

**NİTRAT İYONUNUN POLİPİROL KAPLI BAKIR
ELEKTROTTA ELEKTROKİMYASAL
İNDİRGENMESİ**

DOĞAN ÇİRMİ

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA BÖLÜMÜ
ANA BİLİM DALI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**MERSİN
HAZİRAN – 2012**

**NİTRAT İYONUNUN POLİPİROL KAPLI BAKIR
ELEKTROTTA ELEKTROKİMYASAL
İNDİRGENMESİ**

DOĞAN ÇİRMİ

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA BÖLÜMÜ
ANA BİLİM DALI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Danışman
Yrd. Doç. Dr. Rezzan AYDIN**

**MERSİN
HAZİRAN – 2012**

Doğan İRMİ tarafından Yrd. Doç. Dr Rezzan AYDIN danışmanlığında hazırlanan “Nitrat İyonun Polipirol Kaplı Bakır Elektrotta Elektrokimyasal İndirgenmesi” başlıklı bu çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

İmza

Prof. Dr. Fatih KÖLELİ

.....
.....

Prof. Dr. Mehmet ERBİL

.....
.....

Yrd. Doç. Dr. Rezzan AYDIN

.....
.....

Yukarıdaki Jüri kararı Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 04./09./2012 tarih ve 2012.16./476 sayılı kararıyla onaylanmıştır.



NİTRAT İYONUNUN POLİPİROL KAPLI BAKIR ELEKTROTTA ELEKTROKİMYASAL İNDİRGENMESİ

Doğan ÇİRMİ

ÖZ

Azot canlılar için önemli bir maddedir. Canlılar yaşamlarını sürdürebilmek için oksijen ve karbondioksit ihtiyacı duydukları gibi, büyüyebilmek için de azota (N_2) ihtiyaç duyarlar. Ekosistemlerdeki canlıların kullanabilmesi için öncelikle atmosferik azot gazının inorganik forma indirgenmesi (fiksasyon) gerekmektedir. Fiksasyon sonucu elde edilen inorganik form genellikle amonyak (NH_3) ve nitrattır (NO_3^-). Azot döngüsü çok basamaklı tepkimelerden oluşur. Hem azotun indirgenmesi hem de bu indirgenme prosesinde ara ürün olarak meydana gelen nitrat iyonunun indirgenmesi doğada kendiliğinden gerçekleşmektedir. İndirgenme işlemindeki her bir basamak, laboratuvar koşullarında aydınlatılmaya çalışılmaktadır. Bu çalışmada, polipirol kaplı bakır elektrot ve bakır elektrot üzerinde nitrat iyonunun, asidik ortamdaki elektrokimyasal indirgenme reaksiyonu incelenmiştir. Nitrat iyonunun elektrokimyasal indirgenme reaksiyonuna pH' nın, elektrot potansiyelinin, nitrat iyonu derişiminin ve polimer film kalınlığının etkisi incelenmiştir. Aynı zamanda, sabit potansiyel elektrolizleri ile nitrat iyonunun ve oluşan ürünlerin derişimleri spektrofotometrik analiz yoluyla tespit edilmiştir. Cu elektrotta, nitrat iyonunun indirgenmesiyle ana ürün olarak nitrit iyonu belirlenirken, Cu-PPy elektrotta ana ürün olarak amonyum iyonu belirlenmiştir. Sonuçlar değerlendirildiğinde, nitrat iyonunun elektrokimyasal indirgenme reaksiyonunun Cu elektrotta elektron transferi, Cu-PPy elektrotta hidrojenasyon üzerinden yürüdüğü düşünülmektedir. Bu veriler ışığında, nitrat iyonunun indirgenmesine ait olası bir mekanizması önerilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Polipirol, Nitrat iyonu, Elektrokimyasal indirgeme, Azot fiksasyonu

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Rezzan AYDIN, Mersin Üniversitesi, Kimya Ana Bilim Dalı

THE ELECTROCHEMICAL REDUCTION OF NITRATE ION ON THE POLYPYRROLE COATED COPPER ELECTRODE

Doğan ÇİRMİ

ABSTRACT

Nitrogen is a very crucial material for all living creatures. As creatures need oxygen and carbon dioxide to live, they also need nitrogen (N_2) for the same reason. Nitrogen can only be used by very few organisms while it is in the gas form. First of all atmospheric nitrogen gas is needed to be in an inorganic reduction form to be used by the creatures in the ecosystem. Generally, ammonium (NH_3) and nitrate (NO_3^-) are the inorganic forms which are produced by the fixation. Nitrogen cycle consist of muti-step reactions. Both reduction of nitrogen and reduciton of nitrate that intermediate product in reduction process spontaneously occur in nature. Reduction at each step in the process, trying to be solved in laboratory conditions. In this study, we examine the electrochemical reduction reaction of nitrate ion on both the polypyrrole coated copper electrode (Cu-PPy) and the copper electrode(Cu). We also examine the effects of nitrate ion to the pH, the electrode potential, the nitrate-ion concentration and the polymeric film thickness of the electrochemical reduction reaction. At the same time, we determine the concentration of nitrate ion with constant potential electrolyze and the reaction's products by spectrophotometric analysis. NO_2^- is detected as the main product by electrochemical reduction of nitrate on Cu electrode and NH_4^+ is the main product on Cu-PPy electrode. As an evaluation of results, we estimated that the electrochemical reduction of nitrate occurs by electron transfer on Cu electrode and by hydrogenation on Cu-PPy electrode. Based on these data, we estimate a possible reaction mechanism belonging to the nitrate ion reduction.

Key words: Polypyrrole, Nitrate ion, Electrochemical Fixation, Nitrate Fixation

Advisor: Assist. Prof. Rezzan AYDIN, Department of Chemistry, Mersin University

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince yapmış olduğum araştırmalarda değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren tez danışmanım Sayın Yrd. Doç Dr. Rezzan AYDIN' a, çalışmaların boyunca desteklerini gördüğüm, önerilerinden yararlandığım Sayın Prof. Dr. Fatih KÖLELİ' ye, Arş. Gör. Emrah MAMUR, Arş. Gör. Anya BEYTAROĞLU, Arş. Gör. Özkan GÖRMEZ, Merve GÜZEL ve tüm çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Tüm yaşamımda beni maddi, manevi hep destekleyen, beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan ve ilgilerini eksik etmeyen çok değerli aileme teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZ	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
2.1. GENEL BİLGİLER	3
2.1.1. Nitrat İyonunun Yapısı.....	3
2.1.2. Nitrat iyonunun Giderilmesi	5
2.1.3. Bakırın Özellikleri.....	6
2.1.4. Pirolün Özellikleri	7
2.1.5. Bakır Yüzeyine Polipirol Sentezi.....	9
2.2. NİTRAT İYONUNUN ELEKTROKİMYASAL İNDİRGENMESİ	11
2.2.1. Nitrat İyonunun Bazik Ortamda Elektrokimyasal İndirgenmesi.....	12
2.2.2. Nitrat İyonunun Asidik Ortamda Elektrokimyasal İndirgenmesi.....	15
2.2.3. Nitrat İyonunun Polimer Modifiyeli Elektrotlarda Elektrokimyasal olarak İndirgenmesi.....	20
3. MATERYAL VE METOD	22
3.1. MATERYALLER	22
3.1.1. Elektrokimyasal Hücreler	22
3.1.2. Elektrotlar	22
3.1.2.1. Çalışma elektrotu	22
3.1.2.2. Karşıt elektrot.....	23
3.1.2.3. Referans elektrot	23

3.1.3. Kullanılan Cihazlar	23
3.1.3.1. Elektrokimyasal çalışma ünitesi.....	23
3.1.3.2. Potansiyostat	23
3.1.3.3. Multimetre	23
3.1.3.4. UV-VIS spektrofotometre	23
3.1.3.5. SEM (Taramalı Elektron Mikroskopu)	23
3.1.4. Çalışmada Kullanılan Kimyasallar Malzemeler	24
3.2. METOT	25
3.2.1. Cu-PPy Elektrotun Hazırlanması	25
3.2.2. Spektrofotometrik Nitrit İyonu Tayini	26
3.2.3. Spektrofotometrik Nitrat İyonu Tayini.....	27
3.2.4. Spektrofotometrik Amonyak Tayini	28
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	29
4.1. NİTRAT İYONUNUN ELEKTROKİMYASAL İNDİRGENMESİ	29
4.1.1. Nitrat İyonunun Cu Elektrotta Elektrokimyasal İndirgenmesi	29
4.1.2. Nitrat İyonunun Cu-PPy Elektrotta Elektrokimyasal İndirgenmesi	30
4.1.3. İndirgenme Reaksiyonuna Potansiyelin Etkisi	32
4.1.3.1. Cu elektrotta indirgenme reaksiyonuna potansiyelin etkisi.....	32
4.1.3.2. Cu-PPy elektrotta indirgenme reaksiyonuna potansiyelin etkisi	33
4.1.4. İndirgenme Reaksiyonuna Nitrat İyonu Derişiminin Etkisi	38
4.1.4.1. Cu elektrotta indirgenme reaksiyonuna nitrat iyonu derişiminin etkisi	38
4.1.4.2. Cu-PPy elektrotta indirgenme reaksiyonuna nitrat iyonu derişiminin etkisi.....	39
4.1.5.İndirgenme Reaksiyonuna Asit Derişiminin Etkisi	40
4.1.5.1. Cu elektrotta indirgenme reaksiyonuna ait derişiminin etkisi	40
4.1.5.2. Cu-PPy elektrotta indirgenme reaksiyonuna asit derişiminin etkisi	41
4.1.6. Nitrat İyonunun İndirgenme Reaksiyonuna Polimer Kalınlığının Etkisi	43
4.1.7. Cu-PPy elektrotta indirgenme reaksiyonuna elektroliz süresinin etkisi.....	43
4.2. NİTRAT İYONUNUN ELEKTROKİMYASAL İNDİRGENME MEKANİZMASI	45
4.2.1. Cu Elektrot İle İndirgenme Mekanizması	45
4.2.2. Cu-PPy elektrot İle İndirgenme Mekanizması.....	46
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	49
KAYNAKLAR.....	51
EKLER.....	55
ÖZGEÇMİŞ	58

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Sulu asidik çözeltilerde nitrat iyonunun indirgenme potansiyelleri.....	11
Çizelge 2.2. Sulu bazik çözeltilerde nitrat iyonunun indirgenme potansiyelleri.....	11
Çizelge 2.3. Kalay ile modifiye edilmiş elektrotlarda oluşan ürünlerin dağılımları ..	15
Çizelge 2.4. İki farklı elektrolit ortamında 0,1 M nitrat içeren çözeltide, -0,6 V potansiyelde (Ag/AgCl) yapılan elektroliz sonuçları. Elektroliz süresi: 6 saat.....	21
Çizelge 4.1. 0,1 M LiClO ₄ + 0,001 M HClO ₄ + 50 mM KNO ₃ elektrolit ortamında Cu ve Cu/PPy elektrotta -0,6 V sabit potansiyelde 3 saatlik elektroliz sonucunda oluşan ürün miktarının karşılaştırılması.....	36
Çizelge 4.2. 0,1 M LiClO ₄ + 0,001 M HClO ₄ + x mM KNO ₃ (x; 50 mM; 100 mM ve 200 mM) elektrolit ortamında Cu-PPy elektrotta -0,6 V potansiyelde 3 saatlik elektroliz sonucunda nitrat derişimine bağlı olarak oluşan ürün miktarları.....	40
Çizelge 4.3. 0,1 M LiClO ₄ + 0,001 M HClO ₄ + 50 mM KNO ₃ elektrolit ortamında Cu/PPy elektrotta -0,6 V potansiyelde 3 saatlik elektroliz sonucunda asit derişimine bağlı olarak oluşan ürün miktarları.....	42
Çizelge 4.4. 50 mM KNO ₃ + 0.001 M HClO ₄ + 0,1 M LiClO ₄ elektrolit ortamında indirgenme reaksiyonuna polimer kalınlığının etkisi.....	42
Çizelge 4.5. 0,1 M LiClO ₄ + 0,001 M HClO ₄ + 50 mM KNO ₃ elektrolit ortamında Cu/PPy elektrotta -0,6 V sabit potansiyelde farklı sürelerde gerçekleştirilen elektroliz sonucunda oluşan ürün miktarlarının karşılaştırılması.	43

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Nitrat iyonunun yapısı	3
Şekil 2.2. Azot döngüsü	4
Şekil 2.3. 25°C’de Cu için Pourbaix diyagramı	7
Şekil 2.4. Pirol’ün yapısı	8
Şekil 2.5. Pirol’ün elektrokimyasal polimerizasyonu için önerilen reaksiyon mekanizması	9
Şekil 2.6. Nitrat iyonunun elektrokimyasal indirgenmesiyle oluşabilecek ürünler	11
Şekil 2.7. Alkali ortamda nitrat iyonunun elektrokimyasal indirgenmesine sırasında Cu elektrot üzerinde farklı potansiyellerde meydana gelen reaksiyonlar ..	12
Şekil 2.8. Alkali ortamda nitrat iyonunun indirgenmesine ait mekanizma	13
Şekil 2.9. 0,5 M NaCl içeren elektrolit ortamında, elektroliz sırasında Ti/İrO ₂ anot ve bakır katot üzerinde meydana gelen farklı reaksiyonların şematik gösterimi	14
Şekil 2.10. Asidik ortamda nitrat iyonunun indirgenmesine ait mekanizma	16
Şekil 2.11. 0,5 M H ₂ SO ₄ ’ te (kesik çizgi) ve 0,5 M H ₂ SO ₄ + 0.1 M NaNO ₃ (düz çizgi) çözelti ortamında (a) Au, (b) Ag ve (c) Cu . Tarama hızı : 20 mV s ⁻¹	17
Şekil 2.12. Bakır ve bakır kaplı camsı karbon elektrotta (modifiye elektrot) nitrat eklemesinden sonra (12,5 µM, 74,4 µM) 10 mV s ⁻¹ tarama hızında kaydedilen voltamogram	18
Şekil 2.13. Asidik ortamda seçicilik ve aktivite için model tasarımı	19
Şekil 2.14. 0,1 M NaNO ₃ elektrolit ortamında dört elektrot türünün polarizasyon eğrisi	20
Şekil 3.1. Poliestere gömülmüş Cu disk çalışma elektrotunun görünüşü	22
Şekil 3.2. Pirol’ün Cu yüzeyine elektropolimerizasyonu. Çözelti ortamı: 0,5 M pirol + 0,2 M KNaC ₄ H ₄ O ₆	25

Şekil 3.3. Cu-PPy elektrotun 0,2 M KNaC ₄ H ₄ O ₆ çözelti ortamındaki temel diyagramı.....	26
Şekil 4.1. Cu elektrotun (A) 0,1 M LiClO ₄ + 0,001 M HClO ₄ ve (B) 0,1 M LiClO ₄ + 0,001 M HClO ₄ + 50 mM KNO ₃ elektrolit ortamında 20 mV.s ⁻¹ tarama hızıyla kaydedilen dönüşümlü voltamogramları.	30
Şekil 4.2. Cu-PPy filminin taramalı elektron mikroskopuyla elde edilen SEM görüntüsü.....	31
Şekil 4.3. Cu-PPy elektrotun (A) 0,1 M LiClO ₄ + 0,001 M HClO ₄ ve (B) 0,1 M LiClO ₄ + 0,001 M HClO ₄ + 50 mM KNO ₃ elektrolit ortamında 20 mV.s ⁻¹ tarama hızıyla kaydedilen dönüşümlü voltamogramları.	32
Şekil 4.4. 0,1 M LiClO ₄ + 0,001 M HClO ₄ + 50 mM KNO ₃ elektrolit ortamında Cu elektrotta (Ag/AgCl) 3 saatlik elektroliz sonucunda reaksiyona giren nitrat, nitrit ve amonyum iyon derişimlerinin potansiyele bağlı olarak değişimi.33	
Şekil 4.5. 0,1 M LiClO ₄ + 0,001 M HClO ₄ + 50 mM KNO ₃ elektrolit ortamında Cu-PPy elektrotta (Ag/AgCl) 3 saatlik elektroliz sonucunda reaksiyona giren nitrat, nitrit ve amonyum iyon derişimlerinin potansiyele bağlı olarak değişimi	34
Şekil 4.6. Cu-PPy elektrot ile -0,6 V' ta 3 saatlik elektroliz sonrası alınan SEM görüntüsü	35
Şekil 4.7. (a) Cu ve (b) Cu-PPy elektrotun 0,1 M LiClO ₄ + 0,001 M HClO ₄ + 50 mM KNO ₃ elektrolit ortamında 20 mV. s ⁻¹ tarama hızıyla kaydedilen dönüşümlü voltamogramları iç grafik: -0,2 V ve -0.7 V aralığının akım skalasının geniş gösterimi	35
Şekil 4.8. 0.1 M LiClO ₄ + 0.001 M HClO ₄ + x mM KNO ₃ (x; 5 mM; 20 mM; 50 mM; 100 mM ve 200 mM) elektrolit ortamında Cu elektrodun 20 mV.s ⁻¹ tarama hızıyla kaydedilen dönüşümlü voltamogramları iç grafik: log C – log j ilişkisi	38
Şekil 4.9. 0.1 M LiClO ₄ + 0.001 M HClO ₄ + x mM KNO ₃ (x; 5 mM; 20 mM; 50 mM; 100 mM ve 200 mM) elektrolit ortamında Cu-PPy elektrodun 20 mV.s ⁻¹ tarama hızıyla kaydedilen dönüşümlü voltamogramları	39
Şekil 4.10. 50 mM KNO ₃ + 0,1 M LiClO ₄ + x M HClO ₄ (x; 0,01 M; 0,001 M; 0,0001 M) elektrolit ortamında Cu elektrotun 20 mV.s ⁻¹ tarama hızıyla kaydedilen dönüşümlü voltamogramları	40
Şekil 4.11. 50 mM KNO ₃ + 0.1 M LiClO ₄ + x M HClO ₄ elektrolit ortamında Cu-PPy elektrodun 20 mV.s ⁻¹ tarama hızıyla kaydedilen dönüşümlü voltamogramları. x; (a) 0.01 M, (b) 0.001 M ve (c) 0.0001 M	41

Şekil 4.12. Cu elektrot üzerinde nitrat iyonunun indirgenme mekanizması45

Şekil 4.13. Cu-PPy elektrot üzerinde nitrat iyonunun indirgenme mekanizması46

1. GİRİŞ

Azot gazı (N_2) atmosferde bol miktarda bulunmasına rağmen ancak indirgendikten sonra hayvanlar ve bitkiler tarafından kullanılabilir. N_2 gazının amonyak ve çeşitli azot oksit bileşiklerine dönüştürüldüğü bu işlem (fiksasyon), azot döngüsü olarak bilinmektedir. Nitrat iyonu (NO_3^-), azot döngüsünün nitrifikasyon basamağında oluşan bir ara üründür. Bu işlem, bakteriler tarafından gerçekleştirilen doğal bir olaydır.

Şimşek ve yıldırımlar gibi doğal olaylarla oksidasyona uğrayan azot, yağmurlarla birlikte yeryüzüne nitrik asit şeklinde döner ve topraktaki nitrat iyonuna dönüşür. Topraktaki nitrat iyonları, fotosentez sonucu açığa çıkan enerji aracılığıyla aminoasit ve proteine dönüştürülmektedir. Azot döngüsüyle yeryüzüne karışan nitrat iyonu belli bir miktara (50 mg. L^{-1}) kadar sulara ve gıdalarda bir zarar teşkil etmemektedir[1]. Nitrat iyonu, bakteriler tarafından biyolojik olarak üretilebileceği gibi, günümüzde deterjanların ve gübrelerin aşırı kullanımıyla da meydana gelmektedir. Fakat bu tür olaylarla oluşan nitrat iyonunun derişiminin artması canlıları ve çevreyi olumsuz etkilemektedir.

Azot döngüsü çok basamaklı tepkimelerden oluşur. Hem azotun indirgenmesi hem de bu indirgenme prosesinde ara ürün olarak meydana gelen nitrat iyonunun indirgenmesi doğada kendiliğinden gerçekleşmektedir. İndirgenme işlemindeki her bir basamak, laboratuvar koşullarında aydınlatılmaya çalışılmaktadır. Son yıllarda bu amaçla yapılan çalışmaların sayısının hızla arttığı görülmektedir. Laboratuvar koşullarında nitrat indirgemek için çeşitli yöntemler uygulanmaktadır. Bunların içinde elektrokimyasal yöntemin diğer yöntemlere uygunluk sağladığı belirlenmiştir. Nitrat iyonunun elektrokimyasal olarak indirgenip optimum şartlara uygun indirgenme mekanizmalarının önerildiği pek çok çalışmaya rastlanmaktadır[2,3,4].

Hem azotun hem de nitratın elektrokimyasal indirgenmesinde olası mekanizmanın aydınlatılması çalışmaları laboratuvarımızda son 10 yıldır sürmektedir. Pb, Pt, Cu, Cu-Pd, Cu-Polianilin (Cu-PAni) ve Cu-Pd-PAni elektrotlarla, farklı ortamlarda (bazik ve asidik çözeltilerde), farklı potansiyellerde azot ve nitratın indirgenme prosesleri incelenmiş ve olası mekanizmalar önerilmiştir. Özellikle

iletken polimerlerle kaplanan elektrotlar ile yapılan çalışmalarda nitrat iyonlarının indirgenme mekanizmasının literatürde verilenlerden farklı olduğu düşünülmektedir.

İletken polimerlerin elektrot yüzeyi olarak kullanıldığı farklı indirgenme reaksiyonları (CO_2 , N_2 , NO_3^- ve H_2 indirgenmesi gibi) laboratuvarımızda incelenmiştir. Bu polimerlerin hidrojenasyonu kolaylaştırdığı, CO_2 indirgenme mekanizmasını değiştirdiği ve indirgenmenin düşük aşırı gerilimlere kaydığı uzun yıllardır süren çalışmalar ile kanıtlanmıştır. Ayrıca N_2 gibi çok zor indirgenebilen bir molekülün iletken polimer kaplanmış elektrot yüzeyinde reaksiyona girebildiği belirlenmiştir. Aynı etkinin, polipirol kaplanmış elektrot yüzeyinde NO_3^- indirgenmesi için de geçerli olacağı, hidrojenasyon ile reaksiyon mekanizmasının değişeceği ve literatürde verilen potansiyellerinden çok daha düşük aşırı gerilimlerde indirgenmenin gerçekleşeceği düşünülmektedir.

Bu çalışmada, bakır ve polipirol kaplanmış bakır elektrot ile nitratın elektrokimyasal indirgenme reaksiyonu incelenecektir. $0,1\text{M LiClO}_4 + 0,001\text{M HClO}_4 + \text{XM KNO}_3$ ($\text{X}=5, 20, 50, 100, 200 \text{ mM}$) çözelti ortamında ($\text{pH}=3$), polipirol ile kaplanmış bakır elektrotta nitrat iyonunun indirgenme reaksiyonuna pH ' nın, elektrot potansiyelinin, nitrat iyonu derişiminin ve polimer film kalınlığının etkisi incelenecek ve optimum indirgenme şartları belirlenecektir. Farklı potansiyelerde olası indirgenme ürünleri tespit edilecektir.

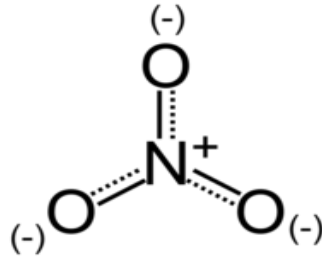
Buradan elde edilen sonuçlar, laboratuvarımızda yapılan daha önceki çalışmalarla birleştirilerek, indirgenme reaksiyonu için bir mekanizma önerilecektir. Nitrat indirgenmesinin polipirol kaplı bakır elektrot üzerinde, bakır elektroda göre daha düşük aşırı gerilimlerde başladığı düşünülmektedir. Bu potansiyelerde meydana gelebilecek adsorbe hidrojenin, $\text{H}_{(\text{ad})}$, indirgenme reaksiyonunu yönlendirdiği varsayılmaktadır. Bu düşüncüyü destekleyecek potansiyelerde nitrat indirgemesi yapılacak ve ürün dağılımı belirlenmeye çalışılacaktır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. GENEL BİLGİLER

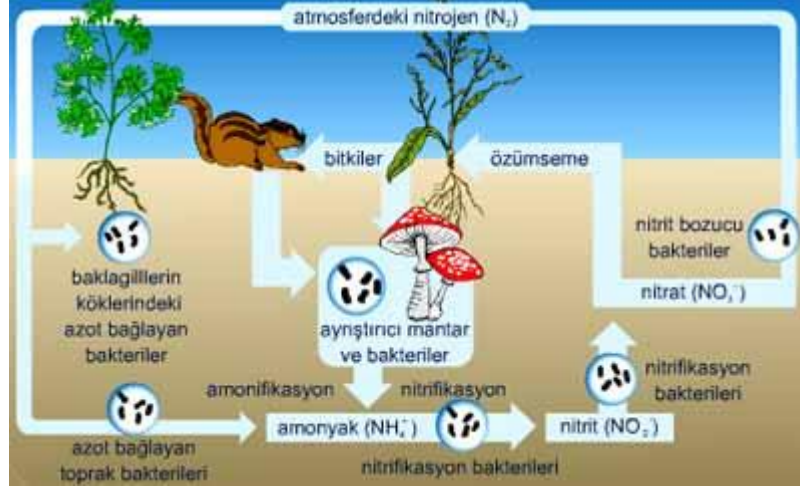
2.1.1. Nitrat İyonunu Yapısı

Nitrat, bir azot ve üç oksijen atomundan oluşan bir nitrik asit tuzu iyonudur. Mol kütlesi $62.0049 \text{ g.mol}^{-1}$ 'dir. Moleküler geometrisi üçgen düzlemdir ve O-N-O bağ açısı 120° 'dir[5].



Şekil 2.1. Nitrat iyonunun yapısı [5].

Azot tüm yaşam için gerekli olan aminoasit, protein ve nükleik asitlerin yapıtaşıdır. Canlılar yaşamlarını sürdürebilmek için oksijen ve karbondioksite ihtiyaç duydukları gibi, büyüebilmek için de azota (N_2) ihtiyaç duyarlar. İlk bakışta canlılar için azot yetersizliğinin söz konusu olamayacağı düşünülür, çünkü atmosferin % 80'ini azot gazı oluşturur. Fakat moleküler azot çok karardır, canlılar moleküler azotu doğrudan atmosferden alıp protein ve nükleik asitleri oluşturmak için diğer elementlere bağlayamaz. Önce moleküler azotun (N_2) bağlarının kırılması gerekir. Moleküler azotun bağlarının kırılması ve hidrojen veya oksijenle bağlanması büyük enerji ister. Bitkilerin topraktaki azotu kullanabilmeleri için inorganik forma dönüştürülmesi gerekmektedir. Atmosferde veya toprakta bulunan azot, biyolojik ve kimyasal olarak birçok karmaşık dönüşüme uğrar ve tekrar havaya veya toprağa karışarak bir döngü oluşturur[5].



Şekil 2.2. Azot döngüsü[6]

Azot döngüsü olarak bilinen bu süreç, beş basamaktan oluşmaktadır.

Azot fiksasyonu: Moleküler azotun canlıların kullanabileceği form olan amonyağa (NH₃) dönüşümüdür. Biyolojik azot fiksasyonu toprak ve suda yaşayan fotosentetik cyanobakter, baklagil kökleri içinde yaşayan Rhizobium bakterileri gibi organizmaların nitrogenaz enzimleriyle gerçekleştirilir.

Nitrifikasyon: Amonyakın (NH₃) toprak bakterileri tarafından nitratlara (NO₃⁻) dönüştürülmesine nitrifikasyon denir. Nitrifikasyon iki aşamalıdır. Önce Nitrosomonas ve Nitrococcus amonyağı nitrite (NO₂⁻), sonra Nitrobacter nitriti nitrata yükseltir.

Asimilasyon: Azot fiksasyonu ve nitrifikasyonla ortaya çıkan nitrat ve amonyağın bitki kökleri tarafından absorbe edilip, bitki proteinleri ve nükleik asitlere bağlanması asimilasyon olarak bilinir.

Amonifikasyon: Canlılar azot içeren üre (idrar) ve ürik asit (kuşlar) gibi atıklar üretir. Bu maddeler ve ölü organizmalardaki azot ayrıştırılır ve çevreye amonyak geri verilir. Biyolojik azot bileşiklerinin amonyağa çevrilmesine amonifikasyon denir. Toprak ve sularda amonifikasyon bakterileri tarafından gerçekleştirilir. Amonifikasyonla azot döngüsüne katılan amonyak azotu tekrar nitrifikasyon ve asimilasyon için hazır duruma gelir.

Denitrifikasyon: Nitratın (NO_3^-) azot gazına (N_2) dönüştürülmesine denitrifikasyon denir. Denitrifikasyon bakterileri azot fiksasyonu ve nitrifikasyon gerçekleştiren bakterilerin tersine azotu atmosfere geri döndürürler.

Nitrat iyonu, bakteriler tarafından biyolojik olarak üretilbildiği gibi, günümüzde deterjanların ve gübrelerin aşırı kullanımıyla da meydana gelmektedir. Yapay ve doğal gübrelerin mikroorganizmalar tarafından bozundurulmasıyla oluşan nitrat iyonu bitkiler tarafından alınmaktadır. Fakat bu tür olaylarla oluşan nitrat iyonunun sulara fazla bulunması canlıları ve çevreyi olumsuz etkilemektedir. Özellikle bebeklerde methemglobin veya mavi bebek sendromu olarak bilinen hastalığa sebep olmaktadır[2].

Bu nedenle, yeraltı sularına karışan fazla miktardaki nitrat iyonunun uzaklaştırılması; endüstriyel önemi olan bileşiklere dönüştürülmesi gerekir.

2.1.2. Nitrat İyonunun Giderilmesi

Nitrat iyonu kararlı ve suda çok iyi çözünen bir iyondur. Nitrat iyonunun uzaklaştırılması için çeşitli yöntemler bulunmuştur. Bu yöntemler, biyolojik denitrifikasyon, iyon değiştirici reçine kullanımı, ters ozmoz ve elektrodializ gibi yöntemlerdir.

Nitrat iyonları laboratuvarında çeşitli yöntemlerle indirgenebilir. Bunlar; kimyasal, biyolojik uygulama (biyolojik denitrifikasyon), ters osmoz, elektrodializ ve elektrokimyasal yöntemlerdir. Elektrokimyasal indirgenmesinin diğer yöntemlere göre bazı avantajları vardır [7]:

- i.** Nitrat iyonları, çeşitli katot materyalleri ve farklı çözelti ortamlarında kullanılabilir ürünlere dönüştürülür.
- ii.** Uygulamadan önce ve sonra genelde kimyasal işlem gerektirmez.
- iii.** Tortu oluşturmaz
- iv.** İşlemler küçük bir alanda yapılır ve maliyet düşüktür.

Nitrat iyonunun indirgenmesiyle nitrit (NO_2^-), azot oksit (NO), nitroz oksit (N_2O), azot (N_2), hidroksilamin (NH_2OH), hidrazin (N_2H_4), amonyak (NH_3) ürünleri oluşabilmektedir. Bu oluşan ürünlerden bazılarının endüstriyel açıdan önemi vardır.

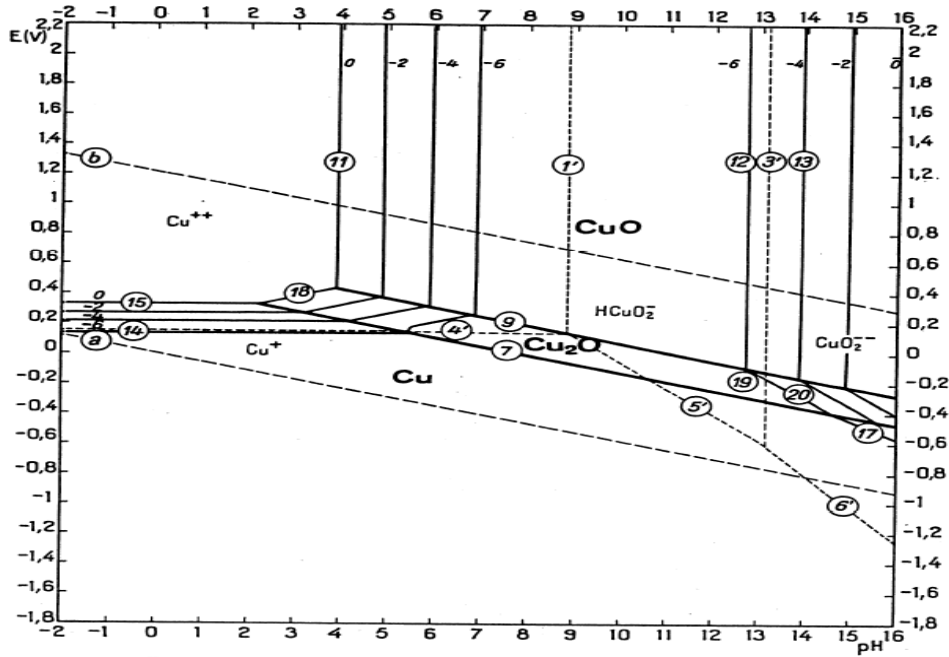
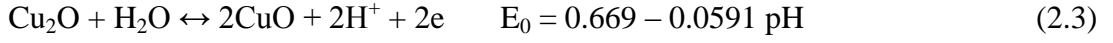
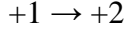
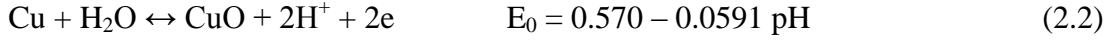
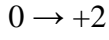
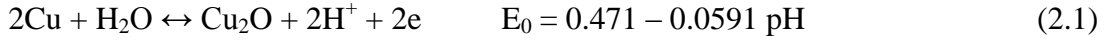
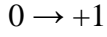
- Nitroz oksit (N_2O), anesteziye kullanılan bir bileşiktir.
- Amonyak (NH_3), gübrelerde azot kaynağı olarak kullanılır.
- Hidroksilamin (NH_2OH), kaprolaktam üretiminde çok önemli bir materyaldir[8].

2.1.3. Bakırın Özellikleri

Geçiş elementlerinden biri olan bakır, bileşiklerinde +1 ve +2 yükseltgenme basamaklarında bulunur. Bileşikleri renklidir ve genellikle kompleks iyonlar oluşturma eğilimindedir. Bakırın önemi, başlıca üç nedenden kaynaklanmaktadır.

1. Dünya'nın hemen hemen tüm bölgelerinde bulunması nedeniyle geniş ölçüde üretiminin yapılabilmesi
2. Elektiriği diğer tüm metaller içinde gümüşten sonra en iyi ileten metal olması
3. Endüstriyel önemi yüksek pirinç ve bronz gibi alaşımlar yapması

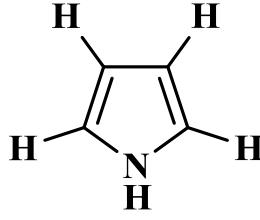
Bakır, oda koşullarında yavaş yavaş ısıtıldığında hızla yüzeyinde önce Cu_2O sonra CuO oluşur. Bu ince oksit filmleri bakırı koruyucu etki yapar. Bakır asidik ve kuvvetli bazik ortamlarda hızla çözünür. Sulu ortamlardaki elektrokimyasal davranışı ise Pourbaix diyagramları ile açıklanabilir (Şekil 2.3). Bu diyagramlar potansiyel-pH ilişkisini değerlendirmek için Pourbaix tarafından teorik olarak geliştirilmiştir. Bu diyagramlarda potansiyel ve pH'a bağlı olarak Cu yüzeyinde meydana gelebilecek bazı tepkimeler ve E_0 değerleri Eşitlik 2.1-2.3'de gösterilmiştir[9].



Şekil.2.3. 25°C’de Cu için Pourbaix diyagramı[9].

2.1.4. Pirolün Özellikleri

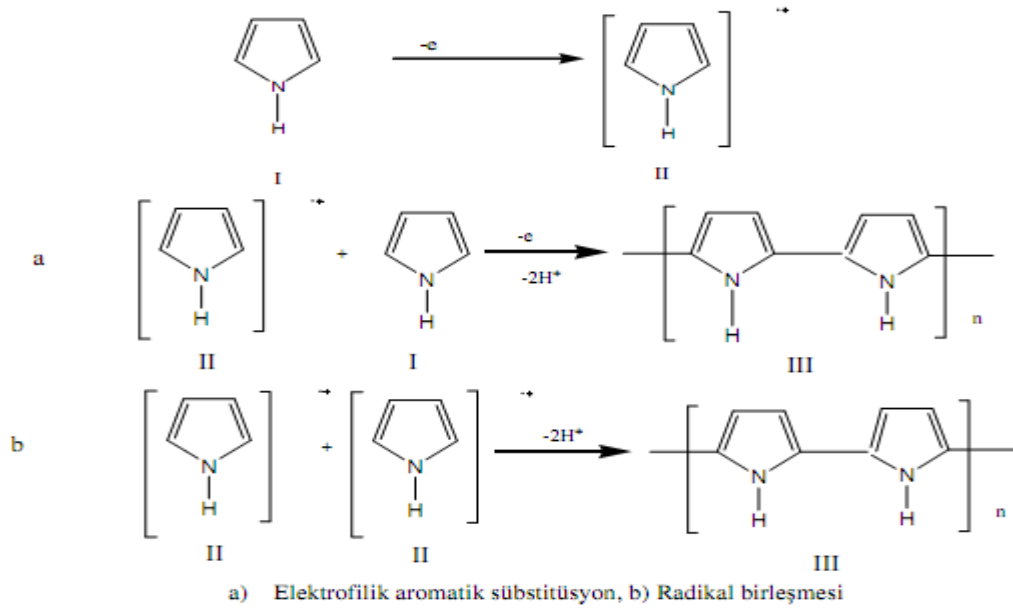
Pirol heterosiklik aromatik bir bileşiktir. $\text{C}_4\text{H}_4\text{NH}$ formülünde halkalı bir yapıya sahiptir. Pirol distile edildiğinde renksiz bir sıvıdır. Fakat havaya maruz kaldığında kahverengine dönüşmektedir. Erime noktası -23°C ve kaynama noktası 130°C ‘dır. Pirol nem çekici bir maddedir ve suda az çözünmektedir. Pirolün yoğunluğu $0,967 \text{ g/cm}^3$ ve vizkositesi $0,001225 \text{ Pa.s}$ ‘dir[6]. Pirolün yapısı Şekil 2.4’ te görülmektedir[10].



Şekil 2.4. Pirol'ün yapısı

Pirol'ün kimyasal yükseltgenmesi sonucu özellikleri tanımlanmamış polimerik bir madde olan “pirol siyahı” oluşumu uzun süreden beri bilinmektedir. Bu polimer iletken değildir ve bol miktarda oksijen içermektedir. Polipirolün elektrokimyasal sentezi ilk olarak 1968 de gerçekleştirilmiş ve sonrasında konjuge yapılara olan ilginin artması ve polipirolün uygun özelliklerinden dolayı, polipirolün sentezi ve özelliklerinin araştırılmasına dair çalışmalar artarak devam etmiştir.

Pirolün kimyasal sentezi için oksijensiz bir ortam ve uygun potansiyelde katodik bir reaksiyon vererek indirgenebilen (gümüş tuzları gibi sıkça kullanılan) türlerin bulunması yeterlidir. Polimerleşmenin başlaması için monomerin yükseltgenmesiyle bir radikal katyonu oluşmalıdır (Şekil 2.5). Monomerin yükseltgenme potansiyeli, polimerleşmenin başlayıp başlamayacağını kontrol eder. Bu esnada pirolün radikal katyonu başka bir radikal katyonla dimerleşir ve $2 H^+$ açığa çıkar. Sonrasında, dimerik yapı monomere göre biraz daha düşük bir potansiyelde yükseltgeneceğinden dimerik yapı aynı yolla büyür ve polimer meydana gelir (Şekil 2.5). Elektrokimyasal sentez esnasında oluşan polipirol, elektrot yüzeyinde çözünmeyen bir çökelti verir; diğer polimerlerden farklı olarak çökelmeyle polimerin molekül kütlesi sınırlanmaz. Polipirolün morfolojisi çözücüye, elektrolitin doğasına, elektrolit konsantrasyonuna ve akım yoğunluğuna bağlıdır. Polipirol filmindeki elektronik ve iyonik yük taşıma özellikleri de bunlar tarafından belirlenir. Genelde, uygun bir polipirol filminin yoğunluğu $1,48 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Sentezlenen polipirol, pirolden daha düşük bir potansiyelde yükseltgenebilmektedir. Elektronötraliyenin korunması için yükseltgenen polimere eşdeğer anyon, filmin içine göç eder. Böylece yükseltgenmiş filmin kararlılığı sağlanmış olur; Zira filmin iletme kabiliyeti, yükseltgenmiş olmasına bağlıdır[11].



Şekil 2.5. Pirol'ün elektrokimyasal polimerizasyonu için önerilen reaksiyon mekanizması[11].

2.1.5. Bakır Yüzeyine Polipirol Sentezi

Endüstride yaygın olarak kullanılan metallere biri de bakırdır. Bakır aktif bir metaldir ve tüm aktif metaller üzerinde iletken polimerlerin elektrokimyasal sentezinin, metal çözünürlüğü yüzünden karmaşık olduğu bilinmektedir. Aktif metaller üzerinde elektropolimerizasyon reaksiyonu boyunca monomerin radikal kationlara yükseltgenmesini sağlamak için oldukça yüksek anodik potansiyellere çıkılması gereklidir. Bununla birlikte yüksek anodik potansiyeller, metal çözünmesine neden olur. Buna karşın bakırın teknolojik önemi göz önüne alındığında bakır üzerinde polipirol sentezine yönelik çalışmaların azlığı şaşırtıcıdır. Ayrıca, sadece polipirol değil diğer iletken polimerlerin sentezine yönelik çalışmalarda oldukça sınırlıdır. Bakır üzerindeki polipirol veya iletken polimerlerden birinin elektrosentezi için okzalik, fosforik, sülfürik, tosilik asit gibi çeşitli asitlerde yada farklı konsanrasyonlarda pH' sı 6-8' e ayarlanmış sülfat, nitrat, tartarat ve okzalat içeren inorganik tuzlar içinde polipirol sentezi üzerine çalışmalar yapılmıştır[12].

Santos ve ark., sulu ortamda elektrolit olarak okzalik asit, sodyum okzalat ve sodyum/potasyum tartarat kullanarak bakır elektrotlar üzerine polipirol filmi başarılı bir şekilde elektrokimyasal olarak ayırtmışlar ve film özellikleri

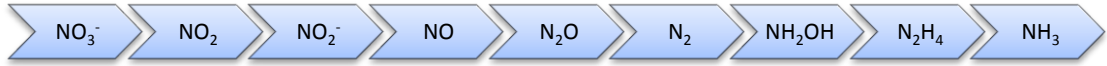
bakımından karşılaştırmışlardır. Uygun elektrolitin kullanımıyla bakır gibi oksitlenebilir metallere pirolün elektrokimyasal oksidasyonu ile PPy filmlerin çökebildiğini, pirollü ve pirolsüz bu elektrolitlerin varlığında yapılan elektrokimyasal ölçümler bakırın polipirol çökmesinden önce yeterli biçimde pasifleştiği gösterilmiştir. Yapılan FT-IR analizlerinin pirol elektropolimerizasyonundan önce Cu yüzeyinde pasif film oluştuğunu ve bu filmin polimer oluşumunu engellemeden bakırın korozyonunu önlediği belirlenmiştir. Okzalik asitli ortamda Cu (I) okzalatin tek pasifleştirici bileşik olduğu kanıtlanmış, diğer yandan okzalit ve tartarat ortamı içinde polarize olmuş örneklerle elde edilen eğrilerde de ince filmler belirlenmiştir[13].

Laboratuvarımızda yapılan bir çalışmada, sodyum salisilat, sodyum okzalit ve potasyum tartarat çözeltilerinde bakır elektrotun elektrokimyasal davranışı incelenmiştir[12]. Literatürde sodyum salisilat çözeltisi içerisinde PPy ve PAN sentezine rastlanmadığından, çalışmalara açıklık getirmek amacıyla aynı deneyler Pt elektrotta denenmiştir. Uygulanan potansiyelle bağlı olarak Cu elektrotların yüzeyine ayrıştırılmış PPy ve PAN filmlerinin homojen ve sıkı yapılı olduğu ancak tekrarlanabilirliğinin düşük olduğu görülmüştür. Sentezlenen PPy ve PAN filmlerinin uygulanan potansiyelle bağlı olarak yükseltgenme-indirgenme reaksiyonları verdiği yani elektroaktif olduğu belirlenmiştir[12].

Bir başka çalışmada, CH₃OH/ 0,1 M LiClO₄/ 1,5x 10⁻³ M H⁺ elektrolit ortamında polipirol kaplı bakır elektrotta karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesi incelenmiştir[14]. Sentezlenen polipirol filmlerinin uygulanan potansiyelle bağlı olarak yükseltgenme-indirgenme reaksiyonları verdiği gözlenmiştir. Yüksek basınç hücrelerinde gerçekleştirilen elektrolizlerde, polimer film kalınlığının artması ile film yüzeyinde H_(ads) tutunma süresinde artış olduğu ve bu H_(ads)' nin gaz ürünlerine dönüşümü kolaylaştırdığı belirlenmiştir. Karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesinde negatif potansiyellere inildikçe indirgenme ürünlerinden olan HCOOH, CH₄ ve CO verimlerinde azalma gözlenmiştir. Bunun sonucunda, önerilen mekanizmadan da faydalanarak CO₂'in öncelikle CO'ye daha sonra da CO'in diğer ürünlere indirgendiği belirlenmiştir[14].

2.2. NİTRAT İYONUN ELEKTROKİMYASAL İNDİRGENMESİ

Nitrat iyonunun elektrokimyasal indirgenmesi elektrot materyali, elektrolitin cinsi, ortamın pH'sı, nitrat iyonu derişimi ve uygulanan potansiyel gibi birçok parametreye bağlıdır. Nitrat iyonunun indirgenmesi sonucunda oluşabilecek ürünler bu parametrelere bağlı olarak değişebilmektedir. Nitrat iyonunun elektrokimyasal indirgenmesi sonucu Şekil 2.6' da verilmiş olan 8 farklı ürün oluşabilmektedir [15].



Şekil 2.6. Nitrat iyonunun elektrokimyasal indirgenmesiyle oluşabilecek ürünler

Nitrat iyonunun elektrokimyasal indirgenmesi sonucu oluşan bu sekiz farklı azot bileşiği farklı potansiyellerde oluşmaktadır. Aşağıda verilmiş olan Çizelge 2.1 ve Çizelge 2.2' de sulu asidik ve bazik çözeltilerde nitrat iyonunun farklı indirgenme potansiyellerinde oluşturduğu bileşikler gösterilmektedir[16].

Çizelge 2.1. Sulu asidik çözeltilerde nitrat iyonunun indirgenme potansiyelleri[16].

Reaksiyon	E ⁰ vs. Ag/AgCl/V
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \leftrightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	0,635
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e} \leftrightarrow \text{NO}_{(\text{g})} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,757
$2\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8\text{e} \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_{(\text{g})} + 5\text{H}_2\text{O}$	0,916
$2\text{NO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e} \leftrightarrow \text{N}_{2(\text{g})} + 6\text{H}_2\text{O}$	1,046
$\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8\text{e} \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + 6\text{H}_2\text{O}$	0,675

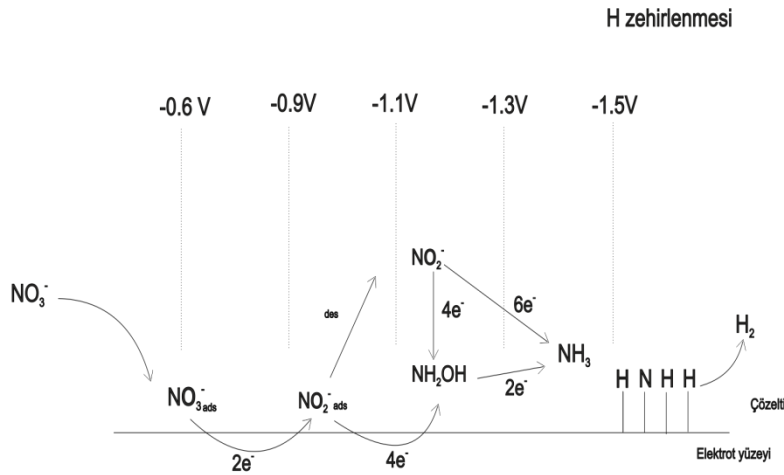
Çizelge 2.2. Sulu bazik çözeltilerde nitrat iyonunun indirgenme potansiyelleri[16].

Reaksiyon	E ⁰ vs. Ag/AgCl/V
$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{NO}_2^- + \text{OH}^-$	-0,19
$2\text{NO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 10\text{e}^- \leftrightarrow \text{N}_2 + 12\text{OH}^-$	0,06
$\text{NO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 8\text{e}^- \leftrightarrow \text{NH}_3 + 9\text{OH}^-$	-0,32

2.2.1. Nitrat İyonunun Bazı Ortamda Elektrokimyasal İndirgenmesi

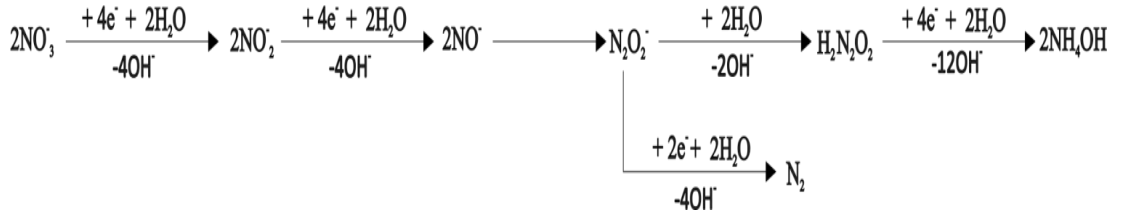
Son elli yıldır, nitrat iyonunun elektrokimyasal indirgenmesi geniş ölçüde çalışılmaktadır. Pb, Ni, Zn, Rh, Ru, Ir, Pd, Cu, Ag ve Au gibi birçok metal elektrot bu çalışmalarda kullanılmıştır. Cu metalinin nitrat iyonunun elektrokimyasal indirgenmesinde diğer metallere oranla daha iyi aktivite gösterdiği öne sürülmektedir[17].

David Reyter ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, alkali ortamda (1 M NaOH) nitrat iyonunun indirgenmesinde bakırın elektrokatalitik aktivitesi incelenmiştir. Uygulanan potansiyele göre nitrat iyonunun indirgenme ürünlerinin farklı olduğu görülmüştür. -0,9 V' ta (Hg/HgO) yapılan elektroliz sonucunda NO_3^- iyonlarının elektrokimyasal indirgenmesiyle ana ürün olarak nitrit (NO_2^-) iyonu meydana gelmiştir. -0,9 V ve -1,1 V aralığında nitrit iyonu hidroksilamin'e (NH_2OH) indirgenmiştir. Fakat uzun süreli (24 saat) elektroliz işlemlerinde hidroksilaminin amonyağa dönüşmesinden dolayı ortamda hidroksilamin belirlenememiştir. -1,1 V' tan daha negatif potansiyelerde nitrit amonyağa indirgenmektedir. Nitrat iyonunun indirgenmesine ait reaksiyonlar ve potansiyeller Şekil 2.7' de verilmiştir[17].



Şekil 2.7. Alkali ortamda nitrat iyonunun elektrokimyasal indirgenmesine sırasında Cu elektrot üzerinde farklı potansiyelerde meydana gelen reaksiyonlar[17].

Gabriela Elena Badea tarafından yapılan bir çalışmada, nitrat iyonunun elektrokatalitik indirgenme reaksiyonu 0,1 M NaOH elektrolit ortamında bakır elektrot üzerinde gerçekleştirilmiştir. Deneysel veriler dönüşümlü voltametri, sabit potansiyel elektrolizleri ve kronoamperometri teknikleriyle elde edilmiştir. 80 mM nitrat içeren 0,1 M NaOH çözeltisi içerisinde, -0,7 V ile -1,65 V arasında bakır elektrotun dönüşümlü voltamogramları alınmış ve -1,1 V, -1,3 V ve -1,45 V gibi potansiyellerde indirgenme pikleri gözlenmiştir. Daha sonra yapılan kronoamperometrik ölçümlerde ise bu potansiyellerde farklı ürünlerin oluştuğu görülmüştür. Bu sonuçları desteklemek için -1,23 V ve -1,4 V' ta elektrolizler yapılmıştır. Yapılan elektroliz sonuçlarına göre nitrat iyonunun -1,23 V' ta N₂ gazına, -1,4 V ise amonyağa dönüştüğü tespit edilmiştir. Bu verilerden yararlanarak Şekil 2.8' de verilen reaksiyon mekanizması önerilmiştir[18].

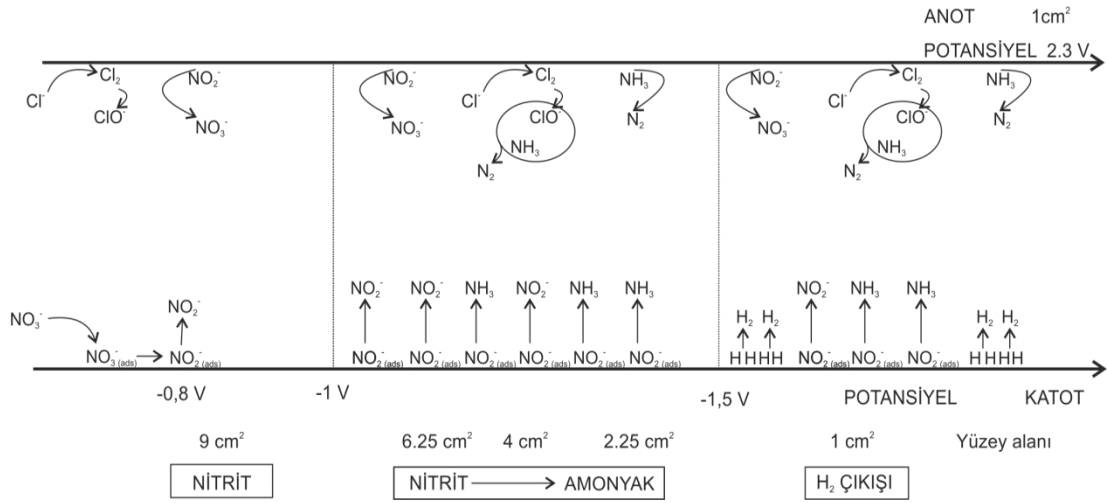


Şekil 2.8. Alkali ortamda nitrat iyonunun indirgenmesine ait mekanizma[18].

NaHCO₃ elektrolit ortamında Cu, Ni, Grafit ve Pt elektrotlarda nitrat ve nitrit iyonlarının elektrokimyasal indirgenmesi dönüşümlü voltametri tekniği ile incelenmiştir. 0 ile -1,6 V/SCE aralığında kaydedilen dönüşümlü voltamogramlarda en iyi katalitik aktivitenin Cu elektrot ile elde edildiği belirtilmektedir. Ayrıca bu çalışmada Cu ve Ni elektrotlarla nitrat iyonunun sabit potansiyel elektrolizleri gerçekleştirilmiştir. Aynı şartlarda gerçekleştirilen elektrolizlerde nitrat iyonu Cu elektrotta % 43 akım verimiyle indirgenirken, Ni elektrotta bu değer % 7 olduğu belirtilmektedir. -0,85 V, -0,90 V, -1,00 V, -1,10 V ve -1,20 V/SCE potansiyellerinde gerçekleştirilen elektrolizlerde nitrit ve amonyak tespit edilmiştir. Nitratın -0,85 V' ta baskın olarak nitrit'e (240 mg.dm⁻³), -1,10 V' ta amonyağa (~280 mg.dm⁻³) dönüştüğü gösterilmiştir [19].

David Reyter ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, alkali ortamda (1 M NaOH) bakır elektrotu katot, Ti/İrO₂ elektrotunu anot olarak kullanıldığı bir

sistemde elektroliz sonucunda nitrat iyonları azot gazına dönüştürülmüştür. Bakır elektrot üzerinde, nitrat iyonunun amonyağa elektrokatalitik olarak indirgenmesi yaklaşık olarak -1,4 V’ da [Hg/HgO] meydana gelmektedir. Ti/İrO₂ elektrotu üzerinde, pH 12, NaCl içeren elektrolit ortamında ve -2,3 V [Hg/HgO] sabit potansiyelde hipoklorit oluşumu görülmüş ve bunun yanında amonyak ürününün tümü azot gazına dönüşmüştür. Bu veriler sonucunda Şekil 2.9’ da verilmiş olan reaksiyon mekanizması önerilmiştir [20].



Şekil 2.9. 0,5 M NaCl içeren elektrolit ortamında, elektroliz sırasında Ti/İrO₂ anot ve bakır katot üzerinde meydana gelen farklı reaksiyonların şematik gösterimi[20].

Engracia Lacasa ve arkadaşları tarafından yapılan bir başka çalışmada, ayrılmamış elektrokimyasal bir hücrede nitrat iyonlarının elektrolizi yapılmış ve anodik materyallerin nitrat iyonunun indirgenmesi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Katot materyali olarak paslanmaz çelik, anot materyalleri olarak iletken elmas (CDE) ve IrO₂ – Ta₂O₅ (DSA-O₂) elektrotları kullanılmıştır. Elektrolit olarak sülfat iyonları kullanıldığı her iki sistemde, nitratin indirgenmesi sonucu amonyak, nitrit ve nitrik oksit ana ürün olarak belirlenmiştir. Ama nitrat indirgenmesinde CDE anodik materyalin DSA-O₂ anodik materyaline göre daha verimli olduğu gösterilmiştir [21].

Innocenzo G. Casella ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, Cu, Cu₄₅Tl₅₅ ve Tl elektrotları üzerinde 10 mM NaOH elektrolit ortamında nitrat ve nitrit iyonlarının elektrokimyasal indirgenmesini dönüşümlü voltametri tekniğiyle incelenmişlerdir. 0,0 ve -1,4 V (SCE) potansiyel aralıklarında dönüşümlü voltamogramlar alınmıştır. Saf Tl metalinin nitrat ve nitrit iyonlarının

elektrokimyasal indirgenmesinde aktif olmadığı, fakat Cu yüzeyine elektrokimyasal olarak ayrıştırıldığı zaman indirgenme reaksiyonunda katalitik aktiviteyi artırdığı görülmüştür. Yapılan ölçüm sonuçlarına göre Cu₄₅Tl₅₅ elektrotunun saf Cu ve Tl elektrotlarına göre daha yüksek katalitik aktiviteye sahip olduğu öne sürülmüştür[22].

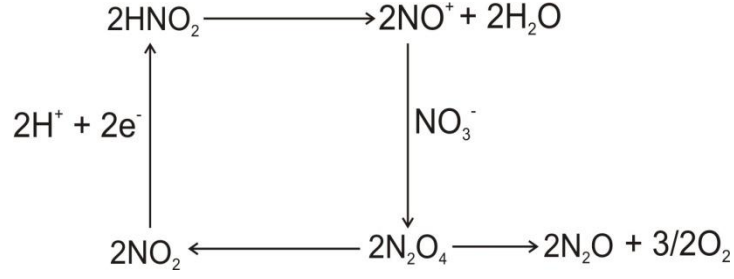
2.2.2. Nitrat İyonunun Asidik Ortamda Elektrokimyasal İndirgenmesi

Nitrat iyonunun indirgenmesi 0,1 M HClO₄ elektrolit çözeltisi içerisinde Sn modifiyeli Rh, Ru, Ir elektrot üzerinde incelenmiştir[18]. Bu elektrotlar nitrat iyonunun indirgenmesinde yüksek aktivite göstermiştir. Aynı zamanda Sn modifiyeli Rh, Ru, Ir elektrotların N-O bağının kırılmasında da yüksek bir katalitik etkiye sahip olduğu görülmüştür. Diğer yandan nitrat iyonunun indirgenmesiyle oluşan ürünler kullanılan elektroda göre farklılık göstermiştir. Kullanılan elektrot materyaline göre ürün dağılımları Çizelge 2.3' te gösterilmektedir[23].

Çizelge 2.3. Kalay ile modifiye edilmiş elektrotlarda oluşan ürünlerin dağılımları[18].

	% Ürün Dönüşümleri				
	NO ₂ ⁻	NH ₄ ⁺	NH ₂ OH	N ₂ O	N ₂
Sn/Rh	--	19	22	59	--
Sn/Ru	--	41	46	--	--
Sn/Ir	17	--	56	11	17

Soledad Ureta ve arkadaşları, dönüşümlü voltametri yöntemi ile nitrat iyonunun asidik ortamda Pt, Ir ve 70:30 Pt:Ir elektrotları üzerinde elektrokimyasal indirgenmesini incelenmişlerdir. Elde edilmiş olan sonuçlara göre alaşım elektrotun saf metal elektrota göre daha yüksek aktivite gösterdiği belirlenmiş ve nitrat iyonunun indirgenmesi için önerilen olası mekanizma Şekil 2,10' da görülmektedir[24].



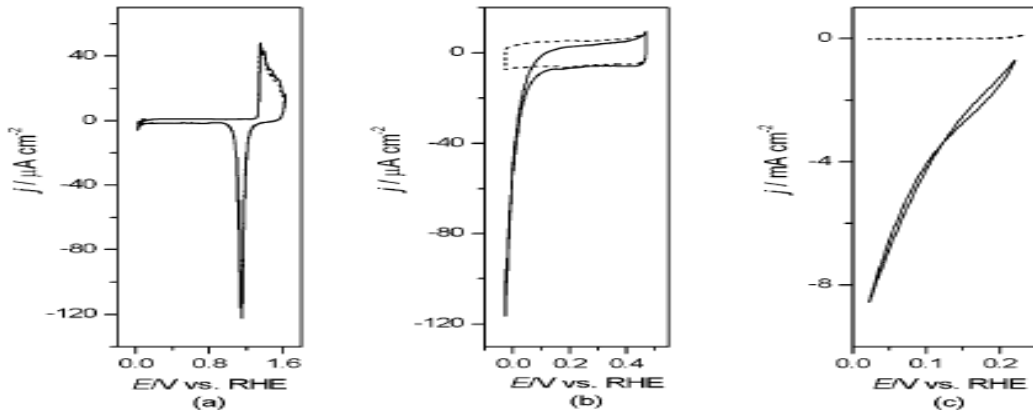
Şekil 2.10. Asidik ortamda nitrat iyonunun indirgenmesine ait mekanizma[24].

Jian Yang ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, asidik ortamda (0,1 M HClO₄) Pt elektrot ve farklı miktarlarda Sn kaplanmış Pt elektrot üzerinde nitrat indirgenmesini incelenmiştir. Nitratın indirgenmesi sonucunda meydana gelen ürünler elektrokimyasal kütle spektroskopisi yöntemiyle belirlenmiştir. Yüksek derecede Sn kaplamalarında ($\Theta_{\text{Sn}} = 0,966$) baskın ürün olarak NO belirlenmesine karşın orta derecede Sn kaplandığı ($\Theta_{\text{Sn}} = 0,414$) zaman ana ürün olarak N₂O belirlenmiştir. Meydana gelen N₂O ürünüde kalay ile modifiye edilmiş Pt elektrot üzerindeki Pt bölgelerinde N₂ gazına indirgenmiştir. Bu veriler ışığında bir reaksiyon mekanizması önerilmiştir[25].



G.E. Dima ve arkadaşları, dönüşümlü voltametri, kronoamperometri ve DEMS yöntemleri kullanılarak asidik çözeltilerde 8 farklı elektrot (Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Cu, Ag ve Au) üzerinde nitrat iyonlarının aktivitesi belirlenmeye çalışılmış ve bir mekanizma önerilmiştir. Nitrat indirgenmesi için dönüşümlü voltametri sonuçları, akım yoğunluğunun elektrotun doğasına güçlü bir şekilde bağlı olduğunu göstermiştir. Au, Ag ve Cu elektrotları için elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 2.11’ de gösterilmiştir. Au, Ag ve Cu elektrotlarda alınan voltametrik ölçümlere bakıldığında, nitrat iyonun Cu elektrot üzerinde Au ve Ag elektrota göre daha pozitif potansiyelerde indirgendiği ve aynı zamanda en yüksek katodik

akımında Cu elektrot kullanımında olduğu görülmektedir. Bu sonuçlara bakıldığında, nitrat iyonun indirgenmesinde Cu elektrotun aktivitesinin Au ve Ag elektrota göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. 0,1 M NaNO₃ içeren 0,5 M H₂SO₄ çözeltinde yapılan çalışmalarda elektrot malzemeleri iki guruba ayrılmış ve ilk gurup için katalitik aktivitelerinin sırasıyla Rh>Ru>Ir>Pd>Pt, ikinci gurup için sırasıyla Cu>Ag>Au şeklinde azaldığı görülmüştür. Pt ve Ru elektrotları ile gaz ürünler tespit edilememiş ve başlıca NH₂OH ve NH₃ belirlenmiştir. Cu elektrotta yapılan ölçümlerde ise N₂O bulunmamasına karşın, indirgenme akımı boyunca NO ürününün arttığı açıkça görülmüştür. Bu sonuçlardan yola çıkılarak nitratın elektrokimyasal olarak indirgenmesi için bir mekanizma önerilmiştir[8].



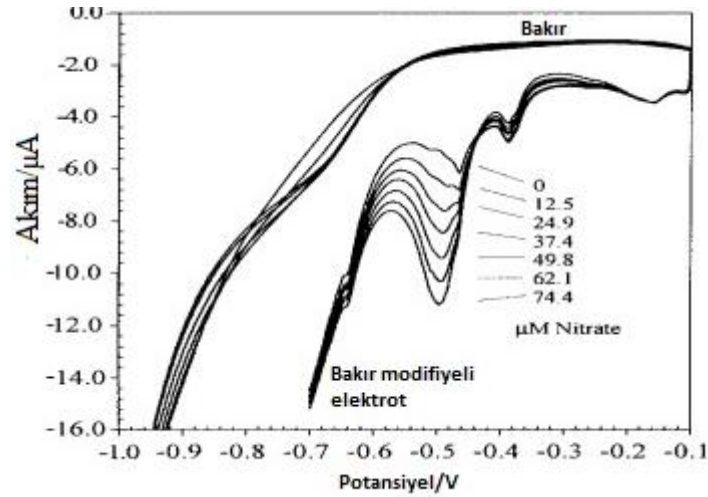
Şekil 2.11. 0.5 M H₂SO₄' te (kesik çizgi) ve 0.5 M H₂SO₄ + 0.1 M NaNO₃ (düz çizgi) çözelti ortamında (a) Au, (b) Ag ve (c) Cu . Tarama hızı : 20 mV s⁻¹[8].



Brett K. Simpson ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, 0,1 M HClO₄ ortamında saf Ni, Cu ve 3 farklı bileşimde bulunan Cu ve Ni alaşımlarında

NO_3^- iyonunun indirgenmesi voltametrik yöntemle incelenmiştir. Cu-Ni alaşım elektrotların, saf Cu ve Ni elektroda göre, NO_3^- iyonunun indirgenmesinde daha iyi bir katalitik etki gösterdiğini belirtilmektedir. $\text{Cu}_{75}\text{Ni}_{25}$, $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ ve $\text{Cu}_{25}\text{Ni}_{75}$ farklı bileşimlerdeki alaşım elektrotlarda yapılan voltametrik ölçümlerde ise $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ alaşım elektrotunun en iyi katalitik aktiviteyi gösterdiğini belirlemişlerdir. Yapılan ölçümler sonucunda NO_3^- iyonunun $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ ve $\text{Cu}_{25}\text{Ni}_{75}$ elektrotlarında NH_2OH , Cu ve $\text{Cu}_{75}\text{Ni}_{25}$ elektrotlarında ise NH_3 oluşturarak indirgendiği belirlenmiştir[26].

James Davis ve arkadaşları, camsı karbon elektrotun yüzeyi 0,1 M HCl ile pH 3 ayarlanmış 0,1 M Na_2SO_4 ve 0,05 M CuSO_4 içeren bir çözeltide bakır ile kaplanmıştır. Kaplama işlemi 20 dakika boyunca -1 V sabit potansiyelde gerçekleştirilmiştir. Cu ve Cu kaplı camsı karbon elektrotta indirgenme reaksiyonuna nitrat iyonu ve destek elektrolit (KCl) derişimlerinin etkileri incelenmiştir. 0,1 M Na_2SO_4 ve 0,1 M HCl elektrolit ortamında alınan voltamogramda nitrat derişiminin artışıyla katodik akımın arttığı Şekil 2.12' de görülmektedir[27].

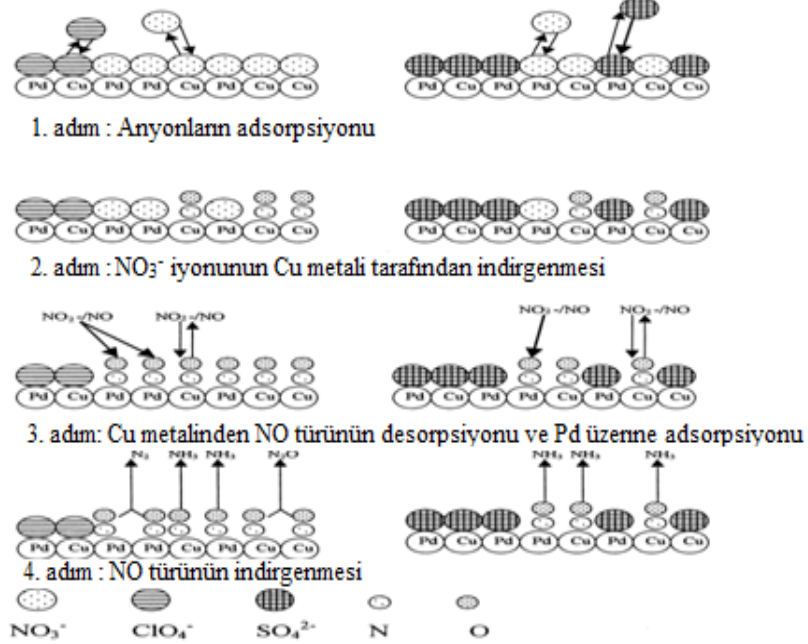


Şekil 2.12. Bakır ve bakır kaplı camsı karbon elektrotta (modifiye elektrot) nitrat eklemesinden sonra (12.5-74.4 μM) $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ tarama hızında kaydedilen voltamogram[22].

Rodavici ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, nitrat iyonunun elektrokimyasal indirgenmesi Cu elektrotta Cl^- , Br^- ve I^- iyonları içeren 0,1 M H_2SO_4

elektrolit ortamında dönüşümlü voltametri ile incelenmiştir. Cu elektrotta 0,1 M NaNO_3 içeren 0,1 M H_2SO_4 elektrolit ortamında -0,2 V ile -0,9 V/SCE arasında kaydedilen voltamogramlardan I^- ve Br^- iyonlarının reaksiyonu yavaşlattığı, Cl^- iyonunun hızlandırdığı belirtilmektedir [28].

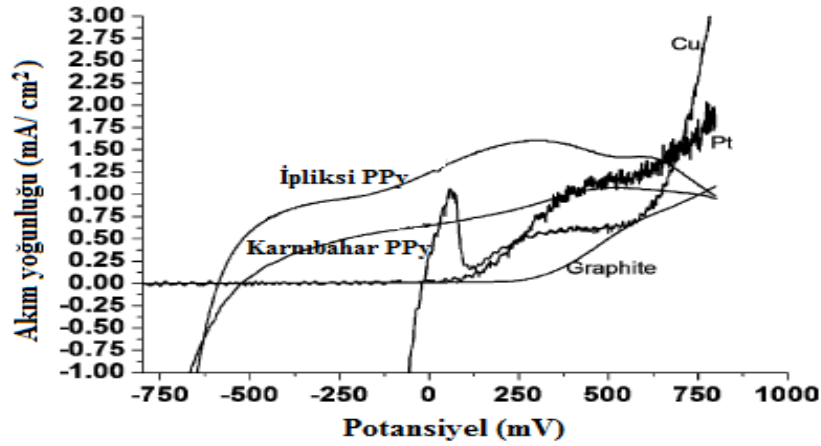
A.C.A. de Vooy ve arkadaşları Pd/Cu alaşım elektrotları ile nitrat indirgenmesinde destek elektroliti olarak kullanılan H_2SO_4 ve HClO_4 çözeltilerini karşılaştırmışlardır. Elektroliz verilerine göre HClO_4 çözelti ortamında N_2O ve N_2 verimleri daha yüksek bulunmuştur. Aynı zamanda elektrot yüzeyine ayrıştırılan bakır miktarı arttıkça N_2 oluşumunun azaldığı, N_2O miktarının arttığı belirlenmiştir. Nitratın indirgenme ürünleri yüzeye adsorbe olmuş olan N-türlerinin miktarına bağlı olarak değişim göstermektedir. Yüzeye adsorbe olmuş N-türleri miktarının fazla olması durumunda N_2O ve N_2 miktarları artmaktadır. Yüzeye adsorbe olmuş N-türleri miktarının az olması durumunda ise NH_3 miktarı artmaktadır. Nitrat iyonunun asidik ortamda ki seçicilik ve aktivitesini gösteren bir model Şekil 2.13' te gösterilmiştir[29].



Şekil 2.13. Asidik ortamda seçicilik ve aktivite için model tasarımı[29].

2.2.3. Nitrat İyonunun Polimer Modifiyeli Elektrotlarda Elektrokimyasal olarak İndirgenmesi

Xiuling Zhang ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, polipirol modifiyeli grafit elektrot hazırlanmış ve bu elektrotun nitrat iyonunun indirgenmesindeki elektrokatalitik davranışı gözlemlenmiştir. Elektrot yüzeyleri Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ve X-ray analiz cihazları yoluyla incelenmiştir. Daha sonra polipirol modifiyeli grafit elektrotun elektrokatalitik aktivitesi grafit, Cu ve Pt elektrotlarla karşılaştırılmıştır (Şekil 2.14). Polipirol modifiyeli elektrotlarda nitrat indirgenmesinin grafit, Cu ve Pt elektrotlara göre daha düşük potansiyellerde gerçekleştiği görülmüştür. Aynı zamanda nitrit konsantrasyonunun polipirol kaplı grafit elektrotta grafit, Cu ve Pt elektrota göre daha düşük olduğu gözlemlenmiştir[30].



Şekil 2.14. 0,1 M NaNO₃ elektrolit ortamında dört elektrot türünün polarizasyon eğrisi[30].

Francisco Armijo ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, nitrat iyonunun indirgenmesinde, 0,5 M HClO₄ ve 0,1 M NaClO₄ elektrolit ortamında altı farklı polimer modifiyeli elektrot elektrokatalizör olarak kullanılmıştır. Bu altı polimer HCl çözeltisi içerisinde tetrakis (x-aminofenil) porfirin (x = o, p) ve onların Cu(II) ve Ni(II) komplekslerinin iletken camsı elektrot (cam levha üzerine ayrıştırılmış SnO₂:F) yüzeyine polimerizasyonu ile hazırlanmıştır. Daha sonra bu polimer modifiyeli elektrotların nitrat indirgenmesindeki aktiviteleri dönüşümlü voltametri tekniği ile incelenmiş ve ürün dönüşümleri elektroliz yapılarak

belirlenmiştir. Kullanılan elektrot ve elektrolit ortamına göre belirlenen ürünler Çizelge 2.4' te gösterilmiştir[31].

Çizelge 2.4. İki farklı elektrolit ortamında 0,1 M nitrat içeren çözeltide, -0,6 V potansiyelde (Ag/AgCl) yapılan elektroliz sonuçları. Elektroliz süresi: 6 saat[31]

CG / POLİMER	0,5 M HClO ₄	0,1 M NaClO ₄
Poly-H ₂ -o-TAPP	NO ₂ ⁻	NO ₂ ⁻
Poly-H ₂ -p-TAPP	NO ₂ ⁻	NO ₂ ⁻
Poly-Ni-o-TAPP	NO ₂ ⁻ , N ₂ O	NO ₂ ⁻ , N ₂ O
Poly-Ni-p-TAPP	NO ₂ ⁻	NO ₂ ⁻
Poly-Cu-o-TAPP	NO ₂ ⁻ , N ₂ O	NO ₂ ⁻ , N ₂ O
Poly-Cu-p-TAPP	NO ₂ ⁻	NO ₂ ⁻

3. MATERYAL VE METOT

3.1. MATERYALLER

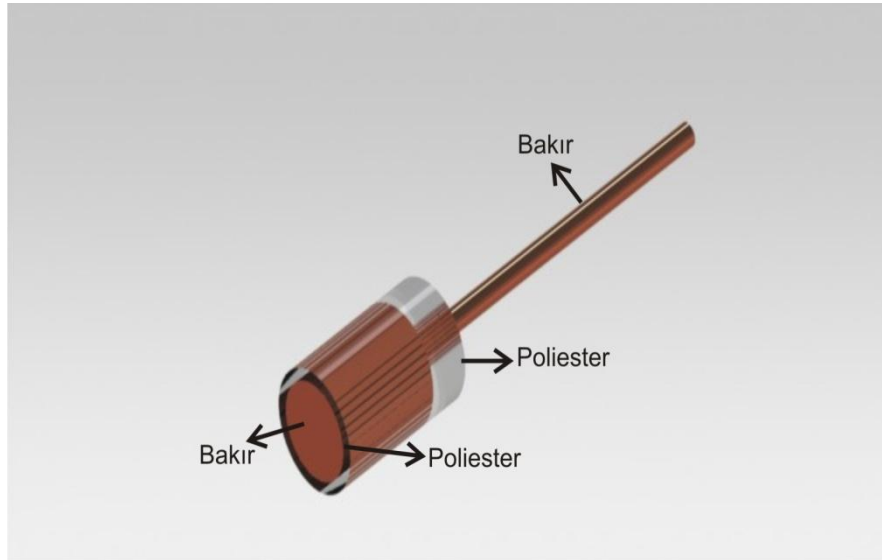
3.1.1. Elektrokimyasal Hücreler

Deneysel aşamalarda üç bölmeli (H-tipi hücre) elektrokimyasal cam hücre kullanılmıştır. Bu hücre, çalışma elektrotu, karşı ve referans elektrotları içeren bir sistemdir. Çalışma elektrotunun polimer filmi ile kaplanması, sabit potansiyelde yapılan elektrolizler ve elektrokimyasal ölçümler bu hücrede gerçekleştirilmiştir.

3.1.2. Elektrotlar

3.1.2.1. Çalışma elektrotu

Deneysel aşamalarda çalışma elektrotu olarak sabit potansiyelde gerçekleştirilen elektrolizler ve elektrokimyasal ölçümler için (dönüşümlü voltametri) 3.14 cm^2 yüzey alana sahip Cu-disk kullanılmıştır. Cu disk elektrotun yalnızca taban alanının reaksiyonda aktif olabilmesi için diğer bölgeler poliestere gömülmüştür. Çalışma elektrotunun görünüşü Şekil 3.1’ de verilmiştir.



Şekil 3.1. Poliestere gömülmüş Cu disk çalışma elektrotunun görünüşü.

3.1.2.2. Karşı elektrot

Bütün deneysel çalışmalarda karşı elektrot olarak 7.50 cm^2 yüzey alanına sahip Pt-levha kullanılmıştır.

3.1.2.3. Referans elektrot

Deneysel çalışmaların bütününde referans elektrot olarak Ag/AgCl (3.5 M KCl) elektrotu kullanılmıştır.

3.1.3. Kullanılan Cihazlar

3.1.3.1. Elektrokimyasal çalışma ünitesi

Nitrat iyonunun elektrokimyasal indirgenme reaksiyonunun kinetik incelemeleri CHI 660B model elektrokimyasal çalışma ünitesi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.1.3.2. Potansiyostat

Nitrat iyonlarının elektrolizi potansiyel kontrollü olarak gerçekleştirilmiştir Sabit potansiyel elektrolizlerinde Potentiocan Wenking POS 73 cihazı kullanılmıştır.

3.1.3.3. Multimetre

Sabit potansiyelde gerçekleştirilen elektroliz işlemlerinde sistemden geçen akım miktarını belirlemek için Fluke 187 True RMS model multimetre kullanılmıştır.

3.1.3.4. UV-VIS spektrofotometre

Nitrat iyonunun elektrokimyasal indirgenmesi sonucu oluşan amonyak, nitrit iyonunun ve reaksiyon ortamında kalan nitrat iyonunun kalitatif ve kantitatif analizleri Shimadzu 1700 model spektrofotometre ile yapılmıştır.

3.1.3.5. SEM (Taramalı Elektron Mikroskopu)

Polipirol kaplı bakır elektrotum yüzey morfolojisini incelemek amacıyla Zeiss Supra 55 marka SEM cihazı kullanılmıştır.

3.1.4. Çalışmada Kullanılan Kimyasallar Malzemeler

Saf su : Çözücü olarak kullanılmıştır.

Lityum perklorat [LiClO₄] : Elektriksel iletkenliği sağlamak amacıyla destek elektrolit olarak kullanılmıştır.

Perklorik asit [HClO₄] : Reaksiyon ortamının pH'sını sağlamak amacıyla destek elektrolit olarak kullanılmıştır.

Potasyum nitrat (KNO₃) : Elektrokimyasal indirgenme reaksiyonunda nitrat iyonu kaynağı olarak kullanılmıştır.

Salisilik asit [C₆H₄(OH)CO₂H] : Nitrat iyonunun spektrofotometrik tayininde reaktif olarak kullanılmıştır.

Sodyum hidroksit [NaOH] : Nitrat iyonunun elektrokimyasal indirgenmesi sonucu oluşan amonyağın spektrofotometrik tayininde reaktif olarak kullanılmıştır.

Sodyum nitroprusido [Na₂[Fe(CN)NO].2H₂] : Amonyağın spektrofotometrik tayininde reaktif olarak kullanılmıştır.

Sodyum hipoklorit [NaOCl] : Amonyağın spektrofotometrik tayininde reaktif olarak kullanılmıştır.

Fenol [C₆H₆O] : Amonyağın spektrofotometrik tayininde reaktif olarak kullanılmıştır.

N-(1-naftil) etilendiamin dihidroklorür [C₁₂H₁₄N₂.2HCl] : Nitrit iyonunun spektrofotometrik tayininde reaktif olarak kullanılmıştır.

Sülfanil amit [C₆H₈N₂O₂S] : Nitrit iyonunun spektrofotometrik tayininde reaktif olarak kullanılmıştır.

Hidroklorik asit [HCl] : Nitrit iyonunun spektrofotometrik tayininde reaktif olarak kullanılmıştır.

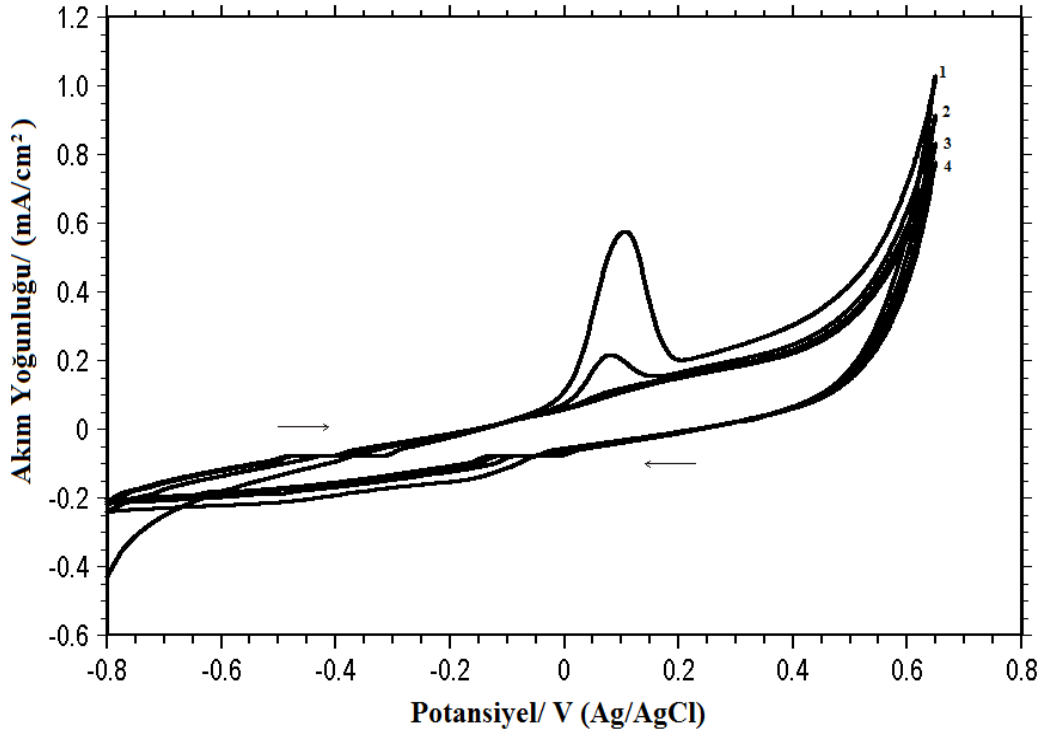
Potasyum sodyum tartarat [KNaC₄H₄O₆.4H₂O] : Polipirol kaplı çalışma elektrotunun hazırlanmasında elektrolit olarak kullanılmıştır.

Pirol [C_6H_7N] : Polipirol kaplı çalışma elektrotunun hazırlanmasında monomer olarak kullanılmıştır.

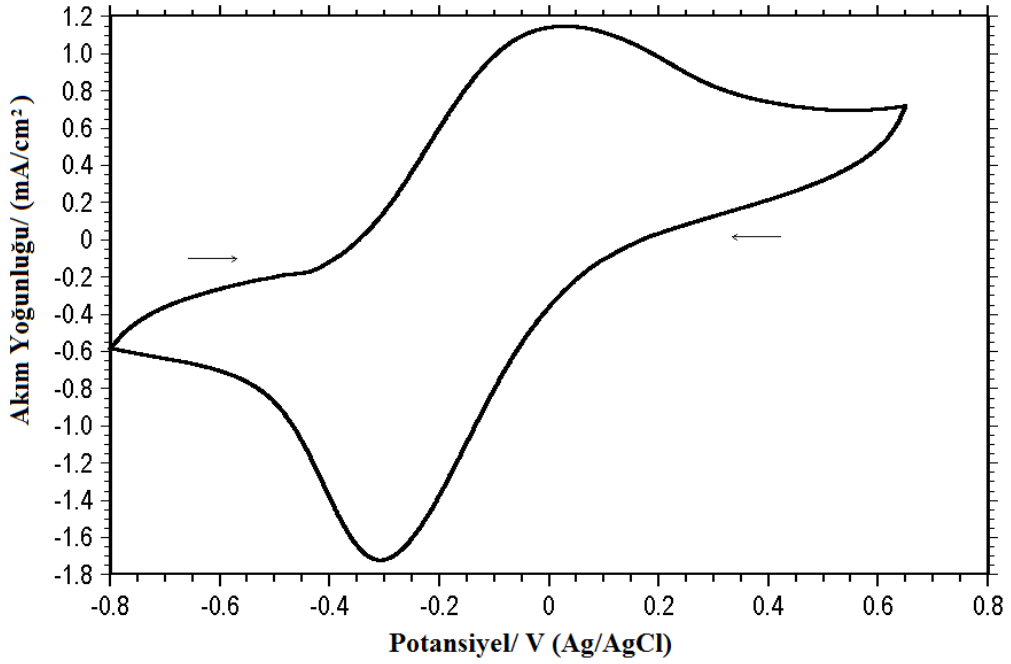
3.2. METOT

3.2.1. Cu-PPy Elektrotun Hazırlanması

Bakır yüzeyine ayrıştırılacak polipirol için, taze destillenmiş 0,5 M pirol içeren 0,2 M potasyum sodyum tartarat ($KNaC_4H_4O_6$) çözeltisi kullanılmıştır. Polimerizasyon işlemi ilk döngü -0,80 V ile 1,60 V [Ag/AgCl] aralığında, sonraki döngüler -0,80 V ile +0,85 V aralığında 20 mV.s^{-1} tarama hızıyla kaydedilmiştir (Şekil 3.2). Bu şekilde bakır yüzeyinde 5 döngülük polipirol filmi sentezlenmiştir. Elde edilen filmin elektroaktivitesi, pirol içermeyen 0,2 M $KNaC_4H_4O_6$ çözeltisi içinde kaydedilen temel diyagram ile kontrol edilmiştir (Şekil3.3).



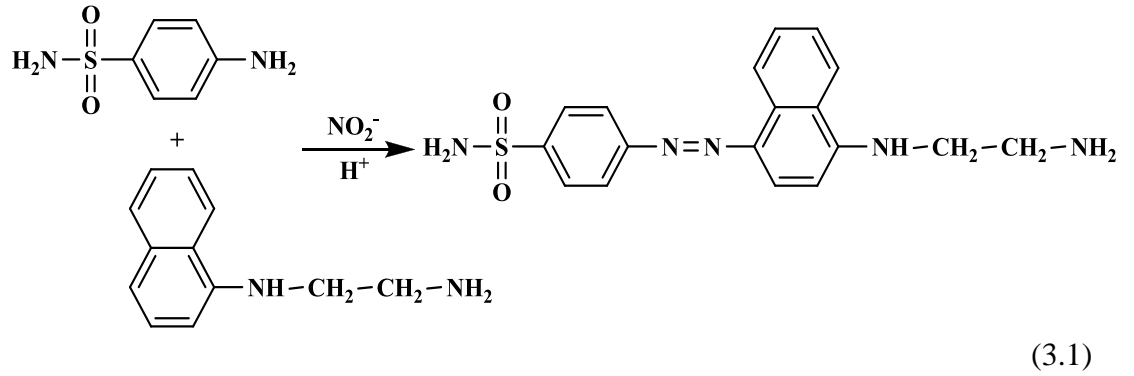
Şekil 3.2. Pirolün Cu yüzeyine elektropolimerizasyonu. Çözelti ortamı: 0,5 M pirol + 0,2 M $KNaC_4H_4O_6$.



Şekil.3.3. Cu-PPy elektrotun 0,2 M $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ çözelti ortamındaki temel diyagramı.

3.2.2. Spektrofotometrik Nitrit İyonu Tayini

Nitrat iyonunun elektrokimyasal indirgenmesi sonucu oluşan nitrit iyonu, N-(1-naftil) etilen diamin (NEDA) ve sülfanil amit varlığında aşağıdaki reaksiyona göre bir diazo bileşiği oluşturmaktadır. Oluşan diazo bileşiğinin spektrofotometrik analizi 540 nm dalga boyuna ayarlanmış UV-Vıs kullanılarak yapılmaktadır [32].



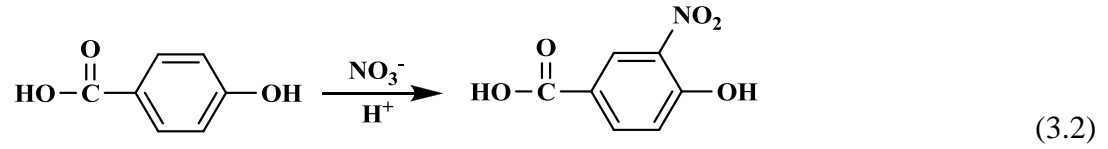
Prosedür: 2 mL örnek çözeltisine 1 mL N-(1-naftil) etilen diamin ve 1 mL sülfanil amid çözeltileri eklenir. 60 dakika sonra 540 nm dalga boyuna ayarlanmış spektrofotometrede analiz edilir (Ek 1).

N-(1-naftil) etilen daimin çözeltisi : 3 mg N-(1-naftil) etilen daimin 100 mL suda çözülerek hazırlanır.

Sülfanilamid çözeltisi : 3 mg sülfanilamid, 33 mL der.HCl ve 67 mL suda çözülerek hazırlanır.

3.2.3. Spektrofotometrik Nitrat İyonu Tayini

Spektrofotometrik nitrat iyonu tayini genel olarak, Cu/Cd kolon kullanılarak gerçekleştirilir. Nitrat iyonu, Cu/Cd kolonda nitrit iyonuna indirgenir ve oluşan nitrit iyonu yukarıda bahsedildiği gibi diazo bileşiği [33,34] oluşturularak dolaylı olarak analizi yapılabildiği gibi, salisilik asidin nitrolanma reaksiyonuyla da hassas bir şekilde yapılabilmektedir [35].



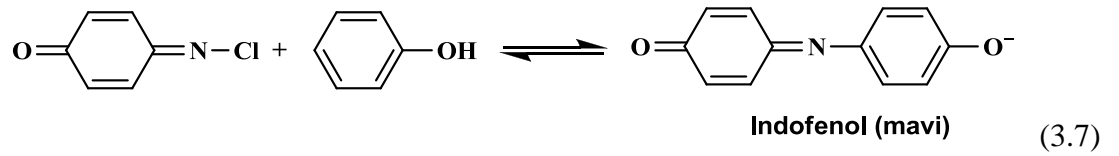
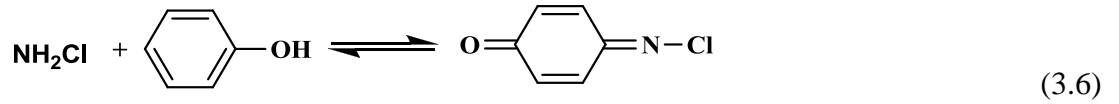
Prosedür : 0.25 mL örnek çözeltisine 0.8 mL salisilik asit ve 19 mL sodyum hidroksit çözeltileri eklenir. 15 dakika sonra 410 nm dalga boyuna ayarlanmış spektrofotometrede analizi yapılır (Ek 2).

Salisilik asit çözeltisi : Sudan kristallendirilen salisilik asitten 0.5 g alınır, 10 mL der. H₂SO₄'te çözülerek hazırlanır.

Sodyum hidroksit çözeltisi : 8 g sodyum hidroksit 100 mL suda çözülerek hazırlanır.

3.2.4. Spektrofotometrik Amonyak Tayini

Spektrofotometrik amonyak tayini İndophenol yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir [36,37].



Prosedür : 2 mL örnek çözeltilisine 1 mL Reaktif B ve 1 mL Reaktif A çözeltilerinden eklenir. 15 dakika sonra 630 nm dalga boyuna ayarlanmış spektrofotometrede analizi yapılır (Ek 3).

Reaktif A : 10 g fenol ve 0.052 g sodyum nitroprussido 100 mL suda çözülerek hazırlanır.

Reaktif B : 5 g sodyum hidroksit ve 8 mL sodyum hipoklorit 100 mL suda çözülerek hazırlanır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR

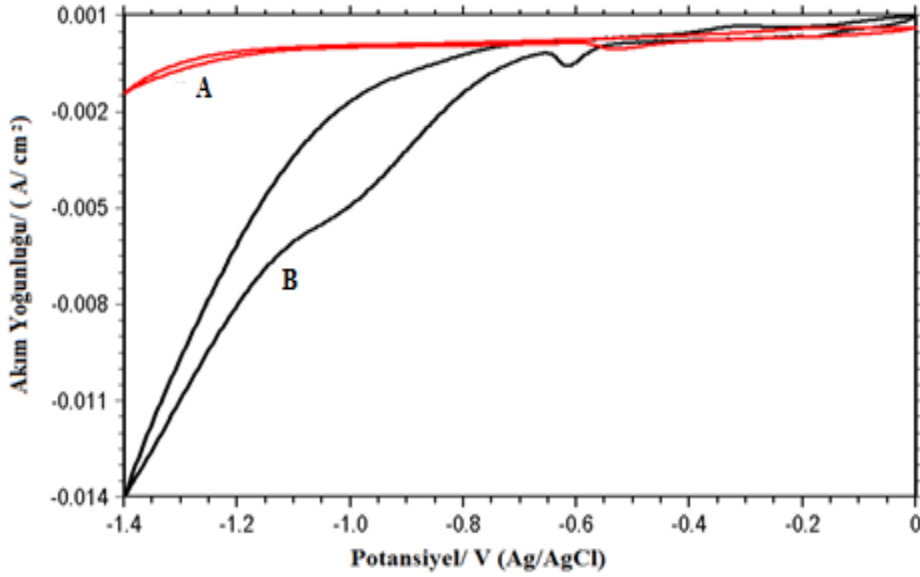
4.1. NİTRAT İYONUNUN ELEKTROKİMYASAL İNDİRGENMESİ

Nitrat iyonunun elektrokimyasal indirgenmesi, asidik ortamda bakır (Cu) ve polipirol kaplı bakır (Cu-PPy) elektrotlar üzerinde gerçekleştirilmiştir. İki farklı elektrotta gerçekleştirilen reaksiyona pH' nın, elektrot potansiyelinin ve nitrat iyonu derişiminin etkisi incelenmiştir. Ayrıca Cu-PPy elektrot ile polimer film kalınlığının etkisi belirlenmiştir. Önce potansiyodinamik yöntemle elde edilen dönüşümlü voltamogramlar değerlendirilmiş ve indirgenme potansiyelleri belirlenmiştir. Ardından elektroliz için optimum şartlar belirlenmeye çalışılmıştır. Sabit potansiyellerde gerçekleştirilen elektrolizlerde nitrat iyonunun indirgenmesi ile oluşan ürünlerin kalitatif ve kantitatif analizleri spektrofotometrik olarak yapılmıştır.

Elektrolit olarak 0,1 M LiClO₄ + 0,001 M HClO₄ çözeltisinin kullanıldığı çalışmada, sabit potansiyelde gerçekleştirilen elektrolizler sonucunda nitrat iyonunun, amonyum ve nitrit iyonlarına indirgendiği spektrofotometrik analizler yardımıyla tespit edilmiştir. Elektroliz sırasında gaz ürünlerin tayini yapılmamış, çözelti ortamında hidrazin ve hidroksil amin oluşabileceği düşünülmüş ancak bu ürünler tespit edilmemiştir.

4.1.1. Nitrat İyonunun Cu Elektrotta Elektrokimyasal İndirgenmesi

Nitrat iyonunun elektrokimyasal indirgenme reaksiyonu 0,1 M LiClO₄ + 0,001 M HClO₄ + 50 mM KNO₃ çözelti ortamında (pH=3) gerçekleştirilmiştir. İndirgenme potansiyelleri dönüşümlü voltametri tekniği ile belirlenmiştir.



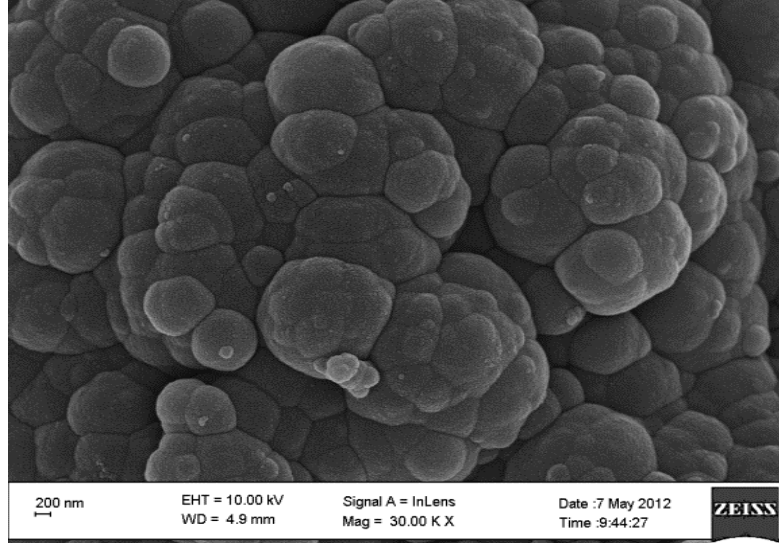
Şekil 4.1. Cu elektrotun (A) 0,1 M LiClO₄ + 0,001 M HClO₄ ve (B) 0,1 M LiClO₄ + 0,001 M HClO₄ + 50 mM KNO₃ elektrolit ortamında 20 mV.s⁻¹ tarama hızıyla kaydedilen dönüşümlü voltamogramları.

Şekil 4.1’ de nitratsız (A) ve nitratlı (B) çözelti ortamında 0,0 ile -1,4 V’luk potansiyel aralığında 20 mV/s tarama hızı ile kaydedilen voltamogramlar görülmektedir. Her iki voltamogramda da, -0,3 V ve -0,6 V’ ta bakır metalinin indirgenmesine ait dalgalarda görülmektedir[22]. Nitratsız ortamda (A), -1,2 V’ tan sonra görülen dalga hidrojen gazı oluşumundan kaynaklanmalıdır. Nitrat iyonunun varlığında (B), -0,8 V ve -1,2 V potansiyel aralığında görülen dalga nitrat iyonunun indirgenmesine ait olduğu düşünülmektedir. İlerleyen bölümde nitrat iyonu derişimi artırılarak bu bölge ayrıntılı olarak incelenmiştir (Bölüm 4.1.4.1). Birinci diyagramda (A) olduğu gibi -1,2 V’ tan daha negatif potansiyellerde görülen dalga hidrojen gazı oluşumundan kaynaklanmalıdır.

4.1.2. Nitrat İyonunun Cu-PPy Elektrotta Elektrokimyasal İndirgenmesi

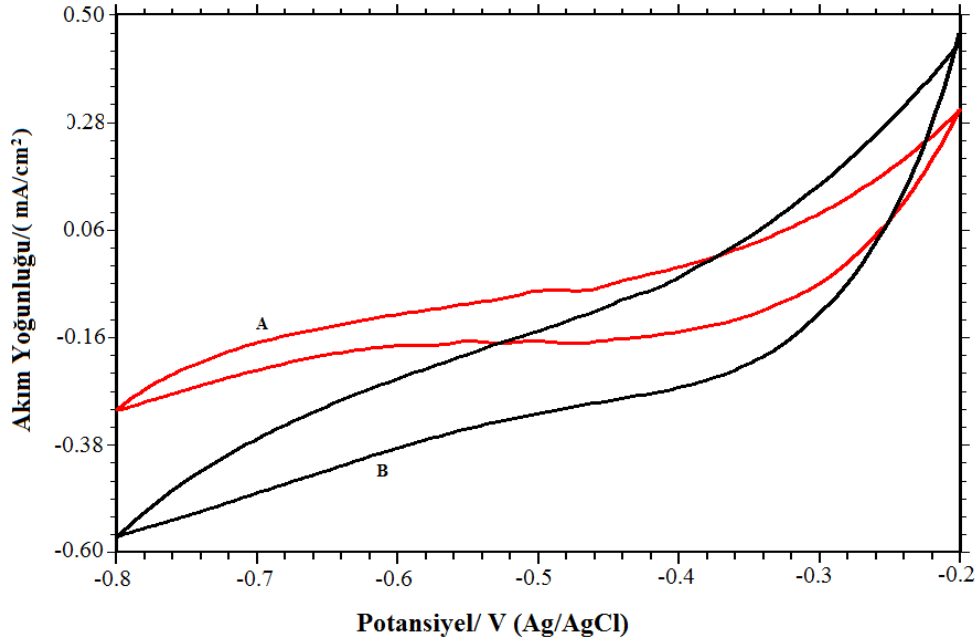
Nitrat iyonunun asidik ortamdaki indirgenme reaksiyonu için çalışmanın amacı doğrultusunda polipirol kaplı bakır elektrot üzerinde indirgenme reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Bakır yüzeyine polipirol (Cu-PPy) filmi Bölüm 3.2.1 ‘de belirtildiği gibi 0,2 M KNaC₄H₄O₆ (potasyum sodyum tartarat)+ 0,5 M pirol içeren çözelti içinde elektropolimerizasyon ile ayrıştırılmıştır (Şekil 3.2) ve pirol içermeyen

0,2 M $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ortamında elde edilen diyagramlar (Şekil 3.3) ile Cu-PPy filminin aktivitesi kontrol edilmiştir. Cu-PPy filminin taramalı elektron mikroskopuyla elde edilen SEM görüntüsü Şekil 4.2’ de gösterilmiştir. Elektrot yüzeyinde PPy filminin karnabahar (cauliflower) formunda oluştuğu görülmektedir. SEM görüntüleri Xiuling Zhang ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalarda da benzer şekilde verilmektedir[30].



Şekil 4.2. Cu-PPy filminin taramalı elektron mikroskopuyla elde edilen SEM görüntüsü.

Cu-PPy elektrot ile nitratsız (A) ve nitratlı (B) çözelti ortamında, -0,2 V ile -0,8V potansiyel aralığında 20 mV.s^{-1} tarama hızında kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.3’ te gösterilmiştir.



Şekil 4.3. Cu-PPy elektrotun (A) 0,1 M LiClO₄ + 0,001 M HClO₄ ve (B) 0,1 M LiClO₄ + 0,001 M HClO₄ + 50 mM KNO₃ elektrolit ortamında 20 mV.s⁻¹ tarama hızıyla kaydedilen dönüşümlü voltamogramları.

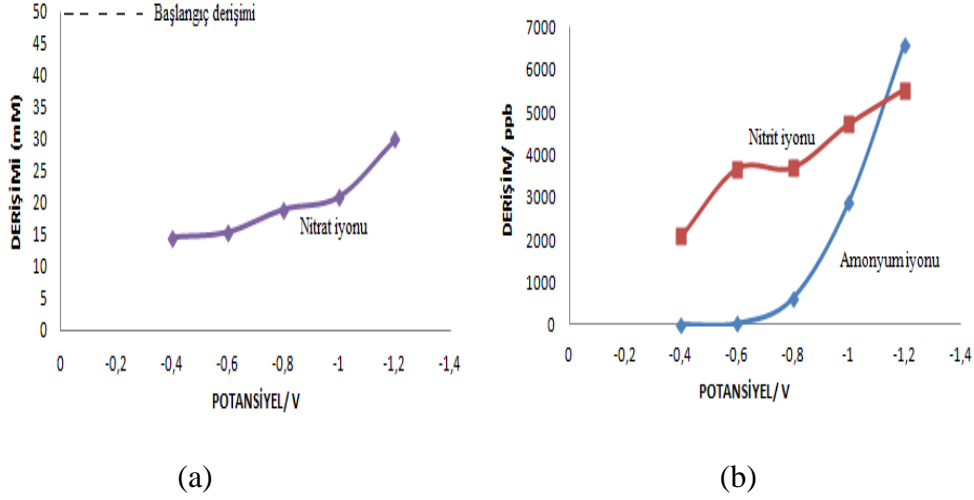
Şekil 4.3' te görülen iki voltamogram karşılaştırıldığında nitrat indirgenmesine ait bir pik ya da akım sinyaline rastlanmamaktadır. Ancak -0,3 V ve -0,6 V potansiyel aralığında görülen sinyalin nitrat iyonu varlığında arttığı açıkça görülmektedir. Potansiyel -0,8 V' tan daha negatif potansiyellere doğru kaydırılmıştır, ancak özellikle -1,0 V ve -1,2V' tan sonra polimer filmin aktivitesini yitirdiği ve elektrot yüzeyinde hidrojen çıkışının neden olduğu mikroskopik boyutta kabarmalar gözlemlendiğinden -0,2 ile -0,8 V potansiyel aralığı tercih edilmiştir.

4.1.3. İndirgenme Reaksiyonuna Potansiyelin Etkisi

4.1.3.1. Cu elektrot üzerinde indirgenme reaksiyonuna potansiyelin etkisi

Nitrat iyonunun sulu asidik ortamda elektrokimyasal indirgenme reaksiyonuna potansiyelin etkisini incelemek amacıyla 5 farklı potansiyelde (-0,4, -0,6, -0,8, -1,0 ve -1,2 V Ag/AgCl) elektrolizler gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.4.(a)'da, 0,1 M LiClO₄ + 0,001 M HClO₄ + 50 mM KNO₃ elektrolit ortamında 3 saatlik

elektroliz sonrası Cu elektrot üzerinde reaksiyona giren nitrat iyonunun derişiminin potansiyele bağlı olarak değişimi görölmektedir.



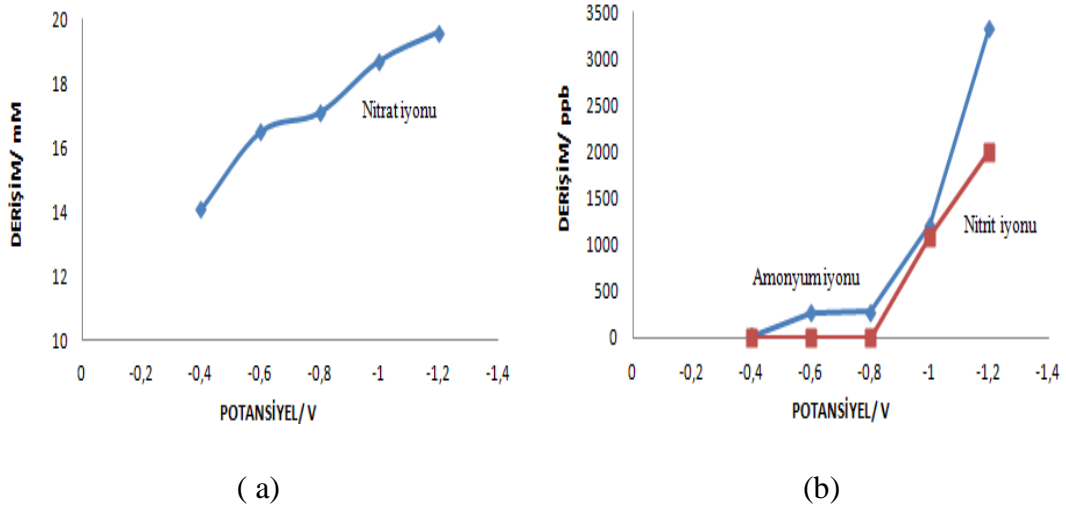
Şekil 4.4. 0,1 M LiClO₄ + 0,001 M HClO₄ + 50 mM KNO₃ elektrolit ortamında Cu elektrotta (Ag/AgCl) 3 saatlik elektroliz sonucunda (a) reaksiyona giren nitrat ve (b) nitrit ve amonyum iyon derişimlerinin potansiyele bağlı olarak değişimi.

Negatif potansiyellere doğru gidildikçe nitrat iyonu dönüşümü ve buna bağlı olarak indirgenme ürünleri olan nitrit ve amonyum iyonlarının (Şekil4.4) oluşumunun da arttığı görölmektedir. En yüksek nitrat iyonu dönüşümünün -1,2 V potansiyelde ve 3 saatlik elektrolizler sonunda elde edildiği belirlenmiştir. Aynı potansiyel aralığında indirgenme ürünleri olan nitrit ve amonyum iyonları (b) derişimleri de artmaktadır. -0,4 V ve -0,6 V'daki elektrolizlerde nitrit iyonu derişimi oldukça yüksek iken (-0,4 V' ta 2090 ppb, -0,6 V' ta 3675 ppb), amonyum iyonu miktarı (-0,4 V' ta 14 ppb, -0,6 V' ta 40 ppb), çok düşüktür.

4.1.3.2. Cu-PPy elektrot üzerinde indirgenme reaksiyonuna potansiyelin etkisi

Nitrat iyonunun sulu asidik ortamda elektrokimyasal indirgenme reaksiyonuna potansiyelin etkisini incelemek amacıyla 5 farklı potansiyelde (-0,4 V, -0,6 V, -0,8 V, -1,0 V ve -1,2 V Ag/AgCl) elektrolizler gerçekleştirilmiştir. Polipirol filmi -1,2 V' tan daha negatif potansiyelerde aktivitesini kaybettiğinden dolayı -1,2 V'tan daha negatif potansiyelerde indirgeme işlemi yapılmamıştır. Şekil 4.5' te Cu-PPy elektrotta nitrat iyonunun elektrokimyasal indirgenmesinin potansiyele bağlı

olarak değişimi görülmektedir. 3 saatlik elektrolizler sonucunda reaksiyona giren nitrat iyonları (a) ve oluşan amonyum ile nitrit (b) derişimleri spektrofotometrik olarak belirlenmiştir.

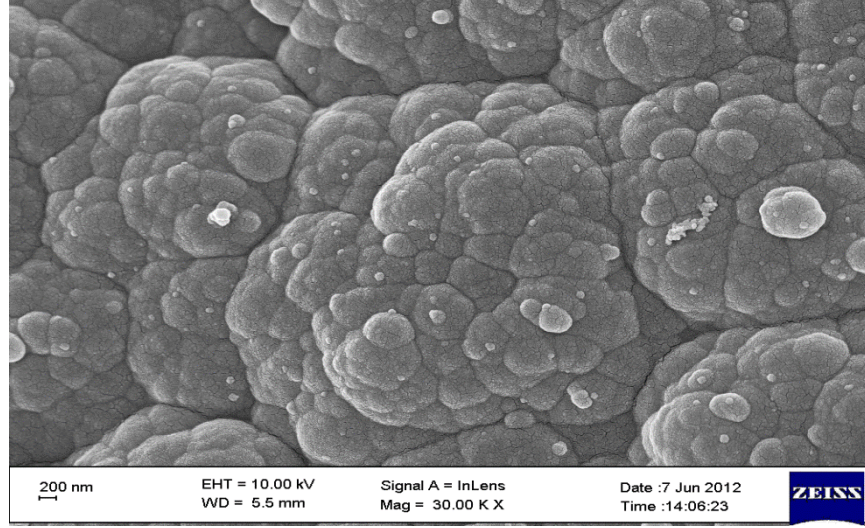


Şekil 4.5. 0,1 M LiClO₄ + 0,001 M HClO₄ + 50 mM KNO₃ elektrolit ortamında Cu-PPy elektrotta (Ag/AgCl) 3 saatlik elektroliz sonucunda (a) reaksiyona giren nitrat ve (b) nitrit ve amonyum iyon derişimlerinin potansiyele bağlı olarak değişimi.

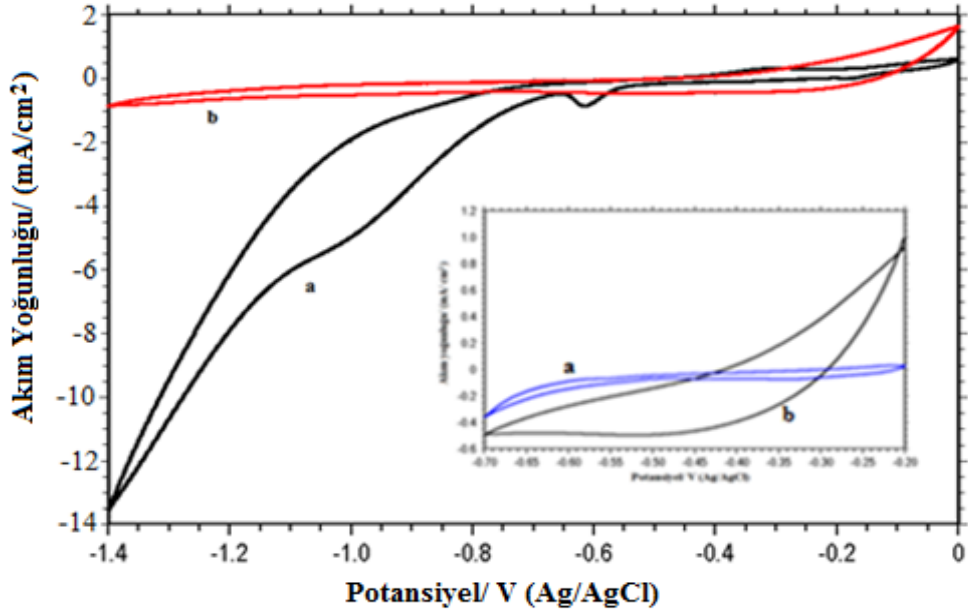
Cu elektrotta olduğu gibi Cu-PPy elektrotla da indirgenen nitrat iyonları derişimi potansiyel negatife doğru kaydırıldıkça artmaktadır (a) ve -1,2 V’da en yüksek değerini (19,6 mM) almaktadır.

Elektrolizin sonucu oluşan ürünlerin derişimleri incelendiğinde (Şekil 4.5.b) amonyum iyonu, bütün potansiyelerde nitrit iyonlarından fazla oluşmaktadır. Kaplanmamış Cu ile elde edilen sonuçlar ise bunun tam tersidir (Şekil 4.4.b), yani bütün potansiyelerde nitrit ana ürün olarak oluşmaktadır. Cu-PPy elektrotta ilginç bir sonuç daha ortaya çıkmaktadır, -0,8 V’ a kadar nitrat iyonunun indirgenmesi ile oluşan nitrit iyonu çözelti ortamında gözlenememektedir. Nitrit iyonlarının reaksiyon sonucu çok az oluştuğundan analiz gözlem sınırlarının dışında kaldığı düşünülmektedir. Bu potansiyelden sonra nitrit derişiminin miktarı hızla artmıştır (-1,2 V’ ta 2000 ppb nitrit). -1,0 V’ tan daha negatif potansiyellere doğru gidildikçe nitrit iyonu derişimi hızla artmaktadır (Şekil4.5.b). Cu-PPy elektrot ile -0,6 V’ ta 3 saatlik elektroliz sonrası alınan SEM görüntüsü (Şekil 4.6) elektrot yüzeyinin Şekil 4.2 ile hemen hemen aynı olduğu yani elektroliz sonrası zarar görmediği

görülmektedir. Potansiyele bağlı olarak yapılan bu elektrolizler ile amonyum iyonu oluşumunun kaplanmamış Cu elektrottakinden (Şekil 4.3) farklı mekanizma ile yürüdüğü düşünülmektedir.



Şekil 4.6. Cu-PPy elektrot ile -0,6 V' ta 3 saatlik elektroliz sonrası alınan SEM görüntüsü.



Şekil 4.7. (a) Cu ve (b) Cu-PPy elektrotun 0,1 M LiClO₄ + 0,001 M HClO₄ + 50 mM KNO₃ elektrolit ortamında 20 mV. s⁻¹ tarama hızıyla kaydedilen dönüşümlü voltamogramları. İç grafik: -0,2 V ile -0,7 V aralığının akım skalasının geniş gösterimi.

Şekil 4.7' de Cu (a) ve Cu-PPy (b) elektrotlar üzerinde 0,1 M LiClO₄ + 0,001 M HClO₄ + 50 mM KNO₃ elektrolit ortamında 20 mV. s⁻¹ tarama hızıyla kaydedilen nitrat iyonunun indirgenmesine ait voltamogramlar üst üste görülmektedir. Voltamogramlar 0,0 ile -1,4V' luk potansiyel aralığında çizilmiştir. Cu elektrot ile kaydedilen voltamogramda (a) -1,2 V' ta gözlemlenen hidrojen gazı çıkışına ait olduğu düşünülen sinyalin Cu-PPy elektrotta (b) daha negatif potansiyellere kaydığı belirlenmiştir. Aynı zamanda Cu elektrotta -0,8 V ve -1,2 V aralığında, Cu-PPy elektrotta -0,4 V ve -0,6 V aralığında gözlemlenen sinyallerin nitrat iyonunun indirgenmesine ait sinyaller olduğu düşünülmektedir (Bölüm 4.1.1 ve Bölüm 4.1.2).

Polipirol filminin düşük potansiyellerde indirgenme reaksiyonunu değiştirdiği düşünüldüğünden, -0,2 ile -0,7V aralığı daha detaylı olarak incelenmiş ve Cu ve Cu/PPy elektrotlar ile elde edilen voltamogramlar bir iç grafik olarak Şekil 4.7' de gösterilmiştir. İç grafikteki voltamogramda farklı potansiyel aralıkları incelendiğinden akımlarda küçük değişimler olduğu belirlenmiştir. Cu-PPy elektrot ile elde edilen iç grafikteki voltamogramda akımın, kaplanmamış Cu elektroda göre çok büyük olduğu açıkça görülmektedir. Taranan potansiyel aralığında (-0,2 ile -0,7 V) Cu-PPy elektrot üzerinde reaksiyonun Cu elektroda göre daha hızlı olduğunu anlaşılmaktadır. Bu değerlendirme, elektroliz sonuçları ile desteklenmeye çalışılmıştır. 0,1 M LiClO₄ + 0,001 M HClO₄ + 50 mM KNO₃ elektrolit ortamında Cu ve Cu/PPy elektrotta -0,6 V sabit potansiyelde 3 saatlik elektroliz sonucunda oluşan ürün miktarının karşılaştırılması Çizelge 4.1' de gösterilmiştir. -0,6V'da indirgenme reaksiyonu sonucu oluşan amonyum iyonları miktarı Cu/PPy elektrot ile 273 ppb iken Cu elektrotta bu miktar ancak 40 ppb seviyesinde kalmıştır.

Çizelge 4.1. 0,1 M LiClO₄ + 0,001 M HClO₄ + 50 mM KNO₃ elektrolit ortamında Cu ve Cu/PPy elektrotta -0,6 V sabit potansiyelde 3 saatlik elektroliz sonucunda oluşan ürün miktarının karşılaştırılması.

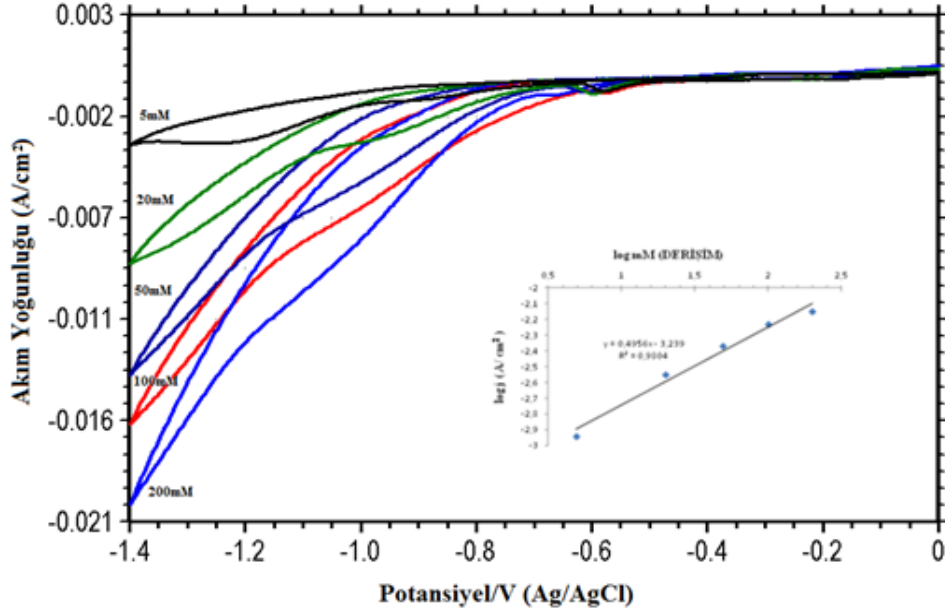
Elektrot	NO ₃ dönüşümü / mM	NH ₄ ⁺ /ppb	NO ₂ ⁻ /ppb
Cu	15,4	40	3700
Cu/PPy	16,8	273	-

Nitrat iyonunun indirgenme reaksiyonunda, -0,6 V tan daha negatif potansiyellerde Cu elektrot üzerinde Cu-PPy elektrotta göre daha fazla ürün dönüşümü görülmektedir (Şekil 4.4. a ve b). Ancak, -0,6 V' ta Cu-PPy elektrot üzerinde Cu elektrotta göre daha fazla ürün dönüşümü olmaktadır (Çizelge 4.1 ve Şekil 4.5). Buna bağlı olarak amonyum iyonu derişimi de fazladır. Aynı zamanda, -0,6 V' ta Cu-PPy elektrot üzerinde nitrit iyonu oluşumu gözlenmezken, Cu elektrot üzerinde nitrit iyonu ana ürün olarak oluşmaktadır. Bu nedenlerden dolayı, Cu-PPy elektrot üzerinde indirgenmenin hidrojenasyon (H_{ad}) [38] ile gerçekleştiği, ancak Cu üzerinde ise doğrudan elektron transfer reaksiyonu üzerinden yürüdüğü düşünülmektedir. Polimer film hidrojenasyon reaksiyonu için uygun bir ara yüzey oluşturmakta ve indirgenme reaksiyonu Cu-PPy elektrot üzerinde daha az enerjiyle gerçekleşmektedir[30]. Ayrıca, Cu elektrotta ait olan voltamogramda (Şekil 4.7) -0,6 V' ta nitrat iyonunun indirgenmesine ait herhangi bir sinyal görülmemektedir. Bu nedenlerden dolayı, pH ve nitrat iyonun derişimine bağlı elektroliz işlemleri yalnızca Cu-PPy elektrot üzerinde gerçekleştirilmiştir.

4.1.4. İndirgenme Reaksiyonuna Nitrat İyonu Derişiminin Etkisi

4.1.4.1. Cu elektrotta indirgenme reaksiyonuna nitrat iyonu derişiminin etkisi

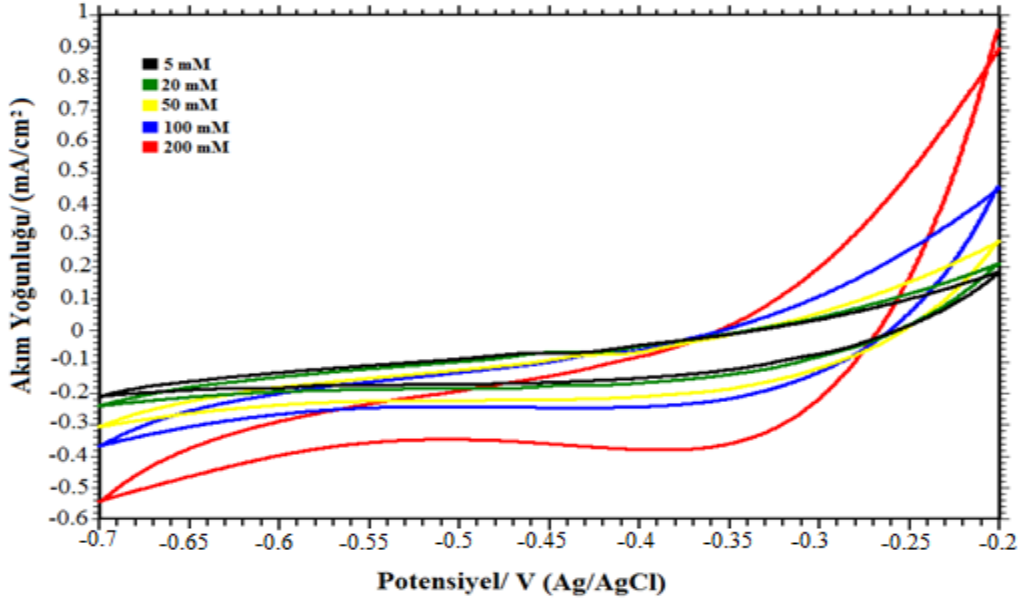
Nitrat iyonunun asidik ortamda gerçekleştirilen elektrokimyasal indirgenme reaksiyonuna nitrat iyonu derişiminin etkisi incelenmiştir. Şekil 4.6' da Cu elektrotta 0,1M $LiClO_4$ + 0,001M $HClO_4$ + x M KNO_3 (x = 5, 20, 50, 100, 200 mM) çözelti ortamında (pH=3), $20mV.s^{-1}$ tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramlar görülmektedir. Voltamogramlara incelendiğinde, -1,0 V' tan sonra nitrat iyonu derişimi arttıkça indirgenme akımlarında belirgin bir artış gözlenmektedir. Nitrat derişimi ile akım yoğunluğu arasındaki ilişki, $\log C - \log j$, bir doğru oluşturmaktadır ve iç grafik olarak Şekil 4.8'de verilmiştir.



Şekil 4.8. 0.1 M LiClO₄ + 0.001 M HClO₄ + x mM KNO₃ (x; 5 mM; 20 mM; 50 mM; 100 mM ve 200 mM) elektrolit ortamında Cu elektrodun 20 mV.s⁻¹ tarama hızıyla kaydedilen dönüşümlü voltamogramları. İç grafik: log C – log j ilişkisi.

4.1.4.2. Cu-PPy elektrot üzerinde indirgenme reaksiyonuna nitrat iyonu derişiminin etkisi

Nitrat iyonunun sulu ortamda gerçekleştirilen elektrokimyasal indirgenme reaksiyonuna nitrat iyonu derişiminin etkisi incelenmiştir. Şekil 4.9' da Cu-PPy elektrotta 0,1M LiClO₄ + 0,001M HClO₄ + x M KNO₃ (x = 5, 20, 50, 100, 200 mM) çözelti ortamında (pH=3), 20mV.s⁻¹ tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramlar görülmektedir. Voltamogramlar incelendiğinde, -0,3 V ve -0,6 V potansiyel aralığında görülen indirgenme sinyalinin, 50 mM nitrat iyonu içeren çözelti ortamında en yüksek olduğu görülmektedir.



Şekil 4.9. 0.1 M LiClO₄ + 0.001 M HClO₄ + x mM KNO₃ (x; 5 mM; 20 mM; 50 mM; 100 mM ve 200 mM) elektrolit ortamında Cu-PPy elektrotun 20 mV.s⁻¹ tarama hızıyla kaydedilen dönüşümlü voltamogramları.

Nitrat iyonu derişim artışının etkisini incelemek amacıyla farklı derişimlerde, -0,6 V potansiyelde elektrolizler gerçekleştirilmiştir. 50 mM'dan daha düşük nitrat iyonu derişimlerinde oluşan ürün miktarları tayin düzeyinin altında kaldığından dolayı elektroliz işlemleri 50 mM, 100 mM ve 200 mM nitrat iyonu içeren çözelti ortamında gerçekleştirilmiştir. -0,6 V' ta gerçekleştirilen 3 saatlik elektroliz sonuçları Çizelge 4.2' de görülmektedir. 3 saatlik elektrolizler sonucunda 50 mM nitrat iyonu içeren elektrolit ortamında yalnızca amonyum iyonu tespit edilmiştir. 50 mM' dan daha yüksek derişimlerde amonyum ve nitrit iyonu belirlenmiştir. Nitrat iyonu derişiminin artışına bağlı olarak amonyum ve nitrit iyonu oluşumu artarken, polipirol filminin gözeneklerinden nitrat iyonun elektrot yüzeyine difüzlenmesi zorlaştığından nitrat iyonu dönüşüm oranında ihmal edilebilecek bir azalma olduğu düşünülmektedir.

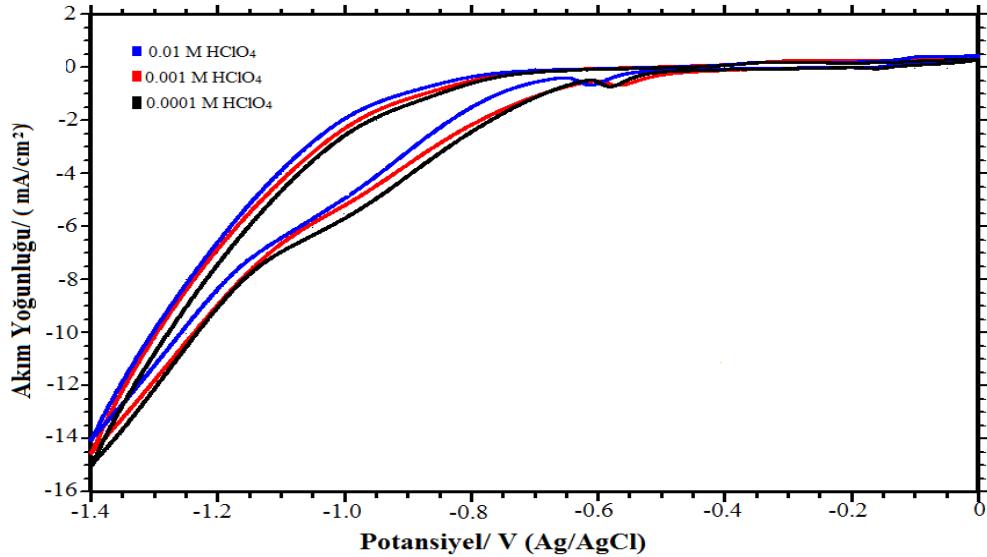
Çizelge 4.2. 0,1 M LiClO₄ + 0,001 M HClO₄ + x mM KNO₃ (x; 50 mM; 100 mM ve 200 mM) elektrolit ortamında Cu-PPy elektrotta -0,6 V potansiyelde 3 saatlik elektroliz sonucunda nitrat derişimine bağlı olarak oluşan ürün miktarları.

Nitrat derişimi / mM	% NO ₃ dönüşümü / mM	NH ₄ ⁺ /ppb	NO ₂ ⁻ /ppb
50	33	273	-
100	30	342	10
200	29	677	40

4.1.5. İndirgenme Reaksiyonuna Asit Derişiminin Etkisi

4.1.5.1. Cu elektrotta indirgenme reaksiyonuna asit derişiminin etkisi

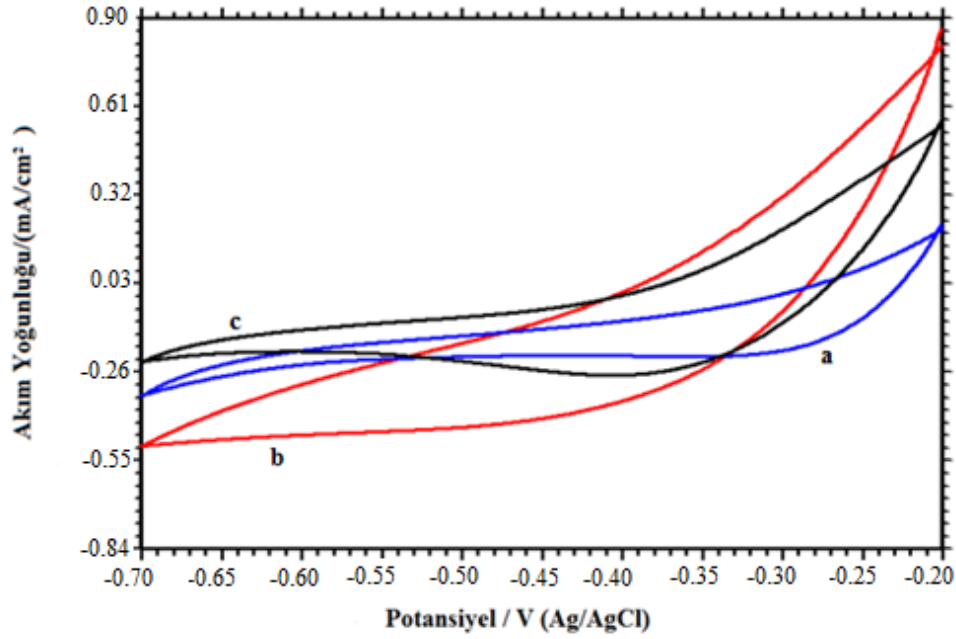
Nitrat iyonunun indirgenme reaksiyonu 0,1M LiClO₄ + 50 mM KNO₃ + x M HClO₄ çözelti ortamında (x = 0,01 M, 0,001 M, 0,0001M) farklı asit derişimlerinde alınmiş dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.10' da görölmektedir. Şekil 4.10 incelendiğinde, asit derişimi arttıkça indirgenme akımlarında belirgin bir artış olmadığı görölmektedir. Aynı sonuçlar Cu, Cu-Pd elektrotlar üzerinde laboratuvarımızda daha önce de elde edilmiştir [16].



Şekil 4.10. 50 mM KNO₃ + 0,1 M LiClO₄ + x M HClO₄ (x; 0,01 M; 0,001 M; 0,0001 M) elektrolit ortamında Cu elektrotun 20 mV.s⁻¹ tarama hızıyla kaydedilen dönüşümlü voltamogramları.

4.1.5.2. Cu-PPy elektrot üzerinde İndirgenme reaksiyonuna asit derişiminin etkisi

Nitrat iyonunun indirgenme reaksiyonunun, 0,1M LiClO₄ + 50 mM KNO₃ + x M HClO₄ çözelti ortamında (x = 0,01 M, 0,001 M, 0,0001 M) farklı asit derişimlerinde 20 mV.s⁻¹ tarama hızında alınmış dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.11’ de görülmektedir. Şekilden görüleceği üzere -0,4 ve -0,6 V potansiyel aralığında en yüksek indirgenme akımının 0,001 HClO₄ içeren çözelti ortamında elde edilmiştir (Şekil 4.11 (b)).



Şekil 4.11. 50 mM KNO₃ + 0.1 M LiClO₄ + x M HClO₄ elektrolit ortamında Cu-PPy elektrodun 20 mV.s⁻¹ tarama hızıyla kaydedilen dönüşümlü voltamogramları. x; (a) 0.01 M, (b) 0.001 M ve (c) 0.0001 M

0,1M LiClO₄ + 50 mM KNO₃ + x M HClO₄ çözelti ortamında (x = 0,01 M, 0,001 M, 0,0001 M HClO₄) farklı asit derişimlerinde -0,6 V’ ta gerçekleştirilen 3 saatlik elektroliz sonuçları Çizelge 4,3’ te görülmektedir. Bu sonuçlar incelendiğinde, ürünlerin 0,001M HClO₄ içeren çözelti içinde daha fazla oluştuğu belirlenmiştir. Çizelge 4.3’ te görülen elektroliz sonuçları ile Şekil 4.11’deki dönüşümlü voltamogramlar birbiri ile uyum içindedir.

Çizelge 4.3. 0,1 M LiClO₄ + 0,001 M HClO₄ + 50 mM KNO₃ elektrolit ortamında Cu/PPy elektrotta -0,6 V potansiyelde 3 saatlik elektroliz sonucunda asit derişimine bağılı olarak oluşan ürün miktarları.

Asit derişimi / M	NO ₃ dönüşümü / mM	NH ⁺ ₄ /ppb	NO ₂ /ppb
0,01	14	10	-
0,001	16,8	273	-
0,0001	17.6	64	-

4.1.6. Nitrat İyonunun İndirgenme Reaksiyonuna Polimer Kalınlığının Etkisi

Nitrat iyonun asidik ortamdaki indirgenme reaksiyonu polimer film kalınlığının etkisini incelemek amacıyla, dönüşümlü voltamogramda farklı döngü sayılarında kaplama işlemi yapıldıktan sonra -0,6 V' ta elektrolizler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen elektroliz sonuçları Çizelge 4.4' te görülmektedir.

Çizelge 4.4. 50 mM KNO₃ + 0,001 M HClO₄ + 0,1 M LiClO₄ elektrolit ortamında indirgenme reaksiyonuna polimer kalınlığının etkisi.

Polimer döngü sayısı	NO ₃ dönüşümü / mM	NH ⁺ ₄ /ppb	NO ₂ /ppb
3	15,4	221	-
5	16,8	273	-
7	15,4	270	-
10	14,6	263	-
20	13,8	142	-

Çizelge 4.4 incelendiğinde, 5 döngüden sonra polimer kalınlığının artışına bağılı olarak nitrat dönüşümü ve oluşan ürün miktarında bir azalma meydana gelmektedir. Polipirol filmi kalınlaştıkça, nitrat iyonlarının gözenekli filmin arasından geçerek Cu metali yüzeyine ulaşmasının zorlaştığı düşünülmektedir.

4.1.7. Cu-PPy Elektrot Üzerinde İndirgenme Reaksiyonuna Elektroliz Süresinin Etkisi

Nitrat iyonunun sulu asidik ortamda elektrokimyasal indirgenme reaksiyonuna elektroliz süresinin etkisini incelemek amacıyla 5 farklı sürede (1, 2, 3, 4, 5 saat) elektrolizler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen elektroliz sonuçları çizelge 4.5’ te gösterilmiştir.

Çizelge 4.5. 0,1 M LiClO₄ + 0,001 M HClO₄ + 50 mM KNO₃ elektrolit ortamında Cu/PPy elektrotta -0,6 V sabit potansiyelde farklı sürelerde gerçekleştirilen elektroliz sonucunda oluşan ürün miktarının karşılaştırılması.

Elektroliz süresi/ (saat)	NO ₃ dönüşümü / mM	NH ₄ ⁺ /ppb	NO ₂ ⁻ /ppb
1	11,2	24	-
2	13,4	230	-
3	16,8	273	-
4	15,6	381	-
5	15,4	391	-

Çizelge 4.5 incelendiğinde, elektroliz süresinin artışına bağlı olarak amonyum iyonu miktarının arttığı belirlenmiştir. Aynı zamanda, 3. saate kadar reaksiyona giren nitrat iyonu derişimi artarken, 3. saatten sonra çözelti ortamında bulunan iyonların karşıt elektrotta yükseltgenmesinden dolayı reaksiyona giren nitrat iyonu derişimi azalmaktadır[20].

4.2. NİTRAT İYONUNUN ELEKTROKİMYASAL İNDİRGENME MEKANİZMASI

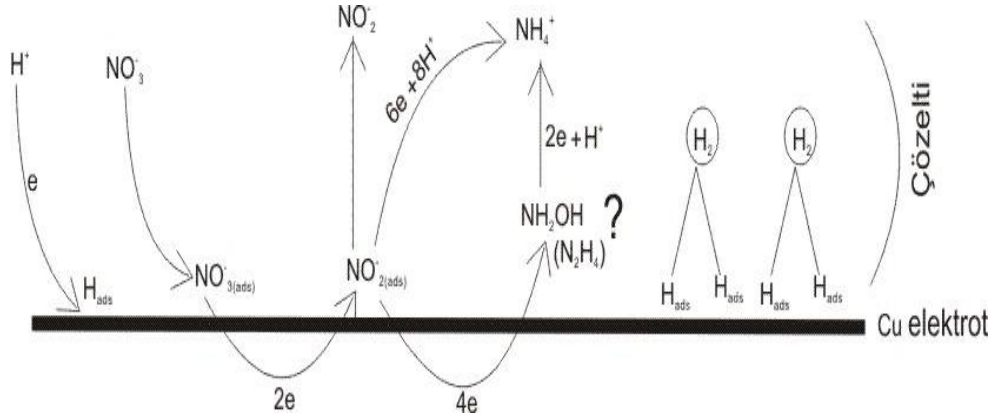
4.2.1. Cu elektrot ile indirgenme mekanizması

Nitrat iyonunun elektrokimyasal indirgenme reaksiyonu önce Cu elektrotta incelenmiştir. 50 mM KNO₃ + 0,001 M HClO₄ + 0,1 M LiClO₄ elektrolit ortamında Cu elektrotla kaydedilen voltamogramlar ile potansiyeller belirlenmiş ve aynı çözelti ortamında -0,6 ile -1,2 V [Ag/AgCl] aralığında yapılan elektrolizler yapılmıştır. Bir sonraki basamak göz önüne alınarak -0,6V'daki elektroliz sonuçları değerlendirmeye alındığında nitrat iyonunun indirgenmesi ile ana ürün olarak nitrit iyonu, daha az miktarda ise amonyum iyonu belirlenmiştir. İndirgenme mekanizması içinde yer alabileceği düşünülen NO₂, NO, N₂O, N₂ gazlarının analizleri yapılmamıştır. Yine ara basamakta sıvı fazda bulunması beklenen NH₂OH ve N₂H₄ araştırılmış ancak bu ürünlere rastlanmamıştır.

Dönüşümlü voltametri ve elektroliz ile elde edilen sonuçlar, literatür [8,18,24] ile birleştirilerek nitrat iyonunun indirgenme reaksiyonun Cu elektrotta elektron transferi üzerinden yürüdüğü düşünülmektedir. Bu mekanizmaya göre asidik ortamda nitrat iyonları, bakır elektrot üzerinde adsorbe olmaktadır (Eşitlik 4.1). Adsorbe nitrat (NO_{3(ads)}⁻) ya 2e alarak NO₂⁻ dönüşüp çözelti fazına geçmekte (Eşitlik 4.2) ya da önce adsorbe nitriti (NO_{2(ads)}⁻) oluşturmakta ve sonra elektron alarak amonyum iyonlarına (NH₄⁺) kadar indirgenmektedir (Eşitlik 4.3). Olasılıkla ara tepkime olarak NH₂OH ve/veya N₂H₄ oluşmalıdır. Ancak deneysel çalışmalarımızda bu moleküller belirlenememiştir. Bu moleküllerin asidik ortamda hemen NH₄⁺ dönüşeceği bilinmektedir.



Cu elektrot üzerinde asidik ortamda nitrat indirgenmesi için olası mekanizmanın şematik gösterimi Şekil 4.12'de gösterilmiştir.



Şekil 4.12. Cu elektrot üzerinde nitrat iyonunun indirgenme mekanizması.

G.E. Dima ve arkadaşları tarafından, dönüşümlü voltametri, kronoamperometri ve DEMS yöntemleri kullanılarak asidik çözeltilerde 8 farklı elektrot (Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Cu, Ag ve Au) üzerinde nitrat iyonlarının aktivitesi belirlenmeye çalışılmış ve bir mekanizma önerilmiştir. Önerilen mekanizmada, nitrat iyonunun indirgenme reaksiyonu incelenmiş bu elektrotlar üzerinde mekanizmanın elektron transferi üzerinden yürüdüğü belirlenmiştir[8].

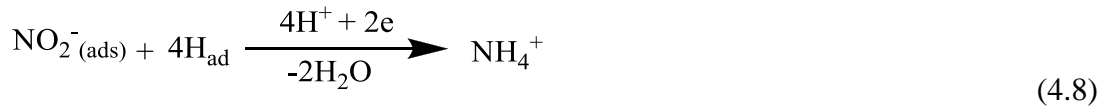
Shimazu ve arkadaşları kalay ile modifiye edilmiş paladyum ince film elektrotları kullanarak nitrat iyonunun indirgenmesini incelemişlerdir. -0.2 V/Ag-AgCl'de 10 mM NaNO₃ içeren sulu 0.10 M HClO₄ elektrolit ortamında gerçekleştirilen elektrolizlerde N₂O (% 83.5), NH₄⁺ (% 0.4), NH₂OH (% 13.1) ve NO₂⁻ (% 2.8) tespit edilmiştir [39].

4.2.2. Cu-PPy elektrot ile indirgenme mekanizması

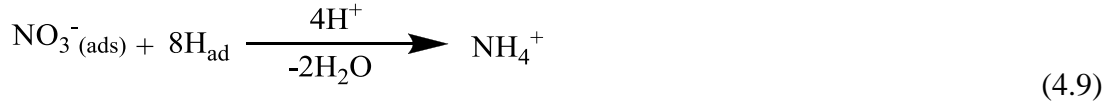
50 mM KNO₃ + 0.001 M HClO₄ + 0,1 M LiClO₄ elektrolit ortamında dönüşümlü voltamogramlar ve -0,6 V' ta [Ag/AgCl] Cu-PPy elektrotta gerçekleştirilmiş elektrolizler sonucunda, nitrat iyonunun elektrokimyasal indirgenmesi ile son ürün olan amonyum iyonu ana ürün olarak belirlenmiştir. Elde edilen bütün sonuçlar değerlendirildiğinde, Cu-PPy elektrot üzerinde indirgenme reaksiyonunun hidrojenasyon üzerinden yürüdüğü düşünülmüş ve nitrat iyonunun indirgenmesine ait bir mekanizma önerilmiştir.

Bu mekanizmaya göre asidik ortamda düşük aşırı gerilimlerde hızla adsorbe hidrojen (H_{ads}) oluşmalıdır. Nitrat iyonlarının polimer yüzeyine ve/veya gözenekleri

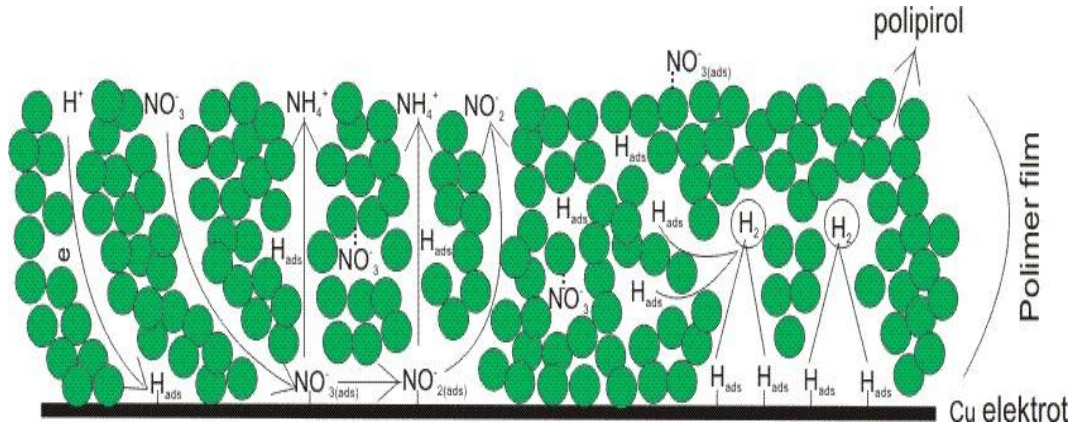
içine adsorbe olduğu düşünülmektedir. Ayrıca bir kısmı da polimer filminin gözenekleri arasından geçerek elektrot yüzeyine adsorbe olabilir. Gerek polimer filmin gözenekleri arasından difüzlenererek oluşan adsorbe nitrat (NO_3^-) gerekse oluşan H_{ads} için polimer filminin bir mediatör olarak davrandığı düşünülmektedir. Böylece adsorplanan nitrat (NO_3^-), hidrojen ile birleşerek NH_4^+ iyonlarını ya da NO_2^- iyonlarını oluşturmaktadır. Olası tepkimeler Eşitlik 4.4-4.9 ile verilmiştir.



veya



Nitrat iyonunun indirgenmesine ait mekanizmanın şematik gösterimi Şekil 4.13'te gösterilmiştir.



Şekil 4.13. Cu-PPy elektrot üzerinde nitrat iyonunun indirgenme mekanizması.

Laboratuvarımızda yapılan başka bir çalışmada, Cu yüzeyine polianilin kaplanmış (Cu-PAni) ve nitrat iyonunun indirgenmesi incelenmiştir. Gerçekleştirilen elektrolizler sonucunda, indirgenme ürünü olan amonyum iyonu miktarında Cu elektroda göre belirgin bir artış olduğu belirlenmiştir [12]. Cu-PAni elektrotta nitrat iyonunun indirgenme reaksiyonun hidrojenasyon üzerinden yürüdüğü tespit edilmiştir [16].

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Nitrat iyonunun, elektrokimyasal olarak indirgenmesi asidik ortamda incelenmiştir. Nitrat iyonunun indirgenme reaksiyonuna pH' nın, elektrot potansiyelinin, nitrat iyonu derişiminin ve polimer film kalınlığının etkisi incelenmiştir. Nitrat iyonunun indirgenme potansiyelleri alınan dönüşümlü voltamogramlar ile belirlenmiş ve bu potansiyellerde gerçekleştirilen elektrolizler sonucunda nitrat iyonunun, amonyak ve nitrit iyonlarına indirgendiği spektrofotometrik analizler yardımıyla tespit edilmiştir.

Elektrot materyalinin, nitrat iyonunun elektrokimyasal indirgenme reaksiyonuna etkisini incelemek amacıyla iki farklı elektrot (Cu ve Cu-PPy) kullanılmıştır. -0,6 V' tan daha negatif potansiyellerde Cu elektrotun Cu-PPy elektrotta göre daha iyi katalitik etkiye sahip olduğu, ancak -0,6 V' ta Cu-PPy elektrotun Cu elektrotta göre daha iyi katalitik etki gösterdiği alınan voltamogram (Şekil 4.5) ve sabit potansiyelde gerçekleştirilen elektrolizlerde (Çizelge 4.1) görülmüştür.

Elektroliz süresinin, nitrat iyonunun elektrokimyasal indirgenme reaksiyonuna etkisini incelemek amacıyla farklı sürelerde elektrolizler gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar değerlendirildiğinde, en yüksek nitrat iyonu dönüşümü (16,8 mM) ve amonyum oluşumu NH_4^+ (274 ppb) 3 saatlik elektroliz sonucunda elde edildiği belirlenmiştir.

Potansiyele bağlı olarak yapılan indirgeme işlemi -0,4 V ile -1,2 V aralığında gerçekleştirilmiştir. -1,2 V' tan daha negatif potansiyellerde, polimer film aşırı gaz çıkışı nedeniyle aktivitesini kaybettiğinden ve zarar gördüğünden dolayı -1,2 V' tan daha negatif potansiyellerde indirgeme işlemi yapılmamıştır. Yapılan elektrolizler sonucunda çözelti ortamında nitrit ve amonyum iyonları tespit edilmiştir (Şekil4.4 ve Şekil4.5). Her iki elektrotta da potansiyel artışına bağlı olarak amonyum ve nitrit iyonu konsantrasyonu artmaktadır. -0,6 V' ta Cu-PPy elektrotta Cu elektroda göre daha fazla ürün oluştuğu görülmektedir. Aynı zamanda, -0,6 V' ta Cu-PPy elektrot üzerinde yapılan indirgeme işleminde çözelti ortamında nitrit iyonu tespit edilmemiştir. -0,6 V' tan daha negatif potansiyellerde Cu elektrot Cu-PPy elektrotta

göre daha fazla ürün oluşturmaktadır. Aynı potansiyelde (-0,6 V), Cu-PPy elektrot üzerinde indirgenmenin hidrojenasyon (H_{ad}) ile gerçekleştiği, ancak Cu üzerinde doğrudan elektron transfer reaksiyonu üzerinden yürüdüğü düşünülmektedir. Polimer film, hidrojenasyon reaksiyonu için uygun bir ara yüzey oluşturmakta ve indirgenme reaksiyonu Cu-PPy elektrot üzerinde daha az enerjiyle gerçekleşmektedir.

Nitrat iyonunun derişim etkisi dönüşümlü voltametri ve sabit potansiyel elektrolizleri ile incelenmiştir (Şekil 4.8, Şekil 4.9, Çizelge 4.2). Elektroliz işlemleri 5 mM, 20 mM, 50 mM, 100 mM ve 200 mM nitrat iyonu içeren çözeltilerde gerçekleştirilmiştir. 0 V ile -1,4 $V_{Ag/AgCl}$ aralığında Cu elektrot üzerinde kaydedilen dönüşümlü voltamogramlarda, nitrat iyonu derişimi arttıkça -0,8 V ve -1,2 V arasında gözlenen indirgenme akımlarında belirgin bir artış meydana gelmiştir. Cu-PPy elektrot üzerinde 50 mM' dan daha düşük derişimlerde oluşan ürün miktarları tespit düzeyinin altında kaldığından, incelemeler 50 mM, 100 mM ve 200 mM nitrat içeren çözeltilerde gerçekleştirilmiştir. -0,4 V ve -0,6 V aralığında gözlemlenen indirgenme akımının 50 mM nitrat içeren çözeltide en yüksek olduğu görülmüştür. Aynı zamanda, Cu-PPy elektrotta 50 mM ile 200 mM arasında değişen nitrat iyonu derişimi içeren elektrolit çözeltisinin -0,6 V' ta elektrolizleri gerçekleştirilmiştir. 50 mM nitrat içeren elektrolit çözeltisinde yalnızca amonyum iyonu belirlenirken, 50 mM' dan daha yüksek derişimlerde nitrit ve amonyum iyonu tespit edilmiştir. Nitrat iyonu derişimi arttıkça, elektrot yüzeyine adsorblanan madde arttığından indirgenme ürünleri oluşumunda artış gözlenmiştir.

Nitrat iyonunun elektrokimyasal indirgenmesine asit derişiminin etkisi de dönüşümlü voltametri tekniği ve sabit potansiyel elektrolizleri ile incelenmiştir (Şekil 4.10, Şekil 4.11, Çizelge 4.3). Cu elektrot üzerinde 0 V ile -1,4 $V_{Ag/AgCl}$ aralığında farklı $HClO_4$ (0,01 M, 0,001 M, 0,0001 M) derişimlerinde kaydedilen dönüşümlü voltamogramlardan, akım değerleri asit derişimi ile büyük bir değişim göstermemiştir. Cu-PPy elektrot üzerinde -0,2 V ve -0,7 V potansiyel aralığında alınan dönüşümlü voltamogramlarda ise, en yüksek akım değeri 0,001 M $HClO_4$ elektrolit ortamında gözlemlenmiştir. Asit derişiminin etkisini belirlemek amacıyla Cu-PPy elektrotta sabit potansiyelde elektroliz işlemi gerçekleştirilmiştir. -0,6 V' ta gerçekleştirilen elektrolizlerde, nitrat iyonu dönüşümünün ve hidrojenasyon ürünü

olan amonyum iyonu oluşumunun 10^{-3} M HClO₄ elektrolit ortamında en yüksek olduğu belirlenmiştir.

Nitrat iyonunun asidik ortamdaki indirgenme reaksiyonuna polimer film kalınlığının etkisini incelemek amacıyla farklı döngü sayılarında kaplama işlemi yapılmıştır. Sonrasında, -0,6 V' ta elektrolizler gerçekleştirilmiştir. 5 döngülük polipirol kaplama işlemi sonrasında gerçekleştirilen elektrolizler sonucunda, nitrat iyonu dönüşümünün ve hidrojenasyon ürünü olan amonyum iyonu oluşumunun en yüksek olduğu belirlenmiştir.

50 mM KNO₃ + 0.001 M HClO₄ + 0,1 M LiClO₄ elektrolit ortamında -0,6 V [Ag/AgCl]' ta Cu elektrotta gerçekleştirilen reaksiyonda en yüksek nitrat iyonu dönüşümü % 30,8, Cu-PPy elektrotta ise % 33 olarak tespit edilmiştir. -0,6 V' ta Cu elektrotta ana ürün olarak, nitrat iyonunun bir kademe indirgenmesiyle oluşan nitrit iyonu belirlenirken, Cu-PPy elektrotta ana ürün olarak son kademe indirgenme ürünü olan amonyum belirlenmiştir.

Sonuç olarak, nitrat iyonunun elektrokimyasal indirgenme reaksiyonu asidik ortamda iki farklı elektrot üzerinde gerçekleştirilmiştir. Nitrat iyonunun indirgenme reaksiyonunda Cu elektrot -0,8 V ve -1,2 V potansiyel aralığında Cu-PPy elektrotta göre daha iyi katalitik aktivite gösterirken, -0,6 V' ta Cu-PPy elektrotun Cu elektrotta göre daha iyi katalitik aktivite gösterdiği alınan dönüşümlü voltamogramlar ve sabit potansiyel elektrolizleri yoluyla belirlenmiştir. Bu sonuçlardan yola çıkılarak, nitrat iyonunun elektrokimyasal indirgenme reaksiyonunun Cu-PPy elektrotta daha düşük bir enerji ile gerçekleştiği belirlenmiştir.

Çalışmanın ilerleyen aşamalarında bu yorumu kuvvetlendirecek çalışmalar yapılacaktır. Cu ve Cu-PPy elektrot üzerinde hidrojen adsorpsiyonu incelenecektir. Cu' dan daha yüksek aşırı gerilimlerde hidrojen çıkaran bir metal üzerinde (Pb, Sn ve Hg gibi) -0,6 V' ta elektrolizler gerçekleştirilecek ve bu potansiyelde NO₃⁻ indirgenmesi incelenecektir.

Ayrıca, Cu-PPy elektrot yüzeyindeki filmin elektroliz potansiyeline (-0,6 V, -0,8 V, -1,0 V, -1,2 V) bağlı olarak taramalı elektron mikroskobu ile görüntüler alınarak polimer filminin zarar görüp görmediği belirlenecektir.

KAYNAKLAR

- [1] Polatides, C., Dortsiou, M., Kyriacou, G., "Electrochemical removal of nitrate ion from aqueous solution by pulsing potential electrolysis" *Electrochimica Acta*, 50: 5237–5241, (2005).
- [2] Taguchi, S., Feliu, J.M., "Kinetic Study of Nitrate Reduction on Pt(110) Electrode in Perchloric Acid Solution", *Electrochimica Acta*, 53: 3626–3634 (2008).
- [3] Gootzen, J.F.E., Peeters, P.G.J.M., Dukres, J.M.B., Lefferts, L., Visscher, W., Veen, J.A.R., "The Electrocatalytic Reduction of NO_3^- on Pt, Pd and Pt+Pd Electrodes Activated with Ge", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 434: 171-183 (1997).
- [4] Ohmori, T., Deab, M.S., Osawa, M., "Electroreduction of Nitrate Ion to Nitrite and Ammonia on A Gold Electrode in Acidic and Basic Sodium and Cesium Nitrate Solutions", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 470: 46-52 (1999).
- [5] <http://en.wikipedia.org/wiki/Nitrate> (07.08.2007).
- [6] <http://en.wikipedia.org/wiki/Nitrate> (18.03.2010).
- [7] Koparal, A.S., Öğütveren, Ü.B., "Removal of nitrate from water by electroreduction and electrocoagulation", *Journal of Hazardous Materials*, B89: 83-94, (2002).
- [8] Dima, G.E., Vooy, A.C.A., Koper, M.T.M., "Electrocatalytic reduction of nitrate at low concentration on coinage and transition-metal electrodes in acid solutions", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 554-555: 15-23, (2003).
- [9] Pourbaix, M. *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution*, 2nd Ed., National Association of Corrosion Engineers, Texas, (1974).
- [10] Dündükçü, K. M., " Polipirol, Polianilin ve Polipirol-Polianilin alaşımlarının sentezi ve elektrokimyasal karakterizasyonu", *Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, 15 s., (1998).
- [11] Panero, S., Prosperi, P., Passerini, S., Scrosati, B., Perlmutter, D.D., "Characteristics of electrochemically synthesized polymer electrodes", *Journal of Electrochemical Society*, 136 (12): 3729-3734, (1989).
- [12] Erdoğan E., " Bakır destekli Polianilin ve Polipirol elektrotların hazırlanması ve özellikleri", *Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, 72 s., (2006).

- [13] Santos D. M., Lacroix, J.C., Chane-Ching, K.I., " Electrochemical synthesis of polypyrrole films on copper electrodes in acidic and neutral aqueous media", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 587: 67-78, (2006).
- [14] Öztürk H., " Polipirol kaplı bakır elektrot yüzeyinde karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesi", Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 62 s., (2007).
- [15] Katsounaros, I., Ipsakis, D., Polatides, C., G. Kyriacou., "Efficient electrochemical reduction of nitrate to nitrogen on tin cathode at very high cathodic potentials", *Electrochimica Acta*, 52: 1329–1338, (2006).
- [16] Turunç, E., " Nitrat iyonunun bakır ve modifiye edilmiş bakır elektrotlarda indirgenmesi ", Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 8 s., (2010).
- [17] Reyter, D., Belanger, D., Roue, L., "Study of the electroreduction of nitrate on copper in alkaline solution", *Electrochimica Acta*, 53: 5977–5984, (2008).
- [18] Gabriela Elena Badea, "Electrocatalytic reduction of nitrate on copper electrode in alkaline solution", *Electrochimica Acta*, 54: 996–1001, (2009).
- [19] Bouzek, K., Paidar, M., Sadikova, A., Bergmann, H., "Electrochemical Reduction of Nitrate in Weakly Alkaline Solutions", *Journal of Applied Electrochemistry*, 31: 1185-1193, (2001).
- [20] Reyter, D., Belanger, D., Roue, L., " Nitrate removal by a paired electrolysis on copper and Ti/IrO₂ coupled electrodes – Influence of the anode/cathode surface area ratio", *Water Research*, 44: 1918 – 1926, (2010).
- [21] Lacasa, E., Canizares P., Llanos J., Rodrigo, M. A., " Removal of nitrates by electrolysis in non-chloride media: Effect of the anode material", *Separation and Purification Technology*, 80: 592–599, (2011).
- [22] Innocenzo, G. C., Maria, G., " Electrochemical reduction of NO₃⁻ and NO₂⁻ on a composite copper thallium electrode in alkaline solutions", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 568: 183–188, (2004).
- [23] Piao, S., Kayama, Y., Nakano, Y., Nakata, K., Yoshinaga, Y., Shimazu, K., "Nitrate Reduction on Tin-Modified Rhodium, Ruthenium and Iridium Electrodes", *Journal of Electroanalytical Chemistry* 629: 110-116, (2009).
- [24] Zafiartu, S. U., Yanez, C., "Electroreduction of nitrate ion on Pt, Ir and on 70:30 Pt :Ir alloy ", *Electrochimica Acta*, 42: 1725-1731, (1997).

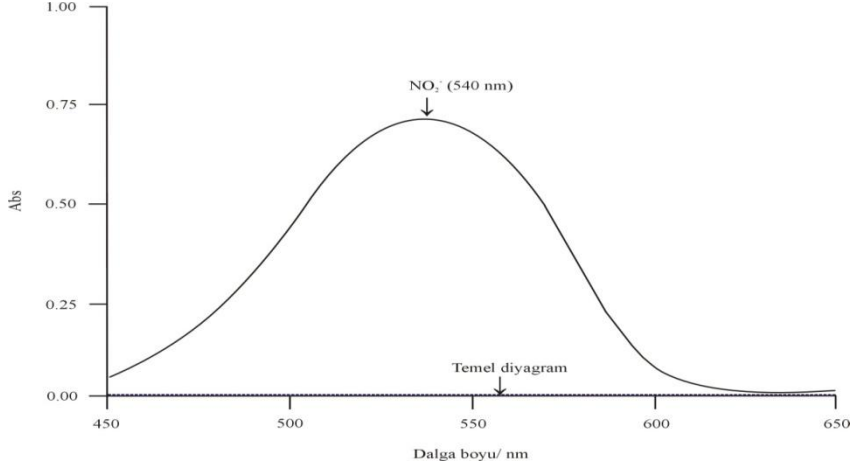
- [25] Yang, J., Duca, M., Schouten, J. P. K., Koper, M. T.M., "Formation of volatile products during nitrate reduction on a Sn-modified Pt electrode in acid solution ", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 662: 87–92, (2011).
- [26] Simpson, B.K., Johnson, D.C., "Electrocatalysis of Nitrate Reduction at Copper-Nickel Alloy Electrodes in Acidic Media", *Electroanalysis*, 16(7): 532-538 (2004).
- [27] Davis, J., Moorcroft, M.J., Wilkins, S.J., "Electrochemical detection of nitrate and nitrite at a copper modified electrode", *The Royal Society of Chemistry*, 125: 737–742, (2000).
- [28] Rodavici, O., Badea, G.E., Badea, T., "Effect of The Halogen Ions on The Cyclic Voltammetry Behaviour of The Nitrate Ion Reduction in Sulphuric Acid Solutions", *Revue Roumaine Chimie*, 48(8): 591-596, (2003).
- [29] Vooyoys , A.C.A., van Santen, R.A., van Veen, J.A.R., "Electrocatalytic reduction of NO₃⁻ on palladium/copper electrodes" *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 154: 203–215, (2000).
- [30] Zhang, X., Wang, J., Wang, Z., Wang, S., "Electrocatalytic reduction of nitrate at polypyrrole modified electrode", *Synthetic Metals*, 155: 95–99, (2005).
- [31] Armijo, F., Isaacs, M., Ramirez, G., Trollund, E., Canales, J., Aguirre, M. J., "Electrocatalytic reduction of nitrate ion on Cu and Ni poly-tetraaminophenylporphyrin-modified electrodes", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 566: 315–322, (2004).
- [32] <http://bats.bios.edu/methods/chapter10.pdf> (19.04.2010)
- [33] Paixão, T.R.L.C., Cardoso, J.L., Bertott, M., "Determination of Nitrate in Mineral Water and Sausage Samples by Using a Renewable *in situ* Copper Modified Electrode", *Talanta*, 71: 186–191, (2007).
- [34] Moorcroft, M.J., Davis, J., Compton, R.G., "Detection and Determination of Nitrate and Nitrite: A Review", *Talanta*, 54: 785-803, (2001).
- [35] <https://www.msu.edu/course/lbs/1711/Manual/analysis%20of%20nitrate%20using%20salicylic%20acid.pdf> (19.04.2010).
- [36] Weichselbaum, T.E., Hagerty, J.C., Mark, H.B., "A Reaction Rate Method for Ammonia and Blood Urea Nitrogen Utilizing a Pentacyanonitrosylferrate Catalyzed Berthelot Reaction", *Analytical Chemistry*, 41(6): 848-850, (1960).
- [37] Nollert, L.M.L "Water Analysis Second Edition" CRC Press Taylor&Francis Group, New York, 236. s., (2007).

- [38] Deab, M.S., "Electrochemical Reduction of Nitrate to Ammonia at Modified Gold Electrodes", *Electrochimica Acta*, 49: 1639-1645, (2004).
- [39] Shimazu, K., Goto, R., Piao, S., Kayama, Y., Nakata, K., Yoshinaga, Y., "Reduction of Nitrate Ion on Tin-Modified Palladium Thin Film Electrodes", *Journal of Electroanalytical Chemistry* 601: 161-168 (2007)

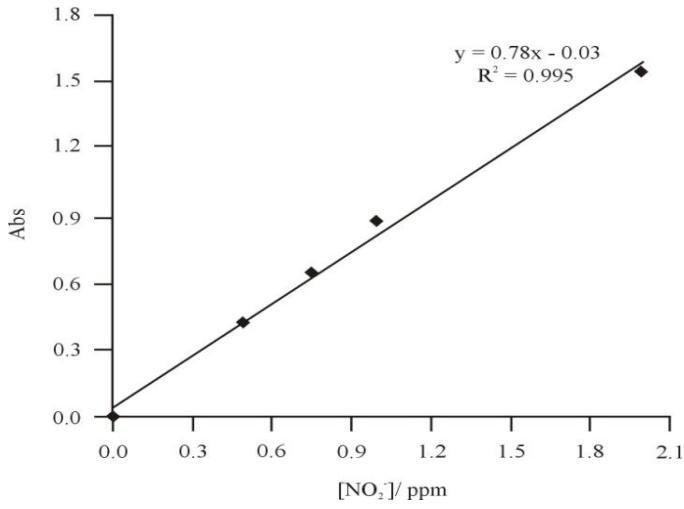
EKLER

Analitik çalışmalara ilişkin UV-Vis spektrumları ve kalibrasyon eğrileri.

Ek 1.

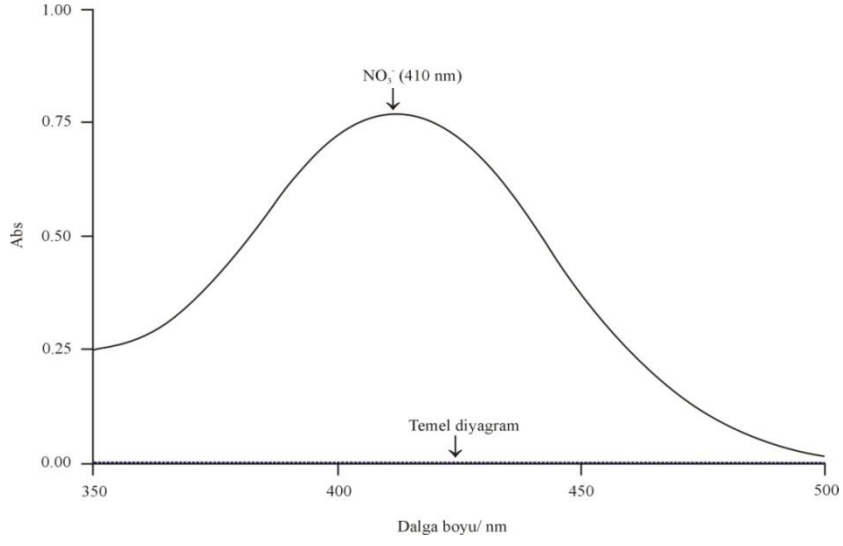


NO_2^- iyonunun UV-Vis spektrumu

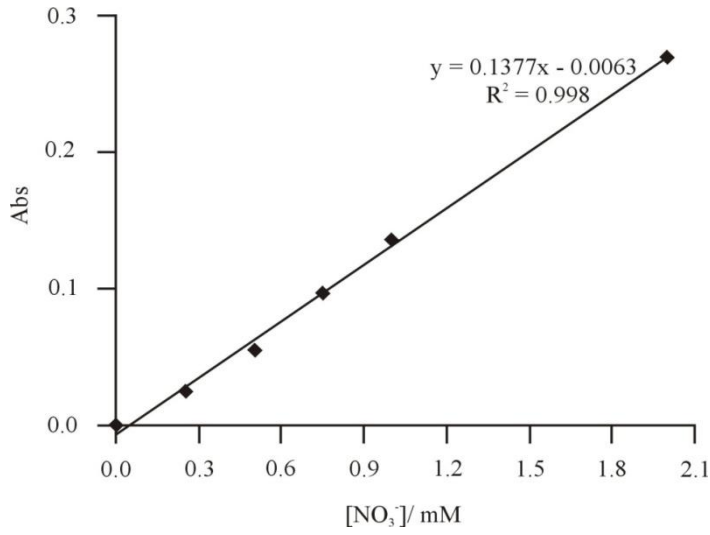


NO_2^- iyonunun kalibrasyon eğrisi

Ek 2.

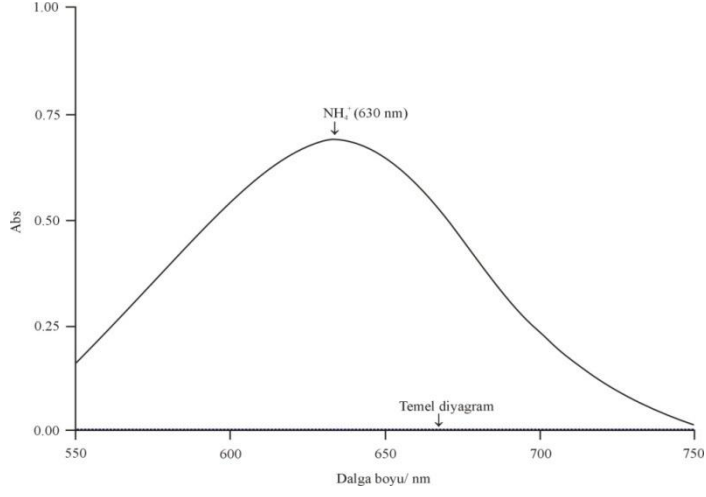


NO₃⁻ nin UV-Vis spektrumu

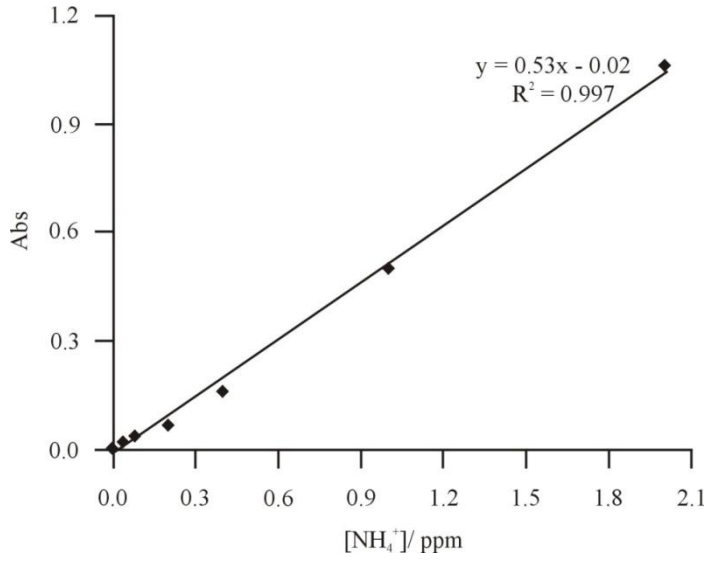


NO₃⁻ nin kalibrasyon eğrisi

Ek 3.



NH_4^+ iyonunun UV-Vis spektrumu



NH_4^+ iyonunun kalibrasyon eğrisi

ÖZGEÇMİŞ VE ESERLER LİSTESİ

Adı Soyadı: Doğan ÇİRMİ

Doğum Tarihi: 16/01/1986

Öğrenim Durumu:

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Yıl
Lisans	Kimya Bölümü	Mersin Üniversitesi	2004-2009
Yüksek Lisans	Kimya Bölümü	Mersin Üniversitesi	2009-

Görevler:

Görev Unvanı	Görev Yeri	Yıl
Arş.Gör.	ME.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü	2009-