kıyaslanması (Görüntüler 1 µm²’lik bir alanın taranması ile elde edilmiştir.)

*Görüntüler alınmadan önce hem çıplak GC yüzeyi hem de HMPD modifiye GC yüzeyi Au ile kaplanmıştır.

4.3. Madde Transferinin Difüzyon Kontrollü Olduğunun Test Edilmesi

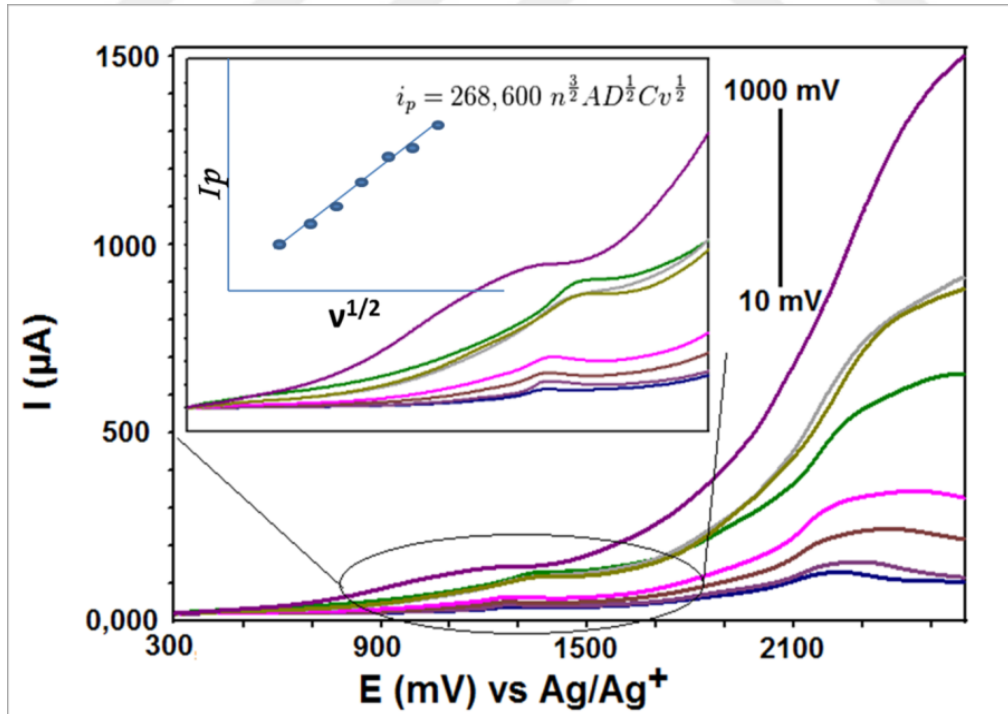
Voltametrik çalışmalar Nernst eşitliğine uygun olmak kaydıyla üç temel denklem üzerine oturur. Bu denklemler sırasıyla Eşitlik 2, 3 ve 4’te verilen İlkoviç, Randles-Sevcik ve Cottrell eşitlikleridir.

$$I_d = k \cdot n \cdot F \cdot D^{\frac{1}{2}} \cdot m_r^{\frac{2}{3}} \cdot t^{\frac{1}{6}} \cdot c \quad (4.2)$$

$$I_p = 268600 \cdot n^{\frac{3}{2}} \cdot A \cdot D^{\frac{1}{2}} \cdot C \cdot v^{\frac{1}{2}} \quad (4.3)$$

$$I = \frac{n \cdot F \cdot A \cdot c_j^0 \cdot \sqrt{D_j}}{\sqrt{\pi \cdot t}} \quad (4.4)$$

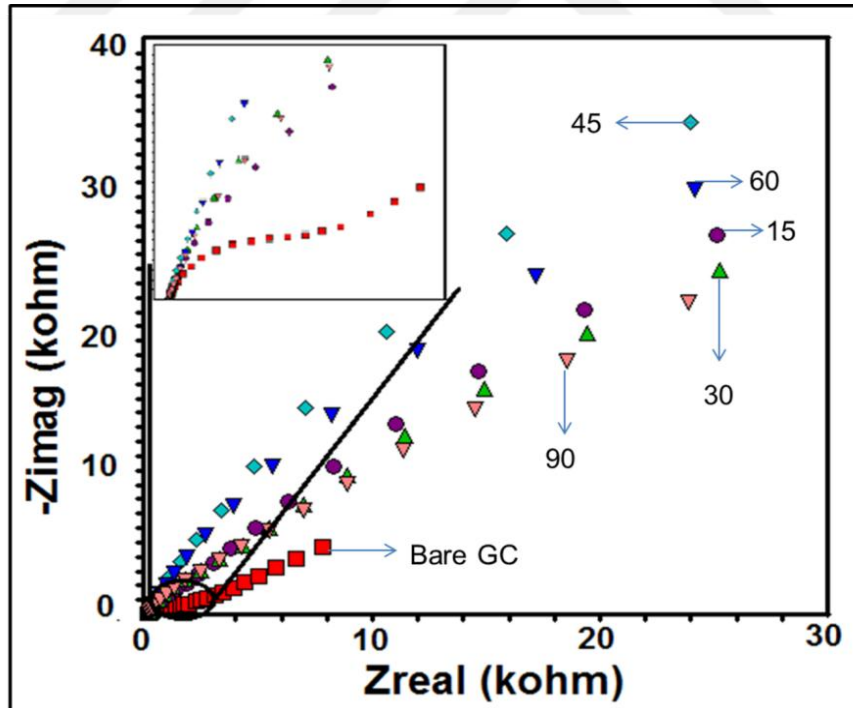
Burada verilen ilk eşitlik olan İlkoviç (4.2) eşitliği polarografik çalışmalar için kullanılır ve damlayan civa çalışma elektrotu olmak üzere difüzyon akımı ile konsantrasyon arasındaki doğrusal ilişkiyi gösterir. Randles-Sevcik (4.1) ve Cottrell (4.3) eşitlikleri ise daha çok voltametrik çalışmalarda kullanılırlar ve pik akımlarının hem tarama hızı karekökü hem de konsantrasyonla olan doğrusal ilişkilerini gösterirler. Şekil 4.8’de verilen üst üste çakıştırılmış voltamogramlar, HMPD molekülünün çözelti içerisinde GC elektrot yüzeyine potansiyel uygulanması ile difüzyon kontrollü olarak gidip gitmediğini göstermektedir. Bu amaçla farklı tarama hızlarında (10, 25, 50, 100, 200, 300, 500, 1000 mV s^{-1}) yapılan modifikasyon işlemlerinden elde edilen voltamogramların ilk döngülerinin anodik olan kısımları alınmış (katodik kısımlarda indirgenmeye ait pik olmadığından alınmamıştır) ve üst üste çakıştırılmak suretiyle karşılaştırılmıştır. Randles eşitliğine göre pik akımları ile tarama hızlarının karekökleri arasında çizilen grafiğin doğrusal olması HMPD molekülünün GC elektrot yüzeyine difüzyon kontrollü olarak ulaştığını göstermektedir. Bu CV için beklenen ve istenen bir durumdur. Öyle ki, CV ile yapılan çalışmalarda maddenin elektrot yüzeyine konveksiyon veya göç yoluyla gitmesi istenmeyen bir durumdur ve burada da gerçekleşmemiştir.



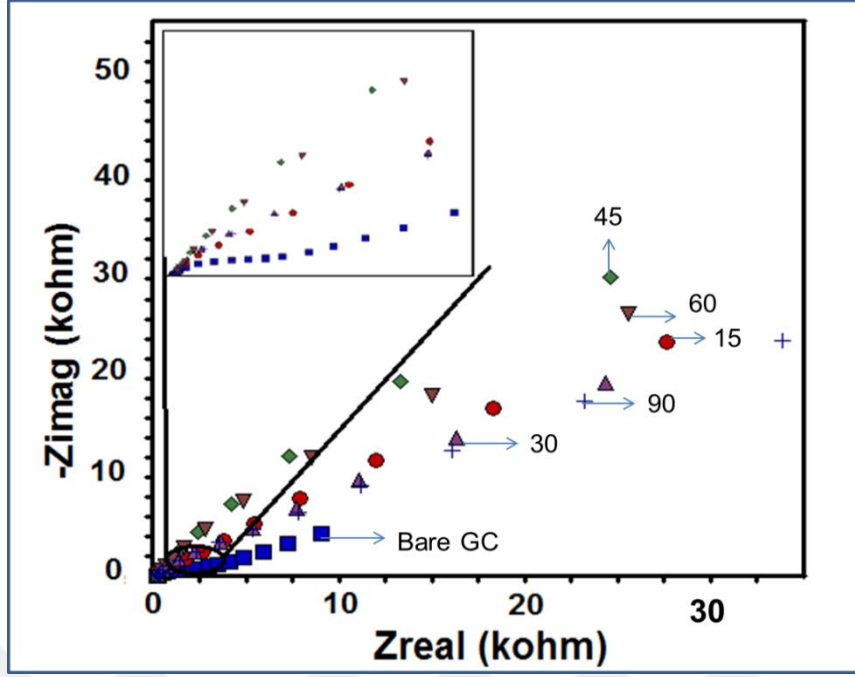
Şekil 4.8. Modifikasyon olayının difüzyon kontrollü olarak gerçekleşip gerçekleşmediğini anlamak için alınan farklı tarama hızlarındaki voltamogramların çakıştırılmış görüntüleri (Kullanılan tarama hızları: 10, 25, 50, 100, 200, 300, 500 ve 1000 mV s^{-1} dir.)

4.4. Kararlılık Çalışmaları

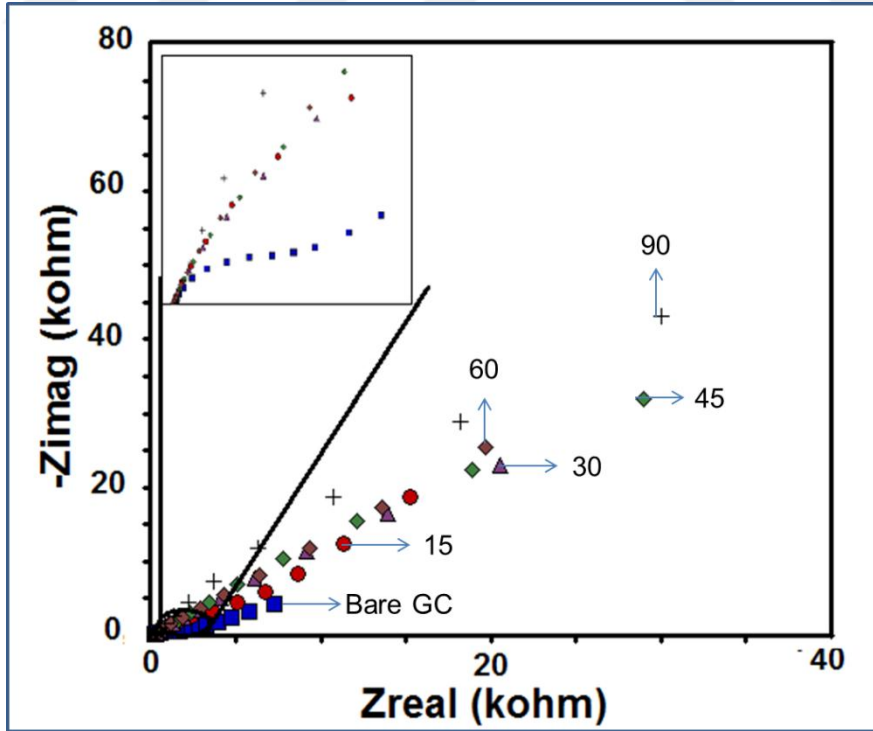
Modifikasyon ve karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilip, molekülün elektrot yüzeyine sağlıklı bir biçimde difüzyon kontrollü olarak bağlandığı belirlendikten sonra bu tip sensör elektrot üretim çalışmalarında diğer önemli bir aşama da modifiye edilen elektrotun farklı ortamlarda kararlılık gösterip göstermediğini belirlemektir. Çünkü modifiye elektrot ister susuz ortamda ister sulu ortamda hazırlansın, sensör elektrot olarak hem susuz hem de sulu ortamlarda kullanılabilir. Bu amaçla hem EIS tekniği kullanılarak ve Nyquist eğrileri karşılaştırılarak hem de ferrosen redoks prob çözeltisi kullanılarak ve voltamogramlar karşılaştırılarak elde edilen modifiye elektrotların hava, su ve CH_3CN ortamlarında kararlılıkları test edilmiştir. Su ve CH_3CN ortamında havadakinden farklı olarak modifiye elektrotlar belirli sürelerle sonikasyona tabi tutulmuş ve voltamogramlar ve Nyquist eğrileri alınmıştır. Bu kısımda 0, 15, 30, 45, 60 ve 90 dakika için yapılan çalışmalardan elde edilen Nyquist eğrileri sırasıyla hava, su ve CH_3CN ortamları için Şekil 4.9, 4.10 ve 4.11’de verilmiştir.



Şekil 4.9. GC yüzeyine HMPD modifikasyonu sonrası modifiye elektrotun 15, 30, 45, 60 ve 90 dakika hava ortamında bekletilmesi sonrası alınan Nyquist eğrilerinin çıplak GC yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile karşılaştırılmış görüntüleri



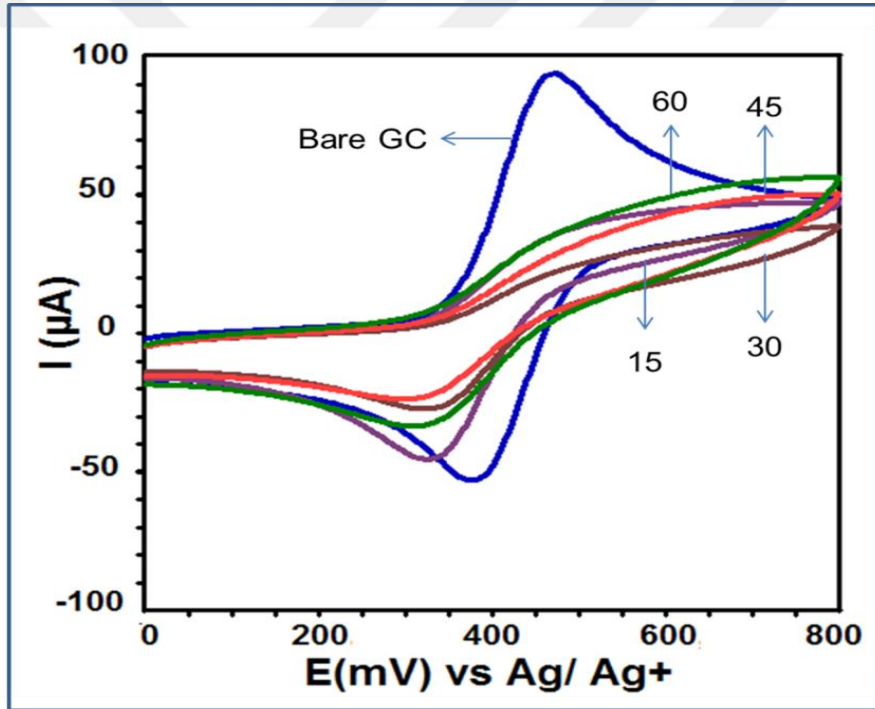
Şekil 4.10. GC yüzeyine HMPD modifikasyonu sonrası modifiye elektrotun 15, 30, 45, 60 ve 90 dakika su ortamında bekletilmesi sonrası alınan Nyquist eğrilerinin çıplak GC yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile karşılaştırılmış görüntüleri



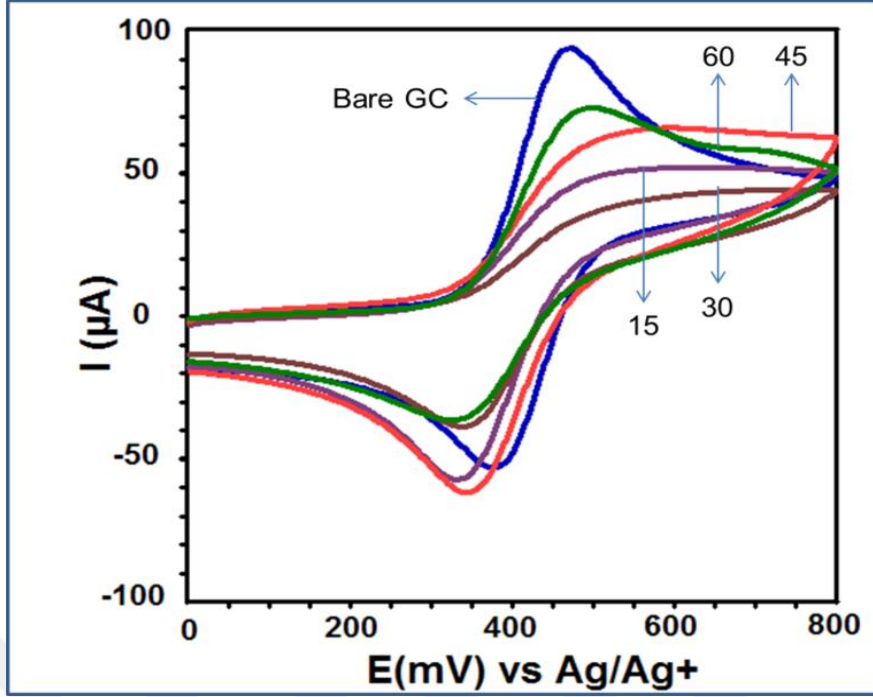
Şekil 4.11. GC yüzeyine HMPD modifikasyonu sonrası modifiye elektrotun 15, 30, 45, 60 ve 90 dakika CH_3CN ortamında bekletilmesi sonrası alınan Nyquist eğrilerinin çıplak GC yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile karşılaştırılmış görüntüleri

İmpedans çalışmaları 5-10 mV gibi düşük potansiyel ortamlarında yapıldığı için benzer kararlılık çalışması her bir ortam için daha büyük potansiyeller gerektiren ferrosen redoks prob çözeltisi kullanılarak CV tekniği ile de yapılmıştır. Yine 0, 15, 30, 45 ve 60 dakikalık süreler için yapılan çalışmalardan elde edilen voltamogramların karşılaştırılmış görüntüleri hava, su ve CH₃CN (su ve CH₃CN için sonikasyon sonrası voltamogramlar da dahil olmak üzere) için sırasıyla Şekil 4.12, 4.13, 4.14, 4.15 ve 4.16'da verilmiştir.

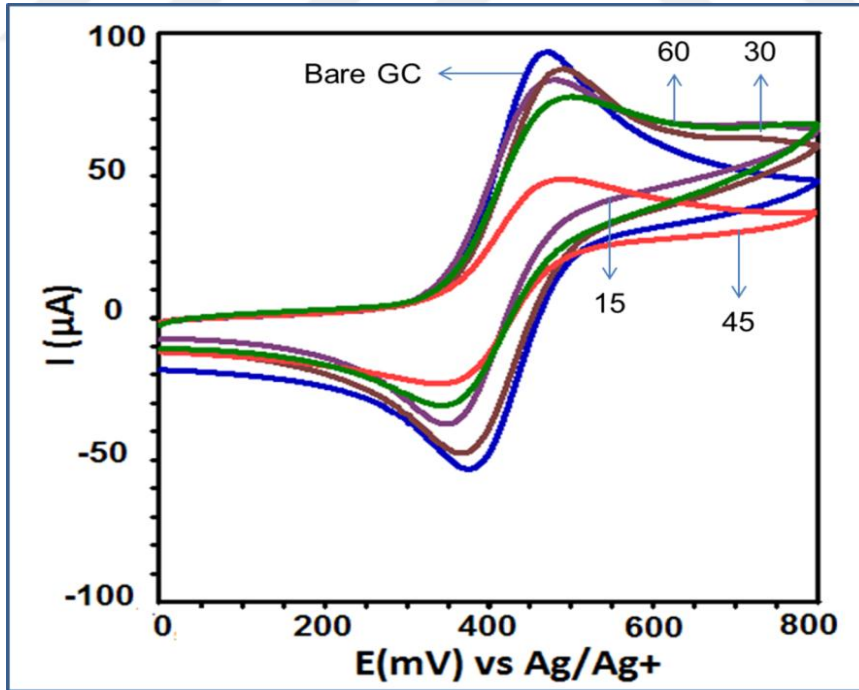
Gerek impedans ölçümlerinden elde edilen Nyquist eğrilerinden gerekse CV ile yapılan ferrosen ölçümlerinden elde edilen sonuçlar incelendiğinde HMPD modifiye GC elektrot yüzeyinin farklı ortamlarda sonikasyona tabi tutulsa dahi kararlılığını koruduğu ve sensör elektrot olarak uygun olan her ortamda kullanılabileceği belirlenmiştir.



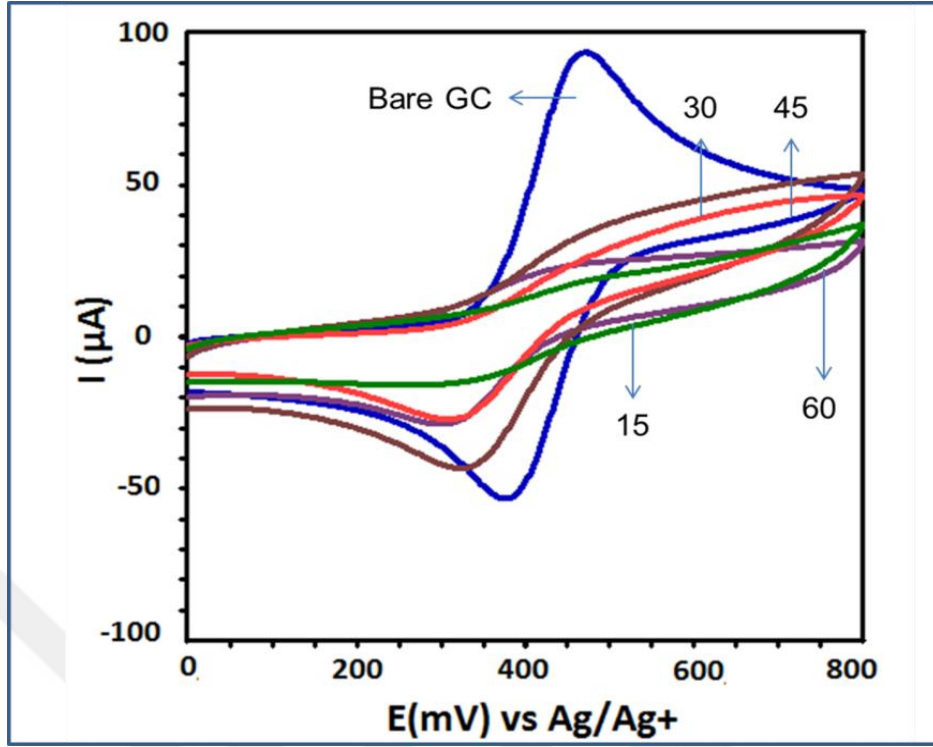
Şekil 4.12. GC yüzeyine HMPD modifikasyonu sonrası modifiye elektrotun 15, 30, 45 ve 60 dakika hava ortamında bekletilmesi sonrası alınan ferrosen voltamogramlarının çıplak GC yüzeyi için alınan ferrosen voltamogramı ile karşılaştırılmış görüntüleri



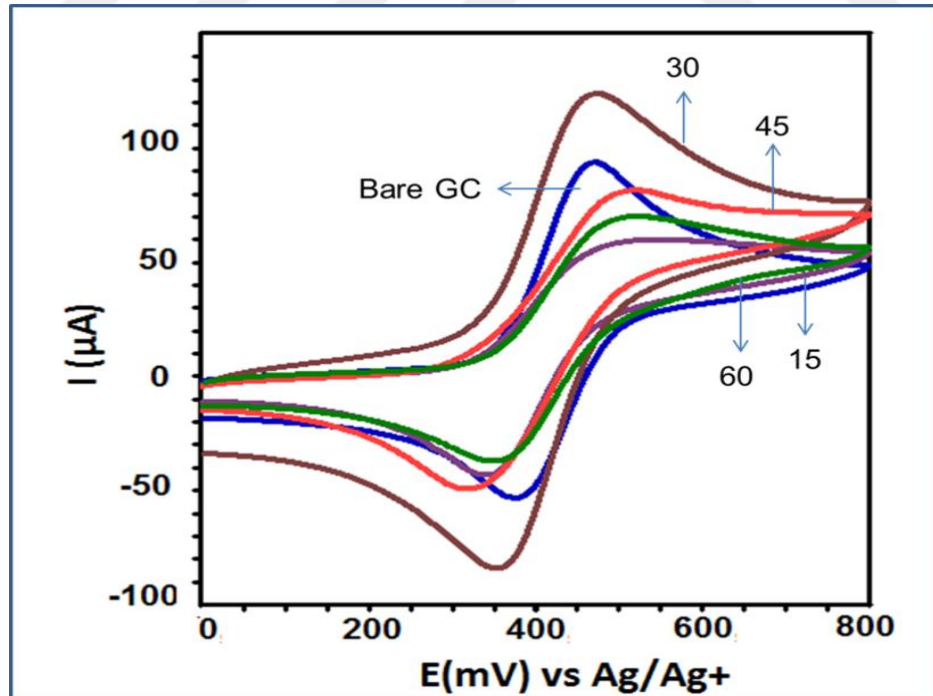
Şekil 4.13. GC yüzeyine HMPD modifikasyonu sonrası modifiye elektrotun 15, 30, 45 ve 60 dakika su ortamında bekletilmesi sonrası alınan ferrosen voltamogramlarının çıplak GC yüzeyi için alınan ferrosen voltamogramı ile karşılaştırılmış görüntüleri



Şekil 4.14. GC yüzeyine HMPD modifikasyonu sonrası modifiye elektrotun 15, 30, 45 ve 60 dakika su ortamında sonikasyona tabi tutulması sonrasında alınan ferrosen voltamogramlarının çıplak GC yüzeyi için alınan ferrosen voltamogramı ile karşılaştırılmış görüntüleri



Şekil 4.15. GC yüzeyine HMPD modifikasyonu sonrası modifiye elektrotun 15, 30, 45 ve 60 dakika CH_3CN ortamında bekletilmesi sonrası alınan ferrosen voltamogramlarının çıplak GC yüzeyi için alınan ferrosen voltamogramı ile karşılaştırılmış görüntüleri



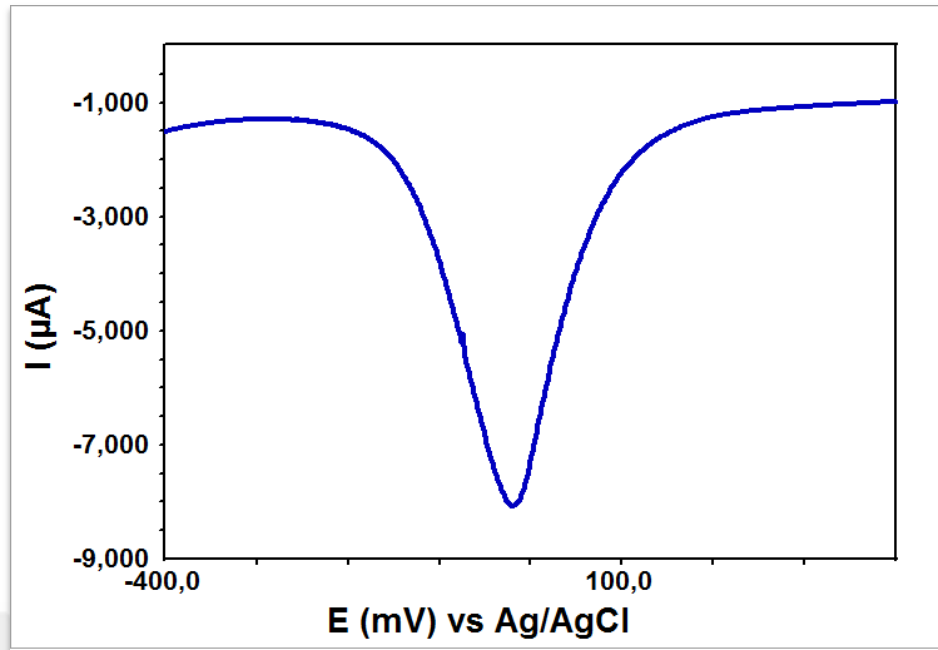
Şekil 4.16. GC yüzeyine HMPD modifikasyonu sonrası modifiye elektrotun 15, 30, 45 ve 60 dakika CH_3CN ortamında sonikasyona tabi tutulması sonrasında alınan ferrosen voltamogramlarının çıplak GC yüzeyi için alınan ferrosen voltamogramı ile karşılaştırılmış görüntüleri

4.5. Analitik Uygulamalar

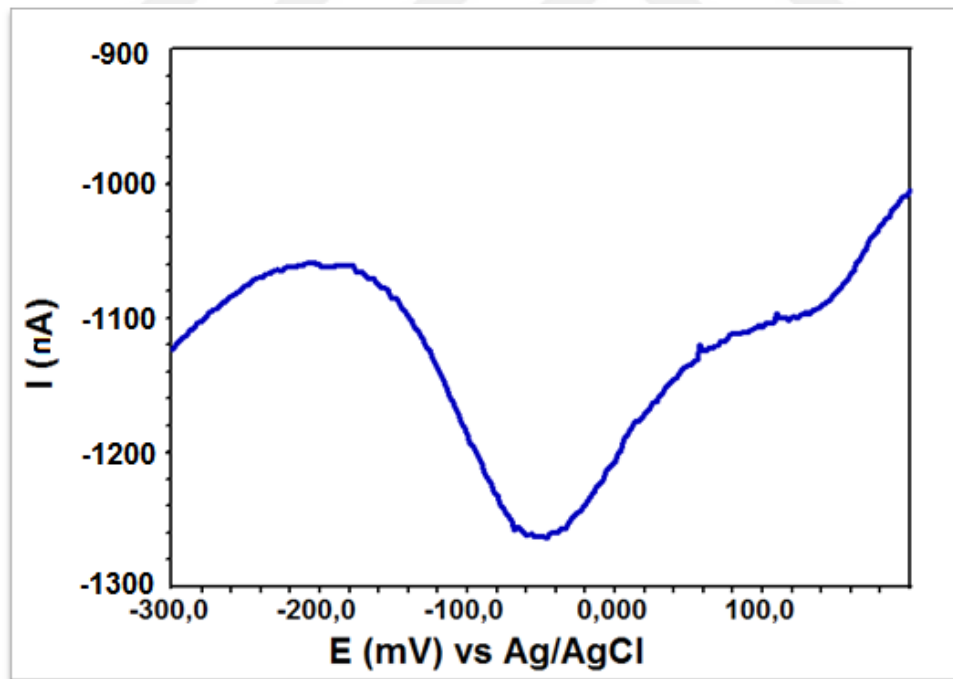
HMPD molekülünün elektrokimyasal davranışlarının belirlenmesi için yapılan tüm bu çalışmalar sonrasında modifiye elektrotun sensör elektrot olarak kullanılması aşamasına geçilmiştir. Burada elde edilen HMPD/GC elektrotun doğal numuneler içerisinde bulunan Cu(II) iyonlarının kantitatif tayinlerinde kullanılıp kullanılmayacağı öncelikle incelenmiş, alınan olumlu veriler doğrultusunda, sensör elektrot kullanılarak hem su numunesinde hem de un numunesinde Cu(II) iyonlarının tayinleri başarılı bir biçimde gerçekleştirilmiştir.

4.5.1. Kantitatif Amaçlı Kullanılacak Voltametrik Tekniğin Belirlenmesi

Bu tip çalışmalarda kantitatif amaçlı olarak en yaygın kullanılan iki teknik DPV ve SWV teknikleridir. Öncelikle HMPD/GC sensör elektrot kullanılarak 1000 ppm standart çözeltisinden hazırlanan 1 mM Cu(II) iyonları çözeltisi kullanılarak DPV tekniği ile -400 mV ile +400 mV aralığında voltamogram alınmış ve bu voltamogram Şekil 4.17'de verilmiştir. Sonrasında aynı çalışma SWV ile yapılmış ve buradan elde edilen voltamogramda Şekil 4.18'de verilmiştir. Her iki şekilde dikkatle incelendiğinde DPV ile alınan voltamogramın SWV ile alınan voltamograma göre çok daha düzgün ve daha geniş bir pik akımı aralığında olduğu görülmektedir. Bu nedenle yapılan bu ön çalışma sonrası HMPD modifiye GC elektrot yüzeyinin Cu(II) iyonlarına duyarlı olduğu ve bu kantitatif analiz çalışmasının DPV tekniği kullanılarak rahatlıkla yapılabileceği sonucuna varılmıştır.



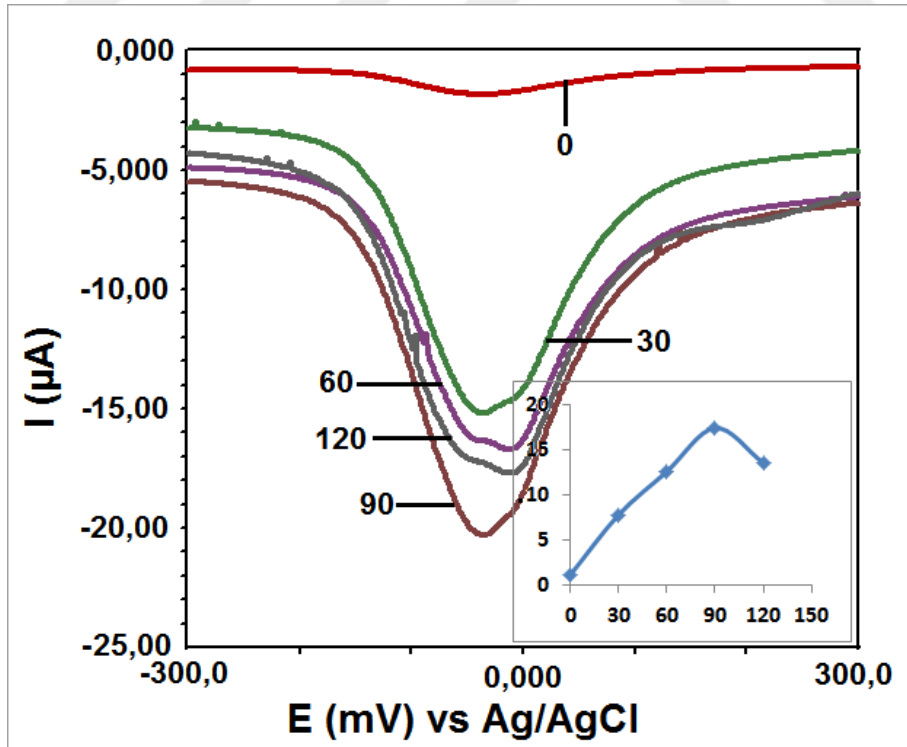
Şekil 4.17. 1 mM Cu(II) iyonları içeren çözelti kullanılarak -400 mV ile +400 mV potansiyel aralığında alınan DPV voltamogramı



Şekil 4.18. 1 mM Cu(II) iyonları içeren çözelti kullanılarak -400 mV ile +400 mV potansiyel aralığında alınan SWV voltamogramı

4.5.2. İnkübasyon Zamanının Belirlenmesi

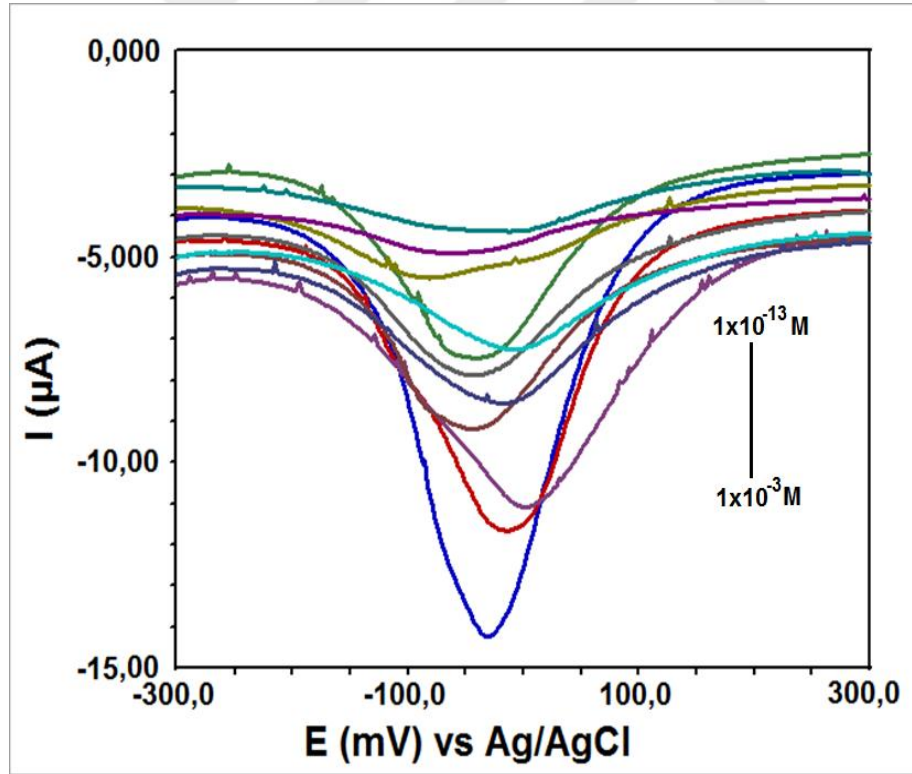
Analitik uygulamanın DPV tekniği kullanılarak yapılmasına karar verilmesi sonrasında yine 1000 ppm standart Cu(II) çözeltisinden 1×10^{-3} M ile 1×10^{-13} M aralığında Cu(II) iyonları içeren bir seri çözelti hazırlanmış ve bu çözeltiler Cu(II) iyonlarının tayininde kullanılacak kalibrasyon grafiğinin çiziminde kullanılmıştır. Burada kalibrasyon grafiği çiziminden önceki son aşama ve belki de en önemli aşamalardan biri de HMPD modifiye GC elektrotun Cu(II) iyonları içeren çözelti içerisinde ne kadar süre bekletilerek ölçüm alınacağıdır. Bu amaçla hazırlanan 1 mM Cu(II) iyonları içeren çözelti içerisinde HMPD modifiye GC elektrotlar 0, 30, 60, 90 ve 120 dakika sürelerle bekletilmiş, bu sayede HMPD molekülü ile Cu(II) iyonlarının kompleks yapması sağlanmış (inkübasyon zamanı olarak adlandırılır) ve DPV tekniği kullanılarak -300 mV ile +300 mV potansiyel aralığında voltamogramlar alınmıştır (Şekil 4.19). Elde edilen voltamogramların pik akımları okunarak zamana karşı çizilen grafikleri de yine Şekil 4.19 içerisinde verilmiştir. Burada açıkça görülmektedir ki 90 dakika Cu(II) iyonları ile HMPD molekülünün kompleks yapması için en uygun zamandır.



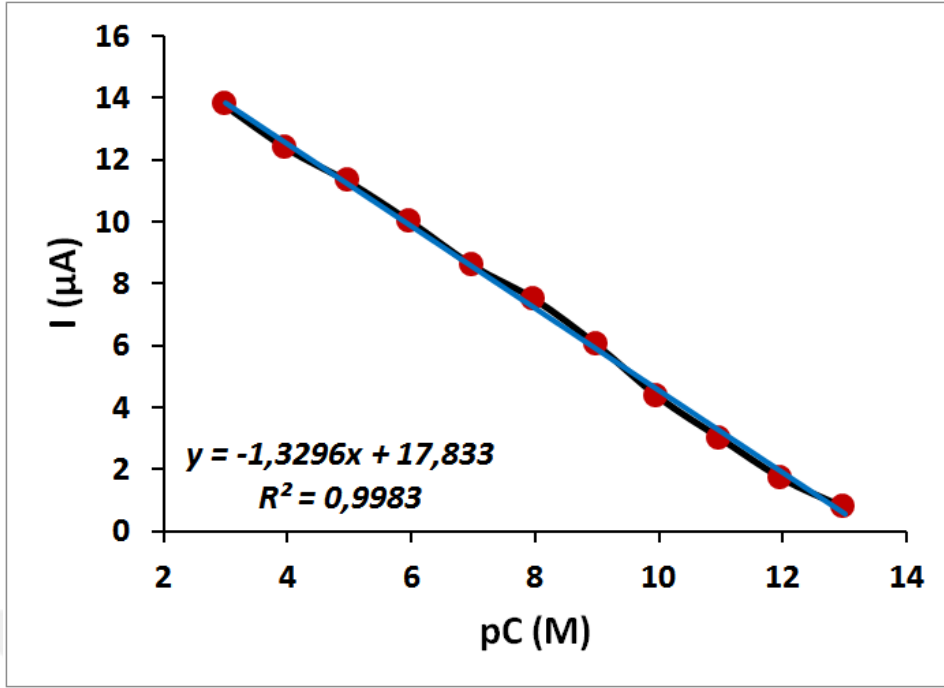
Şekil 4.19. İnkübasyon zamanının belirlenmesi için 1 mM Cu(II) iyonları içeren çözelti ortamında HMPD/GC elektrotun 0, 30, 60, 90 ve 120 dakika bekletilmesi sonrası alınan DPV voltamogramları ve çizilen inkübasyon zamanı grafiği

4.5.3. Farklı Konsantrasyonlarda Cu(II) Çözeltilerinin HMPD/GC Elektrot Yüzeyinde DPV ile Tayini ve Kalibrasyon Grafiğinin Çizilmesi

İnkübasyon zamanının 90 dakika olarak belirlenmesinden sonra sıra Cu(II) iyonlarını tayini için uygun bir kalibrasyon grafiği çizilmesine gelmiştir. Bu amaçla 1000 ppm standart Cu(II) çözeltisinden 1×10^{-3} M ile 1×10^{-13} M aralığında çözeltiler birbirlerinden seyreltilmek yoluyla BR pH 5 tampon çözeltisi kullanılarak hazırlanmış, modifiye edilen HMPD/GC elektrotlar farklı konsantrasyonlardaki bu çözeltilerde 90 dakika süre ile bekletilmiş ve sonrasında BR pH 5 tampon çözeltisi ortamında DPV kullanılarak voltamogramları yine -300 mV ile +300 mV aralığında alınmıştır. 1×10^{-3} M ile 1×10^{-13} M aralığında çözeltiler kullanılarak alınan voltamogramların karşılaştırılmış görüntüleri Şekil 4.20'de verilmiştir. Bu voltamogramlardan okunan pik akımları kullanılarak Cu(II) çözeltilerinin farklı konsantrasyonlarına karşı çizilen kalibrasyon grafiği de Şekil 4.21'de verilmiştir.



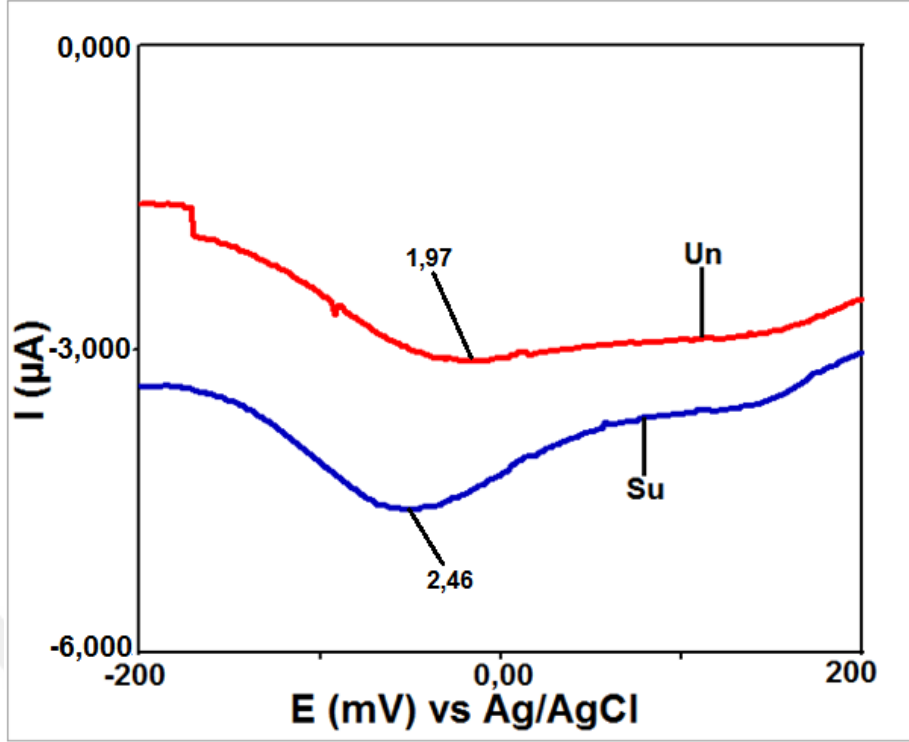
Şekil 4.20. DPV ile alınmış farklı konsantrasyonlarda Cu(II) çözeltilerinin HMPD/GC elektrot yüzeyinde tayini



Şekil 4.21. Cu(II) iyonları için DPV ile alınan voltamogramlardan okunan pik akımları ile konsantrasyonlar arasında çizilen kalibrasyon grafiği

4.5.4. Un ve Su Numunelerinde DPV ile Cu(II) Tayinlerinin Yapılması

Şekil 4.21’de verilen kalibrasyon grafiği için okunan 0.9983 korelasyon katsayısı değeri bu çalışmanın yapılabilmesi ve bu kalibrasyon grafiğinin kullanılabilmesi için yeterli bir değerdir. Çalışmada son aşama olarak un ve su numunelerinde bulunan Cu(II) iyonlarının tayini DPV tekniği ve elde edilen kalibrasyon grafiği kullanılarak yapılmıştır. Doğal numune çözeltileri de yine BR pH 5 tampon çözeltisi ortamında 10 mL olarak hazırlanmış, HMPD modifiye GC elektrot bu numuneler içerisinde 90 dakika süre ile bekletilmiş ve sonrasında pH 5 BR çözelti ortamında DPV tekniği ile voltamogramları alınmıştır (Şekil 4.22).



Şekil 4.22. Un ve su numuneleri içerisinde bulunan Cu(II) iyonlarının tayini için DPV ile alınan voltamogramlar

Elde edilen diferansiyel puls voltamogramlarından okunan pik akımı değerleri un ve su numunelerindeki Cu(II) iyonları için sırasıyla 1,97 μA ve 2,46 μA 'dir. Kalibrasyon grafiği ve denklemi kullanılarak un ve su numunesinde bulunan Cu(II) iyonları miktarı sırasıyla $1,17 \times 10^{-12}$ M ve $2,74 \times 10^{-12}$ M olarak hesaplanmıştır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yüksek lisans tezi olarak yapılan bu çalışmada doğal numunelerde bulunan Cu(II) iyonlarının kantitatif analizleri için yeni bir kimyasal sensör elektrot geliştirilmesi hedeflenmiş ve bu amaçla kullanılan HMPD modifiye sensör elektrot amaçlar doğrultusunda başarılı bir biçimde kullanılmıştır.

Doğal numunelerde bulunan metalik türlerin (iyonların) kantitatif olarak belirlenebilmesi diğer tüm kimyasal analizlerde olduğu gibi elektroanalitik kimya alanında da oldukça önemli bir yere sahiptir. Bu çalışmada da oldukça düşük sınırlarda analizler yapılabilmektedir. Çalışma bu yönüyle hem literatüre bir katkı sağlayacak hem de rutin olarak yapılacak Cu(II) iyonlarının kantitatif analizi konusunda kolaylık sağlayacak niteliktedir.

Elektroanalitik olarak yapılan analizlerin sonuçlarının son derece güvenilir olması yapılan bu çalışmanın diğer bir artısı olarak değerlendirilmelidir. Bu çalışma ile ilgili olarak, elde edilen veriler ve hesaplanan değerler ilgili kurumlarla paylaşılabilir. Ama daha da önemlisi yazılacak olan makalelerin literatüre kazandırılması ülkenin bilimsel değerlerine katkı sağlayacak niteliktedir.

Sadece un ve su numunelerinde yapılan bu çalışma pekala içerisinde eser miktarda Cu(II) iyonları bulunduğu düşünülen diğer doğal numunelere de kolaylıkla uygulanabilir.

6. KAYNAKLAR

- Abbaspour A. ve Kamyabi M.A.**, 2005, Electrocatalytic oxidation of hydrazine on a carbon paste electrode modified by hybrid hexacyanoferrates of copper and cobalt films, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 576, 73-83.
- Afkhami A., Solatani F., Madrakian T.**, 2013, Fabrication and application of a new modified electrochemical sensor using nano-silica and a newly synthesized Schiff base for simultaneous determination of Cd^{2+} , Cu^{2+} and Hg^{2+} ions in water and some foodstuff samples, *Analytica Chimica Acta*, 771, 21-30.
- Amiri M., Pakdel Z., Bezaatpour A., Shahrokhian S.**, 2011, Electrocatalytic determination of sumatriptan on the surface of carbon-paste electrode modified with a composite of cobalt/Schiff-base complex and carbon nanotube, *Bioelectrochemistry*, 81, 81-85.
- Bard A. J. and Faulkner L. R.**, 2001, Electrochemical Methods, 2nd edition, *John Wiley & Sons*, New York.
- Bilgiç R.**, 2008, Schiff bazlarının bor bileşikleri ile verdiği komplekslerin sentezi ve yapılarının aydınlatılması, Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 10-11.
- Binnig G., Quate C.F., Gerber Ch.**, 1986, Atomic Force Microscope, *Phys. Rev. Lett.*, 56, 930.
- Birinci A., Uzun H., Andaç M.**, 2012, Bitki Çayı Ekstraktlarında Bakır Tayini, *Karadeniz Teknik Üniv. II. Eser Çalıştayı, Kimya Kongreleri*, Trabzon.
- Birinci A., Eren H., Andaç M.**, 2012, Akrilat Temelli Elektrot İle Bakır İşletmesi Su Örneklerinde Bakır Tayini, *Karadeniz Teknik Üniv. II. Eser Çalıştayı, Kimya Kongreleri*, Trabzon.
- Canpolat E.Ç., Şar E., Coşkun N.Y. ve Cankurtaran H.**, 2007, Determination of Trace Amounts of Copper in Tap Water Samples with a Calix[4]arene Modified Carbon Paste Electrode by Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry, *Electroanalysis*, 19(10), 1109-1115.
- Cozzi P. G.**, 2004, Metal–Salen Schiff base complexes in catalysis: practical aspect, *Chemical Society Review*, 33, 410–421.
- Çiftçi, A.**, 2009, Diazonyum tuzu indirgenmesi ile hazırlanan yüzeylerin elipsometrik ve elektrokimyasal metotlarla incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 9-22.

- Delamar M., Desarmot G., Fagebaume O., Hitmi R., Pinsonc J., Saveant J. M.,** 1997, Modification of carbon fiber surfaces by electrochemical reduction of aryl diazonium salts: Application to carbon epoxy composites, *Carbon*, 35, 801.
- Demir Mülazımoğlu A.,** 2009, Bazı Schiff Bazlarının Sentezi, Antibakteriyel Aktivitelerinin ve Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi, Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, 2-4.
- Demir Mülazımoğlu A. ve Mülazımoğlu İ.E.,** 2012 Electrochemical Properties of MDA/GC Electrode and Investigation of Usability as Sensor Electrode for Determination of Que, Kae, Lut and Gal Using CV, DPV and SWV, *Food Anal.Methods*, 6, 141-147.
- Demir Mülazımoğlu A., Yılmaz E., Mülazımoğlu İ.E.,** 2012, Dithiooxamide Modified Glassy Carbon Electrode for the Studies of Non-Aqueous Media: Electrochemical Behaviors of Quercetin on the Electrode Surface, *Sensors*, 12, 3916-3928.
- Ege, S. N.,** 1999, Organic Chemistry Structure and Reactivity, 4. Edition, Houghton.
- Esen Aydınlı A.,** 2006, Bazı schiff bazlarının antimikrobiyal aktiviteleri, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 1.
- Etinne M., Besierre J., Walcariur A.,** 2001, Voltammetric detection of copper(II) at a carbon paste electrode containing an organically modified silica, *Sensors and Actuators B: Chemical, Elsevier*, 76, 531-538.
- Fessender R. J.,** 2001, Organik Kimya, 6. Baskı, *Bilim Yayıncılık*, Ankara.
- Chamoulaud G., Belanger D.,** 2004, Chemical reactivity of 4-bromophenyl modified glassy carbon electrode, *Electrochemistry Communications*, 6, 254.
- Gang S.,** 1991., Carbon Paste Electrodes Modified by Admixing with Novel Redox Mediators., Ph. D. Thesis, *Oklahoma State University*, Oklahoma City.
- Gholivand, M.B., Sohrabi A., Abbasi S.,** 2007, Determination of Copper by Adsorptive Stripping Voltammetry in the Presence of Calcein Blue, *Electroanalysis* ,15, 1609 – 1615.
- Göküstün O., Ölçücü A., Çiftçi H., Sarı A.,** 2005, Elazığ Yöresinde Doğuştan Kalp Rahatsızlığı Olan Çocukların Kan Serumlarındaki Bakır, Çinko Ve Selenyum Tayini'', *XIX. Ulusal Kimya Kongresi*, Kuşadası.
- Gupta V.K., Jain A.K., Shoor S.K.,**2013, Multiwall carbon nanotube modified glassy carbon electrode as voltammetric sensor for the simultaneous determination of ascorbic acid and caffeine, *Electrochimica Acta*, 93, 248-253.
- Gündüz B., Küçükkolbaşı S., Atakol O., Kılıç E.,** 2001, Spektroflorometrik Yöntemle Bakır Tayini, *XV. Ulusal Kimya Kongresi*, İstanbul.
- Gürhan, P.,** 1986. Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 62.

- İsbir A.A.**, 2007, Bazı dibenzo- bis- imino podandların camsı karbon ve modifiye camsı karbon elektrotta elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi, Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 28.
- Janegitz B.C., Marcolino L.H.**, 2009, Anodic stripping voltammetric determination of copper(II) using a functionalized carbon nanotubes paste electrode modified with crosslinked chitosan, *Sensors and Actuators B, Elsevier*, 142, 260-266.
- Jian L., Tingting L., Sulan C., Xin W., Lei L. and Yongmei W.**, 2006, Synthesis, structure and biological activity of cobalt(II) and copper(II) complexes of valine-derived schiff bases, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 100, 1888-1896.
- Jianhua W., Wen L. and Yuanliang W.**, 2003, The new Progress in the studies on antibacterial properties of Schiff bases and its metal complexes, *Taylor&Francis*, 178(12), 2563-2579.
- Karaca F.**, 2010, Yeni tip asimetrik schiff bazları ve geçiş metal komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Çukurova Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana, 1-2.
- Karadeniz Ş.**, 2008, Yeni bazı imin grubu içeren benzocrown eterlerin sentezi, Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Balıkesir, 30.
- Kayan C.**, 2004, Bazı Yeni Schiff Bazı Ligandlarının Hazırlanması ve Özelliklerinin Spektroskopik Yöntemlerle İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Diyarbakır.
- Kazancı A.**, 2010, Polimer schiff bazları ve metal komplekslerinin sentezi ve katalizör özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana, 1.
- Kılıç R.**, 2015, Mpmhc Modifiye Gc Elektrot'un Elektrokimyasal Davranışlarının Belirlenmesi Ve Cd (I) İyonlarına Karşı Duyarlılığının Voltametrik Olarak İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Konya Nemetin Erbakan Üniversitesi*, Konya.
- Kırk, R. E., Othmer, D. F.**, 1954., *Encyclopedia of Chemical Tecnolog*, ABD, Vol. 12.
- Köse F.A.**, 2011, Benzoilaseton-etilendiimin ve Propilendiimin'nin Cu(II) ve Ni(II) ile Komplekslerinin Hazırlanması, Yüksek Lisans Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana, 3-4.
- Li, J, Xie H. and Chen L.**, 2011, A sensitive hydrazine electrochemical sensor based on electrodeposition of gold nanoparticles on choline film modified glassy carbon electrode, *Sensors and Actuators B: Chemical, Elsevier*, 153, 239-245.

- Male K.B., Hrapovic S., Liu Y., Wang D. and Loung J.H.T.**, 2004, Electrochemical detection of carbohydrates using copper nanoparticles and carbon nanotubes , *Analytica Chimica Acta, Elsevier*, 516, 35-41.
- Mary, T.**, 2002, Optical Sensors for the Determination of Heavy Metal Ions, PhD Thesis, *Regensburg University, Germany*.
- Merian E.**, 1991, Metals and Their Compounds in the Environment, *Wiley-VCH, Germany*.
- Miessler, G.L.**, 2002, İnorganik Kimya, *Palme Yayıncılık*.
- Mülazımoğlu, İ. E.**, 2008, Camsı karbon elektrot yüzeyine çeşitli flavonoid türevlerinin modifikasyonu, yüzey karakterizasyonu, elektrokimyasal ve spektroskopik özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya*, 17-45.
- Mülazımoğlu, İ.E. ve Yılmaz E.**, 2010, Quantitative determination of phenol in natural decayed leaves using procaine modified carbon paste electrode surface by cyclic voltammetry, *Desalination*, 256,64-69.
- Mülazımoğlu, İ.E., Demir Mülazımoğlu A., ve Yılmaz E.**, 2011, Determination of quantitative phenol in tap water samples as electrochemical using 3,3'-diaminobenzidine modified glassy carbon sensor electrode, *Desalination*, 268, 227-232.
- Mülazımoğlu İ.E. ve Solak A.O.**, 2011, A novel apigenin modified glassy carbon sensor electrode for the determination of copper ions in soil samples, *Analytical Methods*, 3, 2534.
- Mülazımoğlu, İ.E.**, 2012, Electrochemical determination of copper(II) ions at naringenin-modified glassy carbon electrode: application in lake water sample, *Desalination and Water Treatment*, 44, 161-167.
- Mülazımoğlu, İ.E. ve Demir Mülazımoğlu A.**, 2012, Investigation of Sensitivity Against Different Flavonoid Derivatives of Aminophenyl-Modified Glassy Carbon Sensor Electrode and Antioxidant Activities, *Food Analytical Methods*, 5, 1419-1426.
- Nazemi Z., Shams E., Amini M.K.**, 2010, Covalent modification of glassy carbon electrode by Nile blue: Preparation, electrochemistry and electrocatalysis, *Electrochimica Acta*, 55, 7246-7253.
- Özbülbül, A.**, 2006, Oligofenol esaslı yeni tip oligomer schiff bazlarının sentezi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Çukurova Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana*, 1-3.
- Özcan, A.S.**, 2010, Doğal Bentonitin Karakterizasyonu ve Kurşun(II) İyonlarını Adsorpsiyon Yeteneği, Yüksek Lisans Tezi, *Anadolu Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Eskişehir*.
- Özcan, S.**, 2014, Sodyum Sülbaktamın Karbon Pasta Elektrot(CPE) Yüzeyinde Elektrokimyasal Karakterizasyonu ve Diferansiyel Puls Voltametri (DPV) ile Bakır(II)

İyonu Tayininde Kullanılabilirliğinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, *Karamanoğlu Mehmet Bey Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya.

Özdemir N., 2006, Karbon ve metal elektrotların bazı aromatik aminlerle elektrokimyasal modifikasyonu ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 9-16.

Pan H., Yu H., Wang N., Zhang Z., Wan G., Liu H., Guan X., Chang D., 2015, Electrochemical DNA biosensor based on a glassy carbon electrode modified with gold nanoparticles and graphene for sensitized determination of *Klebsiella pneumoniae* carbapenemase, *Journal of Biotechnology*, 214, 133-138.

Pinson J. and Podvorica F., 2005, Attachment of organic layers to conductive or semiconductive surfaces by reduction of diazonium salt, *The Royal Society of Chemistry, Chem. Soc. Rev.*, 34, 429.

Pfeiffer P. Hesso T., Pfitzner H., School W. and Thielert., 1937, *Innere Komplexalze der Aldimum und Azzoreihe*, 149, 217-296.

Radisky D., Kaplan J., 1999. Regulation of Transition Metal Transport Across the Yeast Plasma Membrane. *Journal of Biological Chemistry*, 274 (8), 4481-4484.

Raman N., Kulandaisamy A. and Jeyasubramanian K., 2002, Synthesis, structural characterization, redox and antimicrobial studies of Schiff base copper(II), nickel(II), cobalt(II), manganese(II), zinc(II) and oxovanadium(II) complexes derived from benzil and 2-aminobenzyl alcohol, *Polish J. Chem.*, 76, 1085-1094.

Ramdane C.A., Terbouche A., Djebbar S., 2014, Electrochemical sensors using modified electrodes based on copper complexes formed with Algerian humic acid modified with ethylenediamine or triethylenetetramine for determination of nitrite in water, *Talanta, Elsevier*, 119, 214-225.

Rezaei B., Zare S.Z.M., 2008, Modified glassy carbon electrode with multiwall carbon nanotubes as a voltammetric sensor for determination of nescapine in biological and pharmaceutical samples, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 134, 292-299.

Sarıkaya, Y., 1991, Killerin fizikokimyasal incelenmesi, *Mahmut Sayın Kil Mineralleri Sempozyumu, Çukurova Üniversitesi*, 178-188, Adana.

Saghatforoush L., Hasanzadeh M., Shadjou N., 2011, Deposition of new thia-containing Schiff-base iron (III) complexes onto carbon nanotube-modified glassy carbon electrodes as a biosensor for electrooxidation and determination of amino acids, *Electrochimica*, 56, 1051-1061.

- Scovill, P., Klayman, D. And Franchino, F.**, 1982, 2-Acetylpyridine thiosemicarbazones. 4. Complexes with transition metals as antimalarial and antileukemic agents, *J. Med. Chem.*, 25, 1261.
- Schiff H.**, 1869, Untersuchungen Über Salicinderivate, *Ann. Chem.*, 150-197.
- Serin, S.**, 1980, 1,3-Difenil-2-To-5-Bis(Hidroksimino)-1, 2, 4, 5-Tetrahidroimidazol Eldesi, Geometrik İzomerleri ve Geçiş Metalleri ile Kompleks Formasyonları. Doktora Tezi, *K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Trabzon.
- Shahrokhian S., Hosseini-Nassab N., Kamalzadeh Z.**, 2014, Fabrication of an electrochemical sensor based on the electrodeposition of Pt nanoparticles on multiwalled carbon nanotubes film for voltammetric determination of ceftriaxone in the presence of lidocaine, assisted by factorial-based response-surface methodology, *J Solid State Electrochem*, 18, 77–88.
- Sigg L., Xue H.**, 1994. Metal speciation: concepts, analysis and effects, Bidoglio G., Stumm W. (Eds.), *Kluwer Academic Publishers*, 153, Dordrech.
- Švancara, I., K., Vytras, Barek J. ve Zima J.**, 2001, Carbon Paste Electrodes in Modern Electroanalysis. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 31(4), 311—345.
- Szpunar J., Lobinski R.**, 1999. Speciation in the Environmental Field - Trends in Analytical Chemistry. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 363 (5-6), 550-557.
- Skoog D. A., West D. M. and Holler F. J.**, 1996, Fundamentals of Analytical Chemistry, *Sounders Collage Publishing*, Orlando, Florida.
- Skoog D. A., Holler F. J., Nieman T. A.**, 1998, Principles of Instrumental Analysis, *Harcourt Brace & Company*, Florida.
- Skoog ve arkadaşları**, 2004, Analitik kimya temel ilkeler, 8.baskı, Prof Dr. Esma Kılıç-Prof Dr. Hamza Yılmaz, *Bilim yayıncılık*, Ankara, 666-667.
- Solak A. O., Eichorst L. R., Clark W. J., McCreery R. L.**, 2003, Modified Carbon Surfaces as “Organic Electrodes” That Exhibit Conductance Switching, *Anal. Chem.*, 75, 296.
- Teleb S. M., Sadeek S. A. and Nour E. M.**, 1993, *Spectroscopic Letters*, 1, 169.
- Trautwein, A.X. (Ed.)**, 1997, Bioinorganic Chemistry, *Wiley-VCH*, Germany.
- Turan Ş.**, 2008, Ordinazol’un elektrokimyasal davranışı ve adsorptif sıyırma yöntemleriyle tayini, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 4-13.
- Uluözlü, Ö.D.**, 2005, Tokat Yöresi Bazı Sulama Göletlerinin Suyunda ve Balıklarında Eser Element Tayini, Yüksek lisans Tezi, *Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Tokat.
- Uyan C., Altun Y.**, 2011, Sodyumdodesilsülfat Miseli Ortamında 8-hidroksikinolin ile

Kompleksleştirme Yoluyla Bakırın UV-VIS Spektrofotometrik Tayini, *Fen Bilimleri Dergisi*, 32, 2.

Üstündağ Z., 2008, Katyonlarda duyarlı modifiye elektrotların hazırlanması ve karakterizasyonu, Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 24-57.

Wang J., 2000, Analytical Electrochemistry, Second Ed., *John Wiley & Sons., Inc.*, New York.

Wang L., Zheng Y., Lu X., Sun L. ve Song Y., 2014, Dendritic copper-cobalt nanostructures/reduced graphene oxide-chitosan modified glassy carbon electrode for glucose sensing, *Sensors and Actuators B: Chemical, Elsevier*, 195, 1-7.

Wang Y., Xie J., Tao L., Tian H., Wang S., Ding H., 2015, Simultaneous electrochemical determination of epirubicin and methotrexate in human blood using a disposable electrode modified with nano-Au/MWNTs-ZnO composites, *Sensors and Actuators*, 204, 360-367.

Wong A., Scontri M., Materon E.M., Lanza M.R.V., Sotomayor M.D.P.T., 2015, Development and application of an electrochemical sensor modified with multi-walled carbon nanotubes and graphene oxide for the sensitive and selective detection of tetracycline, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 757, 250-257.

Yalçın G., 2007, Bazı kimyasal maddelerin DNA ile etkileşmesinin biyosensörler ile algılanması, Yüksek Lisans Tezi, *Ege Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü*, İzmir, 14-17.

Yenişol, M. ve Öztunalı, Ö., 1985, Sepiyolitinin mineralojisi ve oluşumu, *II. Ulusal Kil Sempozyumu, Hacettepe Üniversitesi*, 171-186, Ankara.

Yılmaz S., 2012, Uygulama Örnekleriyle Elektroanalitik Kimya, 2.cilt, *Kriter Yayınları*, İstanbul, 235-261.

Zhai H., Liang Z., Chen Z., Wang H., Liu Z., Zihao Su Z., Qing Zhou Q., 2015, Simultaneous detection of metronidazole and chloramphenicol by differential pulse stripping voltammetry using a silver nanoparticles/ sulfonate functionalized graphene modified glassy carbon electrode, *Electrochimica Acta*, 171, 105-113.

Zhang Y., Huang L., 2012, Label-free electrochemical DNA biosensor based on a glassy carbon electrode modified with gold nanoparticles, polythionine, and graphene, *Microchimica Acta*, 176, 463-470.

Zimer, A.M., Bertholdo. R, Grassi. M.T., Zarbin A.J.G., 2003, Template carbon dispersed in polyaniline matrix electrodes: evaluation and application as electrochemical sensors to low concentrations of Cu²⁺ and Pb²⁺, *Electrochemistry Communications, Elsevier*, 5, 983-988.

Zishen W., Zigi G. and Zhenhuan Y., 1990, *Synth. React. Inorganic. Met. -Org. Chem.*, 3, 335.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Nagihan DURMUŞ

Uyruğu : T.C.

Doğum Yeri ve Tarihi : Bursa, 09.06.1981

Telefon : 0 506 604 06 61

e-mail : nagehandurmus@gmail.com

EĞİTİM

Derece Adı, İlçe, İl Bitirme Yılı

Lise : Çelebi Mehmet Lisesi, Osmangazi/ Bursa, 1998.

Üniversite : Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği,
2003

Yüksek Lisans : -

Doktora : -

İŞ DENEYİMLERİ

Mezuniyetten sonra belirli dönemlerde ücretli öğretmenlik.

YABANCI DİLLER:

İngilizce-Orta.