



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

**MPMHC MODİFİYE GC ELEKTROT'UN ELEKTROKİMYASAL**  
**DAVRANIŞLARININ BELİRLENMESİ VE Cd (II) İYONLARINA KARŞI**  
**DUYARLILIĞININ VOLTAMETRİK OLARAK İNCELENMESİ**

**REYHAN KILIÇ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**KİMYA ANABİLİM DALI**

**OCAK 2015**  
**KONYA**  
**HER HAKKI SAKLIDIR**

## **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.

Reyhan KILIÇ

Ocak 2015

**ÖZET**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**MPMHC MODİFİYE GC ELEKTROT'UN ELEKTROKİMYASAL  
DAVRANIŞLARININ BELİRLENMESİ VE Cd (II) İYONLARINA KARŞI  
DUYARLILIĞININ VOLTAMETRİK OLARAK İNCELENMESİ**

**Reyhan KILIÇ**

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

**Danışman: Doç. Dr. İbrahim Ender MÜLAZIMOĞLU**

**2015, 74 sayfa**

**Jüri**

**Doç. Dr. İbrahim Ender MÜLAZIMOĞLU**

**Doç. Dr. Semahat KÜÇÜKKOLBAŞI**

**Doç. Dr. Ecir YILMAZ**

Elektroanalitik teknikler kullanılarak yapılan bu çalışma ile daha önce sentezi ve yapı aydınlatması yapılmış olan MPMHC molekülünün elektrokimyasal davranışları incelenmiş, Cd (II) iyonlarının kalitatif ve kantitatif tayini için sensör elektrot olarak kullanılıp kullanılamayacağı modifiye edilen camı karbon elektrot yüzeyinde araştırılmıştır. CV tekniğinin modifikasyon, DPV ve SWV tekniklerinin ise kalitatif ve kantitatif analizler için kullanıldığı çalışmada ayrıca yüzey karakterizasyon işlemleri için de yine CV yanında EIS ve SEM teknikleri kullanılmıştır. Modifikasyon işlemi molekülün yapısında bulunan -NH<sub>2</sub> grubu üzerinden amin oksidasyon metodu kullanılarak susuz ortamda yapılmıştır. Çalışma sonucunda elde edilen bulgular değerlendirildiğinde MPMHC modifiye camı karbon elektrot'un hem sulu ortamda hem de susuz ortamda kararlılığı yüksek olan, Cd (II) iyonlarının kalitatif ve kantitatif analizinde kolaylıkla kullanılacak bir sensör elektrot olduğu düşünülmektedir.

**Anahtar Kelimeler:** MPMHC, Sensör Elektrot, Voltametri, Yüzey Modifikasyonu, Yüzey Karakterizasyonu,

**ABSTRACT**  
**M.Sc. THESIS**

**DETERMINATION OF ELECTROCHEMICAL BEHAVIORS OF MPMHC  
MODIFIED GC ELECTRODE AND INVESTIGATION OF SENSITIVITY  
AGAINST Cd(II) IONS BY VOLTAMMETRY**

**Reyhan KILIÇ**

**The Graduate School of Natural and Applied Science of Necmettin Erbakan University  
Subdepartment of Chemistry**

**Advisor: Assoc. Prof. Dr. İbrahim Ender MÜLAZIMOĞLU**

**2015, 74 pages**

**Jury**

**Assoc. Prof. Dr. İbrahim Ender MÜLAZIMOĞLU**

**Assoc. Prof. Dr. Semahat KÜÇÜKKOLBAŞI**

**Assoc. Prof. Dr. Ecir YILMAZ**

This study using electroanalytical techniques have been previously synthesized and examined electrochemical behavior of MPMHC molecule having structure analysis made, Cd (II) ions for the qualitative and quantitative determination of the modified used and can't be used as a sensor electrode was investigated at glassy carbon electrode surface. The modification of the CV technique, while the DPV and SWV technique used to study the qualitative and quantitative analysis for surface characterization process also still next CV, EIS and SEM techniques were used. Modification out -NH<sub>2</sub> group in the structure of the molecule was made anhydrous conditions using the amine oxidation method. The study findings were obtained from the evaluation MPMHC modified glassy carbon electrode having high stability both in aqueous medium in non- aqueous media, Cd (II) is reached ion qualitative and concluded that the sensor electrode can be easily used in the quantitative analysis.

**Keywords:** MPMHC, Sensor Electrode, Surface Modification, Surface Characterization, Voltammetry

## ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Necmettin Erbakan Üniversitesi, Ahmet Keleşoğlu Eğitim Fakültesi, Kimya Eğitimi Anabilim Dalı öğretim üyelerinden Doç. Dr. İbrahim Ender MÜLAZIMOĞLU yönetiminde hazırlanarak, Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans tezi olarak sunulmuştur.

Bu tez çalışması, Doç. Dr. İbrahim Ender MÜLAZIMOĞLU'nun yürütücülüğünü yaptığı, Necmettin Erbakan Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından desteklenen 141310001 numaralı proje yardımı ile yapılmıştır.

Tez çalışmamı yöneten, çalışmamın her aşamasında bana yardımcı olan ve sorduğum her soruyu cevaplayarak bilgisini benden hiç esirgemeyen, danışmanım değerli hocam Doç. Dr. İbrahim Ender MÜLAZIMOĞLU'na saygı ve şükranlarımı sunarım. Çalışmalarım süresince bilgi paylaşımı ve göstermiş olduğu manevi destekten dolayı Necmettin Erbakan Üniversitesi, Ahmet Keleşoğlu Eğitim Fakültesi, Kimya Eğitimi Anabilim Dalı öğretim üyelerinden Doç. Dr. Ayşen DEMİR MÜLAZIMOĞLU'na teşekkür ederim.

Ayrıca, tez çalışmamın sonuçlanmasında emeği geçen tüm öğrenci arkadaşlarıma ve sayın akademisyenlere teşekkür ederim.

Tez çalışmama 141310001 numaralı Tez Projeleri ile maddi destek sağlayan Necmettin Erbakan Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne teşekkür ederim.

Tez çalışmam süresince fedakarlık gösteren ve manevi desteklerini her zaman üzerimde hissettiğim canım anneme ve canım babama, göstermiş oldukları sabır, anlayış ve fedakarlıklar için, şu an ilkokul üçüncü sınıf öğrencisi olan biricik kızım Öykü' me ve ilkokul birinci sınıf öğrencisi olan biricik oğlum Çağan Efe' me, her konuda olduğu gibi tez çalışmam sırasında da bilgisini ve desteğini hiç esirgemeyen, her zaman yanımda olan biricik eşim Yusuf KILIÇ'a sonsuz teşekkürler ederim.

Reyhan KILIÇ

Ocak 2015

## İÇİNDEKİLER

	Özet	i
	Abstract	ii
	Önsöz ve Teşekkür	iii
	İçindekiler	iv
	Simgeler Dizini	vii
	Şekil ve Çizelgeler Dizini	x
<b>1</b>	<b>GİRİŞ</b>	<b>1</b>
1.1	Elektrokimya	1
1.2.	Kütle Aktarım Türleri	3
1.3.	Elektrokimyasal Teknikler	4
1.3.1.	Voltametri	6
1.3.1.1.	Dönüşümlü voltametri (CV)	8
1.3.1.1.1.	Tersinir reaksiyonlar	10
1.3.1.1.2.	Tersinmez reaksiyonlar	13
1.3.1.2.	Elektrot mekanizmasının CV ile incelenmesi	14
1.3.1.2.1.	CE mekanizması	14
1.3.1.2.2.	EC mekanizması	14
1.3.1.2.3.	ECE mekanizması	15
1.3.1.2.	Diferansiyel puls voltametrisi ( DPV )	15
1.3.1.3.	Kare dalga voltametrisi ( SWV )	16
1.3.1.4.	Sabit potansiyelli elektroliz ( Bulk elektroliz, BE)	17
1.3.2.	Kulometri	18
1.3.3.	Kondüktometri	19
1.3.4.	Potansiyometri	19
1.4.	Referans Elektrotlar	20
1.4.1.	Standart hidrojen elektrot ( SHE )	20
1.4.2.	Kalomel referans elektrot	21
1.4.3.	Gümüş-gümüş klorür referans elektrot	21
1.4.4.	Ag/Ag <sup>+</sup> elektrot	22
1.4.5.	Civa-civa sülfat referans elektrot ( Standart Weston Pili )	22
1.5.	Çalışma Elektrotları	22
1.5.1.	Platin, altın ve diğer soy metal (Pd, Rh, Ir) elektrotlar	23

1.5.2.	Karbon pasta elektrot	24
1.5.3.	Camsı karbon elektrot	24
1.6.	Modifiye Elektrotlar	25
1.7.	Modifikasyon Metotları	26
1.7.1.	Alkol oksidasyonu modifikasyonu	26
1.7.2.	Amin oksidasyonu modifikasyonu	27
1.7.3.	Diazonyum indirgenmesi modifikasyonu	28
1.8.	Modifiye Yüzeylerin Karakterizasyonu	28
1.8.1.	Elektrokimyasal yöntemler	29
1.8.1.1.	Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) tekniği	29
1.8.1.2.	Kronoamperometri (CA) tekniği	29
1.8.1.3.	Kronokulometri (CC) tekniği	30
1.8.1.4.	Elektrokimyasal kuartz kristal mikrobals (EQCM) tekniği	30
1.8.2.	Spektroskopik yöntemler	30
1.8.2.1.	X- ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS/ESCA)	31
1.8.2.2.	FTIR-ATR spektroskopisi	32
1.8.2.3.	Raman spektroskopisi	33
1.8.3.	Mikroskobik yöntemler	33
1.8.3.1.	Taramalı elektron mikroskopi (Scanning Electron Microscopy) (SEM)	33
1.8.3.2.	Atomik kuvvet mikroskopisi (AFM)	36
1.8.3.3.	Elipsometri	37
1.9.	Schiff Bazları (İminler)	39
1.10.	Schiff Bazlarının Yapısı ve Genel Özellikleri	40
1.11.	Schiff Bazlarının Sentezi	41
1.11.1.	Karbonil bileşikleri ve primer aminlerden	42
1.11.2.	Dehidrojenasyon (oksidasyon ) yönteminden	43
1.12.	pH'ın Schiff Bazlarına Etkisi	44
1.13.	Schiff Bazlarının Kullanım Alanları	44
<b>2.</b>	<b>KAYNAK ARAŞTIRMASI</b>	<b>48</b>
<b>3.</b>	<b>MATERYAL ve METOD</b>	<b>54</b>
3.1.	Kullanılan Teçhizat ve Kimyasallar	54
3.2.	Britton-Robinson (BR) Tampon Çözeltisinin Hazırlanması	56
3.3.	Çalışma Elektrotlarının Temizlenmesi ve Parlatılması	56

3.4.	Çalışmalarda Kullanılan Elektrotların Kalibrasyonu	57
3.5.	Yapılan Çalışmalar İçin Hazırlanan Çözeltiler ve Hazırlanma Şartları	57
<b>4.</b>	<b>SONUÇ VE TARTIŞMA</b>	<b>68</b>
<b>5.</b>	<b>KAYNAKLAR</b>	<b>69</b>
	<b>ÖZGEÇMİŞ</b>	<b>74</b>



## SİMGELER DİZİNİ

SHE	Standart Hidrojen Elektrot
LOD	Elektrokimyasal teknikte alt tayin sınırının düşük olması
DPV	Diferansiyel puls voltametri
SWV	Kare dalga voltametri
CV	Dönüşümlü 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
$n$	Aktarılan elektron sayısı, (eg/mol)
Ox	Çözelti içindeki kimyasal
$e^-$	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 <sup>2</sup>
D	Difüzyon katsayısı, cm <sup>2</sup> /s
$v$	Tarama hızı, V/s
$C_0$	O <sub>x</sub> 'un ana çözelti konsantrasyonu, mol/cm <sup>3</sup>
r	Ultramikro elektrodun yarıçapı
$I_p$	Akım yoğunluğu, (A/cm <sup>2</sup> )
$E_p$	Pik potansiyeli, (V)
$E_{p/2}$	Yarı pik potansiyeli, (V)
$i_{ss}$	Ultramikro elektrotla elde edilen sınır akımı, (A)
mV	Milivolt
$n_a$	Aktarılan toplam elektron sayısı
$\alpha$	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 pusun sonunda ölçülen akım
$i_2$	Geri yöndeki pusun 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
DPP	Diferansiyel puls polarografisi
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	Kronoklometri
EQCM	Elektrokimyasal kuartz kristal mikrobals
XPS / ESCA	X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi
SEM	Taramalı elektron mikroskopisi
IR	Kızıl ötesi spektroskopisi
AFM	Atomik kuvvet mikroskopisi
CRT Ekranı	Katot ışınları tüpü
$\Psi$	Yönlenme ( Psi)
$\Delta$	Eliptik derece (Delta)
R, R'	Aril veya alkil sübstütenti
DAS	Diazonyum tuzu
$\text{HBF}_4$	Tetrafloroborik asit
HOPG	Pirolitik grafit
MPMHC	2-(1-(3-methyl-3-phenylcyclobutyl)-2-morpholinoethylidene) hydrazinecarbothioamide
GC	Camsı karbon elektrod
$\text{NBu}_4\text{BF}_4$	Tetrabutylamonyum tetrafloroborat
$\text{CH}_3\text{CN}$	Metil siyanür

BR	Britton-Robinson tampon çözeltisi
NaOH	Sodyum hidroksit
KCl	Potasyum klorür
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	Borik asit
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Fosforik asit
CH <sub>3</sub> COOH	Asetik asit
K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	Potasyum ferrisiyanür
K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	Potasyum ferrosiyanür
HCF (III)	Hegzasiyanoferrat

## ŞEKİL ve ÇİZELGELER DİZİNİ

<b>Şekil 1.1</b>	Genel elektrokimyasal hücre şeması	2
<b>Şekil 1.2</b>	Elektroanalitik tekniklerin sınıflandırılması	5
<b>Şekil 1.3</b>	Voltametri de kullanılan uyarma sinyalleri	7
<b>Şekil 1.4</b>	Dönüşümlü voltametri de potansiyel-zaman ve tarama sonucunda elde edilen potansiyel-akım eğrileri (voltagram)	9
<b>Şekil 1.5</b>	<b>A)</b> Analog cihazlarda diferansiyel puls voltametrisi için kullanılan uyarma sinyali, <b>B)</b> Diferansiyel puls voltametrisine ait bir voltamogram	15
<b>Şekil 1.6</b>	Kare dalga voltametri de puls tipi uyarma sinyalinin dalga şekli	16
<b>Şekil 1.7</b>	Çeşitli çalışma elektrotlarına ait çalışma potansiyeli aralıkları	22
<b>Şekil 1.8</b>	Karbon pastası elektrotunun şematik olarak gösterimi	23
<b>Şekil 1.9</b>	Grafitin tabaka yapısı	25
<b>Şekil 1.10</b>	Alkol oksidasyonu yöntemi ile elde edilen yüzey	26
<b>Şekil 1.11</b>	Amin oksidasyonu yöntemi ile elde edilen yüzey	27
<b>Şekil 1.12</b>	Diazonyum tuzu indirgenmesi ile elde edilen yüzey	28
<b>Şekil 1.13</b>	Yüzey spektrometrinin genel şeması	31
<b>Şekil 1.14</b>	AFM tekniği ile yüzey analizi için en yaygın kullanılan diyagram	36
<b>Şekil 1.15</b>	Elipsometre cihazının temel bileşenlerinin şematik gösterimi	38
<b>Şekil 1.16</b>	Elipsometri ışının bileşenleri ve düzlemlerin şematik gösterimi	38
<b>Şekil 1.17</b>	Azometin ve imin reaksiyonu	40
<b>Şekil 1.18</b>	NO, N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , ONO, ONS ve NS tipi Schiff bazları	41
<b>Şekil 1.19</b>	Schiff bazı oluşumunun birinci basamağı	42
<b>Şekil 1.20</b>	Schiff bazı oluşumunun ikinci basamağı	42
<b>Şekil 1.21</b>	Hem ve Klorofil-a'nın yapısı	46
<b>Şekil 3.1</b>	Deneyde kullanılan cihazlar	53
<b>Şekil 3.2</b>	Elektrokimyasal deneyler ve İmpedans deneylerinin gerçekleştirildiği sistem ve üç elektrotlu hücre düzeneği	54
<b>Şekil 3.3</b>	Çıplak GC yüzeyi için testler. <b>a)</b> ferrosen testi, -0,2/+0,4 V pot. arl. ve 100 mV/s tarama hızında, <b>b)</b> HCF (III) testi, +0,6/0,0 V pot. arl. ve 100 mV/s tarama hızında	56

<b>Şekil 3.4</b>	2-(1-(3-methyl-3-phenylcyclobutyl)-2-morpholinoethylidene) hydrazinecarbothioamide (MPMHC)	57
<b>Şekil 3.5</b>	1 mM MPMHC çözeltisinden (CH <sub>3</sub> CN'de çözülmüş 100 mM NBu <sub>4</sub> BF <sub>4</sub> içerisinde) GC yüzeyine 10döngülü modifikasyon, 100 mV s <sup>-1</sup> tarama hızında	58
<b>Şekil 3.6</b>	Çıplak GC ve MPMHC/GC elektrot yüzeyleri için CV ile yapılan yüzey karakterizasyon voltamogramlarının karşılaştırılmış görüntüleri	59
<b>Şekil 3.7</b>	100000 Hz ile 0.05 Hz aralığında alınan EIS için Nyquist eğrisi	60
<b>Şekil 3.8</b>	A) Çıplak GC, B) MPMHC/GC elektrot yüzeyleri için alınmış SEM görüntüleri, x5000 büyütme	61
<b>Şekil 3.9</b>	MPMHC molekülünün GC elektrot yüzeyine amin oksidasyon metodu ile bağlanma mekanizması	61
<b>Şekil 3.10</b>	1 mM MPMHC çözeltisinde (CH <sub>3</sub> CN'de çözülmüş 100 mM NBu <sub>4</sub> BF <sub>4</sub> içerisinde) 10, 25, 50, 100, 200, 500, 1000 mV s <sup>-1</sup> tarama hızlarının anodik CV voltamogramları ve pik akımları ile tarama hızlarının karekökleri arasında çizilen doğrusal grafik	62
<b>Şekil 3.11</b>	Havada kararlılık testi, EIS	63
<b>Şekil 3.12</b>	CH <sub>3</sub> CN'de kararlılık testi, EIS	63
<b>Şekil 3.13</b>	Su'da kararlılık testi, EIS	64
<b>Şekil 3.14</b>	Ferrosen redoks prob kullanılarak yapılan kararlılık çalışmaları. a) Su, b) CH <sub>3</sub> CN ortamında.	65
<b>Şekil 3.15</b>	MPMHC/GC elektrotun 1 mM Cd (II) iyonu çözeltisinde bekletilip, pH 5 BR tamponu içerisinde SWV voltamogramlarının alınması ile elde edilen şekil grafiği	66
<b>Şekil 3.16</b>	MPMHC/GC elektrotun 1 mM Cd (II) iyonu çözeltisinde 120 dk bekletilip, pH 5 BR tamponu içerisinde alınmış SWV voltamogramı	66
<b>Şekil 3.17</b>	MPMHC/GC elektrotun 1 mM Cd (II) iyonu çözeltisinde 120 dk bekletilip, pH 5 BR tamponu içerisinde alınmış DPV voltamogramı	67
<b>Şekil 3.18</b>	Cd <sup>2+</sup> için MPMHC/GC elektrot yüzeyine bağlanma mekanizması	67
<b>Çizelge 3.1</b>	Yapılan çalışmalar için hazırlanan çözeltiler ve hazırlanma şartları	57

## 1. GİRİŞ

Bu tez çalışmasında, MPMHC olarak kısaltılan 2-(1-(3-methyl-3-phenylcyclobutyl)-2-morpholinoethylidene) hydrazinecarbothioamide molekülü camı karbon (GC) elektrot yüzeyine dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak modifiye edilmiş, elektrokimyasal ve mikroskobik teknikler kullanılarak karakterize edilmiş ve Cd (II) iyonlarının tayini için kullanılıp kullanılmayacağı incelenmiştir. Bu çalışmamızın amacı; Cd (II) iyonlarının kantitatif tayini için tayin sınırı düşük ve her ortamda kullanılabilir bir sensör elektrot geliştirmektir. Kantitatif analiz için diferansiyel puls voltametri ve kare dalga voltametri tekniklerinin kullanılabilirliği incelenmiştir.

Bu çalışmamızda, elektrokimya ile ilgili tanımlama yapılmış, kütle aktarım türleri ile ilgili bilgi verilmiştir. Elektrokimyasal tekniklerden voltametri (diferansiyel puls voltametrisi, kare dalga voltametrisi, sabit potansiyelli kulometri), kulometri, kondüktometri, potansiyometri hakkında açıklamalar yapılmıştır.

Ayrıca referans elektrot, çalışma elektrotları, modifiye elektrotlar ve bu elektrotlara ait özellikler açıklanmaya çalışılmıştır.

Yüzey modifikasyon metotlarından, alkol oksidasyonu modifikasyonu, amin oksidasyonu modifikasyonu, diazonyum modifikasyonu hakkında bilgiler verilmiştir.

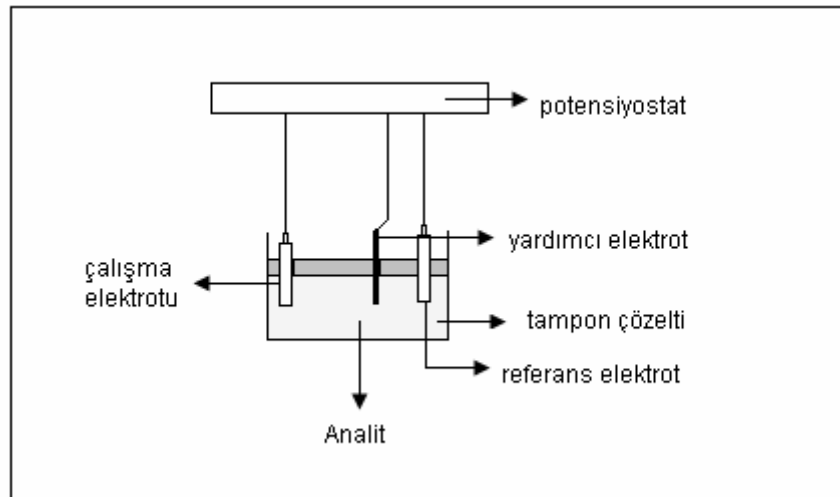
Modifiye yüzeylerin karakterizasyonunda kullanılan elektrokimyasal yöntemler, spektroskopik yöntemler, mikroskobik yöntemler hakkında bilgiler verip bu yöntemler açıklanmaya çalışılmıştır.

Son olarak ta Schiff bazlarının yapısı ve genel özellikleri, sentez edildikleri reaksiyonlar, pH'ın Schiff bazına etkisi ve Schiff bazlarının kullanım alanları hakkında bilgiler verilmeye çalışılmıştır.

### 1.1. 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 olaylarda incelenecek sistem, analizi yapılacak maddeyi içeren bir çözelti (elektrolit) ve maddenin dönüşüme uğradığı elektrotlar ve elektrotları birbirine bağlayan çevrim sisteminden (dış devreden) oluşur (Yılmaz, 2012).



Şekil 1.1 Genel elektrokimyasal hücre şeması

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

Elektrokimyasal hücrede anot ve katodun elektrot potansiyelleri birbirinden farklıdır. İki de sistemden akım geçmeden önce çözeltileri ile dengededirler. İki elektrot bir dış iletken ile bir akümülatöre bağlanır. Devre kapandığı zaman, akümülatör bir elektrik alanı meydana getirir ve elektrotların birinden diğerine göç başlar. Bu göç katottan anoda olur. Anotta yükseltgenme reaksiyonları, katotta indirgenme reaksiyonu gerçekleşir. Bu sistem içerisinde bir metal (anot), elektron vererek yükseltgenirken, diğer metal (katot) elektron alarak indirgenir. Bu metallere yükseltgenme eğilimi daha fazla olan yükseltgenirken, indirgenme eğilimi daha fazla olan ise indirgenecektir. Voltmetreden (akümülatör) 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. Bu diğer potansiyeller uygulanan yöntemlerde istenmeyen şeylerdir ve ölçümlerin kesinliğini etkiler. Tam olarak giderilemezler yalnız azaltılabilirler. Elektrot potansiyelleri; sıcaklığa, basınca, analist 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 bu potansiyel fark zamanla sıfıra düşer. Bu durumda sistemden akım geçmez. Dışarıdan bir akım uygulanarak reaksiyonlar tersine döndürülebilir. Elektrotların tek tek potansiyellerinin mutlak değeri belirlenemez. Ancak sayısal değerler elde edebilmek için bir referans elektrot seçilerek tüm elementlerin elektrot potansiyelleri hesaplanmıştır. En önemli referans elektrot ise SHE (standart hidrojen elektrot)'dir. Burada SHE anot olarak kullanılır. Doymuş kalomel elektrot, gümüş/gümüş klorür elektrotları da referans elektrot olarak yaygın bir şekilde kullanılırlar.

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

## 1.2. Kütle Aktarım Türleri

Elektrokimyasal hücrelerde yapılan çalışmalarda, katı elektrot yüzeyine modifikasyonu yapılacak olan molekül üç farklı şekilde taşınabilir. Bunlar sırasıyla, difüzyon, göç ve konveksiyondur. Bu üç mekanizma kısaca açıklanacak olursa;

**Difüzyon:** Bir çözeltinin iki bölgesi arasında konsantrasyon farkı varsa, iyonlar veya moleküller daha derişik bölgeden daha seyreltik bölgeye doğru hareket ederler. Bu olay iki yüzey arasında konsantrasyon farkı kalmayınca kadar devam eder. Bu işlemde difüzyon hızı konsantrasyon farkı ile doğru orantılıdır. Difüzyon ile kütle aktarım hızı, ara yüzey ile çözelti arasındaki derişim farkına ve indirgenen veya yükseltgenen madde ile kullanılan çözücü türüne bağlıdır (Mülazımoğlu, A, 2008).

**Göç (Migrasyon):** 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

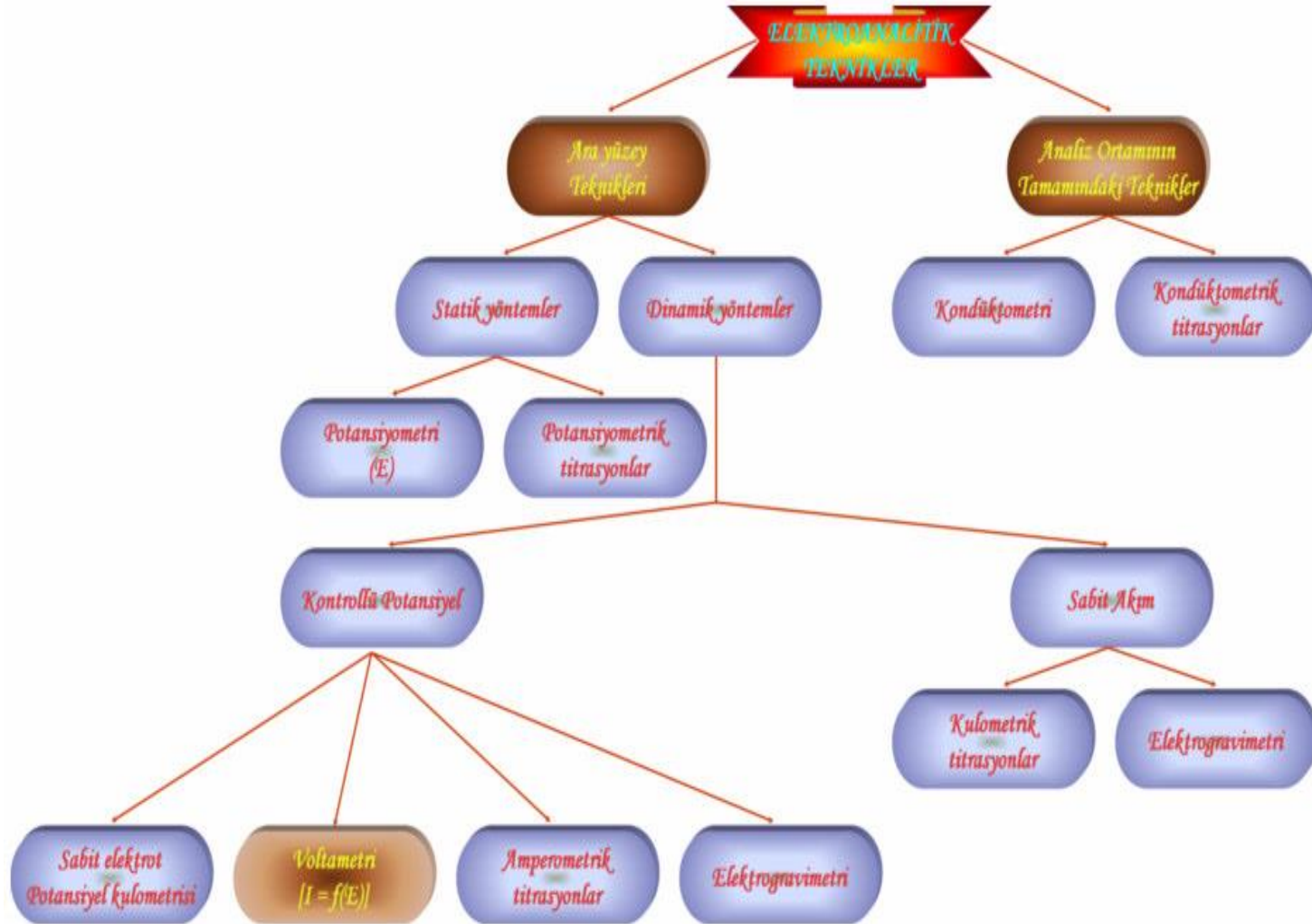


arasındaki fark ne kadar büyükse elektrotlar arasında oluşan gerilim o kadar büyüktür (Mülazımoğlu, 2008).

**Karıştırma (Konveksiyon):** Çözeltinin karıştırılmasıyla elektrottan çözeltiliye veya çözeltiliden elektroda doğru kütle aktarımının gerçekleşmesi olayıdır. Konveksiyon, elektrot yüzeyindeki difüzyon tabakasının kalınlığının azalmasına sebep olur, bu nedenle difüzyon akımının izlendiği yöntemlerde genellikle çözeltili karıştırılmaz, 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, elektroda veya elektrottan moleküllerin taşınmasına katkıda bulunur (Mülazımoğlu, 2012; Bard ve Faulkner, 2001; Skoog ve ark., 1996).

### 1.3. Elektrokimyasal Teknikler

Elektrokimyasal teknikler, elektrot-çözeltili sistemine uygulanan elektrik enerjinin etkisi ile oluşan kimyasal dönüşümler ile fiziksel değişimleri ve kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüşümünü inceler. Daha çok akım olarak ortaya çıkan bu dönüşüm, sistemin özellikleri hakkında bilgi verir. Hemen hemen bütün elektrokimyasal tekniklerde potansiyel, akım ve zaman parametreleri bulunur. Bu parametrelere tekniğin adında yer verilir. Örneğin, voltametri potansiyel-akım, kronoamperometri; zaman-akım, kronokulometri; zaman-yük parametrelerinden teknik hakkında kabaca bilgi edinilebilir. Elektroanalitik tekniklerin çok çeşitli sınıflandırılmaları vardır. En yaygın olarak kabul edilen sınıflandırma Şekil 1.2’de şematik olarak verilmiştir ( Mülazımoğlu, 2008; Skoog ve ark., 1996).



Şekil 1.2 Elektroanalitik tekniklerin sınıflandırılması

Şekilde görüldüğü gibi elektroanalitik teknikler genelde net akımın sıfır olduğu denge durumundaki statik metotlar ve denge durumundan uzakta, net akımın gözlemlendiği dinamik metotlar olmak üzere ikiye ayrılır. Tekniklerin çok büyük bir kısmında akım gözlenir ve bunlar çoğunlukla potansiyel kontrollü veya akım kontrollüdür. Potansiyel ve akımın kontrol edildiği tekniklerde bu parametreler büyük genlikli veya küçük genlikli olarak uygulanır. Büyük genlikli teknikler diğerlerine göre daha yaygın olarak kullanılır ( Mülazımoğlu, 2008; Skoog ve ark., 1998).

Elektroanalitik teknikler kimyanın birçok alanında kullanılmaktadır. Bu kullanım alanları; kantitatif analizler, kalitatif analizler, elektrot reaksiyonlarının mekanizmalarının belirlenmesi, elektrokimyasal ve kimyasal reaksiyonların kinetiklerinin incelenmesi, adsorpsiyon olaylarının incelenmesi, standart indirgenme potansiyellerinin belirlenmesi, denge sabitlerinin bulunması, difüzyon katsayısının bulunması vs. olarak sayılabilir.

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

Elektrokimyasal teknikler;

Voltametri,

Kulometri,

Kondüktometri,

Potansiyometri, olmak üzere gruplandırılır.

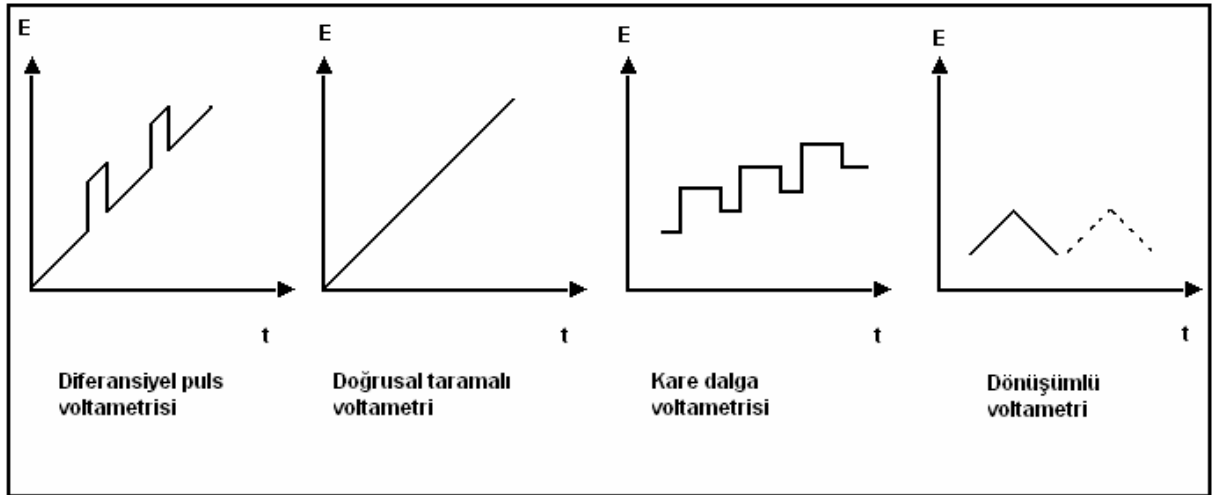
### 1.3.1. Voltametri

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). Genellikle polarizasyonu artırmak için yüzey alanı birkaç mm<sup>2</sup> olan mikroelektrotlar çalışma elektrodu olarak kullanılır. 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. Modern voltametrik yöntemler, yükseltgenme/indirgenme ve adsorpsiyon süreçleri üzerinde çalışan çeşitli alanlardaki kimyacılar tarafından halen kullanılmakta olan güçlü bir araçtır (Skoog, 1998). Voltametri, Çek kimyacı Jaroslav Heyrovsky tarafından 1920'lerin başında geliştirilen ve uygulanan polarografi tekniğine dayalı bir yöntemdir (Mülazımoğlu, 2008). Yöntemin Heyrowski tarafından uygulanmasında küçük yüzeyli çalışma elektrodu olarak bir kapiler cam borunun ucundan damlayan ufak bir civa damlası kullanılmıştır, yöntem de polarografi denmiştir. Çünkü olay tamamen polarizasyona dayanmaktadır. Voltametri sözcüğü ise Volt-amper ölçümü anlamı taşımaktadır (Biryol, 1987). Voltametri, tam konsantrasyon polarizasyonu bir elektrokimyasal hücrede, türün anot yüzeyine veya anot yüzeyinden taşınması için, uygun akımın elde edilemediği durum şartlarında bir elektrokimyasal hücrede oluşan akımın ölçülmesine dayanır. Bunun aksine, potansiyometrik ölçümler, akımın sıfıra yaklaştığı ve polarizasyonun olmadığı şartlarda yapılır (Mülazımoğlu, 2008; Bard ve Faulkner, 2001; Wang, 2000).

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

Voltametrizde, çalışma elektrodu içeren elektrokimyasal hücreye değiştirilebilen potansiyelde uyarma sinyalleri uygulanır. Bu uyarma sinyallerinin çeşidine göre farklı akım cevapları oluşur. En çok kullanılan uyarma sinyalleri; doğrusal taramalı, diferansiyel puls, kare dalga ve üçgen dalgadır. Bu çalışmada dönüşümlü voltametri (CV) , diferansiyel puls voltametrisi (DPV), kare dalga voltametrisi (SWV), sabit potansiyelli elektroliz ( Bulk elektroliz, BE ) konuları hakkında bilgi verilecektir.



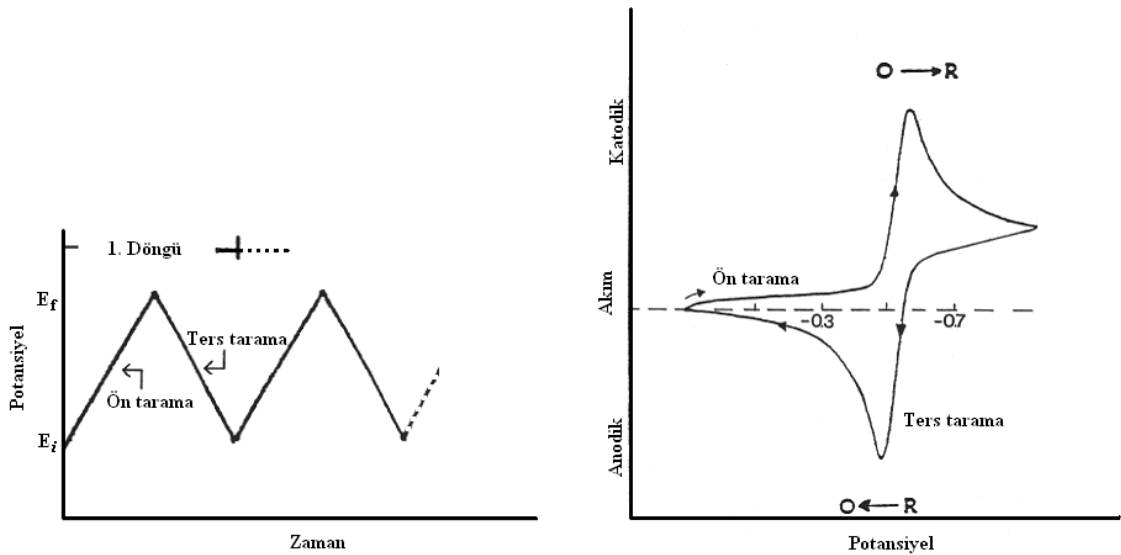
Şekil 1.3 Voltametri de kullanılan uyarma sinyalleri

### 1.3.1.1. Dönüşümlü voltametri (CV)

Dönüşümlü voltametri de temel prensip; bir çözeltideki kimyasal türlerin bir elektrot yüzeyinde yükseltgenme ve indirgenmesine dayanır (İşbir, 2007; Gosser, 1994). Dönüşümlü voltametri, susuz çözeltilerdeki elektrokimyasal çalışmalarda en kullanışlı yöntemlerden biridir. Özellikle, kararsız bir ara ürün veya ürün içeren elektrot reaksiyonlarının incelenmesinde faydalıdır. Elde edilen voltamogramlar incelenerek reaksiyon mekanizmaları tahmin edilebilir ve kararsız türlerin termodinamik ve kinetik özellikleri belirlenebilir. Ayrıca, kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonların her biri farklı reaksiyon hızlarına ve tersinirliklere sahiptir. Bunların hepsi, voltamogramlara yansır. Potansiyel aralığı, tarama hızı, sıcaklık, elektrodun cinsi, çözeltinin bileşimi gibi çeşitli parametreleri değiştirerek bir elektrot reaksiyonunun dönüşümlü voltamogramı alınır ve voltamogramlar uygun bir şekilde analiz edilirse, elektrot reaksiyonuyla ilgili bilgi edinilebilir (Izutsu, 2002).

Dönüşümlü voltametri tekniğinin, nicel amaçla kullanımı daha seyrekdir. Ancak 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 voltametri, çözeltilerde ve çözeltiler-elektrot ara yüzünde elektroaktif türlerin incelenmesi açısından en uygun elektroanalitik tekniklerden birisidir. Bu teknik prensip olarak redoks tepkimelerinin mekanizmalarını incelemek ve bileşiklerin redoks özelliklerini karakterize etmek için kullanılır. Dönüşümlü voltametri, elektrot tepkimelerinin dönüşümlü olup olmadığını ve elektrot yüzeyinde oluşabilecek adsorpsiyon tepkimelerinin türünü açıklamakta yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Bu teknik kullanılarak, bir sistemin hangi potansiyellerde ve kaç adımda indirgenip yükseltildiğini ve indirgenme veya yükseltgenme ürünlerinin kararlı olup olmadığını anlamak mümkündür. Çalışma elektroduna ileri ve geri yönde bir potansiyel taraması uygulandığında elde edilen akım-potansiyel eğrisi bir dönüşümlü voltamogramdır. Dönüşümlü voltametri potansiyel-zaman ilişkisi ve elde edilen voltamogram Şekil 1.4'deki gibidir.



**Şekil 1.4** Dönüşümlü voltametri potansiyel-zaman ve tarama sonucunda elde edilen potansiyel-akım eğrileri (voltagram)

Dönüşümlü voltametri 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 voltametri ileri yönde (negatif potansiyel yönünde) tarama yapılırken madde indirgenirse 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.

$$\Delta E_p = E_{p_a} - E_{p_k} = 0,0592/n \quad (1)$$

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 potansiyelerde ve daha yayvan olarak gözlenir. Bir başka deyişle  $\Delta E_p$  değerleri elektrot tepkimesinin hız sabitinin bir ölçüsüdür.

#### 1.3.1.1.1. 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. 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 ise kararlı hâl durumunda tarama hızı yavaş demektir. Diğer taraftan 'Nernst Difüzyon Tabakası' adı verilen elektrot yüzeyine çok yakın bir tabakada konsantrasyon gradienti doğrusaldır. Bu tabakada, tersinir bir reaksiyon için  $[\text{Ox}]/[\text{Red}]$  oranı Nernst eşitliği (Alman termodinamikçisi Walter Nernst tarafından bulunmuştur) ile potansiyele bağlıdır. Potansiyel negatifleştikçe reaktifin elektrot yüzeyindeki konsantrasyonu ( $[\text{Ox}]$ ) azalır, yani konsantrasyon gradienti artar ve buna bağlı olarak da akım artar. Bu durum aşağıdaki eşitlikten kolayca görülebilir.

$$E = E^{\circ} - (RT/nF) \ln [Red] / [Ox] \quad (3)$$

Son durumda reaktifin elektrot yüzeyindeki konsantrasyonu sıfır olur. Bu potansiyelden sonra artık konsantrasyon gradienti değişmez ve buna bağlı olarak akım sabitleşir.

Tarama hızı yüksek ise difüzyon hızı denge durumuna ulaşacak kadar yüksek değildir. Dolayısıyla konsantrasyon profili doğrusal olmaz ve E ile [Ox]/[Red] ilişkisi Nernst eşitliği ile ifade edilemez. Ox'nun indirgenebileceği potansiyele ulaşıldığı zaman 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 negatifleştikçe elektrot yüzeyindeki Ox konsantrasyonu çözeltideki değerine göre daha da azalacaktır. Bunun sonucunda da belli bir potansiyelde Ox' nun 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  $E^{\circ}$  değerinden itibaren daha pozitif potansiyelerde Red yükseltgenmeye başlayacaktır. Bu nedenle ters taramada da akım oluşacaktır. Ters tarama esnasında  $E^{\circ}$  değerine kadar Ox indirgenmeye yani Red oluşmaya devam edecektir. Ters taramada potansiyel pozitifleştikçe Nernst eşitliğine göre Red yüzey konsantrasyonu azalacak ve yeteri kadar pozitif değerlerde sıfıra gidecektir. İleri taramadaki düşünce şekli ile geri taramada da bir pik elde edileceği kolayca anlaşılabilir. Ancak deney esnasında yüzeyde oluşan Red, çözeltiliye 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.



$$I_p = 0.4463 \text{ nF (nF/RT)}^{1/2} C_o^\infty D^{1/2} v^{1/2} \quad (4)$$

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

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

Bu eşitliklerdeki terimlerin anlamları aşağıdaki şekildedir:

$I_p$  : Akım yoğunluğu, A/cm<sup>2</sup>

$D$  : Difüzyon katsayısı, cm<sup>2</sup>/s

$v$  : Tarama hızı, V/s

$C_o$ :  $O_x$ 'un ana çözelti konsantrasyonu, mol/cm<sup>3</sup>

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.

$$i_{ss} = 4 r \text{ nF } C_o D_o \quad (6)$$

burada ultramikro elektrodun yarıçapı;  $r$  ile sembolize edilmiştir.

Bir reaksiyonun tersinirlik testini yapabilmek için CV verilerinden faydalanılabilir. Eğer  $I_p - v^{1/2}$  grafiği doğrusal ise ve orijinden geçerse sistem tersinirdir. Ancak bir reaksiyonun tersinir olup olmadığını anlamak için diğer bazı özelliklerinde bulunması gerekir. Bu özelliklerin test edildiği kriterler şunlardır.

- $\Delta E_p = E_p^a - E_p^k = 59/n \text{ mV}$

- $|E_p - E_{p/2}| = 59/n \text{ mV}$

- $|I_p^a / I_p^k| = 1$

- $I_p \propto v^{1/2}$

- $E_p$ ,  $v$  den bağımsızdır.

- $E_p$ '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.

### 1.3.1.1.2. Tersinmez reaksiyonlar

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

Nernst eşitliği, tersinmez sistemlerde ise elektron aktarım hızı yeteri kadar büyük olmadığından 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 çözülürse tersinmez sistemin 25 °C'de pik akımı için aşağıdaki eşitlik bulunur.

$$I_p = (2,99 \times 10^5) n(\alpha_c n_a)^{1/2} C_o D_o v^{1/2} \quad (7)$$

Burada  $n_a$  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  $E_p^k$ , tarama hızının bir fonksiyonu olmadığı halde tersinmez durumda,  $v$  ile aşağıdaki eşitliğe göre değişir.

$$E_p^k = K - (2,3RT) / (2 \alpha_c n_a F) \log v \quad (8)$$

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.  $I_p^k \propto \nu^{1/2}$
3.  $E_p^k$  kayması  $25^\circ\text{C}$ 'de tarama hızındaki 10 birimlik artmada  $30 / \alpha_c n \alpha$  mV dur.
4. Tarama hızı 10 kat artarsa  $|E_p - E_{p/2}| = 48 / (\alpha_c n \alpha)$  mV'dur.

Bir reaksiyon aşağıdaki kriterleri sağlarsa yarı tersinirdir.

1.  $I_p$ ,  $\nu^{1/2}$  ile artar ancak doğrusal değildir.
2.  $I_p^a / I_p^k = 1$  dir. (Eğer  $\alpha_c = \alpha_a = 0,5$  ise)
3.  $\Delta E_p > 59/n$  mV ve  $\Delta E_p$ ,  $\nu$  ile artar.
4.  $E_p^k$ ,  $\nu$  nin artması ile negatif değerlere kayar.

### 1.3.1.2. 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.

#### 1.3.1.2.1. CE mekanizması

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

#### 1.3.1.2.2. 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; İşbir, 2006).

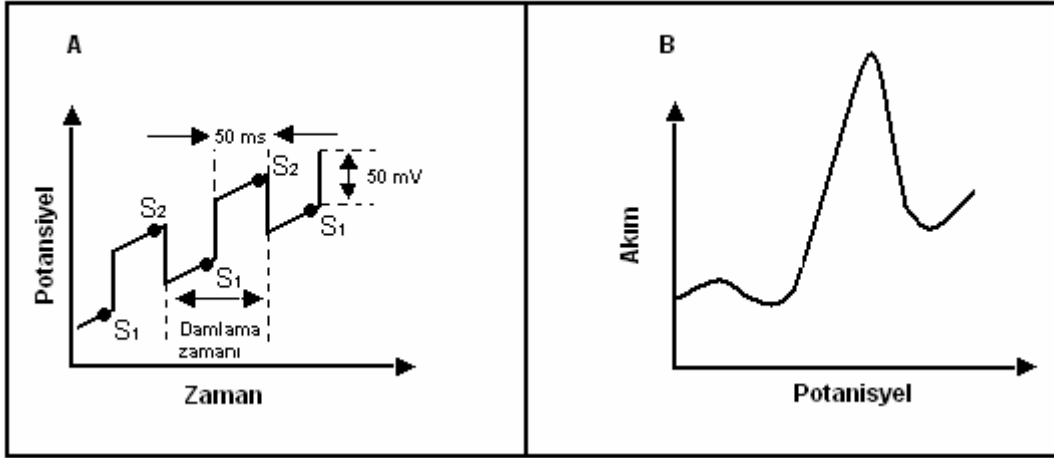
### 1.3.1.2.3. ECE mekanizması

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 (İşbir, 2007).

### 1.3.1.2. Diferansiyel puls voltametri ( DPV )

Puls voltametri teknikleri, 1950’li yılların başlarında Barker ve Jenkin tarafından, voltametrik cihazlarda tayin sınırını düşürmek amacıyla önerildi. Kısaca DPV olarak gösterilen Diferansiyel Puls Voltametri, organik ve anorganik türlerin eser miktarlarının ölçülmesinde son derece kullanışlı bir tekniktir. Diferansiyel puls voltametrisinde uyarma sinyalleri doğrusal bir tarama esnasında periyodik pulsların oluşturulmasıyla gerçekleştirilir. Bu metotta akımın değeri puls uygulamasından önce ve uygulamanın sonuna doğru ölçülür. Bu ölçümler arasındaki fark; potansiyele karşı grafiğe geçirildiği için voltamogram pik halinde gözlemlenir. Bu pik akımı konsantrasyonla doğrusal olarak değişir.

Bu yöntemde duyarlılık sınırı  $10^{-7} - 10^{-8}$  M ‘dır. Duyarlılığın yüksek olmasının iki sebebi vardır. Bunlardan birincisi Faradayik akımın artması, ikincisi ise, faradik olmayan yükleme akımının azalmasıdır. Potansiyel aniden arttırıldığında, elektrodu çevreleyen yüzey tabakasında (analit tabakasında) elektroaktif bir tür varsa, analit derişimini yeni potansiyel tarafından istenen seviye 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; İşbir, 2007; Yalçın, 2007; Skoog ve ark., 1998).

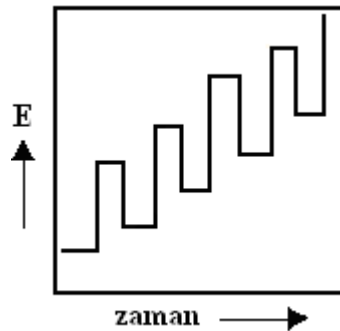


Şekil 1.5 A) Analog cihazlarda diferansiyel puls voltametri için kullanılan uyarma sinyali, B) Diferansiyel puls voltametrisine ait bir voltamogram

### 1.3.1.3. Kare dalga voltametri (SWV)

Kare Dalga Voltametri ilk defa 1930'lu yıllarda Kemula tarafından, adsorbsiyon olaylarının incelenmesi için düşünülmüştür. Barker and Jenkins ise 1952 yılında bu yönteme hem cihaz geliştirilmesi bakımından hem de teorik anlamda büyük katkı sağlamıştır.

Sabit elektrotlarda Kare Dalga Voltametri' nin teorik ve uygulama bakımından gelişimi 1985 yılında Osteryoung tarafından gerçekleştirilmiştir. Dalganın şekli simetrik kare dalgalardan oluşan merdiven görünümündedir. Bu merdivende her bir kare döngüsü boyunca, akım iki kez ölçülür. Birinci olarak akım ileri yöndeki pusun sonunda ölçülürken ( $i_1$ ), ikinci olarak akım geri yöndeki pulsun sonunda ölçülür ( $i_2$ ). Bu iki akım arasındaki fark ise ( $\Delta i = i_1 - i_2$ ) uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak grafiğe geçirildiğinde kare dalga voltogramı elde edilir (Şekil 1.6).



Şekil 1.6 Kare dalga voltametride puls tipi uyarma sinyalinin dalga şekli

Bir kare dalganın tamamlanma süresine periyod denir ve T ile gösterilir. T<sub>p</sub> ile gösterilen puls genişliğidir ve T/2' ye eşittir. Genellikle T değeri yerine 1/ T' a eşit olan frekans terimi kullanılır ve frekans f ile gösterilir. Birbirini takip eden kare dalgalar arasındaki yükseklik farkına basamaklı adım yüksekliği denir ve ES ile gösterilir. Her bir dalganın alt ve üst noktaları arasındaki farkın yarısı kare dalga genliği olarak bilinir ve ESW ile gösterilir. Kare dalga voltametrisinde deneysel parametreler belirli aralıklarda seçilir. Frekansın artmasıyla veya buna bağlı olarak periyodun azalması ile kare dalga pik akımı ve hassasiyet artar. Yapılan deneylerde 1000 Hz den daha yüksek frekanslarda çok büyük dikkat ve hassasiyet göstermek gerekir. Analitik amaçlı çalışmalar için hassasiyet ve kararlılık açısından 200 Hz en uygun frekans olarak belirlenmiştir.

Kare dalga voltametrisi, hızlı ve duyarlı bir voltametri tekniğidir. Bu yöntemde ölçüm oldukça hızlı alınabildiğinden yapılan ölçümlerin sayısı arttırıldıkça sonuçların kesinliğini arttırmak mümkündür. Bu yöntemde tayin sınırı  $10^{-7} - 10^{-8} M$  ' dir.

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 (Turan, 2008; Yalçın, 2007; Özdemir, 2006 ).

#### **1.3.1.4. Sabit potansiyelli elektroliz (Bulk elektroliz, BE)**

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



şeklinde ifade edilen basit ve tersinmez bir elektron transferi reaksiyonunda aktarılan elektron sayısı tam sayı olarak bulunabilir. Ancak elektron aktarım reaksiyonuna bir kimyasal basamak eşlik ediyorsa 'n' ile gösterilen, aktarılan elektron sayısı tam sayı olmaz.

Bu teknikte önce analiz edilecek maddenin indirgendiği veya yükseltgendiği 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 yada 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 olabilir. Çalışma süresi sonunda elektroaktif türün derişimi, başlangıç derişiminin % 1'ine ulaştığı anda elektrolizin tamamlandığı kabul edilir.

Elektrottan aktarılan elektron sayısını;

$$Q = nFC \quad (10)$$

formülünden bulabiliriz. Burada Q; sistemden geçen toplam yük miktarı, n; aktarılan elektron sayısı, F; Faraday Sabiti, C; maddenin konsantrasyonudur. Bulk elektroliz ile çalışacağımız maddenin belli bir süre içerisinde elektrolizi yapılır ve maddenin indirgenme yüzdesi belirlenebilir (Yılmaz, 2012; Turan, 2008; İşbir, 2007).

### 1.3.2. 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;

$$Q = I.t \quad (11)$$

Q nun birimi; Coulomb, I yani akımın birimi; amper ve zaman birimi ise saniyedir.

Yük ile elektroliz edilen tür arasındaki ilişki Faraday yasasıyla verilir;

$$Q = nFN \quad (12)$$

denkleminde  $F$ ; Faraday Sabiti ( $96500 \text{ C/mol e}^-$ ),  $N$ ; maddenin mol sayısıdır. Kulometride en çok yapılan işlemlerden birisi, bir katyonu bir elektrot üzerinde çöktürmektir. Çöktürülen kısım ya tartılarak yada 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 ( Skoog ve ark., 1998; Yılmaz, 2012) .

### 1.3.3. Kondüktometri

Elektrik akımının elektrolit çözeltilerde iletilmesi üzerine kurulmuş olan tekniğe ‘Kondüktometri’ denir. Bir elektrolit çözeltisinde elektrik akımının iletilmesi iyonların katyonlardan katoda, anyonlardan anoda doğru hareket etmesiyle olur. Erimiş tuzlar ve koloidal sistemlerde de elektrik akımı iletilir. Metallerde iletkenlik elektronlarla sağlanır.

Sıcaklık artışı taneciklerin kinetik enerjilerini artırır. Bu nedenle sıcaklığın artmasıyla çözeltilerde, erimiş tuzlarda, katı yarı iletkenlerde iletkenlik artar. Metallerin iletkenliği ise sıcaklığın artmasıyla azalır.

### 1.3.4. Potansiyometri

Elektrokimyasal hücrelerin potansiyellerini, sistemden akım geçirmeden ölçen tekniklere potansiyometri denir. Potansiyometrik teknikler, titrimetrik analizlerde yaygın olarak kullanılır. İmalatçıların birçok tüketim malzemesinin pH değerlerini ölçmesinde, klinik laboratuvarlarda hastalıkların seyrini takip etmek için yapılan ölçümlerde, sanayi ve şehir atık sularında, 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.

#### 1.4. Referans Elektrotlar

Elektrokimyasal analizler sırasında potansiyeli dış ortamdan etkilenmeyen ve analiz süresince sabit kalan elektrotlardır. Yani çalışılan çözeltilerde bulunan analitin veya diğer iyonların konsantrasyonundan bağımsızdır. Başka bir ifadeyle potansiyeli ortamda cereyan eden reaksiyona bağlı değildir. Bu elektrotlara ‘standart elektrotlar’ da denir. Referans elektrotlar çalışılan maddelere karşı duyarsızdır. Kolay hazırlanabilir olması, tersinir olması ve Nerst eşitliğine uyuyor olması, potansiyelinin zaman değişmesine rağmen 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 (1) iyonu çok sayıda madde ile reaksiyona girer ve sonrasında elektrotların üzerindeki temas noktaları tıkanabilir. Referans elektrotların çalışılan çözeltilerin üzerinde tutulmasıyla bu durum önlenir. Böylece çalışılan numune çözeltisinin elektroda girmesi önlenmiş olur.

Referans elektrotlar, sabit bir potansiyele sahiptir, karşılaştırma için kullanılır, Ag / AgCl, Hg/HgCl ve susuz ortamlar için Ag/Ag<sup>+</sup> elektrot kullanılır.

##### 1.4.1. Standart hidrojen elektrot (SHE)

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

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

### 1.4.2. Kalomel referans elektrot

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

Doygun kalomel referans elektrodun elektrot potansiyeli  $25^\circ C$  de standart hidrojen elektroda göre  $+ 0,244 V$ 'dur. Kalomel elektrotlar  $80^\circ C$ ' nin üstünde kullanılmazlar.

Doygun kalomel elektrottaki "doygun" kelimesi kalomel derişimi değil,  $KCl$  nin derişimini ifade eder ve bütün kalomel elektrotlar  $Hg_2Cl_2$  (kalomel) yönünden doygundur.

### 1.4.3. Gümüş-gümüş klorür referans elektrot

Gümüş-gümüş klorür referans elektrotları da oldukça yaygın kullanılırlar. Gümüş-gümüş klorür referans elektrotu yüksek sıcaklıklarda (  $275^\circ C$  'ye kadar ) kullanılabilirler. Ayrıca gümüş iyonları civa (1) iyonlarına göre daha az sayıda analitle reaksiyona girerler.

Gümüş-gümüş klorür referans elektrodu ;



reaksiyonuna dayanır. Bu elektrodun elektrot potansiyeli  $25^\circ C$ 'da  $0,199 V$ 'dur. Bir gümüş-gümüş klorür referans elektrot, gümüş bir telin, elektrolitik yoldan  $AgCl$  ile kaplanarak  $Cl^-$  iyonu içeren bir çözeltiye daldırılmasıyla elde edilir.

#### 1.4.4. Ag/Ag<sup>+</sup> elektrot

Gümüş-gümüş klorür referans elektrodu içerisindeki iyon yerine AgNO<sub>3</sub> ilave edilerek elde edilen bir referans elektrod çeşididir. Çalışmalarda susuz ortamlarda kullanılır.

#### 1.4.5. Civa-civa sülfat referans elektrot (Standart Weston Pili)

Standart Weston Pili de çok kullanılan bir elektrottur. Sıcaklıkla pilin potansiyeli çok az değişir. Bu değişme derece başına – 0,04 mV kadardır. Bunun nedeni civa-1 ve kadmiyum tuzlarının çözünürlüklerinin sıcaklıkla az çok değişmeleridir.

Standart Weston Piliinde reaksiyon şu şekilde olur;

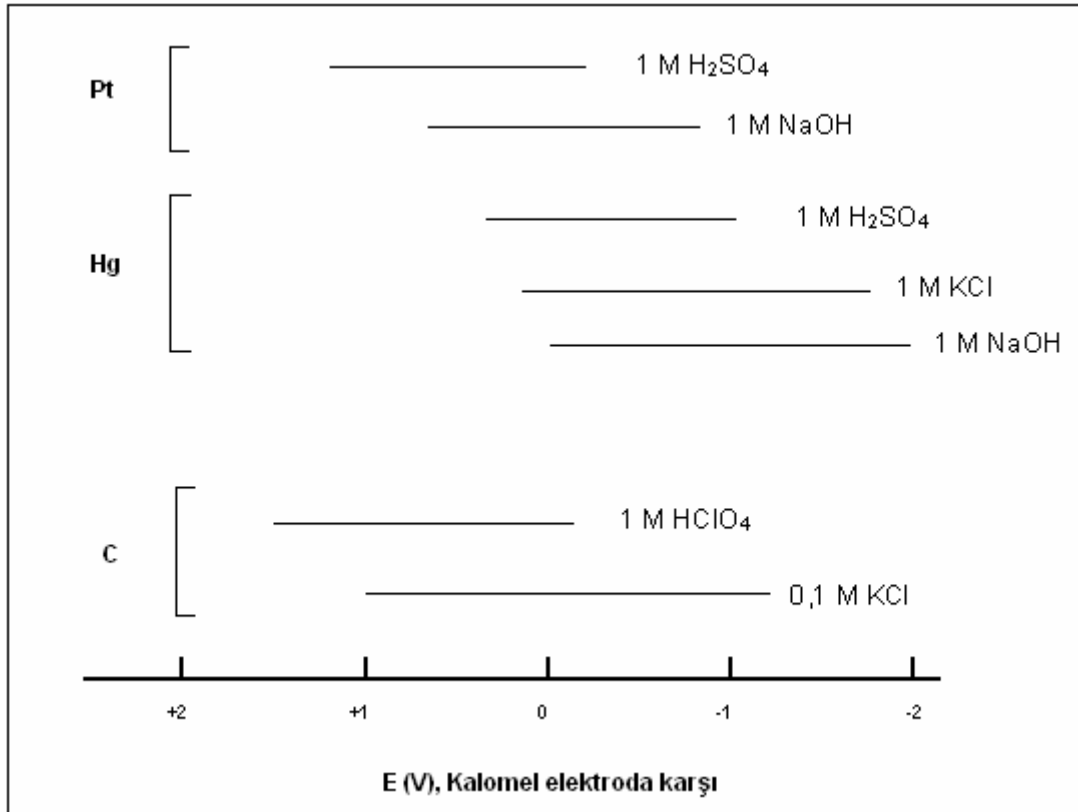


Böyle bir pil 25 °C de 1,0183 voltluk bir potansiyel verir ve adına doymuş Weston Pili denir. Şemada katı kadmiyum sülfat bulunmazsa böyle bir pile doymamış Weston Pili denir, potansiyeli 1,019 volt'tur.

#### 1.5. Çalışma Elektrotları

Zamanla potansiyeli doğrusal olarak değişen, yüzeyinde analitin yükseltgendiği veya indirgendiği mikroelektrotlardır. Yüzey alanı birkaç milimetrekareden daha küçük çalışma elektrotlarına mikroelektrot denir. 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. Çalışma elektrotları biyosensör tasarımına uygun bir şekilde geliştirilebilir (Yalçın, 2007).

- Altın, gümüş, platin, camsı karbon, karbon pasta en sık kullanılan çalışma elektrotlarındandır.



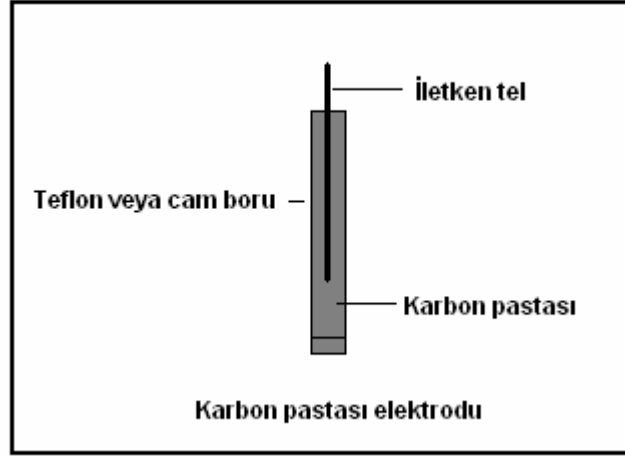
Şekil 1.7 Çeşitli çalışma elektrotlarına ait çalışma potansiyeli aralıkları

### 1.5.1. Platin, altın ve diğer soy metal (Pd, Rh, Ir) elektrotlar

En çok kullanılan soy metal elektrotlar Pt ve Au'dur. Bu metaller çok yüksek saflıkta hazırlanabilmeleri, kolay işlenebilmeleri, istenilen geometrik şekillerde imal edilebilir olmaları ve açık atmosferde uzun süre oksitlenmemeleri gibi özelliklerinden dolayı çok kullanılmaktadırlar. Au daha çok katodik çalışmalarda kullanılır. Bunun sebebi Au'nun hidrojeni fazla absorbe etmemesidir. Pt, hidrojeni kolaylıkla absorbe eder, dolayısıyla absorplanmış hidrojen miktarından yola çıkılarak Pt'nin gerçek yüzey alanı kolaylıkla hesaplanabilir. Hidrojen Pd metali içerisinde çözündüğü için Pd, sulu ortamlarda voltametik çalışmalara uygun değildir. Pt ve Pd'un hidrojen çıkışı aşırı gerilimi çok düşük olduğundan tersinir hidrojen elektrotların yapımında kullanılmaktadırlar. Sayılan metaller içerisinde en fazla kullanılanı Pt'dir. Bu tercihin birinci sebebi, altına göre platinin daha kolay işlenmesi gösterilebilir.

### 1.5.2. Karbon pasta elektrot

Karbon pastası elektrotu; %70 grafit, %30 bağlayıcı maddeden homojen olarak elde edilen karışımın camdan ya da teflondan yapılmış boru içerisine sıkıştırılmasıyla hazırlanır. Elektriksel iletkenlik için platin veya bakır bir tel kullanılır.



Şekil 1.8 Karbon pastası elektrotunun şematik olarak gösterimi

Karbon pastasının hazırlanmasında bağlayıcı madde olarak mineral yağ, parafin yağı, silikon yağı, bromonaftalen kullanılabilir. Elektrodun elektron transfer hızı, bağlayıcı olarak kullanılan maddenin karışımdaki oranı ile ters orantılıdır. Bağlayıcı olarak kullanılan maddenin karışımdaki oranı arttıkça, elektrodun elektron transfer hızı azalmaktadır.

Karbon pastası elektrotu; çalışmalarda sıklıkla tercih edilir. Bunun sebebi; hazırlanmasının pratik ve ucuz olması, yüzey yenilenmesinin kolay olması gibi özelliklere sahip olmasındandır.

### 1.5.3. Camsı karbon elektrot

İlk defa 1962 yılında Yamada ve Sato tarafından geliştirilmiştir. Mikrometre boyutlu grafit tozu partiküllerinin, sert ve yapıştırıcı madde ile, inert malzemeden yapılmış elektrot gövdesi içerisine sıkıştırılmasıyla elde edilir. Su veya hava geçirmez, analitik uygulamalarda kullanılır. Karbon materyal modifikasyondan önce temizlenmelidir. Çünkü karbon çok kolay okside olabilir. Bu oksidasyon, oksijen içeren atmosferde ısıtma ve ya oksijen içeren plazma veya lazer ışınına maruz kalma

sonucunda elde edilir. Karbon pastası elektrotlarına göre daha düzgün ve pürüzsüz elektrot yüzeyleri elde edilir. Fiziksel dayanıklılığı daha fazladır (Yılmaz, 2012; İşbir, 2007; Yalçın, 2007).

### 1.6. Modifiye Elektrotlar

Katı elektrotların elektrokimyadaki kullanımı son yıllarda gittikçe önem kazanmaktadır. Modifiye edilmiş elektrotlar elektroanaliz, elektrokataliz, elektrosentez ve enerji dönüşümü amacıyla çok çeşitli uygulama alanlarında kullanılmaktadır. Katı elektrotların yüzeyi modifiye edilebilirler. 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, elektrodun iç kısmında bir değişiklik olmaz, sadece yüzeyinde değişiklik yapılır. Modifiye elektrot hazırlamak için, metalik (katı) bir elektrodu, elektroaktif ince bir filmle kaplamalıyız.

Katı elektrotların yüzeyleri modifiye edilebildikleri için, bu elektrotlar civa elektrotlara göre daha üstündür.

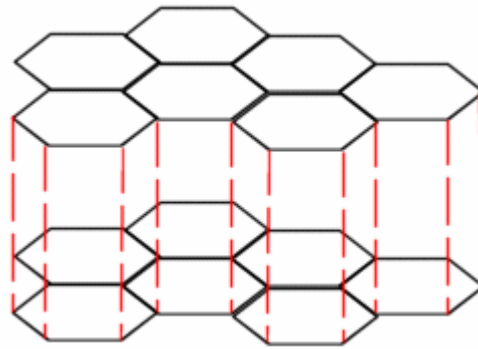
Elektriksel olarak iletken özelliğe sahip malzemeler, elektrokimyasal metotlarla modifiye edilebilir. Karbon, bir metal, bir yarı iletken veya bir iletken polimer, substrat malzeme olarak kullanılabilir. İyi bir substratın aşağıda belirtilen özelliklere sahip olması gerekir.

- 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 olarakta sonikasyon işlemi ile elektrodun 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 1.9' da gösterilmektedir (Mülazımoğlu, 2008; İşbir, 2007; Özdemir, 2006).



Şekil 1.9 Grafitin tabaka yapısı

## 1.7. Modifikasyon Metotları

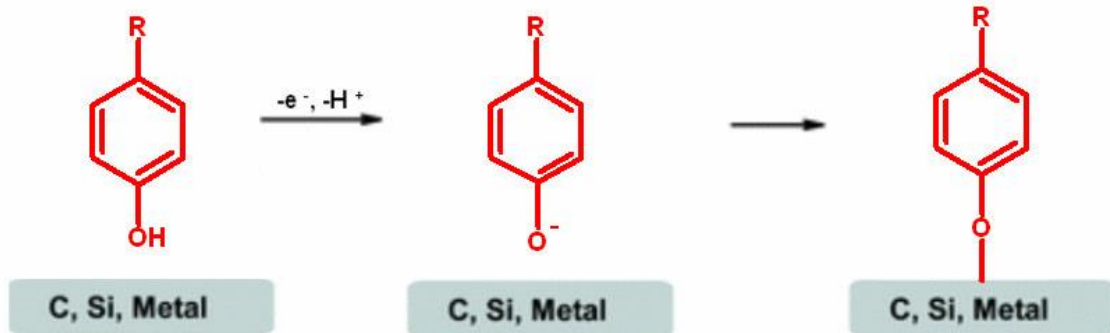
Bir modifikasyon işleminde çalışma amacımıza göre modifiye edicinin yani yüzeye bağlanan moleküllerin seçilmesi gerekir. Elektrotların modifikasyonunda çeşitli metotlar kullanılmaktadır. Bunlar metodlar şunlardır;

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

### 1.7.1. Alkol oksidasyonu modifikasyonu

Alkol oksidasyonu modifikasyonu, hidroksil grubu bağlı bir molekülün sulu ortamda camsı karbon veya platin, altın gibi metal bir çalışma elektroduna dönüşümlü voltametri yöntemi uygulanarak tutturulması ile gerçekleşmekte ve Şekil 1.10'da görüldüğü gibi bir yüzey elde edilmektedir. Alkol oksidasyonu ile modifikasyonda sulu ortamda çalışılır. Modifiye edilen elektrodun temizliği için zımpara kâğıdı ve alümina

tozu kullanılır. Daha sonra su ve asetonitril ile sonikasyona tâbi tutulan elektrot, yüzeyi en son N<sub>2</sub> gazı akımında temizlendikten sonra tekrar modifikasyona hazır hale getirilir.

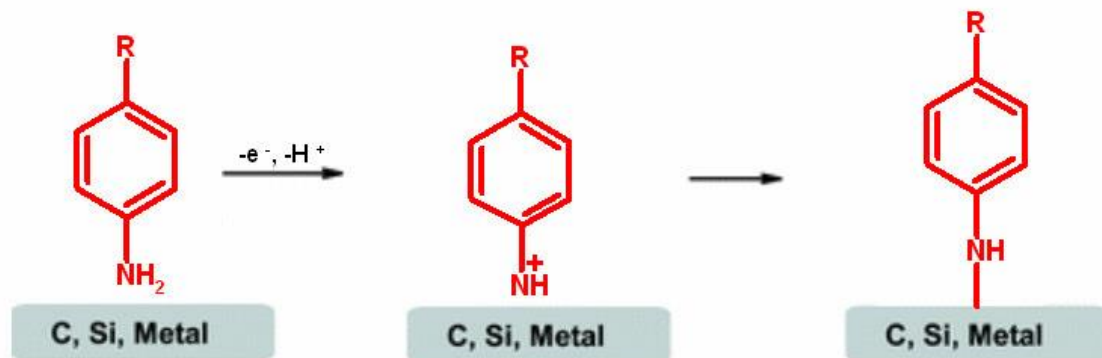


Şekil 1.10 Alkol oksidasyonu yöntemi ile elde edilen yüzey

### 1.7.2. Amin oksidasyonu modifikasyonu

Amin oksidasyonu modifikasyonu, amin grubu bağlı bir molekülün sulu ortamda camsı karbon veya platin, altın gibi bir metal çalışma elektroduna dönüşümlü voltametri yöntemi uygulanarak tutturulması ile gerçekleşmektedir ve oluşan yüzey Şekil 1.11’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 elektrodun kullanım ömrü çok uzun değildir bu nedenle kaplandıktan hemen sonra kullanılması gerekmektedir, Bu modifiye elektrodun temizliği, diazonyum tuzu modifikasyonu ile kaplanan elektrodun temizliği gibidir.

Amin oksidasyonu modifikasyonu sulu ortamda gerçekleşir.

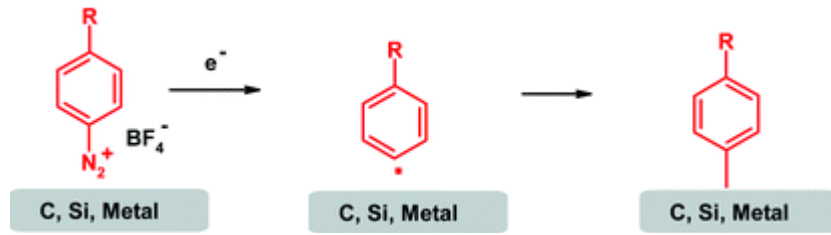


Şekil 1.11 Amin oksidasyonu yöntemi ile elde edilen yüzey



### 1.7.3. Diazonyum tuzu indirgenmesi modifikasyonu

Diazonyum tuzu (DAS) indirgenmesi modifikasyonunda, süstitüent olarak amin grubu bağlı bir molekülün diazonyum tuzu hazırlanır. Diazonyum tuzu sentezinde sıcaklığın  $0^{\circ}\text{C}$ 'i geçmesi gerekir. Bunun için, ekzotermik olan çıkış maddesi, tetrafloroborik asitte ( $\text{HBF}_4$ ) çözünürse, diazonyum tuzunun tetrafloroborat anyonlu tuzu meydana gelir. Sentezlenen diazonyum tuzu, susuz ortamda dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak, çalışma elektroduna modifiye edilir ve Şekil 1.12' 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 1.12 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  $\text{N}_2$  gazı akımında temizlendikten sonra tekrar modifikasyona hazır hale getirilir.

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

### 1.8. Modifiye Yüzeylerin Karakterizasyonu

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

- Elektrokimyasal yöntemler,
- Spektroskopik yöntemler,
- Mikroskopik yöntemler.

### 1.8.1. Elektrokimyasal yöntemler

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

Modifiye yüzeylerin elektrokimyasal yöntemlerle karakterizasyonunda kullanılan yöntemler; dönüşümlü voltametri (CV), elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), kronoamperometri (CA) ve kronokulometri (CC) yöntemleri ve yeni bir teknik olan elektrokimyasal kuartz kristal mikrobalans (EQCM) yöntemidir.

#### 1.8.1.1. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) tekniği

Elektrokimyasal impedans ölçümleri, frekans değişimlerine bağlı olarak yapıldığı için elektrokimyasal impedans spektroskopisi adını almıştır. Bu teknik, elektrokimyasal sistemlerin incelenmesinde çok kullanılan güçlü bir tekniktir. Modifiye yüzeylerin karakterize edilmesinin yanı sıra korozyon, piller, yarı iletken elektrotlar, film yüzeylerinin karakterizasyonu, sensörler ve biyolojik sistemlerin incelenmesinde de kullanılmaktadır. Bu tekniğin en önemli avantajı, elektrokimyasal sistemlerin denge halinde incelenmesidir. Voltametrik tekniklerin çoğunda sistemin denge durumu bozular. 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 bozmaz. Sistemin denge durumu bozulmadığı için, EIS, modifiye yüzeylere zarar vermeyen hassas bir tekniktir (Üstündağ, 2008; Çiftçi, 2009).

#### 1.8.1.2. Kronoamperometri (CA) tekniği

Çalışma elektrodunun potansiyelinin faradayik bir reaksiyon olmasına yetmeyecek bir potansiyelden ( $E_1$ ), elektron aktarım hızının çok yüksek olduğu bir potansiyele ( $E_2$ ) ani olarak değiştirilmesi ile durgun ortamda akım-zaman ilişkisinin incelenmesine dayanan tekniğe “kronoamperometri” (CA) tekniği adı verilir. Bu teknikte akım - zaman ilişkisi izlenmektedir ve kütle transferi sadece difüzyon etkisiyle gerçekleşir. 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).

### **1.8.1.3. 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).

### **1.8.1.4. Elektrokimyasal kuartz kristal mikrobals (EQCM) tekniği**

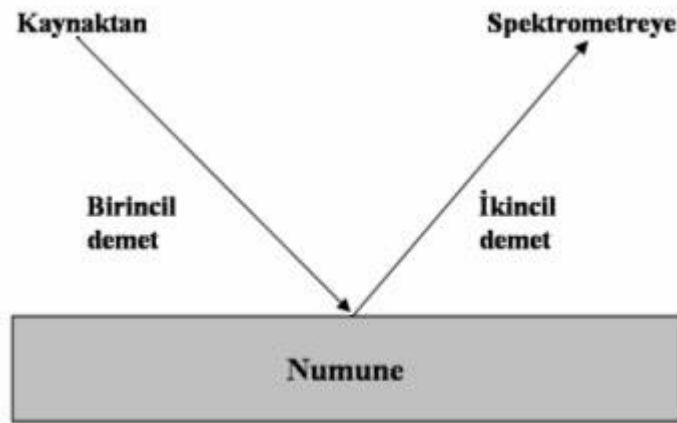
Bu teknikte, platin, altın gibi elektrotların yüzeyindeki kütle değişimini veya yüzeyinde bulunan sıvı tabakanın viskozitesindeki ve yoğunluğundaki değişimi ölçebilir. Elektrokimyasal kuartz kristal mikrobals tekniği ile bir yüzey modifiye edilirken, elektrot üzerindeki kütle birikimi esas alınarak yüzeyin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

## **1.8.2. Spektroskopik yöntemler**

Bir sıvı veya gazla temas halinde bulunan bir katının yüzeyi genellikle kimyasal bileşim ve fiziksel özellikler bakımından katının iç kısmından oldukça farklıdır. Bu yüzey özelliklerinin karakterizasyonu heterojen kataliz, yarı iletken ince-film teknolojisi, korozyon ve adhezyon mekanizmaları, metal yüzeylerin aktivitesi ve biyolojik membranların davranış ve fonksiyonları ile ilgili olarak yapılan çalışmalarda hayati öneme sahiptir.

Son yüzyılda yüzey analizi için çok çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Klasik yöntemler hala önemini korumakta olup yüzeylerin fiziksel özellikleri hakkında çok

faydalı bilgi sağlamalarına karşılık kimyasal nitelikleri üzerinde fazla yararlı değildir. Bu 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 1.13 Yüzey spektrometrinin genel şeması

Şekil 1.13'de 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).

#### 1.8.2.1. X- ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS/ESCA)

XPS'in kullanımına ilk öncülük eden, bu konudaki çalışmalarıyla 1981'de Nobel ödülünü kazanan, İsveç'li fizikçi K. Siegbahn'dır. Bu teknik numunenin atomik bileşimi hakkında bilgi vermekle kalmaz aynı zamanda incelenen elementin ait olduğu bileşiklerin yapısı ve elementlerin yükseltgenme basamağı hakkında da bilgi verir. Bu teknikle elementel veya moleküler bir madde üzerine hızlandırılmış bir X- ışını

çarpıtığında çekirdeğe yakın olan tabakadan elektron fırlar. XPS tekniği; bu fırlayan fotoelektronun kinetik enerjisinin bir elektron spektrometresiyle ölçülmesi temeline dayanan bir tekniktir.

XPS tekniğinin kullanım alanları; insan derisi bileşiminin tayini, metal ve alaşımlarda yüzey oksit tabakalarının belirlenmesi, yüzey ve modifiye yüzey karakterizasyonu, yarı iletken yüzeyler üzerindeki bileşenlerin tayini sayılabilir. Bu teknik, maddenin, özellikle katı yüzeylerin, element bileşimi hakkında kalitatif ve kantitatif bilgiler verir. Yani numunenin elementçe bileşimlerinin tayinini mümkün kılar (Çiftçi, 2009; İşbir, 2007).

### **1.8.2.2. FTIR-ATR spektroskopisi**

Bu teknik, moleküllerdeki fonksiyonel grupların, IR ışınlarını (0,78 – 1000  $\mu\text{m}$  dalga boylu veya 12800 – 10  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayılı) absorpsiyonuyla titreşim ve dönme enerji seviyelerine uyarılmalarının ölçümüne dayanan spektroskopi yöntemidir. Bu hareketlerle dipol momentinde net bir değişme meydana gelen grupların infrared spektrumları alınabilmektedir. Ancak, IR'ye karşı duyarlı her molekülün spektrumu alınamayabilir. Yüzeyde elde ettiği ince filmin hatta çok tabakalı yüzeylerin IR spektrumlarını alamaması yüzey kimyası çalışan birçok araştırmacının en büyük sorunudur. Yüzeye yansıtılan IR ışınlarının, çok ince tabakadaki fonksiyonel gruplarla etkileştiği halde, bu titreşim enerjilerinin tespit edilmesinin zorluğu, IR spektrumlarının alınamamasının en büyük nedenidir. IR spektroskopisi ile moleküldeki fonksiyonel gruplar karakterize edilebilmektedir. Polimer kaplı yüzeylerin birçoğunun yüzey IR'si açılı ayarlamalı FTIR sistemleriyle karakterize edilebilmektedir. Ancak daha ince filmlerin IR'sini almak bu şekilde de mümkün olmamaktadır ve bu tür yüzeylerin IR'sini alabilmek için yeni sistemler geliştirilmiştir. Yansıtımlı absorpsiyon infrared spektroskopisi (RAIRS) (Trenary 2000) ve Yansıtması azaltılmış (Attenuated Total Reflection) FT-IR-ATR sistemi ile oldukça ince filmlerin IR'sini almak mümkündür. ATR sistemlerinde yüzeye gönderilen IR ışınları yüzey ile birçok defa temas ettirilerek, daha şiddetli spektrumların alınmasını sağlamaktadır.

### 1.8.2.3. Raman spektroskopisi

McCreery ve çalışma arkadaşları Raman spektroskopisini araştırmalarının birçoğunda etkin olarak kullanmışlardır. Yaptıkları çalışmalarla da bu tekniğin geliştirilmesine büyük katkıda bulunmuşlardır. Raman spektroskopisi tekniğinde, kullanılan dedektör sayesinde yüzeye yansıtılan bir lazer demetinden saçılan ışınlar tespit edilir. Böylece yüzeydeki fonksiyonel gruplara ait spektrumlar ortaya çıkar. Bu teknik, metal yüzeylerin karakterizasyonunda da kullanılmıştır (Üstündağ, 2008; Ramsey and McCreery 2004).

Raman spektroskopisiyle önce film kaplı yüzeyin Raman spektrumu alınır. Daha sonra kullanılan substratın spektrumu alınır. Bu iki yüzeyin spektrumlarının matematiksel farkı bize yüzeydeki filmin spektrumunu verir. Filmin spektrumu direk yorumlanabilir ya da filmi oluşturan veya benzer özellikler gösteren katı bir kimyasal maddenin spektrumu ile kıyaslama yapılarak sonuçlar değerlendirilebilir (Üstündağ, 2008).

### 1.8.3. Mikroskobik 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. Bu çalışmada SEM, AFM, Elipsometri yöntemleri açıklanmıştır.

#### 1.8.3.1. Taramalı elektron mikroskopi ( SEM)

1935 Max Knoll, SEM'i üretmiş ve 1965 ticari SEM üretilmiştir. 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 mikroskobik kristalleri, metal, plastik, seramik vs. yapısını incelemede, 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, mikroelektronikte yonga (chip) üretimi sanayide hata analizleri gibi pek çok alanda da SEM'den yararlanılır.

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

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

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

Numune yüzeyi iletken olmalıdır çünkü; 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.

SEM' de kullanılan cihazın bölümleri ve bu bölümleri özellikleri 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'in 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 hissinin olmasıdır.

**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.



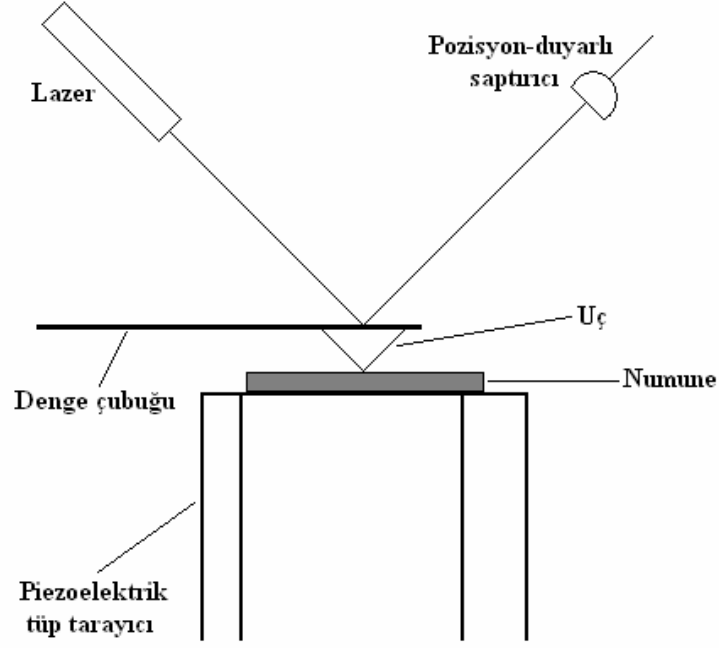
X-ışını emisyonu; numune atomları ile elektron demeti arasında elastik olmayan girişimler sonucu oluşur. Bir katının elektronlarla bombardımanı sonucu oluşan üründür.

### **1.8.3.2. 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 prob mikroskopi 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. 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 1.14 AFM tekniği ile yüzey analizi için en yaygın kullanılan diyagram

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

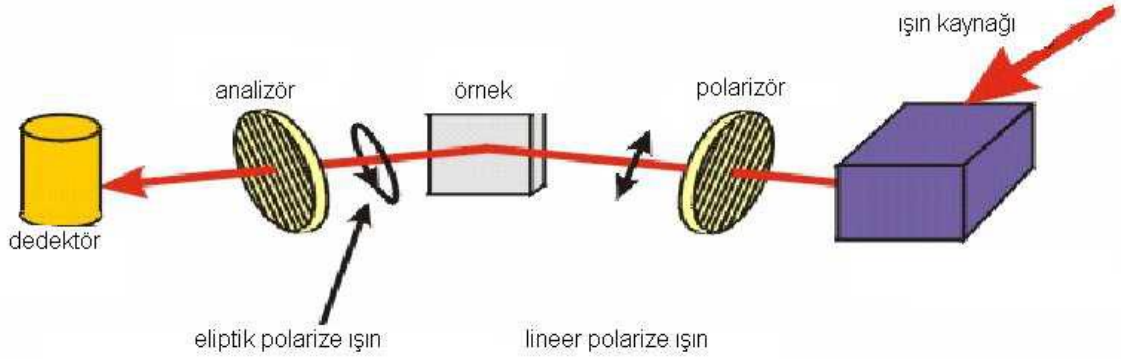
### 1.8.3.3. Elipsometri

Elipsometri, geçen yüzyılın ortalarında bulunan, tüm katı maddelerin (metaller, yarıiletkenler, yalıtkanlar olmak üzere) özelliklerini belirlemek için kullanılan, çok hassas optik ölçümlere dayanan, yüzeyi tahrip etmeyen deneysel bir metottur. Elipsometri genel olarak polarizlenmiş bir dalga vektörünün polarizasyon durumunun ölçülmesi ile tanımlanan bir yöntemdir. Yüzeğe polarize bir ışık gönderilir ve ışık demetinin yüzeyden yansması sağlanır. Yüzeyden yansıyan ışının polarizasyonundaki değişim ölçülerek yüzey hakkında bilgi edinilir. Yüzey ince bir filmle kaplanırsa, film ve substrattan yansıyan ışığın polarizasyonu değişir. Bu özelliği ile elipsometri tekniği, filmin kalınlığı, kırılma indisi, sönüm katsayısı, yüzeyin yapısı gibi özellikleri analiz edebilmektedir. Elipsometri tekniğinin avantajları:

- Yüksek doğruluk ve tekrarlanabilirlik,

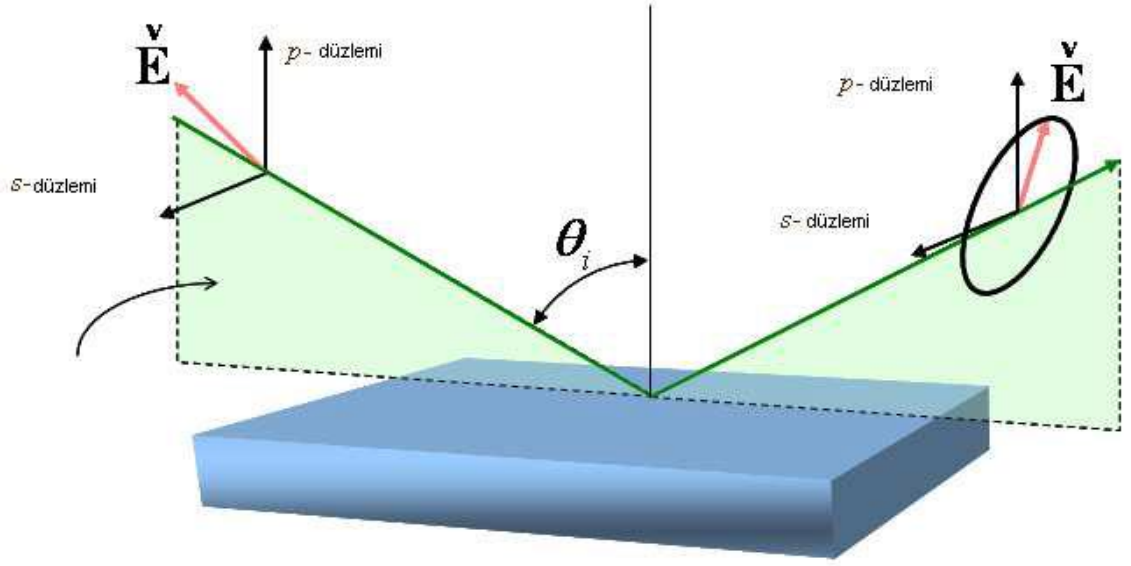
- Referans örneğe ihtiyaç duyulmaması,
- Saçılma ve ışın kaynağındaki düzensizliklerden etkilenmemesi,
- Her dalga boyunda iki değer ölçüldüğü için örnek hakkında daha çok bilgi vermesi,
- Yüzeyde hasar oluşturmaması.

Elipsometrenin temel bileşenleri, ışık kaynağı, polarizasyonu belirleyen bazı optik bileşenler ve dedektörden oluşur.



Şekil 1.15 Elipsometre cihazının temel bileşenlerinin şematik gösterimi

Elipsometride üç tip ışın demeti vardır. Gelen ışınla düzlem normali arasında belli bir açı ile lineer polarize ışın gönderilir (di). Gönderilen ışının bir kısmı yansır diğer kısmı örneğin içinden geçer. Lineer polarize olarak gönderilen ışın örnek ile etkileştikten sonra eliptik polarize olarak yansır. Gelen ışının eliptik polarlaşmaya uğramasının nedeni p-polarize ve s-polarize ışının farklı şekilde yansıtılmasıdır (Hauge,1980). Şekil 1.16 elipsometri ışının bileşenleri ve düzlemlerin şematik gösterimi;



Şekil 1.16 Elipsometri ışının bileşenleri ve düzlemlerin şematik gösterimi

Yansıyan ve geçen ışın ölçümleri ışın şiddeti oranı olan belli dalga boyundaki R değerini verir.

$$R = I_y / I_g \quad (17)$$

Elipsometri tekniği yansıyan ışının polarizasyon durumundaki değişikliği ölçer. Polarizasyonu tanımlamak için yönelme ( $\Psi$ , psi) ve eliptik derece ( $\Delta$ , delta) olmak üzere iki sayısal değer ölçülür. Elipsometri ölçümleri, iki değer ( $\Delta$  ve  $\Psi$ ) yüksek doğrulukta ve tekrarlanabilirlikteki oranlarıdır.

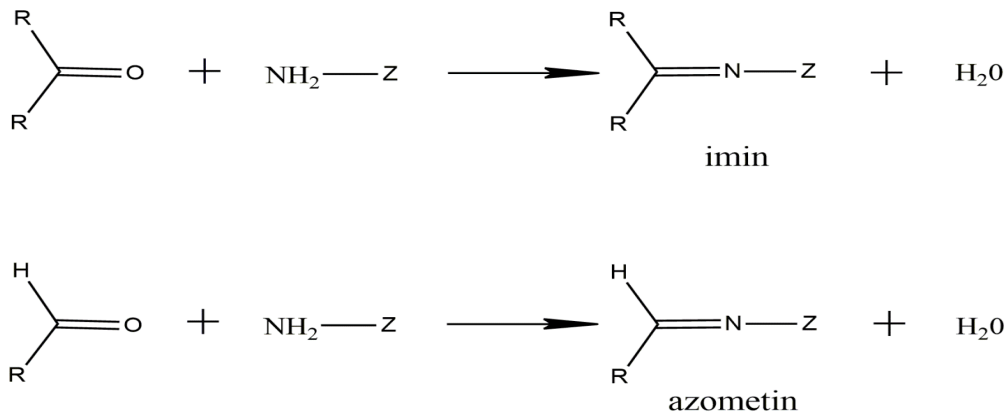
### 1.9. Schiff Bazları (İminler)

Koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılan ve C=N (karbon –azot çifte bağ) grubu içeren bileşikler, ilk defa 1864 yılında Schiff tarafından sentezlendiği için “Schiff Bazları” olarak bilinmektedir. Koordinasyon bileşikleri; bir metal atomu veya iyonu ile bir ya da daha çok ligandın (atom, iyon veya molekülün) oluşturduğu bileşikleridir (Miessler, 2007). Schiff bazlarının, koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılması, 1937 yılında Pfeiffer tarafından gerçekleştirilmiştir (Pfeiffer ve ark., 1937). Schiff bazları  $RCH=NR'$  genel formülüyle gösterilebilir. Bu formülde R ve R' aril veya alkil sübtüentleridir.

### 1.10. Schiff Bazlarının Yapısı ve Genel Özellikleri

Schiff bazları, aldehit ve ketonların bir primer aminle verdiği kondenzasyon ürünleridir. Kondenzasyon sonucu meydana gelen karbon azot çifte 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 edebilmek için birçok faktörün göz önüne alınması gerekmektedir. Bunlar; uygun pH aralığı, katalizör seçimi, reaksiyonda oluşacak su ile azeotrop oluşturacak bir çözücünün seçilmesi ve uygun reaksiyon sıcaklığı gibi faktörlerdir. Aromatik aminler ile aldehitlerden oluşan Schiff bazları, alifatik aminler ile aldehitlerden oluşan Schiff bazlarından daha kararlıdır. İmin ve azometinin oluşum reaksiyonu şöyledir;



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

Şekil 1.17 Azometin ve imin reaksiyonu

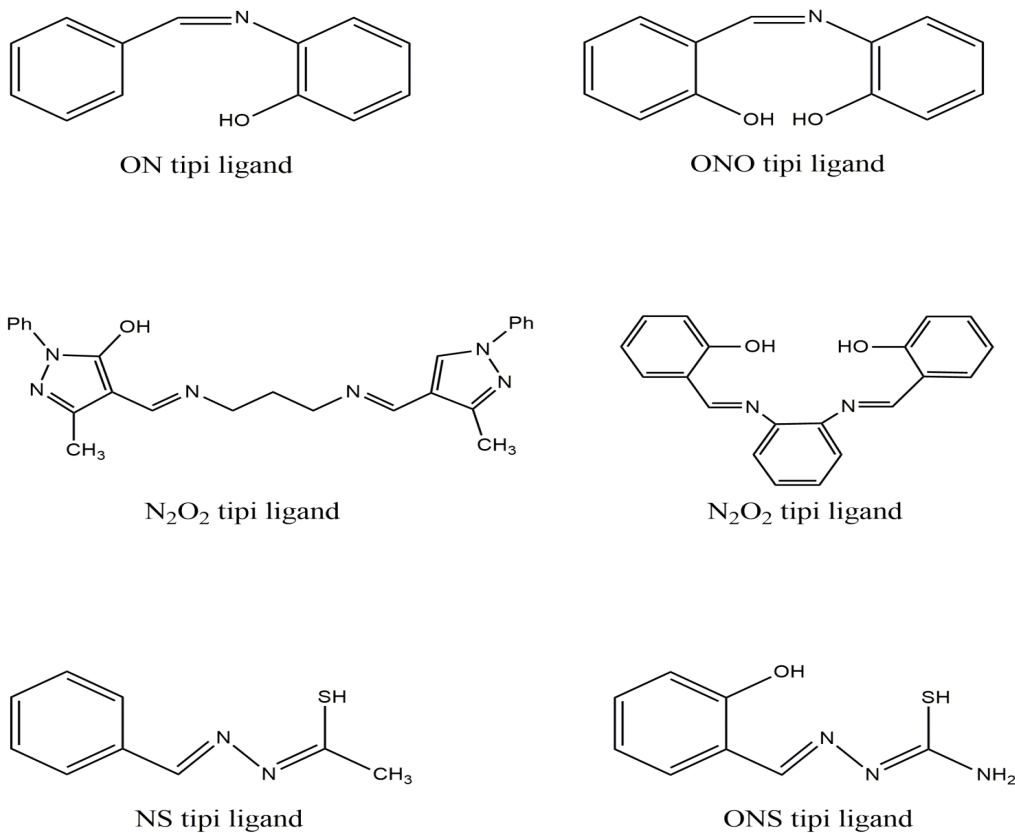
Amonyak ile elde edilen iminler dayanıklı değildir ve bu iminler bekletildiğinde polimerleşirler. Ancak amonyak yerine birincil aminler kullanıldığında daha dayanıklı olan süstitüe iminler meydana gelir. Aromatik aldehitler (benzaldehit gibi) yada aril aminler (anilin gibi) daha dayanıklı iminleri oluştururlar, fakat diğer aldehit, keton ve birincil aminler de kullanılabilirler.

Schiff bazları genellikle suda çözünmeyen katı bileşiklerdir. R' ler ve Z ne kadar elektron çekici ve rezonansa iştirak eden gruplar ise, Schiff bazları da o kadar kararlıdır.

Schiff bazlarının çözünürlükleri ve erime noktaları da süstitüentlerden etkilenir. Örneğin; NO<sub>2</sub> ve CN gibi hidrojen bağlarının kuvvetini artıran grupları süstitüe edilmiş

Schiff bazlarında erime noktasının yükseldiği ve çözünürlüğün azaldığı,  $-Cl$ ,  $-Br$ ,  $-CH_3$  gibi hidrojen bağlarının kuvvetini azaltan grupları süstitüe edilmiş Schiff bazlarında ise, erime noktasının düştüğü ve çözünürlüğün arttığı belirlenmiştir (Gürkan, 1986; Bilgiç, 2008).

Schiff bazları, yapısında N, S ve O donör atomları vasıtasıyla kompleks oluşturabilir. N, S ve O donör atomlarının türü ve sayısının kompleks yapısı ve çeşitliliği üzerine etkisi büyüktür. Bulundurdukları donör atomlarının türüne ve sayısına bağlı olarak NO,  $N_2O_2$ , ONO, ONS ve NS tipi olarak tanımlanabilen Schiff bazları Şekil 1.18’de verilmiştir (Mülazımoğlu, 2009; Cozzi, 2004;).



Şekil 1.18 NO,  $N_2O_2$ , ONO, ONS ve NS tipi Schiff bazları

### 1.11. Schiff Bazlarının Sentezi

Schiff bazları, karbonil bileşikleri ve primer aminlerden, dehidrojenasyon (oksidasyon) yönteminden ve diğer bazı yöntemlerden sentezlenebilirler.

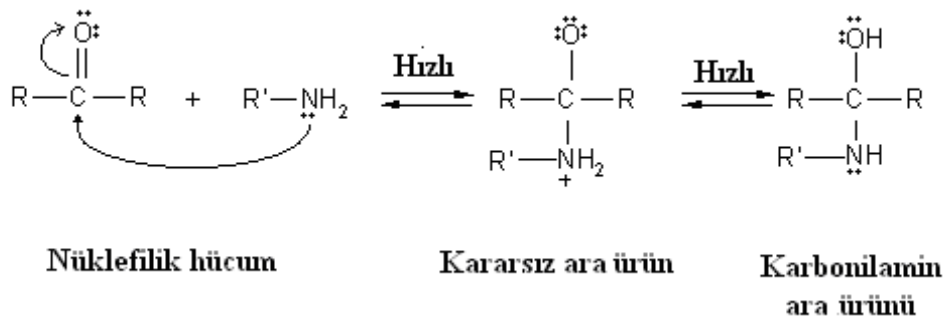
### 1.11.1. Karbonil bileşikleri ve primer aminlerden

Schiff Bazları primer amin grubu içeren bileşiklere aromatik veya alifatik aldehit bileşiklerinin katılması ve sonrasında su ayrılması sonucu elde edilebilir. Bu reaksiyon asit katalizörlüğünde gerçekleşmektedir. İmin oluşumu pH'a bağlı bir tepkimedir.

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<sub>2</sub>O 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 hücumdur(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 (Mülazımoğlu, 2009)

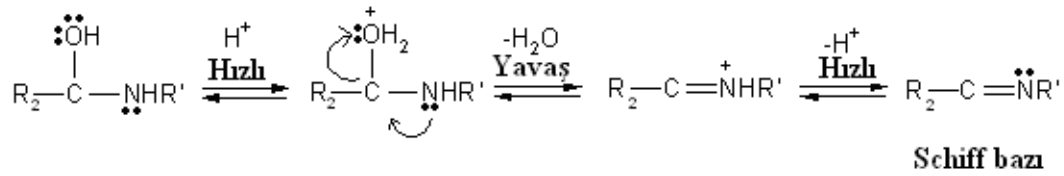


Şekil 1.19 Schiff bazı oluşumunun birinci basamağı

#### 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 (Mülazımoğlu, 2009).



Şekil 1.20 Schiff bazı oluşumunun ikinci basamağı

### 1.11.2. 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 faydalıdır.

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 sübstitüentin 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 benzaldehit ile ısıtılırsa Schiff bazı meydana gelir. Aynı reaksiyon *o*-nitroanilin'in aşırısı ile yapıldığında Schiff bazı oluşmamaktadır (Karadeniz, 2008).

### 1.12. pH'nin Schiff Bazlarına Etkisi

Schiff bazı oluşum reaksiyonlarında ortamın pH değeri çok önemlidir. Schiff bazının asit katalizliğinde oluşumunun pH'a bağımlı bir reaksiyon olduğunu Şekil 1.19 ve Şekil 1.20'yi kullanarak şu şekilde anlatabiliriz. Şekil 1.19'da 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<sub>2</sub>O 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<sup>2+</sup> zayıf bir baz ve kolay ayrılabilen bir grup olup H<sub>2</sub>O şeklinde kolayca ayrılabilir.

Ayrıca asitliğin yüksek olması 2. basamağın daha hızlı, ancak 1. basamağın daha yavaş yürümesine 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'tır (pH 3-5 arası). Uygun pH'ta reaksiyonun toplam hızı en yüksek olur. Bu pH'ta aminin bir kısmı protonlanmıştır, ama nükleofilik katılma reaksiyonunu başlatabilmek için yeterli miktarda serbest amin vardır. Bu pH'ta yeterli hızda ayrılmanın gerçekleşebilmesi içinde istenen asit vardır (Mülazımoğlu,2009; Fessenger, 2001).

### 1.13. 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; West ve Panel, 1989; Scovill ve ark., 1982).

Bunların yanı sıra Schiff bazı komplekslerinin antikanser aktivitesine sahip olmasından dolayı da tıp dünyasındaki önemi giderek artmakta ve kanserle mücadelede reaktif olarak kullanılması araştırılmaktadır. 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 , nitro ve halo türevlerinin hem antimikrobiyal hem de anti tümöral aktivite gösterdiği bilinmektedir (Esen, 2006 ).

Aromatik aminlerin Schiff bazları kemoterapi alanında, bazı kimyasal tepkimelerde oksijen taşıyıcı olarak, polimer teknolojisinde antistatik madde olarak kullanılmıştır (Özbülbül, 2006; Serin ve ark., 1988).

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

Schiff bazı- metal komplekslerinin tıptaki uygulamalarına örnek Simunek ve arkadaşlarının (2005) yaptıkları çalışma verilebilir. Simunek ve arkadaşları bu çalışmalarında, antikanser ilaçların yan etkisinden kaynaklanan kalp kası bozukluklarının tedavisinde, Vitamin B<sub>6</sub> olarak bilinen pridoksal ve izonikotinic asit hidrazidin schiff bazı reaksiyonundan elde edilen pridoksal izonikotinol hidrazon bileşiğinin kalp kası önleyici etkisi olduğunu bildirmişlerdir. Chen ve arkadaşları 2003 yılında yaptıkları çalışmada pridoksal (vitamin B6) ve aminoguanidin'in reaksiyonu sonucu 5-hidroksimetil-4-(N-(diaminometilen)- hidrazonometil)-2-metil-piridin-3-ol) sentezlemişlerdir. Bu schiff bazının antidiabetik etkisinin aminoguanidin'den daha fazla olduğunu, ayrıca yine şeker hastası (diabetik) fareler üzerinde yapılan çalışmalarda böbrek bozukluğunu önleyici antioksidan etkisinin olduğunu tespit etmişlerdir.

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).

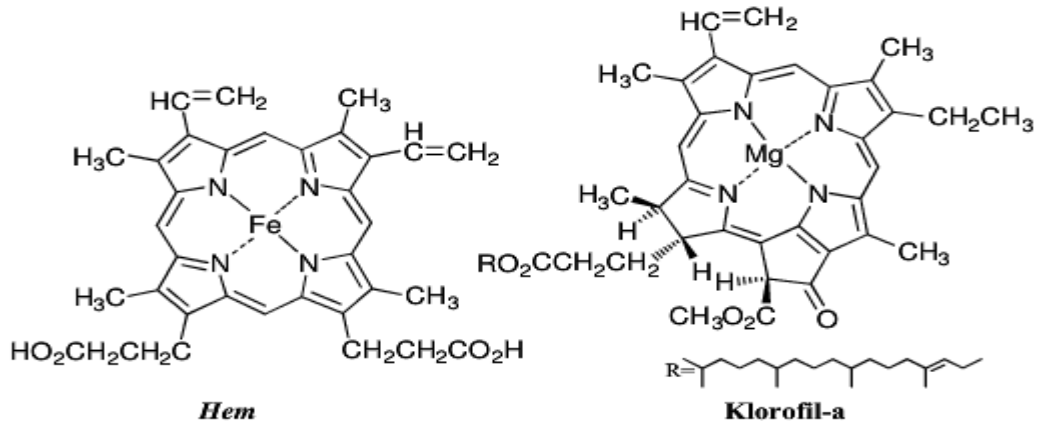
Ayrıca Schiff bazları bazı böcek öldürücü ilaçların bileşiminde karşımıza çıkmaktadır. Schiff bazlarının antifungal ve antibakteriyel aktivite gösterdikleri ile ilgili çeşitli çalışmalar yapılmıştır (Jianhua ve ark., 2003; Raman ve ark., 2002).

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

Schiff bazları biyolojik yönden oldukça önemlidir ve bunu kavramak için koenzimlere bakmak yeterlidir. Birer vitamin olan koenzimler, enzimlerin işleyişi için gereklidir. Örneğin B<sub>6</sub> 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 O<sub>2</sub> 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. B<sub>12</sub> vitamini, canlı sistemdeki koordinasyon bileşiklerine verilecek örneklerden biridir (Köse, 2011; Miessler, 2007).



Şekil 1.21 Hem ve Klorofil-a'nın yapısı

Katı camsı karbon elektrotların elektrokimyadaki kullanımı ve yüzey modifikasyonu son yıllarda gittikçe önem kazanmakta ve bu konuda farklı amaçlarla birçok çalışma yapılmaktadır (McCreery *et al.* 1991, Agnieszka *et al.* 1999, Protiva *et al.* 2003, Sarapuu *et al.* 2003). Katı camsı karbon elektrot yüzeyinde meydana gelen oksitlenme ve kirlenme nedeniyle elektrot reaksiyonu mekanizması farklı şekilde yürüyebilmektedir. Bunu önlemek için katı elektrotların yüzeyleri modifiye edilebilmektedir (Chia *et al.* 1984). Katı camsı karbon elektrodun çeşitli şekillerde modifikasyonu mümkündür. Bunlar, bir katalizörün yüzeye fiziksel adsorpsiyonu ve belirli kimyasal grubun yüzeye bağlandığı kimyasal modifikasyondur (Huai-Shang *et al.* 2004). Kimyasal modifikasyon ile daha kararlı ve dayanıklı yüzeyler elde edilebilmektedir. Karbon elektrotların modifikasyonunda en çok başvurulan metot, bir diazonyum tuzunun aprotik bir çözücü ortamında indirgenmesiyle çözeltide bir aril radikali oluşturulması ve bu radikallerin karbon elektrot yüzeyine kovalent bağlarla bağlanmasıdır (Allongue *et al.* 1997). Farklı diazonyum tuzları kullanılarak, farklı özelliklere sahip sonsuz sayıda elektrot yapılabilmektedir (Esen, 2006).

### 3. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Ferancova ve arkadaşları (2000), diferansiyel puls voltametri ile  $\beta$ -siklodekstrin ile değiştirilmiş karbon pasta elektrot kullanarak imipramin, trimipramin ve tiyoridazin gibi trisiklik antideprezantların tayinine çalışmışlardır. Çalışmalarında hazırladıkları elektrotun, farmasötik numunelerdeki imipramin ve tiyoridazin tayini için uygun olduğunu tespit etmişlerdir.

Uçan (2000), 1,4-fenilendiamin, 4,4'-diaminodifenil, 4,4'-diaminodifenilmetan ve 4,4'-diaminodifenileter ile salisilaldehit'in reaksiyonu sonucu 1,4-fenilendiamin-bis-salisilaldehit, 1,1'-bifenil-4,4'-diamino-bissalisilaldehit, 1,1'-difenilmetan-bis-salisilaldehit ve 1,1'-difeniloksi-4,4'-diamino-bissalisilaldehit Schiff bazlarını sentezlemiştir. Elementel analiz, IR ve  $^1\text{H-NMR}$  ile, sentezlediği bu Schiff bazlarının Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin yapılarını aydınlatmıştır.

Tang ve arkadaşları (2001), dipalmitolfosfadilcolin (DPPC)'nin camı karbon elektrot yüzeyine modifikasyonundan sonra modifiye elektrot yüzeyinde rutin'in elektrokimyasal davranışlarını incelemişlerdir. Çalışmalarında askorbik asidin çıplak camı karbon elektrot yüzeyinde ve DPPC-rutin modifiye yüzeylerdeki davranışlarını karşılaştırarak, modifiye yüzeyin elektrokimyasal davranışlarını incelemişlerdir.

Yıldırım ve arkadaşları (2002), salisilaldehit ile 4-metilanilin'in reaksiyonu sonucunda N-(4-metilfenil)salisilaldimin ligandını ve Cu(II) kompleksini sentezlemişlerdir. Dönüşümlü voltametri tekniğini kullanarak Bis[N-(4-metilfenil)salisilaldimin]bakır(II) kompleksinin elektrokimyasal davranışını incelemişlerdir.

Solak ve arkadaşları (2002), karbon ve civa arasında moleküler birleşme ile 10-15 Å kalınlığında organik tek tabakalı yapıları incelemişlerdir. Çalışmada öncelikle civa ortamında karbon yüzeye negatif potansiyel uygulanarak dirençte ani büyük bir düşüş sağlanmış ve sonra pozitif tarama ile yüksek direnç sağlanmıştır.

Solak ve arkadaşları (2003), bifenil ve nitrofenilin tek tabakaları ile modifiye edilmiş camı karbon elektrot yüzeylerini, asetonitrilde çözülerek hazırlanmış olan ferrosen, benzokinon gibi yapılar için voltametik elektrot olarak denemişler ve çalışmalarını sonucunda modifiye edilen elektrotların, tek tabaka ve redoks sistemiyle değişebilen faktörlere bağlı olarak daha yavaş elektron transfer hızı gösterdiklerini bulmuşlardır.

Ghodbane ve arkadaşları (2004), camı karbon elektrot yüzeyine modifiye edilmiş 4-bromfenilin kimyasal aktivitesini incelemişlerdir. Bu amaçla modifiye işleminden sonra ferrosen testi yapılmış ve yüzeyin modifiye olduğu görülmüştür. Modifiye edilen elektrotlar asetonitrilde bekletilmiş ve daha sonra XPS ile incelenmiştir.

Liu ve arkadaşları (2005), karbon ve altın elektrot yüzeylerini aril diazonyum tuzları ile modifiye ederek heterojen elektron transfer hızına elektrot materyallerinin etkisini incelemişler ve elektrot materyallerinin elektron transfer hızına önemli etkisi olduğuna karar vermişlerdir.

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 üzerinde oluşan tabakaların tek ya da çoklu tabaka olmasının reaksiyon şartlarına bağlı olduğuna karar verilmiştir.

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

Özbülül (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.

Asiri ve Badahdah (2007) bu çalışmada 2-aminopiridin ve 2-aminopirazin'i kullanarak 2-(2-hidroksibenziliden)aminopiridin, 2-(2-hidroksinaftiliden) aminopiridin, 2-(2-hidroksibenziliden)aminopirazin, ve 2-(2-hidroksinaftiliden) aminopirazin olmak üzere dört yeni Schiff bazı sentezlemiştir.  $CdCl_3$  gibi zayıf polar çözücülerden Schiff bazı çalışmaları keto formundan ziyade enol-imin yapısının  $^1H$ -NMR ve IR sonuçlarıyla desteklediğini belirtmişlerdir.

He ve arkadaşları (2007), kuersetin'in elektrokimyasal oksidasyonu ve grafit çalışma elektrodu yüzeyine modifikasyonu, modifiye elektrot yüzeyinde ürik asit ve askorbik asitin katalitik davranışlarını incelemişlerdir. Kuersetin modifiye elektrot yüzeyini hem impedans spektroskopisi tekniği ile ve hem de ürik asit ve askorbik asit kullanılarak dönüşümlü voltametri tekniği ile karakterize etmeye çalışmışlardır.

Mülazımoğlu (2008), dönüşümlü voltametri tekniği ile camsı karbon elektrot yüzeyine modifiye edilen 7 farklı flavonoid türevinin yüzey karakterizasyonunu yine dönüşümlü voltametri yanında Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi, Elipsometri, Temas Açısı ve Atomik Kuvvet Mikroskopisi kullanarak yapmıştır. Çalışmasını asetonitrilde çözülmüş 0,1 M tetrabütülamonyum tetrafloroborat'ta çözülerek 1 mM konsantrasyonda hazırlanan bütün türevler için camsı karbon elektrot yüzeyine modifikasyon, +0,3/+2,8 V potansiyel aralığında, 100 mV/s 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.

Tağa (2008), çalışmasında, katalitik elektrotların hazırlanmasında polivinilferrosen ile modifiye edilmiş Pt elektrot kullanmıştır. Metanol ve etanolün elektrokimyasal yükseltgenmesini öncelikle kaplanmamış Pt elektrotta, polivinilferrosen(PVF) ile kaplanmış Pt elektrotta, PVF ile kaplanmış ve altın biriktirilmiş Pt elektrotta, dönüşümlü voltametri, dönen elektrot voltametrisi ve kronoamperometri yöntemleri ile incelemiştir. Modifiye elektrotların alkollerin yükseltgenmesinde katalitik etki gösterdikleri belirlenmiştir. Kullanılan elektrodun yapısı, metal biriktirilmesi, polimer film kalınlığı, alkollerin derişimi ve elektrolit türü gibi çeşitli deneysel parametrelerin etkilerini araştırmıştır. 0,05 M HClO<sub>4</sub> çözeltisinde metanol ve etanolün aktivasyon enerjileri (E<sub>a</sub>) kaplanmamış Pt, PVF-Pt, PVF-Au-Pt elektrotlar için hesaplamış ve modifiye edilmiş elektrotlar için hesaplanan aktivasyon enerjilerinin kaplanmamış Pt elektroda göre daha düşük olduğu gözlemiştir. Sonuç olarak, küçük molekül kütleli alkollerin elektrokimyasal yükseltgenmesi için geliştirilen modifiye elektrotların kolay hazırlanabilirlik, uygun maliyetlilik, yüksek elektrokatalitik aktivite gösterme ve kararlı olma gibi birçok özelliklere sahip olduğunu bulmuştur.

Karadeniz (2008), çalışmasında ilk olarak bazı primer amin bileşikleri ile bazı dikarbonil bileşiklerinin reaksiyonundan öncü Schiff Bazlarının sentezlerini gerçekleştirmiştir. Elde edilen Schiff Bazlarının tümü katı olduğu için uygun çözücü ile kristallendirerek saflaştırmış ve yapılarını FT-IR yöntemi kullanarak aydınlatmıştır. Sonraki basamakta ise sentezlenen Schiff Bazlarının içerdikleri -OH grupları ile tereftaloil klorürün uygun baz eşliğindeki reaksiyonundan halkalı ester bileşiklerinin sentezini gerçekleştirmiş ve sentezlenen bu bileşikleri kolon kromatografi ile diklormetan/metanol çözücü sistemi kullanarak saflaştırmıştır.

Turan (2008), antibakteriyel, antiprotozoan ve antikanser etkiye sahip ornidazol'un elektrokimyasal davranışını, asılı cıva damla elektrotta (HMDE), Britton-Robinson tampon (pH 5) ortamında dönüşümlü voltametri (CV) ve sabit potansiyelli kulometri (BE) yöntemleri ile incelemiştir ve uygulanan voltametrik yöntemin doğruluk ve kesinliğini kontrol etmek amacı ile ilaç tabletlerinden ornidazol'un geri kazanım çalışmaları yapmıştır.

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 mikroskopik tekniklerle (X-ışını fotoelektron spektroskopisi, Raman spektroskopisi, temas açısı ölçümü tekniği, elipsometri ve atomik kuvvet mikroskopisi) karakterize etmiştir. Ayrıca amin ihtiva eden yüzeylerin pKa'sını hesaplamıştır.

Bilgiç (2008), Schiff bazlarının bor bileşikleriyle verdiği komplekslerinin sentezi ve yapılarının aydınlatılması ile ilgili çalışma yapmıştır. Çalışmasında bugüne kadar X-ışınları ile veri toplamasına uygun büyüklükte kristallendirilemeyen ve toz halinde çöktürülen bazı Schiff bazlarının borik veya fenilboronik asit yanında, bor kompleksi vermeyip, bunların katalizörlüğünde X-ışınları ile veri toplamaya uygun büyüklükte düzgün kristaller verdiği gözlemlenmiştir.

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'un dönüşümlü voltametri tekniği ile camsı karbon elektrot yüzeyine modifikasyonunu yapmış ve yüzey karakterizasyonu yaparak elektrokimyasal davranışlarını incelemiştir. Sentezlenen Schiff bazlarının antibakteriyel aktiviteleri tespit etmiştir.

Karaca (2010), çalışmasında, 2-aminobenzilaminin salisilaldehit (1) ve 4-hidroksisalisilaldehit (2) ile monokondenzasyon reaksiyonu sonucu öncü ligandlar sentezlemiştir. Daha sonra (1) ve (2) nolu ligandlara, 3-metoksisalisilaldehit ve salisilaldehit eklenerek dört dişli asimetrik Schiff Bazları sentezlemiştir. Sonuç olarak, metal iyonlarının Schiff Bazlarına fenolik oksijen ve azometin azotu üzerinden bağlandığını göstermiştir.



Kazancı (2010), diaminlerle, dialdehitlerin katılma reaksiyonlarında azometin grubuna sahip polimer moleküllerin sentezlenmesi hedeflemiştir. Sentez çalışmalarını metali ve metalsiz ortamda yapmıştır. Polimer Schiff bazı ligandlarının Cu(II), Co(II), Ni(II) ve Mn(III) komplekslerini sentezlemiştir. Yapıları analitik ve spektroskopik metotlarla karakterize etmiş ve Co(II) ve Mn(III) komplekslerinin stirenin oksidasyonundaki katalitik aktivitesini oda sıcaklığında incelemiştir.

Benvidi ve ark. (2010) Co(II) kompleksi ile modifiye edilmiş karbon pasta elektrotta hidrazinin elektrokatalitik oksidasyonunu incelemişler ve elektrokatalitik akımın hidrazinin konsantrasyonu ile doğru orantılı olarak yükseldiğini gözlemlemişlerdir.

Mülazımoğlu ve Yılmaz (2010) çalışmalarında, procaine hydrochloride ile modifiye edilmiş karbon pasta elektrodu kullanarak, sulu ortamda çürümüş yaprakta bulunan fenol miktarını araştırmışlardır. Dönüşümlü voltametri (CV) tekniğini kullanarak pH12 olan BR tampon çözeltisi içindeki, doğal olarak çürümüş yapraklardaki fenol miktarını  $8,33 \cdot 10^{-5}$  M olarak tespit etmişlerdir.

Mülazımoğlu ve ark. (2010) sulu ortamda camısı karbon elektrot üzerine, 3,3'-diaminobenzidini (DAB) modifiye ederek, Konya ilindeki Meram, Karatay ve Selçuklu bölgelerindeki musluk suyu örneklerinde fenol miktarlarını tayin etmişler ve bunun için dönüşümlü voltametri (CV) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) tekniklerini kullanmışlardır.

Amiri ve ark. (2011) çalışmaları sonucunda, kobaltmetil-salophen karışımından oluşan Schiff bazıyla modifiye edilmiş karbon pasta elektrodun sentetik serum ve ticari tabletlerdeki sumatriptanın belirlenmesi için kullanılacak bir elektrot olduğunu söylemişlerdir.

Mülazımoğlu ve Solak (2011) yaptıkları çalışmalarında, camısı karbon elektrotun yüzeyini apigen ile modifiye etmişler ve bu modifiye edilmiş olan elektrodu toprak örneklerindeki Cu(II)'nin belirlenmesinde kullanmışlardır.

Mülazımoğlu (2011) Beyşehir Gölü suyu numunesindeki Cu(II) tayinini incelemiştir. Çalışmasında dönüşümlü voltametri (CV) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) tekniklerini kullanmıştır. Çalışmasında Beyşehir Gölü içerisinde Cu(II) iyonlarının derişiminin  $1 \cdot 10^{-12}$  M kadar küçük bir değer olduğunu tespit etmiştir. Önerilen yöntemin basit, hızlı, düşük maliyetli ve Cu(II) iyonları belirlenmesinde hassas olduğunu söylemiştir.

Afkhamia ve ark. (2012) yaptıkları çalışmayla, yeni sentezlenmiş olan, 3-(4-methoxybenzylideneamino)-2-thioxothiazolodin-4-10 Schiff bazının, deniz suyu, atık su, tütün, deniz canlıları ve insan dişleri gibi örneklerdeki Hg(II) ve Pb(II) miktarının tespiti için uygun olduğunu belirtmişlerdir.

Mülazımoğlu ve ark. (2012) çalışmalarında, dönüşümlü voltametri (CV) yöntemi ile yapısal olarak farklı 10 değişik flavonoid türevinin camısı karbon elektrot yüzeyindeki davranışlarını ve antioksidan aktivitelerini incelemişlerdir. Aktiflik sıralaması şu şekilde ortaya çıkmaktadır: quercetin > galangin > chrysin > 3-hydroxyflavone > naringenin > luteolin > apigenin > flavone > kaempferol > naringin.

Mülazımoğlu ve ark. (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 camısı karbon elektrodun 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 camısı karbon elektrodu kullanarak, ayrı ayrı ve eş zamanlı olarak flavonoid türevlerinin kolaylıkla kullanılabilmesini tespit etmişlerdir.

Mülazımoğlu ve ark. (2012) önemli bir biyolojik molekül olan quercetinin, susuz ortamda, dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal impedans spektroskopisi ve taramalı elektron mikroskopu kullanılarak elektrokimyasal oksidasyonunu çalışmışlardır. Quercetinin elektrokimyasal özelliklerini araştırmak için, susuz ortamda dithiooxamide, camısı karbon elektrot yüzeyine modifiye edilmiştir. Elde ettikleri bu modifiye elektrodun antioksidan kapasite tayininde kullanılabilmesini söylemişlerdir.

Gupta ve ark. (2013) çalışmalarında askorbik asit (AA) ve kafein (CAF)'in tespit edilmesinde gösterdiği yüksek hassasiyetten dolayı kare dalga voltametrisi tekniğinin (SWV), çay yaprakları, kahve, soğuk içecek ve idrar örneklerinde güvenilir bir belirleyici olarak kullanılabilmesini 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 potantiyostat/galvanostat/ZRA (Gamry Instruments, Warminster, USA) (Şekil 3.1) cihazlarında gerçekleştirilmiştir. Gamry Series 750 cihazı ile 750 mA'lık akım okunabilmektedir. Impedans ölçümlerinde uygulanan frekans, 1 MHz'e kadar çıkarılabilmektedir. Bu cihazda Gamry Framework, Echem Analyst, PHE200 Physical Electrochemistry System ve EIS300 Electrochemical Impedance Spectroscopy System gibi yazılımlar kullanılmıştır.

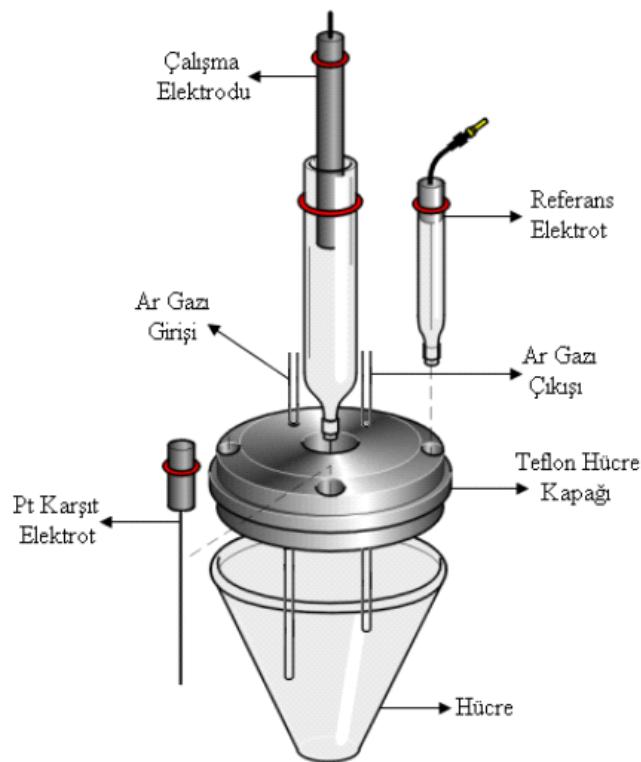


Şekil 3.1 Deyide kullanılan cihazlar

Deneylerde kullanılan çalışma elektrodu, BAS (Bioanalytical Systems Inc., West Lafayette, USA) marka  $0.071 \text{ cm}^2$  yüzey alanına sahip MF-2012 GC elektrottur. Kullanılan zımpara kâğıdı Buehler marka P4000'dir. Alümina tozu olarak  $0.3 \text{ }\mu\text{m}$  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; MPMHC 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 ferrosiyaniür, 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  $18.3 M\Omega$  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 düzeni

Şekil 3.2’de görülen üç elektrotlu hücre düzeni 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 camı 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 ( $CH_3COOH$ ), 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.

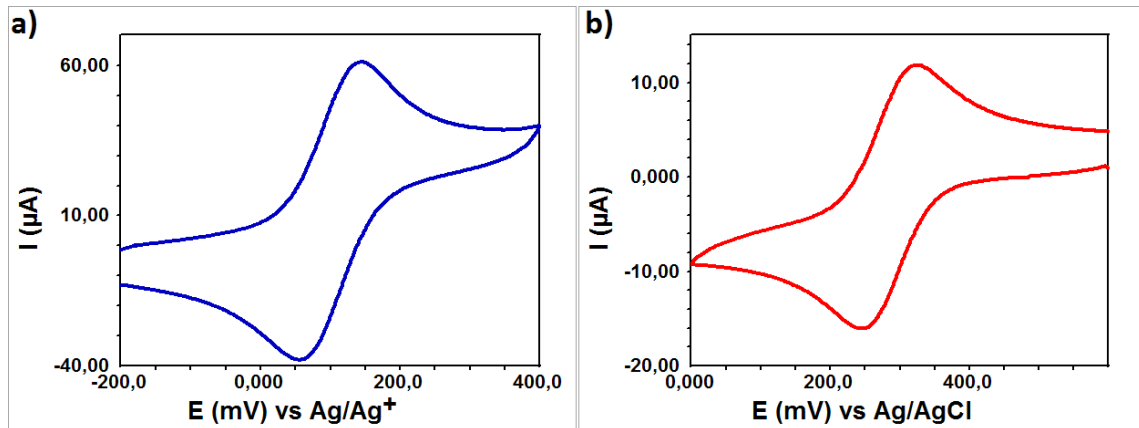
### **3.3. Çalışma Elektrotlarının Temizlenmesi ve Parlatılması**

Modifikasyon işlemine başlamadan önce çalışma elektrodunun temizlenmesi ve elektrot yüzeyinin parlatılıp, düzleştirilmesi 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 yüzeyler elde edilir. Bunun yanı sıra tek tabaka oluşumuna uygun düzgün yüzeyler 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 tesbit amacı ile susuz ortamda asetonitrilde çözülmüş 0,1 M  $\text{NBu}_4\text{BF}_4$  destek elektroliti içerisinde hazırlanan 1 mM ferrosen çözeltisi ile pozitif tarama yapılarak, sulu ortamda ise 0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ '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  $\Delta E_p$  değeri 77 mV, HCF (III) için ise 76 mV olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.3 Çıplak GC yüzeyi için testler. a) ferrosen testi, -0,2/+0,4 V pot. arl. ve 100 mV/s tarama hızında, b) HCF (III) testi, +0,6/0,0 V pot. arl. ve 100 mV/s 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  $\text{NBu}_4\text{BF}_4$  içerisinde hazırlanan çözeltiler mümkün olduğunca düşük hacimlerde (tartım yapılabilecek düzeyde olmak şartı ile) ve günlük hazırlanmışlardır. 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
$\text{NBu}_4\text{BF}_4^*$	0,1 M	1000	32,927 g	Asetonitril
KCl	0,1 M	500	3,727 g	Su
$\text{H}_2\text{SO}_4$	0,1 M	500	2,72 mL	Su
$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	1 mM	50	0,0165 g	0,1 M $\text{H}_2\text{SO}_4$
$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	1 mM	50	0,0165 g <sup>†</sup> 0,0211 g <sup>†</sup>	0,1 M KCl
Ferrosen	1 mM	50	0,0164 g	$\text{CH}_3\text{CN}/0,1 \text{ M}$ $\text{NBu}_4\text{BF}_4$
MPMHC <sup>††</sup>	1 mM	50	0,01731 g	$\text{CH}_3\text{CN}/0,1 \text{ M}$ $\text{NBu}_4\text{BF}_4$
$\text{Cd}^{2+/\dagger\dagger\dagger}$	1 mM	50	5,62 mL	pH 5,00, BR buffer

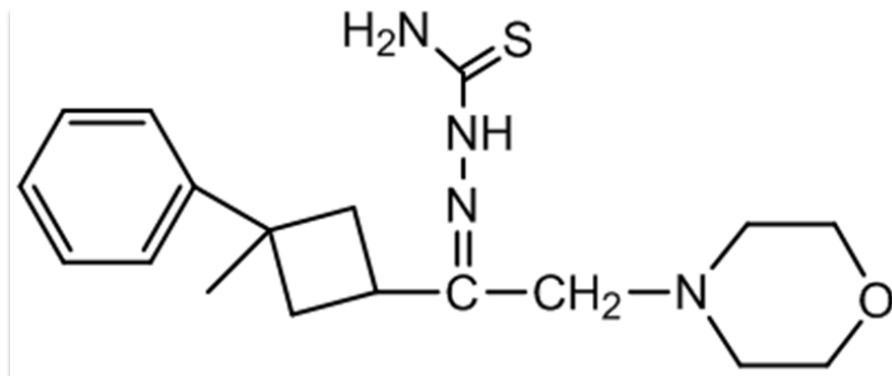
\* Tetrabutylamonyum tetrafloroborat

† 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.

†† 2-(1-(3-metil-3-fenilsiklobütil)-2-morfolinetilidin) hidrazinkarbotiyoamid (MPMHC)

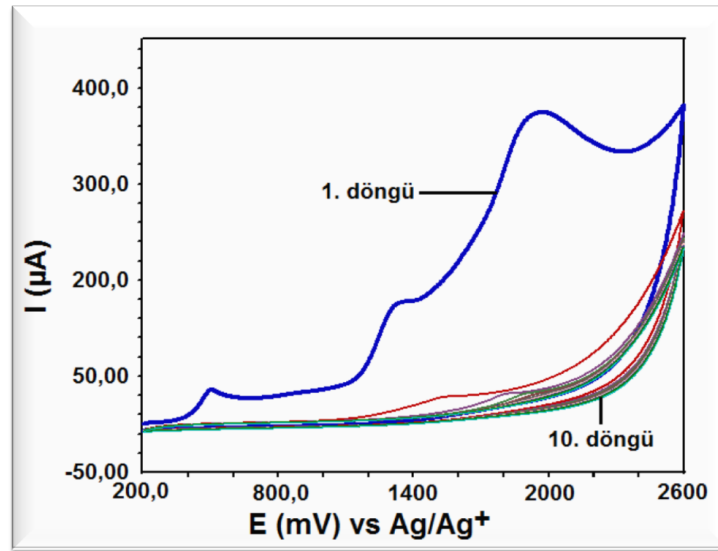
††† 1000 ppm Cd standart çözeltisinden hazırlanmıştır.

Çalışma ile ilgili tüm ön hazırlıklar tamamlandı çözeltiler hazırlandıktan sonra analizler yapılmaya başlanmıştır. Bu amaçla öncelikle aşağıda molekül şekli verilen ve MPMHC olarak kısaltılan 2-(1-(3-metil-3-fenilsiklobütil)-2-morfolinetilidin) hidrazinkarbotiyoamid molekülü GC elektrot yüzeyine dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak, amin oksidasyon metodu ile modifiye edilmiştir.



**Şekil 3.4** 2-(1-(3-metil-3-fenilsiklobütil)-2-morfolinetilidin) hidrazinkarbotiyoamid (MPMHC)

Molekül için verilen modifikasyon voltamogramı aşağıdaki şekilde görülmektedir. Voltamograma göre tam da tahmin edildiği gibi oldukça düşük bir potansiyelde amin grubu okside olmakta ve dolayısıyla molekülden 1 proton ve 1 elektron ayrılmakta, sonrasında bu uçtan molekül C-N-C bağı ile elektrot yüzeyine bağlanmaktadır. Yine voltamogramdan görüldüğü gibi, molekül elektrot yüzeyine ilk döngüden itibaren modifiye olmakta sonrasında herhangi bir polimerleşme görülmemektedir. Bu durum molekülün elektrot yüzeyinde bir monolayer tabaka oluşturduğunu göstermektedir. Anodik tarama yönünde oksidasyon ve bağlanma pikleri gözlemlenirken, katodik tarama yönünde herhangi bir pik gözlemlenmemesi molekül üzerinde indirgenebilecek uçlar bulunmadığının bir göstergesidir.



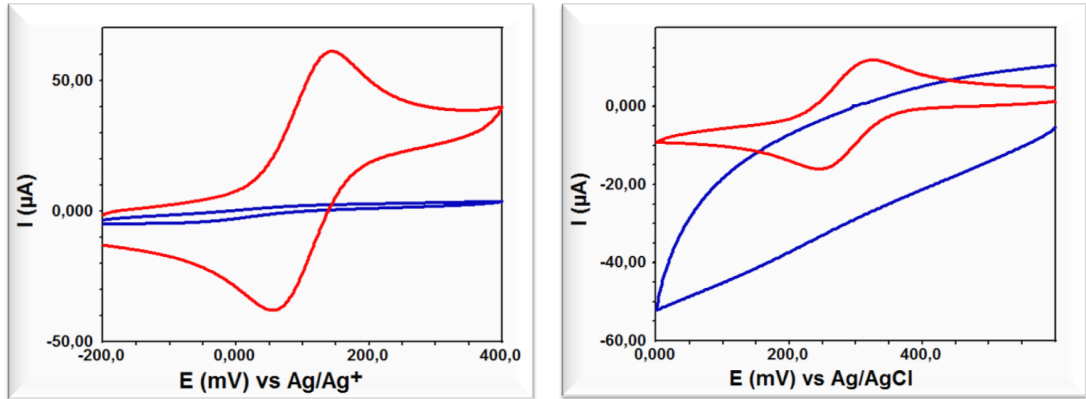
**Şekil 3.5** 1 mM MPMHC çözeltisinden ( $\text{CH}_3\text{CN}$ 'de çözülmüş 100 mM  $\text{NBu}_4\text{BF}_4$  içerisinde) GC yüzeyine 10döngülü modifikasyon,  $100 \text{ mV s}^{-1}$  tarama hızında

Burada verilen modifikasyon voltamogramında kullanılan potansiyel +200 mV ile +2600 mV aralığındadır. Modifikasyon 10 döngülü olarak yapılmış ve  $100 \text{ mV s}^{-1}$  tarama hızı kullanılmıştır. Amin oksidasyon tekniği kullanıldığından öncelikle anodik taramadan başlanarak modifikasyon yapılmıştır. CV ile yapılan modifikasyon işlemi sonrasında molekülün GC elektrot yüzeyine bağlanıp bağlanmadığının kontrol edilmesi için farklı redoks prob lar kullanılarak yüzey karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. CV kullanılarak yapılan karakterizasyon işlemlerinde susuz ortamda ferrosen redoks prob kullanılmış ve sonuçlar çıplak GC yüzeyleri ile karşılaştırmalı olarak aşağıdaki şekilde verilmiştir. Kullanılan ferrosen redoks prob çözeltisi 1 mM olacak şekilde  $\text{CH}_3\text{CN}$  içerisinde hazırlanan 100 mM  $\text{NBu}_4\text{BF}_4$  çözeltisi



içerisinde hazırlanmıştır. -200 mV ile +400 mV potansiyel aralığında 100 mV s<sup>-1</sup> tarama hızında yapılan karakterizasyon işlemi tek döngülü olarak gerçekleştirilmiştir. Çakıştırılmış olan voltamogramdan görüldüğü gibi MPMHC modifiye GC elektrot yüzeyinde  $F^{2+}/Fe^{3+}$  dönüşümü yasaklanmıştır. Bu durum MPMHC molekülünün elektrot yüzeyine bağlandığının iyi bir göstergesidir.

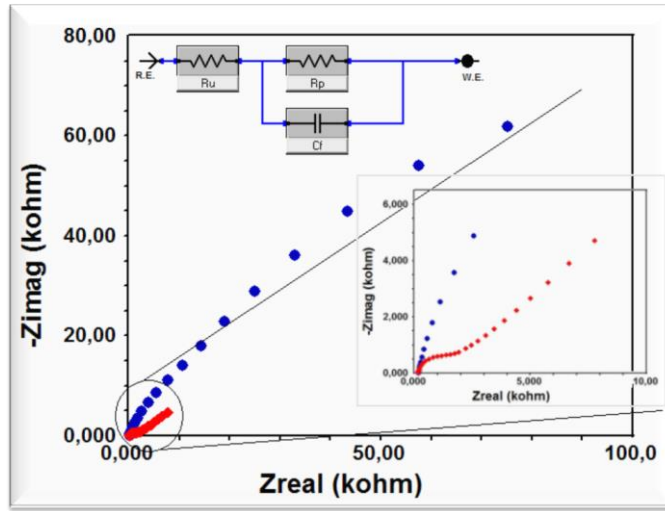
Benzer durum susuz ortamda yapılanları destekler nitelikte sulu ortamda HCF (III) redoks prob çözeltisi kullanılarak yapılan yüzey karakterizasyon işleminde de kendisini göstermektedir. Burada da pH 2,00 olan BR tampon çözeltisi içerisinde 1 mM olarak hazırlanmış olan  $Fe(CN)_6^{3-}$  çözeltisi kullanılmıştır. Sulu ortamda yapılan işlemin susuz ortamda yapılandan tek farkı  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  dönüşümünün kullanılmasıdır. Yani burada, öncelikle indirgenme sonrasında oksidasyon söz konusudur. Bu nedenle taramaya susuz ortamdakinin tersine katodik olarak başlanmıştır. Yine şekilden görüldüğü gibi, çıplak GC elektrot yüzeyine demir içeren çözeltinin indirgenmesi ve sonrasında yükseltgenmesi söz konusu iken, MPMHC modifiye GC elektrot yüzeyinde böyle bir indirgenme ve yükseltgenme söz konusu değildir. Burada da, +600 mV ile 0.00 mV potansiyel aralığı kullanılmış, tarama hızı olarak yine 100 mV s<sup>-1</sup> tercih edilmiş ve tek döngülü olarak tarama yapılmıştır.



**Şekil 3.6** Çıplak GC ve MPMHC/GC elektrot yüzeyleri için CV ile yapılan yüzey karakterizasyon voltamogramlarının çakıştırılmış görüntüleri Susuz ortamda ferrosen redoks prob sulu ortamda ise pH 2,00 olan çözeltide hazırlanmış HCF(III) redoks prob çözeltileri kullanılmıştır

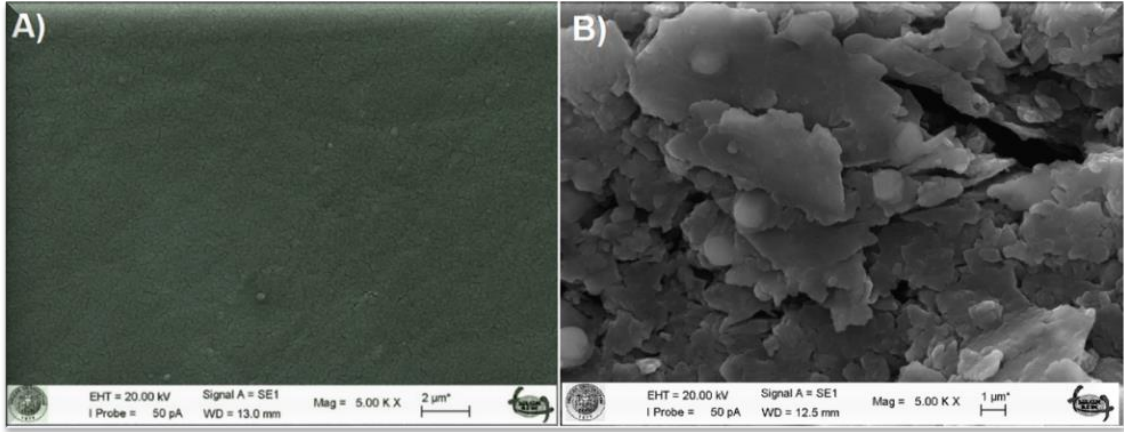
CV kullanılarak hem sulu hem de susuz ortamda yapılan elektrokimyasal yüzey karakterizasyon işlemleri sonrası, yine bir yüzey karakterizasyon tekniği olan EIS kullanılarak ta bu işlem tekrarlanmıştır. Bu amaçla, 100 mM KCl çözeltisi içerisinde 1:1 karışım olarak hazırlanan 1 mM  $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$  redoks prob çözeltisi kullanılmıştır. Yaklaşık 5-10 mV aralığında potansiyel uygulanarak 0,05 Hz ile 100000

Hz aralığında gerçekleştirilen bu çalışma sonuçları da sulu ve susuz ortamda CV ile yapılan çalışmaları destekler niteliktedir. Empedans ölçümlerinde, elde edilen Nyquist eğrisinin başlangıçtan itibaren gösterdiği yarım daire çapı ne kadar büyük ise yüzey o derece elektron aktarımına direnç gösteriyor anlamına gelmektedir. Aşağıda verilen şekilden de görüldüğü gibi çıplak GC elektrot yüzeyi yaklaşık 2 kohm kadar direnç gösterirken MPMHC modifiye GC elektrot yüzeyi çok daha büyük bir direnç göstermektedir. Aşağıda verilen şekilde ayrıca, elde edilen empedans grafikleri için simülasyon yapılmış ve karbon esaslı yüzey için eşdeğer devre çıkartılmıştır.



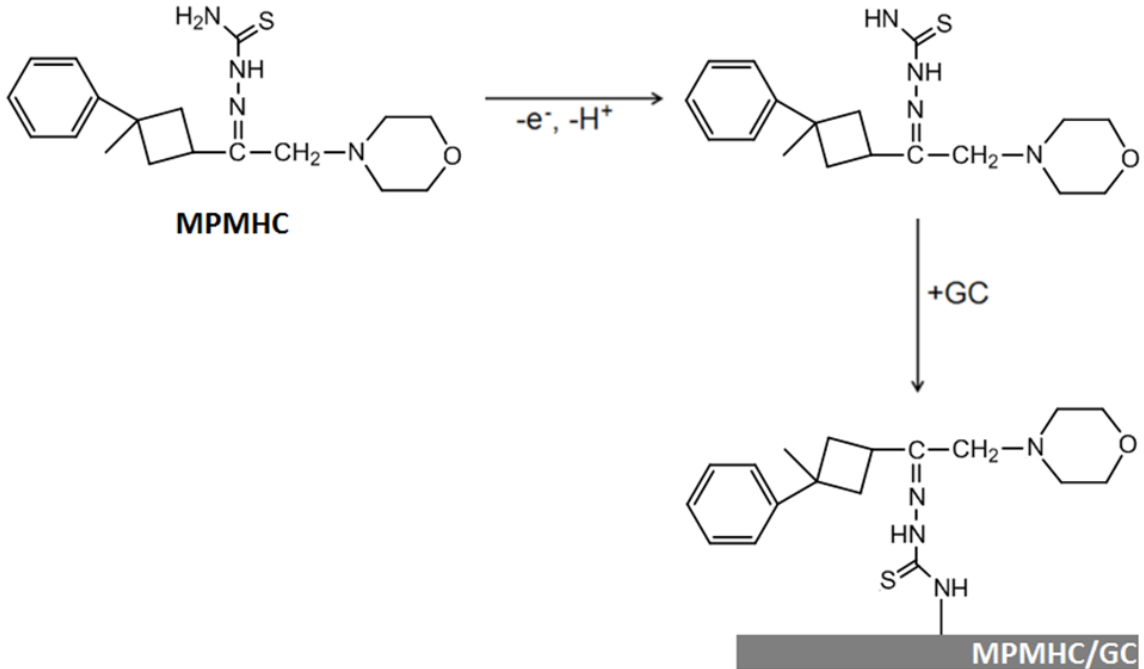
**Şekil 3.7** 100000 Hz ile 0.05 Hz aralığında alınan EIS için Nyquist eğrisi, 1 mM HCF (II/III) çözeltisinde (100 mM KCl çözeltisi içerisinde)

Hem CV hem de EIS teknikleri kullanılarak elektrokimyasal olarak yapılan yüzey karakterizasyon işlemlerinden elde edilen sonuçları destekleyebilmek amacıyla, mikroskopik bir teknik olan SEM tekniği kullanılarak çıplak GC ve MPMHC modifiye GC elektrot yüzeyleri 5000 kez büyütülerek görüntüleri alınmış ve sonuçlar aşağıdaki şekilde verilmiştir. SEM ile yapılan işlemler de diğer yüzey karakterizasyonlarını desteklemiş ve GC yüzeyinin MPMHC molekülü ile modifiye olduğunu net bir biçimde göstermiştir. Burada görüntülenen alan yaklaşık  $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$  kadar bir alandır.



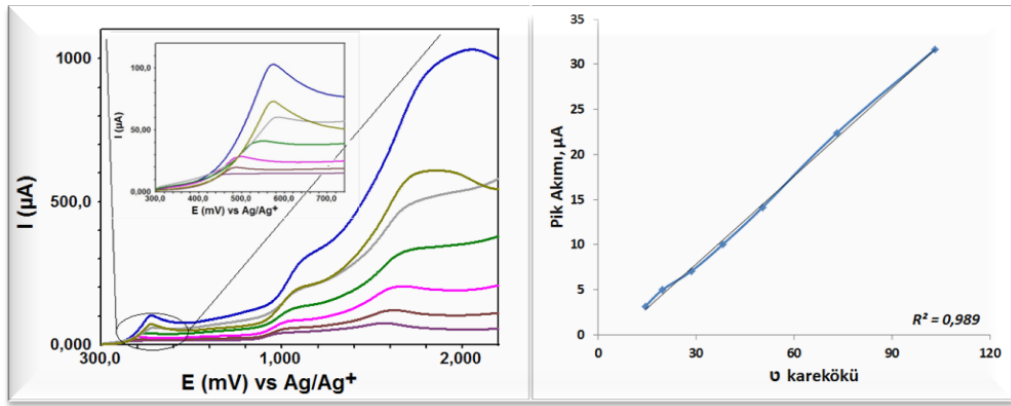
**Şekil 3.8** A) Çıplak GC, B) MPMHC/GC elektrot yüzeyleri için alınmış SEM görüntüleri, x5000 büyütme

Modifikasyon ve karakterizasyon çalışmaları sonrası, MPMHC molekülünün GC elektrot yüzeyine bağlanmasından emin olunması üzerine amin oksidasyon ile bağlanan molekül için reaksiyon mekanizması aşağıdaki şekilde verilmiştir. Burada görüldüğü gibi öncelikle çözelti içerisinde bulunan MPMHC molekülünde bulunan amin ucundan  $1 \text{ H}^+$  ve  $1 \text{ e}^-$  ayrılması ve daha sonra da molekülün GC elektrot yüzeyine N üzerinden bağlanması söz konusudur.



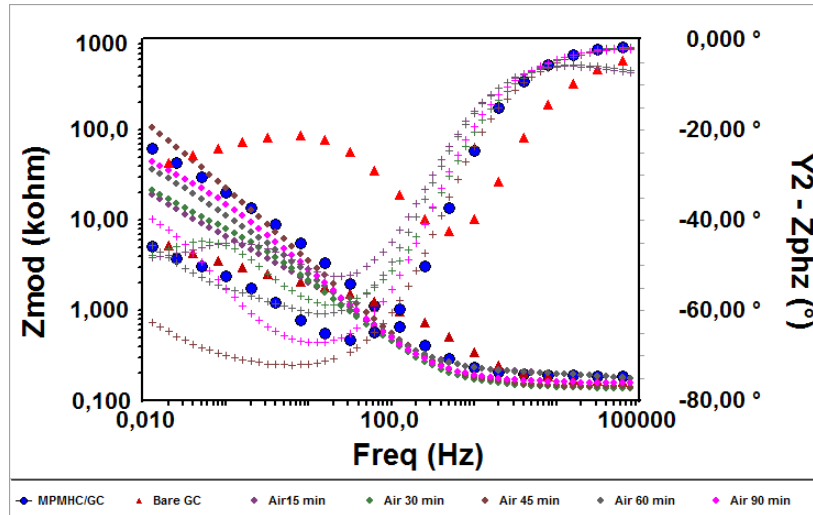
**Şekil 3.9** MPMHC molekülünün GC elektrot yüzeyine amin oksidasyon metodu ile bağlanma mekanizması

Çalışmanın bu kısmında, MPMHC molekülünün GC elektrot yüzeyine CV tekniğinde istenildiği gibi difüzyon kontrollü olarak bağlanıp bağlanmadığı incelenmiştir. Bu amaçla, modifikasyon şartları bu çalışmada da kullanılmış ancak taramalar tek döngülü olarak yapılmıştır.  $10 \text{ mV s}^{-1}$  ile  $1000 \text{ mV s}^{-1}$  tarama hızları arasında yapılan bu çalışmadan elde edilen voltamogramların çakıştırılmış görüntüsü ve Randles-Sevcik Eşitliğine göre çizilmiş doğrusal grafik aşağıdaki şekilde verilmiştir. Pik akımı ile tarama hızları karekökleri arasında çizilen bu grafiğin doğrusal olması MPMHC molekülünün GC elektrot yüzeyine difüzyon kontrollü olarak bağlandığını göstermektedir.

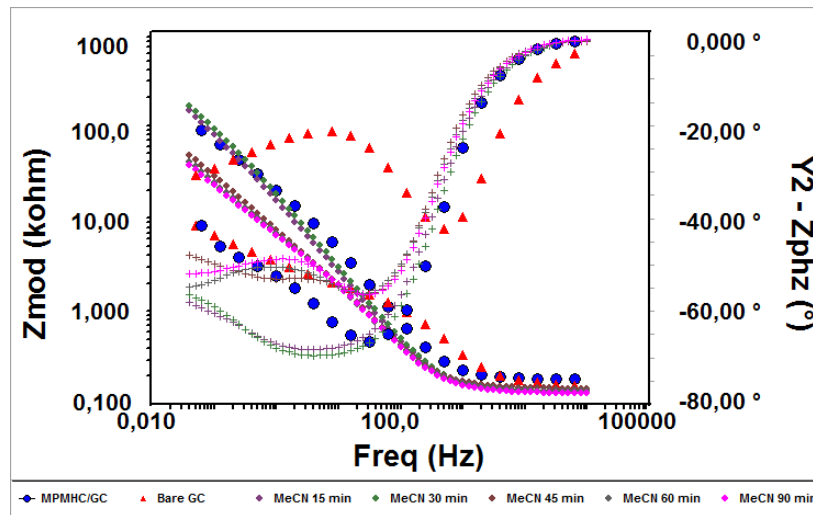
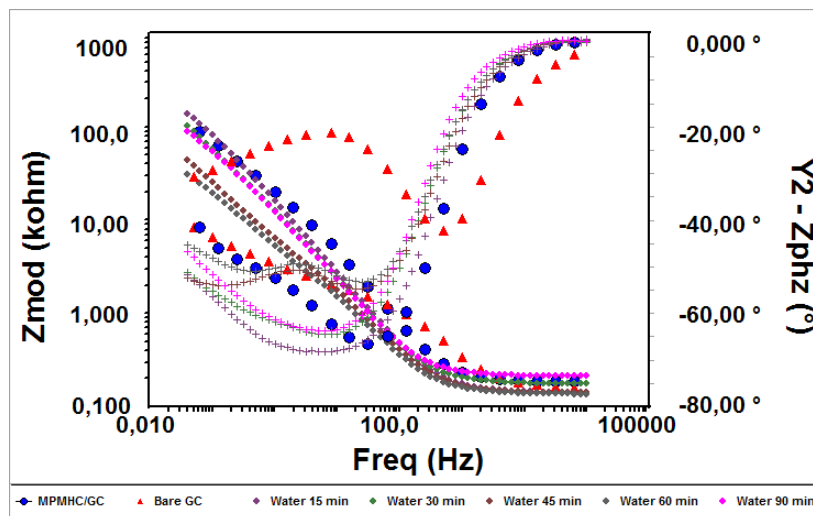


**Şekil 3.10** 1 mM MPMHC çözeltisinde ( $\text{CH}_3\text{CN}$ 'de çözülmüş 100 mM  $\text{NBu}_4\text{BF}_4$  içerisinde) 10, 25, 50, 100, 200, 500, 1000  $\text{mV s}^{-1}$  tarama hızlarının anodik CV voltamogramları ve pik akımları ile tarama hızlarının karekökleri arasında çizilen doğrusal grafik

MPMHC molekülünün elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi sonrası farklı ortamlardaki kararlılıkları incelenmiş ve sonuçlar aşağıdaki şekillerde sırasıyla hava, organik çözücü ve su ortamları için verilmiştir. Kararlılık çalışmasında MPMHC molekülü ile modifiye edilen GC elektrotlar farklı ortamlarda farklı sürelerde bekletilmiş ve sonrasında EIS tekniği kullanılarak 1 mM  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  ortamında empedans ölçümleri alınmıştır. 15 dk ile 90 dk aralığında alınan ölçüm sonuçları üst üste çakıştırılmak suretiyle verilmiştir. Her üç ortamda da MPMHC modifiye GC elektrot yüzeyinin oldukça kararlı olduğu ve hem sulu hem de susuz ortamda kolaylıkla kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

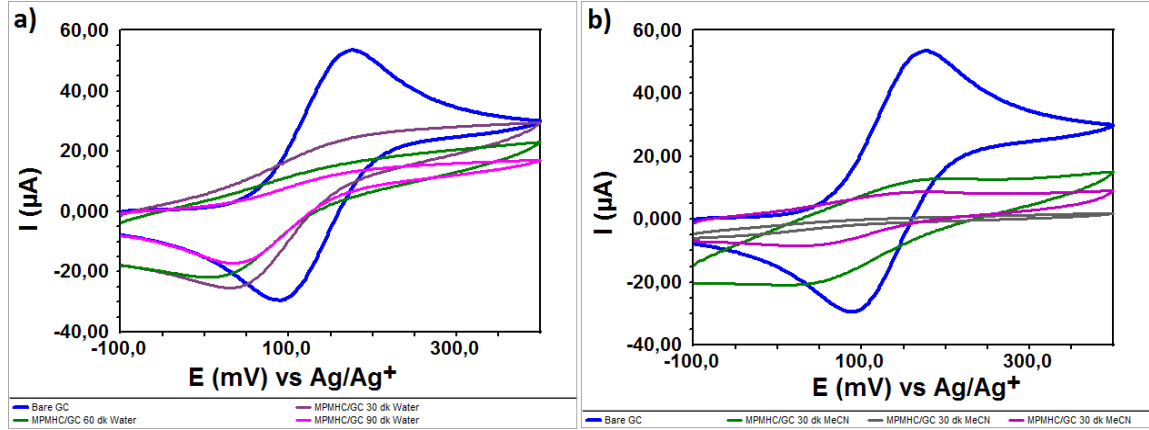


Şekil 3.11 Havada kararlılık testi, EIS

Şekil 3.12  $CH_3CN$ 'de kararlılık testi, EIS

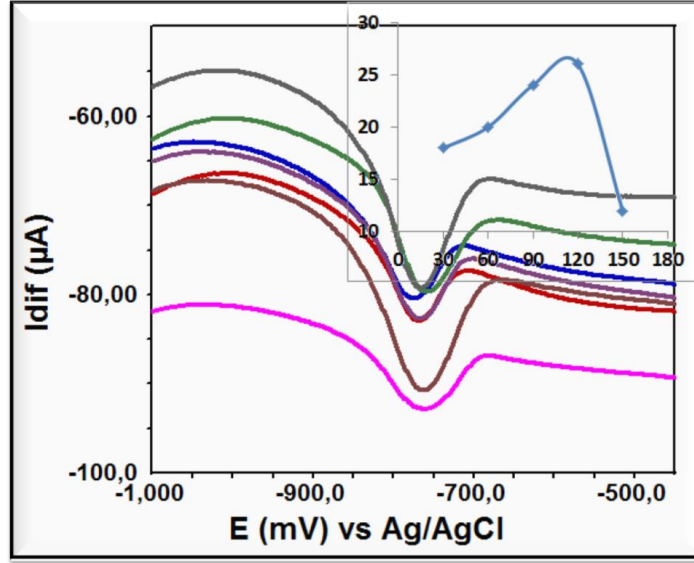
Şekil 3.13 Su'da kararlılık testi, EIS

Şekil 3.11-12-13'te yapılan çalışmalara benzer biçimde kararlılık çalışmaları ferrosen redoks prob (Şekil 3.14) kullanılarak yapılmıştır. Burada alınan sonuçlar da yine EIS ile yapılan kararlılık çalışmalarını desteklemiş ve hatta ferrosen redoks prob kullanımı sırasında uygulanan potansiyel nedeni ile su ortamında elektrotun uzun süre beklemesine bağlı olarak yüzeyde bulunan MPMHC molekülünün sıyrılmaya başladığı görülmüştür.



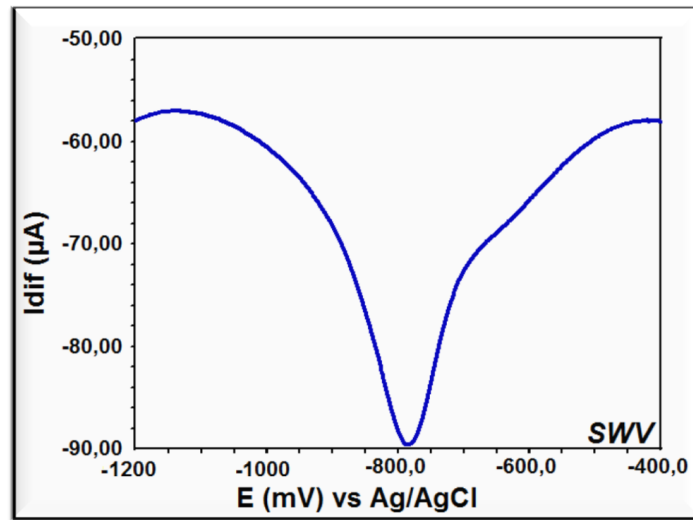
Şekil 3.14 Ferrosen redoks prob kullanılarak yapılan kararlılık çalışmaları. a) Su, b)  $CH_3CN$  ortamında.

Tüm elektrokimyasal ve mikroskobik çalışmalar, kararlılık çalışmaları tamamlandıktan sonra, elde edilen MPMHC modifiye GC elektrot yüzeyinin farklı metal türlerine karşı duyarlı olup olmadığı SWV tekniği ile incelenmiştir. Bu çalışmalar sonucunda literatürde pek rastlanmayan Cd (II) iyonlarına karşı oldukça yüksek biçimde seçimli olduğu tespit edilmiştir. Bu amaçla, 1 mM Cd (II) iyonları içeren çözelti pH'sı 5,00 olan BR tampon çözeltisi kullanılarak 1000 ppm'lik Cd (II) standardı kullanılarak hazırlanmıştır. Sonrasında, MPMHC modifiye GC elektrotlar 30 dk ile 150 dk aralığında inkübasyon zamanını tayin etmek amacıyla hazırlanan Cd (II) çözeltisi içerisinde kompleks yaptırmak amacıyla bekletilmiş, buradan alınan ve kompleksin oluştuğu düşünülen elektrotların pH 5,00 BR tampon çözeltisi ortamında SWV tekniği ile voltamogramları alınmıştır. Aşağıda verilen şekillerde görüldüğü gibi, her bir süre için elde edilen voltamogramlar üst üste çakıştırılmış, pik akımları ile inkübasyon zamanları arasında grafik çizilmiş ve bu grafikten en uygun kompleks zamanının 120 dk olduğu belirlenmiştir.

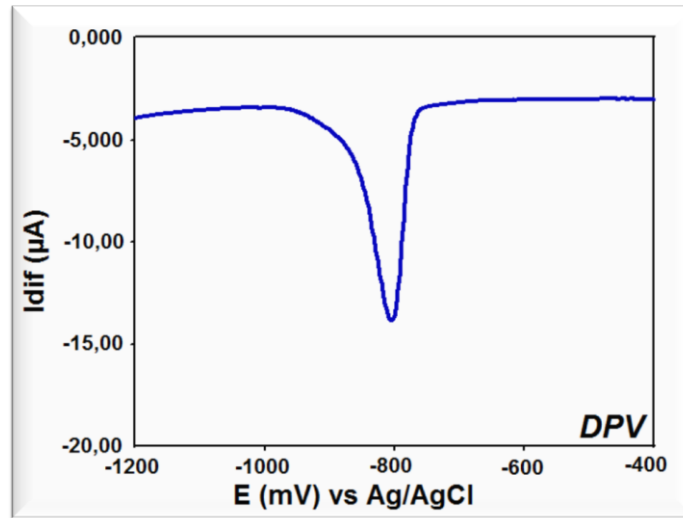


**Şekil 3.15** MPMHC/GC elektrotun 1 mM Cd (II) iyonu çözeltisinde bekletilip, pH 5,00 BR tamponu içerisinde SWV voltamogramlarının alınması ile elde edilmiştir

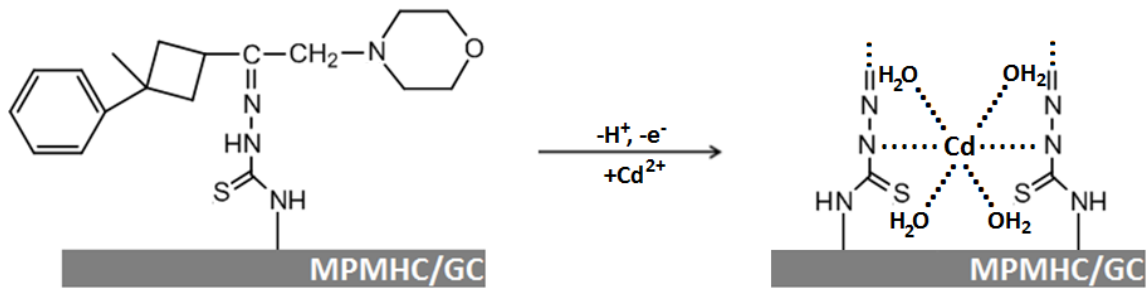
120 dk inkübasyon zamanı olarak belirlendikten sonra, pH 5,00 BR tampon çözeltisinde 1 mM olarak hazırlanan Cd (II) iyonlarını içeren çözeltiler kullanılarak, bu çözeltilerde bekletilen MPMHC modifiye GC elektrotların SWV ve DPV voltamogramları alınmış ve sonuçlar aşağıdaki şekillerde verilmiştir. Her iki teknikle alınan voltamogramlardan görüldüğü gibi Cd (II) iyonları için MPMHC modifiye GC elektrot hem kalitatif hem de kantitatif amaçlı olarak kullanılabilir. Ancak, pik yüksekliğinin daha iyi olması nedeni ile çalışmanın bundan sonraki doğal numunelere uygulanması aşamasında SWV tekniği kullanılacaktır.



**Şekil 3.16** MPMHC/GC elektrotun 1 mM Cd (II) iyonu çözeltisinde 120 dk bekletilip, pH 5,00 BR tamponu içerisinde alınmış SWV voltamogramı



Şekil 3.17 MPMHC/GC elektrotun 1 mM Cd (II) iyonu çözeltisinde 120 dk bekletilip, pH 5,00 BR tamponu içerisinde alınmış DPV voltamogramı



Şekil 3.18 Cd<sup>2+</sup> için MPMHC/GC elektrot yüzeyine bağlanma mekanizması



#### 4. SONUÇ VE TARTIŞMA

Elektroanalitik teknikler kullanılarak yapılan bu çalışma ile daha önce sentezi ve yapı aydınlatması yapılmış olan MPMHC molekülünün elektrokimyasal davranışları incelenmiş, Cd (II) iyonlarının kalitatif ve kantitatif tayini için sensör elektrot olarak kullanılıp kullanılamayacağı modifiye edilen camısı karbon elektrot yüzeyinde araştırılmıştır. CV tekniğinin modifikasyon, DPV ve SWV tekniklerinin ise kalitatif ve kantitatif analizler için kullanıldığı çalışmada ayrıca yüzey karakterizasyon işlemleri için de yine CV yanında EIS ve SEM teknikleri kullanılmıştır. Çalışma sonucunda elde edilen bulgular değerlendirildiğinde MPMHC modifiye camısı karbon elektrot'un hem sulu ortamda hem de susuz ortamda kararlılığı yüksek olan, Cd (II) iyonlarının kalitatif ve kantitatif analizinde kolaylıkla kullanılacak bir sensör elektrot olduğu düşüncesine varılmıştır. Çalışma sonuçlarının bir bölümü 5-8 Haziran 2014 tarihleri arasında Pamukkale Üniversitesi tarafından düzenlenen "4. Fiziksel Kimya Kongresi"nde sözlü sunum olarak "MPMHC'nin Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi, SWV Tekniği ile Kantitatif Cd Tayininde Kullanımı" sunulmuştur.

Devam eden ve edecek olan bu çalışmanın sonraki aşaması, Cd (II) iyonlarının doğal numunede kantitatif tayinleri olacaktır ve yine bu amaçla CV, EIS, DPV ve SWV gibi elektrokimyasal teknikler yanında karakterizasyon ve mekanizma aydınlatma işlemleri için spektroskopik olarak XPS, Raman ve FTIR spektroskopileri, mikroskobik olarak ise SEM, AFM ve Elipsometri teknikleri kullanılacaktır.

## KAYNAKLAR

**Akçayöz D., ve ark.,** 2009-2010, Elektron mikroskopunun tıpta kullanım alanları, *Başkent Üniv. XII. Öğrenci Sempozyumu Sunumları*, Ankara.

**Asiri A.M. and Badahdah K. O.,** 2007, “Synthesis of Some New Anils: Part 1. Reaction of 2-Hydroxy-benzaldehyde and 2-Hydroxynaphthaldehyde with 2-Aminopyridene and 2-Aminopyrazine”, *Molecules*, 12, 1796-1804.

**Bard A. J. and Faulkner L. R.,** 2001, “Electrochemical Methods”, 2nd ed., 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.

**Biryol İ.,** 1987, Analitik kimya ders kitabı, *Ankara Üniversitesi Basımevi*, Ankara, 255-260.

**Cozzi P. G.,** 2004, “Metal–Salen Schiff base complexes in catalysis: practical aspects”, *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.

**Demir Mülazımoğlu A.,** 2009 Bazı schiff bazlarının sentezi, antibakteriyel aktivitelerinin ve elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi, Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, 1-4.

**Doğan M.,** 2005, Kimyada Nanoteknoloji Devri, *Hacettepe Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü-Kimya Teknolojileri Dergisi*, Sayfa 20-24.

**Ege, S. N.,** “Organic Chemistry Structure and Reactivity, 4. Edition”, Houghton.

**Erdin N.,** 1987 Elektron Mikroskopunun Temel Özellikleri ve Numune Hazırlama, İst. Üniv. Orman Fak. Dergisi, 102-124, Köktürk İ., 1967, Elektron Mikroskobu ve Genel Araştırma Metodları.

**Esen Aydınli A.,** 2006, Bazı schiff bazlarının antimikrobiyal aktiviteleri, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 1.

**Ferancova A., Korgova E., Miko R., Labuda J,** 2000, “Determination of tricyclic antidepressants using a carbon paste electrode modified with -cyclodextrin”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 492, 74.

- Fessender R. J.**, 2001, "Organik Kimya", 6. Baskı, Bilim Yayıncılık, Ankara
- Ghodbane O., Chamoulaud G., Belanger D., 2004, "Chemical reactivity of 4-bromophenyl modified glassy carbon electrode", *Electrochemistry Communications*, 6, 254.
- Gümüřdereliöđlu M.**, 2007, Doku Mühendisliğinde Nanoteknoloji; *Bilim ve Teknik Dergisi*, <http://www.tubitak.gov.tr> son erişim: 08.12.2014.
- Gündüz T.**,1996, Kalitatif analiz ders kitabı, *Zirve ofset*, Ankara, 60.
- Gündüz T.**,1996, Kantitatif analiz ders kitabı, *Bilge yayıncılık*, Ankara, 410-415.
- Gürhan, P.**, 1986. Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 62.
- He J. B., Jin G. P., Chen Q. Z., Wang Y.**, 2007, "A quercetin-modified biosensor for amperometric determination of uric acid in the presence of ascorbic acid", *Analytica Chimica Acta*, 585, 337.
- Izutsu, K.**, 2002, Electrochemistry in nonaqueous solutions. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.
- İşbir 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.
- 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 asimetric schiff bazları ve geçiş metal komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana, 1-2
- Karadeniz ř.**, 2008, Yeni bazı imin grubu içeren benzocrown eterlerin sentezi, Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Balıkesir, 30.
- Kazancı A.**, 2010, Polimer schiff bazları ve metal komplekslerinin sentezi ve katalizör özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana, 1
- 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
- Kuduk, J. and Trynda, L.**, 1994. Impact of K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> on the structure of human serum albumin and its binding ability of heme and bilirubin. *J. of Inorg. Biochem.*, 53, 4, 249-260.
- Liu G., Liu J., Böcking T., Eggers P. K., Gooding J. J.**, 2005, "The modification of glassy carbon and gold electrodes with aryl diazonium salt: The impact of the electrode materials on the rate of heterogeneous electron transfer", *Chemical Physics*, 319, 136.
- Miessler, G.L.**, 2002, İnorganik Kimya, Palme Yayıncılık.
- Mutterties, E.L., Rhodin, T.N., Band, E., Brucker, G.F. and Pretzar, W.R.** 1979. *Chem Rev.*, 79-91.
- 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.
- Özbülbul, A.**, 2006, Oligefenol esaslı yeni tip oligomer schiff bazlarının sentezi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana, 1-3.
- 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.
- Patel, V. K., Vasanwala, A. M. and Jejurkar, C. R.**, 1989. Synthesis of mixed Schiff base complexes of Cu (II) and Ni (II) and their spectral, magnetik and antifungal studies. *Indian Journal of Chemistry*, 28A, 719-721.
- Perrin D. D. ve Dempsey B.**, 1974, "*Buffers for Ph and Metal Ion Control*", Chapman and Hall, London
- Pinson J. and Podvorica F.**, 2005, "Attachment of organic layers to conductive or semiconductive surfaces by reduction of diazonium salts", *The Royal Society of Chemistry, Chem. Soc. Rev.*, 34, 429.
- Raman N., Kulandaisamy A. and Jeyasubramanian K.**, 2002, "Synthesis, structural characterization, redox and antimicrobial studis of Schiff base copper(II), nickel(II), cobalt(II), manganase(II), zinc(II) and oxovanadium(II) complexes derived from benzil and 2-aminobenzyl alcohol", *Polish J. Chem.*, 76, 1085-1094.

- Ramsey, J.D. and McCreery, R.L.** 2004. Raman microscopy of chromate interactions with corroding aluminum alloy 2024-T3. *Corrosion Science*. 46, 1729-1739.
- Savcı H., Şahin M., Bayram H., Özkaya A.R., Salan Ü.**, 1998, Genel Kimya, 2. baskı, *Marmara Ün. Teknik Eğitim Fakültesi matbaa birimi*, İstanbul, 417
- Scovill, P., Klayman, D. And Franchino, F.**, 1982. *J. Med. Chem.* 25, 1261.
- 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.
- Serin S., Gök Y.**, 1988. Hidroksi Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Tekstil Boyamacılığında Kullanabilirliğinin İncelenmesi, *T.Kimya D.C.* 12(3), 325-331.
- Sienko M.J.- Plane R.A.** , 1984, *Chemistry: principles and properties*, Temel kimya, dördüncü baskı, Prof. Dr. Necla Gündüz, Prof. Dr. Turgut Gündüz, Prof. Dr. Celal Tüzün, Prof. Dr. Emsal Pulat, Prof. Dr. Saadet Üneri, Doç.Dr. Ayhan Zeren, Dr. Semlin Özgüner, *Savaş Yayınları* , Ankara, 272.
- Uçan**, 2000, “Dört disli Schiff baz sentezi ve Cu(II) ve Ni(II) komplekslerinin sentezi” *S. Ü. Fen-Edebiyat Fak. Der.*, 23-28.
- 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. Esmâ 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.
- Solak A. O., Ranganathan S., Itoh T., McCreery R. L.**, 2002, “A Mechanism for Conductance Switching in Carbon-Based Molecular Electronic Junctions”, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 5 (8), 43.
- Şahin M.**, 1989, Elektrokimya ve kimyasal termodinamik, *Marmara Ün. Teknik Eğitim Fakültesi matbaa birimi*, İstanbul, 23
- Tağa E.**, 2008, Polivinilferrosen modifiye elektrotlarda metanol ve etanolün elektrokimyasal yükseltgenmesinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, 101,107

- Tang J., Wu Z., Wang J., and Wang E.**, 2001, "Oxidation of Ascorbic Acid by Rutin at a Glassy Carbon Electrode Modified with Lipid Films", *Electroanalysis*, 13, 1315.
- Teleb S. M., Sadeek S. A. and Nour E. M.**, Spectroscopic Letters, 1993, 1, 169.
- Turan Ş.**, 2008, Ordinazol'un elektrokimyasal davranışı ve adsorptif sıyırma yöntemleriyle tayini, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 4-13.
- Trenary, M.**, 2000. Reflection absorption infrared spectroscopy and the structure of molecular adsorbates on metal surface, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 51, 381-403
- 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
- WEST, D. X., Pannel, L. K.**, 1989, *Transition Met. Chem.*, 14, 457.
- Yalçın G.**, 2007, Bazı kimyasal maddelerin DNA ile etkileşmesinin biyosensörler ile algılanması, Yüksek Lisans Tezi, *Ege Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü*, İzmir, 14-17.
- Yıldırım L. T., Emregül K. C., Kurtaran R. and Atakol O.**, 2002, "Structure and electrochemical behaviour of bis[N-(4-methylphenyl)salicylaldehyde] copper(II) N,N'-dimethylformamide solvate", *Cryst. Res. Technol.*, 37, 1344-1351
- Yılmaz S.**, 2012, Uygulama örnekleriyle elektroanalitik kimya, 2.cilt, *Kriter Yayınları*, İstanbul, 235-261
- Yörücü H.**, ve ark., 1986, Malzeme Biliminde Tarama Elektron Mikroskobu Uygulamasına Giriş, *TÜBİTAK-MBEAM, Proje No:0312028602*, Gebze.
- Zishen W., Zigi G. and Zhenhuan Y.**, 1990, "Synth. React. Inorganic. Met. -Org. Chem.", 3, 335.

## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Reyhan KILIÇ

Uyruğu : T.C.

Doğum Yeri ve Tarihi : Merzifon, 01.07.1978

Telefon : 05053119209

e-mail : reyhan06kilic@hotmail.com

### EĞİTİM

Derece Adı, İlçe, İl Bitirme Yılı

Lise : Mehmetçik Lisesi, Sarıgazi/ İstanbul, 1995.

Üniversite : Marmara Üniversitesi Atatürk Eğitim Fakültesi Kimya Eğitimi Bölümü, 2000.

Yüksek Lisans : -

Doktora : -

### İŞ DENEYİMLERİ

Yıl Kurum Görevi: 2002-2004 yılları arasında Siirt, 2004- 2008 yılları arasında Kayseri, 2008-2010 yılları arasında Isparta İllerinde MEB'na bağlı çeşitli okullarda sınıf öğretmenliği, 2010 yılından itibaren Isparta İlinde MEB'na bağlı çeşitli okullarda kimya öğretmenliği.

### YABANCI DİLLER:

İngilizce- Orta.