



T.C.

**ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ**



**AROMATİK SÜLFONİK ASİT GRUBU BOYAR MADDE MODİFİYE
KALEM GRAFİT ELEKTROT KULLANARAK SÜLFÜRÜN
ELEKTROKATALİTİK TAYİNİ**

Gamze EMİR

Kimya Anabilim Dalı

ÇANAKKALE

T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ

AROMATİK SÜLFONİK ASİT GRUBU BOYAR MADDE MODİFİYE
KALEM GRAFİT ELEKTROT KULLANARAK SÜLFÜRÜN
ELEKTROKATALİTİK TAYİNİ

Gamze EMİR

Kimya Anabilim Dalı

Tezin Sunulduğu Tarih: 04/06/2018

Tez Danışmanı:

Prof. Dr. Yusuf DİLGİN

ÇANAKKALE

Gamze EMİR tarafından Prof. Dr. Yusuf DİLGİN yönetiminde hazırlanan ve 04/06/2018 tarihinde aşağıdaki jüri karşısında sunulan “**Aromatik Sülfonik Asit Grubu Boyar Madde Modifiye Kalem Grafit Elektrot Kullanarak Sülfürün Elektrokatalitik Tayini**” başlıklı çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Anabilim Dalı**’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak oy birliği/oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

JÜRİ

Prof. Dr. Yusuf DİLGİN

Başkan

Doç. Dr. Fatma BAYCAN KOYUNCU

Üye

Doç. Dr. Süleyman KOÇAK

Üye

Prof. Dr. Levent GENÇ

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

Sıra No:.....

Bu çalışma Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından desteklenmiştir. Proje Numarası: 115Z235

İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI



Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

Gamze EMİR

TEŞEKKÜR

Bu tezin gerçekleştirilmesinde; çalışmam boyunca benden yardım, bilgi ve deneyimlerini esirgemeyen saygıdeğer danışman hocam Prof. Dr. Yusuf DİLGİN'e, çalışmam süresince tecrübelerinden yararlandığım saygıdeğer hocam Araç. Gör. Serkan KARAKAYA ve Sayın Mehmet GÜNEŐ'e, çalışma arkadaşım Selen AYZ'a, bu süreçte yanımda olan ve her daim yanımda olmasını dilediğim Ulvi Kerem GÜNAY'a, hayatımın her evresinde bana destek olan sevgili annem Nuriye EMİR, saygıdeğer babam Mehmet EMİR ve sevgili kardeşim Gözde EMİR'e sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

Ayrıca imkanlarından faydalandığım Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Kimya Bölüm Başkanlığı'na teşekkür ederim.

Bu yüksek lisans tezinin tamamı, 1001-Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Projelerini Destekleme Programı kapsamında TÜBİTAK (115Z235 numaralı proje) tarafından desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Gamze EMİR
anakkale, Haziran 2018

SİMGELER VE KISALTMALAR

μA	Mikro Amper
μL	Mikro Litre
μM	Mikro Molar
Ads	Adsorpsiyon
Ag	Gümüş
AgCl	Gümüş Klorür
Ar	Argon
BRBS	Britton-Robinson Buffer Solution
C	Derişim
Clm	Kalmagit
CPE	Karbon Pasta Elektrot
Cta	Kromotropik Asit
CV	Döngüsel Voltammetri (Cyclic Voltammetry)
e-	Elektron
ECE	Elektrot-Kimyasal-Elektrot Reaksiyonları
Epa	Anodik Pik Potansiyeli
Epc	Katodik Pik Potansiyeli
FIA	Akışa Enjeksiyon Analizi (Flow Injection Analysis)
GCE	Camımsı Karbon Elektrot (Glassy Carbon Electrode)
H ₂ S	Hidrojen Sülfür
Ipa	Anodik Pik Akımı
Ipc	Katodik Pik Akımı
KME	Kimyasal Modifiye Elektrot
LOD	Gözlenebilme Sınırı (Limit of Dedection)
LOQ	Saptama Sınırı (Limit of Quantification)
M	Molar
MA	Molekül Ağırlığı
mM	Mili Molar
mol/L	Mol/Litre
mV	Milivolt
mV/s	Milivolt/saniye
nA	Nano Amper

Na ₂ S	Sodyum Sülfür
nM	Nano Molar
Pcv	Pirokatekol Viyolet
Pcv-PGE	Pirokatekol Viyole Modifiye Kalem Grafit Elektrot
PGE	Kalem Grafit Elektrot
Poli	Polimerizasyon
Poli-Clm/PGE	Poli-Kalmagit Modifiye Kalem Grafit Elektrot
Pt	Platin
RSD	Bağıl Standart Sapma (Relative Standart Deviation)
Trp	Tropeolin
V	Volt
v	Tarama Hızı

ÖZET

AROMATİK SÜLFONİK ASİT GRUBU BOYAR MADDE MODİFİYE KALEM GRAFİT ELEKTROT KULLANARAK SÜLFÜRÜN ELEKTROKATALİTİK TAYİNİ

Gamze EMİR

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman : Prof. Dr. Yusuf DİLGİN

04/06/2018, 121

Bu tez çalışmasında; aromatik sülfonik asit grubu boyar maddelerinden kalmagıt (Clm), kromotropik asit (Cta), tropeolin (Trp), pirokatekol viyole (Pcv) ile elektropolimerizasyon ve adsorpsiyon olmak üzere iki farklı yöntem kullanılarak modifiye kalem grafit elektrotlar (PGE) hazırlanmış ve bu elektrotlarda sülfürün elektrokimyasal yükseltgenmesi voltammetrik ve amperometrik teknikler kullanılarak incelenmiştir. Bu modifiye elektrotlardan, Pcv ve Clm modifiye PGE'ler sülfürün yükseltgenmesine iyi bir elektrokatalitik etkinlik gösterirken, Trp ve Cta modifiye PGE'lerle sülfürün elektrokatalitik yükseltgenmesine beklenen düzeyde bir yanıt alınamamıştır.

Clm ve Pcv modifiye PGE'lerde sülfürün elektrokatalitik yükseltgenmesine bağlı amperometrik tayini, daha önceki çalışmalarda PGE için geliştirilen fotoelektrokimyasal akış hücresi kullanılarak akışa enjeksiyon analiz (FIA) sisteminde gerçekleştirilmiştir. FI amperometrik çalışmalarda uygulama potansiyeli, akış hızı Poli-Clm/PGE için +250 mV ve 2,0 ml/dk ve Pcv/PGE için +100 mV ve 2,0 ml/dk olarak optimize edilmiştir. Bu şartlarda, sülfürün doğrusal derişim aralıkları, Poli-Clm/PGE için 0,1–500 μM ($R^2 = 0,9989$) ve Pcv/PGE için 0,25-250 μM ($R^2 = 0,9993$) olarak belirlenmiş ve gözlenebilme sınırı (LOD) sırasıyla 0,03 μM ve 0,07 μM olarak hesaplanmıştır. Geliştirilen FI amperometrik sülfür sensörü için girişim ve girişim giderilmesi çalışmaları gerçekleştirilmiştir. FI amperometrik sülfür sensörünün gerçek örneklere uygulanabilirliğini test etmek için, belirli derişimde sülfür ilave edilmiş deniz suyu ve çeşme suyu örneklerinde sülfürün FI amperometrik yanıtları kaydedilmiş ve %98-104 arasında geri kazanımı sağlanmıştır. Tüm bu sonuçlara göre, sülfürün aromatik sülfonik asit boyar

maddeleriyle modifiye PGE'lerde elektrokatalitik yükseltgenmesine bağlı hassas, seçici, doğru, hızlı, tek kullanımlı ve ekonomik bir FI amperometrik sülfür sensörü geliştirilmiştir.

Anahtar sözcükler: Elektrokatalitik Yükseltgenme, Kalem Grafit Elektrot, Organik Redoks Mediyatör, Akışa Enjeksiyon Analiz, Sülfür, Amperometri.



ABSTRACT

ELECTROCATALYTIC DETERMINATION OF SULFIDE USING AROMATIC SULFONIC ACID DYES MODIFIED PENCIL GRAPHITE ELECTRODE

Gamze EMİR

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Master of Science Thesis in Chemistry

Advisor: Prof. Dr. Yusuf DİLGİN

04/06/2018, 121

In this study, modified pencil graphite electrodes (PGEs) were prepared with aromatic sulfonic acid dyes such as calmagite (Clm), chromotropic acid (Cta), tropaeolin (Trp) and pyrocatechol violet (Pcv) by using two different methods such as electropolymerization and adsorption. Then electrochemical oxidation of sulfide at these modified electrodes was investigated by using voltammetric and amperometric techniques. Among these modified electrodes, while Pcv and Clm modified PGEs exhibit a good electrocatalytic activity toward oxidation of sulfide, it was not obtained a response at expected level to electrocatalytic oxidation of sulfide with Trp and Cta modified PGEs.

Applied potential and flow rate for FI amperometric studies were optimized as +250 mV and 2.0 ml/min for Poly-Clm/PGE and +100 mV and 2.0 ml/min for Pcv/PGE, respectively. Linear concentration range of sulfide under these conditions were determined between 0.1 and 500 μM ($R^2 = 0,9989$) for Poly-Clm/PGE and between 0.25 and 250 μM ($R^2 = 0,9993$) for Pcv/PGE and limit of detections (LOD) were calculated 0.03 μM and 0.07 μM , respectively. Interference and elimination studies were performed for the developed FI amperometric sulfide sensor. To test the applicability of FI amperometric sulfide sensor to real samples, FI amperometric response of sulfide were recorded in sea and tap waters. Recoveries between 98 and 104% were obtained from this study. According to all these results, a sensitive, selective, accurate, fast, disposable and economic FI amperometric sulfide sensor was developed based on electrocatalytic oxidation of sulfide at modified PGE with aromatic sulphonic acid dyes.

Keywords: Electrocatalytic Oxidation, Pencil Graphite Electrode, Organic Redox Mediator, Flow Injection Analysis, Sulfide, Amperometry



İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEZ SINAVI SONUÇ FORMU	ii
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI.....	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR	v
ÖZET	vii
ABSTRACT.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiv
ÇİZELGELER DİZİNİ	xx
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2	
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	8
BÖLÜM 3	
MATERYAL VE YÖNTEM.....	21
3.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasal Maddeler	21
3.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Araç ve Gereçler.....	21
3.3. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Çözeltiler	24
3.3.1. Aromatik Sülfonik Asit Grubu Boyar Madde Modifiye Kalem Grafit Elektrotların Hazırlanması İçin Kullanılan Çözeltiler.....	24
3.3.2. Sülfürün Elektrokatalitik Yükseltgenmesinin Voltammetrik Olarak İncelenmesinde Kullanılan Çözeltiler	24
3.3.3. Stok Sodyum Sülfürün İyodometrik Yöntemle Ayarlanmasında Kullanılan Çözeltiler	25
3.3.4. Amperometrik Sülfür Tayin Çalışmaları İçin FIA Sisteminde Kullanılan Çözeltiler	25
3.3.5. FIA Sisteminde Amperometrik Sülfür Sensörüne Olası Girişim Etkisi Gösterebilecek Maddelerin Tayini İçin Kullanılan Çözeltiler	26
3.3.6. FIA Sisteminde Amperometrik Sülfür Sensörüne Girişim Etkisi Gösteren Maddelerin Girişim Etkisinin Giderilmesi İçin Kullanılan Çözeltiler	26
3.3.7. FIA Sisteminde Amperometrik Sülfür Geri Kazanım Çalışmaları İçin Kullanılan Çözeltiler	27
3.4. Titrimetrik Ölçümler	27
3.5. Aromatik Sülfonik Asit Grubu Boyar Madde Modifiye Kalem Grafit Elektrotların Hazırlanması ve Karakterizasyonu	28

3.6. Aromatik Sülfonik Asit Grubu Boyar Madde Modifiye Kalem Grafit Elektrotlarla Sülfürün Elektrokatalitik Yükseltgenmesinin İncelenmesi.....	29
3.6.1. Döngüsel Voltammetrik Çalışmalar	29
3.6.2. FI Amperometrik Çalışmalar	29
3.7. Çevresel Açından Öneme Sahip Bazı Biyolojik Moleküllerin, Anyonik ve Katyonik Türlerin Sülfürün FI Amperometrik Yanıtına Girişim Etkisinin İncelenmesi.....	30
3.8. Sülfürün hazırlanan FI Amperometrik Sensörlerine Girişim Yapan Maddelerin Girişim Etkisini Giderme Çalışmaları.....	31
3.9. Çeşme Suyu ve Deniz Suyu ile Hazırlanan Örneklerde Modifiye PGE'ler Kullanarak Sülfürün FI Amperometrik Yanıtının İncelenmesi	31
BÖLÜM 4	
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	32
4.1. Aromatik Sülfonik Asit Grubu Redoks Mediyatörleriyle Hazırlanan Modifiye Kalem Grafit Elektrotlarla Sülfürün Elektrokatalitik Yükseltgenmesinin Voltammetrik ve Amperometrik Olarak İncelenmesi	32
4.1.1. Kalmagit ile Modifiye Edilen Kalem Grafit Elektrotlarla Yapılan Çalışmalar..	34
4.1.1.1. Adsorpsiyon Yoluyla Kalmagit Modifiye PGE Hazırlanması, Optimizasyon Çalışmaları ve Elde Edilen Clm/PGE'lerin Sülfürün Yükseltgenmesine Elektrokatalitik Yanıtının Döngüsel Voltammetri Yöntemiyle İncelenmesi	34
4.1.1.2 Elektropolimerizasyon Yoluyla Kalmagit Modifiye PGE Hazırlanması, Optimizasyon Çalışmaları ve Elde Edilen Poli-Clm/PGE'lerin Sülfür'ün Yükseltgenmesine Elektrokatalitik Yanıtının Döngüsel Voltammetri Yöntemiyle İncelenmesi	35
4.1.1.2.1 Poli-Clm/PGE'de Sülfür'ün Elektrokatalitik Yükseltgenme Mekanizması	46
4.1.1.2.2. FIA Sisteminde Poli-Clm/PGE'lerin Sülfür'ün Yükseltgenmesine Elektrokatalitik Yanıtının Amperometrik Olarak İncelenmesi	47
4.1.2 Kalmagit Modifiye Kalem Grafit Elektrotların Elektrokimyasal Karakterizasyon Çalışmaları.....	53
4.1.3. Kromotropik Asit ile Modifiye Edilen Kalem Grafit Elektrotlarla Yapılan Çalışmalar.....	55
4.1.3.1 Adsorpsiyon Yoluyla Kromotropik Asit Modifiye PGE Hazırlanması, Optimizasyon Çalışmaları ve Elde Edilen Cta/PGE'lerin Sülfürün Yükseltgenmesine Elektrokatalitik Yanıtının Döngüsel Voltammetri Yöntemiyle İncelenmesi	55
4.1.3.2 Elektropolimerizasyon Yoluyla Kromotropik Asit Modifiye PGE Hazırlanması, Optimizasyon Çalışmaları ve Elde Edilen Poli-Cta/PGE'lerin Sülfürün Yükseltgenmesine Elektrokatalitik Yanıtının Döngüsel Voltammetri Yöntemiyle İncelenmesi	56
4.1.4. Tropeolin ile Modifiye Edilen Kalem Grafit Elektrotlarla Yapılan Çalışmalar ..	57
4.1.4.1. Adsorpsiyon Yoluyla Tropeolin Modifiye PGE Hazırlanması, Optimizasyon Çalışmaları ve Elde Edilen Trp/PGE'lerin Sülfürün Yükseltgenmesine Elektrokatalitik Yanıtının Döngüsel Voltammetri Yöntemiyle İncelenmesi	57

4.1.4.2 Elektropolimerizasyon Yoluyla Tropeolin Modifiye PGE Hazırlanması, Optimizasyon Çalışmaları ve Elde Edilen Poli-Trp/PGE'lerin Sülfürün Yükseltgenmesine Elektrokatalitik Yanıtının Döngüsel Voltammetri Yöntemiyle İncelenmesi	58
4.1.5 Pirokatekol Viyole ile Modifiye Edilen Kalem Grafit Elektrotlarla Yapılan Çalışmalar	60
4.1.5.1 Adsorpsiyon Yoluyla Pirokatekol Viyole Modifiye PGE Hazırlanması, Optimizasyon Çalışmaları ve Elde Edilen Pcv/PGE'lerin Sülfürün Yükseltgenmesine Elektrokatalitik Yanıtının Döngüsel Voltammetri Yöntemiyle İncelenmesi	60
4.1.5.1.1 Pcv/PGE'de Sülfür'ün Elektrokatalitik Yükseltgenme Mekanizması ...	65
4.1.5.1.2. FIA Sisteminde Pcv/PGE'lerin Sülfür'ün Yükseltgenmesine Elektrokatalitik Yanıtının Amperometrik Olarak İncelenmesi	66
4.1.5.2 Elektropolimerizasyon Yoluyla Pirokatekol Viyole Modifiye PGE Hazırlanması, Optimizasyon Çalışmaları ve Elde Edilen Pcv/PGE'lerin Sülfürün Yükseltgenmesine Elektrokatalitik Yanıtının Döngüsel Voltammetri Yöntemiyle İncelenmesi	72
4.1.6. Pirokatekol Viyole Modifiye Kalem Grafit Elektrotların Karakterizasyon Çalışmaları	73
4.2. Optimum Koşullarda Modifiye Elektrotlar ile Tasarlanan Sülfür Sensörlerine Olası Girişimci Maddelerin Etkilerinin FIA Sisteminde Amperometrik Olarak İncelenmesi ..	75
4.3. Girişim Giderme Çalışmaları	92
4.4. Su Örneklerinde Sülfürün Geri Kazanımı Çalışmaları	96
BÖLÜM 5	
SONUÇ VE ÖNERİLER	100
KAYNAKLAR	106
EKLERİ	I
EK 1. Flow Injection Analysis of Sulfide at a Calmagite-Modified Pencil Graphite Electrode	II
EK 2. Pirokatekol Viyole Modifiye Kalem Grafit Elektrot ile Sülfürün Akışa Enjeksiyon Analiz Sisteminde Elektrokatalitik Tayini	III
EK 3. Flow Injection Analysis at Calmagite (Clm) Modified Pencil Graphite Electrode	IV
EK 4. Electropolimerization of Aromatic Sulphonic Acid Dyes on Pencil Graphite Electrode for Electrochemical Sensor in Flow Injection Analysis	V
ÖZGEÇMİŞ	VI

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Aromatik sülfonik asit grubu boyar maddelerinden; A) Kalmagit, B) kromotropik asit, C) tropeolin ve D) Pirokatekol Viyolenin molekül yapıları...5	5
Şekil 2.1. 0,1 M NH ₄ Cl içeren pH 8,0 BRBS ortamında yalın PGE (a ve b) ve PGE/QH ₂ 'nin (c ve d), Na ₂ S yokluğunda (a ve c) ve 0,1 mM Na ₂ S varlığında (b ve d) alınan döngüsel voltammogramları9	9
Şekil 2.2. Yalın PGE (1) ve PGE/QH ₂ 'nin (2) farklı sülfür derişimlerinde kaydedilen amperometrik akım-zaman eğrileri..... 10	10
Şekil 2.3. A) Yalın PGE 'nin (a ve b) ve PGE/HMT'nin (c ve d), Na ₂ S yokluğunda (a ve c) ve 0,1 mM Na ₂ S varlığında (b ve d) pH 8,0 BRBS'de alınan döngüsel voltammogramları..... 11	11
Şekil 2.4. Sülfürün hematoksinin modifiye PGE'deki elektrokatalitik yükseltgenme mekanizması 12	12
Şekil 2.5. A) Yalın CPE B) HMT/CPE, C) MWCNT/CPE ve D) HM-MWCNT/CPE'nin sülfür yokluğunda (a, c, e ve g) ve 2x10 ⁻³ M sülfür varlığında (b, d, f ve h); 0,1 M KCl içeren pH 8,0 BRBS ortamında kaydedilen döngüsel voltammogramları 13	13
Şekil 2.6. HM-MWCNT/CPE'nin çeşitli sülfür derişimlerinde elde edilen amperometrik akım-zaman eğrileri 13	13
Şekil 2.7. a) rGO/GCE, b) rGO/GCE c) Az/GCE d) Az-rGO/GCE e) Az/GCE f) Az-rGO/GCE'nin 25 µM Na ₂ S varlığında g) Az-rGO/GCE 0,3 mM Na ₂ S varlığında kaydedilen döngüsel voltammogramları..... 15	15
Şekil 2.8. Anodik pik akımlarının sülfür derişimine karşı elde edilen kalibrasyon eğrisi... 15	15
Şekil 2.9. (A) Az/rGO/GCE'nin hazırlanması ve sülfürün voltammetrik tayini (B) Az/rGO/GCE'de alizarinin redoks davranışı ve sülfürün elektrokatalitik yükseltgenme mekanizması 16	16
Şekil 2.10. SNPs/CPZ/Nf nanokompozit modifiye GCE'nin pH 7,0 PBS ortamında 6 µM sülfür yokluğunda (c) ve varlığında (d), aynı koşullarda yalın GCE için (a, b) elde edilen döngüsel voltammogramlar 17	17
Şekil 2.11. SNPs/CPZ/Nf nanokompozit modifiye GCE'nin pH 7,0 fosfat tamponunda 0,8 V'ta ardışık 100 nm sülfür ilavesi üzerine elde edilen amperometrik yanıtları 18	18
Şekil 3.1. A) T model Rotring marka kalem ile hazırlanmış kalem grafit elektroda ait şematik gösterim B) Geleneksel üçlü elektrot sisteminin şematik gösterimi ... 23	23
Şekil 3.2. PGE için tasarlanan FI amperometrik çalışmalarda kullanılan elektrokimyasal akış hücresinin şematik gösterimi 23	23
Şekil 3.3. FIA sisteminin şematik gösterimi 30	30
Şekil 4.1. Yalın PGE'nin pH 6,0 ile 12,0 arasında değişen BRBS ortamında; 0,4 mM sülfür varlığında kaydedilen döngüsel voltammogramları..... 33	33
Şekil 4.2. A) Yalın PGE'nin ve B) Clm/PGE'nin a) sülfür yokluğunda ve b) 0,4 mM sülfür varlığında kaydedilen döngüsel voltammogramları..... 35	35
Şekil 4.3. pH değeri A) 2,0 B) 5,0 C) 7,0 ve D) 10,0 arasında değişen BRBS ortamlarında, -0,7 ile +1,3 V aralığında, 50 mV/s tarama hızında, 5 döngülü döngü sayısı ile hazırlanan Poli-Clm/PGE'lerin 0,1 M KCl içeren pH 9,0 BRBS ortamında a) sülfür yokluğunda ve b) 0,4 mM sülfür varlığında kaydedilen döngüsel voltammogramları..... 37	37
Şekil 4.4. pH 2-10 arasında değişen destek elektrolit ortamlarında hazırlanmasıyla elde edilen Poli-Clm/PGE'lerin 0,1 M KCl içeren pH 9,0 BRBS ortamında 0,4 mM sülfüre olan yanıtlarının (A) elektrokatalitik akım ve (B) yükseltgenme	

potansiyel değerlerinin modifiye elektrot hazırlama esnasındaki pH ile değişim grafiği	38
Şekil 4.5. Farklı A) anodik B) katodik potansiyellerinde hazırlanan Poli-Clm/PGE'lerin, 0,1 M KCl içeren pH 9,0 BRBS ortamında 0,4 mM sülfür varlığında elde edilen pik akımları	39
Şekil 4.6. A) 0,1 M NaNO ₃ içeren pH 2,0 BRBS destek elektrolit ortamında 0,1 mM Clm'nin 5 kez ardışık olarak kaydedilen döngüsel voltammogramları (Tarama hızı: 50 mV/s). B) Poli-Clm/PGE'nin a) sülfür yokluğunda ve b) 0,4 mM sülfür varlığındaki döngüsel voltammogramları	40
Şekil 4.7. Clm'nin kalem grafit elektrot yüzeyinde elektropolimerizasyonuna ilişkin mekanizma	41
Şekil 4.8. A) 3 B) 5 C) 15 ve D) 30 döngü sayılarında, pH 2,0 BRBS ortamında, -0,7 ile +1,5 V potansiyel aralığında, 50 mV tarama hızında hazırlanan Poli-Clm/PGE'nin 0,1 M KCl içeren pH 9,0 BRBS ortamında a) sülfür yokluğunda ve b) 0,4 mM sülfür varlığında kaydedilen döngüsel voltammogramları	42
Şekil 4.9. Farklı döngü sayılarında (3-30) hazırlanan Poli-Clm/PGE'lerin, 0,1 M KCl içeren pH 9,0 BRBS ortamında 0,4 mM sülfür varlığında elde edilen pik akımları	43
Şekil 4.10. Modifiye elektrot hazırlama esnasında Clm derişimi A) 0,002 mM B) 0,04 mM C) 0,1 mM arasında değişen, 0,1 M NaNO ₃ içeren pH 2,0 BRBS ortamında -0,7 ile +1,3 V aralığında, 50 mV/s tarama hızında, 5 döngülü döngü sayısı ile hazırlanan Poli-Clm/PGE'lerin; 0,1 M KCl içeren pH 9,0 BRBS ortamında a) sülfür yokluğunda ve b) 0,4 mM sülfür varlığında kaydedilen döngüsel voltammogramları	44
Şekil 4.11. Farklı Clm derişimlerinde (0,002-0,2 mM) hazırlanan Poli-Clm/PGE'lerin, 0,1 M KCl içeren pH 9,0 BRBS ortamında 0,4 mM sülfür varlığında elde edilen pik akımları	45
Şekil 4.12. A) Optimum koşullarda (0,1 M NaNO ₃ içeren pH 2,0 BRBS destek elektrolit ortamı, -0,7 ile +1,5 V potansiyel aralığı ve 5 döngü) elektroplimerizasyon yoluyla elde edilen Poli-Clm/PGE'ye ait döngüsel voltammogram (Tarama hızı: 50 mV/s) B) Yalın PGE'nin sülfür yokluğunda (a) ve 0,4 mM sülfür varlığında (b) Poli-Clm/PGE'nin sülfür yokluğunda (c) ve 0,4 mM sülfür varlığında (d) kaydedilen döngüsel voltammogramları	46
Şekil 4.14. A) Yalın PGE ve B) Poli-Clm/PGE kullanılarak farklı uygulama potansiyellerinde 1×10^{-4} M sülfür için elde edilen FI amperometrik akım-zaman eğrileri	48
Şekil 4.15. a) Yalın PGE ve b) Poli-Clm/PGE kullanılarak elde edilen FI amperometrik akım-zaman eğrilerinden 1×10^{-4} M sülfür için hesaplanan pik akımlarının uygulama potansiyeli ile değişim grafiği	49
Şekil 4.16. Poli-Clm/PGE kullanılarak farklı akış hızlarında 1×10^{-4} M sülfür için elde edilen FI amperometrik akım-zaman eğrileri	50
Şekil 4.17. Poli-Clm/PGE kullanılarak 1×10^{-4} M sülfür için elde edilen FI amperometrik akım-zaman eğrilerinden hesaplanan akımların akış hızıyla değişim grafiği ...	50
Şekil 4.18. Yalın PGE kullanılarak farklı derişimlerde sülfür için elde edilen FI amperometrik akım-zaman eğrileri	51
Şekil 4.19. Poli-Clm/PGE kullanılarak farklı derişimlerde sülfür için elde edilen FI amperometrik akım-zaman eğrileri	51
Şekil 4.20. Yalın PGE kullanılarak optimum koşullarda FI amperometrik yöntemle elde edilen pik akımlarının sülfür derişimine bağlı değişim grafiği (A) ve elde edilen kalibrasyon grafiği (B)	52

Şekil 4.21. Poli-Clm/PGE kullanılarak optimum koşullarda FI amperometrik yöntemle elde edilen pik akımlarının sülfür derişimine bağı değişim grafiği (A) ve elde edilen kalibrasyon grafiği (B)	53
Şekil 4.22. A) Poli-Clm/PGE'nin 0,1 M KCl iğerren pH 9,0 BRBS ortamında, 10 ile 400 mV/s arasında değişen tarama hızlarında elde edilen dđngüsel voltammogramları B) Bu tarama hızlarında her biri iğer ayrı ayrı hesaplanan anodik (I_{pa1} , (a)) ve katodik (I_{pc1} (b) ve I_{pc2} (c)) pik akımlarının tarama hızının kareköküne karşı elde edilen grafiği	54
Şekil 4.23. Poli-Clm/PGE'nin 0,1 M KCl iğerren pH 2,0 ile 11,0 arasında değişen destek elektrolit ortamlarında alınan dđngüsel voltammogramlarından hesaplanan anodik ve katodik pik akımlarının pH ile değişim grafiği	55
Şekil 4.24. Cta/PGE'nin (15 dk adsorpsiyon yoluyla elde edilmiş) a) sülfür yokluğunda ve b) 0,4 mM sülfür varlığında kaydedilen dđngüsel voltammogramları	56
Şekil 4.25. A) 0,1 M KCl iğerren pH 4,0 BRBS destek elektrolitinde 0,1 mM Cta 5 kez ardışık olarak kaydedilen dđngüsel voltammogramları B) Poli-Cta/PGE'nin sülfür yokluğunda ve b) 0,4 mM sülfür varlığında kaydedilen dđngüsel voltammogramları	57
Şekil 4.26. Trp/PGE'nin (30 dk adsorpsiyon yoluyla elde edilmiş) a) sülfür yokluğunda ve b) 0,4 mM sülfür varlığında kaydedilen dđngüsel voltammogramları	58
Şekil 4.27. A) 0,1 M KCl iğerren pH 5,0 BRBS destek elektrolitinde 0,1 mM Trp'nin 5 kez ardışık olarak kaydedilen dđngüsel voltammogramları (Tarama hızı: 50 mV/s). B) Poli-Trp/PGE'nin a) sülfür yokluğunda ve b) 0,4 mM sülfür varlığında kaydedilen dđngüsel voltammogramları	59
Şekil 4.28. PGE'nin 10^{-2} M Pcv çözeltisi içerisinde 15 dk daldırılmasıyla hazırlanmış Pcv/PGE'nin a) sülfür yokluğunda ve b) 0,2 mM sülfür varlığında kaydedilen dđngüsel voltammogramları	61
Şekil 4.29. PGE'nin 10^{-2} M Pcv derişiminde A) 1, B) 15 ve C) 60 dk gibi farklı sürelerde bekletilmesiyle hazırlanan Pcv/PGE'nin 0,1 M KCl iğerren pH 9,0 BRBS ortamında a) sülfür yokken ve b) 0,2 mM sülfür varlığında kaydedilen dđngüsel voltammogramları	62
Şekil 4.30. PGE'nin 10^{-2} M Pcv'de farklı sürelerde bekletilmesiyle hazırlanan Pcv/PGE'lerin sülfür ortamında kaydedilen dđngüsel voltammogramlardan elde edilen sülfürün elektrokatalitik yükseltgenmesine ait pik akımı (A) ve potansiyel (B) değerlerinin adsorpsiyon süresi ile değişim grafiği	62
Şekil 4.31. PGE'nin A) 10^{-6} B) 10^{-4} ve C) 10^{-2} M Pcv derişiminde 15 dk bekletilmesiyle hazırlanan Pcv/PGE'nin 0,1 M KCl iğerren pH 9,0 BRBS ortamında a) sülfür yokken ve b) 0,2 mM sülfür varlığında kaydedilen dđngüsel voltammogramları	63
Şekil 4.32. PGE'lerin farklı Pcv derişimlerinde (μ M) 15 dk bekletilmesiyle hazırlanan Pcv/PGE'lerin, sülfür ortamında kaydedilen dđngüsel voltammogramlarından elde edilen sülfürün elektrokatalitik yükseltgenmesine ait pik akımı (A) ve potansiyel (B) değerlerinin Pcv derişimi ile değişim grafiği	64
Şekil 4.33. Yalın PGE'nin (a ve b) ve Pcv/PGE'nin (c ve d) sülfür yokluğunda (a ve c) ve 0,2 mM sülfür varlığında (b ve d) kaydedilen dđngüsel voltammogramları	65
Şekil 4.34. Pcv/PGE'de sülfürün yükseltgenme mekanizmasına ilişkin şematik bir gösterim	66
Şekil 4.35. A) Yalın PGE ve B) Pcv/PGE kullanılarak farklı uygulama potansiyellerinde 1×10^{-4} M sülfür iğer elde edilen FI amperometrik akım-zaman eğrileri	67
Şekil 4.36. a) Yalın PGE ve b) Pcv/PGE kullanılarak elde edilen FI amperometrik akım-zaman eğrilerinden, 1×10^{-4} M sülfür iğer hesaplanan pik akımlarının uygulama	

potansiyeli ile değişim grafiği.....	68
Şekil 4.37. Pcv/PGE kullanılarak farklı akış hızlarında 1×10^{-4} M sülfür için elde edilen akım-zaman eğrileri	69
Şekil 4.38. Pcv/PGE kullanılarak 1×10^{-4} M sülfür için elde edilen FI amperometrik akım-zaman eğrilerinden hesaplanan akımların akış hızıyla değişim grafiği	69
Şekil 4.39. Yalın PGE kullanılarak farklı derişimlerde sülfür için elde edilen FI amperometrik akım-zaman eğrileri.....	70
Şekil 4.40. Pcv/PGE kullanılarak farklı derişimlerde sülfür için elde edilen FI amperometrik akım-zaman eğrileri.....	70
Şekil 4.41. Yalın PGE ile modifiye elektrot için kullanılan optimum koşullarda FI amperometrik yöntemle elde edilen pik akımlarının sülfür derişimine bağlı değişim grafiği (A) ve elde edilen kalibrasyon grafiği (B).....	71
Şekil 4.42. Pcv/PGE kullanılarak optimum koşullarda FI amperometrik yöntemle elde edilen pik akımlarının sülfür derişimine bağlı değişim grafiği (A) ve elde edilen kalibrasyon grafiği (B)	72
Şekil 4.43. A) 0,1 M NaNO_3 içeren pH 3,0 BRBS destek elektrolitinde 0,1 mM Pcv'nin 5 kez ardışık olarak kaydedilen döngüsel voltammogramları. B) Poli-Pcv/PGE'nin sülfür yokluğunda ve 0,2 mM sülfür varlığında kaydedilen döngüsel voltammogramları	73
Şekil 4.44. A) Pcv/PGE'nin 10-400 mV/s arasında artan tarama hızlarında 0,1 M KCl içeren pH 9,0 BRBS ortamında elde edilen döngüsel voltammogramları ve B) Bu voltammogramlardan elde edilen anodik ve katodik pik potansiyellerinin tarama hızlarına karşı grafiği	74
Şekil 4.45. Pcv/PGE'nin 0,1 M KCl içeren pH 2,0 ile 10,0 arasında değişen BRBS'de kaydedilen döngüsel voltammogramlarından hesaplanan anodik ve katodik pik akımlarının pH ile değişim grafiği	75
Şekil 4.46. 1×10^{-4} M sülfürün, eş derişimde (1:1 sülfür:girişimci oranında) L-askorbik asit (a), dopamin (b), ürik asit (c), sisteamin (d), sitrik asit (e), salisilik asit (f), L-glutamik asit (g), D-glukoz (ı), varlığında Poli-Clm/PGE ile kaydedilen FI amperometrik akım-zaman eğrileri.....	76
Şekil 4.47. 1×10^{-4} M sülfürün, 2×10^{-4} M derişimde (1:2 sülfür:girişimci oranında) L-askorbik asit (a), dopamin (b), ürik asit (c), sisteamin (d), sitrik asit (e), salisilik asit (f), L-glutamik asit (g), D-glukoz (ı), varlığında Poli-Clm/PGE ile kaydedilen FI amperometrik akım-zaman eğrileri.....	76
Şekil 4.48. 1×10^{-4} M sülfürün, 5×10^{-4} M derişimde (1:5 sülfür:girişimci oranında) L-askorbik asit (a), dopamin (b), ürik asit (c), sisteamin (d), sitrik asit (e), salisilik asit (f), L-glutamik asit (g), D-glukoz (ı), varlığında Poli-Clm/PGE ile kaydedilen FI amperometrik akım-zaman eğrileri.....	77
Şekil 4.49. 1×10^{-4} M sülfürün, 10×10^{-4} M derişimde (1:10 sülfür:girişimci oranında) L-askorbik asit (a), dopamin (b), ürik asit (c), sisteamin (d), sitrik asit (e), salisilik asit (f), L-glutamik asit (g), D-glukoz (ı), varlığında Poli-Clm/PGE ile kaydedilen FI amperometrik akım-zaman eğrileri.....	77
Şekil 4.50. 1×10^{-4} M sülfürün, eş derişimde (1:1 sülfür:girişimci oranında) L-askorbik asit (a), dopamin (b), ürik asit (c), sisteamin (d), sitrik asit (e), salisilik asit (f), L-glutamik asit (g), D-glukoz (ı), varlığında Pcv/PGE ile kaydedilen FI amperometrik akım-zaman eğrileri.....	78
Şekil 4.51. 1×10^{-4} M sülfürün, 2×10^{-4} M derişimde (1:2 sülfür:girişimci oranında) L-askorbik asit (a), dopamin (b), ürik asit (c), sisteamin (d), sitrik asit (e), salisilik asit (f), L-glutamik asit (g), D-glukoz (ı), varlığında Pcv/PGE ile kaydedilen FI amperometrik akım-zaman eğrileri.....	78

- Şekil 4.52. 1×10^{-4} M sülfürün, 5×10^{-4} M derişimde (1:5 sülfür:girişimci oranında) L-askorbik asit (a), dopamin (b), ürik asit (c), sisteamin (d), sitrik asit (e), salisilik asit (f), L-glutamik asit (g), D-glukoz (ı), varlığında Pcv/PGE ile kaydedilen FI amperometrik akım-zaman eğrileri..... 79
- Şekil 4.53. 1×10^{-4} M sülfürün, 10×10^{-4} M derişimde (1:10 sülfür:girişimci oranında) L-askorbik asit (a), dopamin (b), ürik asit (c), sisteamin (d), sitrik asit (e), salisilik asit (f), L-glutamik asit (g), D-glukoz (ı), varlığında Pcv/PGE ile kaydedilen FI amperometrik akım-zaman eğrileri..... 79
- Şekil 4.54. 1×10^{-4} M sülfürün, eş derişimde (1:1 sülfür:girişimci oranında) SO_3^{2-} (a), SO_4^{2-} (b), $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (c), SCN^- (d), NO_3^- (e), NO_2^- (f), CO_3^{2-} (g), F^- (h), Cl^- (ı), Br^- (j), I^- (k), varlığında Poli-Clm/PGE ile kaydedilen FI amperometrik akım-zaman eğrileri 81
- Şekil 4.55. 1×10^{-4} M sülfürün, 2×10^{-4} M derişimde (1:2 sülfür:girişimci oranında) SO_3^{2-} (a), SO_4^{2-} (b), $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (c), SCN^- (d), NO_3^- (e), NO_2^- (f), CO_3^{2-} (g), F^- (h), Cl^- (ı), Br^- (j), I^- (k), varlığında Poli-Clm/PGE ile kaydedilen FI amperometrik akım-zaman eğrileri..... 82
- Şekil 4.56. 1×10^{-4} M sülfürün, 5×10^{-4} M derişimde (1:5 sülfür:girişimci oranında) SO_3^{2-} (a), SO_4^{2-} (b), $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (c), SCN^- (d), NO_3^- (e), NO_2^- (f), CO_3^{2-} (g), F^- (h), Cl^- (ı), Br^- (j), I^- (k), varlığında Poli-Clm/PGE ile kaydedilen FI amperometrik akım-zaman eğrileri..... 82
- Şekil 4.57. 1×10^{-4} M sülfürün, 10×10^{-4} M derişimde (1:10 sülfür:girişimci oranında) SO_3^{2-} (a), SO_4^{2-} (b), $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (c), SCN^- (d), NO_3^- (e), NO_2^- (f), CO_3^{2-} (g), F^- (h), Cl^- (ı), Br^- (j), I^- (k), varlığında Poli-Clm/PGE ile kaydedilen FI amperometrik akım-zaman eğrileri..... 83
- Şekil 4.58. 1×10^{-4} M sülfürün, eş derişimde (1:1 sülfür:girişimci oranında) SO_3^{2-} (a), SO_4^{2-} (b), $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (c), SCN^- (d), NO_3^- (e), NO_2^- (f), CO_3^{2-} (g), F^- (h), Cl^- (ı), Br^- (j), I^- (k), varlığında Pcv/PGE ile kaydedilen FI amperometrik akım-zaman eğrileri..... 83
- Şekil 4.59. 1×10^{-4} M sülfürün, 2×10^{-4} M derişimde (1:2 sülfür:girişimci oranında) SO_3^{2-} (a), SO_4^{2-} (b), $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (c), SCN^- (d), NO_3^- (e), NO_2^- (f), CO_3^{2-} (g), F^- (h), Cl^- (ı), Br^- (j), I^- (k), varlığında Pcv/PGE ile kaydedilen FI amperometrik akım-zaman eğrileri 84
- Şekil 4.60. 1×10^{-4} M sülfürün, 5×10^{-4} M derişimde (1:5 sülfür:girişimci oranında) SO_3^{2-} (a), SO_4^{2-} (b), $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (c), SCN^- (d), NO_3^- (e), NO_2^- (f), CO_3^{2-} (g), F^- (h), Cl^- (ı), Br^- (j), I^- (k), varlığında Pcv/PGE ile kaydedilen FI amperometrik akım-zaman eğrileri 84
- Şekil 4.61. 1×10^{-4} M sülfürün, 10×10^{-4} M derişimde (1:10 sülfür:girişimci oranında) SO_3^{2-} (a), SO_4^{2-} (b), $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (c), SCN^- (d), NO_3^- (e), NO_2^- (f), CO_3^{2-} (g), F^- (h), Cl^- (ı), Br^- (j), I^- (k), varlığında Pcv/PGE ile kaydedilen FI amperometrik akım-zaman eğrileri 85
- Şekil 4.62. 1×10^{-4} M sülfürün, eş derişimde (1:1 sülfür:girişimci oranında) Cd^{2+} (a), Pb^{2+} (b), Cu^{2+} (c), Co^{2+} (d), Ni^{2+} (e), Zn^{2+} (f), Fe^{2+} (g), Fe^{3+} (h), Mn^{2+} (ı), Mg^{2+} (j), Ca^{2+} (k) varlığında Poli-Clm/PGE ile kaydedilen FI amperometrik akım-zaman eğrileri 87
- Şekil 4.63. 1×10^{-4} M sülfürün, 2×10^{-4} M derişimde (1:2 sülfür:girişimci oranında) Cd^{2+} (a), Pb^{2+} (b), Cu^{2+} (c), Co^{2+} (d), Ni^{2+} (e), Zn^{2+} (f), Fe^{2+} (g), Fe^{3+} (h), Mn^{2+} (ı), Mg^{2+} (j), Ca^{2+} (k) varlığında Poli-Clm/PGE ile kaydedilen FI amperometrik akım-zaman eğrileri 88
- Şekil 4.64. 1×10^{-4} M sülfürün, 5×10^{-4} M derişimde (1:5 sülfür:girişimci oranında) Cd^{2+} (a), Pb^{2+} (b), Cu^{2+} (c), Co^{2+} (d), Ni^{2+} (e), Zn^{2+} (f), Fe^{2+} (g), Fe^{3+} (h), Mn^{2+} (ı), Mg^{2+} (j), Ca^{2+} (k) varlığında Poli-Clm/PGE ile kaydedilen FI amperometrik akım-zaman

	eğrileri (Şekil 4.18’de belirtilen optimize koşullar altında).....	88
Şekil 4.65.	1×10^{-4} M sülfürün, 10×10^{-4} M derişimde (1:10 sülfür:girişimci oranında) Cd^{2+} (a), Pb^{2+} (b), Cu^{2+} (c), Co^{2+} (d), Ni^{2+} (e), Zn^{2+} (f), Fe^{2+} (g), Fe^{3+} (h), Mn^{2+} (i), Mg^{2+} (j), Ca^{2+} (k) varlığında Poli-Clm/PGE ile kaydedilen FI amperometrik akım-zaman eğrileri	89
Şekil 4.66.	1×10^{-4} M sülfürün, eş derişimde (1:1 sülfür:girişimci oranında) Cd^{2+} (a), Pb^{2+} (b), Cu^{2+} (c), Co^{2+} (d), Ni^{2+} (e), Zn^{2+} (f), Fe^{2+} (g), Fe^{3+} (h), Mn^{2+} (i), Mg^{2+} (j), Ca^{2+} (k) varlığında Pcv/PGE ile kaydedilen FI amperometrik akım-zaman eğrileri.....	89
Şekil 4.67.	1×10^{-4} M sülfürün, 2×10^{-4} M derişimde (1:2 sülfür:girişimci oranında) Cd^{2+} (a), Pb^{2+} (b), Cu^{2+} (c), Co^{2+} (d), Ni^{2+} (e), Zn^{2+} (f), Fe^{2+} (g), Fe^{3+} (h), Mn^{2+} (i), Mg^{2+} (j), Ca^{2+} (k) varlığında Pcv/PGE ile kaydedilen FI amperometrik akım-zaman eğrileri.....	90
Şekil 4.68.	1×10^{-4} M sülfürün, 5×10^{-4} M derişimde (1:5 sülfür:girişimci oranında) Cd^{2+} (a), Pb^{2+} (b), Cu^{2+} (c), Co^{2+} (d), Ni^{2+} (e), Zn^{2+} (f), Fe^{2+} (g), Fe^{3+} (h), Mn^{2+} (i), Mg^{2+} (j), Ca^{2+} (k) varlığında Pcv/PGE ile kaydedilen FI amperometrik akım-zaman eğrileri.....	90
Şekil 4.69.	1×10^{-4} M sülfürün, 10×10^{-4} M derişimde (1:10 sülfür:girişimci oranında) Cd^{2+} (a), Pb^{2+} (b), Cu^{2+} (c), Co^{2+} (d), Ni^{2+} (e), Zn^{2+} (f), Fe^{2+} (g), Fe^{3+} (h), Mn^{2+} (i), Mg^{2+} (j), Ca^{2+} (k) varlığında Pcv/PGE ile kaydedilen FI amperometrik akım-zaman eğrileri.....	91
Şekil 4.70.	Poli-Clm/PGE’de sülfürün elektrokatalitik yükseltgenmesinde metal iyonlarının girişim giderme çalışmasına ait FI amperometrik akım-zaman eğrileri $\text{M}^{n+}:\text{S}^{2-}$ (1:1) için $\text{M}^{n+}:\text{Co}^{2+}$ (a), Fe^{2+} (b), Fe^{3+} (c), Cu^{2+} (d), Ni^{2+} (e), Pb^{2+} (f), Zn^{2+} (g), , Cd^{2+} (h) ve $\text{M}^{n+}:\text{S}^{2-}:\text{ligand}$ için Ligand: EDTA (a1,d1, e1, f1, g1, h1) ve Etilen glikol (b1, c1).....	93
Şekil 4.71.	Pcv/PGE’de sülfürün elektrokatalitik yükseltgenmesinde metal iyonlarının girişim giderme çalışmasına ait FI amperometrik akım-zaman eğrileri $\text{M}^{n+}:\text{S}^{2-}$ (1:1) için $\text{M}^{n+}:\text{Co}^{2+}$ (a), Fe^{2+} (b), Fe^{3+} (c), Cu^{2+} (d), , Ni^{2+} (e), Pb^{2+} (f), Zn^{2+} (g), Cd^{2+} (h) ve $\text{M}^{n+}:\text{S}^{2-}:\text{ligand}$ için Ligand: EDTA (a1,d1, e1, f1, g1, h1) ve Etilen glikol (b1, c1).....	94
Şekil 4.72.	Poli-Clm/PGE’de çeşme suyunda hazırlanan $7,5 \times 10^{-5}$, 1×10^{-4} ve $2,5 \times 10^{-4}$ M Na_2S çözeltileri ile birlikte standart Na_2S çözeltilerine ait FI amperometrik akım-zaman eğrileri	97
Şekil 4.73.	Poli-Clm/PGE’de deniz suyunda hazırlanan $7,5 \times 10^{-5}$, 1×10^{-4} ve $2,5 \times 10^{-4}$ M Na_2S çözeltileri ile birlikte standart Na_2S çözeltilerine ait FI amperometrik akım-zaman eğrileri	97
Şekil 4.74.	Pcv/PGE’de çeşme suyuyla hazırlanan $7,5 \times 10^{-5}$, 1×10^{-4} ve $2,5 \times 10^{-4}$ M Na_2S çözeltileri ile birlikte standart Na_2S çözeltilerine ait FI amperometrik akım-zaman eğrileri.....	98
Şekil 4.75.	Pcv/PGE’de deniz suyuyla hazırlanan $7,5 \times 10^{-5}$, 1×10^{-4} ve $2,5 \times 10^{-4}$ M Na_2S çözeltileri ile birlikte standart Na_2S çözeltilerine ait FI amperometrik akım-zaman eğrileri.....	98

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 2.1. Sülfür ve türevlerini tayin etmek amacıyla yapılmış olan çalışmalardan bazılarına ait veriler	19
Çizelge 4.1. Poli-Clm/PGE’de sülfürün FI amperometrik yanıtına bazı maddelerin girişim değerleri (n=3)	80
Çizelge 4.2. Pcv/PGE’de sülfürün FI amperometrik yanıtına bazı maddelerin girişim değerleri (n=3)	80
Çizelge 4.3. Poli-Clm/PGE’de sülfürün FI amperometrik yanıtına bazı anyonik türlerin girişim değerleri (n=3)	85
Çizelge 4.4. Pcv/PGE’de sülfürün FI amperometrik yanıtına bazı anyonik türlerin girişim değerleri (n=3)	86
Çizelge 4.5. Poli-Clm/PGE’de sülfürün FI amperometrik yanıtına bazı katyonik türlerin girişim değerleri (n=3)	91
Çizelge 4.6. Pcv-PGE’de sülfürün FI amperometrik yanıtına bazı katyonik türlerin girişim değerleri (n=3)	92
Çizelge 4.7. Poli-Clm/PGE’de sülfürün FI amperometrik yanıtına girişimci metal iyonlarının girişim giderme çalışmasına ait sonuçlar (n=3)	95
Çizelge 4.8. Pcv/PGE’de sülfürün FI amperometrik yanıtına girişimci maddelerin girişim giderme çalışmasına ait sonuçlar (n=3)	96
Çizelge 4.9. Poli-Clm/PGE için su örneklerinden elde edilen geri kazanım sonuçları (n =5)	99
Çizelge 4.10. Pcv/PGE için su örneklerinden elde edilen geri kazanım sonuçları (n=5)	99
Çizelge 5.1. Poli-Clm/PGE ve Pcv/PGE ile Sülfürün FI Amperometrik Tayini için Elde Edilen Analitik Parametreler (UP: Uygulama Potansiyeli; DA: Doğrusal aralık; LOD: Gözlenebilme sınırı)	103

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Sülfür, kimyada -2 yükseltgenme seviyesinde kükürt içeren kimyasal bileşiklerin birkaç tipi için kullanılan bir terim olup, örneğin; SO_4^{2-} , SO_3^{2-} ve S^{2-} sülfür iyonunun farklı türevleridir. Sülfür türleri (S^{2-} , HS^- , H_2S), çeşitli endüstriyel proseslerde yaygın şekilde reaktan olarak kullanılarak, imalat veya endüstriyel proseslerinin yan ürünü olarakda üretilmektedir. Örneğin; gıda işleme tesisleri, tabakhaneler, petrol rafinerileri, boya sanayi, kozmetik üretimi, kağıt ve kağıt hamuru üretim tesislerinde ve kükürtten sülfürik asit elde edilmesine kadar birçok alanda kullanımı bulunmaktadır (Taleb-Ahmed ve ark., 2005; Mahmood ve ark., 2007; Srikanth ve ark., 2016). Ayrıca sülfür türleri birçok üründe bakteriyel büyümeyi engelleyip C vitamininin korunmasına yardımcı olduğu için gıda endüstrisinde koruyucu bir madde olarak kullanılmaktadır (Amini ve ark., 2015). Sülfür türleri, endüstriyel işlemlerden yayılmanın yanı sıra sülfür içeren proteinlerin, aminoasitlerin ve diğer organik bileşenlerin bozunması sonucu veya bakteriyel anaerobik solunum nedeniyle sülfat indirgemesi ile su ortamına salınmaktadır (Baumgartner ve ark., 2006; Muyzer ve Stams, 2008; Pfennig ve Widdel, 1982). Bu türler (S^{2-} , HS^- , H_2S) doğal sulardan atık sulara kadar yaygın olarak bulunmakta, atık suların arıtılmadan denizlere ve nehirlere verilmesi sonucunda suyun kirliliğine sebep olmasının dışında burada yaşayan canlı organizmalarda toksik etkileri olduğu bilinmektedir (Reiffenstein ve ark., 1992; Yang ve ark., 2004; Guidotti, 2010). Bu türler arasında potansiyel toksisitesinden dolayı, biyolojik ve çevresel açıdan önemli olan hidrojen sülfürün tayini oldukça önem arz etmektedir. Buna ek olarak H_2S 'nin serbest kalması ve buna maruz kalınması durumunda insan sağlığına ve sucul ortamlardaki canlı organizmalara birçok olumsuz etkisi olduğu bilinmektedir. Örneğin insanlarda, merkezi sinir sistemine nörotoksik etkisi sebebiyle bilinç kaybı, kalıcı beyin hasarı ve hatta ölümcül zehirlenmelere neden olabilen sonuçları bulunmaktadır (Pohanish, 2011). Bu nedenle, sülfür ve türevlerini içeren bileşiklerin; su, gıda ve diğer materyallerdeki hassas ve seçici tayini, bu maddelerin potansiyel toksisitesinden dolayı oldukça önemlidir (Lawrence ve ark., 2000; Giovanelli ve ark., 2003; Pandey ve ark., 2012; Hu ve Mutus, 2013; Li ve ark., 2015). Bu amaçla; biyolojik, çevresel ve endüstriyel açıdan önem gösteren birtakım sebeplerden dolayı sülfürün tayini üzerine birçok yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemler; spektrofotometrik/kolorimetrik (Mousavi ve Sarlack, 1997; Silva ve ark., 2001; Shamsipur ve ark., 2005; Kong ve Salin, 2012; Deng ve ark., 2014; Pourreza ve Golmohammadi, 2014; Shanmugaraj ve

Ilanchelian, 2016), florimetrik (Spaziani ve ark., 1997), spektroflorimetrik (Rajabi ve ark., 2013; Rodrigues ve ark., 2014), kromatografik (Tang ve Santschi, 2000; Lopez ve ark., 2007; Small ve Hintelmann, 2007; Rembisz ve ark., 2015), titrimetrik (Kiba ve Furusawa, 1981; Pawlak ve Pawlak, 1999), potansiyometrik, voltammetrik ve amperometrik gibi elektroanalitik yöntemler (Dilgin ve ark., 2012a; Dilgin ve ark., 2012b; Dilgin ve ark., 2012c; Ertek ve ark., 2012; Chang ve ark., 2013; Dai Long Vu, 2013; Shamsipur ve ark., 2014; Baciu ve ark., 2015; Safavi ve Abi, 2015; Cao ve ark., 2016a; Cao ve ark., 2016b; Chen ve ark., 2016; Sun ve ark., 2016) olup, sülfür ve türevlerinin tayin edilmesinde kullanılmıştır.

Geliştirilen bu yöntemler arasında elektrokimyasal yöntemler diğer yöntemlerle kıyaslandığında; yüksek duyarlık, doğruluk, seçicilik ve kesinliğinin olması, geniş doğrusal bir aralıkta çalışabilmeye imkan sağlaması, cihaz maliyetinin ekonomik olması, daha hızlı yanıt alınabilmesi, tayin edebilme sınırının düşük olması, akışkan ortamlara ve otomasyona uyumluluk göstermesi, numunelerinin kolayca ve çok kısa sürede hazırlanabilmesi gibi birçok avantajı sağladığından, sülfürün tayini için daha fazla tercih edilir hale gelmiştir (Evans, 1967; Dilgin ve ark., 2012a; Amini ve ark., 2015; Baciu ve ark., 2015; Cao ve ark., 2016b). Ayrıca diğer yöntemlerin karmaşık ve zaman alıcı prosedürler içermesi, maliyetli cihazların kullanımını gerektirmesi ve düşük ölçüm hassasiyetine sahip olmaları gibi önemli dezavantajları bulunmaktadır (Emir ve Dilgin, 2018). Bu avantajlar ve dezavantajların değerlendirilmesi sonucunda elektrokimyasal teknikler kullanılarak çeşitli amaçlar için farklı uygulama alanlarında kimyasal sensörler geliştirilmektedir. Bu sensörlerin tasarımı ve uygulamaları bilimsel çalışmalarda oldukça ilgi gören konular arasına girmiş ve son zamanlarda bu alanda yapılan çalışmaların sayısı ise giderek artış göstermiştir.

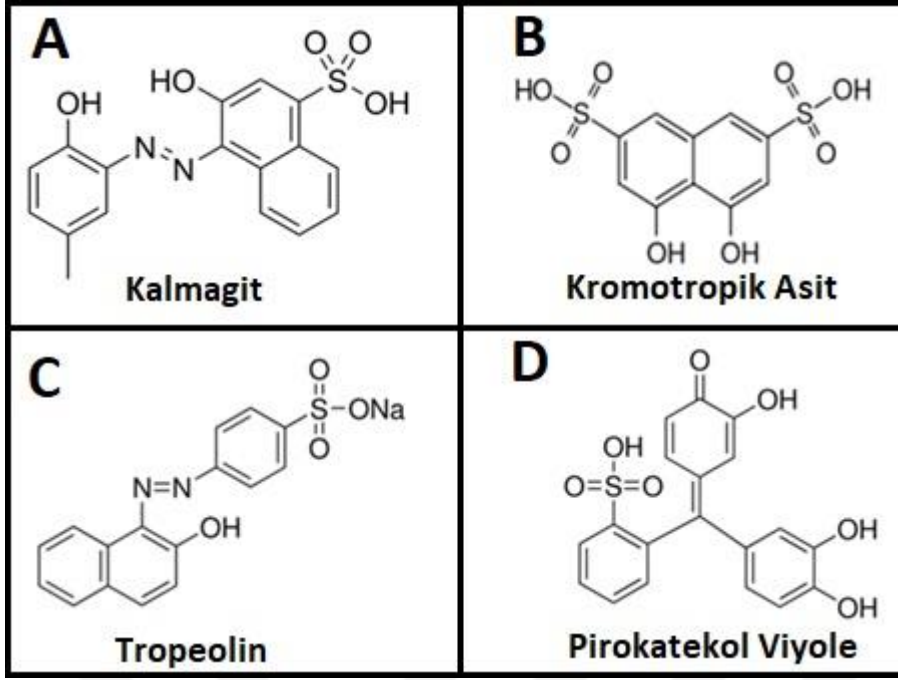
Kimyasal sensörler, kompleks bir yapı içerisinde bulunan belirli bir bileşiğe sürekli ve tersinir olarak, seçici ve hızlı yanıt verme özelliğine sahiptir ve bu özelliği sayesinde yalnızca kimya alanında değil çevre kontrolü, gıda endüstrisi, biyo-sanayi ve tıp gibi daha birçok alanda da uygulamaları bulunmaktadır (Mead ve ark., 2013; Cross ve ark., 2017). Bu alanlarda kullanım amacına göre geliştirilen kimyasal sensörler arasında, elektrokimyasal teknikler kullanılarak hazırlanan elektrokimyasal sensörlerin bahsedildiği gibi birçok avantajı bulunması sayesinde, bu yöntemle hazırlanan ve geliştirilen elektrokimyasal sensörler; birçok bileşiğin tayin edilmesinde kullanılmıştır (Ciucu, 2014; Sajid ve ark., 2016; Zhao ve ark., 2017). Elektrokimyasal sensör geliştirme çalışmalarının en önemli bileşenlerinden biri, analiz esnasında kullanılacak olan çalışma elektrotlarıdır.

Analizlerde bu elektrotların yüzeylerine hiçbir işlem yapılmaksızın yalın olarak kullanılması birtakım sınırlamaları beraberinde getirmektedir. Bu sınırlamalardan ilki; tayini gerçekleştirilecek çevresel ve biyolojik açıdan önemli birçok bileşiğin, yalın elektrotların çalışma aralığında olan potansiyel değerlerinde herhangi bir yanıt göstermemesi veya aşırı gerilim gerektirmesidir. Bu sebepten dolayı daha düşük gözlenebilirlik sınırında (LOD) tayin edilmesi gereken analitlerin tayin edilememesi ile sonuçlanan çalışmalara sebep olabilmektedir. Çalışmaları sınırlayan bir diğer etmen ise; sulu çözelti ortamından kaynaklanan safsızlıklar veya elektrot reaksiyonu esnasında oluşan türlerin, yalın elektrot yüzeyine birikmesidir. Dolayısıyla istenmeyen moleküller veya reaksiyon ürünleri elektrot yüzeyine adsorplanır. Bu durumda elektrot yüzeyi elektroaktifliğini kaybeder ve elektrot kararlılığı büyük oranda olumsuz yönde etkilenir. Ayrıca yalın elektrotlar ile kompleks biyolojik matrislerde çalışılırken ilgilenilen analitin derişiminden daha yüksek derişimlerde olan bileşikler girişim yaparak elektrot yüzeyinde birikir ve kirliliğe sebep olur (Gorton, 1986; Karyakin ve ark., 2000; Lawrence ve ark., 2002). Tüm bu negatif yönde gerçekleşen kimyasal olaylardan dolayı yalın elektrotlarla yapılan analizlerde doğru ve tekrarlanabilir sonuçlar elde edilemez. Çözelti ortamında oluşan safsızlıklardan ve elektrot yüzeyine girişim yapan bileşenleri ayırmak için birçok yöntem kullanılsa da, bu yöntemlerin elektrokimyasal yöntemlerden daha karmaşık olması ve uzun zaman alması sebebiyle tercih edilmeyerek alternatif yollar geliştirmeye sebep olmuştur.

Kimyasal modifiye elektrotların (KME) hazırlanması alternatif yöntemlerden biri olarak geliştirilmiş, literatürde bu alanda gerçekleştirilen birçok elektrokimyasal sensör ve biyosensör çalışmalarında kullanılmıştır (Ciucu, 2014; Ertek ve Dilgin, 2016; Sajid ve ark., 2016; Karakaya ve Dilgin, 2017). Kimyasal modifiye elektrotların tanımı, iletken veya yarı iletken bir malzemeden yapılmış elektrot yüzeyinin, tek veya çok katmanlı atomik/moleküler, iyonik veya polimerik bir film ile kaplandığı koşullarda elektriksel, optik ve diğer özelliklerinin geliştirildiği, heterojen elektron iletim hızının artırıldığı elektrotlar biçimindedir (IUPAC, 1997). Elektrokimyasal analizlerde kullanılan yalın elektrotların yüzeylerinin modifiye edilmesi, çalışma elektrodunun analite karşı etkinliğini artırır. Bu da nicel tayinler için; seçimli, önderiştirmeye elverişli ve artan katalitik etkinlik sonucu çok duyarlı elektrotlar geliştirilmesine olanak sağlamaktadır. Günümüzde bu hedefler daha da genişletilmiş ve kararlı kimyasal yapısı olan, tekrarlanabilir yüzey morfolojisi ve mikro/nano yapı oluşturmak, çalışma potansiyel aralığını genişletmek, korrozyonu önlemek, girişimci iyon veya moleküllere karşı direnç kazandırmak,

elektrokimyasal mekanizmalarını aydınlatmak ve heterojen elektron aktarımını sağlayacak elektrot yüzeyleri oluşturmak amacıyla çeşitli çalışmalar gerçekleştirilmiştir (Dursun, 2016). Dolayısıyla elektrodun modifiye edilmesi; elektrot yüzeyine moleküllerin taşınma özelliklerini, yüzeyde gerçekleşen kimyasal tepkimeleri ve elektron transfer özelliklerini etkilediğinden, bunların değiştirilmesi ve geliştirilmesi sonucu nitelikli yüzeyler hazırlanmış, gerçekleştirilen çalışmalarda tasarlanan sensörlerin hassasiyeti belirlenmiştir (Dong ve Wang, 1989; Zen ve ark., 2003; Sajid ve ark., 2016). Ayrıca elektrot yüzeyine yapılan modifikasyonların, analiz sırasında oluşan reaksiyonlar üzerine önemli bir katalitik etkiye sahip olduğu bilinmektedir (Emir ve Dilgin, 2018). Elektrot yüzeyine modifiye edilen materyalin elektrokatalitik etki göstermesi, birçok bileşiğin seçici ve duyar bir şekilde tayin edilmesine olanak sağlayan bir özelliktir. Son zamanlarda bu doğrultuda KME hazırlamak için, birçok modifiye materyali elektrot yüzeyine tutturularak modifikasyon işlemi kullanılmış olsa da, (Chen ve ark., 2011; Dilgin ve ark., 2012a; Ciucu, 2014; Dilgin ve Gokcel, 2015; Cao ve ark., 2016b; Emir ve Dilgin, 2018; Gandouzi ve ark., 2018; Yan ve ark., 2018) bu modifiye materyalleri arasında organik redoks mediyatörlerin iyi bir elektrokatalitik etki göstermesi ve birçok analitin elektron transferini hızlandırdığı bilindiği için, KME hazırlanmasında sıkça kullanılan yöntemlerden biri olmuştur.

Mediyatörler, substrat ile elektrot arasındaki elektron alışverişini sağlayan ve elektrot reaksiyonlarını katalizleyen küçük moleküller olup, elektrot yüzeyine adsorplanan ya da tutturulan redoks mediyatörler, bu maddelerin yükseltgenme potansiyelini daha negatife veya indirgenme potansiyelini daha pozitifçe çekerek, girişimcilerin etkisini giderdikleri gibi elektron transfer hızını ve akımında arttırarak elektrokatalitik etki gösterirler (Golabi ve ark., 2002; Dilgin ve ark., 2012c; Baker ve ark., 2014; Kashi ve ark., 2017). Bu doğrultuda biyolojik veya çevresel açıdan önemli olan bileşiklerin elektrokimyasal sensör çalışmalarında çok sayıda organik redoks mediyatörle modifiye elektrotlar hazırlanmıştır (Erdem ve ark., 2000; Golabi ve ark., 2002; Kumar ve Chen, 2008; Dilgin ve ark., 2012a; Karaman, 2014; Baciu ve ark., 2015; Cao ve ark., 2016b; Chen ve ark., 2016; Emir ve Dilgin, 2018). Gerçekleştirilen bu tez çalışmasında organik redoks mediyatör olarak; aromatik sülfonik asit grubu boyar maddelerinden olan kalmagit (Clm), kromotropik asit (Cta), tropeolin (Trp) ve pirokatekol viyole (Pcv) kullanılmıştır (Şekil 1.1).



Şekil 1.1. Aromatik sülfonik asit grubu boyar maddelerinden; A) Kalmagit, B) kromotropik asit, C) tropeolin ve D) Pirokatekol Viyolenin molekül yapıları

Elektrot yüzeyine modifiye edilen materyalden başka, elektrokimyasal yöntemler kullanarak sülfürün tayin edilmesinde, kullanılan elektrot materyalinin seçimi de oldukça önemlidir. Gerçekleştirilen analizler için elektrot malzemesinin sağladığı bazı üstün özellikler ve sınırlayıcı koşullar göz önünde bulundurularak elektrot seçimi yapılmaktadır. Çünkü kullanılan elektrot türü yapılan çalışmalarda tasarlanan bir elektrokimyasal sensörün maliyetini, seçiciliğini, duyarlılığını ve kararlılığını etkilediğinden dikkat edilmesi gereken en önemli noktalardan birisidir. Literatürde incelenen örneklerde de görüleceği gibi farklı elektrot materyalleri kullanılarak birçok çalışma gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalardan bazılarında camsı karbon elektrot (Glassy carbon electrode, GCE) (Kang ve ark., 2007), altın elektrot (Au Electrode) (Zhang ve ark., 2005), karbon pasta elektrot (Carbon Paste Electrode, CPE) (Liu ve Ju, 2003), indiyum kalay oksit elektrot (Indium Tin Oxide, ITO) (Wang ve ark., 2016), kalem grafit elektrot (Pencil Graphite Electrode, PGE) (Emir ve Dilgin, 2018) gibi elektrot materyalleri kullanılarak, bu elektrotlara grafen, grafen metal nanopartiküller, karbon nanotüp, inorganik yarı iletkenler, enzimler veya organik redoks mediyatörler modifiye edilerek elektrokimyasal, elektrokimyasal sensör ve biyosensör çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Fakat kullanılan bu farklı elektrot materyalleri arasından PGE'ler, diğer karbon esaslı elektrotlara göre analizlerde avantaj sağlayan özelliklere sahiptir. PGE'lerin ticari olarak kolay elde edilebilmesi, mekaniksel

kararlılığının iyi, elektrokimyasal reaktivitesinin yüksek, modifikasyon işlemlerinin basit, maliyetinin düşük olması, kolay elde edilebilmesi, tek kullanımlık olması, yenilenebilir yüzey imkanı sağlaması, tekrarlanabilir sonuçlar vermesi ve diğer elektrot materyallerinde olduğu gibi temizleme prosedürleri gerektirmemesi gibi faydalı özelliklere sahip olmasından dolayı, PGE elektrokimyasal sensör tasarımı üzerine son yıllarda yapılan çalışmalarda diğer elektrotlardan daha fazla tercih edilmiştir (Dilgin ve Karakaya, 2016; Ayaz ve Dilgin, 2017; Gürsu ve ark., 2017; Kayan ve ark., 2017; Talemi ve ark., 2017; 2018; Emir ve Dilgin, 2018). Sonuç olarak PGE'lerin bahsedilen faydalı özellikleri sayesinde analizlerde tekrarlanabilir sonuçlar sağladığı rapor edilmiştir (Akanda ve ark., 2016; Wang ve ark., 2000). Bu tez çalışmasında da, organik redoks mediyatörlerden olan aromatik sülfonik asit grubu boyar maddeleriyle iyi bir elektrokatalitik etkinlik göstermesi doğrultusunda hazırlanan modifiye PGE'ler çalışma elektrodu olarak kullanılmıştır.

Elektroanalitik tekniklerde, elektrokimyasal sensör tasarımı için faydalı yaklaşımlardan biri de akışa enjeksiyon analiz (Flow Injection Analysis, FIA) sisteminin kullanılmasıdır (Ruzicka ve Hansen, 1980; Hansen ve ark., 1983; Yerian ve ark., 1988). FIA; ilk kez 1974 yılında Ruzicka ve Hansen tarafından önerilerek, akışın sürekli olduğu bir ortama, örneğin enjekte edilmesiyle oluşan örnek zonunun, dedektöre iletimi sonucu gelen sinyalin devamlı izlenmesi ilkesine dayandığı için, “akan bir sisteme enjeksiyonlu otomatik analiz” şeklinde tanımlanmıştır (Ruzicka ve Hansen, 1987, 1980). FIA; mikro hacimlerde çalışabilmeye olanak sağladığı için örnek tüketiminin az olması, bir akış dedektöründen gelen sinyal ölçümüne dayalı olduğundan analizlerin kısa sürmesi, yenilenebilir çözelti ortamı sağlaması ve kapalı bir sistem olduğu için toksik maddeler ile doğrudan çalışılması engellenip, örnek ve reaktiflerin hava ile temasının kesilmesi gibi avantajlara sahip bir sistemdir (Hansen ve ark., 1983; Yerian ve ark., 1988; Lv ve ark., 2017). FIA sisteminin bu avantajları sayesinde, birden çok materyal kullanılarak elde edilen farklı türlerde modifiye elektrotların kabul edilebilir bir doğrulukta, seçimli, kararlı, tekrarlanabilir ve hızlı yanıtlar veren elektrokimyasal sensör ve biyosensörleri geliştirilmiştir (Ertek ve ark., 2012; Backer ve ark., 2013; Ertek ve ark., 2016a; Ertek ve Dilgin, 2016b; Hallaj ve ark., 2016; Ayaz ve Dilgin, 2017; Karakaya ve Dilgin, 2017; Lourencao ve ark., 2017; Emir ve Dilgin, 2018).

Bu tez çalışmasında sırasıyla;

1. Tek kullanımlı, ticari olarak kolay elde edilebilir, modifikasyonu basit ve ekonomik bir elektrot olan PGE yüzeyine elektrokatalitik etkinliği iyi olan, aromatik

sülfonik asit grubu boyar maddelerinden Clm, Cta, Trp ve Pcv moleküllerinin adsorpsiyon ve elektropolimerizasyon yöntemleriyle modifiye edilmesi,

2. Çevresel, biyolojik ve endüstriyel açıdan önemli olan sülfürün yalın elektrotlarda +400/500 mV civarında olan yükseltgenme potansiyelinin, aromatik sülfonik asit grubu boyar maddeleriyle hazırlanan modifiye elektrotların kullanılmasıyla daha negatif potansiyellere düşürülmesi,

3. Hazırlanan modifiye elektrotların elektrokimyasal karakterizasyon çalışmalarının gerçekleştirilmesi,

4. Daha önceki çalışmalarda ilk kez PGE için tasarlanan fotoelektrokimyasal akış hücrelerini (Sağlam ve ark., 2016; Sağlam ve Dilgin, 2017) kullanarak, hızlı, seçimli, kararlı ve daha az örnek tüketimini sağlayan FIA sisteminde, organik redoks mediyatör modifiye elektrotlar ile sülfürün amperometrik sensörlerinin tasarlanması,

5. Tasarlanan amperometrik sülfür sensörlerine olası girişimci maddelerin girişim etkilerinin incelenerek, su örneklerine uygulanması amacıyla çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

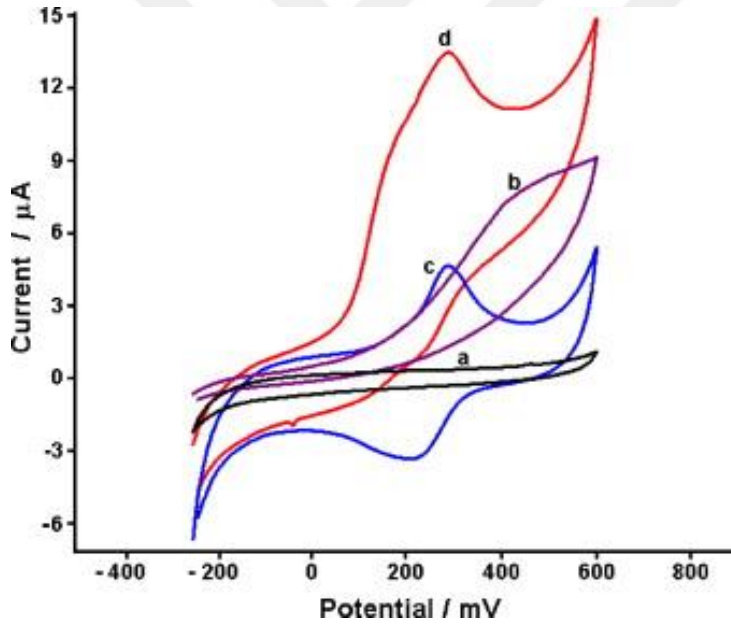
BÖLÜM 2

ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

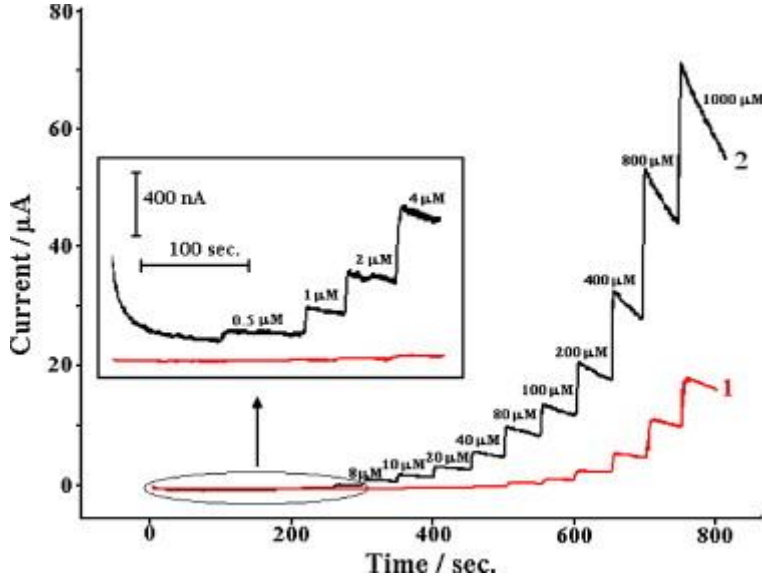
Sulu ortamlarda bulunan serbest sülfür anyonunun (S^{2-}) belirlenmesi için yeni bir yöntem geliştirmek büyük önem taşımaktadır, çünkü sülfür anyonu biyolojik sistemlerden, doğal ve atık sulara kadar geniş çapta mevcuttur. Sülfür anyonu sularda bulunan bakteriyel simbiyotlar için enerji kaynağı olduğundan burada yaşayan canlı sistemlere tehdit oluşturma potansiyeline sahiptir (Corn, 1993; Patnaik, 2007; Pohanish, 2011) ve ciddi bir çevresel problem yaratır (Brooks ve ark., 1987). Özellikle sülfürün, H_2S (hidrojen sülfür) formunda serbest kalması insanlar için oldukça tehlikelidir (Evans, 1967; Reiffenstein ve ark., 1992). Hidrojen sülfürün düşük konsantrasyonları bile nörotoksik etki nedeniyle bilinç kaybı, kalıcı beyin hasarına sebep olabilir ve hatta daha yüksek konsantrasyonlarına maruz kalındığında ise ölüm ile sonuçlanabilir (Gunn ve Wong, 2001). Sülfür ve türlerini içeren bileşiklerin potansiyel toksisitesinden dolayı, su, gıda ve diğer materyallerdeki tayini; çevre koruma, gıda güvenliği ve kalite kontrol açısından büyük öneme sahiptir. Bu amaçla literatüre bakıldığında sülfürün tayin edilmesi üzerine birçok yöntem geliştirilmiştir. Fakat bu yöntemler arasından elektrokimyasal yöntemler kullanılarak sülfürün tayin edilmesi oldukça hassas ve hızlı yanıtlar sağlamaktadır. Elektrokimyasal yöntemler diğer enstrümental cihazların kullanıldığı yöntemlerden daha kullanışlı, ekonomik ve uzaktan otomatik kontrolü kolayca dizayn edilebilir yöntemlerdir. Bu tez çalışmasında birçok avantaja sahip olmasından dolayı elektrokimyasal yöntemler kullanılarak sülfürün tayini gerçekleştirilmiştir. Bu sebeple, sülfürün tayini üzerine kullanılan elektrokimyasal yöntemlerden bahsedilecektir.

Dilgin ve ark. (2012b) tarafından yapılan; FIA sisteminin kullanılmadığı ve organik redoks mediyatörlerin kullanımına dayanan bir çalışmada, flavonoid türü olan kuersetin (QH_2) PGE yüzeyine adsorpsiyon yöntemi ile tutturulmuş sülfürün elektrokatalitik yükseltgenmesinin incelenmesinde başarılı bir şekilde kullanılmıştır. İlk olarak yalın PGE yüzeyini aktifleştirmek ve elektrot yüzeyindeki safsızlıkları uzaklaştırmak amacıyla +1,45 V'ta 60 s kronoamperometrik olarak koşullandırıldıktan (Karadeniz ve ark., 2003; Erdem ve ark., 2005; Yardım ve ark., 2010) sonra, 1 mM QH_2 çözeltisinde 60 s bekletilerek modifiye elektrotlar (PGE/ QH_2) hazırlanmıştır. Bu modifiye elektrotların sülfürün yükseltgenmesine olan yanıtlarını incelemek için döngüsel voltammogramları ve amperometrik eğrileri kaydedilmiştir. 0,1 M NH_4Cl içeren pH 8,0 Britton Robinson destek çözelti (BRBS) ortamında 0,1 mM Na_2S 'nin 50 mV/s tarama hızında alınan döngüsel

voltammogramları Şekil 2.1’de verilmiştir. Ayrıca PGE/QH₂ kullanarak sülfürün farklı derişimlerde amperometrik yanıtları incelenmiştir (Şekil 2.2). Sonuç olarak; yalın elektrotlarda +400 mV civarında gözlenen sülfürün yükseltgenme piki, kuersetin modifiye PGE’de (PGE/QH₂) +280 mV civarında yükseltgenmiş ve elde edilen modifiye elektrot sülfürün yükseltgenmesine iyi bir elektrokatalitik aktivite gösterdiği belirlenmiştir. Amperometrik çalışmalardan 1-20 ve 20-800 µM şeklinde 2 farklı doğrusal aralık belirlenmiş ve gözlenebilme sınırı (LOD) 0,3 µM olarak hesaplanmıştır. Hazırlanan PGE/QH₂’lerle ile birlikte spektrofotometrik yöntem kullanılarak atık su örneklerinde sülfür başarılı bir şekilde tayin edilmiş ve bazı anyonik ve katyonik türlere girişim etkisi incelenmiştir. PGE/QH₂’nin kolay hazırlanabilir olması avantajı yanında modifiye elektrodun düşük maliyet ve hassas bir sensör olarak sülfürün yükseltgenmesine iyi bir elektrokatalitik etki gösterdiği tespit edilmiştir.



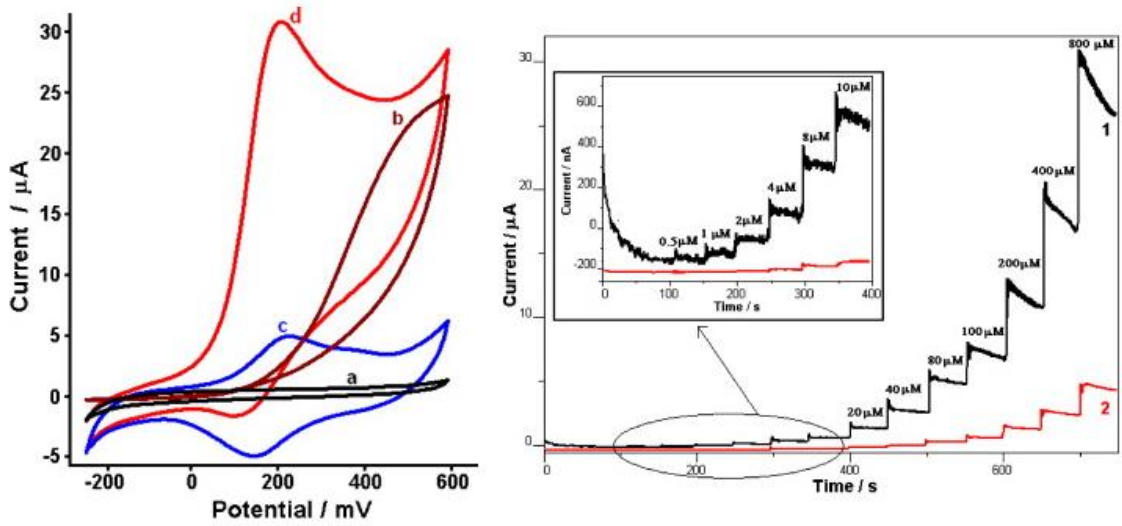
Şekil 2.1. 0,1 M NH₄Cl içeren pH 8,0 BRBS ortamında yalın PGE (a ve b) ve PGE/QH₂’nin (c ve d), Na₂S yokluğunda (a ve c) ve 0,1 mM Na₂S varlığında (b ve d) alınan döngüsel voltammogramları (tarama hızı:50 mV/s) (Dilgin ve ark., 2012b)



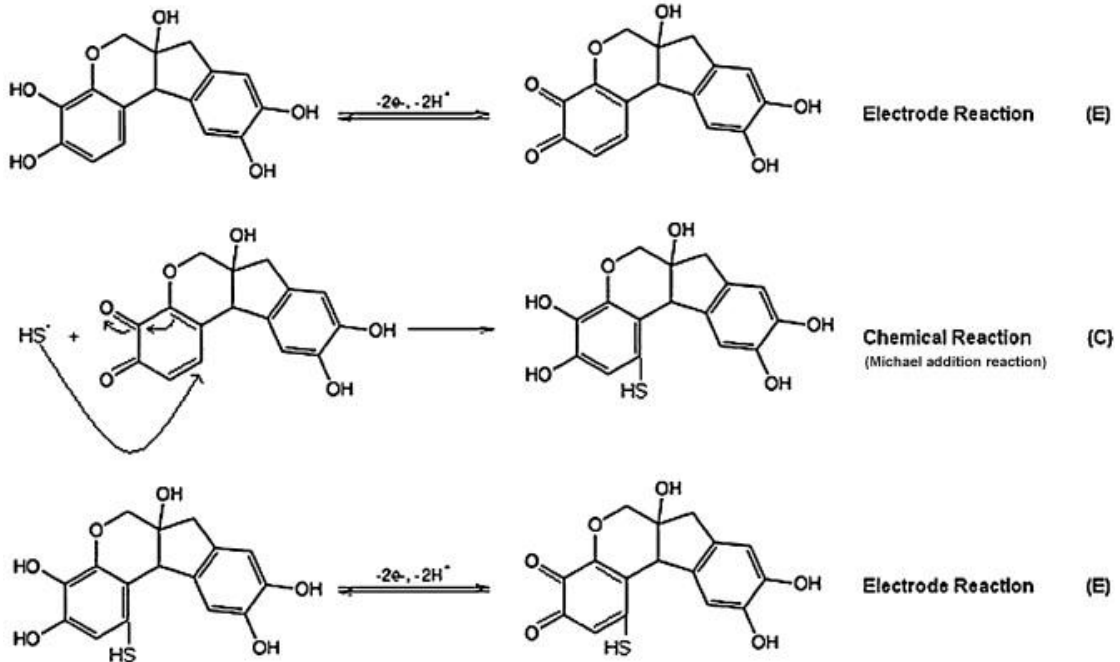
Şekil 2.2. Yalın PGE (1) ve PGE/QH₂'nin (2) farklı sülfür derişimlerinde kaydedilen amperometrik akım-zaman eğrileri (Destek elektrolit: 0,1 M NH₄Cl içeren pH 8,0 BRBS, uygulama potansiyeli: +300 mV) (Dilgin ve ark., 2012b)

Dilgin ve ark., (2012c) tarafından gerçekleştirilen başka bir çalışmada, katekol gruplarını içeren hematoksin (HMT), adsorpsiyon yöntemi ile PGE yüzeyine modifiye edilmiş elde edilen modifiye elektrot (PGE/HMT), sülfürün elektrokatalitik yükseltgenmesinin incelenmesinde başarılı bir şekilde kullanılmıştır. 0,1 M KCl içeren pH 8,0 BRBS ortamında 0,1 mM Na₂S'nin 50 mV/s tarama hızında alınan döngüsel voltammogramları Şekil 2.3'te verilmiştir. Ayrıca PGE/HMT kullanarak sülfürün farklı derişimlerde amperometrik yanıtları incelenmiştir (Şekil 2.3). Sülfürün yalın elektrotta yükseltgenmesi +480 mV'da yayvan bir şekilde gözlenirken, PGE/HMT'de daha negatif bir potansiyele (+220 mV) kaymış ve HMT modifiye PGE'de sülfürün elektrokatalitik yükseltgenmesi daha keskin bir şekilde gerçekleştirilmiştir (Dilgin ve ark., 2012b). Yalın PGE ile birlikte modifiye elektrot için kaydedilen akım zaman eğrilerinden (Şekil 2.3) PGE/HMT'nin sülfüre yanıtının oldukça iyi olduğu sonucuna varılmıştır. Sülfürün elektrokatalitik yükseltgenmesi, Elektrot-Kimyasal-Elektrot (ECE) mekanizması ile açıklanmış ama mekanizmanın, kimyasal reaksiyon ve son kısımdaki elektrot reaksiyonunda sülfür ile HMT arasında Michael katılma reaksiyonu şeklinde devam ettiği bildirilmiştir (Şekil 2.4). Önerilen bu mekanizmaya göre, ilk olarak elektrot yüzeyindeki HMT'nin yükseltgenmiş formu indirgenmiş bileşik oluşturmak için, nükleofilik ajan olarak davranan ortamda daha çok bulunan HS⁻ ile bir kimyasal ekleme-indirgenme tepkimesine (Michael katılma reaksiyonu) uğrar. Oluşan ürünün yapısındaki tiyol kısmı, elektron

verici özelliği sayesinde katılma ürününün yeniden yükseltgenmesini kolaylaştırır. Sonunda, anodik pik potansiyeli daha düşük pozitif potansiyele kaymaktadır. Bu mekanizma, katekol ve katekol türe bileşiklerle N-asetil-l-sistein (Raof ve ark., 2010), sisteamin (Raof ve ark., 2009) ve pirimidin-2-tiyol (Fotouhi ve ark., 2009) gibi bazı tiyol türe bileşiklerin elektrokatalitik yükseltgenmesi için de önerilmiştir. Gerçekleşen bu reaksiyonlarda HMT'nin rolü, sülfür ile elektrot arasındaki elektron transferini kolaylaştırmaktır. Sonuç olarak; PGE/HMT için; amperometrik çalışma aralığı 1-200 μM ve LOD 0,4 μM olarak hesaplanmış, sülfürün atık sularda tayin edilmesinde önerilen elektrokimyasal yöntem spektrofotometrik metod ile birlikte kullanılarak başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir.

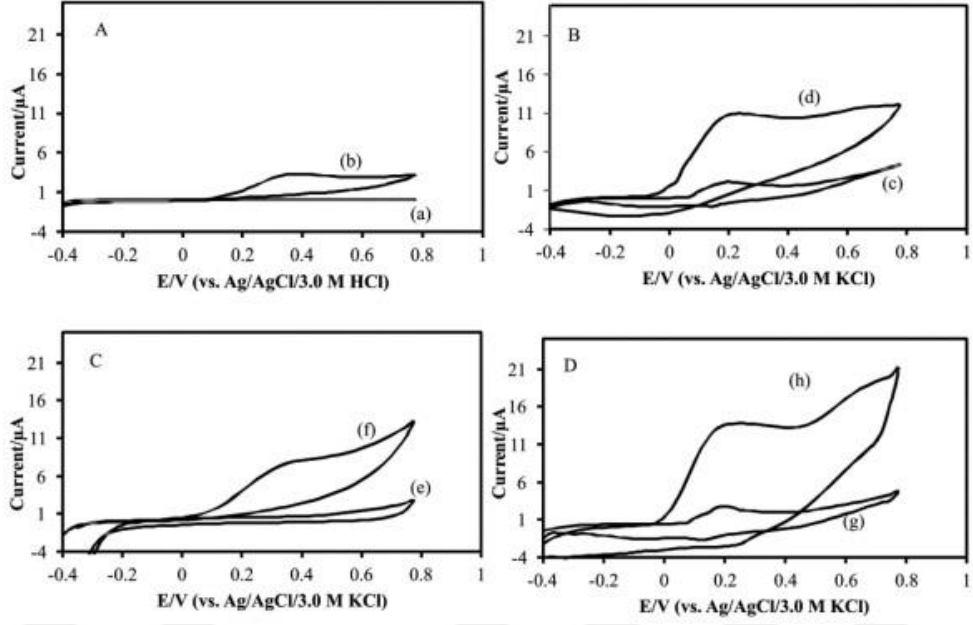


Şekil 2.3. A) Yalın PGE 'nin (a ve b) ve PGE/HMT'nin (c ve d), Na_2S yokluğunda (a ve c) ve 0,1 mM Na_2S varlığında (b ve d) pH 8,0 BRBS'de alınan döngüsel voltammogramları (tarama hızı:50 mV/s). B) 1) PGE/HMT'nin 2) yalın PGE'nin +200 mV 'da artan sülfür derişimine bağılı amperometrik akım-zaman eğrileri (Dilgin ve ark., 2012c)

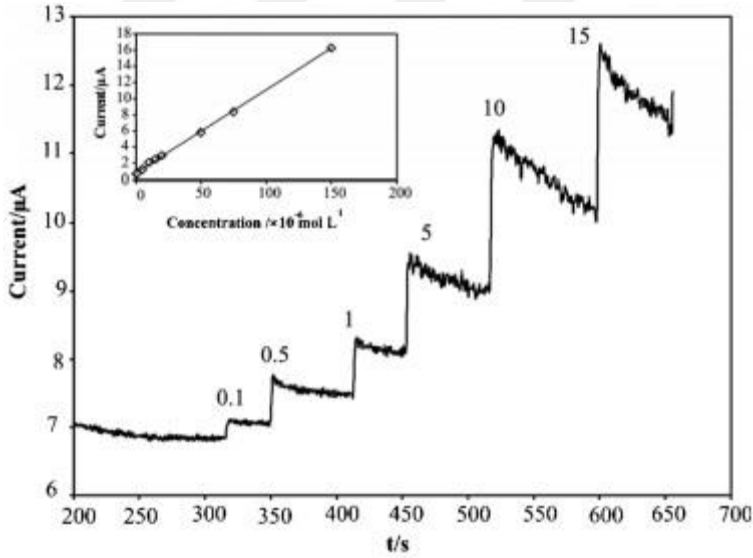


Şekil 2.4. Sülfürün hematoksilin modifiye PGE'deki elektrokatalitik yükseltgenme mekanizması (Dilgin ve ark., 2012c)

Hematoksilin ile yapılan bir diğer çalışmada ise CPE, HMT ile modifiye edilerek sülfürün tayini için voltammetrik ve amperometrik çalışmalar gerçekleştirilmiştir (Vu, 2013). Modifiye elektrot HM-MWCNTs/CPE olarak tanımlanmış ve sülfürün yükseltgenmesini önemli ölçüde elektrokatalitik aktivite gösterdiği döngüsel voltammogramlarından gözlenmiştir. Döngüsel voltammogramlardan modifiye edilmemiş elektrodun +400 mV civarında gözlenen yükseltgenme piki, HM-MWCNTs/CPE elektrot kullanarak +175 mV'a düşürülmüştür (Şekil 2.5). Ayrıca farklı konsantrasyonlarda sülfür eklenmesiyle $0,5-150 \times 10^{-6}$ mol/L aralığında kalibrasyon eğrisi elde edilmiş ve amperometrik metodla LOD $0,2 \times 10^{-6}$ mol/L olarak hesaplanmıştır (Şekil 2.6). HM-MWCNT/CPE'nin bazı anyonik ve katyonik türlere girişim etkisi incelenmiş, sülfür tayini için önerilen bu yöntem nehir suyu örneğine uygulanmış ve %95-115 oranında geri kazanımı elde edilmiştir.

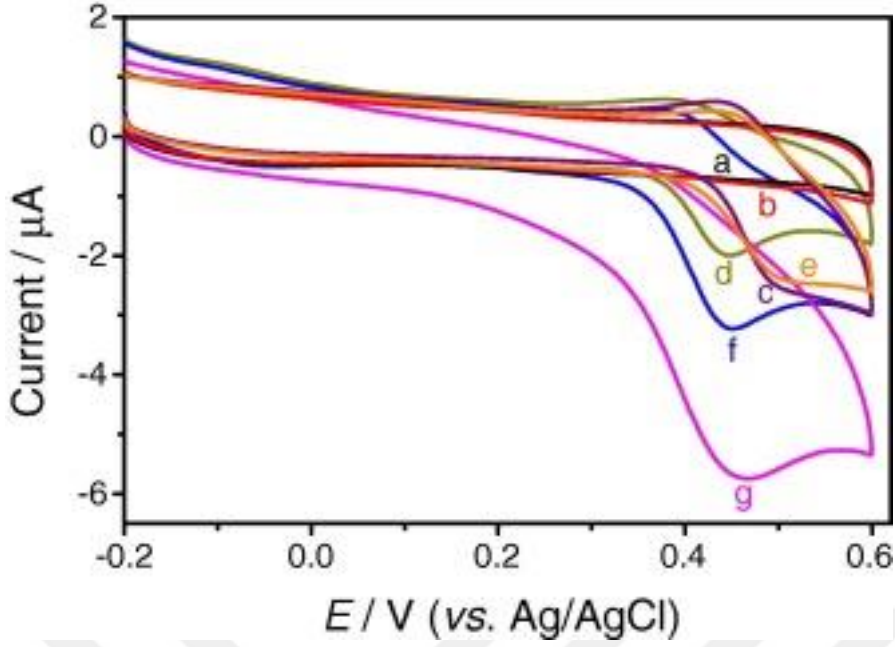


Şekil 2.5. A) Yalın CPE B) HMT/CPE, C) MWCNT/CPE ve D) HM-MWCNT/CPE'nin sülfür yokluğunda (a, c, e ve g) ve 2×10^{-3} M sülfür varlığında (b, d, f ve h); 0,1 M KCl içeren pH 8,0 BRBS ortamında kaydedilen döngüsel voltammogramları (Tarama hızı: 50 mV/s) (Vu, 2013)

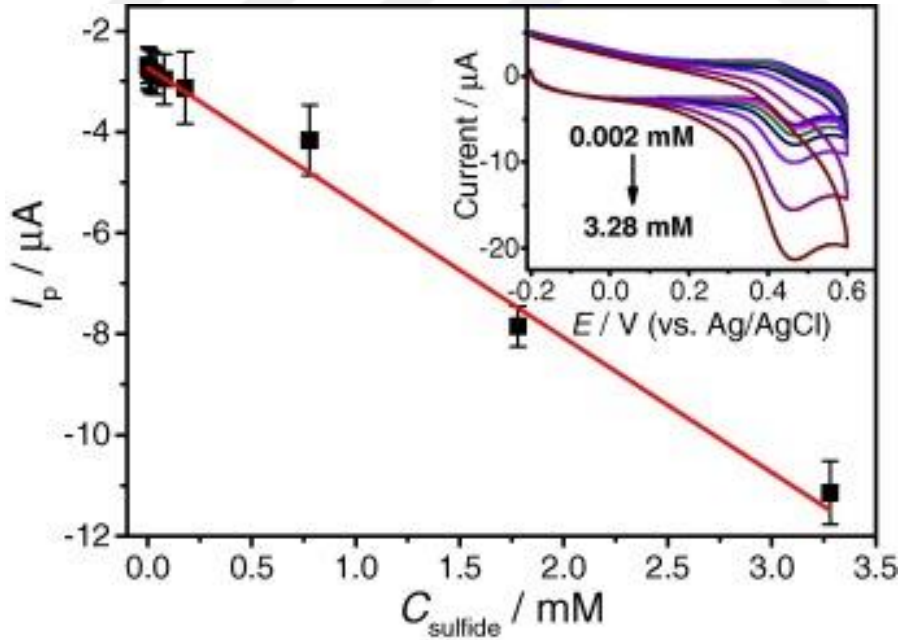


Şekil 2.6. HM-MWCNT/CPE'nin çeşitli sülfür derişimlerinde elde edilen amperometrik akım-zaman eğrileri (Destek elektrolit: 0,1 M KCl içeren pH 8,0 BRBS ortamı, uygulama potansiyeli: +150 mV) (Vu, 2013)

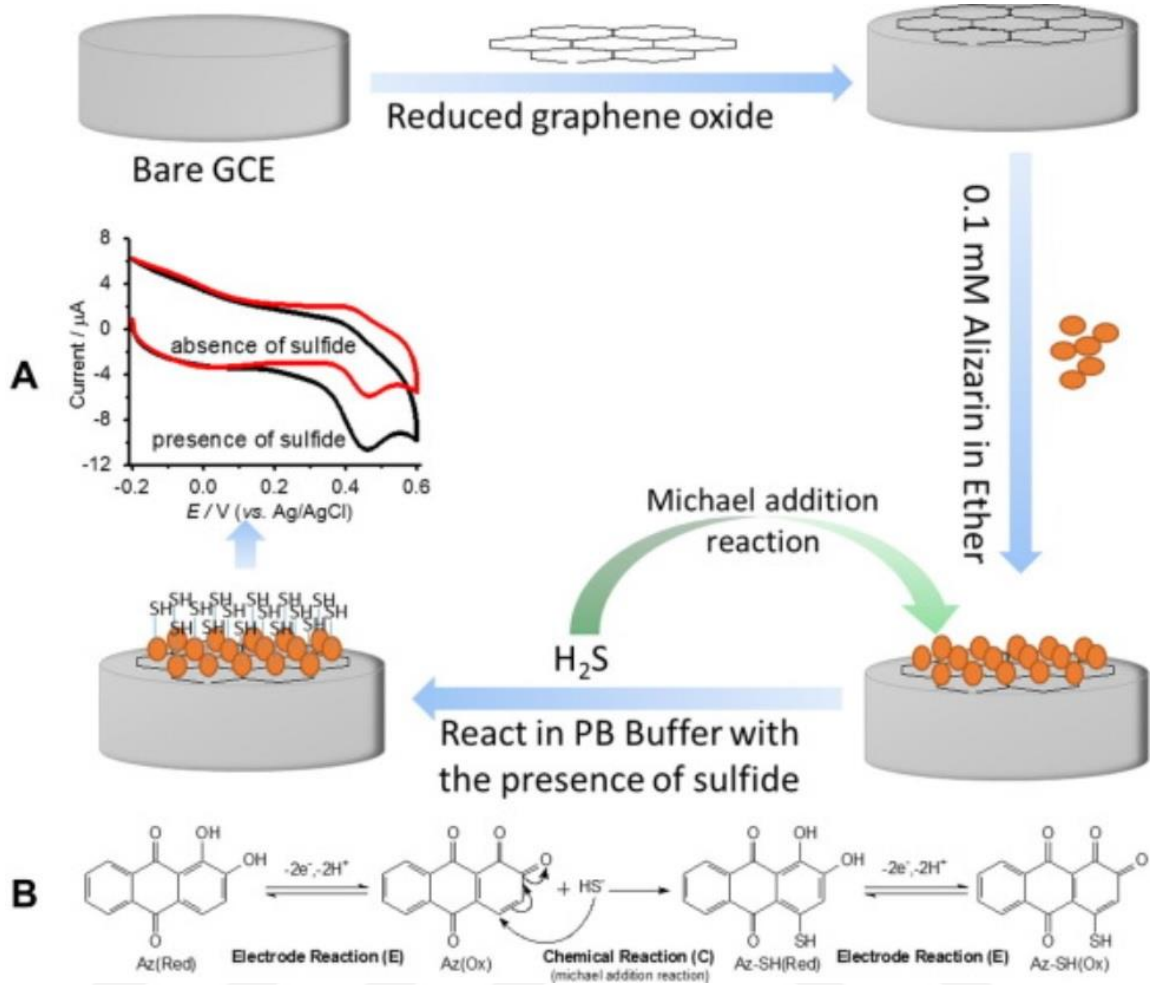
Cao ve arkadaşları tarafından yapılan bir diğer çalışmada ise; camı karbon elektrodun (GCE), alizarin (Az) ve indirgenmiş grafen oksit nanoparçacık ile modifiye edilerek sülfürün hızlı ve duyar bir şekilde tespiti için yeni bir yaklaşım önerilmiştir (Cao ve ark., 2016b). Bu çalışmada modifiye elektrotları hazırlamak için; ilk olarak grafen oksit (GO) süspansiyonu, grafit oksidin ultrasonikasyonu ile elde edildikten sonra santrifüjlenmiştir. GO süspansiyonunun içine kitosan eklenerek reaksiyonun tamamlanması sağlanmış ve elde edilen karışım oda sıcaklığına bırakılarak rGO elde edilmiştir. İkinci aşamada ise; hazırlanan rGO çözeltisi GCE yüzeyine dökülüp, kurutulduktan sonra, alizarin rGO filminin yüzeyine dağıtılmış ve kurutulmuştur. Böylece Az ve rGO modifiye elektrot olan Az-rGO/GCE hazırlanmıştır. Hazırlanan Az-rGO/GCE'nin elektrokimyasal karakterizasyonları incelemek amacıyla ilk olarak 0,2 M fosfat tamponunda (Phosphate Buffer Solution, PBS), 100 mV/s tarama hızında döngüsel voltammogramları alınmış ve Şekil 2.7'de verilmiştir. Ayrıca doğrusal çalışma aralığını belirlemek için farklı derişimlerinde amperometrik olarak çalışılmış ve kaydedilen sonuçlar Şekil 2.8'de verilmiştir. Sonuç olarak; Az-rGO/GCE, sülfürün yükseltgenmesinde önemli bir elektrokatalitik aktivite göstermiştir. Amperometrik çalışmalardan doğrusal aralık 0,002-3,28 mM ve LOD ise 1 µM olarak hesaplanmıştır. Ayrıca yakın zamanda yapılan çalışmalar, hidrojen sülfürün meyvelerin (Hu ve ark., 2012) ve sebzelerin (Li ve ark., 2014) hasat sonrası raf ömrünü uzatmada önemli bir rol oynadığını gösterdiğinden dolayı, Zhang metoduna (Hu ve ark., 2012) göre hazırlanmış hidrojen sülfür ile ön işlemden geçirilmiş 3 farklı meyve örneği için yöntem başarılı bir şekilde uygulanmış ve sonrasında yöntemin doğruluğu geri kazanım yöntemiyle onaylanmıştır (%91-121 geri kazanım). Kısacası sülfürün hızlı tayini için Az ve rGO modifiye GCE'ye dayanan basit bir elektrokimyasal sensör geliştirilerek, yöntem başarılı bir şekilde meyve örneklerine uygulanmıştır. Gerçekleştirilen modifikasyon ve gerçekleşen Michael Katılma reaksiyonu özet şeklinde şematik olarak şekil 2.9'da verilmiştir.



Şekil 2.7. a) rGO/GCE, b) rGO/GCE c) Az/GCE d) Az-rGO/GCE e) Az/GCE f) Az-rGO/GCE'nin 25 μM Na_2S varlığında g) Az-rGO/GCE 0,3 mM Na_2S varlığında kaydedilen döngüsel voltammogramları (0,2 M pH 7,0 PBS'de tarama hızı: 100 mV/s) (Cao ve ark., 2016b)



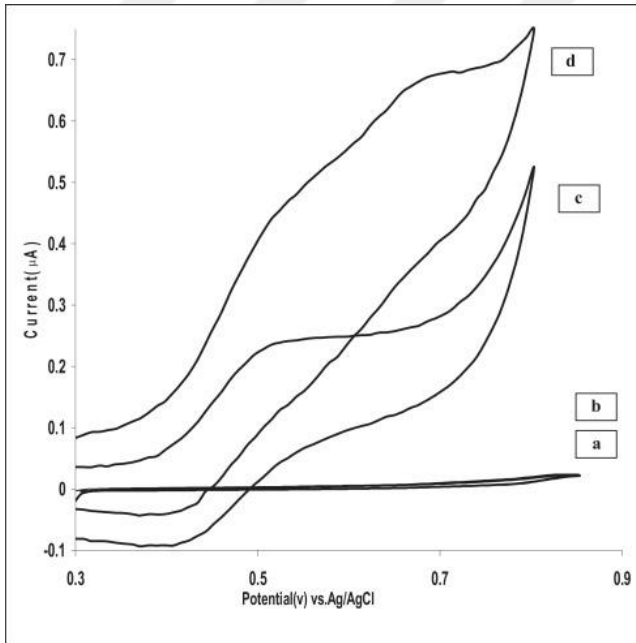
Şekil 2.8. Anodik pik akımlarının sülfür derişimine karşı elde edilen kalibrasyon eğrisi (İç kısımdaki grafik: çeşitli derişimlerde Na_2S içeren 0,2 M pH 7,0 PBS'de Az/rGO/GCE'nin döngüsel voltammogramları) (Cao ve ark., 2016b)



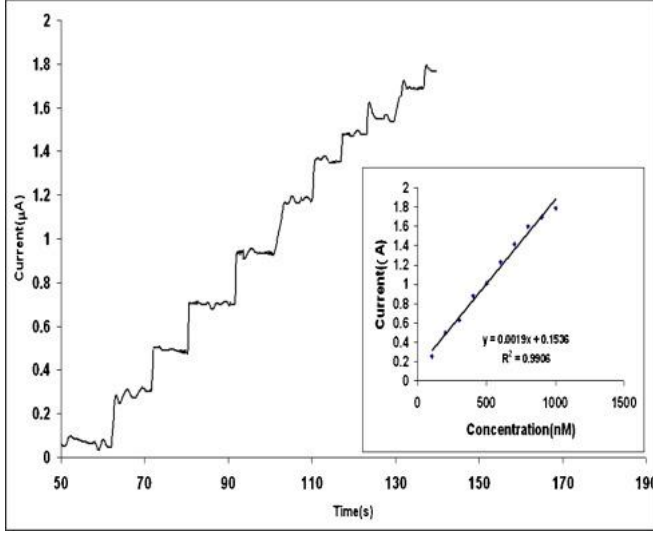
Şekil 2.9. (A) Az/rGO/GCE'nin hazırlanması ve sülfürün voltammetrik tayini (B) Az/rGO/GCE'de alizarinin redoks davranışı ve sülfürün elektrokatalitik yükseltgenme mekanizması (Cao ve ark., 2016b)

Gerçekleştirilen bir diğer çalışmada ise kloropromazin (CPZ) ilk kez modifiye edici madde olarak elektrot yüzeyine modifiye edilerek, nanokompozit bir elektrot materyali hazırlanmış ve sülfürün elektrokatalitik yükseltgenmesi voltammetrik ve amperometrik olarak incelenmiştir (Amini ve ark., 2015). Yalın GCE yüzeyi temizlendikten sonra, yüzeyine modifiye edilecek maddeyi hazırlamak için bir miktar silika nanopartikülleri (SNPs) ve CPZ nasyon çözeltisine eklenerek homojen bir CPZ-SiO₂NPs-Nasyon çözeltisi oluşturmak için 30 dk boyunca ultrasonikasyonu yapılmıştır. Daha sonra bu çözelti yalın GCE yüzeyine damlatılarak, oda sıcaklığında kurumaya bırakılmış ve elde edilen nanokompozit elektrodun stabilizasyonu için 0,2-0,8 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızında 0,05 M PBS'de döngüsel voltammogramları alınmıştır. Bu prosedür izlenerek SNPs/CPZ/Nf nanokompozit modifiye GCE hazırlanmış, sülfürün voltammetrik

ve amperometrik tayininde kullanılmıştır. SNPs/CPZ/Nf nanokompozit modifiye GCE'nin pH 7,0 PBS ortamında, 10 mv/s tarama hızında sülfür yokluğunda ve varlığında kaydedilen döngüsel voltammogramları Şekil 2.10'da verilmiştir. Ayrıca farklı derişimlerde sülfür olacak şekilde destek elektrolit ortamına ilave edilerek 0,85 V'da amperometrik akım zaman eğrileri kaydedilmiş ve elde edilen verilerden kalibrasyon grafiği elde edilmiştir (Şekil 2.11). Ayrıca SNPs/CPZ/Nf nanokompozit modifiye GCE'nin transmisyon elektron mikroskobu (TEM) ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi yöntemleri ile yüzey karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak, şekil 2.10'dan da görüleceği gibi GCE yüzeyinin modifiye edilmesi sonucu, sülfürün elektrokatalitik davranışına ait pik akımları artış göstermiş, belirgin ve mükemmel katalitik aktivite sağladığı belirlenmiştir. SNPs/CPZ/Nf nanokompozit modifiye GCE'nin hem döngüsel voltametri hem de amperometri yöntemiyle sülfürün yükseltgenmesi başarılı şekilde incelenmiş, bu elektrotların kararlı, uzun kararlılığa sahip olduğu ve tekrarlanabilir sonuçlar verdiği kaydedilmiştir. Ayrıca çeşme suyu ve atık su örneklerinde %93-110 aralığında sülfürün geri kazanımı yapılarak, önerilen sensörün su numunelerinde sülfür analizi için başarılı bir şekilde kullanabilir olduğu doğrulanmıştır.



Şekil 2.10. SNPs/CPZ/Nf nanokompozit modifiye GCE'nin pH 7,0 PBS ortamında 6 µM sülfür yokluğunda (c) ve varlığında (d), aynı koşullarda yalın GCE için (a, b) elde edilen döngüsel voltammogramlar (Tarama hızı 10 mV/s) (Amini ve ark., 2015)



Şekil 2.11. SNPs/CPZ/Nf nanokompozit modifiye GCE'nin pH 7,0 fosfat tamponunda 0,8 V'ta ardışık 100 nm sülfür ilavesi üzerine elde edilen amperometrik yanıtları (Amini ve ark., 2015)

Bu çalışmaların sayısını arttırmak mümkündür. Yukarıda bahsedilen elektrotlar dışında farklı elektrot materyalleri ve modifiye edici madde kullanılarak benzer şekilde sülfürün elektrokatalitik yükseltgenmesi ve bu yükseltgenmeye bağlı amperometrik ve voltammetrik sülfür tayinleri yapılmıştır. Organik redoks mediyatör modifiye elektrotlar dışında nanomateryal modifiye elektrotlarda kullanılmıştır. Örneğin hemin (Cao ve ark., 2016a), ferrisiyanür (Tsai ve ark., 2006; Chang ve ark., 2013), ferrosensülfonat (Lawrence ve ark., 2006), kobalt pentasiyanonitrosilferat (Paim ve Stradiotto, 2010), kalmagit (Emir ve Dilgin, 2018), prusya mavisi (Ertek ve ark., 2012), metilen mavisi (Dilgin ve ark., 2012a), 2,6-diklorofenol-indofenol (Florou ve ark., 2000), 2-(4-florofenil)indol-kserol (Roman ve ark., 2004), indirgenmiş grafen nanoparçacık (Qi ve ark., 2011), çok duvarlı karbon nanotüp ve bakır(II) fenantrolin kompleksi (Shamsipur ve ark., 2014), bor doplu elmas elektrot (Lawrence ve ark., 2002; Waterston ve ark., 2007; Baciu ve ark., 2015), Ti/IrO₂ elektrot (Wang ve ark., 2012), Pt elektrot (Feng ve ark., 2005; Miller ve Chen, 2006; Ghayad ve ark., 2010), Ti-Ta₂O₅-IrO₂ elektrot (Chen ve Miller, 2004) gibi birbirinden farklı modifiye edici madde ve elektrot materyali kullanılarak sülfürün elektrokatalitik yükseltgenmesine bağlı çeşitli çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Sülfürün elektrokatalitik tayinine ilişkin bazı çalışmalar Lawrence ve ark., (2000) tarafından derleme bir makale olarak verilmiştir. Bahsedilen çalışmalarda kullanılan elektrotlar, yöntemler, elde edilen doğrusal çalışma aralıkları ve LOD değerleri bir tablo halinde

verilmiştir (Tablo 2.1). Literatür araştırmalarımıza göre aromatik sülfonik asit boyar maddelerden olan Clm, Cta, Trp ve Pcv ile hazırlanmış modifiye elektrotlar, sülfürün elektrokatalitik yükseltgenmesinde kullanılmamıştır. Sonuç olarak literatür çalışmalarını incelendiğinde sülfür tayini için birçok elektrot materyali hazırlanmış ve sülfürün elektrokatalitik yükseltgenmesine bağlı sensörleri geliştirilmiştir. Sülfürün gerek çevresel gerek endüstriyel açıdan önemi göz önüne alındığında bu konuyla ilgili yapılacak çalışmaların sayısının giderek artacağı düşünölmektedir.

Çizelge 2.1. Sülfür ve türevlerini tayin etmek amacıyla yapılmış olan çalışmalardan bazılarına ait veriler

Modifiye Elektrot	Kullanılan Metod	Doğrusal Aralık (μM)	Gözlenebilme Sınırı (μM)	Referans
Ag, Au, ve AuAg nanopartüköllerinin grafen oksit modifiye moleküler baskılı karbon elektrotları	Diferansiyel puls katodik sıyırma voltametri (Au elektrot için)	0,05-1,5	0,039	(Chen ve ark., 2016)
	Doğrusal tarama katodik sıyırma voltametri (AuAg elektrot için)	0,5-12,5 & 12,5-312,5	0,2	
İndirgenmiş grafen nanopartiköl modifiye camsı karbon elektrot	Döngüsel voltametri	5-7400	4,2	(Qi ve ark., 2011)
Alizarin ve indirgenmiş grafen oksit nanopartiköl modifiye camsı karbon elektrot	Döngüsel voltametri	6-3280	1	(Cao ve ark., 2016b)
Hematoksilin çok duvarlı karbon nanotüp modifiye karbon pasta elektrot	Amperometri	0,5-150	0,2	(Vu, 2013)
Hemin fonksiyonlaştırılmış indirgenmiş grafen oksit modifiye camsı karbon elektrot	Amperometri	2-212	1,3	(Cao ve ark., 2016a)
Çok duvarlı karbon nanotüp ve bakır (II) fenantrolin kompleks modifiye camsı karbon elektrot	Amperometri	0,5-400	12	(Shamsipur ve ark., 2014)

Çizelge 2.1'in devamı

Modifiye Elektrot	Kullanılan Metod	Doğrusal Aralık (μM)	Gözlenebilme Sınırı (μM)	Referans
Hematoksinin modifiye kalem grafit elektrot	Amperometri	1-200	0,4	(Dilgin ve ark., 2012c)
Kuersetin modifiye kalem grafit elektrot	Amperometri	1-20 & 20-800	0,3	(Dilgin ve ark., 2012b)
Ferrisiyanür polimerik iyonik sıvı modifiye moleküler baskılı karbon elektrot	Hidrodinamik Amperometri	1 - 3000	0,0129	(Chang ve ark., 2013)
Poli-metilen mavisi modifiye camısı karbon elektrot	Akışa enjeksiyon analiz-Amperometri-Fotoamperometri	0,5-500	0,27 0,15	(Dilgin ve ark., 2012a)
2,6-diklorofenol-,indofenol modifiye camısı karbon elektrot	Akışa enjeksiyon analiz-Amperometri	20-1000	17	(Florou ve ark., 2000)
Prusya mavisi modifiye camısı karbon elektrot	Akışa enjeksiyon analiz-Amperometri	0,5-100	0,3	(Ertek ve ark., 2012)
Poli-kalmagit modifiye kalem grafit elektrot	Akışa enjeksiyon analiz-Amperometri	0,1-500	0,03	(Emir ve Dilgin, 2018) Bu tez çalışması
Pirokatekol modifiye kalem grafit elektrot	Akışa enjeksiyon analiz-Amperometri	0,25-250	0,07	Bu tez çalışması

BÖLÜM 3

MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasal Maddeler

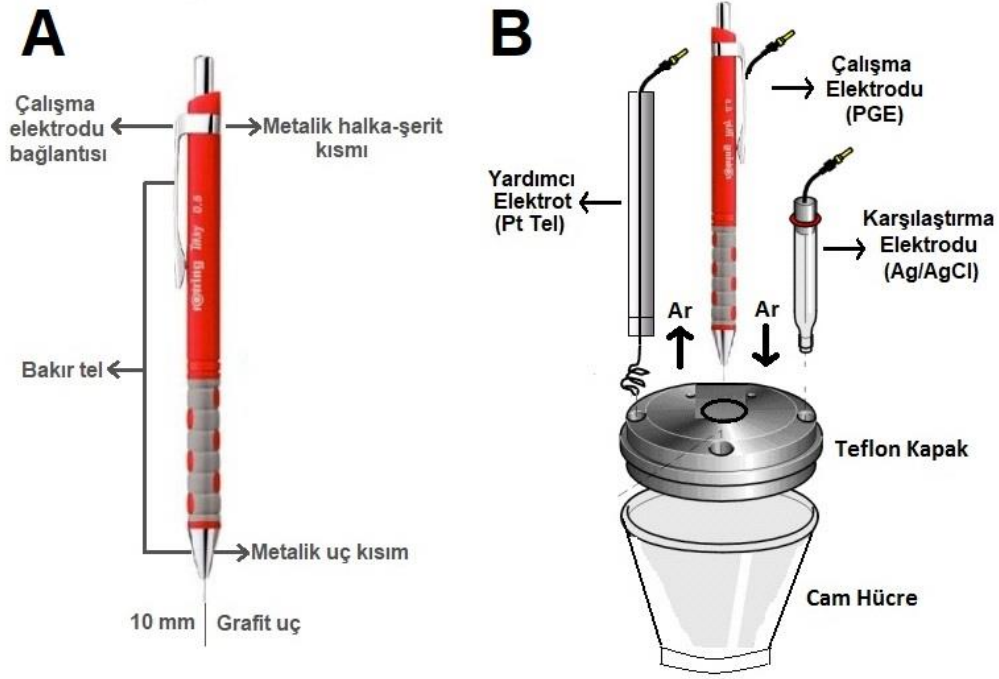
Tez kapsamında gerçekleştirilen deneylerde kullanılan kimyasallar maddeler aşağıdaki şekildedir:

MERCK firmasından; asetik asit (CH_3COOH), borik asit (H_3BO_3), demir(III) nitrat nonahidrat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), disodyum hidrojen fosfat dihidrat ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), etil alkol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), hidroklorik asit (HCl), orto-fosforik asit (H_3PO_4), metil alkol (CH_3OH), mangan sülfat monohidrat ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), potasyum iyodat (KIO_3), potasyum iyodür (KI), potasyum tiyosiyanat (KSCN), sodyum dihidrojen fosfat dihidrat ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), sitrik asit monohidrat ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$), sodyum hidroksit (NaOH), sodyum sülfat (Na_2SO_3), sodyum tiyosülfat pentahidrat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), sodyum nitrat (NaNO_3), sodyum nitrit (NaNO_2), sodyum karbonat (Na_2CO_3), sodyum florür (NaF), Sigma Aldrich firmasından; D-(+)-glukoz ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$), dopamin hidroklorür ($\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}_2$), etilendiamin tetraasetik asit ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$), etilen Glikol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$), kadmiyum nitrat ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$), kalmagit ($\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$), L-askorbik Asit ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$), L-glutamik asit ($\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_4$), kalsiyum nitrat tetrahidrat ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), kromotropik asit disodyum tuzu dihidrat ($\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), kurşun(II) nitrat, ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$), pirokatekol viyole ($\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_7\text{S}$), salisilik asit ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$), sisteamin ($\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$), sodyum bromür (NaBr), sodyum sülfür nonahidrat ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), sülfürik asit (H_2SO_4), tropeolin O sodyum tuzu ($\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_5\text{SNa}$), Carlo Erba firmasından; çinko nitrat hekzahidrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), kobalt(II) nitrat hekzahidrat ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), potasyum klorür (KCl), sodyum klorür (NaCl), Riedel-de Haën firmasından; magnezyum sülfat heptahidrat ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), sodyum sülfat (Na_2SO_4), sodyum iyodür (NaI) ve Alfa Aesar firmasından; nikel(II) nitrat hekzahidrat ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) temin edilmiştir.

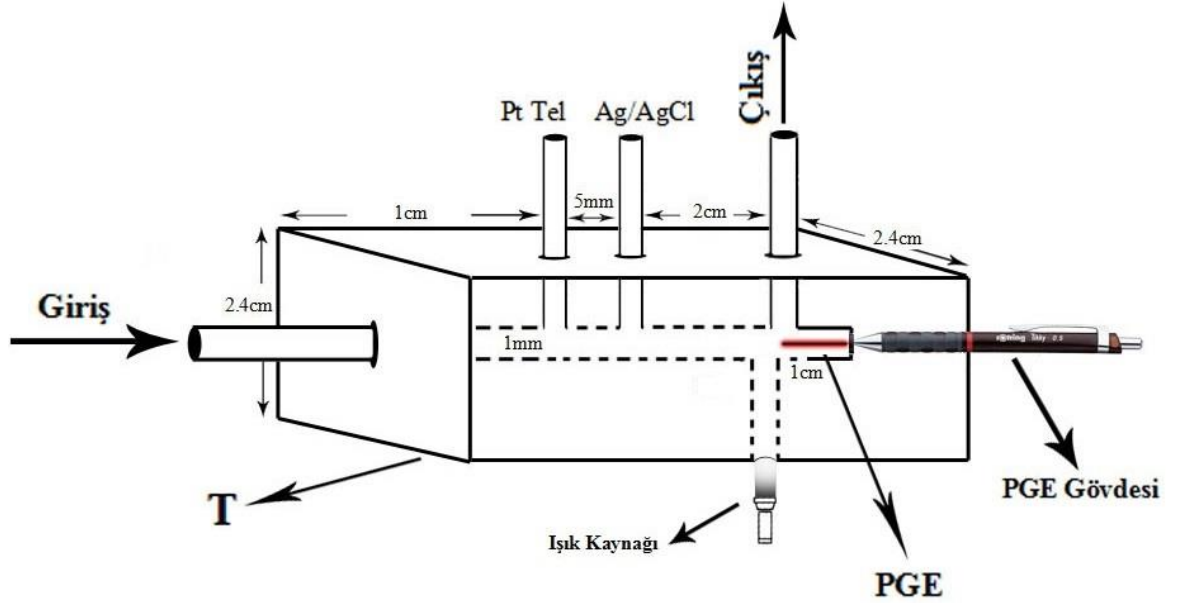
3.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Araç ve Gereçler

Karşılaştırma, çalışma ve yardımcı elektrottan oluşan üçlü elektrot sistemi; döngüsel voltammogramların ve FIA sisteminde amperometrik akım-zaman eğrilerinin kaydedilmesinde kullanıldı. Deneysel çalışmaların tümü oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Voltammetrik ve amperometrik çalışmaların tümünde Pt tel; yardımcı (BASi MW-1032 Pt tel, uzunluğu 7,5 cm ve çapı 0,5 mm), Ag/AgCl/KCl_(doygun); karşılaştırma (BASi RE-5B, uzunluğu 7,5 cm ve iç çapı 6 mm) ve çalışma elektrodu olarak T-model Rotring marka

kalem grafit elektrot (Pencil Graphite Electrode, PGE) kullanıldı. 0,5 mm çapında ve 60 mm uzunluğunda 0,5 kurşun kalem uçları (Ultra-Polymer, 2B, TOMBOW Japonya) kırtasiyeden temin edildi. Elektriksel iletkenliği sağlamak amacıyla Şekil 3.1/A'da gösterildiği gibi, kalemin metal halka şerit olan kısmı ile metalik uç kısmı lehimlenerek birbirine bağlandı ve tüm deneysel çalışmalar için çalışma elektrodu olarak kullanıldı. Elektrokimyasal ölçümlerin yapıldığı cihazın çalışma elektroduna ait olan krokodil (bağlantı ucu); hazırlanan kalemin halka-şerit kısmına tutturularak üçlü elektrot sistemi tamamlanmış olup, deneysel çalışmalar için hazır hale getirildi. Destek elektrolit içerisine daldırılan kalem uçlarının uzunluğu her deneysel çalışma öncesi 10 mm olacak şekilde bir cetvel ile ölçüldükten sonra PGE içine yerleştirildi. Kalem ucu yerleştirildikten sonra PGE için tasarlanan elektrokimyasal hücrenin kapak kısmında bulunan uygun bölmeden elektrokimyasal hücre içerisine daldırıldı (Şekil 3.1/B). Böylece döngüsel voltammetrik çalışmalarının her birinde ölçüm için ucun toplam 10 mm'lik kısmı çözelti içerisinde kalmıştır (Alanı:15,90 mm²). Aynı Şekilde FIA sisteminde yapılacak çalışmalar için PGE'nin ucunun 10 mm'lik kısmı akışkan sistemde olacak şekilde FIA hücresine ölçülerek yerleştirildi. Tüm elektrokimyasal ölçümlerde Iviumstat ve Compactstat Electrochemical Interface (Ivium Technologies, Eindhoven, the Netherlands) ve Autolab PGSTAT 128N Potentiostat/Galvanostat cihazları kullanıldı. Hazırlanan tüm çözeltilerin pH'ı kombine cam elektrodu (Hanna HI 1332) ile Hanna HI 221 pH metre kullanılarak ölçüldü. FIA deneylerini gerçekleştirmek için Watson Marlow marka peristaltik pompa ve 0,8 mm çapında silikon tubing, bir enjeksiyon vanası (Rhedoyne 7725 sample injection valve) ve daha önce TÜBİTAK tarafından desteklenen 112T375 nolu proje kapsamında ilk defa PGE için tasarlanan teflondan yaptırılan fotoelektrokimyasal akış hücresi kullanıldı (Dilgin, 2015; Sağlam ve ark., 2016). Kullanılan fotoelektrokimyasal akış hücresinin basit bir şeması Şekil 3.2'de verilmiştir. Çözeltileri hazırlamak için kullanılan ultra saf su Elga Option Q7B (18.2 MΩ cm) cihazından sağlanmıştır. Bazı kimyasal malzemelerin saklanması için +4°C'ye uygun buzdolabı kullanıldı. Voltammetrik ve amperometrik çalışmalarda O₂ gazını uzaklaştırmak için Ar tüpü kullanıldı.



Şekil 3.1. A) T model Rotring marka kalem ile hazırlanmış kalem grafit elektroda ait şematik gösterim B) Geleneksel üçlü elektrot sisteminin şematik gösterimi



Şekil 3.2. PGE için tasarlanan FI amperometrik çalışmalarda kullanılan elektrokimyasal akış hücresinin şematik gösterimi (T: teflon gövde) (Dilgin, 2015; Sağlam ve ark., 2016)

3.3. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Çözeltiler

3.3.1. Aromatik Sülfonik Asit Grubu Boyar Madde Modifiye Kalem Grafit Elektrotların Hazırlanması İçin Kullanılan Çözeltiler

Aromatik Sülfonik Asit Grubu Boyar Madde Çözeltileri: Clm, Cta, Trp ve Pcv'nin stok çözeltileri 5 ml ve 0,01 M olacak şekilde (sırasıyla 180 mg, 200mg, 158 mg ve 190 mg) hesaplanan miktarlarda maddeler tartılarak ultra saf su ile hazırlandı.

Britton Robinson Tampon Çözeltisi (Britton Robinson Buffer Solution, BRBS, pH: 2,0-12,0 arası): Aşağıdaki çözeltilerden, pH değeri 2,0 ile 12,0 arasında olan BRBS hazırlamak için uygun miktarlarda kullanılarak pH ayarlaması yapıldı. Farklı pH'larda hazırlanan BRBS çözeltileri elektropolimerizasyon yoluyla modifiye PGE'lerin hazırlanmasında kullanıldı.

0,1 M NaNO₃ İçeren 0,04 M Britton Robinson (BR) Çözeltisi: H₃PO₄ (d:1,71 g/ml), CH₃COOH (d:1,05 g/ml) ve H₃BO₃ kimyasallarının derişimi 0,04 M olacak şekilde uygun miktarları 1,0 L'lik balon jøjeye alınıp bir miktar ultra saf su ile karıştırıldıktan sonra üzerine ve çözelti içinde derişimi 0,1 M olacak şekilde NaNO₃ tartılıp eklendi. Az miktarda ultra saf su ilave edilerek iyice çözüldükten sonra yine balon jöjenin çizgisine kadar ultra saf su ile tamamlandı.

0,1 M NaNO₃ içeren 0,2 M NaOH Çözeltisi: Derişimi 0,2 M olacak şekilde NaOH ve 0,1 M olacak şekilde NaNO₃'den tartılıp az miktar ultra saf su ile çözüldükten sonra 1,0 L'lik balon jøjeye ilave edilerek yine ultra saf su ile balonjöjenin çizgisine kadar tamamlandı.

3.3.2. Sülfürün Elektrokatalitik Yükseltgenmesinin Voltammetrik Olarak İncelenmesinde Kullanılan Çözeltiler

Stok Sülfür Çözeltisi (0,1 M): Stok sülfür çözeltisi katı Na₂S.9H₂O ile hazırlandı. Katı Na₂S.9H₂O'den 2,4 g tartıldı ve 1 saat argon gazı geçirilmiş 0,1 M NaOH çözeltisi ile çözüldükten sonra 100 ml'lik bir balon jøjeye aktarılıp, balonjöjenin çizgisine kadar 0,1 M NaOH çözeltisi ile tamamlandı.

0,10 M KCl İçeren Britton Robinson Tampon Çözeltisi (Britton Robinson Buffer Solution, BRBS, pH:9,0): Aşağıdaki çözeltilerden pH:9,0 olan BRBS hazırlamak için uygun miktarlarda kullanılarak pH ayarlaması yapıldı. pH:9,0 olan BRBS çözeltisi sülfürün modifiye ve yalın elektrotlarda elektrokatalitik yükseltgenmesini incelemek için döngüsel voltammogramlarının kaydedilmesinde kullanıldı.

0,1 M KCl İçeren 0,04 M Britton Robinson (BR) Çözeltisi: 0,1 M NaNO₃ içeren 0,04 M BR çözeltisini hazırlamada olduğu gibi NaNO₃ yerine KCl içerecek şekilde hazırlandı.

0,1 M KCl İçeren 0,2 M NaOH Çözeltisi: Derişimi 0,2 M olacak şekilde NaOH ve 0,1 M olacak şekilde KCl'den tartılıp az miktar ultra saf su ile çözüldükten sonra 1,0 L'lik balon jojeye ilave edilerek yine ultra saf su ile balonjojenin çizgisine kadar tamamlandı.

3.3.3. Stok Sodyum Sülfürün İyodometrik Yöntemle Ayarlanmasında Kullanılan Çözeltiler

0,01 M KIO₃ Çözeltisi: 2,0 g potasyum iyodat katısı tartılarak 1,0 litrelik balon jojenin içerisinde bir miktar ultra saf suda çözüldükten sonra yine balon jojenin çizgisine kadar ultra saf su ile tamamlandı.

KI katısı: Potasyum iyodür katısından biri tiyosülfatın diğeri sülfürün iyodometrik yöntemle ayarlanması için yapılan titrasyonda kullanılmak üzere 2'şer gram tartıldı.

0,07 M Na₂S₂O₃.5.H₂O Çözeltisi: 8,7 g sodyum tiyosülfat katısı tartılarak 500 ml'lik balon jojede, bir miktar kaynatılmış soğutulmuş ultra saf su ile çözüldü. 0,05 g sodyum karbonat katısı içerecek şekilde yine kaynatılmış soğutulmuş ultra saf su ile balon jojenin çizgisine kadar tamamlandı.

Nişasta İndikatörü: 1 g nişasta katısı tartıldı ve 100 ml kaynatılmış ultra saf suda hızlıca çözümlenerek hazırlandı.

0,5 M H₂SO₄ Çözeltisi: Sülfürik asitten, bir pipetle 2,8 ml alınıp 100 ml'lik balon jojede ultra saf su ile çözüldükten sonra yine ultra saf su ile balon jojenin çizgisine kadar tamamlandı.

6,0 M HCl Çözeltisi: HCl'den bir pipetle 12,4 ml alınıp 25 ml'lik balon jojede ultra saf su ile çözüldükten sonra yine ultra saf su ile balon jojenin çizgisine kadar tamamlandı.

3.3.4. Amperometrik Sülfür Tayin Çalışmaları İçin FIA Sisteminde Kullanılan Çözeltiler

1,0 M KCl içeren BRBS çözeltisi (pH 9,0): Voltammetrik çalışmalarda 0,1 M KCl içeren BRBS çözeltileri kullanılırken, FIA amperometrik analizlerde akışkan sistemde Ag/AgCl tel doğrudan kullanıldığından 1,0 M KCl olacak şekilde hazırlanan BRBS çözeltileri kullanılmıştır. Böylece FIA sisteminde Ag/AgCl/(1,0 M KCl) referans elektrodu kullanılmıştır. Sülfürün elektrokatalitik yükseltgenmesinin incelenmesi için BRBS çözeltisinin hazırlanmasında olduğu gibi ilk olarak derişimi 0,04 M olacak şekilde H₃PO₄, CH₃COOH ve H₃BO₃ maddelerinin uygun miktarlarından tartılmış derişimi 1,0 M olacak

şekilde KCl katısından tartılarak 1L çözeltisi hazırlanmıştır. İkinci çözeltide derişimi 0,2 M olacak şekilde NaOH ve 1,0 M olacak şekilde KCl'nin uygun miktarları tartılarak 1L çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan bu iki çözelti pH metre yardımı ile pH değeri 9,0 olacak şekilde karıştırılarak 1,0 M KCl içeren pH 9,0 BRBS çözeltisi yalın ve modifiye elektrotlarla sülfürün FIA sisteminde akım-zaman eğrilerini kaydetmek için hazırlandı.

Standart Sülfür Çözeltileri: 0,1 M stok sodyum sülfür çözeltisinden uygun seyreltmeler yapılarak ara stok çözeltileri ve ara stok çözeltilerinden de standart çözeltiler, 1,0 M KCl içeren pH 9,0 BRBS tamponu ile hazırlandı.

3.3.5. FIA Sisteminde Amperometrik Sülfür Sensörüne Olası Girişim Etkisi Gösterebilecek Maddelerin Tayini İçin Kullanılan Çözeltiler

Olası Girişim Etkisi Gösterebilecek Maddelerin Hazırlanması (0,01 M): Na₂SO₃ (0,126 g), Na₂SO₄ (0,142 g), Na₂SO₃.5H₂O (0,248 g), KSCN (0,097 g), NaNO₃ (0,085 g), NaNO₂ (0,069 g), Na₂CO₃ (0,106 g), NaF (0,041 g), NaCl (0,058 g), NaBr (0,102 g), NaI (0,150 g), Cd(NO₃)₂ (0,236 g), Pb(NO₃)₂ (0,331 g), Cu(NO₃)₂.XH₂O (0,232 g), Co(NO₃)₂.6H₂O (0,291 g k), Ni(NO₃)₂.6H₂O (0,290 g), Zn(NO₃)₂.6H₂O (0,297 g), FeCl₂ (0,126 g), Fe(NO₃)₃.9H₂O (0,404 g), MnSO₄.H₂O (0,169 g), MgSO₄.7H₂O (0,246 g), Ca(NO₃)₂.7H₂O (0,236 g), C₆H₁₂O₆ (0,180 g D-glukoz), C₅H₉NO₄ (0,147 g L-glutamik asit), C₆H₈O₇ (0,210 g sitrik asit), C₇H₆O₃ (0,138 g salisilik asit), C₅H₄N₄O₃ (0,0168 g ürik asit), C₆H₁₁NO₂ (0,189 g dopamin), HSCH₂CH₂NH₂ (0,114 g sisteamin), C₆H₈O₆ (0,176 g L-askorbik asit) maddelerinden konsantrasyonu 0,01 M olacak şekilde parantez içinde belirtilen miktarlarda tartılıp ultra saf su ile 100 ml'ye tamamlanarak hazırlandı. Hazırlanan bazı çözeltiler bozulmasın diye +4 °C'de muhafaza edildi.

1,0 M KCl içeren BRBS Çözeltisi (pH 9,0): Hazırlanışı FIA'da sülfürün tayini için kullanılan çözeltiler kısmında bahsedilmiştir.

3.3.6. FIA Sisteminde Amperometrik Sülfür Sensörüne Girişim Etkisi Gösteren Maddelerin Girişim Etkisinin Giderilmesi İçin Kullanılan Çözeltiler

0,01 M etilen glikol (C₂H₆O₂) Çözeltisi: 17,86 M olan stok etilen glikol çözeltisinden 140 µl alınarak hacmi 250,0 ml'ye ultra saf su ile tamamlandı.

0,01 M EDTA Çözeltisi: 0,292 g etilendiamin tetraasetik asit katısından tartılarak 100 ml'lik bir balon jojeye aktarıldı ve argon gazı geçirilmiş bir miktar ultra saf su ile çözüldükten sonra yine balon jojenin çizgisine kadar ultra saf su ile tamamlandı.

3.3.7. FIA Sisteminde Amperometrik Sülfür Geri Kazanım Çalışmaları İçin Kullanılan Çözeltiler

1,0 M KCl içeren Deniz Suyu ile Hazırlanan BRBS çözeltisi (pH 9,0): Daha önce hazırlanışı FIA'da sülfürün tayini için kullanılan çözeltiler kısmında bahsedildiği gibi aynı ölçüm miktarlarının alınmasıyla hazırlanmıştır. Fakat tek farkı; çözeltiler ultra saf su yerine, deniz suyu örneğiyle tamamlanmıştır.

1,0 M KCl içeren Çeşme Suyu ile Hazırlanan BRBS çözeltisi (pH 9,0): FIA sisteminde kullanılan 1,0 M KCl içeren BRBS tamponunun ultra saf su yerine çeşme suyu ile tamamlanması sonucu hazırlanmıştır.

3.4. Titrimetrik Ölçümler

0,07 M Sodyum Tiyosülfatın ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) İyodometrik Metod ile Derişiminin Ayarlanması: Sodyum tiyosülfatın iyodometrik metod ile ayarlanması, yukarıdaki çözeltiler kullanılarak hazırlandı. Önce 250,0 ml'lik bir erlene 50,0 ml 0,01 M KIO_3 , 2 g KI ve 10,0 ml 0,5 M H_2SO_4 ilave edildikten sonra 100,0 ml'lik bürete koyulan sodyum 0,07 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ çözeltisiyle titre edildi. Çözeltide açık sarı renk gözlemlendiğinde, erlene 2,0 ml nişasta indikatörü eklendikten sonra tekrar renk değişimi gözlemleninceye kadar titrasyona devam edildi ve harcanan sodyum tiyosülfat miktarı kaydedildi. Kaydedilen sodyum tiyosülfat miktarı ile gerekli hesaplamalar yapılarak hazırlanmış olduğumuz sodyum tiyosülfatın gerçek derişimi hesaplandı.

Sodyum Sülfür Çözeltisinin (0,10 M) İyodometrik Metodla Derişiminin Ayarlanması: Sodyum sülfürün iyodometrik metod ile ayarlanması daha önce literatürde bahsedilen yöntemle göre yapılmıştır (Kiba ve Furusawa, 1981; Pawlak ve Pawlak, 1999). Bu amaçla hazırlanmış olan çözeltilerden 250 ml'lik bir erlene önce 50,0 ml 0,01 M KIO_3 , 2,0 g KI, 10,0 ml 0,1 M $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ve 2,0 ml 6,0 M HCl ilave edildikten sonra gerçek derişimi ayarlanmış olan $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ çözeltisi ile titre edildi. İlk olarak açık sarı renk gözlenince 2,0 ml nişasta indikatörü koyulduktan sonra tekrar renk değişimini gözlemleninceye kadar titrasyona devam edildi ve harcanan sodyum tiyosülfat miktarı kaydedildi. Kaydedilen sodyum tiyosülfat miktarı ile gerekli hesaplamalar yapılarak hazırlanmış olduğumuz stok sodyum sülfür gerçek derişimi hesaplandı. Seyreltilen tüm sodyum sülfür çözeltileri derişimi ayarlanmış olan stok sodyum sülfür çözeltisinden hazırlandı.

3.5. Aromatik Sülfonik Asit Grubu Boyar Madde Modifiye Kalem Grafit Elektrotların Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Modifiye elektrotların hazırlanması için yapılan çalışmalarının tümü üçlü elektrot sisteminde gerçekleştirilmiştir. Bu sistemde; çalışma elektrodu olarak PGE, karşılaştırma elektrodu Ag/AgCl/KCl_(doygun) ve yardımcı elektrot Pt tel kullanılmıştır. Clm, Cta, Trp ve Pcv boyar maddeleri ile adsorpsiyon ve elektropolimerizasyon yöntemleri olmak üzere 2 farklı metod kullanılarak modifiye PGE'ler hazırlanmıştır. Aromatik sülfonik asit grubu boyar maddelerinden olan bu 4 redoks mediyatörün her birini elektropolimerizasyon yöntemiyle PGE yüzeyine modifiye edilmesi işleminden önce her seferinde ortamda bulunan serbest oksijeni uzaklaştırmak için destek elektrolitten birkaç dk argon gazı geçirildi. Bu amaçla elektrokimyasal hücreye farklı pH'lardaki 0,1 M NaNO₃ içeren pH'ı 2,0 ile 12,0 arasında BRBS destek elektrolit çözeltilerinden 4,5 ml alınarak ilk etapta 2 veya 3 döngü olacak şekilde döngüsel voltammogramları alındı. Bu sayede çözelti ortamında bulunan oksijen uzaklaştırılarak daha doğru deneysel sonuçlar elde edilmiş oldu. Destek elektrolite yapılan bu işlemden sonra hücreye redoks mediyatörden (10⁻² M) 50 µl eklendikten sonra; -0,7 V ile +1,3 V potansiyel aralığında, 50 mV/s tarama hızında, 5 döngülü döngüsel voltammogramı alınarak elektropolimerizasyon yoluyla modifiye elektrotlar hazırlandı. Bu işlem her bir redoks mediyatör için ayrı ayrı tekrarlanmıştır. Sülfüre en iyi elektrokatalitik yanıtı veren modifiye elektrodu hazırlamak için destek elektrolitin pH'ının, monomer derişimin, döngü sayısının ve çalışma aralığı için anodik ve katodik potansiyel değerlerinin optimizasyonu çalışmaları yapıldı. Bu amaçla; modifiye PGE'ler için 2,0 ile 12,0 arasında değişen farklı pH'larda destek elektrolit ortamlarında hazırlanarak optimum pH belirlendi. Optimum pH'ta farklı derişimler ilave edilerek hazırlanan modifiye elektrotların herbiri için ayrı ayrı monomer derişimi optimizasyonu yapıldı. Optimize edilen pH'ta ve monomer derişiminde, döngü sayısının ardından anodik ve katodik çalışma potansiyelleri de optimize edildi. Herbir redoks mediyatör için optimum koşullarda döngüsel voltammogramlar alınarak sülfürün yükseltgenmesine olan elektrokatalitik yanıtı incelenerek optimum parametreleri belirlendi.

Adsorpsiyon yöntemiyle modifiye elektrotlar hazırlamak için öncelikle Clm, Cta, Trp ve Pcv redoks mediyatörlerinin herbirinin farklı derişimlerde çözeltileri hazırlandı. Kalem uçları hazırlanan bu çözeltilerin içine daldırılıp farklı sürelerde bekletilerek adsorpsiyon yöntemiyle modifiye elektrotlar hazırlanmış oldu. Hazırlanan modifiye elektrotların sülfüre yanıtları incelenerek adsorpsiyon süresi ve monomer derişimi optimize edildi. Optimum koşullarda hazırlanan, en iyi elektrokatalitik yanıtı veren modifiye

elektrotlar saf su ile yıkandıktan sonra, tarama hızı akım ilişkisini incelemek amacıyla değişen tarama hızlarında 0,1 M KCl içeren pH 9,0 BRBS ortamında döngüsel voltammogramları kaydedilmiştir. Ayrıca bu elektrotların 0,1 M KCl içeren değişen pH ortamlarında döngüsel voltammogramları kaydedilerek, anodik ve katodik pik potansiyellerinin pH üzerindeki etkisini incelenmiş, böylece elektrokimyasal davranışı yorumlanmıştır.

3.6. Aromatik Sülfonik Asit Grubu Boyar Madde Modifiye Kalem Grafit Elektrotlarla Sülfürün Elektrokatalitik Yükseltgenmesinin İncelenmesi

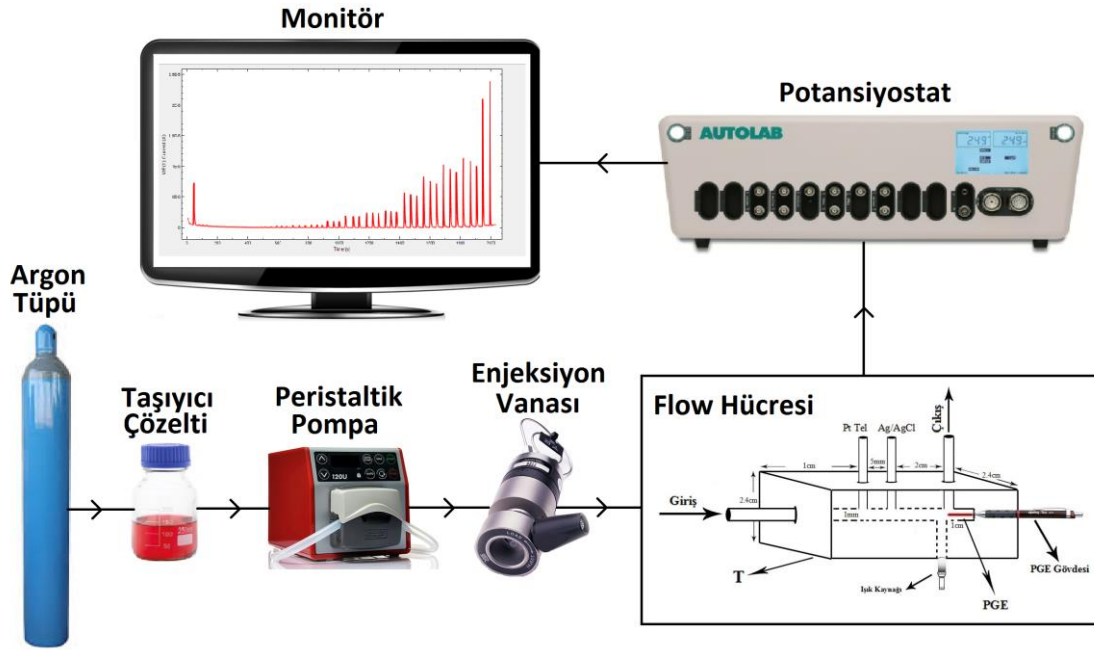
3.6.1. Döngüsel Voltammetrik Çalışmalar

Aromatik sülfonik asit grubu redoks mediyatörleriyle hazırlanan modifiye elektrotlar ve yalın elektrotların her birinin sülfür yokluğunda ve varlığında döngüsel voltammogramları alınarak sülfürün yükseltgenmesine elektrokatalitik etkisi incelendi. Bu amaçla, C_{1m} için; -300/+800 mV potansiyel aralığında, 20 mV/s tarama hızında 0,4 mM sülfür ilave edilerek, P_{cv} için; -300/+600 mV potansiyel aralığında, 50 mV/s tarama hızında 0,2 mM sülfür 0,1 M KCl içeren pH 9,0 BRBS destek elektrolit ortamına ilave edilerek döngüsel voltammogramları kaydedildi. Aynı koşullarda işlemler yalın elektrotlar için tekrarlanarak sonuçlar modifiye elektrotlar ile kıyaslandı.

3.6.2. FI Amperometrik Çalışmalar

FIA sisteminde sülfürün elektrokatalitik yükseltgenmesine ait çalışmaları gerçekleştirmek için şekil 3.2’de bahsedilen ve daha önce ilk defa PGE için tasarlanan teflondan yaptırılmış fotoelektrokimyasal bir akış hücresi kullanıldı. FIA sistemi, şematik olarak Şekil 3.3’te gösterilmiştir. 1,0 mm çapında AgCl kaplı Ag tel ve Pt tel akış hücresine doğrudan monte edilerek kullanıldı. Amperometrik çalışmaların tümünde 1,0 M KCl içeren pH 9,0 BRBS çözeltisi taşıyıcı elektrolit olarak kullanıldı. Hazırlanan modifiye elektrotlar fotoamperometrik akış hücresine monte edilerek analiz başlatıldı. 1,0 M KCl ile hazırlanmış sülfür çözeltileri sisteme enjekte edilerek akıma karşı, uygulama potansiyeli akış hızı, kolon gibi parametreler optimize edilerek aynı işlemler yalın elektrot için de tekrarlanmıştır. Her bir modifiye ve yalın elektrot için optimum koşullarda (uygulama potansiyeli, akış hızı,) yatışkın hal elde edildikten sonra farklı derişimlerde hazırlanan sülfür çözeltileri sisteme en az 3 defa enjekte edilerek pik akımına karşı derişim ilişkisi incelenerek doğrusal çalışma aralığı belirlenmiştir. Modifiye elektrotlar için elde edilen optimum koşullarda sisteme 1×10^{-4} M sülfürün en az 10 kez enjekte edilmesiyle LOD

değerleri hesaplanmıştır. Her çalışmanın sonunda sistem ultra saf su ile iyice temizlenerek bir sonraki çalışmaya hazır hale getirilmiştir.



Şekil 3.3. FIA sisteminin şematik gösterimi

3.7. Çevresel Açından Öneme Sahip Bazı Biyolojik Moleküllerin, Anyonik ve Katyonik Türlerin Sülfürün FI Amperometrik Yanıtına Girişim Etkisinin İncelenmesi

FIA sisteminde tasarlanan sülfürün amperometrik sensörüne girişim etkisi gösterebilecek çevresel ve biyolojik açıdan önemli olan bazı maddelerin (L-askorbik asit, L-glutamik asit, D-glukoz, sisteamin, dopamin, sitrik asit, salisilik asit, ürik asit, F^- , Cl^- , Br^- , I^- , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, SCN^- , NO_3^- , NO_2^- , CO_3^{2-} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+}) girişim etkilerini incelemek amacıyla; 1,0 M KCl içeren pH 9,0 BRBS ortamında çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Olası girişimci çözeltilerin 1×10^{-4} M standart sülfür çözeltisine karşı 1:1, 1:2, 1:5 ve 1:10 oranlarında artan derişimlerde çözeltileri hazırlanmıştır. Modifiye elektrotlar kullanılarak hazırlanan girişim çözeltilerinin standart sülfür varlığında amperometrik akım-zaman eğrileri modifiye elektrotlar için belirlenen optimum koşullarda kaydedilmiştir. Girişimciye ait akım-zaman eğrilerinden, standart sülfür pik akımına karşı gerekli hesaplamalar yapılarak % girişim değerleri hesaplanmıştır.

3.8. Sülfürün hazırlanan FI Amperometrik Sensörlerine Girişim Yapan Maddelerin Girişim Etkisini Giderme Çalışmaları

Girişim yapan maddelerin girişim etkisinin giderilmesi için; hazırlanan girişim çözeltilerine EDTA ve etilen glikol gibi ligantlar eklenerek çözeltiler hazırlanmıştır. Bu amaçla her bir modifiye elektrot için belirlenen optimum koşullarda; 0,1 mM sülfür, girişimci ve girişim gideren madde içerecek şekilde hazırlanan çözeltiler FIA sistemine enjekte edilerek FI akım-zaman eğrileri kaydedilmiştir. Elde edilen FI akım-zaman eğrilerinden, girişim giderme oranları hesaplanmıştır.

3.9. Çeşme Suyu ve Deniz Suyu ile Hazırlanan Örneklerde Modifiye PGE'ler Kullanarak Sülfürün FI Amperometrik Yanıtının İncelenmesi

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Analitik Kimya Laboratuvarı'ndan alınan çeşme suyu ve Çanakkale Güzelyalı Köyü'nden alınan deniz suyuyla hazırlanan örnekler standart sülfür çözeltileri eklenerek 3 farklı derişimde ($7,5 \times 10^{-5}$, $1,0 \times 10^{-4}$, $2,5 \times 10^{-4}$) örnek çözeltileri hazırlanmıştır. 1,0 M KCl içerecek şekilde pH 9,0'a ayarlanarak hazırlanmış bu örnek çözeltileri aynı derişimlerde olan ve ultra saf suyla hazırlanan standart çözeltiler ile birlikte FIA sistemine enjekte edilerek daha önce optimize edilen koşullarda amperometrik akım-zaman eğrileri her bir modifiye elektrot için ayrı ayrı kaydedilmiştir. Su örnekleri ile standart çözeltilerin pik akım yükseklikleri karşılaştırılarak geri kazanım değerleri hesaplanmıştır.

BÖLÜM 4

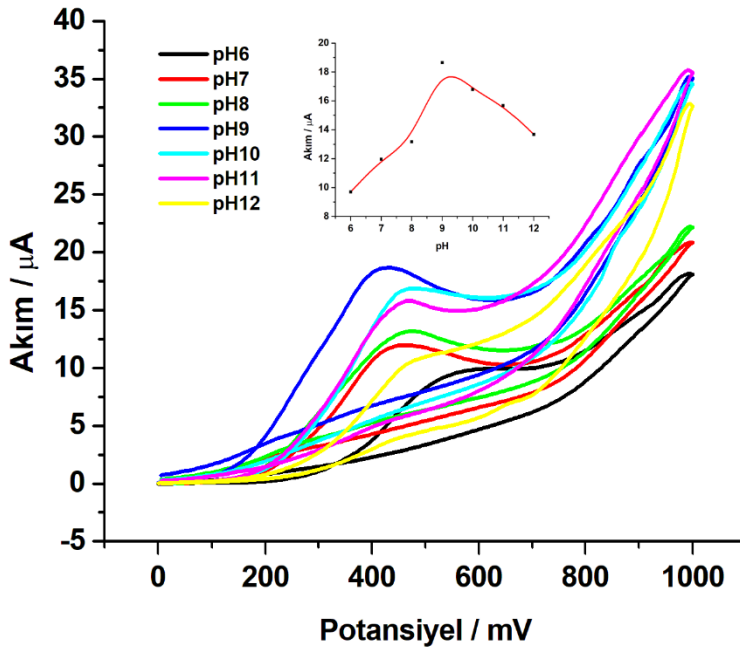
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Aromatik Sülfonik Asit Grubu Redoks Mediyatörleriyle Hazırlanan Modifiye Kalem Grafit Elektrotlarla Sülfürün Elektrokatalitik Yükseltgenmesinin Voltammetrik ve Amperometrik Olarak İncelenmesi

Modifiye elektrotlar; i) sülfürün yalnız PGE’de +400/500 mV civarında gözlenen yükseltgenme pik potansiyelini daha negatif potansiyele düşürmek ii) Clm, Cta, Trp ve Pcv ile yalnız PGE’yi modifiye ederek sülfürün elektrokatalitik yükseltgenmesine ait pik akımını arttırmak iii) FIA sisteminde sülfürün yükseltgenmesine ait pik akımı-derişim ilişkisini inceleyerek, elektrokimyasal sensörünü tasarlamak, olası girişimcileri belirlemek ve su örneklerinde uygulamak amacıyla hazırlanmıştır. Bu doğrultuda Clm, Cta, Trp ve Pcv mediyatörleri ile materyal ve yöntem bölümünde de bahsedildiği gibi modifiye elektrotların hazırlanması için; elektropolimerizasyon ve adsorpsiyon olmak üzere iki farklı yöntem kullanılmıştır. Bu tez çalışmasında elektropolimerizasyon yöntemi redoks mediyatörler PGE yüzeyine tutturularak modifiye elektrotlar hazırlanmış, sonrasında monomer derişimi, döngü sayısı, destek elektrolitin pH’ı, anodik ve katodik pik potansiyelleri gibi optimum parametreler belirlenmiştir. Adsorpsiyon yöntemi ile hazırlanan modifiye elektrotlar için ise; sırasıyla farklı adsorpsiyon süresi ve boyar madde derişimi çalışılarak optimize değerler belirlenmiştir. Her iki yöntem kullanılarak optimize edilen parametrelerde döngüsel voltammetri tekniği ile hazırlanan modifiye elektrotlarla FIA sisteminde ilk defa PGE için geliştirilen fotoelektrokimyasal bir akış hücresi kullanarak sülfürün elektrokatalitik yanıtı incelenmiş ve amperometrik sensörü tasarlanmıştır. Kısacası sülfürün elektrokatalitik yükseltgenmesi hem voltammetrik hem de amperometrik olarak iki farklı yöntemle incelenmiştir.

Öncelikle sülfürün yükseltgenmesine en iyi yanıtı veren destek elektrolitin pH’ını belirlemek amacıyla yalnız PGE’nin 0,1 M KCl içeren pH’ı 2,0-12,0 arasında değişen BRBS ortamında 0,4 mM sülfür varlığında döngüsel voltammogramları alınmış ve sonuçlar Şekil 4.1’de gösterilmiştir. Sonuçlar incelenerek sülfürün değişen pH’larda hangi türünün egemen olacağı H₂S’in pK_{a1} ve pK_{a2} değerleri göz önünde bulundurularak hesaplanmıştır. Teorik hesaba göre pH 2,0, 3,0, 4,0 ve 5,0 ortamında %100’e yakın H₂S bulunurken pH 6,0, 7,0’de sırasıyla %91, %51 H₂S, pH 8,0 9,0 ve 10,0 da sırasıyla % 91, %99, %99,9 HS⁻ olduğu belirlenmiştir (Canarşlan, 2011). Bu hipotezi deneysel sonuçlarda desteklemektedir. Şekil 4.1’de verilen voltammogramlara bakıldığında sülfürün yalnız

elektrotlarda yükseltgenmesi yaklaşık olarak 400-500 mV civarında olduğu belirlenmiştir. Deneysel sonuçlara bakıldığında düşük pH'larda H₂S egemen olduğu için sülfürün yükseltgenme piki gözlenmemiş pH 6,0 civarında yayvan pikler gözlenmeye başlamış, pH 8,0 9,0 10,0'da ise daha keskin olan piklerin elde edildiği gözlenmiştir. Bu yükseltgenme piklerinden elde edilen pik akımları, pH'a karşı grafiğe geçirilerek sonuçlar değerlendirildiğinde; pik akımının en yüksek olduğu 0,1 M KCl içeren pH 9,0 BRBS ortamı sülfürün yükseltgenmesi için destek elektrolit olarak seçilmiştir. Bundan sonraki çalışmalarda modifiye elektrotların sülfürün yükseltgenmesine elektrokatalitik yanıtının voltammetrik olarak incelenmesinde destek elektrolit olarak 0,1 M KCl içeren pH 9,0 BRBS ortamı kullanılmıştır.

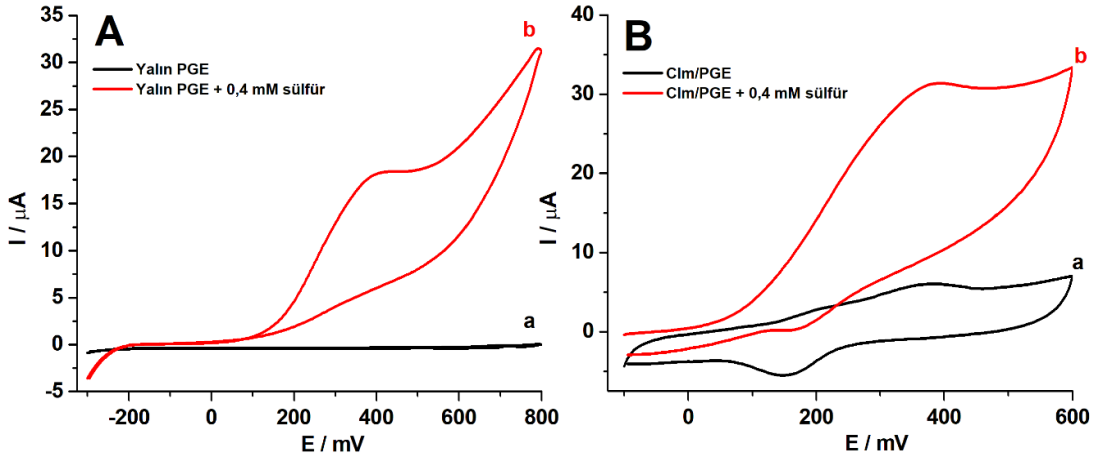


Şekil 4.1. Yalın PGE'nin pH 6,0 ile 12,0 arasında değişen BRBS ortamında; 0,4 mM sülfür varlığında kaydedilen döngüsel voltammogramları (Tarama hızı: 50 mV/s)

4.1.1. Kalmagit ile Modifiye Edilen Kalem Grafit Elektrotlarla Yapılan Çalışmalar

4.1.1.1. Adsorpsiyon Yoluyla Kalmagit Modifiye PGE Hazırlanması, Optimizasyon Çalışmaları ve Elde Edilen Clm/PGE'lerin Sülfürün Yükseltgenmesine Elektrokatalitik Yanıtının Döngüsel Voltammetri Yöntemiyle İncelenmesi

Adsorpsiyon yöntemiyle Clm modifiye elektrotlar hazırlamak için; ilk etapta kalem uçları saf su ile yıkandıktan sonra 10^{-2} M Clm çözeltisinde 1 ve 60 dk arasında değişen sürelerde bekletilerek Clm/PGE'ler elde edilmiştir. Daha sonra hazırlanan elektrotların 0,1 M KCl içeren pH 9,0 BRBS ortamında sülfüre olan yanıtları incelenmiştir. Örnek olarak, Şekil 4.2'de 30 dk süreyle bekletilerek hazırlanan Clm/PGE'nin, yalın PGE ile birlikte 0,1 M KCl içeren pH 9,0 BRBS ortamında sülfür yokken ve 0,4 mM sülfür varlığında 20 mV/s tarama hızında döngüsel voltammogramları alınmıştır. Şekil 4.2/B'de görüldüğü gibi hazırlanan Clm/PGE'de sülfürün yükseltgenmesi yaklaşık olarak 0 mV potansiyelinde başlamış ve +350 mV'ta yükseltgenmesi tamamlanmıştır. Aynı ortamda yalın PGE'nin ise +400 mV civarında yayvan bir şekilde yükseltgenme piki gözlenmiştir (Şekil 4.2/A). Sonuçlara bakıldığında her ne kadar yalın elektroda göre sülfürün yükseltgenmesine ait pik akımında artış ve potansiyelde çok az negatife potansiyele kayma gözlenmiş olsa da, beklenen sonuç elde edilememiştir. Yapılan ön çalışmalardan adsorpsiyon yöntemiyle PGE yüzeyine modifiye edilmiş Clm/PGE'nin yüzeyinden kolayca deforme olması veya yüzeye tutunmaması sonucu sülfürün yükseltgenmesine yeterli elektrokatalitik etki göstermediği sonucuna varılmıştır. Sonuç olarak, bu yöntemle hazırlanan modifiye elektrotlar sülfürün yükseltgenmesine beklenen düzeyde elektrokatalitik etki göstermediği için; adsorpsiyon süresi, monomer derişimi gibi optimizasyon çalışmaları yapılmamış ve elektropolimerzasyon yöntemiyle Clm modifiye elektrotların hazırlanmasına karar verilmiştir.



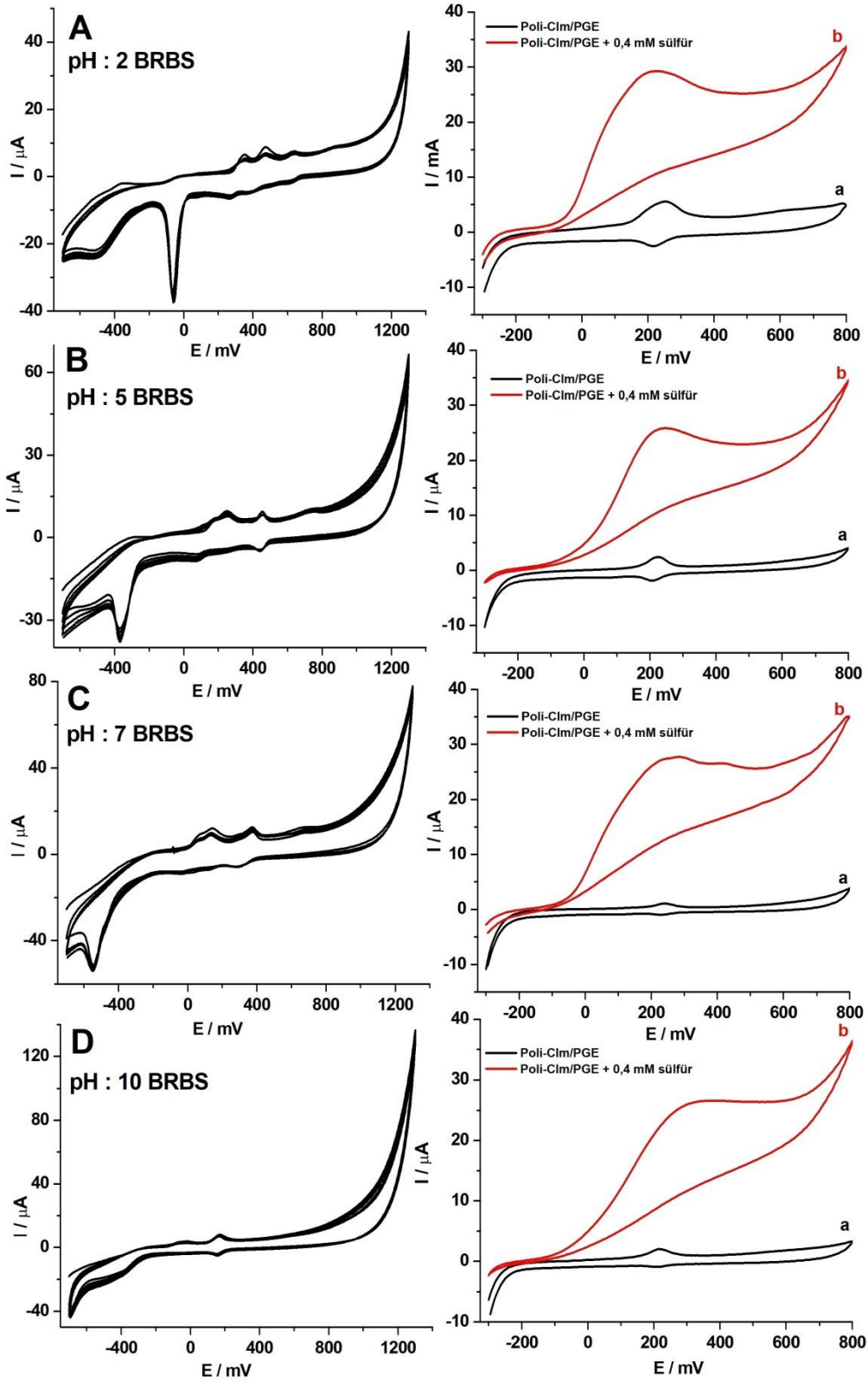
Şekil 4.2. A) Yalın PGE'nin ve B) Clm/PGE'nin a) sülfür yokluğunda ve b) 0,4 mM sülfür varlığında kaydedilen döngüsel voltammogramları (Destek elektrolit: 0,1 M KCl içeren pH 9,0 BRBS; tarama hızı: 20 mV/s)

4.1.1.2 Elektropolimerizasyon Yoluyla Kalmagit Modifiye PGE Hazırlanması, Optimizasyon Çalışmaları ve Elde Edilen Poli-Clm/PGE'lerin Sülfür'ün Yükseltgenmesine Elektrokatalitik Yanıtının Döngüsel Voltammetri Yöntemiyle İncelenmesi

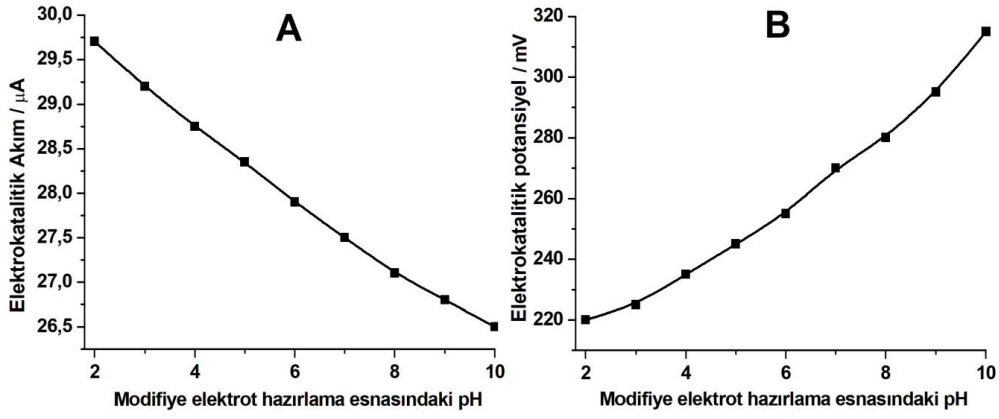
Polimerizasyon yöntemiyle modifiye elektrotların hazırlanması esnasında; bu elektrotların sülfürün yükseltgenmesine en iyi elektrokatalitik etkiyi vermesi göz önünde bulundurularak optimizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla Clm'nin PGE yüzeyine elektropolimerizasyonu sırasındaki destek elektrolitin pH'ı, monomer derişimi, döngü sayısı ve çalışma aralığının anodik ve katodik potansiyel değerleri optimize edilmiştir. Bu doğrultuda sırasıyla farklı döngü sayılı, farklı monomer derişimli, farklı pH'larda destek elektrolit ortamı ve değişen potansiyel aralıklarında; redoks mediyatör olarak kullanılan Clm'nin döngüsel voltammogramları alınarak birçok şekilde PGE yüzeyine modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Clm'nin PGE yüzeyine elektropolimerizasyonu sonucu elde edilen bu modifiye elektrotlar saf su ile yıkanıp yüzeyleri temizlendikten sonra, 0,1 M KCl içeren pH 9,0 BRBS ortamında sülfürün yükseltgenmesine elektrokatalitik yanıtları incelenerek Clm modifiye elektrot hazırlama esnasındaki optimum parametreler belirlenmiştir.

Öncelikle Clm PGE yüzeyine modifikasyonu esnasındaki destek elektrolit ortamının pH değerini belirlemek için; 0,1 M NaNO₃ içeren pH'ı 2,0 ile 10,0 arasında değişen BRBS çözelti ortamlarında, 50 mV/s tarama hızında, 5 döngü sayısında, -0,7 ile +1,3 V potansiyel

aralığında, 0,1 mM Clm'nin döngüsel voltammogramları alınarak modifiye elektrotlar hazırlanmış ve kaydedilen döngüsel voltammogramları Şekil 4.3'te verilmiştir. Farklı destek elektrolit ortamlarında PGE yüzeyine elektropolimerize edilerek hazırlanan modifiye elektrotların her birinin 0,1 M KCl içeren pH 9,0 BRBS ortamında 0,4 mM sülfür varlığında yanıtları kaydedilmiştir. Elde edilen verilerden, pH'a karşı elektrokatalitik yükseltgenme akımı ve yine pH'a karşı elektrokatalitik yükseltgenme potansiyel değerleri hesaplanarak bir grafik halinde Şekil 4.4'te verilmiştir. Elde edilen elektropolimerizasyon verileri incelendiğinde, Clm PGE yüzeyine modifikasyonuna ait pikler bazik bölgelerde tam belirgin değilken, asidik bölgelerde daha belirgin olarak gözlenmiştir. Bu da Clm'nin, asidik ortamdan bazik ortama doğru geçildiğinde PGE yüzeyine modifikasyonunun zorlaştığını göstermektedir. Farklı desteklerde hazırlanan Poli-Clm/PGE'lerin sülfürün yükseltgenmesine ait pik akım yükseklikleri ve potansiyel değerleri de bu durumu desteklemektedir. pH değeri arttıkça sülfürün yükseltgemesinin pik akımı azalmakta ve potansiyel değeride pozitif bölgeye doğru gitmektedir. Tüm bu veriler değerlendirildiğinde sülfürün yükseltgenmesine en iyi pik akımı ve katodik potansiyel değerini veren destek elektrolit ortamının pH 2,0 BRBS (elektropolimerizasyon yoluyla modifiye elektrot hazırlanırken) olduğu sonucuna varılmıştır. Şekil 4.3/A'de Clm'nin karakterizasyonuna ait tersinir redoks çiftinin anodik pik potansiyeli +270 mV'da ve katodik pik potansiyel değeri de +215 mV'da belirgin şekilde gözlenmiştir. Bu pikler Clm'nin PGE yüzeyine modifiye olduğunu kanıtlamaktadır. Ortama sülfür ilave edildiğinde ise; sülfürün yükseltgenme piki yaklaşık olarak -100 mV civarında gözlenmeye başlamış ve +220 mV'da maksimuma ulaşmıştır. Yalın PGE'de sülfürün yükseltgenmesi (daha önce Şekil 4.2/A'da verildi) yaklaşık +400 mV civarında gözlenirken, Clm modifiye PGE'de bu pik +220 mV'da gözlenmiş ve yükseltgenme potansiyelinde 180 mV'luk negatif bölgeye doğru bir kayma olduğu belirlenmiştir. Dolayısıyla elektropolimerizasyon yoluyla hazırlanan modifiye PGE'nin adsorpsiyon yöntemiyle hazırlanan PGE'ye göre daha iyi bir elektrokatalitik etki gösterdiğini elde edilen veriler desteklemektedir. Sonuç olarak; Poli-Clm/PGE'ler hazırlamak için pH 2,0 BRBS ortamı destek elektrolit olarak optimize edilmiştir.



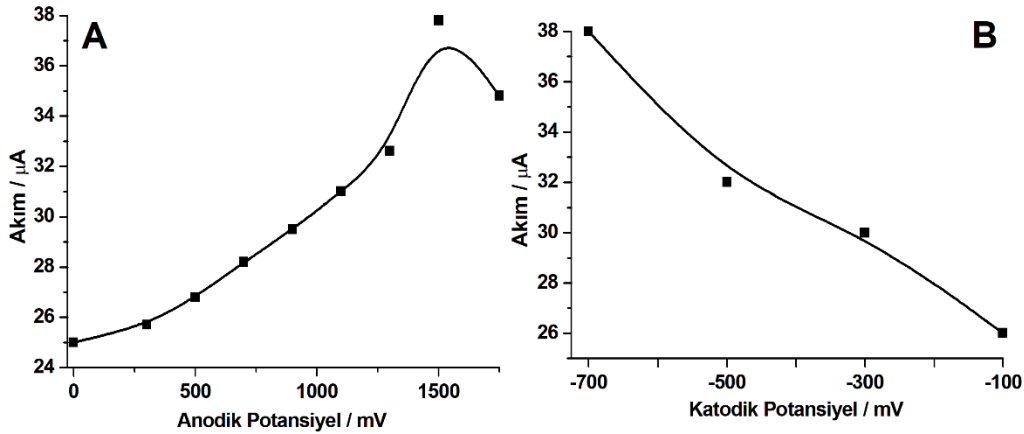
Şekil 4.3. pH değeri A) 2,0 B) 5,0 C) 7,0 ve D) 10,0 arasında değişen BRBS ortamlarında, -0,7 ile +1,3 V aralığında, 50 mV/s tarama hızında, 5 döngülü döngü sayısı ile hazırlanan Polyclim/PGE'lerin 0,1 M KCl içeren pH 9,0 BRBS ortamında a) sülfür yükluğunda ve b) 0,4 mM sülfür varlığında kaydedilen döngüsel voltammogramları



Şekil 4.4. pH 2-10 arasında değişen destek elektrolit ortamlarında hazırlanmasıyla elde edilen Poli-Clm/PGE'lerin 0,1 M KCl içeren pH 9,0 BRBS ortamında 0,4 mM sülfüre olan yanıtlarının (A) elektrokatalitik akım ve (B) yükseltgenme potansiyel değerlerinin modifiye elektrot hazırlama esnasındaki pH ile değişim grafiği

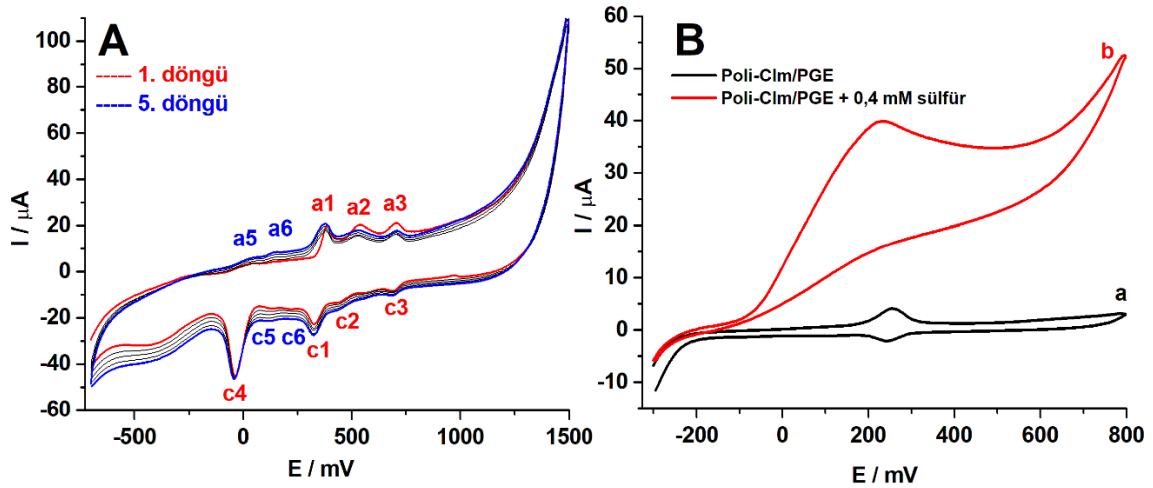
Destek elektrolit optimize edildikten sonra, potansiyel aralığı yani anodik ve katodik potansiyel değerlerinin belirlenmesi için optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Çünkü bir elektropolimerizasyon prosesinin başarılı bir şekilde gerçekleştirilmesi özellikle anodik potansiyel değerinin doğru optimize edilmesine bağlıdır. Bu amaçla 0,1 M NaNO₃ içeren pH 2,0 BRBS ortamında 0,1 mM Clm için, katodik potansiyel değeri -0,7 V olarak sabit tutulup anodik potansiyel değerinin optimizasyon çalışmaları yapıldı. Bu doğrultuda anodik potansiyel 0,0 ile +1,75 V arasında değiştirilerek, 50 mV/s tarama hızında, 5 döngülü döngüsel voltammogramları kaydedilmiş ve her bir modifiye elektrodun ayrı ayrı sülfüre yanıtları incelenmiştir. Hazırlanan bu modifiye elektrotların, sülfüre olan yanıtları Şekil 4.5/A'da verilmiş olup, anodik pik potansiyelinin sülfürün yükseltgenmesine etkisi incelenmiştir. Şekil 4.5/A'dan en iyi sonucun alındığı anodik potansiyel değeri +1,5 V olarak optimize edilmiştir ve katodik potansiyeli belirlemek için bu değer sabit tutulup çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Anodik potansiyel değerinin +1,5 V'ta sabit tutularak katodik potansiyel -0,7 ile 0,0 V değerleri arasında değiştirilip, 0,1 mM Clm'nin 0,1 M NaNO₃ içeren pH 2,0 BRBS ortamında 50 mV/s tarama hızında 5 döngülü döngüsel voltammogramları alınmıştır. Farklı katodik potansiyel değerlerinde hazırlanan modifiye elektrotların herbirinin ayrı ayrı sülfüre olan yanıtları incelenmiş ve elektrokatalitik akım değerleri hesaplanarak grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.5/B). Elde edilen verilerden modifiye elektrotların sülfüre yanıtları incelendiğinde en iyi sonucun alındığı katodik potansiyel değeri -0,7 V olduğu görülmektedir. Sonuç olarak -0,7 V katodik ve +1,5 V anodik

potansiyel aralığı olarak optimize edilmiş ve bu potansiyel değerlerinde modifiye elektrotlar hazırlanmıştır.



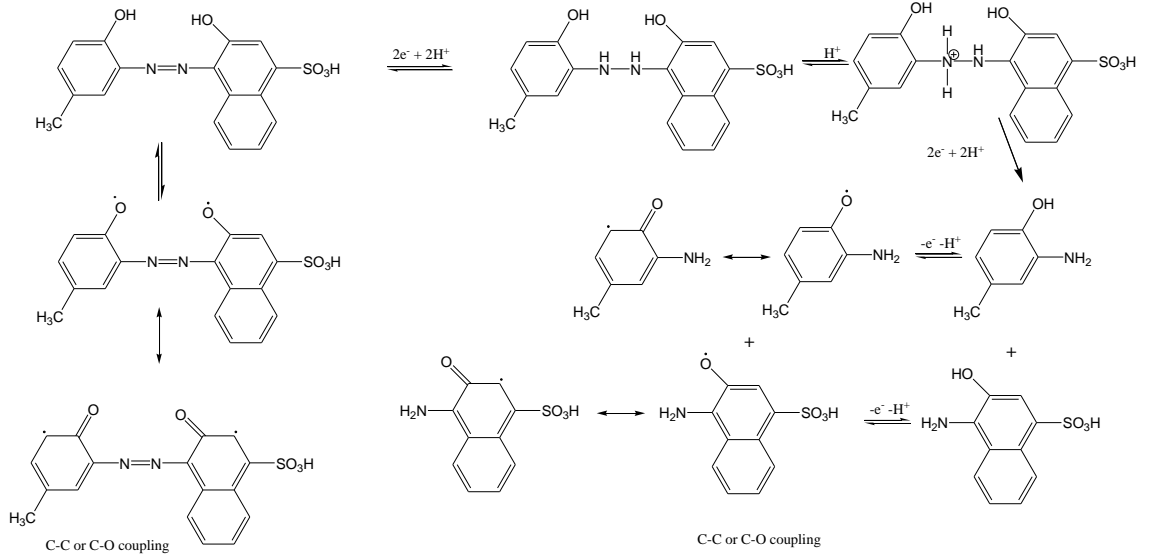
Şekil 4.5. Farklı A) anodik B) katodik potansiyellerinde hazırlanan Poli-Clm/PGE'lerin, 0,1 M KCl içeren pH 9,0 BRBS ortamında 0,4 mM sülfür varlığında elde edilen pik akımları (Tarama hızı: 20 mV/s)

Optimize edilen anodik ve katodik potansiyel değerlerinde, sülfür için en iyi elektrokatalitik akım elde edilmiştir. 0,1 M NaNO₃ içeren pH 2,0 BRBS ortamında 0,1 mM Clm'nin 5 döngülü döngüsel voltammogramı Şekil 4.6/A'da ve elde edilen Poli-Clm/PGE'nin sülfüre olan yanıtının döngüsel voltammogramı Şekil 4.6/B'de verilmiştir. Şekil 4.6/A'da verilen Clm'nin elektropolimerizasyonuna ait döngüsel voltammogramın ilk döngüsünde 3 adet redoks çiftine ait (a₁/c₁, a₂/c₂ ve a₃/c₃) tersinir ve 1 adet tersinmez (c₄) katodik pik gözlenmiştir. Yaklaşık -50 mV'da gözlenen c₄ pikinin, Clm'deki azo grubunun (-N=N-) diimin grubuna (-HN-NH-) indirgenmesi ve üç adet tersinir redoks çiftinin ise protonlanmış ve protonlanmamış monomerik katekol gruplarının kinona yükseltgenmesi şeklinde olduğu düşünülmektedir. İkinci döngüde ise 2 yeni küçük redoks çifti (a₅/c₅ ve a₆/c₆) oluşmuş, bu redoks çiftinin pik akımının döngü sayısının artmasıyla arttığı gözlenmiştir. Bu yeni piklerin oluşumu, elektrot yüzeyinde polimerik filmin oluştuğunu yansıtmaktadır ve bu yeni oluşan piklerin de polimerik forma ait katekol gruplarının kinon gruplarına yükseltgenmesi olarak yorumlanmaktadır.



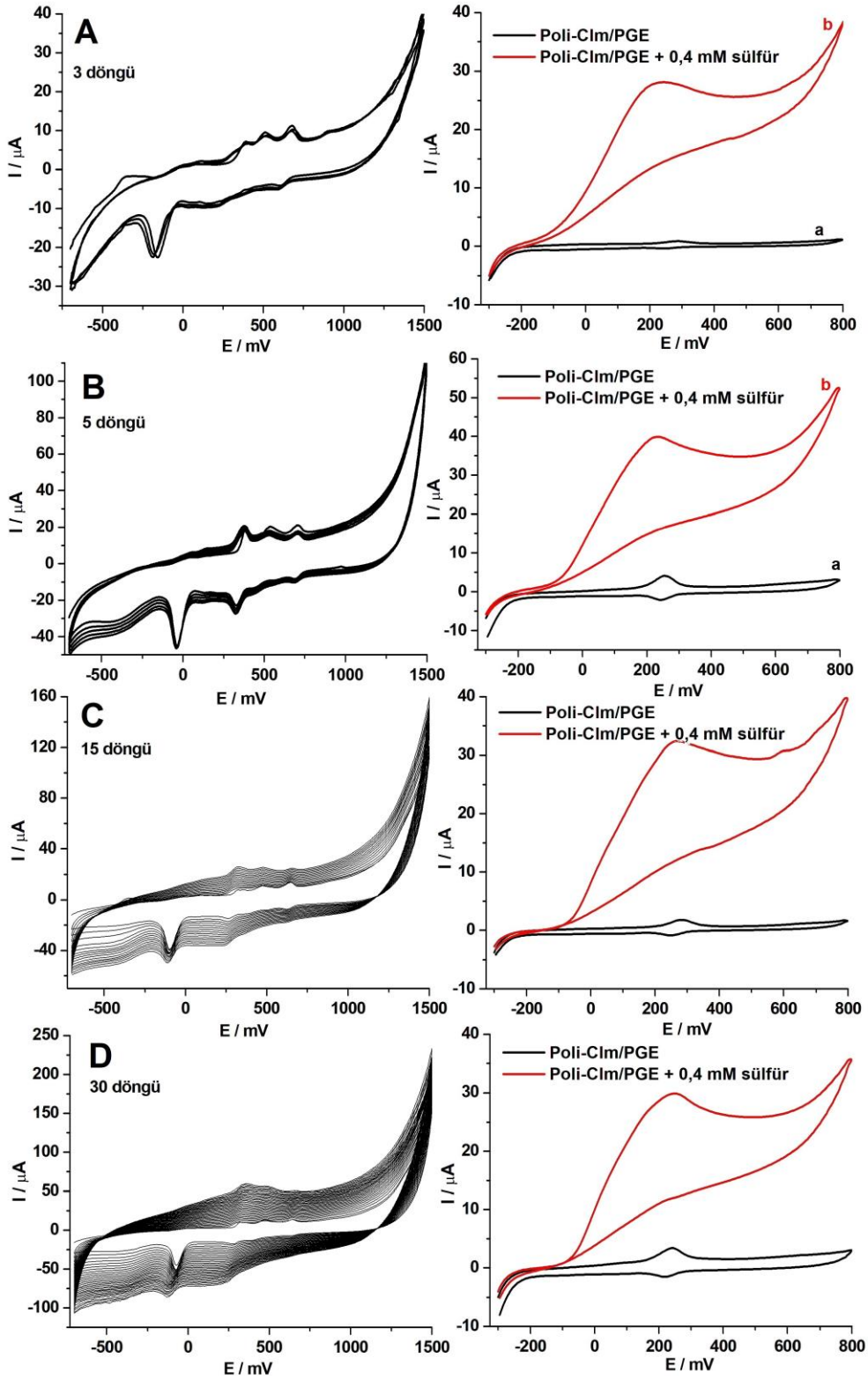
Şekil 4.6. A) 0,1 M NaNO₃ içeren pH 2,0 BRBS destek elektrolit ortamında 0,1 mM Clm'nin 5 kez ardışık olarak kaydedilen döngüsel voltammogramları (Tarama hızı: 50 mV/s). B) Polyclm/PGE'nin a) sülfür yokluğunda ve b) 0,4 mM sülfür varlığındaki döngüsel voltammogramları (Destek elektrolit: 0,1 M KCl içeren pH 9,0 BRBS; tarama hızı: 20 mV/s)

Clm'nin PGE yüzeyinde elektropolimerizasyonuna ilişkin mekanizma ise Şekil 4.7'de verilen reaksiyonlarla açıklanabilir. Bu mekanizmaya göre; asidik ortamda Clm'deki azo grubu ilk etapta $2e^-$ ve $2H^+$ alarak diimin grubuna tersinir bir şekilde indirgenir, ardından diimin asidik ortamda protonlanabilir. Oluşan protonlanmış diimin grubu hızlıca tersinmez olarak, şekildeki reaksiyonlarda gösterildiği gibi 2 farklı bileşiğe indirgenir. Bu ürünler; 1: 1-hidroksi-2-amino-4-metil benzen, 2: 4-amino-3-hidroksi-1-naftalin sülfonik asittir (Karaman, 2014). Bir sonraki adımda; oluşan bu ürünlerdeki katekol grupları $1e^-$ ve $1H^+$ vererek yükseltgenir ve fenoksi radikalini oluşturur. Ardından bu radikal aromatik yapıya delokalize olur ve radikal radikal (C-O-C veya C-C) birleşimi yoluyla olası dimerizasyon tepkimeleri oluşur. Bunu takiben döngü sayısının artmasıyla polimerizasyon gerçekleşmektedir. Benzer mekanizma Clm'nin yapısına oldukça benzer olan Sudan I molekülünün elektropolimerizasyonu için de önerilmiştir (Yang ve ark., 2010). Diğer bir olasılıkta ise, Clm'deki her iki katekol grubu protonlanıp parçalanmadan direk olarak $2e^-$ ve $2H^+$ vererek yükseltgenir ve iki adet fenoksi radikali oluşur. Oluşan radikaller halka içerisinde delokalize olur ve radikallerin birleşimi ile dimerleşme gerçekleşir. Döngü sayısının artmasıyla da polimerizasyon gerçekleşmektedir.

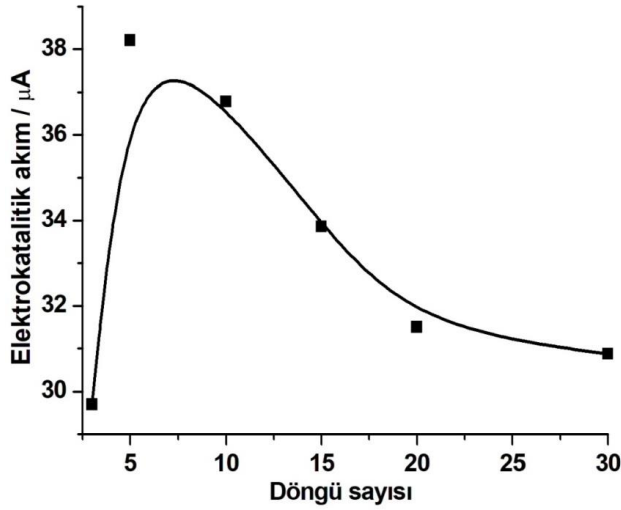


Şekil 4.7. Clm'nin kalem grafit elektrot yüzeyinde elektropolimerizasyonuna ilişkin mekanizma

pH 2,0 BRBS destek elektrolit ortamı, -0,7 V katodik ve +1,5 V anodik potansiyel aralığı kullanılarak döngü sayısını optimize etmek için, 3 ile 30 arasında değişen farklı döngü sayılarında Clm PGE yüzeyine modifiye edilerek sonuçlar alınmış, elde edilen Poli-Clm/PGE'lerin sülfüre yükseltgenmesine yanıtları izlenerek en uygun döngü sayısı belirlenmiştir. Farklı döngü sayılarına ait voltammogramlar Şekil 4.8'de verilmiş ve bu modifiye elektrotların sülfüre yanıtları incelenerek elde edilen pik akımlarının döngü sayısı ile değiştiği grafik, Şekil 4.9'da verilmiştir. Sonuçlara bakıldığında; sülfürün yükseltgenmesine en iyi pik akımını veren 5 döngü ile hazırlanan elektrot olduğundan döngü sayısı 5 olarak optimize edilmiştir.

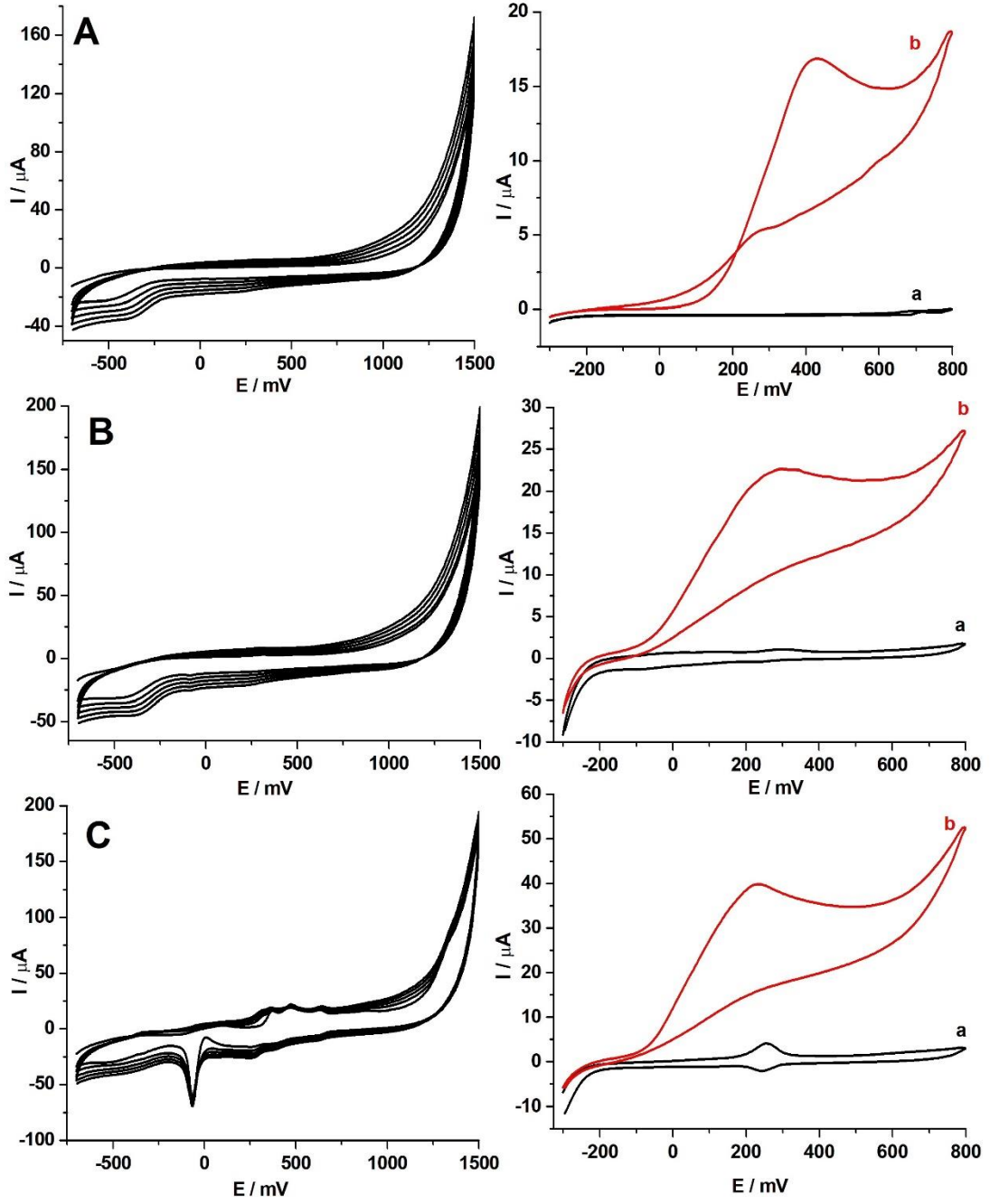


Şekil 4.8. A) 3 B) 5 C) 15 ve D) 30 döngü sayılarında, pH 2,0 BRBS ortamında, -0,7 ile +1,5 V potansiyel aralığında, 50 mV tarama hızında hazırlanan Poli-Clm/PGE'nin 0,1 M KCl içeren pH 9,0 BRBS ortamında a) sülfür yokluğunda ve b) 0,4 mM sülfür varlığında kaydedilen döngüsel voltammogramları

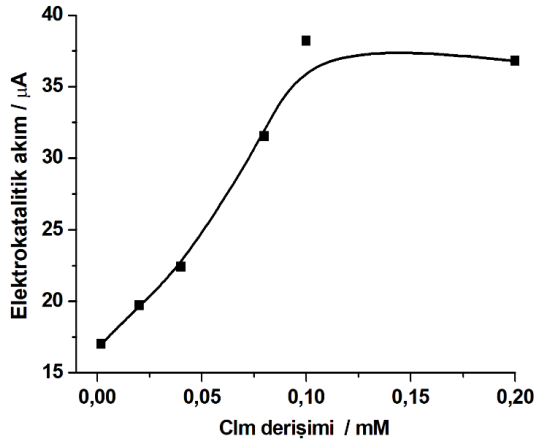


Şekil 4.9. Farklı döngü sayılarında (3-30) hazırlanan Poli-Clm/PGE'lerin, 0,1 M KCl içeren pH 9,0 BRBS ortamında 0,4 mM sülfür varlığında elde edilen pik akımları (Tarama hızı: 20 mV/s)

Döngü sayısının belirlenmesinden sonra monomer derişimini optimize etmek için; pH 2,0 BRBS ortamında, -0,7 V ile +1,5 V potansiyel aralığında, ortamda 0,002-0,2 mM arasında değişen farklı derişimler olacak şekilde Clm ilave edilerek 5 döngülü döngüsel voltammogramları kaydedilmiş ve bu elektrotların 0,4 mM sülfüre olan yanıtları Clm'nin bazı derişimleri için Şekil 4.10'da gösterilmiştir. Kaydedilen voltammogramlar incelendiğinde Clm'nin düşük derişimlerinde hazırlanan modifiye elektrotların sülfürün yükseltgenmesine elektrokatalitik etkisinin az olduğu hatta 0,002 mM gibi oldukça düşük Clm derişiminde Clm'ye ait karakterizasyon piklerinin oluşmadığı gözlenmiştir. Clm derişimi arttırılarak modifiye elektrotlar hazırlandığında Clm'nin karakterizasyonuna ait pikler belirginleşmeye başlamış ve sülfürün yükseltgenmesine elektrokatalitik yanıtı hem akım hem potansiyel olarak iyileşmiştir. 0,1 mM Clm derişiminden sonra daha kararlı yanıtlar alındığı için elektropolimerizasyon esnasındaki Clm derişimi 0,1 mM olarak optimize edilmiştir (Şekil 4.11).

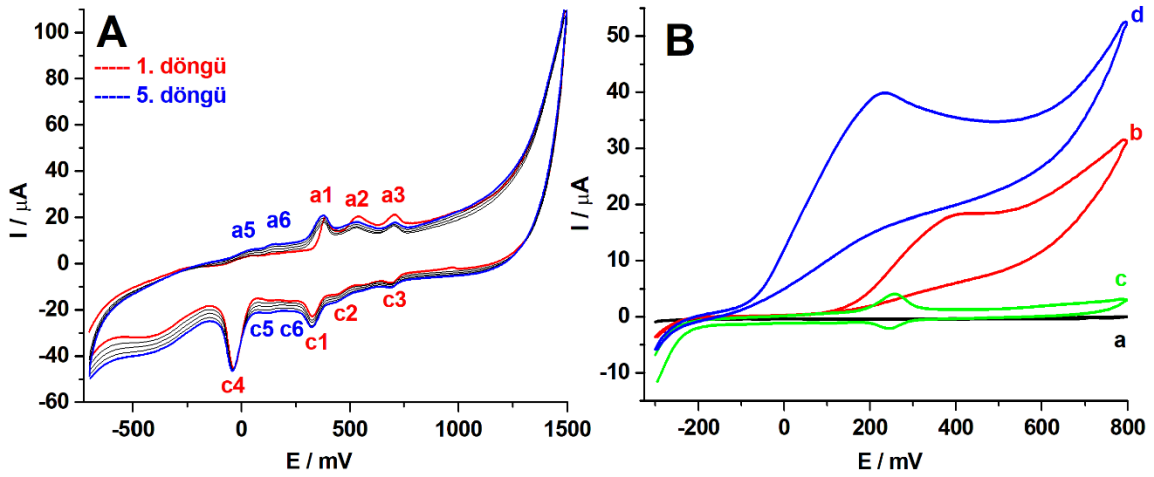


Şekil 4.10. Modifiye elektrot hazırlama esnasında Clm derişimi A) 0,002 mM B) 0,04 mM C) 0,1 mM arasında değişen, 0,1 M NaNO₃ içeren pH 2,0 BRBS ortamında -0,7 ile +1,3 V aralığında, 50 mV/s tarama hızında, 5 döngülü döngü sayısı ile hazırlanan Poli-Clm/PGE'lerin; 0,1 M KCl içeren pH 9,0 BRBS ortamında a) sülfür yokluğunda ve b) 0,4 mM sülfür varlığında kaydedilen döngüsel voltammogramları



Şekil 4.11. Farklı Clm derişimlerinde (0,002-0,2 mM) hazırlanan Poli-Clm/PGE'lerin, 0,1 M KCl içeren pH 9,0 BRBS ortamında 0,4 mM sülfür varlığında elde edilen pik akımları (Tarama hızı: 20 mV/s)

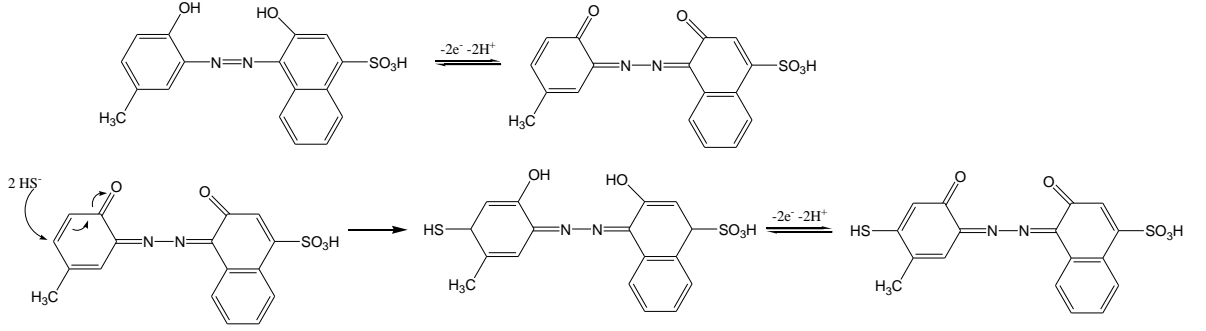
Poli-Clm/PGE'nin hazırlanması esnasında tüm bu optimize edilen koşullarda yani; 0,1 M NaNO₃ içeren pH 2,0 BRBS destek elektrolit ortamında, -0,7 ile +1,5 V potansiyel değerleri aralığında, 5 döngü sayısında, 50 mV/s tarama hızında, 0,1 mM Clm'nin elektropolimerizasyonuna ait döngüsel voltammogramlar Şekil 4.12/A'da verilmiştir. Modifiye edilen elektrodun sülfüre olan yanıtı ise 0,1 M KCl içeren pH 9,0 BRBS destek elektrolit ortamında 20 mV/s tarama hızında kaydedilerek Şekil 4.12/B'de gösterilmiştir. Sonuç olarak, Clm'nin PGE yüzeyine elektropolimerizasyonu ile elde edilen modifiye elektrot, yalnız PGE'de +400 mV civarında gözlenen sülfürün yükseltgenme pikini yaklaşık +180 mV düşürüp aynı zamanda pik akımını artırarak, iyi bir elektrokatalitik etki göstermiştir. Bundan sonra FIA sisteminde yapılacak amperometrik çalışmalar için; yalnız kalem uçlarının 0,1 M NaNO₃ içeren pH 2,0 BRBS ortamında, -0,7 ile +1,5 V potansiyel aralığında, 5 döngülü, 50 mV/s tarama hızında Clm'nin modifiye edilmesiyle hazırlanan elektrotlar olmasına karar verilmiş ve çalışmalar gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.12. A) Optimum koşullarda (0,1 M NaNO₃ içeren pH 2,0 BRBS destek elektrolit ortamı, -0,7 ile +1,5 V potansiyel aralığı ve 5 döngü) elektroplimerizasyon yoluyla elde edilen Poli-Clm/PGE'ye ait döngüsel voltammogram (Tarama hızı: 50 mV/s) B) Yalın PGE'nin sülfür yokluğunda (a) ve 0,4 mM sülfür varlığında (b) Poli-Clm/PGE'nin sülfür yokluğunda (c) ve 0,4 mM sülfür varlığında (d) kaydedilen döngüsel voltammogramları (Tarama hızı: 20 mV/s)

4.1.1.2.1 Poli-Clm/PGE'de Sülfür'ün Elektrokatalitik Yükseltgenme Mekanizması

Poli-Clm/PGE yüzeyinde sülfürün elektrokatalitik yükseltgenme mekanizması daha önceden bahsedilen ECE mekanizmasıyla açıklanabilir. Şekil 4.13'te gösterilen mekanizmaya göre öncelikle elektrot yüzeyinde Poli-Clm'deki hidrokinon grupları $2e^-$ ve $2H^+$ vererek kinon gruplarına yükseltgenir (Elektrot reaksiyonu 1, E). Ortam pH'ı 9,0 olduğundan sülfür daha çok HS⁻ formunda bulunur ve HS⁻ nükleofilik bir reaktif olarak davranır. Böylece Clm'nin yükseltgenmiş formu HS⁻ ile bir kimyasal katılma-indirgenme reaksiyonuna girer ve indirgenmiş katılma ürünü oluşur (Micheal Katılma reaksiyonu, C) (Emir ve Dilgin, 2018). Oluşan indirgenmiş katılma ürününün yapısındaki tiyol kısmı, elektron verici özelliği nedeniyle katılma ürünün yeniden yükseltgenmesini kolaylaştırır (Elektrot reaksiyonu 2, E). Sonuç olarak sülfürün yükseltgenme potansiyeli mediyatörün yükseltgendiği potansiyel değerine yani daha negatif potansiyele kaymaktadır. Benzer mekanizma, katekol türevi bileşikler olan kuersetin (Dilgin ve ark., 2012b) ve hematoksinin (Dilgin ve ark., 2012c) modifiye PGE ile sülfürün amperometrik tayininde hem de alizarin modifiye indirgenmiş grafen oksit nanotabaka-GCE (Cao ve ark., 2016b) sülfürün elektrokatalitik tayininde önerilmiştir.

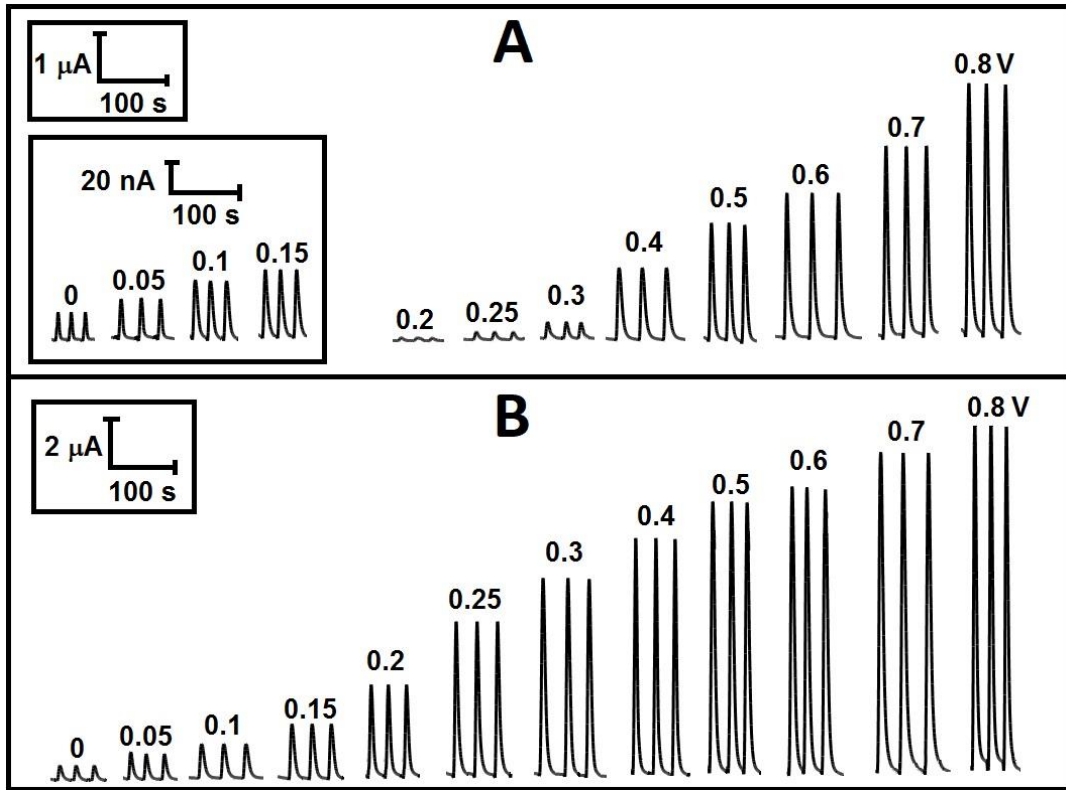


Şekil 4.13. CIm modifiye elektrottaki sülfürün yükseltgenme mekanizmasına ilişkin şematik bir gösterim

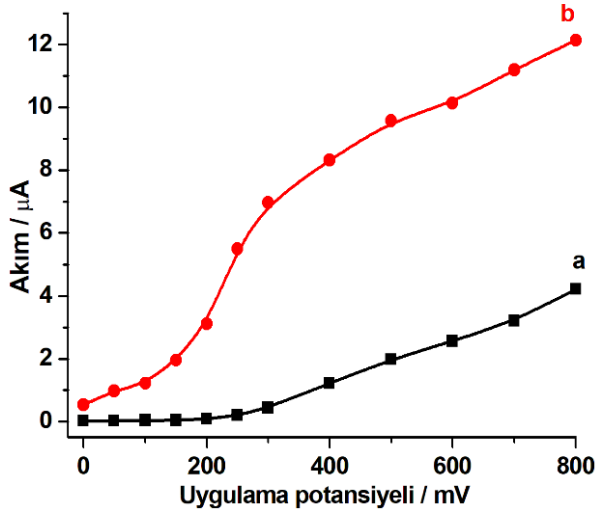
4.1.1.2.2. FIA Sisteminde Poli-CIm/PGE'lerin Sülfür'ün Yükseltgenmesine Elektrokatalitik Yanıtının Amperometrik Olarak İncelenmesi

Optimum parametrelerde hazırlanan Poli-CIm/PGE'lerin sülfürün yükseltgenmesine elektrokatalitik yanıtı, FIA sisteminde amperometrik olarak da incelenmiştir. Bu amaçla; Poli-CIm/PGE'ler için daha önce Şekil 3.2'de verilen fotoelektrokimyasal akış hücresi kullanılarak, FIA sisteminde sırasıyla uygulama potansiyeli ve akış hızı optimizasyonları yapıldı. İlk aşama olan uygulama potansiyelini optimize etmek için 2 ml/dk akış hızında, daha önceden optimize edilen 100 µl örnek yükleme hacmi ve 10 cm kolon uzunluğunda (Ertek, 2016) 1,0 M KCl içeren pH 9,0 BRBS taşıyıcı elektrolitine yatışkın hal akımı elde edildikten sonra 1,0 M KCl içeren 0,1 M pH 9,0 BRBS'de hazırlanmış 1×10^{-4} M sülfür çözeltileri 0 ile +800 mV arasında değişen uygulama potansiyellerinde enjekte edilmiştir. Bu işlem hem yalın PGE hem de Poli-CIm/PGE'ler için tekrarlanarak elde edilen akım-zaman eğrilerinden uygulama potansiyeli belirlenmiştir. Yalın PGE kullanılarak 0 ile +800 mV arasında değişen uygulama potansiyellerinde alınan akım-zaman eğrileri Şekil 4.14/A'da, aynı koşullarda Poli-CIm/PGE için elde edilen akım-zaman eğrileri ise Şekil 4.14/B'de verilmiştir. Elde edilen eğrilerden hem yalın PGE hem de Poli-CIm/PGE için amperometrik akım değerleri hesaplanmıştır. Bu akım değerleri uygulama potansiyeline karşı grafiğe geçirilerek Şekil 4.15'te verilmiştir. Sonuçlardan görüldüğü gibi, yalın elektrot için düşük potansiyelerde pik akımları çok çok az gözlenebilmiş ve akım değerleri potansiyelin artmasıyla doğrusal olarak artış göstermiştir. Poli-CIm/PGE için pik akımı ise 0 mV civarında dahi gözlenebilmiş ve pik akımındaki artışın +250 mV' a kadar doğrusal olarak, sonrasında ise artışın az da olsa artarak devam ettiği Şekil 4.15'ten görülmektedir. Ayrıca elde edilen akım zaman eğrileri yalın ve modifiye elektrotlar için kıyaslandığında aradaki farkın istenilen düzeyde olduğu, elektropolimerizasyon yöntemiyle hazırlanan

Poli-Clm/PGE'nin sülfürün yükseltgenmesine elektrokatalitik etkisinin iyi olduğu amperometrik olarak gözlenmektedir. Sonuç olarak yalnız PGE'de +400 mV civarlarında gözlenen sülfürün yükseltgenmesine ait pik akımındaki artışlar, Poli-Clm/PGE için +250 mV'dan itibaren artmıştır. Bu artış her ne kadar +400-800 mV arası daha fazla görünse de, sülfürün yükseltgenme potansiyelini daha negatif bölgeye çekmek amacıyla +250 mV uygulama potansiyeli olarak optimize edilerek bundan sonraki adımlarda bu değerde çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

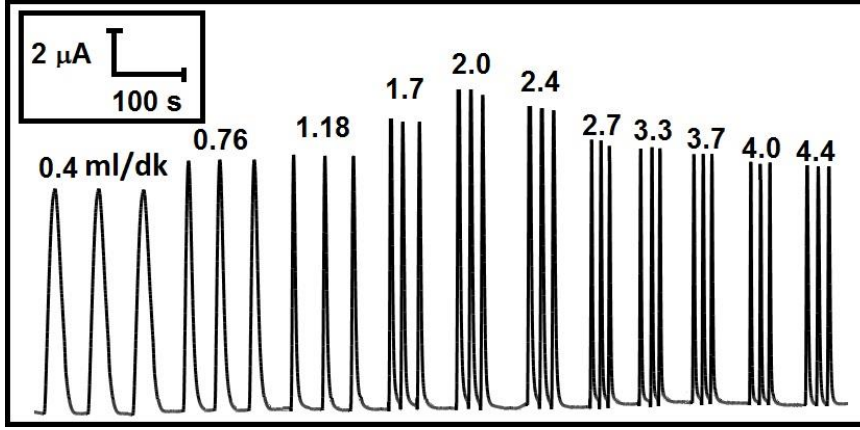


Şekil 4.14. A) Yalnız PGE ve B) Poli-Clm/PGE kullanılarak farklı uygulama potansiyellerinde 1×10^{-4} M sülfür için elde edilen FI amperometrik akım-zaman eğrileri (Akış hızı: 2,0 ml/dk, taşıyıcı çözelti: 1,0 M KCl içeren pH 9,0 BRBS, örnek yükleme hacmi: $100 \mu\text{L}$)

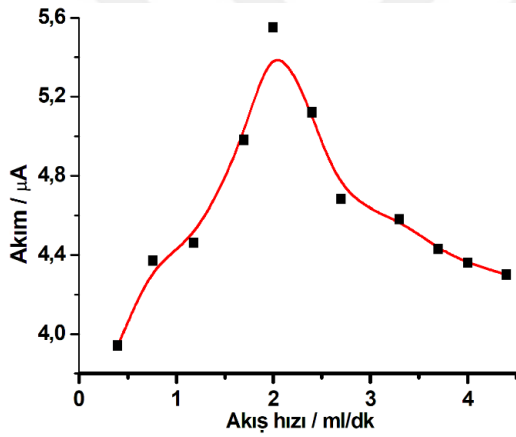


Şekil 4.15. a) Yalın PGE ve b) Poli-Clm/PGE kullanılarak elde edilen FI amperometrik akım-zaman eğrilerinden 1×10^{-4} M sülfür için hesaplanan pik akımlarının uygulama potansiyeli ile değişim grafiği

Uygulama potansiyeli +250 mV olarak optimize edildikten sonra, taşıyıcı elektrolitin akış hızı optimizasyonu aşamasına geçilmiştir. Bu amaçla daha önce optimize edilen 100 µL örnek yükleme hacmi ve 10 cm kolon uzunluğunda, +250 mV uygulama potansiyelinde, 1,0 M KCl içeren 0,1 M pH 9,0 BRBS taşıyıcı elektrolitine 0,4 ile 4,4 ml/dk arasında değişen farklı akış hızlarında 1×10^{-4} M sülfür enjekte edilerek akım-zaman eğrileri elde edilmiş ve Şekil 4.16'da verilmiştir. Elde edilen akım-zaman eğrilerinden pik akımları hesaplanarak akış hızı değerlerine karşı grafiğe geçirilerek, sonuçlar Şekil 4.17'de gösterilmiştir. Bu işlem yalnızca modifiye elektrot için yapılmıştır. Akım değerlerinin 0,4'den 2,0 ml/dk'a gidildiğinde arttığı, ancak 2,0 ml/dk akış hızından sonraki daha büyük akış hızlarında azaldığı gözlenmiştir. Bu azalmanın nedeni ise yüksek akış hızlarında elektrot yüzeyindeki Clm ile sülfürün elektrokatalitik tepkimesine yeterli zamanın olmamasına ve yüksek akış hızlarında elektrot yüzeyindeki polimer filminin deforme olması şeklinde yorumlanmıştır.

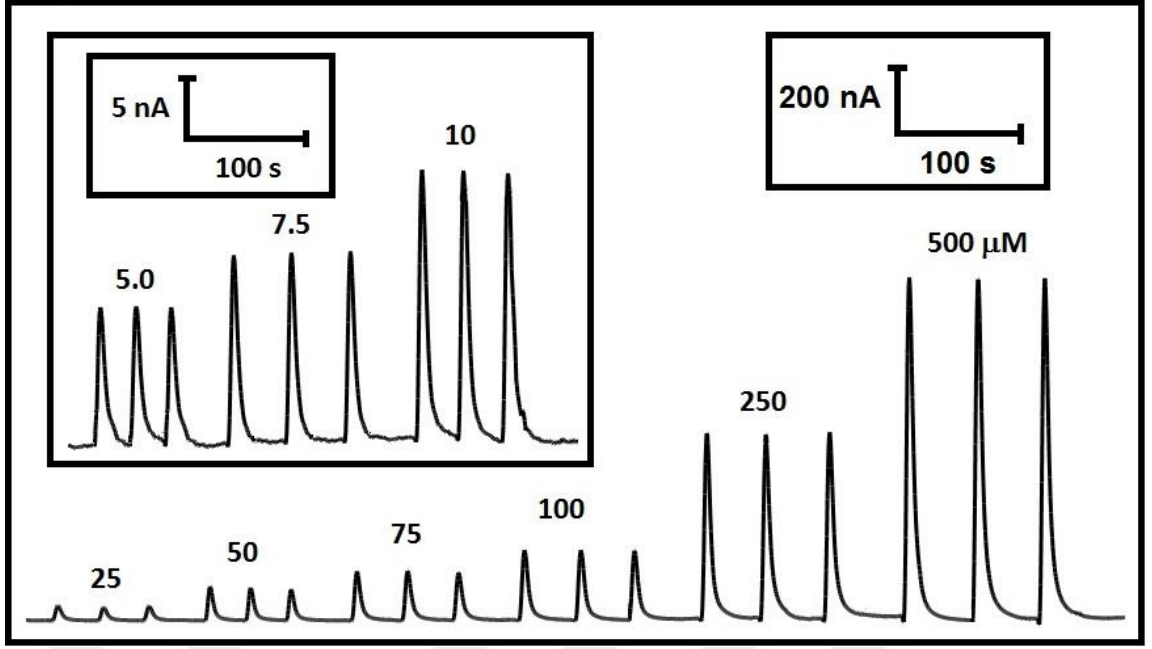


Şekil 4.16. Poli-Clm/PGE kullanılarak farklı akış hızlarında 1×10^{-4} M sülfür için elde edilen FI amperometrik akım-zaman eğrileri (Uygulama potansiyeli: +250 mV, taşıyıcı çözelti: 1,0 M KCl içeren pH 9,0 BRBS, örnek yükleme hacmi: 100 μ L)

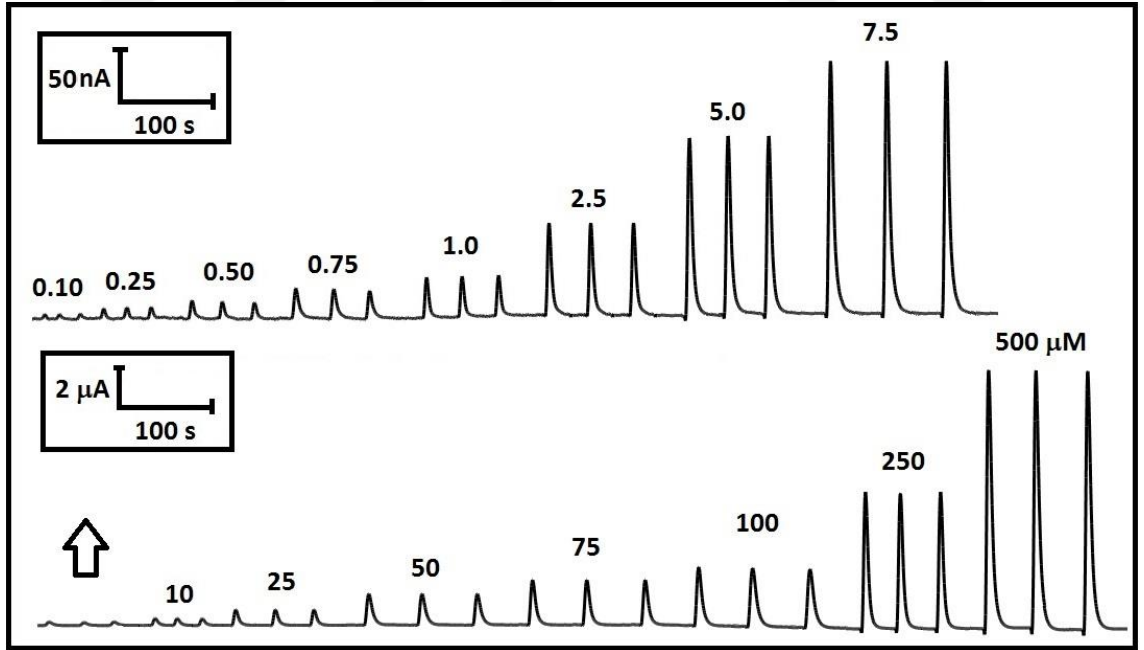


Şekil 4.17. Poli-Clm/PGE kullanılarak 1×10^{-4} M sülfür için elde edilen FI amperometrik akım-zaman eğrilerinden hesaplanan akımların akış hızıyla değişim grafiği

Sonuç olarak yapılan optimizasyon çalışmalarından; en uygun uygulama potansiyeli, +250 mV ve akış hızı 2,0 ml/dk olarak saptanmıştır. Optimize edilen potansiyel ve akış hızında yalnız PGE ve Poli-Clm/PGE için farklı derişimlerde sülfür FIA sistemine enjekte edilerek, derişime karşılık akım-zaman eğrileri elde edilmiştir. Bu eğriler yalnız PGE için Şekil 4.18’de Poli-Clm/PGE için Şekil 4.19’da verilmiştir. Eğrilerden de görüleceği üzere pik akımları derişim ile doğru orantılı olarak artış göstermiştir.

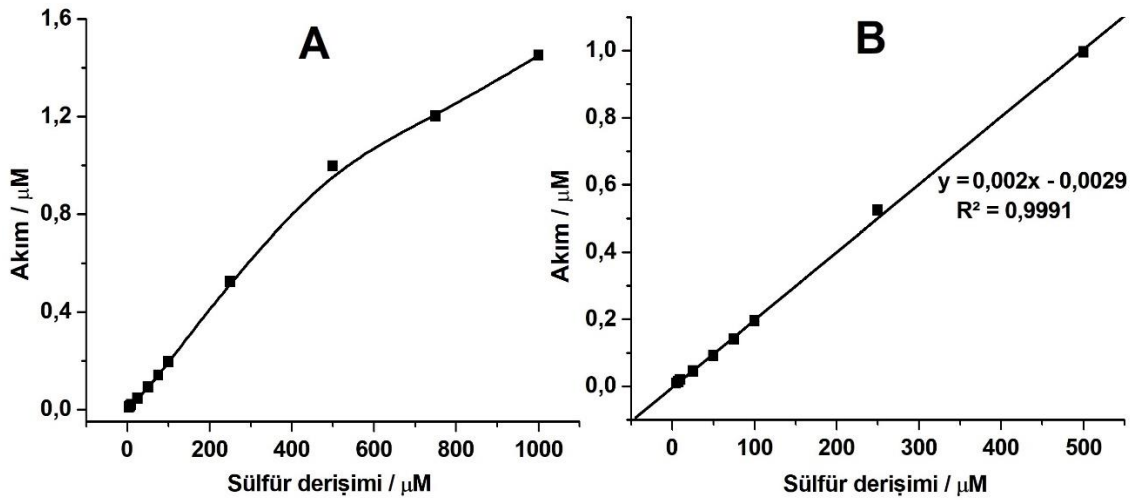


Şekil 4.18. Yalın PGE kullanılarak farklı derişimlerde sülfür için elde edilen FI amperometrik akım-zaman eğrileri (Taşıyıcı elektrolit: 1,0 M KCl içeren 0,1 M pH 9,0 BRBS; uygulama potansiyeli: +250 mV; akış hızı: 2,0 ml/dk, örnek yükleme hacmi: 100 μ L; kolon uzunluğu: 10 cm)

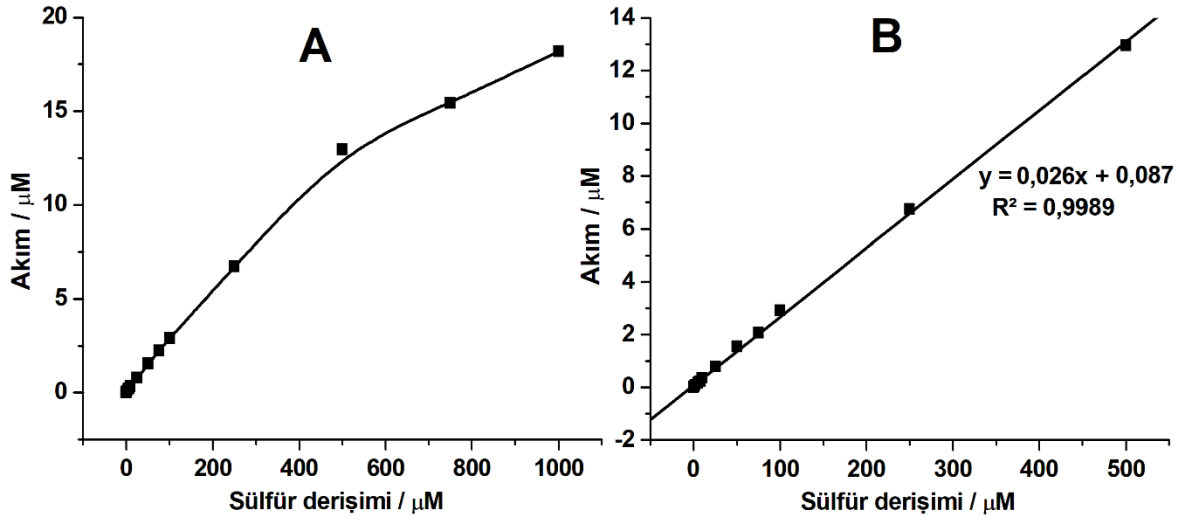


Şekil 4.19. Poli-Clm/PGE kullanılarak farklı derişimlerde sülfür için elde edilen FI amperometrik akım-zaman eğrileri (Şekil 4.18'de belirtilen optimize koşullar altında)

Bu işlem sonrasında elde edilen bu eğrilerden pik akımları hesaplanarak derişime karşı grafiğe geçirilmiş ve elde edilen kalibrasyon grafikleri yalnız PGE için Şekil 4.20’de Poli-Clm/PGE için Şekil 4.21’de verilmiştir. Poli-Clm/PGE için $1,0 \times 10^{-7} - 5 \times 10^{-4}$ M sülfür ve yalnız PGE için $5 \times 10^{-6} - 5 \times 10^{-4}$ M sülfür derişim aralığı doğrusal olarak elde edilmiştir. Bu iki elektrot için kalibrasyon grafiklerinden elde edilen doğrusallıklar sırasıyla yalnız PGE için $I (\mu A) = 0,002 C (\mu M) - 0,0029$, $R^2 = 0,9996$ ve Poli-Clm/PGE için $I (\mu A) = 0,026C (\mu M) + 0,087$, $R^2 = 0,9989$ denklemleriyle ifade edilmiştir. Denklemden verilen I pik akımı, C ise sülfürün derişimini göstermektedir. Bu denklemlerde verilen eğimler karşılaştırıldığında; Poli-Clm/PGE için elde edilen doğrunun eğimi (0,026), yalnız PGE’de elde edilen doğrunun eğiminden (0,002) yaklaşık 13 kat daha büyük olduğu saptanmıştır. Optimum koşullarda taşıyıcı çözeltinin kendisinden sisteme en az 10 kez enjekte edilerek kör sinyalleri elde edilmiş ve kör sinyallerinin standart sapması alınarak $3s_{kör}/m$ ’den gözlenebilirlik sınırı (limit of detection, LOD) ve $10s_{kör}/m$ ’den tayin sınırı (limit of quantification, LOQ) değerleri hesaplanmıştır. Sonuç olarak Poli-Clm/PGE için doğrusal kalibrasyon aralığı 0,1 μM ile 500 μM sülfür, LOD ve LOQ değerleri sırasıyla 0,03 μM ve 0,10 μM bulunmuştur.



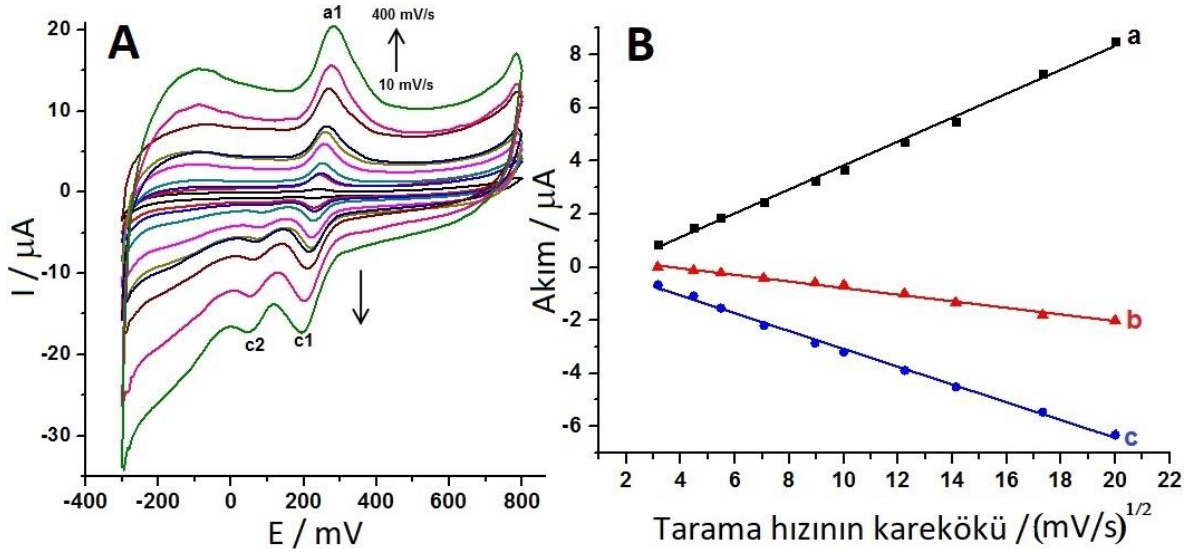
Şekil 4.20. Yalnız PGE kullanılarak optimum koşullarda FI amperometrik yöntemle elde edilen pik akımlarının sülfür derişimine bağlı değişim grafiği (A) ve elde edilen kalibrasyon grafiği (B)



Şekil 4.21. Poli-Clm/PGE kullanılarak optimum koşullarda FI amperometrik yöntemle elde edilen pik akımlarının sülfür derişimine bağılı değişim grafiği (A) ve elde edilen kalibrasyon grafiği (B)

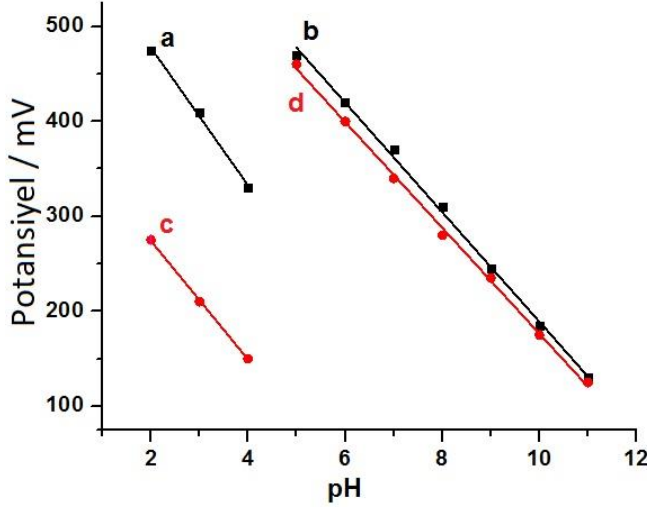
4.1.2 Kalmagit Modifiye Kalem Grafit Elektrotların Elektrokimyasal Karakterizasyon Çalışmaları

Hazırlanan Poli-Clm/PGE'nin 10 ile 400 mV/s arasında değişen tarama hızlarında, 0,1 M KCl içeren pH 9,0 BRBS ortamında karakterizasyonuna ait döngüsel voltammogramları kaydedilmiştir (Şekil 4.22/A). Tersinir redoks çiftine ait a_1/c_1 ve tersinmez c_2 pikleri elde edilerek tarama hızının artmasıyla bu piklerin akımlarında doğrusal olarak artış göstermiştir. Bununla birlikte anodik (I_{pa1}) ve katodik (I_{pc1} ve I_{pc2}) pik akımları tarama hızının kareköküne karşı grafiğe geçirilerek 4.22/B'de verilmiştir. Şekil 4.22/B'de verilen grafikten, tarama hızının kareköküyle anodik ve katodik pik akımlarının doğrusal olarak artış göstermiş olması, Clm'nin elektrokimyasal davranışının difüzyon kontrollü bir proses olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.22. A) Poli-Clm/PGE'nin 0,1 M KCl içeren pH 9,0 BRBS ortamında, 10 ile 400 mV/s arasında değişen tarama hızlarında elde edilen döngüsel voltammogramları B) Bu tarama hızlarında her biri için ayrı ayrı hesaplanan anodik ($I_{p_{a1}}$, (a)) ve katodik ($I_{p_{c1}}$ (b) ve $I_{p_{c2}}$ (c)) pik akımlarının tarama hızının kareköküne karşı elde edilen grafiği

Şekil 4.23'te Poli-Clm/PGE'nin 0,1 M KCl içeren farklı pH'lardaki BRBS ortamlarında, 20 mV/s tarama hızında döngüsel voltammogramlarından hesaplanan tersinir redoks çiftine ait potansiyellerin pH ile değişim grafiği verilmiştir. Poli-Clm/PGE pH 2,0 ile 4,0 arasında farklı davranış göstermiştir. Bu farklılık, Clm'nin polimerik türleri tarafından pH<4'te protonlanmış olan, pH>5'teki protonsız türlerin pik potansiyellerinden farklı olması şeklinde açıklanabilir. Bu grafikten pik potansiyellerinin pH'a bağlı olduğu anlaşılmaktadır. pH'ı 2,0 ile 4,0 arasında olan anodik ve katodik piklerin doğrusal değerleri $E_{p_{a1}} = -72,5 \text{ pH} + 622,5$, $R^2 = 0,9929$, $E_{p_{c1}} = -62,5 \text{ pH} + 399,2$, $R^2 = 0,9989$ olup pH'ı 5,0 ile 11,0 arasında olan piklerin doğrusal değerleri $E_{p_{a1}} = -57,7 \text{ pH} + 765,7$, $R^2 = 0,9978$, $E_{p_{c1}} = -55,7 \text{ pH} + 733,6$, ve $R^2 = 0,9983$ 'dir. Her iki pH aralığı için bu eğrilerden elde edilen tüm eğim değerleri, -59 mV'luk beklenen Nernst değerine çok yakındır ve Clm'nin PGE yüzeyinde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonunda transfer edilen elektron proton sayılarının eşit olduğu söylenebilir. Bu sonuçlar literatürde bildirilen, Clm'nin camı karbon elektrotta (GCE) (Karaman, 2014) ve Poli-Clm/CPE'nin (Chandra ve ark., 2010) sulu çözeltilerinde hesaplanan elektron ve proton sayıları ile uyumludur.

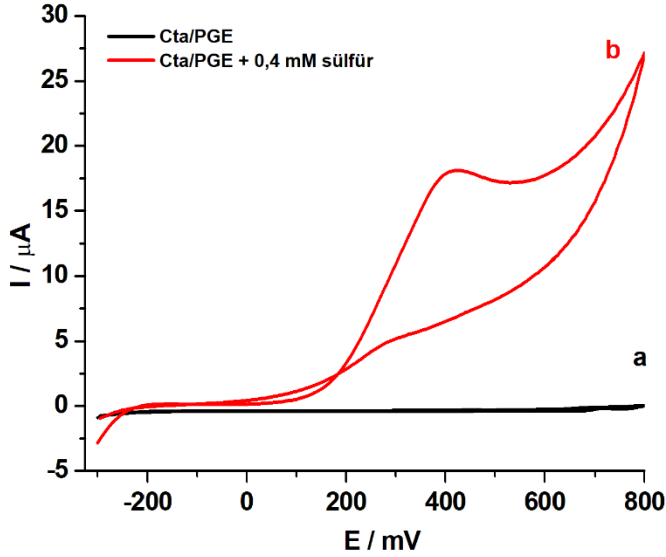


Şekil 4.23. Poli-Clm/PGE'nin 0,1 M KCl içeren pH 2,0 ile 11,0 arasında değişen destek elektrolit ortamlarında alınan döngüsel voltammogramlarından hesaplanan anodik ve katodik pik akımlarının pH ile değişim grafiği

4.1.3. Kromotropik Asit ile Modifiye Edilen Kalem Grafit Elektrotlarla Yapılan Çalışmalar

4.1.3.1 Adsorpsiyon Yoluyla Kromotropik Asit Modifiye PGE Hazırlanması, Optimizasyon Çalışmaları ve Elde Edilen Cta/PGE'lerin Sülfürün Yükseltgenmesine Elektrokatalitik Yanıtının Döngüsel Voltammetri Yöntemiyle İncelenmesi

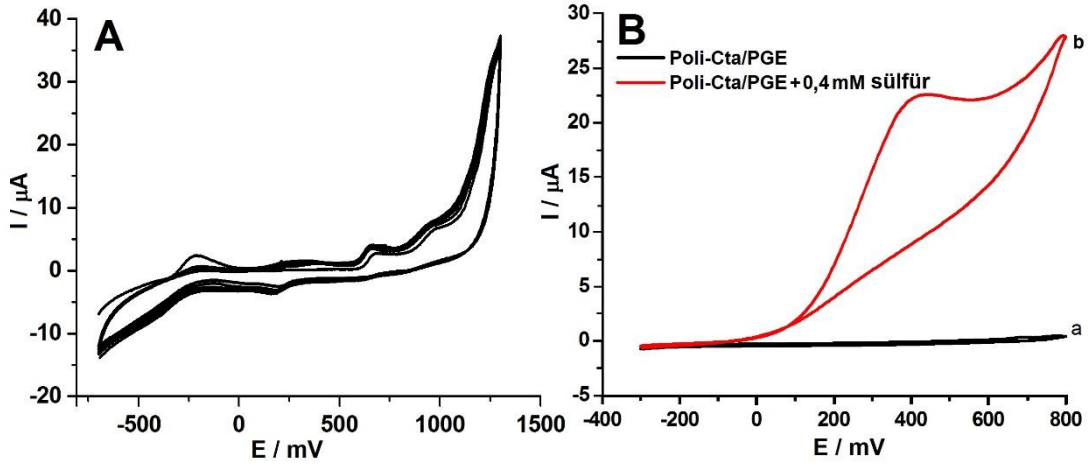
Cta; PGE yüzeyine adsorpsiyon yöntemiyle modifiye işlemleri için, Clm'de uygulanan prosedürün aynısı tekrarlanarak gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla 10^{-2} M Cta çözeltisinde 1 ve 60 dk arasında değişen sürelerde bekletilerek modifiye elektrotlar hazırlanmıştır. 15 dk adsorpsiyon süresiyle hazırlanan Cta/PGE'nin, 0,1 M KCl içeren pH 9,0 BRBS ortamında sülfür yokken ve 0,4 mM sülfür varlığında 20 mV/s tarama hızında döngüsel voltammogramları alınmış ve sonuçlar Şekil 4.24'te verilmiştir. Yalın PGE ve Cta/PGE'ler karşılaştırıldığında, modifiye elektrotta sülfürün yükseltgenmesinin yaklaşık +100 mV'da başladığı ve yine yalın elektrot ile hemen hemen aynı potansiyelde +350-400 mV'da yükseltgendiği ve sülfürün yükseltgenmesine iyi bir elektrokatalitik etkisinin olmadığı gözlenmiştir. Sonuç olarak, yapılan ön çalışmalardan, bu yöntemle hazırlanan modifiye elektrotlar sülfürün yükseltgenmesine ait beklenen düzeyde elektrokatalitik etki göstermediği için optimizasyon çalışmaları yapılmamış ve elektropolimerzasyon yöntemiyle Cta modifiye elektrotların hazırlanmasına karar verilmiştir



Şekil 4.24. Cta/PGE'nin (15 dk adsorpsiyon yoluyla elde edilmiş) a) sülfür yokluğunda ve b) 0,4 mM sülfür varlığında kaydedilen döngüsel voltammogramları (Destek elektrolit: 0,1 M KCl içeren pH 9,0 BRBS; tarama hızı: 20 mV/s)

4.1.3.2 Elektropolimerizasyon Yoluyla Kromotropik Asit Modifiye PGE Hazırlanması, Optimizasyon Çalışmaları ve Elde Edilen Poli-Cta/PGE'lerin Sülfürün Yükseltgenmesine Elektrokatalitik Yanıtının Döngüsel Voltametri Yöntemiyle İncelenmesi

Elektropolimerizasyon yöntemiyle Poli-Cta/PGE'ler hazırlanarak sülfürün yükseltgenmesine elektrokatalitik etkisi incelenmiştir. Bu amaçla farklı pH'larda 0,10 M NaNO_3 içeren BRBS destek elektrolitlerinde 0,1 mM Cta'nın -0,7 ile +1,3 V potansiyel değerleri arasında 50 mV/s tarama hızıyla 5 döngülü döngüsel voltammogramları alınarak PGE yüzeyine modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Modifiye elektrotların 0,1 M KCl içeren pH 9,0 BRBS destek elektrolit ortamında sülfüre olan yanıtları incelenmiştir. Şekil 4.25/A'da 0,1 mM Cta'nın 0,1 M NaNO_3 içeren pH 4,0 BRBS destek elektrolit ortamında -0,7 ile +1,3 V potansiyel aralığında elektropolimerizasyonu verilmiş ayrıca 0,4 mM sülfür varlığında döngüsel voltammogramları kaydedilmiştir (Şekil 4.25/B). Sonuçlardan yalnız PGE ile Poli-Cta/PGE'nin akım ve potansiyelleri değerlendirildiğinde, Poli-Cta/PGE'nin yükseltgenme piki +100 mV civarından başlayarak yaklaşık +400 mV civarında maksimuma ulaşmıştır (Şekil 4.25B). Bu durumda yalnız PGE ile hemen hemen aynı potansiyelde yükseltgenmesi gerçekleştiği sonucundan yola çıkarak Cta'nın sülfürün yükseltgenmesine elektrokatalitik etkinliğinin iyi olmadığına karar verilmiştir.



Şekil 4.25. A) 0,1 M KCl içeren pH 4,0 BRBS destek elektrolitinde 0,1 mM Cta 5 kez ardışık olarak kaydedilen döngüsel voltammogramları (Tarama hızı: 20 mV/s). B) Poli-Cta/PGE'nin sülfür yokluğunda ve b) 0,4 mM sülfür varlığında kaydedilen döngüsel voltammogramları (Destek elektrolit: 0,1 M KCl içeren pH 9,0 BRBS; tarama hızı: 20 mV/s)

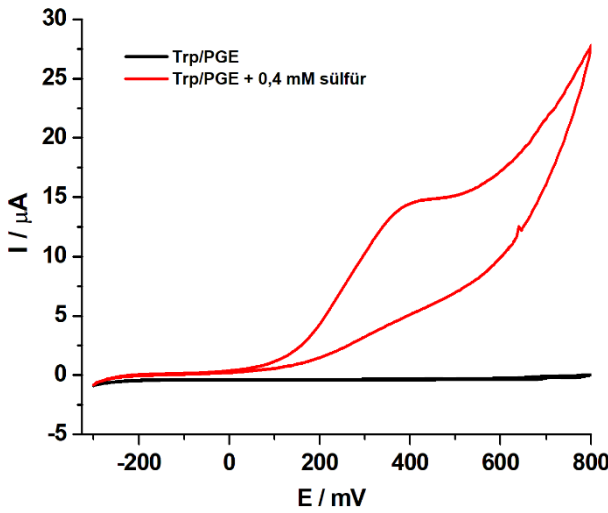
Sonuç olarak; Cta 2 farklı şekilde PGE yüzeyine modifiye edilerek ön çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan Cta modifiye PGE'ler sülfürün yükseltgenmesine beklenen elektrokatalitik etkiyi göstermediği için mediyatörün elektrot yüzeyine modifiye olmadığı sonucuna varılmıştır. Dolayısıyla FIA sisteminde sülfürün yükseltgenmesinin amperometrik olarak incelenmesi çalışmaları gerçekleştirilmemiştir.

4.1.4. Tropeolin ile Modifiye Edilen Kalem Grafit Elektrotlarla Yapılan Çalışmalar

4.1.4.1. Adsorpsiyon Yoluyla Tropeolin Modifiye PGE Hazırlanması, Optimizasyon Çalışmaları ve Elde Edilen Trp/PGE'lerin Sülfürün Yükseltgenmesine Elektrokatalitik Yanıtının Döngüsel Voltammetri Yöntemiyle İncelenmesi

Trp; PGE yüzeyine adsorpsiyon yöntemiyle modifikasyonu, Clm ve Cta için kullanılan metodun aynısı tekrarlanarak yapılmıştır. Bu amaçla 10^{-2} M Trp çözeltisinde 1 ve 60 dk arasında değişen sürelerde bekletilerek modifiye elektrotlar hazırlanmıştır. Örnek olarak 30 dk adsorpsiyon süresiyle hazırlanan Trp/PGE'nin 0,1 M KCl içeren pH 9,0 BRBS ortamında sülfür yokken ve 0,4 mM sülfür varlığında 20 mV/s tarama hızında döngüsel voltammogramları alınmış ve sonuçlar Şekil 4.26'da verilmiştir. Yalın PGE ve Trp/PGE'ler karşılaştırıldığında modifiye elektrotta sülfürün yükseltgenmesinin yaklaşık olarak 100 mV'da başladığı ve yayvan bir pik şeklinde +400 mV civarında yükseltgenmesi

gerçekleşmiştir (Şekil 4.26). Sonuçlara bakıldığında yalın PGE ile hemen hemen aynı potansiyel değerlerinde yükselttiği ve böylece sülfürün yükseltgenmesine iyi bir elektrokatalitik etkisinin olmadığı gözlenmiştir. Sonuç olarak, yapılan ön çalışmalardan, bu yöntemle hazırlanan modifiye elektrotlar sülfürün yükseltgenmesine ait beklenen düzeyde elektrokatalitik etki göstermediği için optimizasyon çalışmaları yapılmamış ve elektropolimerizasyon yöntemiyle Trp modifiye elektrotların hazırlanmasına karar verilmiştir.

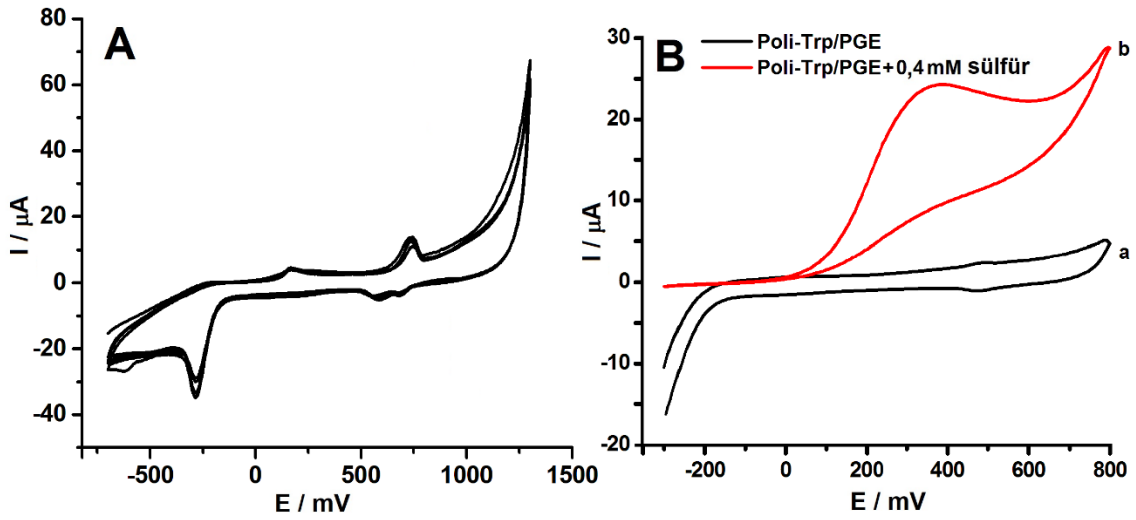


Şekil 4.26. Trp/PGE'nin (30 dk adsorpsiyon yoluyla elde edilmiş) a) sülfür yokluğunda ve b) 0,4 mM sülfür varlığında kaydedilen döngüsel voltammogramları (Destek elektrolit: 0,1 M KCl içeren pH 9,0 BRBS; tarama hızı: 20 mV/s)

4.1.4.2 Elektropolimerizasyon Yoluyla Tropeolin Modifiye PGE Hazırlanması, Optimizasyon Çalışmaları ve Elde Edilen Poli-Trp/PGE'lerin Sülfürün Yükseltgenmesine Elektrokatalitik Yanıtının Döngüsel Voltammetri Yöntemiyle İncelenmesi

Adsorpsiyon ile hazırlanan modifiye PGE'lerin alternatifi olarak elektropolimerizasyon yöntemiyle de Poli-Trp/PGE'ler hazırlanarak sülfürün yükseltgenmesine elektrokatalitik etkisi incelenmiştir. Bu amaçla farklı pH'larda 0,1 M NaNO₃ içeren BRBS destek elektrolitlerinde 0,1 mM Trp'nin -0,7 ile +1,3 V potansiyel değerleri arasında 50 mV/s tarama hızıyla 5 döngülü döngüsel voltammogramları alınarak PGE yüzeyine modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Modifiye elektrotların 0,1 M KCl içeren pH 9,0 BRBS destek elektrolit ortamında sülfüre olan yanıtları incelenmiştir. Örnek olarak

elektropolimerizasyon yoluyla pH 5,0 destek elektrolitinde -0,7 ile +1,3 V potansiyel değerleri arasında 5 döngüyle elde edilen modifiye elektrodun, 0,1 M KCl içeren pH 9,0 BRBS destek elektrolitinde sülfür yokluğunda ve 0,4 mM sülfür varlığında kaydedilen döngüsel voltammogramları gösterilmiştir (Şekil 4.27.) Voltammogramdan Trp'ye ait tersinir redoks çiftinin +520 mV'da anodik pik ve +460 mV'da katodik pikleri gözlenmiştir. Bu pikler yüzeye Trp'nin modifiye olduğunu kanıtlamaktadır. Ortama sülfür ilave edildiğinde ise yalın PGE'de +400 mV'da yayvan bir şekilde gözlenen sülfürün yükseltgenme piki, bu yöntemle modifiye edilen elektrotta yaklaşık 100 mV'da başlamış ve 360 mV'da maksimuma ulaştığı gözlenmiştir (Şekil 4.27/B). Bu durumda Poli-Trp/PGE'nin adsorpsiyon yoluyla elde edilen Trp/PGE'ye göre sülfürün yükseltgenmesine göre elektrokatalitik etki gösterse de, sonuçlar modifiye elektrodun istenilen düzeyde elektrokatalitik etkinlik sağlamadığını göstermektedir.



Şekil 4.27. A) 0,1 M KCl içeren pH 5,0 BRBS destek elektrolitinde 0,1 mM Trp'nin 5 kez ardışık olarak kaydedilen döngüsel voltammogramları (Tarama hızı: 50 mV/s). B) Poli-Trp/PGE'nin a) sülfür yokluğunda ve b) 0,4 mM sülfür varlığında kaydedilen döngüsel voltammogramları (Destek elektrolit: 0,1 M KCl içeren pH 9,0 BRBS; tarama hızı: 20 mV/s)

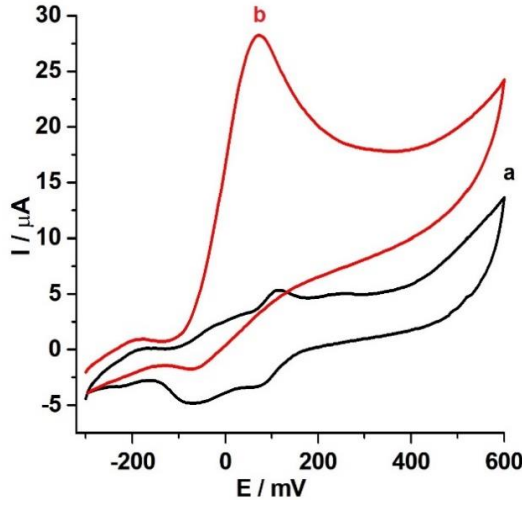
Sonuç olarak; Trp 2 farklı şekilde PGE yüzeyine modifiye edilerek ön çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan Trp modifiye PGE'ler sülfürün yükseltgenmesine beklenen elektrokatalitik etkiyi göstermediği için mediyatörün başarılı bir şekilde elektrot yüzeyine modifiye olmadığı sonucuna varılmıştır. Dolayısıyla FIA sisteminde sülfürün

yükseltgenmesinin amperometrik olarak incelenmesi çalışmaları gerçekleştirilmemiştir. Cta ve Trp'nin, adsorpsiyon ve elektropolimerzasyon yöntemleri kullanılarak PGE yüzeyine modifikasyonları gerçekleştirilerek ön çalışmaları yapılmıştır. Fakat sonuçlardan da görüleceği gibi Cta ve Trp'nin sülfürün yükseltgenmesine beklenen düzeyde elektrokatalitik etkiyi göstermediğinden bu iki boyar madde için olumlu sonuçlar elde edilememiştir. Bu doğrultuda bir diğer seçenek olan aromatik sülfonik asit grubu boyar madde olan Pcv mediyatörüyle modifiye PGE'ler hazırlanarak çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

4.1.5 Pirokatekol Viyole ile Modifiye Edilen Kalem Grafit Elektrotlarla Yapılan Çalışmalar

4.1.5.1 Adsorpsiyon Yoluyla Pirokatekol Viyole Modifiye PGE Hazırlanması, Optimizasyon Çalışmaları ve Elde Edilen Pcv/PGE'lerin Sülfürün Yükseltgenmesine Elektrokatalitik Yanıtının Döngüsel Voltammetri Yöntemiyle İncelenmesi

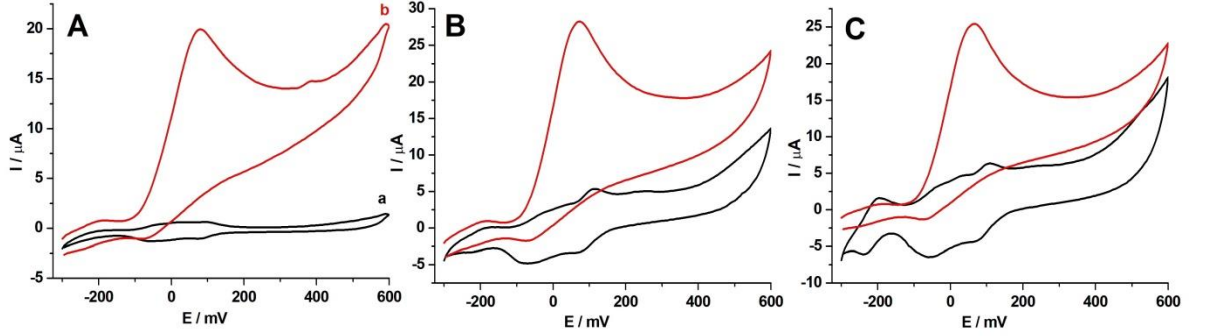
Adsorpsiyon yoluyla Pcv modifiye elektrotlar hazırlamak için öncelikle kalem uçları 10^{-2} M Pcv çözeltisine daldırılarak 15 dk bekletilmiştir. Hazırlanan Pcv/PGE'lerin, 0,1 M KCl içeren pH 9,0 BRBS ortamında sülfür yokken ve 0,2 mM sülfür varlığında 50 mV/s tarama hızında döngüsel voltammogramları alınmıştır. Kaydedilen voltammogramlar Şekil 4.28'de verilmiştir. Şekil 4.28'de görüldüğü üzere Pcv/PGE'ye ait karakterizasyon döngüsünde, iki redoks çiftine ait piklerden ilki: -20 mV anodik ve +75 mV katodik; ikincisi: +100 mV anodik ve -60 mV katodik pik gözlenmiştir. Daha önceki verilerde belirtildiği gibi yalnız PGE'de 390-400 mV civarında yayvan bir pik şeklinde gözlenen sülfürün yükseltgenme piki, ortama sülfür ilave edildiğinde Pcv/PGE'de yaklaşık olarak 70 mV'a düşmüştür. Bu voltammogramlar Pcv mediyatörünün PGE yüzeyine başarılı bir şekilde modifiye edildiğini ve sülfürün yükseltgenmesine iyi bir elektrokatalitik etki gösterdiğini vermektedir. Ön çalışmalardan beklenen yanıt alındığı için bundan sonraki adımlarda monomer derişimi, ve adsorpsiyon süresi gibi parametreler optimize edilmiştir.



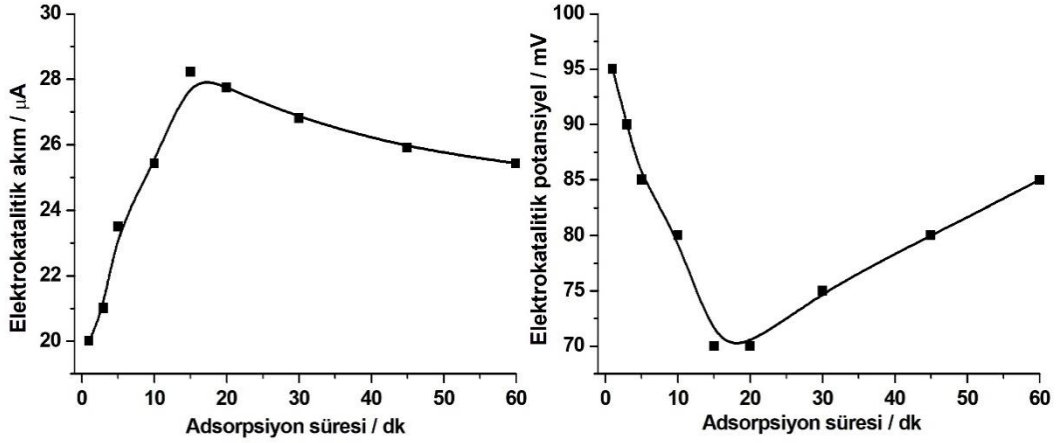
Şekil 4.28. PGE'nin 10^{-2} M Pcv çözeltisi içerisinde 15 dk daldırılmasıyla hazırlanmış Pcv/PGE'nin a) sülfür yokluğunda ve b) 0,2 mM sülfür varlığında kaydedilen döngüsel voltammogramları (Destek elektrolit: 0,1 M KCl içeren pH 9,0 BRBS; tarama hızı:50 mV/s)

Öncelikle Pcv'nin PGE yüzeyine modifikasyonu esnasında uygun adsorpsiyon süresinin optimize edilmesi için 10^{-2} M olan sabit derişimde çalışmalar yapıldı. Kalem uçları 1 ile 60 dk arasında değişen farklı sürelerde 10^{-2} M Pcv çözeltisinde bekletilerek modifiye PGE'ler hazırlandı. Elde edilen Pcv/PGE'lerin -0,2 ile +0,6 V potansiyel aralığında 50 mV/s tarama hızında 0,1 M KCl içeren pH 9,0 BRBS çözelti ortamında sülfür yokken ve 0,2 M Na_2S döngüsel voltammogramları kaydedilmiştir. Bu kısımda her bir süre için elde edilen voltammogramlar verilmemiş sadece PGE'nin 10^{-2} M Pcv çözeltisinde sırasıyla 1, 15 ve 60 dk gibi 3 farklı adsorpsiyon süresinde bekletilmesiyle hazırlanan modifiye Pcv/PGE'lerin sülfür için kaydedilen döngüsel voltammogramları Şekil 4.29'da verilmiştir. Bu voltammogramlardan sülfürün elektrokatalitik akım ve potansiyel değerleri hesaplanmış, adsorpsiyon süresine karşılık grafiği çizilmiştir (Şekil 4.30). Şekilden görüldüğü gibi adsorpsiyon süresinin arttıkça sülfürün yükseltgenmesine olan pik akımının 15 dk'ya kadar düzenli olarak arttığı ve 15 dk adsorpsiyon süresinden sonra bir miktar azaldığı tespit edilmiştir. Ayrıca elektrokatalitik potansiyel ve adsorpsiyon süresi için verilen grafiğe bakıldığında ise, 15 dk süreyle hazırlanan modifiye elektrodun katodik potansiyel değerinin daha negatifte olduğu görülmektedir. Bu nedenle hem akım hem de potansiyel değerleri ile adsorpsiyon süresi karşılaştırıldığında en uygun adsorpsiyon süresinin 15 dk olduğu görülmektedir. Bundan sonraki yapılacak olan

optimizasyon çalışmalarında, Pcv modifiye PGE hazırlamada 10^{-2} M Pcv için en uygun adsorpsiyon süresi 15 dk olarak optimize edilmiştir.



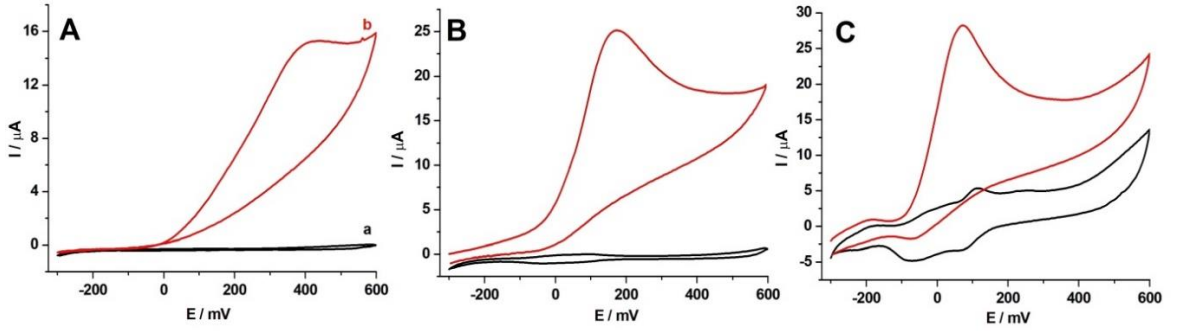
Şekil 4.29. PGE'nin 10^{-2} M Pcv derişiminde A) 1, B) 15 ve C) 60 dk gibi farklı sürelerde bekletilmesiyle hazırlanan Pcv/PGE'nin 0,1 M KCl içeren pH 9,0 BRBS ortamında a) sülfür yokken ve b) 0,2 mM sülfür varlığında kaydedilen döngüsel voltammogramları (Tarama hızı: 50 mV/s)



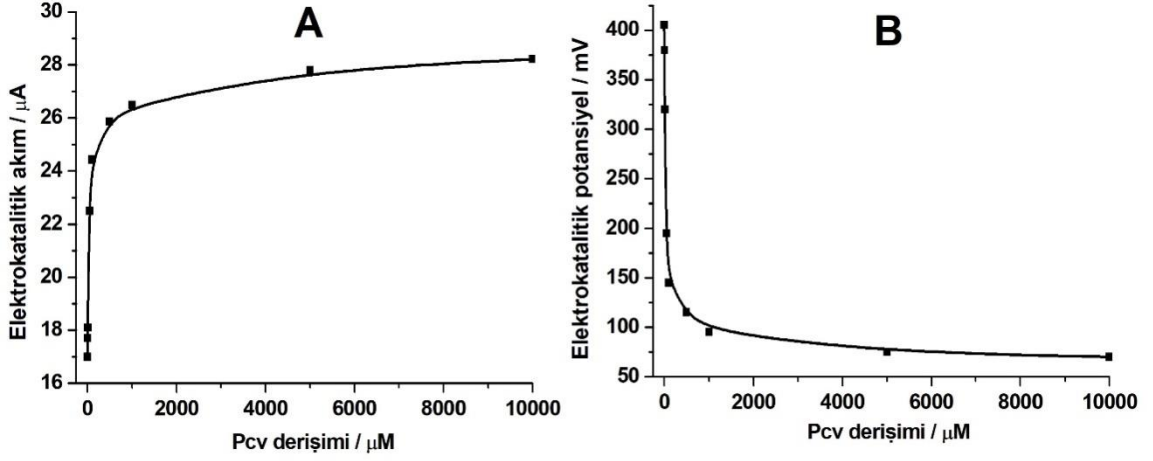
Şekil 4.30. PGE'nin 10^{-2} M Pcv'de farklı sürelerde bekletilmesiyle hazırlanan Pcv/PGE'lerin sülfür ortamında kaydedilen döngüsel voltammogramlardan elde edilen sülfürün elektrokatalitik yükseltgenmesine ait pik akımı (A) ve potansiyel (B) değerlerinin adsorpsiyon süresi ile değişim grafiği

Adsorpsiyon süresinin optimize edilmesinden sonra Pcv'nin bu sabit sürede (15 dk) derişiminin belirlenmesi için çalışmalar gerçekleştirildi. 10^{-6} M ile 10^{-2} M arasında değişen farklı derişimlerde Pcv çözeltileri hazırlanarak kalem uçları bu çözeltilerde 15'er dk bekletilerek modifikasyonu gerçekleştirildi. Bazı derişimlerde modifiye edilen

Pcv/PGE'lerin yine 0,1 M KCl içeren pH 9,0 BRBS çözelti ortamında sülfür yokluğunda ve 0,2 mM sülfür varlığında döngüsel voltammogramları kaydedildi (Şekil 4.31). Pcv derişimine bağı olarak hem sülfürün elektrokatalitik yükseltgenme potansiyeli hem de pik akımı grafiğe geçirilmiş ve Şekil 4.32'de verilmiştir. Şekil 4.32'de görüldüğü gibi çok seyreltik çözeltilerde 15 dk bekletilerek hazırlanan modifiye elektrotta sülfürün +400 ve +200 mV arasında değışen potansiyelerde yükseltgendiğı ancak 10^{-3} M'dan sonra +100 mV civarlarına kaydığı görülmektedir. Şekil 4.32'den görüldüğü gibi elektrokatalitik pik akımı çok seyreltik Pcv çözeltilerinde bekletilerek hazırlanmış modifiye elektrotlarda düşük bulunmuş, Pcv derişimin artmasıyla da pik akımı artmış ve 10^{-3} M dan sonra sabit kalmıştır. Bu sonuçlara göre PGE'nin 15 dk boyunca 10^{-2} M Pcv'de bekletilmesiyle hazırlanan modifiye elektrot sülfürün yükseltgenmesine en iyi elektrokatalitik aktivite göstermiştir. Sonuç olarak; seyreltik Pcv çözeltilerinde hazırlanan modifiye elektrotların sülfürün elektrokatalitik yükseltgenmesine yanıtının istenen düzeyde olmadığı karakterizasyon piklerinin belirgin bir şekilde gözlenmediğı ve en iyi yanıtın 10^{-2} M Pcv derişimi kullanıldığında elde edildiğı tespit edilmiştir.

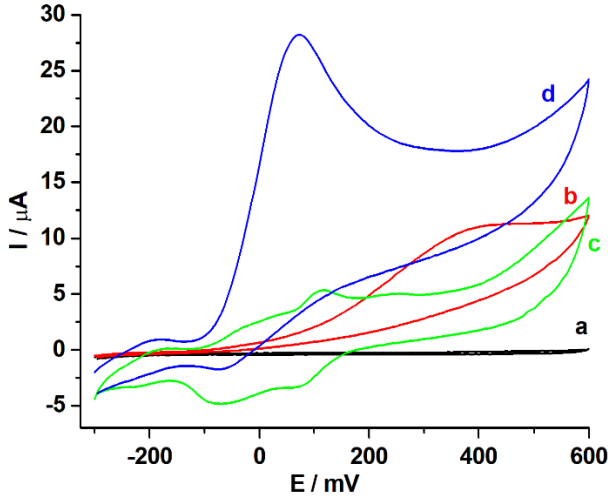


Şekil 4.31. PGE'nin A) 10^{-6} B) 10^{-4} ve C) 10^{-2} M Pcv derişiminde 15 dk bekletilmesiyle hazırlanan Pcv/PGE'nin 0,1 M KCl içeren pH 9,0 BRBS ortamında a) sülfür yokken ve b) 0,2 mM sülfür varlığında kaydedilen döngüsel voltammogramları (Tarama hızı: 50 mV/s)



Şekil 4.32. PGE'lerin farklı Pcv derişimlerinde (μM) 15 dk bekletilmesiyle hazırlanan Pcv/PGE'lerin, sülfür ortamında kaydedilen döngüsel voltammogramlarından elde edilen sülfürün elektrokatalitik yükseltgenmesine ait pik akımı (A) ve potansiyel (B) değerlerinin Pcv derişimi ile değişim grafiği

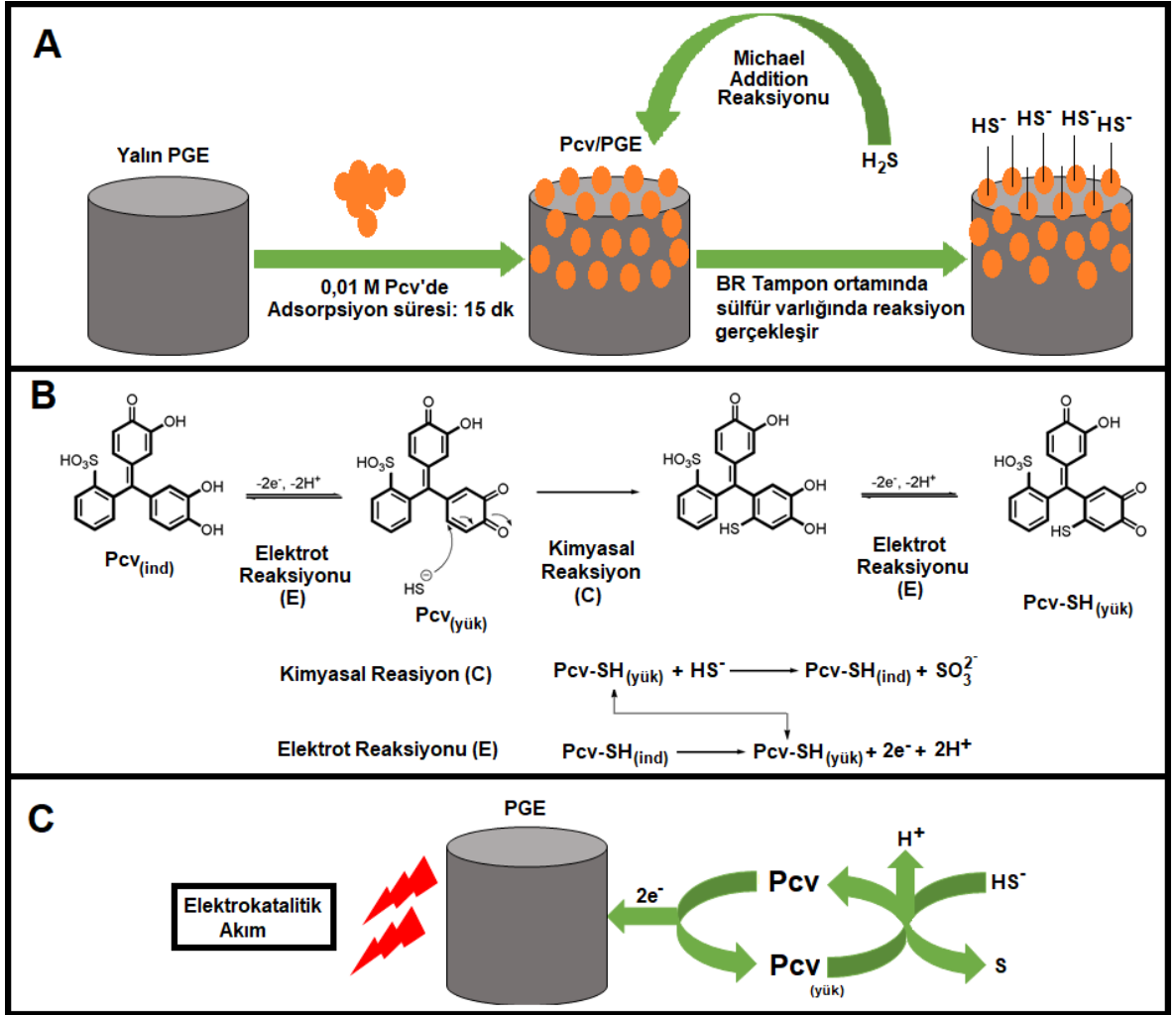
Pcv/PGE'nin hazırlanması esnasında tüm bu optimize edilen koşullarda elde edilen 10^{-2} M Pcv derişiminde hazırlanan, modifiye Pcv/PGE'nin 0,1 M KCl içeren pH 9,0 BRBS ortamında -0,2 ile +0,6 V potansiyel aralığında, 50 mV/s tarama hızında sülfür yokluğunda ve 0,2 mM sülfür varlığında alınan döngüsel voltammogramları Şekil 4.33'te verilmiştir. Sonuç olarak Pcv/PGE için adsorpsiyon süresi, monomer derişimi gibi parametreler optimize edilmiş ve adsorpsiyon yöntemiyle hazırlanan modifiye elektrotlar, sülfürün yalın elektrotta daha pozitif potansiyelde gözlenen yükseltgenmesini, yaklaşık +330 mV düşürerek, iyi bir elektrokatalitik etki göstermiştir. Bundan sonra FIA sisteminde yapılacak amperometrik çalışmalar için yalın kalem uçlarının 10^{-2} M Pcv ortamında 15 dk süreyle bekletilerek hazırlanan modifiye elektrotlar olmasına karar verilmiş ve çalışmalar gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.33. Yalın PGE'nin (a ve b) ve Pcv/PGE'nin (c ve d) sülfür yokluğunda (a ve c) ve 0,2 mM sülfür varlığında (b ve d) kaydedilen döngüsel voltammogramları (Destek elektrolit: 0,1 M KCl içeren pH 9,0 BRBS ve tarama hızı: 50 mV/s)

4.1.5.1.1 Pcv/PGE'de Sülfür'ün Elektrokatalitik Yükseltgenme Mekanizması

Daha önce yayınlanmış olan bazı organik redoks mediyatörler ile modifiye edilmiş elektrotlarda sülfürün elektrokatalitik yükseltgenmesi için önerilen bir elektrokimyasal-kimyasal-elektrokimyasal (ECE) mekanizması (Dilgin ve ark., 2012a; Dilgin ve ark., 2012b; Cao ve ark., 2016b) Pcv/PGE için de önerilebilir. Şekil 4.34 Pcv/PGE'de sülfürün elektrokatalitik yükseltgenmesine ait mekanizmayı göstermektedir. Mekanizmanın ilk basamağında Pcv'nin PGE yüzeyine yükseltgenmesi katekol gruplarının kinon grubuna dönüşmesi tersinir redoks reaksiyonu ile gerçekleşmektedir (Elektrot reaksiyonu 1, E). Sülfürün büyük bir kısmı pH 9,0 BRBS'de HS^- formunda bulunur ve HS^- Michael katılma reaksiyonu için nükleofilik ajan olarak görev yapar. Dolayısıyla daha önce Clm modifiye PGE'de bahsedilen mekanizmaya benzer şekilde HS^- ile yükseltgenmiş Pcv, katılma reaksiyonuna (Michael Katılma reaksiyonu, C) girer ve kinon grupları tekrar indirgenir. Son aşamada, tiyol grubu bağlanarak indirgenmiş Pcv molekülü elektroda elektronlarını aktararak tekrar yükseltgenmiş formuna dönüşür (Elektrot reaksiyonu 2, E) ve böylece katalitik olay devam eder.

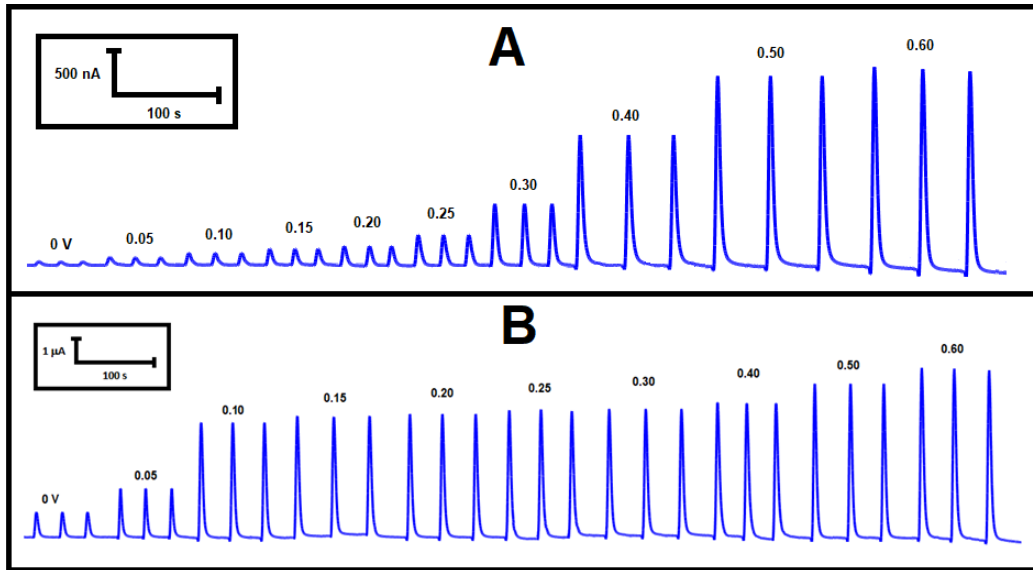


Şekil 4.34. Pcv/PGE’de sülfürün yükseltgenme mekanizmasına ilişkin şematik bir gösterim

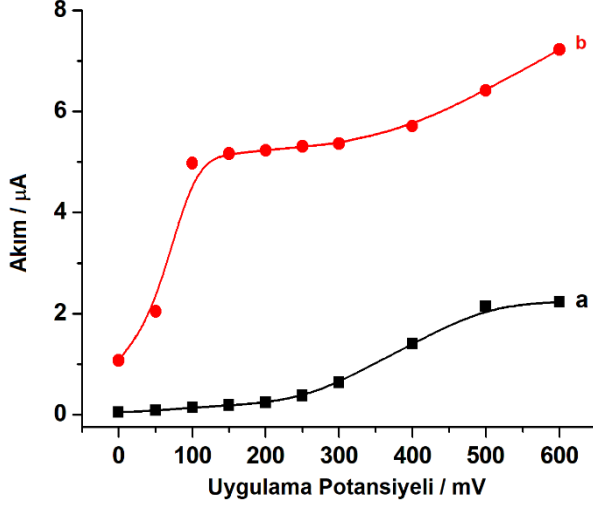
4.1.5.1.2. FIA Sisteminde Pcv/PGE’lerin Sülfür’ün Yükseltgenmesine Elektrokatalitik Yanıtının Amperometrik Olarak İncelenmesi

Hazırlanan Pcv/PGE’lerin sülfürün yükseltgenmesine elektrokatalitik yanıtı, FIA sisteminde amperometrik olarak incelenmiştir. Pcv/PGE’ler ile sülfürün yükseltgenmesine en iyi amperometrik yanıtı elde etmek için sırasıyla uygulama potansiyeli, akış hızı, optimizasyonları yapılmıştır. Öncelikle uygulama potansiyelini optimize etmek için 2,0 ml/dk akış hızında, 100 µl örnek yükleme hacmi ve 10 cm kolon uzunluğunda, 1,0 M KCl içeren 0,10 M pH 9,0 BRBS taşıyıcı elektrolitine yatışkın hal akımı elde edildikten sonra 1,0 M KCl içeren 0,1 M pH 9,0 BRBS’de hazırlanmış 1×10^{-4} M sülfür çözeltileri 0 ile +600 mV arasında değişen uygulama potansiyellerinde enjekte edilmiştir. Bu işlem hem yalın PGE hem de hazırlanan Pcv/PGE’ler için tekrarlanarak elde edilen akım-zaman eğrilerinden uygulama potansiyeli optimize edilmiştir. Yalın PGE kullanarak 0 ile +600

mV arasında değişen uygulama potansiyellerinde alınan akım-zaman eğrileri Şekil 4.35/A'da, aynı koşullarda Pcv/PGE için elde edilen akım-zaman eğrileri ise Şekil 4.35/B'de gösterilmektedir. Elde edilen akım-zaman eğrilerinde hem yalın PGE hem de Pcv/PGE için amperometrik akım değerleri hesaplanarak uygulama potansiyeline karşı grafiğe geçirilmiş ve Şekil 4.36'da verilmiştir. Elde edilen sonuçlardan görüldüğü gibi, yalın PGE için düşük potansiyelerde pik akımları nanoamper seviyelerde gözlenmiş ve uygulama potansiyelinin artmasıyla doğrusal olarak artış göstermiştir. Fakat en yüksek akım +500 mV civarında elde edilmiştir. Pcv/PGE'nin kullanıldığı çalışmalarda ise sülfürün yükseltgenmesi için pik akımı 0 mV gibi oldukça düşük potansiyelerde dahi mikroamper seviyelerde gözlenmiş, +100 mV'da piklerin keskin olarak arttığı ve bu potansiyelde sonra artışın devam ettiği Şekil 4.36'dan görülmektedir. Ayrıca yalın ve modifiye elektrotların akım-zaman eğrileri kıyaslandığında aradaki farkın istenilen düzeyde olduğu, adsorpsiyon yöntemiyle hazırlanan Pcv/PGE'nin sülfürün yükseltgenmesine elektrokatalitik etkisinin iyi olduğu amperometrik olarakta görülmektedir. Pcv/PGE için sülfürün yükseltgenmesine ait pik akımları her ne kadar +400/600 mV civarlarında maksimuma ulaşmış olsa da, daha negatif potansiyelerde çalışma açısından +100 mV optimum potansiyel olarak seçilmiştir. Bundan sonraki çalışmalar +100 mV potansiyelde gerçekleştirilmiştir.

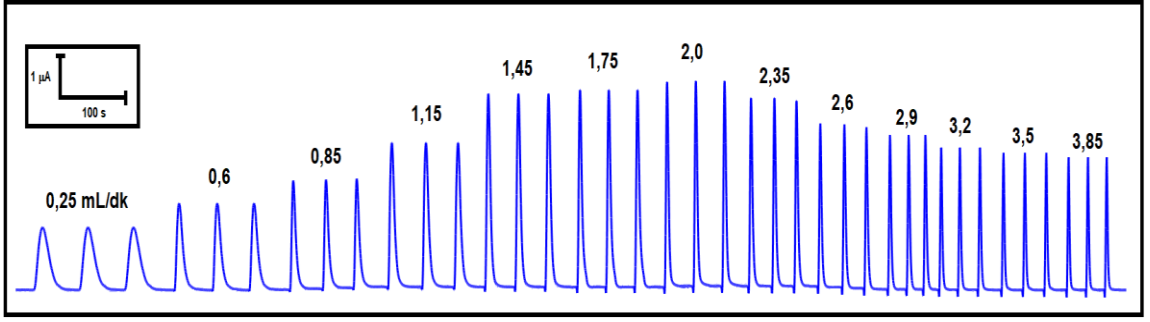


Şekil 4.35. A) Yalın PGE ve B) Pcv/PGE kullanılarak farklı uygulama potansiyellerinde 1×10^{-4} M sülfür için elde edilen FI amperometrik akım-zaman eğrileri (Akış hızı:2,0 ml/dk, taşıyıcı çözelti: 1,0 M KCl içeren pH 9,0 BRBS, örnek yükleme hacmi:100 µL)

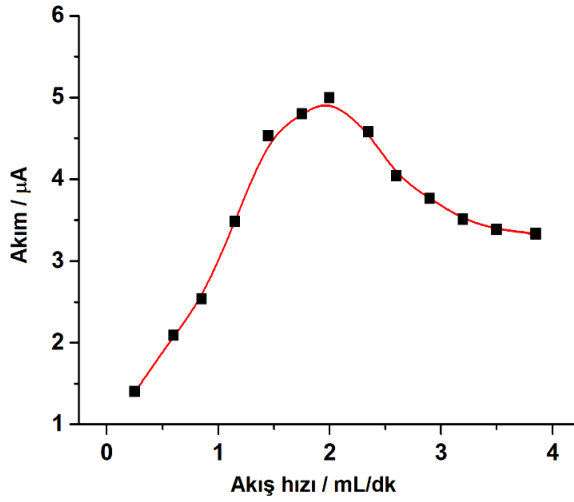


Şekil 4.36. a) Yalın PGE ve b) Pcv/PGE kullanılarak elde edilen FI amperometrik akım-zaman eğrilerinden, 1×10^{-4} M sülfür için hesaplanan pik akımlarının uygulama potansiyeli ile değişim grafiği

Uygulama potansiyeli +100 mV olarak optimize edildikten sonra ikinci adım olarak, taşıyıcı elektrolitin akış hızı optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Bu amaçla +100 mV uygulama potansiyelinde, 100 µL örnek yükleme hacmi ve 10 cm kolon uzunluğunda, 1,0 M KCl içeren 0,1 M pH 9,0 BRBS taşıyıcı elektrolitine 0,25 ile 3,85 ml/dk arasında değişen farklı akış hızlarında 1×10^{-4} M sülfür enjekte edilerek akım-zaman eğrileri elde edilmiş ve sonuçlar Şekil 4.37’de verilmiştir. Elde edilen akım-zaman eğrilerinden her akış hızı için pik akımları hesaplanarak grafiğe geçirilmiş ve sonuçlar Şekil 4.38’de gösterilmiştir. Bu işlem yalnızca Pcv/PGE için yapılmıştır. Akım değerlerinin 0,25’den 2,0 ml/dk’ya gidildiğinde doğrusal olarak arttığı, ancak 2,0 ml/dk akış hızından sonraki daha büyük akış hızlarında azaldığı gözlenmiştir. Bu azalmanın nedeni ise yüksek akış hızlarında elektrot yüzeyindeki mediyatörle sülfürün elektrokatalitik tepkimesine yeterli zaman olmaması ve yüksek akış hızlarında elektrot yüzeyindeki Pcv’nin desorbe olması şeklinde yorumlanabilir.

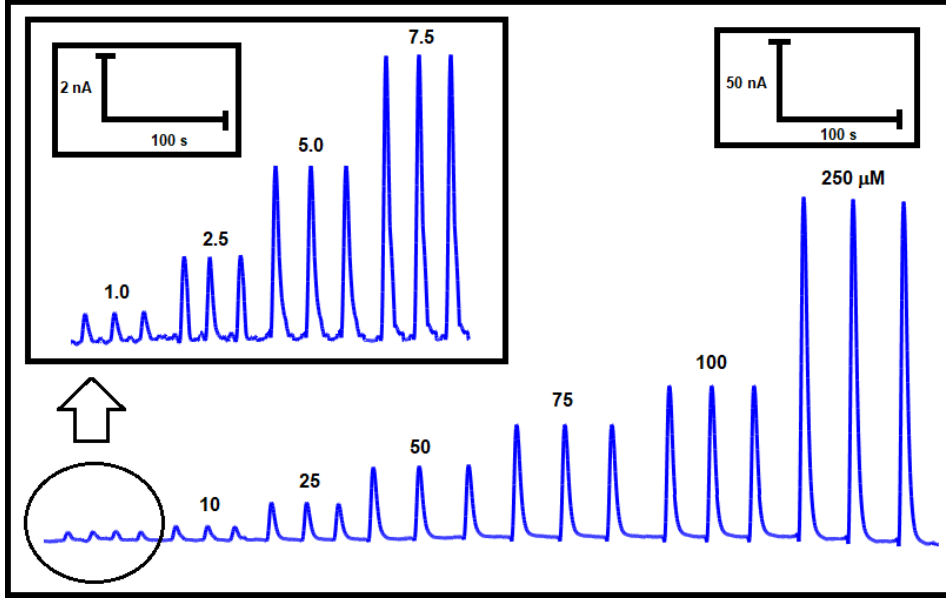


Şekil 4.37. Pcv/PGE kullanılarak farklı akış hızlarında 1×10^{-4} M sülfür için elde edilen akım-zaman eğrileri (Uygulama potansiyeli: +100 mV, taşıyıcı çözelti: 1,0 M KCl içeren pH 9,0 BRBS çözeltisi, örnek yükleme hacmi: 100 μ L)

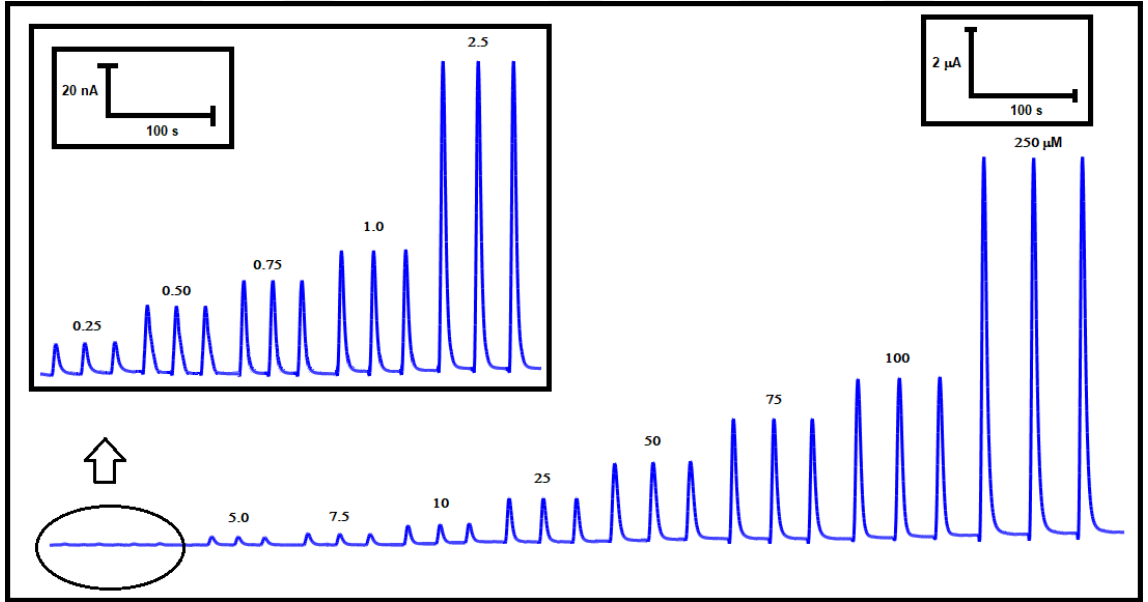


Şekil 4.38. Pcv/PGE kullanılarak 1×10^{-4} M sülfür için elde edilen FI amperometrik akım-zaman eğrilerinden hesaplanan akımların akış hızıyla değişim grafiği

Sonuç olarak yapılan optimizasyon çalışmalarından; en uygun uygulama potansiyeli, +100 mV ve akış hızı 2,0 ml/dk olarak saptanmıştır. Optimize edilen bu koşullarda yalnız PGE ve Pcv/PGE için farklı derişimlerde sülfür FIA sistemine enjekte edilerek, derişime karşılık akım-zaman eğrilerine ilişkin pikler kaydedilmiştir. Elde edilen bu akım-zaman eğrileri yalnız PGE için Şekil 4.39’da Pcv/PGE içinse Şekil 4.40’ta verilmiştir. Şekillerden de görüleceği gibi pik akımları derişimin artmasıyla doğrusal bir artış göstermiştir.



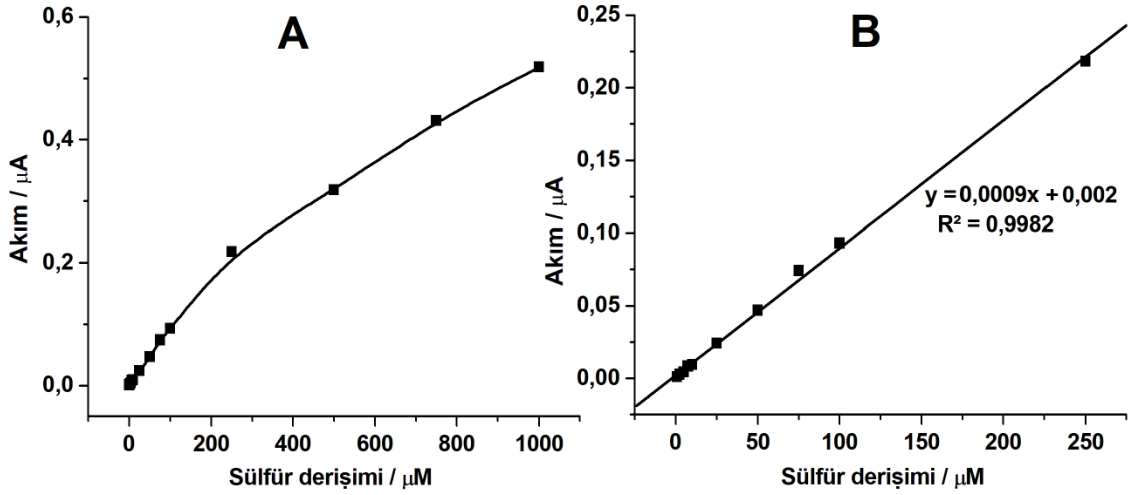
Şekil 4.39. Yalın PGE kullanılarak farklı derişimlerde sülfür için elde edilen FI amperometrik akım-zaman eğrileri (Taşıyıcı elektrolit: 1,0 M KCl içeren 0,1 M pH 9,0 BRBS; uygulama potansiyeli: +100 mV; akış hızı: 2,0 ml/dk, örnek yükleme hacmi: 100 μ L; kolon uzunluğu: 10 cm)



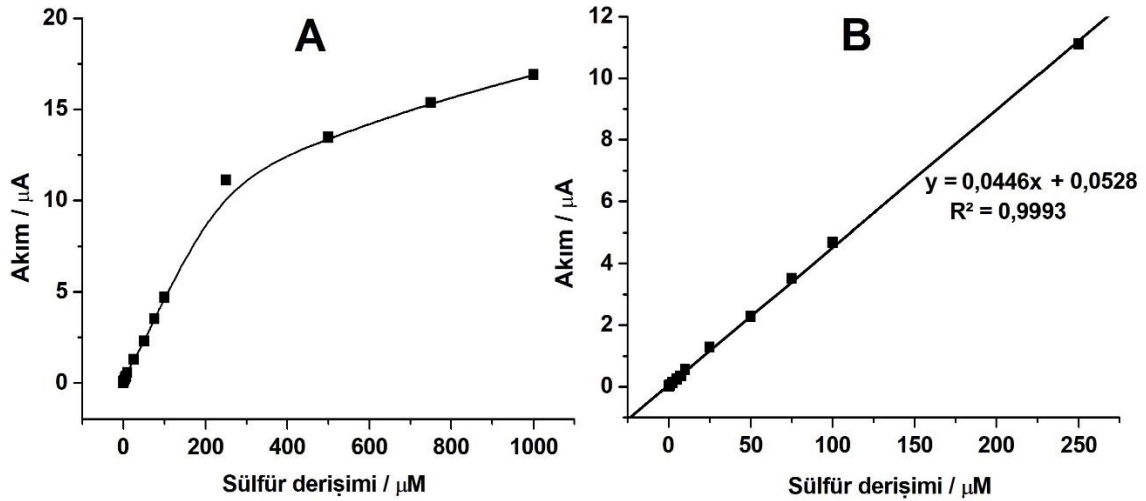
Şekil 4.40. Pcv/PGE kullanılarak farklı derişimlerde sülfür için elde edilen FI amperometrik akım-zaman eğrileri (Şekil 4.39’da belirtilen optimize koşullar altında)

Daha sonra elde edilen bu eğrilerden pik akımları hesaplanarak derişime karşı grafiğe geçirilmiş ve elde edilen kalibrasyon grafikleri yalın PGE için Şekil 4.41’de

Pcv/PGE için Şekil 4.42’de verilmiştir. Doğrusal kalibrasyon aralıkları Pcv/PGE için $2,5 \times 10^{-7}$ – $2,5 \times 10^{-4}$ M yalın PGE için 1×10^{-6} – $2,5 \times 10^{-4}$ olarak elde edilmiştir. Bu iki elektrot için kalibrasyon grafiklerinden elde edilen doğrusallıkları sırasıyla yalın PGE için $I (\mu A) = 0,0009 C (\mu M) + 0,002$, $R^2 = 0,9982$ ve Pcv/PGE için $I (\mu A) = 0,045 C (\mu M) + 0,053$, $R^2 = 0,9993$ denklemleriyle ifade edilmiştir. Denklemden I pik akımı, C ise sülfürün derişimidir. Bu denklemlerdeki eğimler karşılaştırıldığında Pcv/PGE için elde edilen doğrunun eğimi (0,0446) yalın PGE’de elde edilen doğrunun eğiminden (0,0009) yaklaşık 50 kat daha büyük olduğu saptanmış ve dolayısıyla duyarlılığın Pcv’nin elektrot yüzeyine modifikasyonu ile artırılması, başarıyla gerçekleştirilmiştir. Optimum koşullarda taşıyıcı çözeltinin kendisinden sisteme en az 10 kez enjekte edilerek kör sinyalleri elde edilmiş ve kör sinyallerinin standart sapması alınarak $3s_{k\ddot{o}r}/m$ ’den gözlenebilme sınırı (limit of detection, LOD) ve $10s_{k\ddot{o}r}/m$ ’den tayin sınırı (limit of quantification, LOQ) değerleri hesaplanmıştır. Sonuç olarak Pcv/PGE için doğrusal kalibrasyon aralığı 0,1 μM ile 500 μM sülfür, LOD ve LOQ değerleri sırasıyla 0,03 μM ve 0,10 μM bulunmuştur.



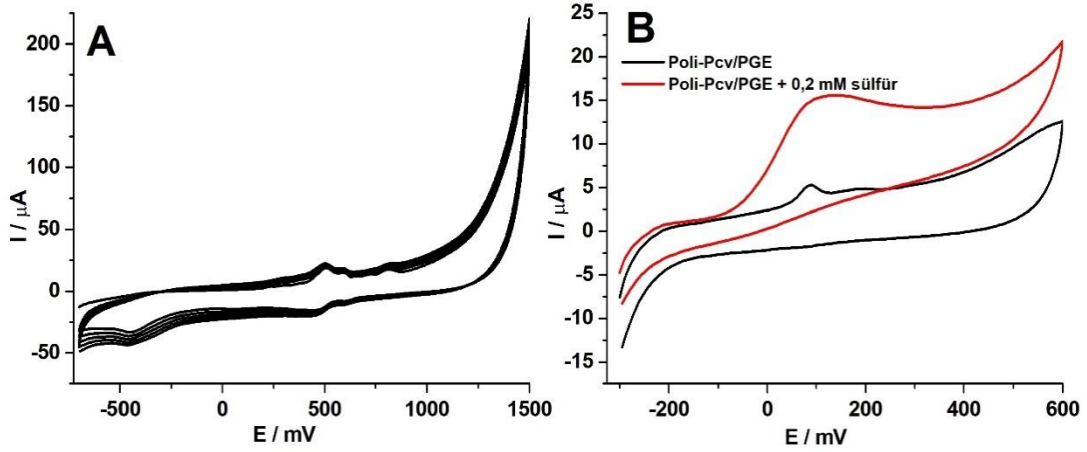
Şekil 4.41. Yalın PGE ile modifiye elektrot için kullanılan optimum koşullarda FI amperometrik yöntemle elde edilen pik akımlarının sülfür derişimine bağlı değişim grafiği (A) ve elde edilen kalibrasyon grafiği (B)



Şekil 4.42. Pcv/PGE kullanılarak optimum koşullarda FI amperometrik yöntemle elde edilen pik akımlarının sülfür derişimine bağlı değişim grafiği (A) ve elde edilen kalibrasyon grafiği (B)

4.1.5.2 Elektropolimerizasyon Yoluyla Pirokatekol Viyole Modifiye PGE Hazırlanması, Optimizasyon Çalışmaları ve Elde Edilen Pcv/PGE'lerin Sülfürün Yükseltgenmesine Elektrokatalitik Yanıtının Döngüsel Voltammetri Yöntemiyle İncelenmesi

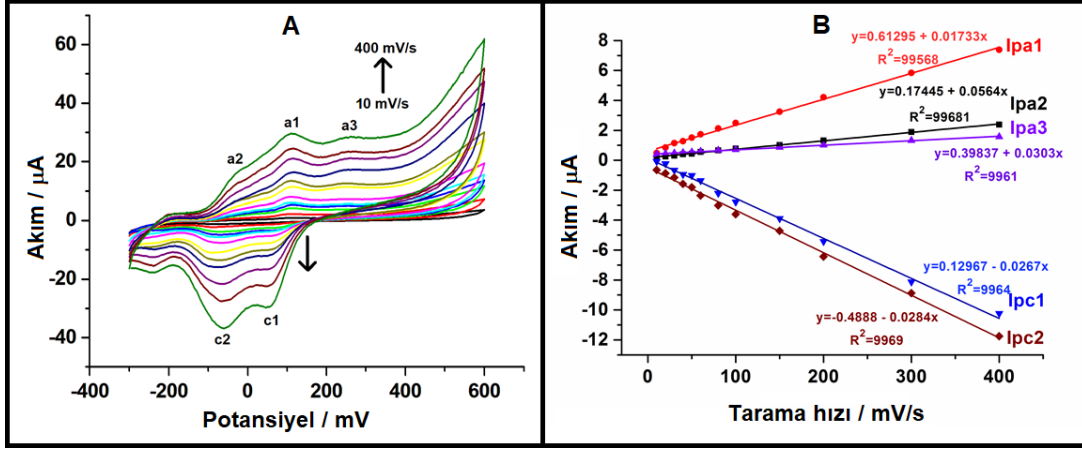
Pcv modifiye PGE'leri elektropolimerizasyon yöntemiyle hazırlamak için Pcv'nin derişimi 0,1 mM olacak şekilde 0,1 M NaNO_3 içeren ve pH 2,0 ile 12,0 arasında değişen, BRBS destek elektrolitlerinde, 50 mV/s tarama hızında, 5 döngü sayısında, -0,7 ile +1,5 V potansiyel aralığında döngüsel voltammogramları alındı. Örnek olarak sadece pH 3'de kaydedilen döngüsel voltammogram Şekil 4.43/A'da verilmiştir. Bu ortamda elde edilen Poli-Pcv/PGE'nin 0,1 M KCl içeren pH 9,0 BRBS ortamında sülfür yokken ve 0,2 mM sülfür varlığında 50 mV/s tarama hızında alınan döngüsel voltammogramları ise Şekil 4.43/B'de verilmiştir. Pcv'nin elektropolimerizasyonu ile elde edilen Poli-Pcv/PGE'nin sülfürün yükseltgenmesine olan yanıtı, yalnız PGE ile kıyaslandığında daha negatif potansiyele düştüğü ve pik akımının bir miktar arttığı gözlenmiştir. Bu yöntemle alınan yanıt iyi olsa da adsorpsiyon yöntemiyle hazırlanan modifiye elektrodun sülfürün yükseltgenmesine olan elektrokatalitik cevabı hem potansiyel hem de akım olarak daha iyi olduğundan, ayrıca bu yöntem daha az çözelti sarfiyatı, kolay ve kısa süren modifikasyon gibi avantajları sağladığı için, FIA sisteminde amperometrik çalışmaları gerçekleştirilmemiştir.



Şekil 4.43. A) 0,1 M NaNO₃ içeren pH 3,0 BRBS destek elektrolitinde 0,1 mM Pcv'nin 5 kez ardışık olarak kaydedilen döngüsel voltammogramları (Tarama hızı: 50 mV/s). B) Poli-Pcv/PGE'nin sülfür yokluğunda ve 0,2 mM sülfür varlığında kaydedilen döngüsel voltammogramları (Destek elektrolit: 0,1 M KCl içeren pH 9,0 BRBS; tarama hızı:50 mV/s)

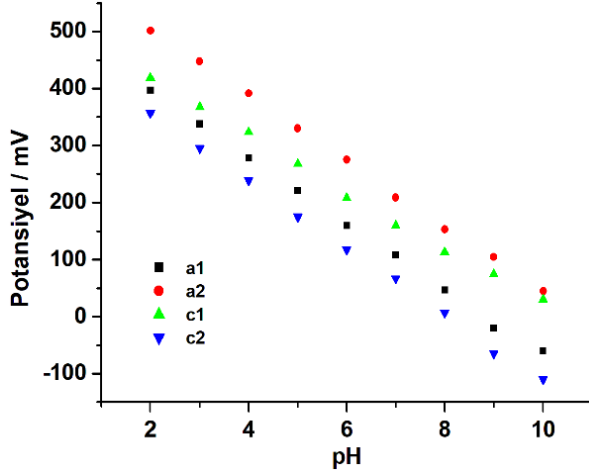
4.1.6. Pirokatekol Viyole Modifiye Kalem Grafit Elektrotların Karakterizasyon Çalışmaları

Pcv/PGE'nin (adsorpsiyon ile hazırlanmış) 0,1 M KCl içeren pH 9,0 BRBS ortamında 10 ile 400 mV/s arasında değişen tarama hızlarında, pik akımı-tarama hızı ilişkisini incelemek için döngüsel voltammogramları kaydedilmiştir (Şekil 4.44/A). Kaydedilen voltammogramlarda Pcv'nin iki adet tersinir redoks piki (a_1/c_1 ve a_2/c_2) ve bir adet tersinmez piki (a_3) gözlenmiştir. Tarama hızının artmasıyla gözlenen bu piklerin akımları da daha pozitif (anodik) yönde ve daha negatif (katodik) yönde değişmiştir. Pcv'nin pik akımlarına karşı tarama hızı grafiğe geçirilmiş ve Şekil 4.44/B'de verilen eğriler elde edilmiştir. Elde edilen eğrilerden akımların tarama hızı ile doğrusal olarak değiştiği ve buna bağlı olarak Pcv'nin PGE yüzeyine elektrokimyasal davranışının adsorpsiyon kontrollü bir proses ile gerçekleştiği sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.44. A) Pcv/PGE'nin 10-400 mV/s arasında artan tarama hızlarında 0,1 M KCl içeren pH 9,0 BRBS ortamında elde edilen döngüsel voltammogramları ve B) Bu voltammogramlardan elde edilen anodik ve katodik pik potansiyellerinin tarama hızlarına karşı grafiği

Pcv/PGE'nin anodik ve katodik pik potansiyellerinin pH üzerindeki etkisini incelemek için pH'ı 2,0 ile 10,0 arasında değişen ve 0,1 M KCl içeren ortamlarda 50 mV/s tarama hızında Pcv/PGE'nin döngüsel voltammogramları kaydedilmiştir (Şekil 4.45). Pcv'nin 2 adet tersinir redoks çiftine ait anodik ve katodik pik potansiyelleri pH'a bağlı olarak değişim göstermiştir. Doğrusal denklemleri $E_{a1}(mV) = -57,9x + 619$ ($R^2=0,9996$), $E_{c1}(mV) = -52,2x + 527$ ($R^2=09985$), $E_{a2}(mV) = -57,8x + 513$ ($R^2=0,9990$), ve $E_{c2}(mV) = -58,0x + 469$ ($R^2=0,9993$) olarak bulunmuştur. Bu denklemlerin her birinde verilen eğrinin eğimleri beklenen düzeyde olup, -59,16 mV olan Nernst değerine yakın olduğu görülmektedir. Litaratürde verilen Pcv-modifiye GCE (Golabi ve ark., 2002) ve MWCNT/Poli-Pcv/GCE (Fang ve ark., 2009) ile tutarlı olduğu belirlenmiştir.

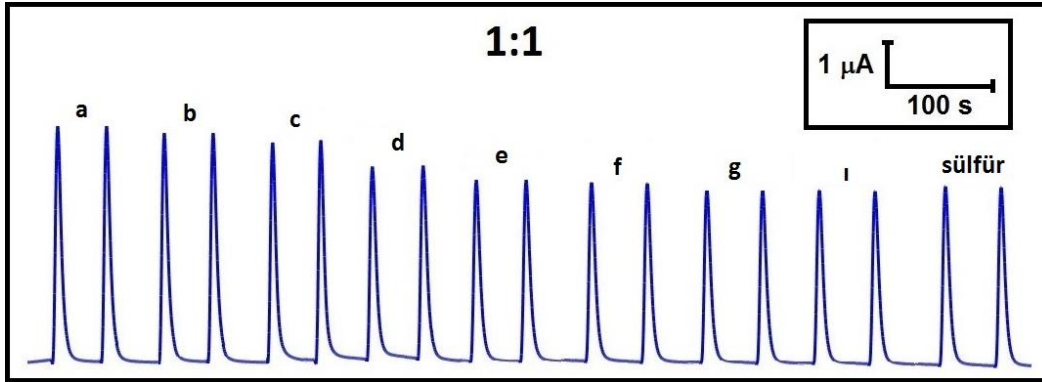


Şekil 4.45. Pcv/PGE'nin 0,1 M KCl içeren pH 2,0 ile 10,0 arasında değişen BRBS'de kaydedilen döngüsel voltammogramlarından hesaplanan anodik ve katodik pik akımlarının pH ile değişim grafiği

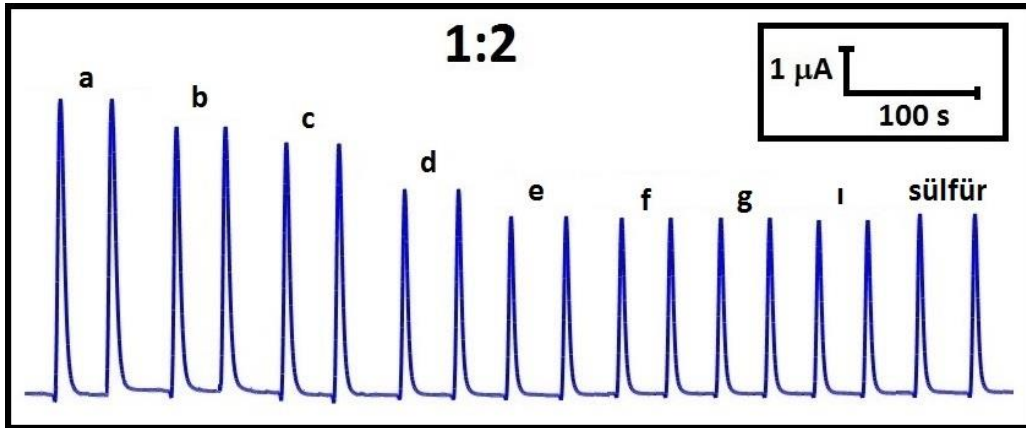
4.2. Optimum Koşullarda Modifiye Elektrotlar ile Tasarlanan Sülfür Sensörlerine Olası Girişimci Maddelerin Etkilerinin FIA Sisteminde Amperometrik Olarak İncelenmesi

Sülfürün yükseltgenmesine en iyi elektrokatalitik yanıtın alındığı elektrotlar (Poli-Clm/PGE ve Pcv/PGE) kullanılarak geri kazanım yöntemiyle su örneklerinde gerçek örnek uygulamalarına geçmeden önce, olası girişim yapabilecek biyolojik açıdan öneme sahip bazı moleküllerin, bazı anyonik ve katyonik türlerin FIA sisteminde 1,0 M KCl içeren pH 9,0 BRBS ortamında, sülfür varlığında amperometrik yanıtları incelenmiştir. İlk olarak biyolojik açıdan önemli ve olası girişimci olarak; L-askorbik asit, dopamin, ürik asit, sisteamin, sitrik asit, salisilik asit, L-glutamik asit, D-glukoz gibi maddelerin, 1×10^{-4} M standart sülfür çözeltisine karşı 1:1, 1:2, 1:5 ve 1:10 oranlarında artan derişimlerde çözeltileri hazırlanmıştır. Hem Poli-Clm/PGE hem de Pcv/PGE kullanılarak, hazırlanan girişim çözeltilerinin sülfür varlığında amperometrik akım-zaman eğrileri, bu elektrotlar için optimize edilen koşullarda kaydedilmiştir. Şekil 4.46 ile 4.49 arasında Poli-Clm/PGE ve Şekil 4.50 ile 4.53 arasında ise Pcv/PGE ile elde edilen sırasıyla 1:1, 1:2, 1:5 ve 1:10 oranında hazırlanmış sülfür:girişimci moleküle ait FI amperometrik akım-zaman eğrileri verilmiştir. Elde edilen verilerden hesaplanan % girişim oranları Poli-Clm/PGE ve Pcv/PGE için sırasıyla Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2'de verilmiştir. Poli-Clm/PGE ile Pcv/PGE için elde edilen akım-zaman eğrileri ve tablolardan görüldüğü gibi askorbik asit, ürik asit ve dopaminin eş derişiminde ve artan derişimlerde önemli oranda pozitif girişim

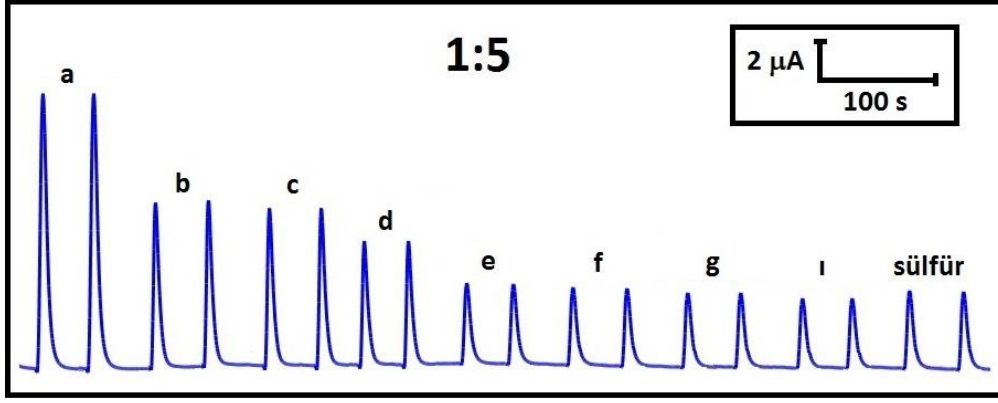
yaptığı tespit edilmiştir. Bunun nedeni bu tür bileşiklerin de her iki elektrotta sülfürün elektrokatalitik yükseltgenme potansiyelinde yükseltgenmesidir. Sistemin ise yalnızca 1:1 oranında girişim yapmazken artan derişimlerinde pozitif girişim etkisi göstermiştir. Bunların dışında D-glukoz, L-glutamik asit, salisilik asit ve sitrik asit için amperometrik elektrokimyasal sülfür sensör kullanımında herhangi bir girişim etkisi gözlenmemiştir.



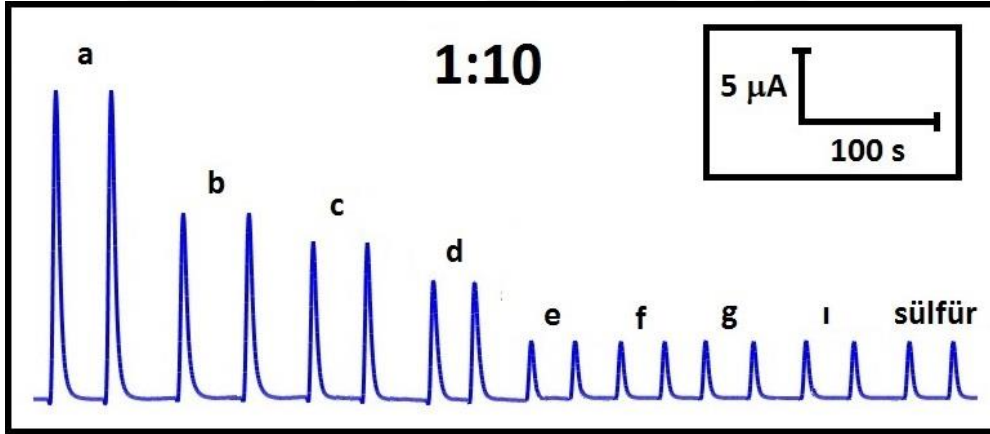
Şekil 4.46. 1×10^{-4} M sülfürün, eş derişimde (1:1 sülfür:girişimci oranında) L-askorbik asit (a), dopamin (b), ürik asit (c), sisteamin (d), sitrik asit (e), salisilik asit (f), L-glutamik asit (g), D-glukoz (ı), varlığında Poli-Clm/PGE ile kaydedilen FI amperometrik akım-zaman eğrileri (Şekil 4.18’de belirtilen optimize koşullar altında)



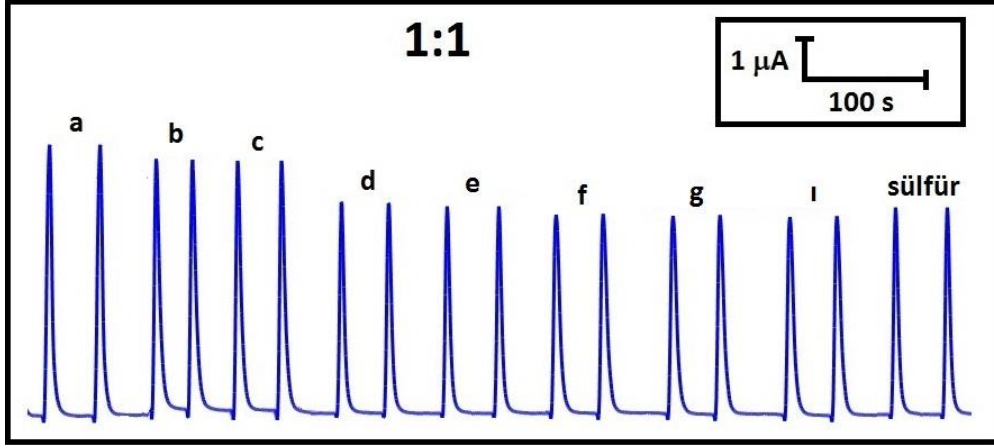
Şekil 4.47. 1×10^{-4} M sülfürün, 2×10^{-4} M derişimde (1:2 sülfür:girişimci oranında) L-askorbik asit (a), dopamin (b), ürik asit (c), sisteamin (d), sitrik asit (e), salisilik asit (f), L-glutamik asit (g), D-glukoz (ı), varlığında Poli-Clm/PGE ile kaydedilen FI amperometrik akım-zaman eğrileri (Şekil 4.18’de belirtilen optimize koşullar altında)



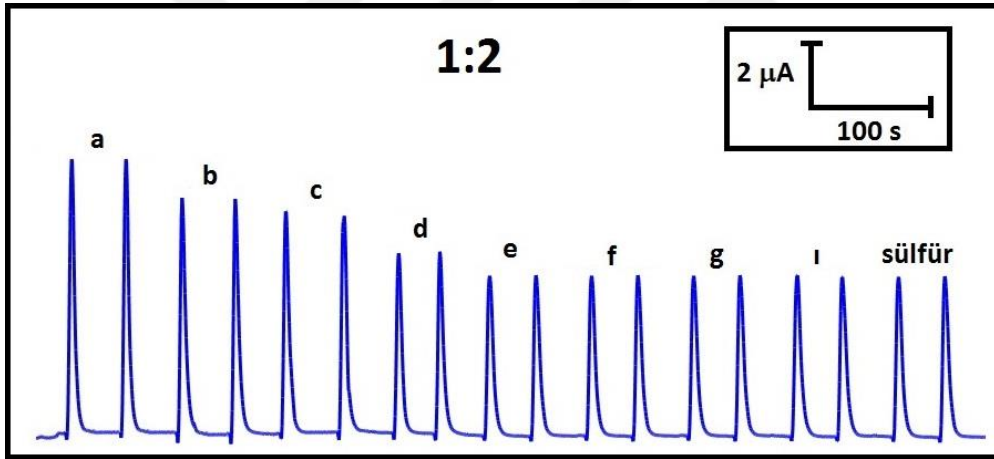
Şekil 4.48. 1×10^{-4} M sülfürün, 5×10^{-4} M derişimde (1:5 sülfür:girişimci oranında) L-askorbik asit (a), dopamin (b), ürik asit (c), sisteamin (d), sitrik asit (e), salisilik asit (f), L-glutamik asit (g), D-glukoz (ı), varlığında Poli-Clm/PGE ile kaydedilen FI amperometrik akım-zaman eğrileri (Şekil 4.18’de belirtilen optimize koşullar altında)



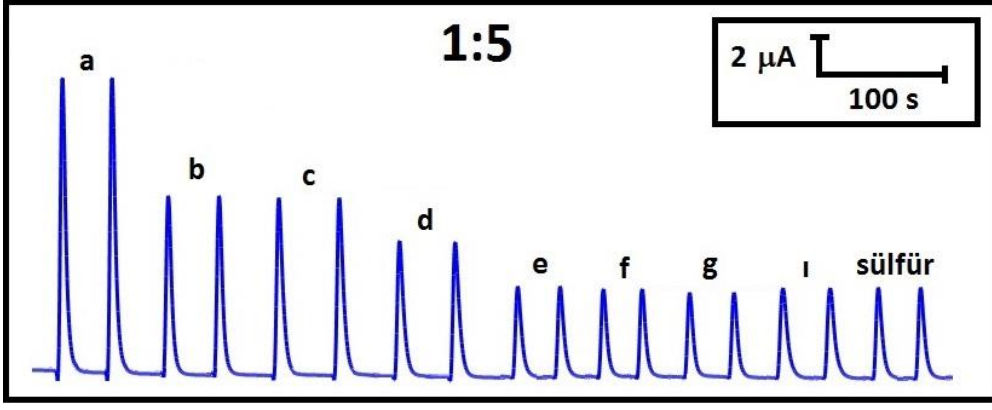
Şekil 4.49. 1×10^{-4} M sülfürün, 10×10^{-4} M derişimde (1:10 sülfür:girişimci oranında) L-askorbik asit (a), dopamin (b), ürik asit (c), sisteamin (d), sitrik asit (e), salisilik asit (f), L-glutamik asit (g), D-glukoz (ı), varlığında Poli-Clm/PGE ile kaydedilen FI amperometrik akım-zaman eğrileri (Şekil 4.18’de belirtilen optimize koşullar altında)



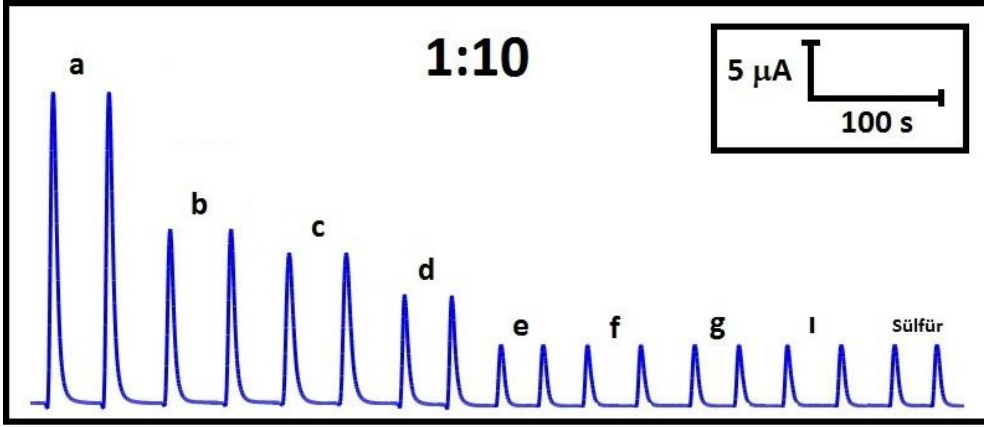
Şekil 4.50. 1×10^{-4} M sülfürün, eş derişimde (1:1 sülfür:girişimci oranında) L-askorbik asit (a), dopamin (b), ürik asit (c), sisteamin (d), sitrik asit (e), salisilik asit (f), L-glutamik asit (g), D-glukoz (ı), varlığında Pcv/PGE ile kaydedilen FI amperometrik akım-zaman eğrileri (Şekil 4.39'da belirtilen optimize koşullar altında)



Şekil 4.51. 1×10^{-4} M sülfürün, 2×10^{-4} M derişimde (1:2 sülfür:girişimci oranında) L-askorbik asit (a), dopamin (b), ürik asit (c), sisteamin (d), sitrik asit (e), salisilik asit (f), L-glutamik asit (g), D-glukoz (ı), varlığında Pcv/PGE ile kaydedilen FI amperometrik akım-zaman eğrileri (Şekil 4.39'da belirtilen optimize koşullar altında)



Şekil 4.52. 1×10^{-4} M sülfürün, 5×10^{-4} M derişimde (1:5 sülfür:girişimci oranında) L-askorbik asit (a), dopamin (b), ürik asit (c), sisteamin (d), sitrik asit (e), salisilik asit (f), L-glutamik asit (g), D-glukoz (ı), varlığında Pcv/PGE ile kaydedilen FI amperometrik akım-zaman eğrileri (Şekil 4.39’da belirtilen optimize koşullar altında)



Şekil 4.53. 1×10^{-4} M sülfürün, 10×10^{-4} M derişimde (1:10 sülfür:girişimci oranında) L-askorbik asit (a), dopamin (b), ürik asit (c), sisteamin (d), sitrik asit (e), salisilik asit (f), L-glutamik asit (g), D-glukoz (ı), varlığında Pcv/PGE ile kaydedilen FI amperometrik akım-zaman eğrileri (Şekil 4.39’da belirtilen optimize koşullar altında)

Çizelge 4.1. Poli-Clm/PGE’de sülfürün FI amperometrik yanıtına bazı maddelerin girişim değerleri (n=3)

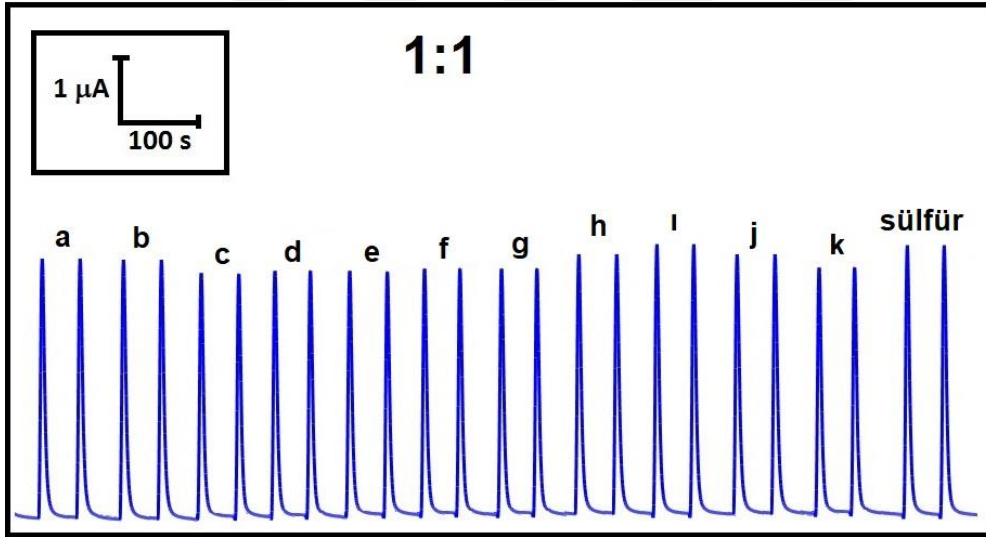
Girişimciler	Girişimci: S ²⁻ oranına bağlı Sülfür piklerindeki değişim yüzdesi			
	1:1	1:2	1:5	1:10
L-AskorbikAsit(a)	+29,6 ± 0,04	+60,3 ± 0,02	+231,3 ± 0,02	+431,2 ± 0,05
Dopamin (b)	+27,4 ± 0,03	+46,6 ± 0,02	+102,5 ± 0,01	+173,3 ± 0,04
Ürik Asit (c)	+23,3 ± 0,02	+37,3 ± 0,02	+99,9 ± 0,01	+213,1 ± 0,03
Sisteamin (d)	+2,60 ± 0,01	+13,2 ± 0,02	+51,2 ± 0,02	+101,1 ± 0,02
Sitrik Asit (e)	-1,05 ± 0,02	-1,53 ± 0,01	-2,17 ± 0,01	-2,96 ± 0,01
Salisilik Asit (f)	-1,62 ± 0,02	-2,72 ± 0,01	-3,70 ± 0,01	-4,47 ± 0,01
L-GlutamikAsit(g)	-2,07 ± 0,02	-3,76 ± 0,03	-4,30 ± 0,01	-4,64 ± 0,01
D-Glukoz (ı)	-2,17 ± 0,02	-2,64 ± 0,02	-3,12 ± 0,01	-4,12 ± 0,02

Çizelge 4.2. Pcv/PGE’de sülfürün FI amperometrik yanıtına bazı maddelerin girişim değerleri (n=3)

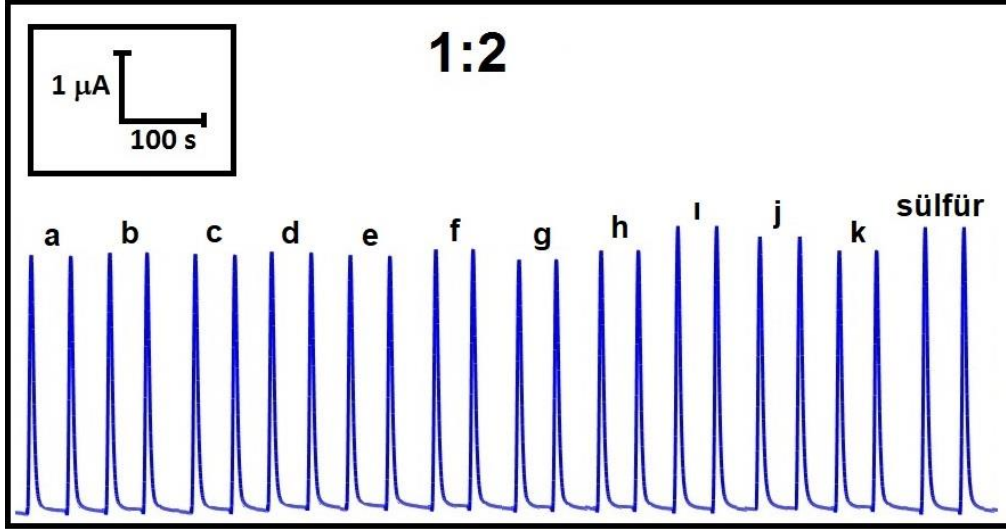
Girişimciler	Girişimci: S ²⁻ oranına bağlı Sülfür piklerindeki değişim yüzdesi			
	1:1	1:2	1:5	1:10
L-AskorbikAsit(a)	+33,1 ± 0,05	+66,7 ± 0,04	+217,7± 0,08	+444,4 ± 0,05
Dopamin (b)	+26,3 ± 0,02	+42,8 ± 0,04	+92,5 ± 0,05	+167,6 ± 0,07
Ürik Asit (c)	+22,3 ± 0,03	+34,3 ± 0,01	+95,1 ± 0,05	+211,4 ± 0,05
Sisteamin (d)	+3,22 ± 0,02	+13,0 ± 0,02	+47,5 ± 0,01	+98,1 ± 0,04
Sitrik Asit (e)	-1,04 ± 0,01	-1,51 ± 0,02	-2,16 ± 0,03	-2,80 ± 0,01
Salisilik Asit (f)	-1,57 ± 0,04	-2,35 ± 0,01	-3,45 ± 0,04	-4,44 ± 0,01
L-GlutamikAsit(g)	-1,74 ± 0,04	-2,50 ± 0,06	-3,92 ± 0,03	-4,90 ± 0,02
D-Glukoz (ı)	-2,02 ± 0,04	-2,24 ± 0,01	-3,07 ± 0,01	-3,87 ± 0,01

Literatürde daha önce çalışılan bir diğer olası girişimciler olarak SO₃²⁻, SO₄²⁻, S₂O₃²⁻, SCN⁻, NO₃⁻, NO₂⁻, CO₃²⁻, F⁻, Cl⁻, Br⁻ ve I⁻ gibi anyonların sülfürün yükseltgenmesine olan girişim etkisidir (Dilgin ve ark., 2012b; Emir ve Dilgin, 2018). Bu amaçla, 1x10⁻⁴ M

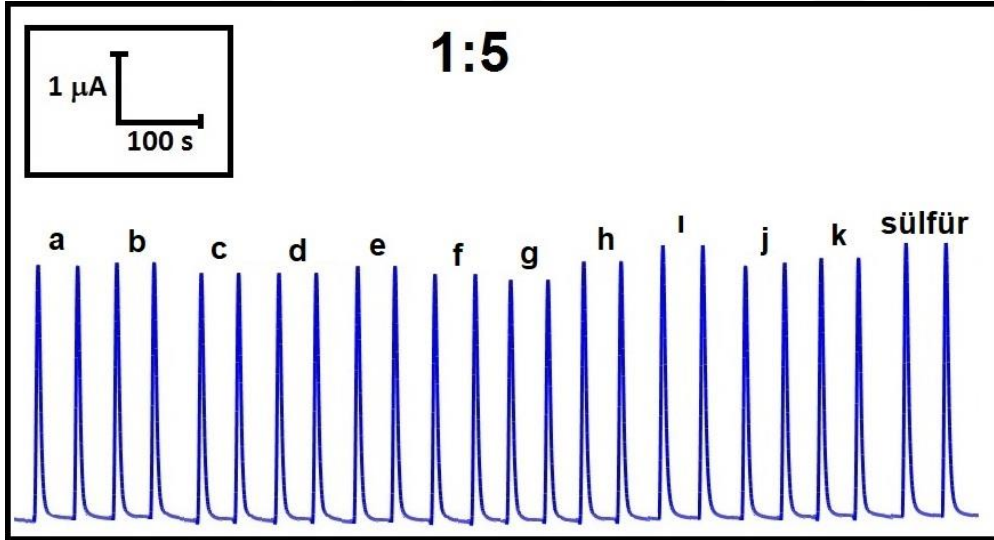
standart sülfür çözeltisine karşı 1:1, 1:2, 1:5 ve 1:10 oranlarında artan derişimlerde bu anyonların bulunduğu çözeltiler hazırlanarak, sülfürün elektrokatalitik yükseltgenmesine yanıtları her iki elektrotta (Poli-Clm/PGE ve Pcv/PGE) optimum koşullarda izlenmiştir. Şekil 4.54 ile 4.57 arasında Poli-Clm/PGE ve Şekil 4.58 ile 4.61 arasında ise Pcv/PGE ile elde edilen sırasıyla 1:1, 1:2, 1:5 ve 1:10 oranında hazırlanmış sülfür:girişimci anyonlara ait FI amperometrik akım-zaman grafikleri verilmiştir. Elde edilen verilerin % girişim oranları Poli-Clm/PGE ve Pcv/PGE için sırasıyla Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.4'te verilmiştir. Poli-Clm/PGE ve Pcv/PGE ile elde edilen akım-zaman eğrileri ve tablolardan görüldüğü gibi Poli-Clm/PGE'de girişimci derişimi sülfürün derişiminin 10 katı olduğu koşullarda $S_2O_3^{2-}$ ve I^- 'nin Pcv/PGE'de ise $S_2O_3^{2-}$ ve CO_3^{2-} 'nin çok az negatif girişim yaptığı, fakat bu etki %5'ten az olduğundan elektrokimyasal sensör tasarımı için kabul edilebilir olduğu sonucuna varılmıştır. Sonuç olarak, Pcv/PGE ve Poli-Clm/PGE ile elde edilen akım-zaman eğrileri ve tablolardan görüldüğü gibi anyon girişimlerinin amperometrik elektrokimyasal sülfür sensör kullanımında herhangi bir girişim etkisi gözlenmemiştir.



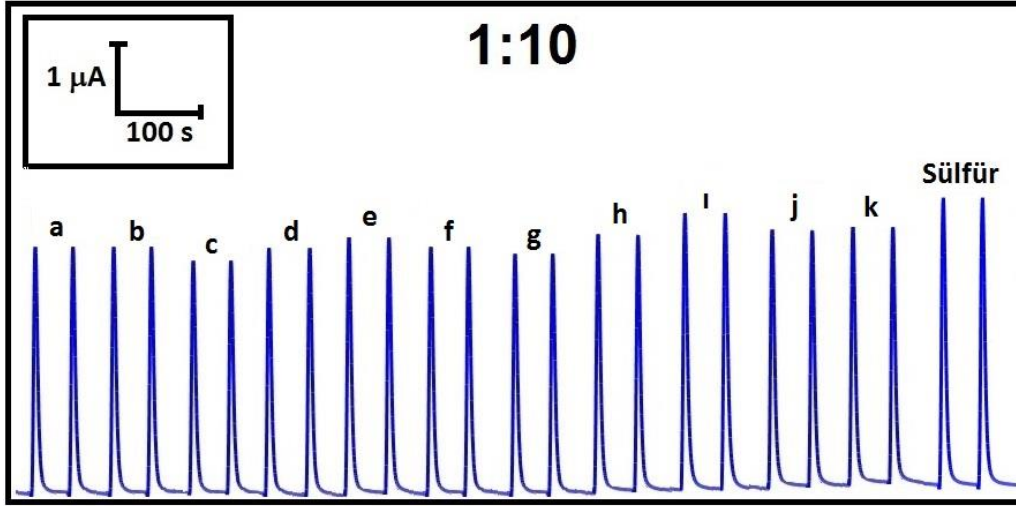
Şekil 4.54. 1×10^{-4} M sülfürün, eş derişimde (1:1 sülfür:girişimci oranında) SO_3^{2-} (a), SO_4^{2-} (b), $S_2O_3^{2-}$ (c), SCN^- (d), NO_3^- (e), NO_2^- (f), CO_3^{2-} (g), F^- (h), Cl^- (ı), Br^- (j), I^- (k), varlığında Poli-Clm/PGE ile kaydedilen FI amperometrik akım-zaman eğrileri (Şekil 4.18'de belirtilen optimize koşullar altında)



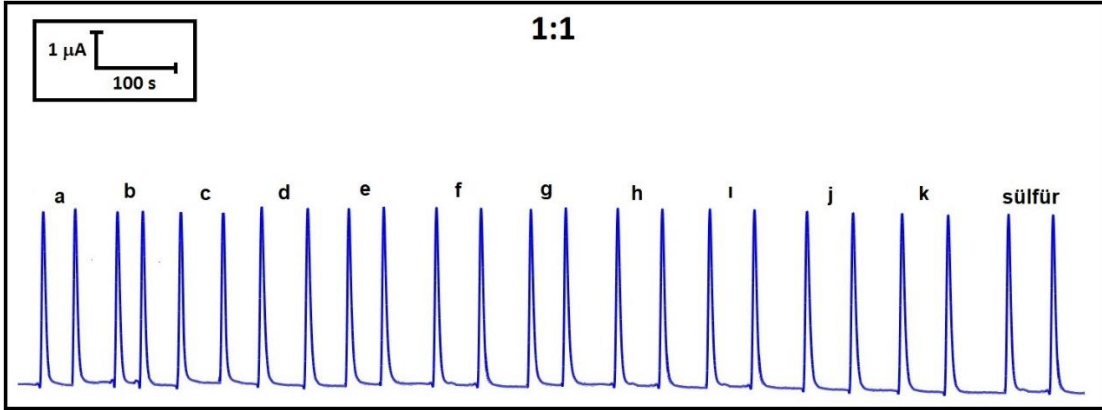
Şekil 4.55. 1×10^{-4} M sülfürün, 2×10^{-4} M derişimde (1:2 sülfür:girişimci oranında) SO_3^{2-} (a), SO_4^{2-} (b), $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (c), SCN^- (d), NO_3^- (e), NO_2^- (f), CO_3^{2-} (g), F^- (h), Cl^- (i), Br^- (j), I^- (k), varlığında Poli-Clm/PGE ile kaydedilen FI amperometrik akım-zaman eğrileri (Şekil 4.18'de belirtilen optimize koşullar altında)



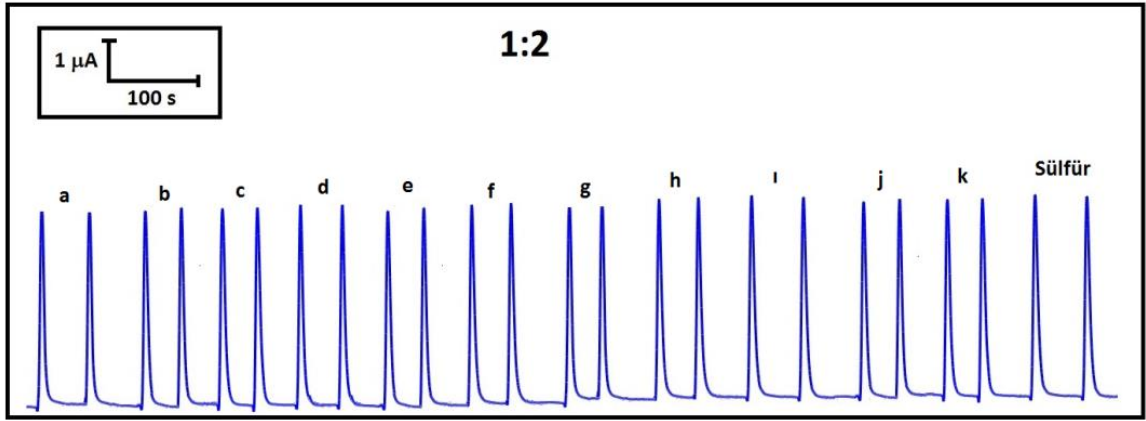
Şekil 4.56. 1×10^{-4} M sülfürün, 5×10^{-4} M derişimde (1:5 sülfür:girişimci oranında) SO_3^{2-} (a), SO_4^{2-} (b), $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (c), SCN^- (d), NO_3^- (e), NO_2^- (f), CO_3^{2-} (g), F^- (h), Cl^- (i), Br^- (j), I^- (k), varlığında Poli-Clm/PGE ile kaydedilen FI amperometrik akım-zaman eğrileri (Şekil 4.18'de belirtilen optimize koşullar altında)



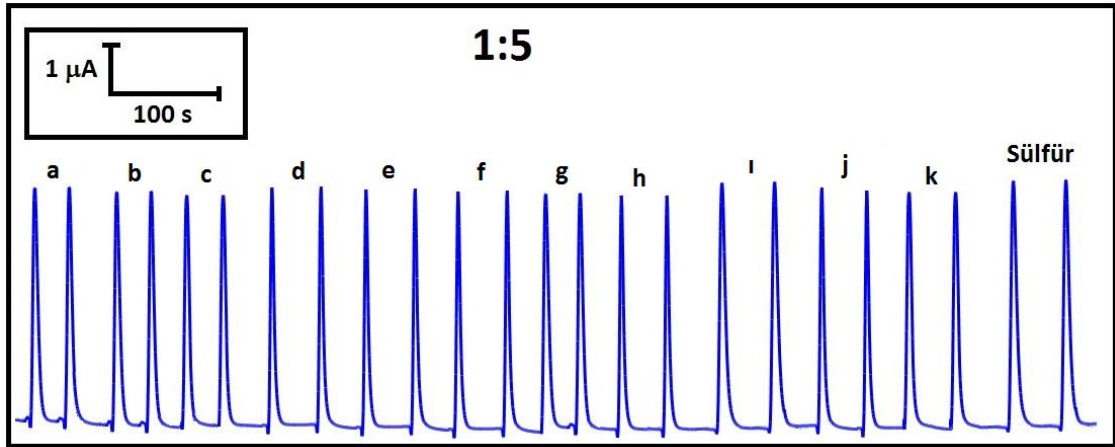
Şekil 4.57. 1×10^{-4} M sülfürün, 10×10^{-4} M derişimde (1:10 sülfür:girişimci oranında) SO_3^{2-} (a), SO_4^{2-} (b), $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (c), SCN^- (d), NO_3^- (e), NO_2^- (f), CO_3^{2-} (g), F^- (h), Cl^- (i), Br^- (j), I^- (k), varlığında Poli-Clm/PGE ile kaydedilen FI amperometrik akım-zaman eğrileri (Şekil 4.18'de belirtilen optimize koşullar altında)



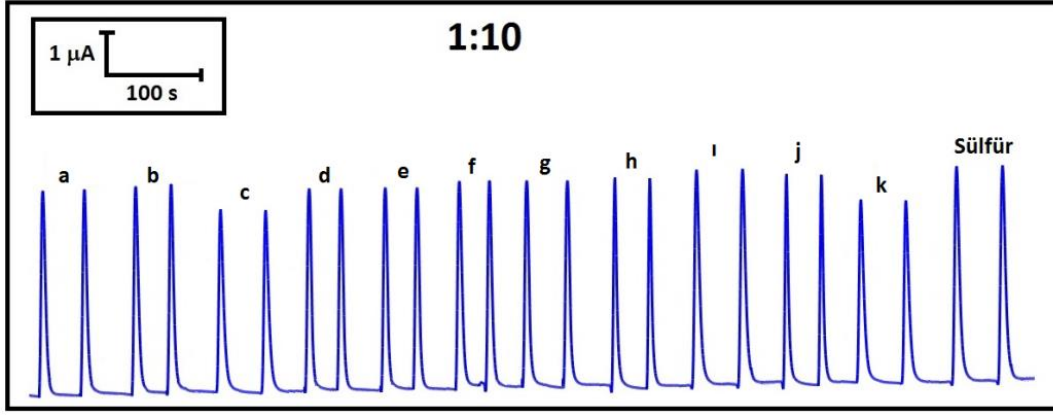
Şekil 4.58. 1×10^{-4} M sülfürün, eş derişimde (1:1 sülfür:girişimci oranında) SO_3^{2-} (a), SO_4^{2-} (b), $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (c), SCN^- (d), NO_3^- (e), NO_2^- (f), CO_3^{2-} (g), F^- (h), Cl^- (i), Br^- (j), I^- (k), varlığında Pcv/PGE ile kaydedilen FI amperometrik akım-zaman eğrileri (Şekil 4.39'da belirtilen optimize koşullar altında)



Şekil 4.59. 1×10^{-4} M sülfürün, 2×10^{-4} M derişimde (1:2 sülfür:girişimci oranında) SO_3^{2-} (a), SO_4^{2-} (b), $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (c), SCN^- (d), NO_3^- (e), NO_2^- (f), CO_3^{2-} (g), F^- (h), Cl^- (i), Br^- (j), I^- (k), varlığında Pcv/PGE ile kaydedilen FI amperometrik akım-zaman eğrileri (Şekil 4.39'da belirtilen optimize koşullar altında)



Şekil 4.60. 1×10^{-4} M sülfürün, 5×10^{-4} M derişimde (1:5 sülfür:girişimci oranında) SO_3^{2-} (a), SO_4^{2-} (b), $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (c), SCN^- (d), NO_3^- (e), NO_2^- (f), CO_3^{2-} (g), F^- (h), Cl^- (i), Br^- (j), I^- (k), varlığında Pcv/PGE ile kaydedilen FI amperometrik akım-zaman eğrileri (Şekil 4.39'da belirtilen optimize koşullar altında)



Şekil 4.61. 1×10^{-4} M sülfürün, 10×10^{-4} M derişimde (1:10 sülfür:girişimci oranında) SO_3^{2-} (a), SO_4^{2-} (b), $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (c), SCN^- (d), NO_3^- (e), NO_2^- (f), CO_3^{2-} (g), F^- (h), Cl^- (i), Br^- (j), I^- (k), varlığında Pcv/PGE ile kaydedilen FI amperometrik akım-zaman eğrileri (Şekil 4.39’da belirtilen optimize koşullar altında)

Çizelge 4.3. Poli-Clm/PGE’de sülfürün FI amperometrik yanıtına bazı anyonik türlerin girişim değerleri (n=3)

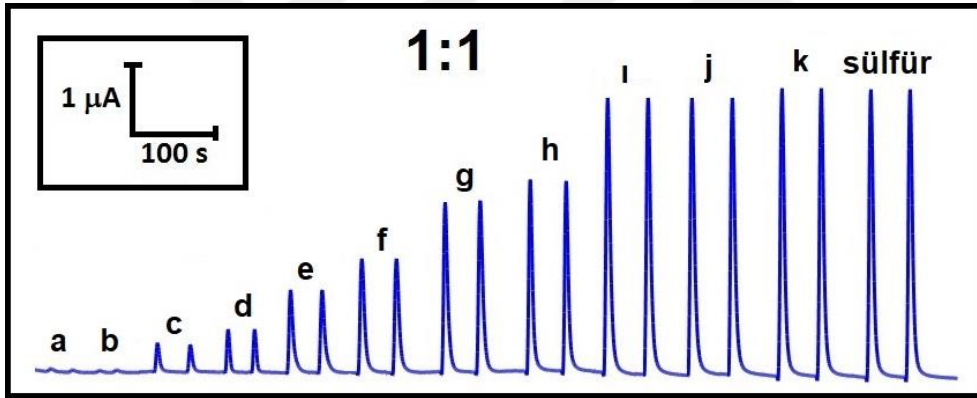
Girişimci Anyonlar	Anyon: S^{2-} oranına bağlı Sülfür piklerindeki değişim yüzdesi			
	1:1	1:2	1:5	1:10
SO_3^{2-} (a)	$-1,07 \pm 0,01$	$-2,33 \pm 0,01$	$-2,67 \pm 0,01$	$-3,75 \pm 0,01$
SO_4^{2-} (b)	$-1,09 \pm 0,01$	$-1,87 \pm 0,03$	$-2,65 \pm 0,01$	$-3,84 \pm 0,02$
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (c)	$-1,92 \pm 0,01$	$-2,63 \pm 0,01$	$-3,40 \pm 0,01$	$-5,29 \pm 0,01$
SCN^- (d)	$-1,64 \pm 0,01$	$-2,51 \pm 0,02$	$-3,37 \pm 0,03$	$-3,73 \pm 0,02$
NO_3^- (e)	$-1,96 \pm 0,01$	$-2,40 \pm 0,01$	$-2,50 \pm 0,02$	$-2,73 \pm 0,04$
NO_2^- (f)	$-1,37 \pm 0,02$	$-2,18 \pm 0,01$	$-3,26 \pm 0,01$	$-3,72 \pm 0,02$
CO_3^{2-} (g)	$-1,58 \pm 0,03$	$-2,99 \pm 0,02$	$-3,96 \pm 0,02$	$-4,49 \pm 0,01$
F^- (h)	$-1,12 \pm 0,01$	$-1,76 \pm 0,01$	$-2,13 \pm 0,01$	$-2,74 \pm 0,01$
Cl^- (i)	$-0,14 \pm 0,01$	$-0,47 \pm 0,01$	$-0,85 \pm 0,02$	$-1,09 \pm 0,01$
Br^- (j)	$-1,08 \pm 0,01$	$-1,75 \pm 0,01$	$-2,38 \pm 0,01$	$-2,56 \pm 0,01$
I^- (k)	$-1,94 \pm 0,02$	$-2,05 \pm 0,01$	$-2,16 \pm 0,02$	$-2,35 \pm 0,02$

Çizelge 4.4. Pcv/PGE’de sülfürün FI amperometrik yanıtına bazı anyonik türlerin girişim değerleri (n=3)

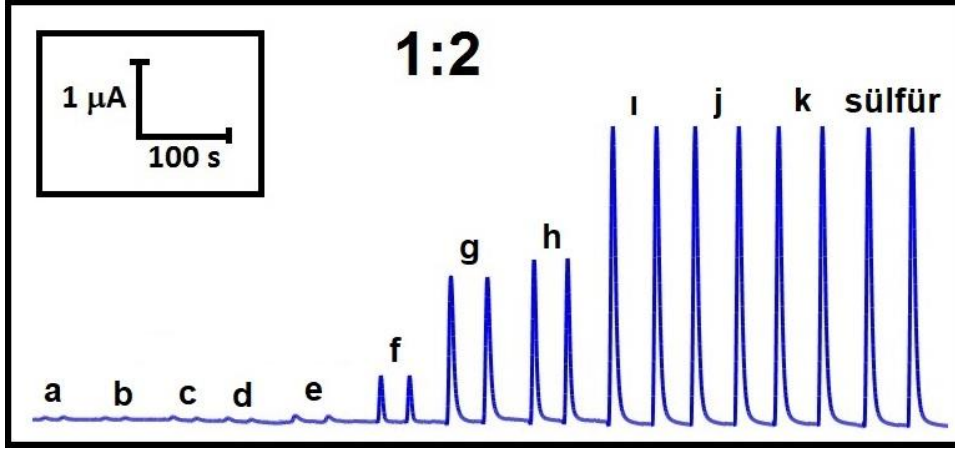
Girişimci Anyonlar	Anyon:S ²⁻ oranına bağlı Sülfür piklerindeki değişim yüzdesi			
	1:1	1:2	1:5	1:10
SO ₃ ²⁻ (a)	-1,66 ± 0,01	-2,13 ± 0,01	-2,37 ± 0,01	-3,03 ± 0,01
SO ₄ ²⁻ (b)	-1,57 ± 0,06	-1,72 ± 0,03	-2,69 ± 0,01	-2,81 ± 0,01
S ₂ O ₃ ²⁻ (c)	-2,30 ± 0,05	-2,66 ± 0,01	-3,71 ± 0,01	-4,36 ± 0,01
SCN ⁻ (d)	-1,01 ± 0,01	-1,23 ± 0,02	-1,86 ± 0,01	-2,37 ± 0,01
NO ₃ ⁻ (e)	-1,25 ± 0,01	-1,43 ± 0,01	-1,87 ± 0,02	-2,34 ± 0,01
NO ₂ ⁻ (f)	-0,58 ± 0,03	-1,25 ± 0,05	-1,37 ± 0,02	-2,50 ± 0,03
CO ₃ ²⁻ (g)	-1,40 ± 0,04	-2,41 ± 0,03	-2,94 ± 0,02	-3,63 ± 0,02
F ⁻ (h)	-0,46 ± 0,01	-1,26 ± 0,01	-1,47 ± 0,01	-2,04 ± 0,01
Cl ⁻ (i)	-0,51 ± 0,01	-0,83 ± 0,02	-0,99 ± 0,02	-1,12 ± 0,01
Br ⁻ (j)	-1,09 ± 0,01	-1,70 ± 0,01	-2,03 ± 0,01	-2,18 ± 0,01
I ⁻ (k)	-1,87 ± 0,01	-2,74 ± 0,01	-3,90 ± 0,01	-4,80 ± 0,01

Literatürde çalışılan bir diğer olası girişimciler ise Cd²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, gibi katyonların sülfüre olan etkileridir (Dilgin ve ark., 2012c; Cao ve ark., 2016b). Bu amaçla metal iyonu ortamında sülfürün elektrokatalitik yükseltgenme yanıtları her iki elektrotta (Poli-Clm/PGE ve Pcv/PGE) izlenerek, metal iyonlarının girişim etkisi yapıp yapmadığı belirlenmiştir. Bu amaçla girişime sebep olan katyonların varlığında sülfüre ait FI amperometrik akım-zaman eğrileri, hem Poli-Clm/PGE hem de Pcv/PGE kullanılarak önceden belirlenmiş olan optimum koşullarda kaydedilmiştir. Şekil 4.62 ile 4.65 arasında Poli-Clm/PGE ve Şekil 4.66 ile 4.69 arasında ise Pcv/PGE ile elde edilen sırasıyla 1:1, 1:2, 1:5 ve 1:10 oranında hazırlanmış sülfür:girişimci katyonlara ait FI amperometrik akım-zaman grafikleri verilmiştir. Elde edilen veriler Poli-Clm/PGE ve Pcv/PGE için sırasıyla Çizelge 4.5 ve Çizelge 4.6’da verilmiştir. Hem Poli-Clm/PGE hem de Pcv/PGE ile elde edilen akım-zaman eğrileri ve tablodan görüldüğü gibi Ca²⁺, Mg²⁺, Mn²⁺ girişimcilerinin FI amperometrik elektrokimyasal sülfür sensör kullanımında dikkate değer bir girişim etkisi gözlenmemiştir. Çünkü bu metalik türlerin sülfür ile oluşturduğu metal sülfür çözeltilerinin çözünürlük çarpımı değerleri oldukça büyük olduğundan (örneğin MnS için K_{çç} değeri 3,0x10⁻¹³), bu

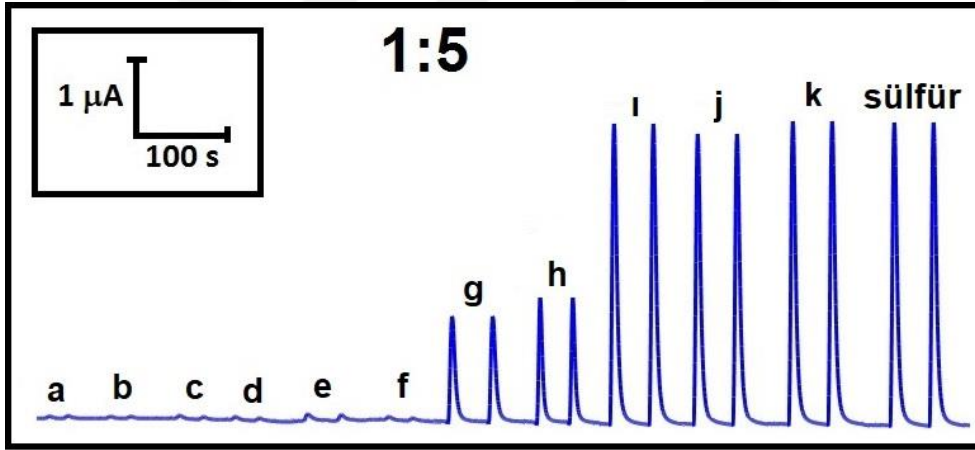
metalik türler sülfür ile çökeltme tepkimesi vermemektedir. Fakat Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , ve Fe^{3+} katyonlarının çok önemli ölçüde negatif girişim yaptığı gözlenmiştir. Bunun nedeni katyonların sülfür ile çökeltme tepkimesine bağlanmıştır. Çünkü bu metalik türlerin sülfür ile yaptığı çökelmelerin K_{çç} değerleri oldukça düşüktür (Örneğin CdS için 2×10^{-28} , CoS için 5×10^{-22} , ZnS için $4,5 \times 10^{-24}$, CuS için 6×10^{-36} , NiS için 1×10^{-22}). Sülfür ortamına bu katyonların ilavesiyle renk değişiminin gözlenmesi (örneğin Cd^{2+} ilavesiyle sarı rengin gözlenmesi, CdS çökmesini; Co^{2+} ilavesiyle hafif kararma olması CoS çökmesini göstermektedir) bu olayı desteklemektedir. Ancak çevresel ortamlarda özellikle atık su, göl suyu gibi örneklerde S^{-2} denge halinde olduğundan ve analiz esnasında ortamda metal iyonlarının kirliliği söz konusu olmadığından metalik iyonların girişimi bu durumda çok önemli olmayabilir. Bununla birlikte bir sonraki kısımda bahsedileceği gibi ortama EDTA ve Etilen Glikol gibi ligandlar ilave edilerek bu katyonların girişimi engellenebilmektedir.



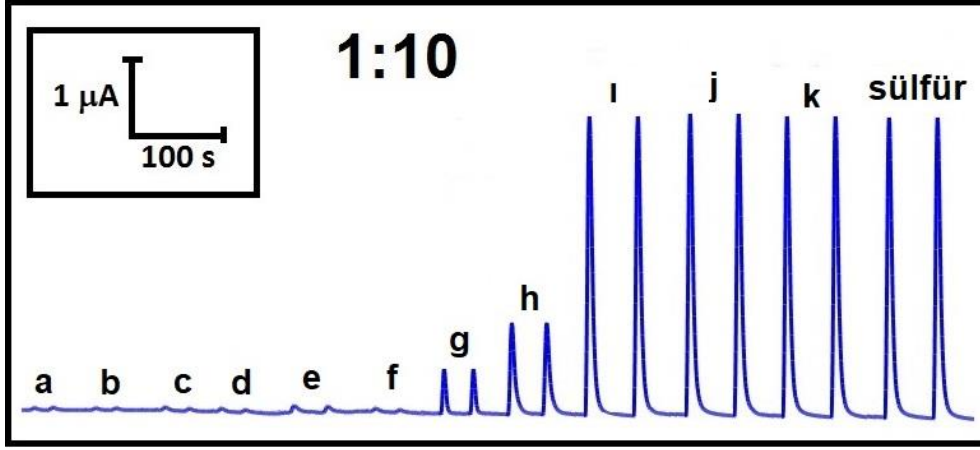
Şekil 4.62. 1×10^{-4} M sülfürün, eş derişimde (1:1 sülfür:girişimci oranında) Cd^{2+} (a), Pb^{2+} (b), Cu^{2+} (c), Co^{2+} (d), Ni^{2+} (e), Zn^{2+} (f), Fe^{2+} (g), Fe^{3+} (h), Mn^{2+} (i), Mg^{2+} (j), Ca^{2+} (k) varlığında Poli-Clm/PGE ile kaydedilen FI amperometrik akım-zaman eğrileri (Şe kil 4.18’de belirtilen optimize koşullar altında)



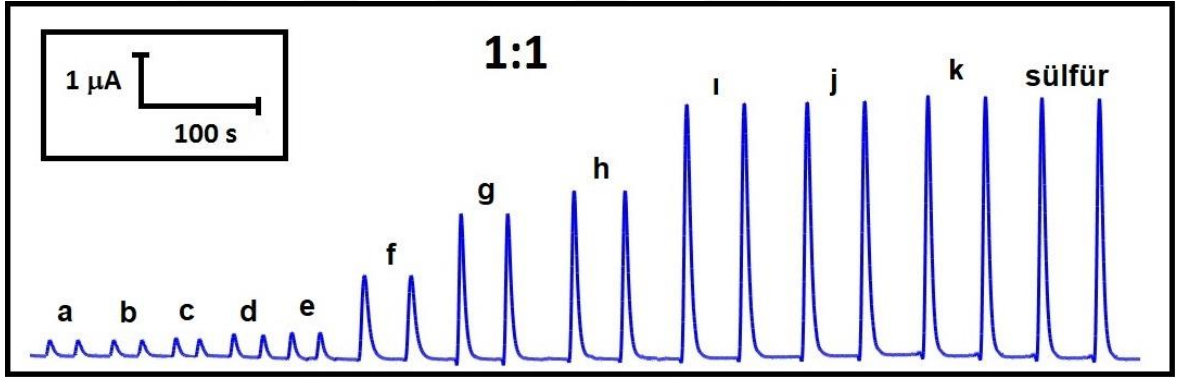
Şekil 4.63. 1×10^{-4} M sülfürün, 2×10^{-4} M derişimde (1:2 sülfür:girişimci oranında) Cd^{2+} (a), Pb^{2+} (b), Cu^{2+} (c), Co^{2+} (d), Ni^{2+} (e), Zn^{2+} (f), Fe^{2+} (g), Fe^{3+} (h), Mn^{2+} (ı), Mg^{2+} (j), Ca^{2+} (k) varlığında Poli-Clm/PGE ile kaydedilen FI amperometrik akım-zaman eğrileri (Şekil 4.18’de belirtilen optimize koşullar altında)



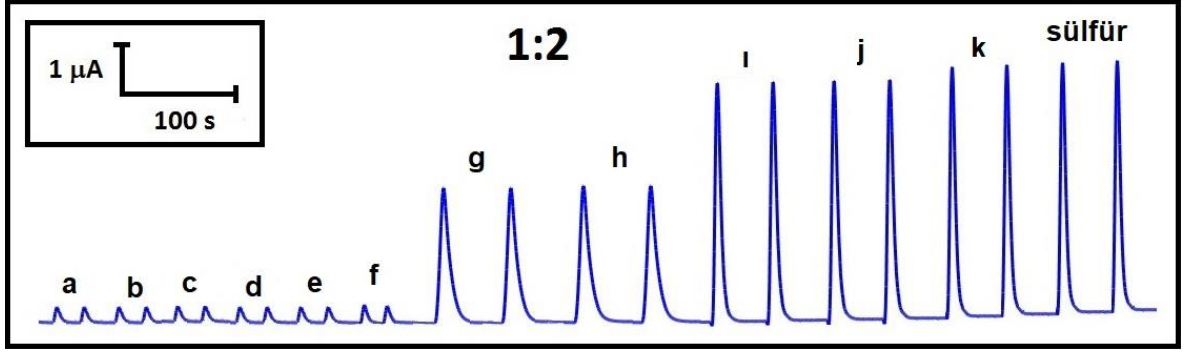
Şekil 4.64. 1×10^{-4} M sülfürün, 5×10^{-4} M derişimde (1:5 sülfür:girişimci oranında) Cd^{2+} (a), Pb^{2+} (b), Cu^{2+} (c), Co^{2+} (d), Ni^{2+} (e), Zn^{2+} (f), Fe^{2+} (g), Fe^{3+} (h), Mn^{2+} (ı), Mg^{2+} (j), Ca^{2+} (k) varlığında Poli-Clm/PGE ile kaydedilen FI amperometrik akım-zaman eğrileri (Şekil 4.18’de belirtilen optimize koşullar altında)



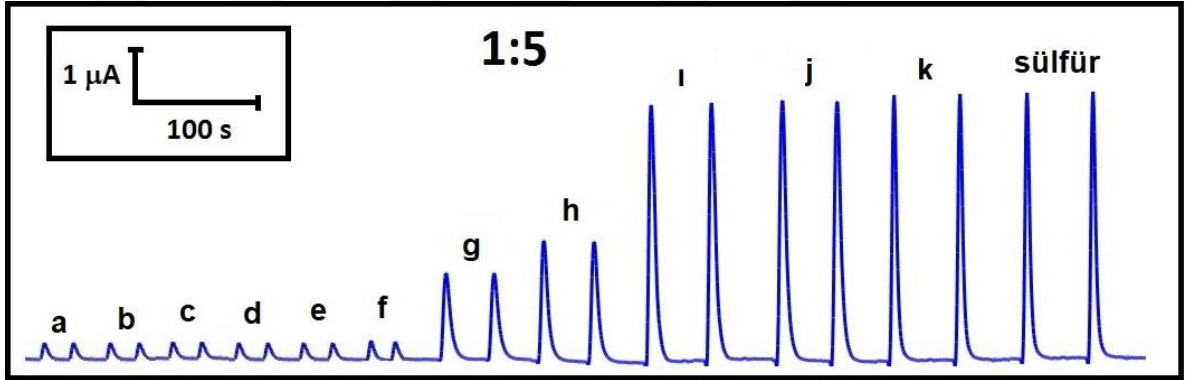
Şekil 4.65. 1×10^{-4} M sülfürün, 10×10^{-4} M derişimde (1:10 sülfür:girişimci oranında) Cd^{2+} (a), Pb^{2+} (b), Cu^{2+} (c), Co^{2+} (d), Ni^{2+} (e), Zn^{2+} (f), Fe^{2+} (g), Fe^{3+} (h), Mn^{2+} (i), Mg^{2+} (j), Ca^{2+} (k) varlığında Poli-Clm/PGE ile kaydedilen FI amperometrik akım-zaman eğrileri (Şekil 4.18'de belirtilen optimize koşullar altında)



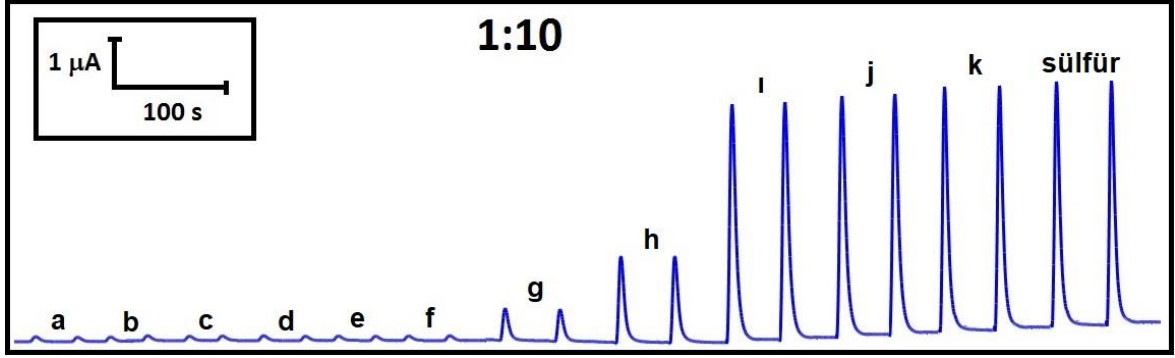
Şekil 4.66. 1×10^{-4} M sülfürün, eş derişimde (1:1 sülfür:girişimci oranında) Cd^{2+} (a), Pb^{2+} (b), Cu^{2+} (c), Co^{2+} (d), Ni^{2+} (e), Zn^{2+} (f), Fe^{2+} (g), Fe^{3+} (h), Mn^{2+} (i), Mg^{2+} (j), Ca^{2+} (k) varlığında Pcv/PGE ile kaydedilen FI amperometrik akım-zaman eğrileri (Şekil 4.39'da belirtilen optimize koşullar altında)



Şekil 4.67. 1×10^{-4} M sülfürün, 2×10^{-4} M derişimde (1:2 sülfür:girişimci oranında) Cd^{2+} (a), Pb^{2+} (b), Cu^{2+} (c), Co^{2+} (d), Ni^{2+} (e), Zn^{2+} (f), Fe^{2+} (g), Fe^{3+} (h), Mn^{2+} (i), Mg^{2+} (j), Ca^{2+} (k) varlığında Pcv/PGE ile kaydedilen FI amperometrik akım-zaman eğrileri (Şekil 4.39'da belirtilen optimize koşullar altında)



Şekil 4.68. 1×10^{-4} M sülfürün, 5×10^{-4} M derişimde (1:5 sülfür:girişimci oranında) Cd^{2+} (a), Pb^{2+} (b), Cu^{2+} (c), Co^{2+} (d), Ni^{2+} (e), Zn^{2+} (f), Fe^{2+} (g), Fe^{3+} (h), Mn^{2+} (i), Mg^{2+} (j), Ca^{2+} (k) varlığında Pcv/PGE ile kaydedilen FI amperometrik akım-zaman eğrileri (Şekil 4.39'da belirtilen optimize koşullar altında)



Şekil 4.69. 1×10^{-4} M sülfürün, 10×10^{-4} M derişimde (1:10 sülfür:girişimci oranında) Cd^{2+} (a), Pb^{2+} (b), Cu^{2+} (c), Co^{2+} (d), Ni^{2+} (e), Zn^{2+} (f), Fe^{2+} (g), Fe^{3+} (h), Mn^{2+} (i), Mg^{2+} (j), Ca^{2+} (k) varlığında Pcv/PGE ile kaydedilen FI amperometrik akım-zaman eğrileri (Şekil 4.39’da belirtilen optimize koşullar altında)

Çizelge 4.5. Poli-Clm/PGE’de sülfürün FI amperometrik yanıtına bazı katyonik türlerin girişim değerleri (n=3)

Girişimci Metal İyonu	$\text{M}^{n+}:\text{S}^{2-}$ oranına bağlı Sülfür piklerindeki değişim yüzdesi			
	1:1	1:2	1:5	1:10
Cd^{2+} (a)	$-99,7 \pm 0,01$	$-99,7 \pm 0,01$	$-99,7 \pm 0,01$	$-99,7 \pm 0,01$
Pb^{2+} (b)	$-86,4 \pm 0,01$	$-99,9 \pm 0,01$	$-99,9 \pm 0,01$	$-99,9 \pm 0,07$
Cu^{2+} (c)	$-75,0 \pm 0,02$	$-98,9 \pm 0,02$	$-98,9 \pm 0,02$	$-98,9 \pm 0,01$
Co^{2+} (d)	$-99,5 \pm 0,01$	$-99,6 \pm 0,01$	$-99,7 \pm 0,01$	$-99,7 \pm 0,01$
Ni^{2+} (e)	$-91,5 \pm 0,03$	$-99,8 \pm 0,01$	$-99,9 \pm 0,01$	$-99,9 \pm 0,01$
Zn^{2+} (f)	$-60,4 \pm 0,05$	$-87,2 \pm 0,03$	$-99,6 \pm 0,01$	$-99,7 \pm 0,01$
Fe^{2+} (g)	$-39,7 \pm 0,03$	$-57,4 \pm 0,03$	$-68,6 \pm 0,02$	$-90,9 \pm 0,02$
Fe^{3+} (h)	$-31,3 \pm 0,01$	$-51,1 \pm 0,02$	$-64,3 \pm 0,03$	$-73,4 \pm 0,06$
Mn^{2+} (i)	$-1,40 \pm 0,05$	$-1,78 \pm 0,05$	$-2,83 \pm 0,01$	$-3,25 \pm 0,01$
Mg^{2+} (j)	$-1,68 \pm 0,05$	$-1,96 \pm 0,01$	$-2,47 \pm 0,02$	$-2,95 \pm 0,04$
Ca^{2+} (k)	$-0,57 \pm 0,02$	$-1,14 \pm 0,02$	$-1,27 \pm 0,02$	$-1,75 \pm 0,01$

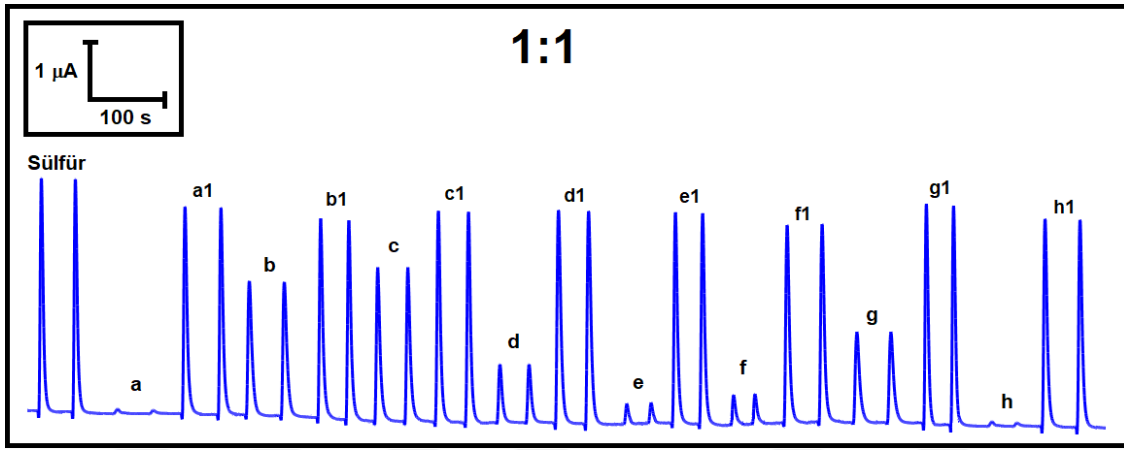
Çizelge 4.6. Pcv-PGE’de sülfürün FI amperometrik yanıtına bazı katyonik türlerin girişim değerleri (n=3)

Girişimci Metal İyonu	$M^{n+}:S^{2-}$ oranına bağlı Sülfür piklerindeki değişim yüzdesi			
	1:1	1:2	1:5	1:10
Cd²⁺ (a)	-99,9 ± 0,01	-99,9 ± 0,00	-99,9 ± 0,01	-99,9 ± 0,01
Pb²⁺ (b)	-99,7 ± 0,01	-99,8 ± 0,01	-99,8 ± 0,01	-99,9 ± 0,03
Cu²⁺ (c)	-98,4 ± 0,03	-98,5 ± 0,01	-98,6 ± 0,03	-98,7 ± 0,01
Co²⁺ (d)	-95,9 ± 0,04	-99,6 ± 0,01	-99,7 ± 0,01	-99,9 ± 0,02
Ni²⁺ (e)	-94,4 ± 0,03	-99,4 ± 0,01	-99,5 ± 0,01	-99,7 ± 0,01
Zn²⁺ (f)	-68,7 ± 0,05	-99,3 ± 0,01	-99,8 ± 0,01	-99,9 ± 0,01
Fe²⁺ (g)	-44,3 ± 0,05	-48,4 ± 0,04	-64,6 ± 0,04	-87,2 ± 0,01
Fe³⁺ (h)	-36,9 ± 0,05	-48,2 ± 0,04	-58,1 ± 0,02	-65,1 ± 0,02
Mn²⁺ (i)	-1,36 ± 0,03	-1,75 ± 0,01	-1,95 ± 0,01	-3,10 ± 0,01
Mg²⁺ (j)	-1,29 ± 0,05	-1,37 ± 0,02	-2,05 ± 0,01	-2,60 ± 0,02
Ca²⁺ (k)	-0,56 ± 0,02	-0,88 ± 0,02	-1,10 ± 0,02	-1,45 ± 0,02

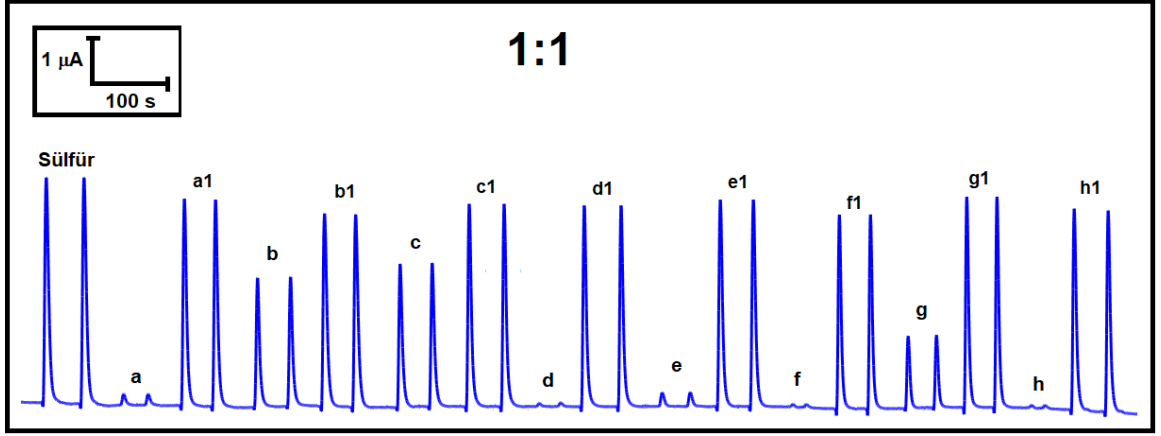
4.3. Girişim Giderme Çalışmaları

Her iki modifiye elektrotta da metal iyonlarının birçoğunun sülfürle çökeltme tepkimesi vermesinden dolayı girişim etkisi yaptığı tespit edilmiştir. Bu girişimci katyonların sülfürün elektrokatalitik yükseltgenmesine gösterdiği girişimleri gidermek için metal iyonları ile iyi kompleks oluşturan EDTA ve etilen glikol gibi ligandlar ortama sülfür derişiminin en az iki katı olacak şekilde ilave edilmiş ve FI amperometrik akım-zaman eğrileri her bir elektrot için optimum koşullarda kaydedilmiştir. Bu ligantlar ile yapılan girişim giderme çalışmalarında EDTA ile metal iyonu arasında istenilen kompleksleşme sağlanamıyorsa, etilen glikol ile aynı prosedür tekrarlanmıştır. 0,1 mM sülfür, girişimci ve en az 0,2 mM girişim gideren madde içerecek şekilde hazırlanan çözeltiler FIA sistemine enjekte edilerek modifiye elektrotlara yanıtları incelenmiştir. Şekil 4.70 ve 4.71’de sırasıyla Poli-Clm/PGE ve Pcv/PGE için sülfürün metal iyonları ortamında, metal iyonu EDTA ve metal iyonu etilen glikol ortamında elde edilen FI amperometrik akım-zaman eğrilerini göstermektedir. FI amperometrik akım-zaman eğrilerinden elde edilen akımlar EDTA ve etilen glikol için farklı metallere göre değerlendirilmiş ve veriler her iki elektrot için sırasıyla Çizelge 4.7 ve Çizelge 4.8’de

verilmiştir. Fe^{2+} ve Fe^{3+} metal iyonlarının girişim etkisini gidermek için EDTA ile yapılan çalışmalardan girişim etkisinin giderilmemesi sonucu etilen glikol ile denemeler yapılmış, büyük oranda bu etkinin giderildiği tespit edilmiştir. Diğer metalik türler olan Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} ve Cd^{2+} , nin EDTA ile girişim etkileri giderilmiştir. Elde edilen veriler değerlendirildiğinde EDTA ve etilen glikolün, sülfürün elektrokatalitik yükseltgenmesinde büyük etkisi olan metal iyonlarının girişimini büyük oranda giderdiği sonucuna varılmıştır. Bu durumun metal iyonlarının EDTA veya etilen glikol ile kararlı kompleks oluşturmasıyla açıklanmaktadır.



Şekil 4.70. Poli-Clm/PGE’de sülfürün elektrokatalitik yükseltgenmesinde metal iyonlarının girişim giderme çalışmasına ait FI amperometrik akım-zaman eğrileri $\text{M}^{n+}:\text{S}^{2-}(1:1)$ için $\text{M}^{n+}:\text{Co}^{2+}$ (a), Fe^{2+} (b), Fe^{3+} (c), Cu^{2+} (d), Ni^{2+} (e), Pb^{2+} (f), Zn^{2+} (g), , Cd^{2+} (h) ve $\text{M}^{n+}:\text{S}^{2-}:\text{ligand}$ için Ligand: EDTA (a1,d1, e1, f1, g1, h1) ve Etilen glikol (b1, c1) (Şekil 4.18’de belirtilen optimize koşullar altında)



Şekil 4.71. Pcv/PGE’de sülfürün elektrokatalitik yükseltgenmesinde metal iyonlarının girişim giderme çalışmasına ait FI amperometrik akım-zaman eğrileri $M^{n+}:S^{2-}(1:1)$ için $M^{n+}:Co^{2+}$ (a), Fe^{2+} (b), Fe^{3+} (c), Cu^{2+} (d), , Ni^{2+} (e), Pb^{2+} (f), Zn^{2+} (g), Cd^{2+} (h) ve $M^{n+}:S^{2-}$:ligand için Ligand: EDTA (a1,d1, e1, f1, g1, h1) ve Etilen glikol (b1, c1) (Şekil 4.39’da belirtilen optimize koşullar altında)

Çizelge 4.7. Poli-Clm/PGE’de sülfürün FI amperometrik yanıtına girişimci metal iyonlarının girişim giderme çalışmasına ait sonuçlar (n=3)

Girişimciler	Sülfür piklerindeki değişim %
Co²⁺:S²⁻(1:1) (a)	-99,493 ± 0,003
a:EDTA (1:2) (a₁)	-7,102 ± 0,050
Fe²⁺:S²⁻(1:1) (b)	-39,866 ± 0,028
b:Etilen glikol (1:2) (b₁)	-11,350 ± 0,007
Fe³⁺: S²⁻(1:1) (c)	-31,333 ± 0,005
c:Etilen glikol (1:2) (c₁)	-6,390 ± 0,040
Cu²⁺:S²⁻(1:1) (d)	-74,991 ± 0,024
d:EDTA (1:5) (d₁)	-3,820 ± 0,005
Ni²⁺:S²⁻(1:1) (e)	-91,475 ± 0,028
e:EDTA (1:2) (e₁)	-6,030 ± 0,060
Pb²⁺:S²⁻(1:1) (f)	-86,337 ± 0,010
f:EDTA (1:5) (f₁)	-13,501 ± 0,070
Zn²⁺:S²⁻(1:1) (g)	-60,351 ± 0,055
g:EDTA (1:2) (g₁)	-0,870 ± 0,035
Cd²⁺:S²⁻(1:1) (h)	-99,716 ± 0,001
h:EDTA (1:2) (h₁)	-8,350 ± 0,070

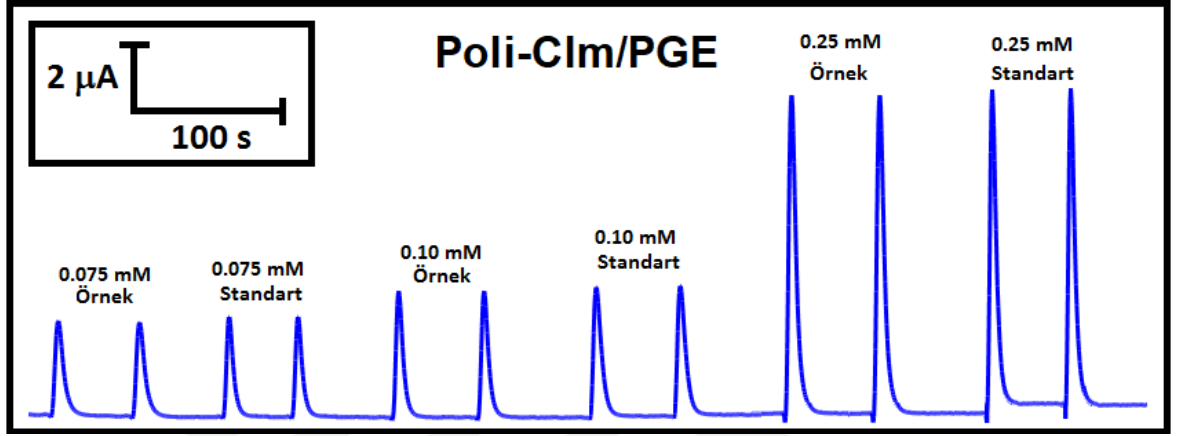
Çizelge 4.8. Pcv/PGE’de sülfürün FI amperometrik yanıtına girişimci maddelerin girişim giderme çalışmasına ait sonuçlar (n=3)

Girişimciler	Sülfür piklerindeki değişim %
Co²⁺:S²⁻(1:1) (a)	-95,869 ± 0,047
a:EDTA (1:2) (a₁)	-8,087 ± 0,026
Fe²⁺:S²⁻(1:1) (b)	-44,280 ± 0,050
b:Etilen glikol (1:2) (b₁)	-13,440 ± 0,030
Fe³⁺: S²⁻(1:1) (c)	-36,922 ± 0,057
c:Etilen glikol (1:2) (c₁)	-10,030 ± 0,040
Cu²⁺:S²⁻(1:1) (d)	-98,401 ± 0,003
d:EDTA (1:5) (d₁)	-12,230 ± 0,020
Ni²⁺:S²⁻(1:1) (e)	-94,389 ± 0,032
e:EDTA (1:2) (e₁)	-7,660 ± 0,020
Pb²⁺:S²⁻(1:1) (f)	-99,693 ± 0,001
f:EDTA (1:5) (f₁)	-14,550 ± 0,070
Zn²⁺:S²⁻(1:1) (g)	-68,696 ± 0,050
g:EDTA (1:2) (g₁)	-4,505 ± 0,050
Cd²⁺:S²⁻(1:1) (h)	-99,860 ± 0,007
h:EDTA (1:2) (h₁)	-10,913 ± 0,075

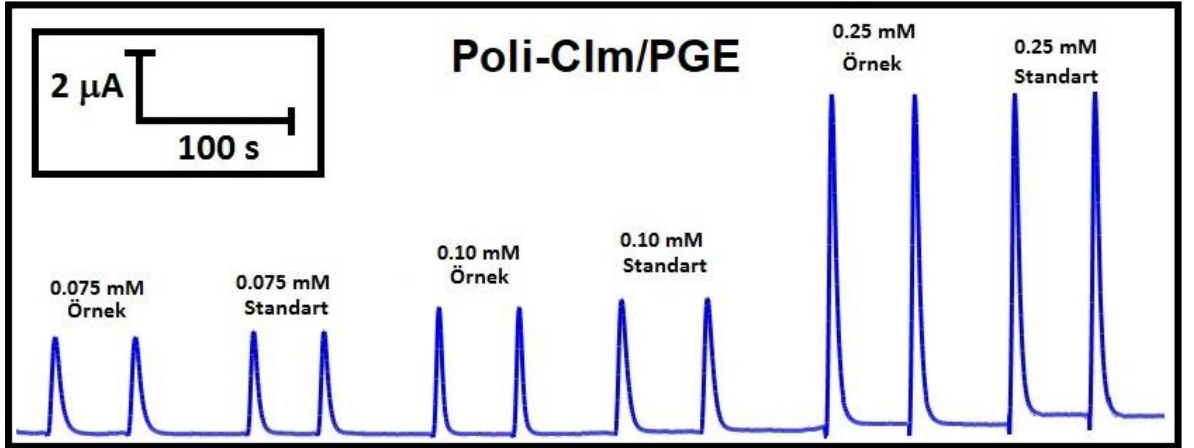
4.4. Su Örneklerinde Sülfürün Geri Kazanımı Çalışmaları

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Analitik Kimya laboratuvarından alınan çeşme suyu ve Çanakkale Güzelyalı’ndan alınan deniz suyundan oluşan örnekler standart sodyum sülfür çözeltisi eklenerek 3 farklı derişimde ($7,5 \times 10^{-5}$, $1,0 \times 10^{-4}$ ve $2,5 \times 10^{-4}$ M Na₂S) örnek çözeltileri hazırlanmıştır. 1,0 M KCl içerecek şekilde pH 9,0 da hazırlanmış bu örnek çözeltileri standart çözeltilerle birlikte FIA sistemine enjekte edilerek daha önceki optimize edilen koşullar altında amperometrik akım-zaman eğrileri hem Poli-Clm/PGE hem de Pcv/PGE için ayrı ayrı kaydedilmiştir. Su örnekleri ile standart çözeltilerin pik akım yükseklikleri karşılaştırılarak % geri kazanım değerleri hesaplanmıştır. Poli-Clm/PGE için çeşme suyu ve deniz suyu ile yapılan geri kazanım çalışmasından elde edilen FI amperometrik akım-zaman eğrileri sırasıyla Şekil 4.72 ve Şekil 4.73’te verilmiştir. Pcv/PGE için elde edilen FI amperometrik akım-zaman eğrileri ise sırasıyla Şekil 4.74 ve Şekil 4.75’te verilmiştir. Elde edilen veriler Poli-Clm/PGE ve Pcv/PGE için sırasıyla

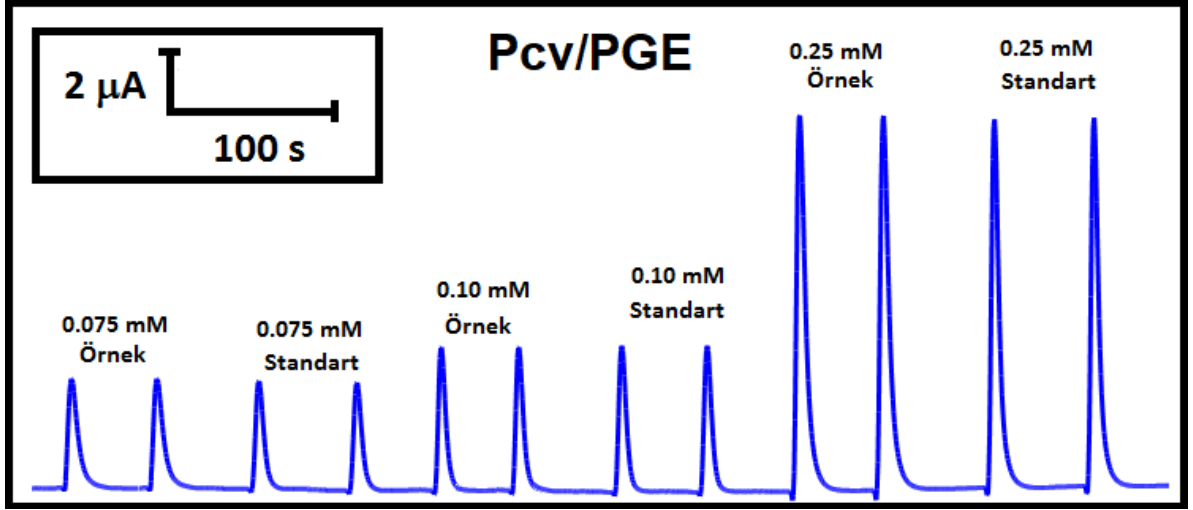
Çizelge 4.9 ve Çizelge 4.10’da verilmiştir. Hem Poli-Clm/PGE hem de Pcv/PGE ile elde edilen akım-zaman eğrileri ve tablolardan görüldüğü gibi bu çalışmalarda %96-104 arasında iyi bir geri kazanım elde edilmiştir. Su örneklerindeki sülfür miktarı Poli-Clm/PGE ve Pcv/PGE’ler kullanılarak seçimli, hassas ve doğru bir şekilde FIA sisteminde amperometrik olarak tayin edilebileceği sonucuna varılmıştır.



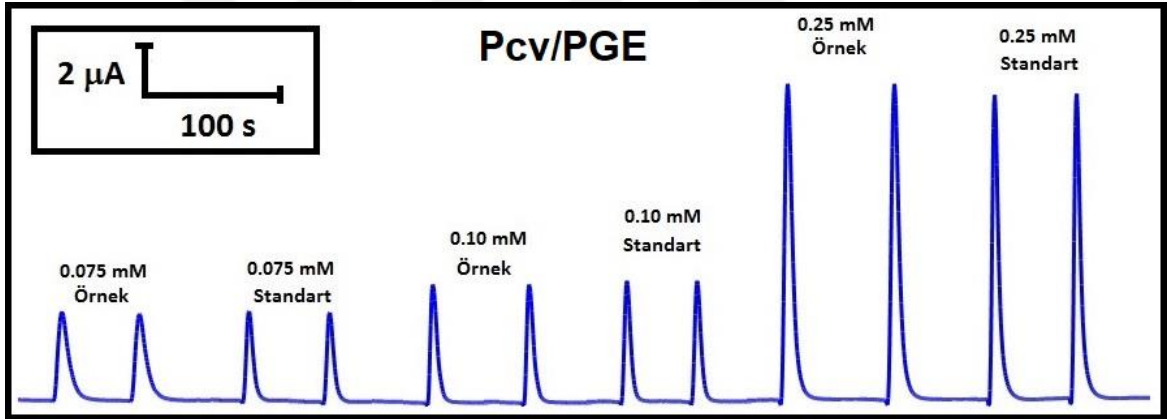
Şekil 4.72. Poli-Clm/PGE’de çeşme suyunda hazırlanan $7,5 \times 10^{-5}$, 1×10^{-4} ve $2,5 \times 10^{-4}$ M Na₂S çözeltileri ile birlikte standart Na₂S çözeltilerine ait FI amperometrik akım-zaman eğrileri (Şekil 4.18’de belirtilen optimize koşullar altında)



Şekil 4.73. Poli-Clm/PGE’de deniz suyunda hazırlanan $7,5 \times 10^{-5}$, 1×10^{-4} ve $2,5 \times 10^{-4}$ M Na₂S çözeltileri ile birlikte standart Na₂S çözeltilerine ait FI amperometrik akım-zaman eğrileri (Şekil 4.18’de belirtilen optimize koşullar altında)



Şekil 4.74. Pcv/PGE’de çeşme suyuyla hazırlanan $7,5 \times 10^{-5}$, 1×10^{-4} ve $2,5 \times 10^{-4}$ M Na_2S çözeltileri ile birlikte standart Na_2S çözeltilerine ait FI amperometrik akım-zaman eğrileri (Şekil 4.39’da belirtilen optimize koşullar altında)



Şekil 4.75. Pcv/PGE’de deniz suyuyla hazırlanan $7,5 \times 10^{-5}$, 1×10^{-4} ve $2,5 \times 10^{-4}$ M Na_2S çözeltileri ile birlikte standart Na_2S çözeltilerine ait FI amperometrik akım-zaman eğrileri (Şekil 4.39’da belirtilen optimize koşullar altında)

Çizelge 4.9. Poli-Clm/PGE için su örneklerinden elde edilen geri kazanım sonuçları (n =5)

Örnek	Eklenen (mol/L)	Bulunan (mol/L)	Geri Kazanım (%)	(%) RSD
Çeşme Suyu	$7,5 \times 10^{-5}$	$7,4 \times 10^{-5} \pm 0,2 \times 10^{-5}$	98,7	2,70
	$1,0 \times 10^{-4}$	$9,9 \times 10^{-5} \pm 0,3 \times 10^{-5}$	99,0	3,03
	$2,5 \times 10^{-4}$	$2,46 \times 10^{-4} \pm 0,1 \times 10^{-4}$	98,4	4,06
Deniz Suyu	$7,5 \times 10^{-5}$	$7,66 \times 10^{-5} \pm 0,3 \times 10^{-5}$	102,1	3,91
	$1,0 \times 10^{-4}$	$9,64 \times 10^{-5} \pm 0,4 \times 10^{-5}$	96,4	4,14
	$2,5 \times 10^{-4}$	$2,55 \times 10^{-4} \pm 0,1 \times 10^{-4}$	102,0	3,92

Çizelge 4.10. Pcv/PGE için su örneklerinden elde edilen geri kazanım sonuçları (n=5)

Örnek	Eklenen (mol/L)	Bulunan (mol/L)	Geri kazanım (%)	(%) RDS
Çeşme Suyu	$7,5 \times 10^{-5}$	$7,58 \times 10^{-5} \pm 9,3 \times 10^{-7}$	101,2	1,22
	$1,0 \times 10^{-4}$	$9,99 \times 10^{-5} \pm 2,8 \times 10^{-6}$	99,9	2,80
	$2,5 \times 10^{-4}$	$2,58 \times 10^{-4} \pm 4,1 \times 10^{-6}$	103,0	1,58
Deniz Suyu	$7,5 \times 10^{-5}$	$7,38 \times 10^{-5} \pm 2,8 \times 10^{-7}$	98,45	0,379
	$1,0 \times 10^{-4}$	$9,85 \times 10^{-5} \pm 4,9 \times 10^{-7}$	98,50	0,497
	$2,5 \times 10^{-4}$	$2,55 \times 10^{-4} \pm 2,6 \times 10^{-6}$	104,4	1,01

BÖLÜM 5

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasının amacı; ekonomik, ticari olarak kolay elde edilebilen, mekaniksel kararlılığı iyi olan, yüksek elektrokimyasal reaktiviteye sahip, modifikasyonu basit bir prosedür ile gerçekleştirilebilen, uzun süren temizleme prosedürleri gerektirmeyen tek kullanımlık bir elektrot materyali olan kalem grafit elektrot (PGE) yüzeyini, aromatik sülfonik asit grubu boyar maddelerinden Clm, Cta, Trp ve Pcv ile modifiye ederek, sülfürün elektrokatalitik yükseltgenmesini hem voltammetrik hem de FIA sisteminde amperometrik olarak inceleyerek, elektrokimyasal sülfür sensörünü tasarlamaktır. Bu çalışmada;

- Aromatik sülfonik asit grubu boyar maddelerinin hem adsorpsiyon hem de elektropolimerizasyon yöntemleriyle PGE yüzeyine modifiye edilerek, modifiye elektrotların hazırlanması,
- Hazırlanan modifiye elektrotlarla çevresel ve biyolojik açıdan önemli olan sülfürün yükseltgenmesine elektrokatalitik yanıtının voltammetrik olarak incelenmesi
- Modifiye elektrotların elektrokimyasal karakterizasyonlarının yapılması
- Daha önce ilk defa PGE için tasarlanan bir fotoelektrokimyasal akış hücresi (Şekil 3.2) kullanarak FIA sisteminde, sülfürün amperometrik sensörünün tasarlanması ve bu sensöre olası girişim yapabilecek maddelerin girişim etkilerinin incelenmesi varsa giderilmesi
- Geliştirilen amperometrik sülfür sensörünün FIA sisteminde deniz suyu ve çeşme suyu örneklerine uygulanması amaçlanarak sırasıyla gerçekleştirilmiştir.

Aromatik Sülfonik Asit Grubu Boyar Maddelerini Kullanarak Modifiye Kalem Grafit Elektrotların Hazırlanması: Yalın PGE materyal ve metod bölümünde bahsedildiği gibi iki farklı yöntem kullanılarak modifiye edilmiştir. İlk olarak adsorpsiyon yöntemi ile modifiye elektrotların hazırlanması için; aromatik sülfonik asit grubu boyar maddelerinden Clm, Cta, Trp ve Pcv'nin belirli bir derişimde çözeltileri hazırlanmış ve yalın PGE'ler bu çözeltilere daldırılarak bir süre bekletilmiştir. Böylece adsorpsiyon yöntemiyle bu maddeler PGE yüzeyine modifiye edilmiş ve analizler için hazır hale getirilmiştir. İkinci yöntem olan elektropolimerizasyon ile modifiye elektrotlar hazırlamak içinse; uygun destek elektrolit ortamında, belirli bir potansiyel aralığında ve döngüde aromatik sülfonik

asit grubu boyar maddelerinin belirli bir derişimi ortama ilave edildikten sonra döngüsel voltammogramları kaydedilmiştir. Böylece redoks mediyatörler elektropolimerizasyon yöntemiyle PGE yüzeyinde polimerik film oluşturarak modifikasyonu tamamlanmış ve analizler için hazır edilmiştir.

Aromatik Sülfonik Asit Grubu Boyar Madde Modifiye PGE'lerin sülfürün yükseltgenmesine elektrokatalitik yanıtının döngüsel voltammetri yöntemiyle incelenmesi ve elektrokimyasal karakterizasyonları: Hazırlanan modifiye elektrotlar ile sülfürün elektrokatalitik yükseltgenmesi incelenmeden önce yalın PGE ile farklı pH'larda destek elektrolit ortamında sülfür eklenerek destek elektrolit pH'ı belirlenmiş ve 0,1 M KCl içeren pH 9,0 BRBS olmasına karar verilmiştir. Adsorpsiyon ve elektropolimerizasyon yöntemleriyle hazırlanan modifiye elektrotların 0,1 M KCl içeren pH 9,0 BRBS ortamında sülfürün yükseltgenmesine elektrokatalitik etkisi gösterip göstermediği incelenmiştir. Clm ve Pcv modifiye PGE'lerle yapılan çalışmalardan beklenen elektrokatalitik yanıt alınırken, Cta ve Trp modifiye PGE'lerden istenilen yanıt elde edilememiş ve PGE yüzeyine modifikasyonları başarılı bir şekilde gerçekleştirilememiştir. Çünkü Cta ve Trp'nin molekül yapısında bulunan naftol grupları, elektron transferini hızlandırma çok etkili olmamıştır. Diğer taraftan Clm'nin yapısında hem naftol hem de hidroksi gruplarının bulunması, ayrıca Pcv'nin de yapısında bulunan katekol gruplarının elektron transferini hızlandırarak, sülfürün yükseltgenmesi için pik akımını artırıp elektrokatalitik etki sağlamışlardır. Sülfürün yükseltgenmesine Clm'nin elektropolimerizasyonla PGE yüzeyine modifikasyonu, adsorpsiyon yoluyla modifikasyonundan daha iyi yanıt verdiği gözlenmiştir. Adsorpsiyon yöntemiyle hazırlanan Clm/PGE'nin sülfürün yükseltgenmesine elektrokatalitik etkisinin istenilen düzeyde olmadığı sonucuna varılmıştır. Benzer şekilde Pcv'nin adsorpsiyon yöntemiyle modifiye edilmesiyle, elektropolimerizasyon yöntemiyle modifiye edilmesinden daha iyi yanıt alınmıştır. Poli-Pcv/PGE sülfürün yükseltgenmesine elektrokatalitik etki gösterse de Pcv/PGE'lerin yanıtının daha iyi olduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak, sülfürün yalın elektrotta +400 mV civarında yayvan şekilde gözlenen yükseltgenme pikini hazırlanan Poli-Clm/PGE ve Pcv/PGE ile yaklaşık olarak 200-300 mV civarında daha negatife çekip, tepkimenin daha kolay gerçekleştirilmesi sağlanmıştır. Clm ve Pcv'nin PGE yüzeyinde elektrokimyasal yükseltgenmeleri ECE mekanizmasıyla açıklanmıştır. Ayrıca Clm ve Pcv için ayrı ayrı mekanizmalar önerilmiştir (Bölüm 4). PGE yüzeyinde gerçekleşen bu ECE mekanizmasına göre; PGE yüzeyinde yükseltgenmiş formda bulunan redoks mediyatörü sülfürün HS⁻ formu ile hızlıca tepkimeye girer ve

kendisi indirgenirken HS^- yükseltgenir. İndirgenen redoks mediyatör elektronlarını elektroda vererek tekrardan yükseltgenir ve sülfür derişimine bağlı olarak, elektrokatalitik akım oluşur. Oluşan bu akım boyar madde modifiye elektrotların, elektron transferini kolaylaştırarak daha negatif potansiyelerde yükseltgenmesine olanak sağlar.

Modifiye elektrotların elektrokimyasal karakterizasyonları: Sülfürün yükseltgenmesine en iyi elektrokatalitik yanıtı veren elektrotların elektrokimyasal karakterizasyonlarını incelemek için; ilk olarak optimum koşullarda hazırlanan modifiye elektrotların 0,1 M KCl içeren pH 9,0 BRBS ortamında değişen tarama hızlarında döngüsel voltammogramları kaydedilmiştir. Her iki modifiye elektrot için elde edilen anodik ve katodik pik akımları tarama hızına ve tarama hızının kareköküne karşı grafiğe geçirilmiştir. Bu grafiklerden C_{lm} için tarama hızının karekökü ile P_{cv} için tarama hızı ile pik akımları arasında doğrusal bir artış gözlenmiştir. Bu da modifikasyon işlemleri C_{lm} için difüzyon, P_{cv} için adsorpsiyon kontrollü bir proses olduğunu göstermektedir. Diğer bir karakterizasyon çalışmasında ise; Poli- C_{lm} /PGE ve P_{cv} /PGE'nin 0,1 M KCl içeren farklı pH'lardaki BRBS ortamlarında, döngüsel voltammogramları kaydedilmiştir. Modifiye elektrotların tersinir redoks çiftine ait potansiyellerin pH ile değişimi grafiğe geçirilerek, bu eğrilerden doğrusal denklemleri hesaplanmıştır. Her iki modifiye elektrodun tersinir redoks çiftleri için hesaplanan doğru denklemlerinin eğimleri Nernst değerine yakın olduğu belirlenmiş, C_{lm} ve P_{cv} için PGE yüzeyinde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonunda transfer edilen elektron-proton sayılarının eşit olduğu şeklinde yorumlanmıştır.

Aromatik sülfonik asit grubu boyar maddelerini kullanarak modifiye kalem grafit elektrotlarla FIA sisteminde sülfürün elektrokimyasal sensörünün tasarlanması ve bu sensörün olası girişimcilere karşı etkisinin incelenmesi: İlk defa PGE için geliştirilen ve teflondan yapılmış fotoelektrokimyasal akış hücresi (Dilgin, 2015; Sağlam ve ark., 2016) (Şekil 3.2) kullanılarak FIA sisteminde sülfürün amperometrik yanıtı incelenmiştir. Bu amaçla sülfürün akım-zaman eğrilerinden Poli- C_{lm} /PGE ve P_{cv} /PGE için uygulama potansiyeli, akış hızı gibi parametreler optimize edilerek, kalibrasyon eğrileri çizilmiştir. Her bir elektrot için optimize edilen parametreler Çizelge 5.1'de verilmiştir. Çizelge 5.1'den görüldüğü Poli- C_{lm} /PGE ve P_{cv} /PGE için elde edilen kalibrasyon eğrilerinin eğimi, aynı koşullarda yalnız PGE için elde edilen eğrinin eğiminden sırasıyla yaklaşık 13 ve 50 kat daha büyük olduğu tespit edilmiştir. Bu da yalnız PGE'nin C_{lm} ve P_{cv} ile modifiye edilmesiyle, sülfür tayini için duyarlılığının sırasıyla 13 ve 50 kat arttığını

göstermektedir. Ayrıca taşıyıcı çözeltinin optimum koşullarda sisteme en az 10 kez enjekte edilmesiyle gözlenebilir sınırları sırasıyla Poli-Clm/PGE için 0,03 μM ve Pcv/PGE için 0,07 μM olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 5.1. Poli-Clm/PGE ve Pcv/PGE ile Sülfürün FI Amperometrik Tayini için Elde Edilen Analitik Parametreler (UP: Uygulama Potansiyeli; DA: Doğrusal aralık; LOD: Gözlenebilir sınırları)

Elektrot	Analit	UP ve Ortam	DA / μM	LOD (μM)	Doğru denklemi
Yalın PGE	Sülfür	+250 mV, 1,0 M KCl içeren pH 9,0 BRBS	5-500	-	$y(\mu\text{A})=0,002x(\mu\text{M}) - 0,0029$ $R^2=0,9996$
Poli-Clm/PGE	Sülfür	+250 mV, 1,0 M KCl içeren pH 9,0 BRBS	0,1-500	0,03	$y(\mu\text{A})=0,026x(\mu\text{M}) + 0,087$ $R^2=0,9989$
Yalın PGE	Sülfür	+100 mV, 1,0 M KCl içeren pH 9,0 BRBS	2,5-250	-	$y(\mu\text{A})=0,0009x(\mu\text{M}) + 0,002$ $R^2=0,9982$
Pcv/PGE	Sülfür	+100 mV, 1,0 M KCl içeren pH 9,0 BRBS	0,25-250	0,07	$y(\mu\text{A})=0,045x(\mu\text{M}) + 0,053$ $R^2=0,9993$

Poli-Clm/PGE ve Pcv/PGE için optimum parametreler belirlendikten sonra bu koşullarda geliştirilen sülfür sensörüne olası girişimcilerden olabilecek; biyolojik açıdan önemli maddelerin, bazı anyonik ve katyonik türlerin girişim etkisi incelenmiştir. Anyonik türlerin hemen hemen hiçbiri girişim etkisi göstermezken, katyonik türler ve bazı biyolojik maddeler önemli ölçüde girişim etkisi göstermiştir. Anyonik türlerden yalnızca girişimci derişimi sülfürün derişiminin 10 katı olduğu koşullarda Poli-Clm/PGE için $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ve I^- 'nin Pcv/PGE'de ise $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ve CO_3^{2-} 'nin çok az negatif girişim yaptığı, fakat bu etki %5'ten az olduğundan elektrokimyasal sensör tasarımı için kabul edilebilir olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca anyonik türler için sülfür ve girişimci derişiminin eşit, 2 ve 5 katı olduğu durumda kaydadeğer bir girişim etkisi gözlenmemiştir. Katyonik türlerden Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} iyonları girişim yapmazken bunların dışında kalan Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , ve Fe^{3+} iyonları önemli ölçüde girişim etkisi göstermiştir. Çünkü bu metalik türlerin çözünürlük çarpımı değerleri oldukça küçük olduğundan sülfür ile çökeltme tepkimesi vermektedir. Biyolojik açıdan önemli olan maddelerden ise; L-askorbik asit, dopamin ve ürik asidin birebir ve artan derişimlerde önemli oranda pozitif girişim

yaptığı gözlenmiştir. Sisteamin yalnızca 1:1 sülfür:girişimci oranında girişim yapmazken, artan derişimlerde pozitif girişim etkisi göstermiştir. Bunun sebebi sülfürün yükseltgenme potansiyelinde bu maddelerin de yükseltgenmesidir. Bunların dışında D-glukoz, L-glutamik asit, salisilik asit ve sitrik asit için amperometrik sülfür sensör kullanımında herhangi bir girişim etkisi gözlenmemiştir. Bu maddelerin girişim etkisini gidermek için metal iyonlarıyla daha kararlı kompleks oluşturan iki önemli ligand olan; EDTA ve etilen glikol ortama ilave edilerek FI amperometrik akım-zaman eğrileri optimum koşullarda kaydedilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre EDTA ve etilen glikol ile metal iyonlarının girişim etkilerinin önemli derecede giderildiği tespit edilmiştir. Sonuç olarak; anyonik türlerin girişim etkisi göstermediği, girişim yapan katyonik türlerin ise girişim etkisi giderildiği için, sülfürün amperometrik sensörlerinin su örneklerine uygulanabilirliği test edilmiştir.

Geliştirilen amperometrik sülfür sensörlerinin FIA sisteminde deniz suyu ve çeşme suyu örneklerine uygulanması: Geliştirilen amperometrik sülfür sensörleri; Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Analitik Kimya Laboratuvarından alınan çeşme suyu ve Çanakkale Güzelyalı Köyünden alınan deniz suyundan oluşan örneklere belli bir derişimde sülfür eklenerek, 3 farklı derişimde standart sülfür ve örnek çözeltileri hazırlanmış, geri kazanım çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Poli-Clm/PGE için % 98-102 ve Pcv/PGE için % 98-104 oranlarında geri kazanım değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen bu değerler tasarlanan FI amperometrik sülfür sensörlerinin su örneklerinde büyük bir doğrulukla uygulanabileceğini sonucunu göstermektedir.

Sonuç olarak; literatüre bakıldığında sülfür ve türlerini tayin etmek için birçok analitik yöntem geliştirildiği fakat bu yöntemler arasından elektrokimyasal yöntemlerin daha fazla kullanıldığı ve son zamanlarda daha popüler bir hal aldığı görülmektedir. Bu tez çalışması ile literatürden farklı olarak; ekonomik, ticari olarak kolay elde edilebilen, mekaniksel kararlılığı iyi olan, yüksek elektrokimyasal reaktiviteye sahip, modifikasyonu basit bir prosedür ile gerçekleştirilebilen, tek kullanımlık ve uzun süren yüzey temizleme prosedürleri gerektirmeyen elektrot materyali olan PGE'nin yüzeyini; elektrokatalitik etkisi iyi olan aromatik sülfonik asit grubu redoks mediyatörlerinden Clm ve Pcv ile modifiye ederek, FIA sisteminde ilk defa sülfürün elektrokimyasal sensörleri başarılı bir şekilde geliştirilmiştir. Hem voltammetrik hem de amperometrik olarak elde edilen veriler, Clm ve Pcv'nin PGE yüzeyine etkili bir şekilde modifiye edilebileceğini ve bu modifiye elektrotların su örneklerinde bulunan sülfürün çok düşük derişimlerindeki tayininde

uygulanabileceğini göstermektedir. Ayrıca gerçekleştirilen bu çalışmada elektrokimyasal sülfür sensörü iki farklı metod ile hazırlanarak, çevresel ve endüstriyel açıdan önemli olan sülfür ve türlerinin tayini için bu sensörlerin geliştirilebileceği düşünülmektedir. Son olarak; düşük maliyetli, hızlı yanıt veren ve yüksek duyarlığa sahip olan elektrokimyasal sülfür sensörlerinin geliştirilmesi için yeni birer yöntem olarak literatüre katkı sağlayacağı düşünülmektedir.



KAYNAKLAR

- Akanda M., Sohail M., Aziz M., Kawde A. N., 2016. Recent Advances in Nanomaterial Modified Pencil Graphite Electrodes for Electroanalysis. *Electroanalysis*, 28 (3): 408-424.
- Akhavan O., Ghaderi E., Rahighi R., Abdolahad M., 2014. Spongy Graphene Electrode in Electrochemical Detection of Leukemia at Single-Cell Levels. *Carbon*, 79: 654-663.
- Amatatongchai M., Sroysee W., Jarujamrus P., Nacapricha D., Lieberzeit P. A., 2018. Selective Amperometric Flow-Injection Analysis of Carbofuran Using a Molecularly-Imprinted Polymer and Gold-Coated-Magnetite Modified Carbon Nanotube-Paste Electrode. *Talanta*, 179: 700-709.
- Amini N., Shamsipur M., Gholivand M. B., 2015. Electrocatalytic Oxidation of Sulfide and Electrochemical Behavior of Chlorpromazine Based on Organic-Inorganic Hybrid Nanocomposite. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 396: 245-253.
- Ayaz S., Dilgin Y., 2017. Flow Injection Amperometric Determination of Hydrazine Based on Its Electrocatalytic Oxidation at Pyrocatechol Violet Modified Pencil Graphite Electrode. *Electrochimica Acta*, 258: 1086-1095.
- Baciu A., Ardelean M., Pop A., Pode R., Manea F., 2015. Simultaneous Voltammetric/Amperometric Determination Of Sulfide and Nitrite in Water at BDD Electrode. *Sensors*, 15 (6): 14526-14538.
- Backer M., Rakowski D., Poghossian A., Biselli M., Wagner P., Schöning M. J., 2013. Chip-Based Amperometric Enzyme Sensor System for Monitoring of Bioprocesses by Flow-Injection Analysis. *Journal of Biotechnology*, 163 (4): 371-376.
- Baker D. R., Simmerman R. F., Sumner J. J., Bruce B. D., Lundgren C. A., 2014. Photoelectrochemistry of Photosystem I Bound in Nafion. *Langmuir*, 30 (45): 13650-13655.

- Baumgartner L. K., Reid R. P., Dupraz C., Decho A. W., Buckley D., Spear J., Visscher P. T., 2006. Sulfate Reducing Bacteria in Microbial Mats: Changing Paradigms, New Discoveries. *Sedimentary Geology*, 185 (3-4): 131-145.
- Brooks J. M., Kennicutt M., Fisher C., Macko S., Cole K., Childress J., Vetter R., 1987. Deep-Sea Hydrocarbon Seep Communities: Evidence for Energy and Nutritional Carbon Sources. *Science*, 238 (4830): 1138-1142.
- Canarlan S., 2011. Poli-Metilen Mavisi Modifiye Elektrotla Sülfürün Elektrokatalitik Tayini ve Uygulaması. Yüksek Lisans Tezi. Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Türkiye.
- Cao X., Gao J., Ye Y., Wang P., Ding S., Ye Y., Sun H., 2016a. Amperometric Determination of Sulfide by Glassy Carbon Electrode Modified with Hemin Functionalized Reduced Graphene Oxide. *Electroanalysis*, 28 (1): 140-144.
- Cao X., Xu H., Ding S., Ye Y., Ge X., Yu L., 2016b. Electrochemical Determination of Sulfide in Fruits Using Alizarin-Reduced Graphene Oxide Nanosheets Modified Electrode. *Food Chemistry*, 194: 1224-1229.
- Chandra U., Swamy B. K., Gilbert O., Sherigara B., 2010. Voltammetric Resolution of Dopamine in The Presence of Ascorbic Acid and Uric Acid at Poly (Calmagite) Film Coated Carbon Paste Electrode. *Electrochimica Acta*, 55 (24): 7166-7174.
- Chang J. L., Wei G. T., Chen T. Y., Zen J. M., 2013. Highly Stable Polymeric Ionic Liquid Modified Electrode to Immobilize Ferricyanide for Electroanalysis of Sulfide. *Electroanalysis*, 25 (4): 845-849.
- Chen A., Miller B., 2004. Potential Oscillations During the Electrocatalytic Oxidation of Sulfide on a Microstructured Ti/Ta₂O₅-IrO₂ Electrode. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108 (7): 2245-2251.
- Chen L., Tang Y., Wang K., Liu C., Luo S., 2011. Direct Electrodeposition of Reduced Graphene Oxide on Glassy Carbon Electrode and Its Electrochemical Application. *Electrochemistry Communications*, 13 (2): 133-137.

- Chen X. M., Wu G. H., Jiang Y. Q., Wang Y.-R., Chen X., 2011. Graphene and Graphene-Based Nanomaterials: The Promising Materials for Bright Future of Electroanalytical Chemistry. *Analyst*, 136 (22): 4631-4640.
- Chen Y. H., Kirankumar R., Kao C.-L., Chen P.-Y., 2016. Electrodeposited Ag, Au, And AuAg Nanoparticles on Graphene Oxide-Modified Screen-Printed Carbon Electrodes for the Voltammetric Determination of Free Sulfide in Alkaline Solutions. *Electrochimica Acta*, 205: 124-131.
- Ciucu A. A., 2014. Chemically Modified Electrodes in Biosensing. *Journal of Biosensors & Bioelectronics*, 5 (3): 1.
- Corn M., 1993. *Handbook of Hazardous Materials 1st Edition*.
- Cross E. S., Williams L. R., Lewis D. K., Magoon G. R., Onasch T. B., Kaminsky M. L., Jayne J. T., 2017. Use of Electrochemical Sensors for Measurement of Air Pollution: Correcting Interference Response and Validating Measurements. *Atmospheric Measurement Techniques*, 10 (9): 3575.
- Dai Long Vu L. C. E., 2013. Determination of Sulfide by Hematoxylin Multiwalled Carbon Nanotubes Modified Carbon Paste Electrode. *Electroanalysis*, 25 (8): 1967-1973.
- Demetriades D., Economou A., Voulgaropoulos A., 2004. A Study of Pencil-Lead Bismuth-Film Electrodes for the Determination Of Trace Metals by Anodic Stripping Voltammetry. *Analytica Chimica Acta*, 519 (2): 167-172.
- Deng H. H., Weng S. H., Huang S. L., Zhang L. N., Liu A. L., Lin X. H., Chen W., 2014. Colorimetric Detection of Sulfide Based on Target-Induced Shielding Against the Peroxidase-Like Activity of Gold Nanoparticles. *Analytica Chimica Acta*, 852: 218-222.
- Dilgin Y., Canarslan S., Ayyildiz O., Ertek B., Nisli G., 2012a. Flow Injection Analysis of Sulphide Based on Its Photoelectrocatalytic Oxidation at Poly-Methylene Blue Modified Glassy Carbon Electrode. *Electrochimica Acta*, 66: 173-179.

- Dilgin Y., Kizilkaya B., Ertek B., Erena N., Dilgin D. G., 2012b. Amperometric Determination of Sulfide Based on Its Electrocatalytic Oxidation at a Pencil Graphite Electrode Modified with Quercetin. *Talanta*, 89: 490-495.
- Dilgin Y., Kizilkaya B., Ertek B., Isik F., Dilgin D. G., 2012c. Electrocatalytic Oxidation of Sulphide Using a Pencil Graphite Electrode Modified with Hematoxylin. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 171: 223-229.
- Dilgin D. G., Gokcel H. I., 2015. Photoelectrochemical Glucose Biosensor in Flow Injection Analysis System Based on Glucose Dehydrogenase Immobilized on Poly-Hematoxylin Modified Glassy Carbon Electrode. *Analytical Methods*, 7 (3): 990-999.
- Dilgin, Y. 2015. "Kuantum Noktalarla Modifiye Edilmiş Elektrotlar Kullanarak Akışa Enjeksiyon Analiz Sisteminde Fotoelektrokimyasal Sensör Tasarımı", 1001 TÜBİTAK Projesi (Proje No:112T375)
- Dilgin D. G., Karakaya S., 2016. Differential Pulse Voltammetric Determination of Acyclovir in Pharmaceutical Preparations Using a Pencil Graphite Electrode. *Materials Science and Engineering: C*, 63: 570-576.
- Dong S., Wang Y., 1989. The Application of Chemically Modified Electrodes in Analytical Chemistry. *Electroanalysis*, 1 (2): 99-106.
- Dursun Z., 2016. Modifiye Elektrotların Hazırlanması ve Elektrokimyasal Uygulamaları, IV. Ulusal Uygulamalı Elektrokimya Lisansüstü Yaz Okulu ve Çalıştayı 'Fonksiyonel Yüzeyler ve Elektrokataliz'. 60-96.
- Emir G., Dilgin Y., 2018. Flow Injection Analysis of Sulfide at a Calmagite-Modified Pencil Graphite Electrode. *Analytical Letters*, 51 (1-2): 133-150.
- Erdem A., Ariksoysal D. O., Karadeniz H., Kara P., Sengonul A., Sayiner A. A., Ozsoz M., 2005. Electrochemical Genomagnetic Assay for the Detection of Hepatitis B Virus Dna in Polymerase Chain Reaction Amplicons by Using Disposable Sensor Technology. *Electrochemistry Communications*, 7 (8): 815-820.

- Erdem A., Kerman K., Meric B., Akarca U. S., Ozsoz M., 2000. Novel Hybridization Indicator Methylene Blue for the Electrochemical Detection of Short DNA Sequences Related to the Hepatitis B Virus. *Analytica Chimica Acta*, 422 (2): 139-149.
- Ertek B., Akgul C., Dilgin Y., 2016. Photoelectrochemical Glucose Biosensor Based on a Dehydrogenase Enzyme and $\text{NAD}^{(+)}/\text{NADH}$ Redox Couple Using a Quantum Dot Modified Pencil Graphite Electrode. *RSC Advances*, 6 (24): 20058-20066.
- Ertek B., Dilgin Y., 2016. Photoamperometric Flow Injection Analysis of Glucose Based on Dehydrogenase Modified Quantum Dots-Carbon Nanotube Nanocomposite Electrode. *Bioelectrochemistry*, 112: 138-144.
- Ertek B., Vu D. L., Cervenka L., Dilgin Y., 2012. Flow Injection Amperometric Detection of Sulfide Using a Prussian Blue Modified Glassy Carbon Electrode. *Analytical Sciences*, 28 (11): 1075-1080.
- Ertek B., 2016. Kuantum Nokta Modifiye Elektrotlar Kullanarak Fotobiyosensör Tasarımı ve Akışa Enjeksiyon Sisteminde Uygulanması. Doktora Tezi. Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Türkiye.
- Evans C. L., 1967. The Toxicity of Hydrogen Sulphide and Other Sulphides. *Experimental Physiology*, 52 (3): 231-248.
- Fang B., Zhang N., Zhang W., Gu A., Wang G., 2009. A Novel Hydrogen Peroxide Sensor Based On Multiwalled Carbon Nanotubes/Poly (Pyrocatechol Violet) Modified Glassy Carbon Electrode. *Journal of Applied Polymer Science*, 112 (6): 3488-3493.
- Feng J., Gao Q., Xu L., Wang J., 2005. Nonlinear Phenomena in the Electrochemical Oxidation of Sulfide. *Electrochemistry Communications*, 7 (12): 1471-1476.
- Florou A. B., Prodromidis M. I., Karayannis M. I., Tzouwara-Karayanni S. M., 2000. Electrocatalysis of Sulphide with a Cellulose Acetate Film Bearing 2, 6-Dichlorophenolindophenol. Application to Sewage Using a Fully Automated Flow Injection Manifold. *Talanta*, 52 (3): 465-472.

- Fotouhi L., Behrozi L., Heravi M. M., Nematollahi D., 2009. Electrochemical Oxidation of Catechols in The Presence of Pyrimidine-2-Thiol: Application to Electrosynthesis. *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, 184 (10): 2749-2757.
- Gandouzi I., Tertis M., Cernat A., Bakhrouf A., Coros M., Pruneanu S., Cristea C., 2018. Sensitive Detection of Pyoverdine with an Electrochemical Sensor Based on Electrochemically Generated Graphene Functionalized with Gold Nanoparticles. *Bioelectrochemistry*, 120: 94-103.
- Gao W., Song J. F., Wu N. Y., 2005. Voltammetric Behavior and Square-Wave Voltammetric Determination of Trepibutone at a Pencil Graphite Electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 576 (1): 1-7.
- Ghaedi M., Naderi S., Montazerzohori M., Taghizadeh F., Asghari A., 2017. Chemically Modified Multiwalled Carbon Nanotube Carbon Paste Electrode for Copper Determination. *Arabian Journal of Chemistry*, 10: S2934-S2943.
- Ghayad I. M., Al Kharafi F. M., Saad A. Y., Ateya B. G., 2010. Electrochemical Oxidation of Sulfide Ions on Platinum Electrodes. *Modern Applied Science*, 4 (3): 2.
- Giovanelli D., Lawrence N. S., Jiang L., Jones T. G., Compton R. G., 2003. Electrochemical Characterization of Sulfide Tagging Via Its Reaction with Benzoquinone Derivatives. *Analytical Letters*, 36 (14): 2941-2959.
- Golabi S., Zare H., Hamzehloo M., 2002. Electrochemistry and Electrocatalytic Activity of Pyrocatechol Violet (Pcv) Film on a Glassy Carbon Electrode Towards the Oxidation of Reduced Nicotinamide Adenine Dinucleotide (NADH). *Electroanalysis*, 14 (9): 611-618.
- Gorton L., 1986. Chemically Modified Electrodes for the Electrocatalytic Oxidation of Nicotinamide Coenzymes. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 82 (4): 1245-1258.
- Guidotti T. L., 2010. Hydrogen Sulfide: Advances in Understanding Human Toxicity. *International Journal of Toxicology*, 29 (6): 569-581.

- Gunn B., Wong R., 2001. Noxious Gas Exposure in The Outback: Two Cases of Hydrogen Sulfide Toxicity. *Emergency Medicine Australasia*, 13 (2): 240-246.
- Gürsu H., Gençten M., Şahin Y., 2017. One-Step Electrochemical Preparation of Graphene-Coated Pencil Graphite Electrodes by Cyclic Voltammetry and their Application in Vanadium Redox Batteries. *Electrochimica Acta*, 243: 239-249.
- Hallaj R., Salimi A., Kavosi B., Mansouri G., 2016. Highly Sensitive and Ultra-Selective Amperometric Nitrite Sensor Using Cyclometalated Rh (Iii)-Complex/Cnts Modified Glassy Carbon Electrode Integrated with Flow Injection Analysis. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 233: 107-119.
- Hansen E., Růžička J., Krug F., Zagatto E., 1983. Selectivity in Flow Injection Analysis. *Analytica Chimica Acta*, 148: 111-125.
- Hu L. Y., Hu S. L., Wu J., Li Y. H., Zheng J. L., Wei Z. J., Zhang H., 2012. Hydrogen Sulfide Prolongs Postharvest Shelf Life of Strawberry and Plays an Antioxidative Role in Fruits. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60 (35): 8684-8693.
- Hu X., Mutus B., 2013. Electrochemical Detection of Sulfide. *Reviews in Analytical Chemistry*, 32 (3): 247-256.
- Kang X., Mai Z., Zou X., Cai P., Mo J., 2007. A Sensitive Nonenzymatic Glucose Sensor in Alkaline Media with a Copper Nanocluster/Multiwall Carbon Nanotube-Modified Glassy Carbon Electrode. *Analytical Biochemistry*, 363 (1): 143-150.
- Karadeniz H., Gulmez B., Sahinci F., Erdem A., Kaya G. I., Unver N., Ozsoz M., 2003. Disposable Electrochemical Biosensor for the Detection of the Interaction Between DNA and Lycorine Based on Guanine and Adenine Signals. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 33 (2): 295-302.
- Karakaya S., Dilgin Y., 2017. Flow Injection Amperometric Analysis of H₂O₂ at Platinum Nanoparticles Modified Pencil Graphite Electrode. *Electroanalysis*, 29 (6): 1626-1634.
- Karaman Y., 2014. Investigation of Electrochemical Behavior of Calmagite at a Glassy Carbon Electrode. *Dyes and Pigments*, 106: 39-44.

- Karyakin A. A., Karyakina E. E., Gorton L., 2000. Amperometric Biosensor for Glutamate Using Prussian Blue-Based “Artificial Peroxidase” as a Transducer for Hydrogen Peroxide. *Analytical Chemistry*, 72 (7): 1720-1723.
- Kashi M. B., Silva S. M., Yang Y., Gonçales V. R., Parker S. G., Barfidokht A., Gooding J. J., 2017. Light-Activated Electrochemistry without Surface-Bound Redox Species. *Electrochimica Acta*, 251: 250-255.
- Kayan D. B., Koçak D., İlhan M., Koca A., 2017. Electrocatalytic Hydrogen Production on a Modified Pencil Graphite Electrode. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42 (4): 2457-2463.
- Kiba N., Furusawa M., 1981. Improved Method for Titrimetric Determination of Sulphide By The Iodine-Azide Reaction. *Talanta*, 28 (8): 601-602.
- Kong M. C., Salin E. D., 2012. Spectrophotometric Determination of Aqueous Sulfide on a Pneumatically Enhanced Centrifugal Microfluidic Platform. *Analytical Chemistry*, 84 (22): 10038-10043.
- Kumar S. A., Chen S. M., 2008. Electroanalysis of NADH Using Conducting and Redox Active Polymer/Carbon Nanotubes Modified Electrodes - A Review. *Sensors*, 8 (2): 739-766.
- Lawrence N. S., Davis J., Compton R. G., 2000. Analytical Strategies for the Detection of Sulfide: A Review. *Talanta*, 52 (5): 771-784.
- Lawrence N. S., Thompson M., Prado C., Jiang L., Jones T. G., Compton R. G., 2002. Amperometric Detection of Sulfide at a Boron Doped Diamond Electrode: The Electrocatalytic Reaction of Sulfide with Ferricyanide in Aqueous Solution. *Electroanalysis*, 14 (7-8): 499-504.
- Lawrence N. S., Tustin G. J., Faulkner M., Jones T. G., 2006. Ferrocene Sulfonates as Electrocatalysts for Sulfide Detection. *Electrochimica Acta*, 52 (2): 499-503.
- Levent A., Yardim Y., Senturk Z., 2009. Voltammetric Behavior of Nicotine at Pencil Graphite Electrode and Its Enhancement Determination in the Presence of Anionic Surfactant. *Electrochimica Acta*, 55 (1): 190-195.

- Li J., Yin C., Huo F., 2015. Chromogenic and Fluorogenic Chemosensors for Hydrogen Sulfide: Review of Detection Mechanisms Since The Year 2009. *Rsc Advances*, 5 (3): 2191-2206.
- Li S. P., Hu K. D., Hu L. Y., Li Y. H., Jiang A. M., Xiao F., Zhang H., 2014. Hydrogen Sulfide Alleviates Postharvest Senescence of Broccoli by Modulating Antioxidant Defense and Senescence-Related Gene Expression. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 62 (5): 1119-1129.
- Liu S., Ju H., 2003. Reagentless Glucose Biosensor Based on Direct Electron Transfer of Glucose Oxidase Immobilized on Colloidal Gold Modified Carbon Paste Electrode. *Biosensors and Bioelectronics*, 19 (3): 177-183.
- Lopez R., Lapena A. C., Cacho J., Ferreira V., 2007. Quantitative Determination of Wine Highly Volatile Sulfur Compounds by Using Automated Headspace Solid-Phase Microextraction and Gas Chromatography-Pulsed Flame Photometric Detection: Critical Study and Optimization of a New Procedure. *Journal of Chromatography A*, 1143 (1-2): 8-15.
- Lourencao B. C., Pinheiro R. A., Silva T. A., Corat E. J., Fatibello-Filho O., 2017. Porous Boron-Doped Diamond/Cnt Electrode as Electrochemical Sensor for Flow-Injection Analysis Applications. *Diamond and Related Materials*, 74: 182-190.
- Lv Z. L., Qi G. M., Jiang T. J., Guo Z., Yu D. Y., Liu J. H., Huang X. J., 2017. A Simplified Electrochemical Instrument Equipped with Automated Flow-Injection System and Network Communication Technology for Remote Online Monitoring of Heavy Metal Ions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 791: 49-55.
- Mahmood Q., Zheng P., Cai J., Hayat Y., Hassan M. J., Wu D.-L., Hu B.-L., 2007. Sources of Sulfide in Waste Streams and Current Biotechnologies for Its Removal. *Journal of Zhejiang University-Science A*, 8 (7): 1126-1140.
- Manjunatha P., Nayaka Y. A., Chethana B., Vidyasagar C., Yathisha R., 2018. Development of Multi-Walled Carbon Nanotubes Modified Pencil Graphite Electrode for the Electrochemical Investigation of Aceclofenac Present in Pharmaceutical and Biological Samples. *Sensing and Bio-Sensing Research*, 17: 7-17.

- Mann M. A., Helfrick J. C., Bottomley L. A., 2016. Diagnostic Criteria for Identifying an ECE Mechanism with Cyclic Square Wave Voltammetry. *Journal of The Electrochemical Society*, 163 (4): H3101-H3109.
- Mead M. I., Popoola O., Stewart G., Landshoff P., Calleja M., Hayes M., Dicks J., 2013. the Use of Electrochemical Sensors for Monitoring Urban Air Quality in Low-Cost, High-Density Networks. *Atmospheric Environment*, 70: 186-203.
- Miller B., Chen A., 2006. Oscillatory Instabilities During the Electrochemical Oxidation of Sulfide on a Pt Electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 588 (2): 314-323.
- Mousavi M., Sarlack N., 1997. Spectrophotometric Determination of Trace Amounts of Sulfide Ion Based on Its Catalytic Reduction Reaction with Methylene Blue in The Presence of Te (Iv). *Analytical Letters*, 30 (8): 1567-1578.
- Murray R. W., Ewing A. G., Durst R. A., 1987. Chemically Modified Electrodes. Molecular Design for Electroanalysis. *Analytical Chemistry*, 59 (5): 379a-390a.
- Muyzer G., Stams A. J., 2008. The Ecology and Biotechnology of Sulphate-Reducing Bacteria. *Nature Reviews Microbiology*, 6 (6): 441.
- Nantaphol S., Watanabe T., Nomura N., Siangproh W., Chailapakul O., Einaga Y., 2017. Bimetallic Pt–Au Nanocatalysts Electrochemically Deposited on Boron-Doped Diamond Electrodes for Nonenzymatic Glucose Detection. *Biosensors and Bioelectronics*, 98: 76-82.
- Nematollahi D., Ghasemi F., Khazalpour S., Varmaghani F., 2016. Kinetic Study on Electrochemical Oxidation of Catechols in the Presence of Cycloheptylamine and Aniline: Experiments and Digital Simulation. *Journal of Chemical Sciences*, 128 (12): 1887-1894.
- Nişli G., 2001. Kimyasal Modifiye Elektrotlar, Eser Analiz Yaz Okulu. 199-211.
- Paim L. L., Stradiotto N. R., 2010. Electrooxidation of Sulfide by Cobalt Pentacyanonitrosylferrate Film on Glassy Carbon Electrode by Cyclic Voltammetry. *Electrochimica Acta*, 55 (13): 4144-4147.

- Pandey S. K., Kim K.-H., Tang K.-T., 2012. A Review of Sensor-Based Methods for Monitoring Hydrogen Sulfide. *Trac Trends in Analytical Chemistry*, 32: 87-99.
- Patnaik P., 2007. *A Comprehensive Guide to the Hazardous Properties of Chemical Substances*, 3rd Edition.
- Pawlak Z., Pawlak A. S., 1999. Modification of Iodometric Determination of Total and Reactive Sulfide in Environmental Samples. *Talanta*, 48 (2): 347-353.
- Pfennig N., Widdel F., 1982. The Bacteria of the Sulphur Cycle. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. B*, 298 (1093): 433-441.
- Pohanish R., 2011. *Sitting's Handbook of Toxic and Hazardous Chemicals and Carcinogens* 6th Edition.
- Poorahong S., Thammakhet C., Thavarungkul P., Limbut W., Numnuam A., Kanatharana P., 2012. Amperometric Sensor for Detection of Bisphenol A Using a Pencil Graphite Electrode Modified with Polyaniline Nanorods and Multiwalled Carbon Nanotubes. *Microchimica Acta*, 176 (1-2): 91-99.
- Pourreza N., Golmohammadi H., 2014. Green Colorimetric Recognition of Trace Sulfide Ions in Water Samples Using Curcumin Nanoparticle in Micelle Mediated System. *Talanta*, 119: 181-186.
- Qi P., Wan Y., Zhang D., Wu J., 2011. Reduced Graphene Sheets Modified Electrodes for Electrochemical Detection of Sulfide. *Electroanalysis*, 23 (12): 2796-2801.
- Rajabi H. R., Shamsipur M., Khosravi A. A., Khani O., Yousefi M. H., 2013. Selective Spectrofluorimetric Determination of Sulfide Ion Using Manganese Doped ZnS Quantum Dots as Luminescent Probe. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 107: 256-262.
- Raouf J.-B., Ojani R., Chekin F., 2009. Immobilization Of 1, 2-Naphthoquinone-4-Sulfonic Acid on Gold Electrode: Application for Cysteamine Detection Using Michael Addition. *Journal of Materials Science*, 44 (10): 2688.

- Raouf J., Ojani R., Amiri-Aref M., Chekin F., 2010. Catechol as an Electrochemical Indicator for Voltammetric Determination of N-Acetyl-L-Cysteine in Aqueous Media at the Surface of Carbon Paste Electrode. *Journal of Applied Electrochemistry*, 40 (7): 1357-1363.
- Reiffenstein R., Hulbert W. C., Roth S. H., 1992. Toxicology of Hydrogen Sulfide. *Annual Review of Pharmacology and Toxicology*, 32 (1): 109-134.
- Rembisz Z., Bzdurska D., Obiedzinska J., Martinez-Manez R., Zakrzewski R., 2015. A Derivatization Approach Using Pyrylium Salts for the Sensitive and Simple Determination of Sulfide in Spring Water by High Performance Liquid Chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1407: 184-192.
- Rodrigues S. S. M., Oleksiak Z., Ribeiro D. S., Poboży E., Trojanowicz M., Prior J. A., Santos J. L., 2014. Selective Determination Of Sulphide Based On Photoluminescence Quenching of Mpa-Capped Cdte Nanocrystals by Exploiting a Gas-Diffusion Multi-Pumping Flow Method. *Analytical Methods*, 6 (19): 7956-7966.
- Roman G., Pappas A. C., Kovala-Demertzi D., Prodromidis M. I., 2004. Preparation of a 2-(4-Fluorophenyl) Indole-Modified Xerogel and Its Use for the Fabrication of Screen-Printed Electrodes for the Electrocatalytic Determination of Sulfide. *Analytica Chimica Acta*, 523 (2): 201-207.
- Ruzicka J., Hansen E., 1980. Flow Injection Analysis. Principles, Applications and Trends. *Anal. Chim. Acta*, 114: 19-44.
- Ruzicka J., Hansen E., 1982. Flow-Injection Analysis and Its Early History. *Talanta*, 29 (2): 157.
- Ruzicka J., Hansen E. H., 1978. Flow Injection Analysis - Principle and Theory of Method Design of a Programmable Microanalyzer. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 176 (Sep): 62-62.
- Safavi A., Abi A., 2015. A Selective and Sensitive Sensor for Determination of Sulfide in Aquatic Environment. *Sensors*, 15 (6): 3507-3513.

- Sağlam Ö., Dilgin Y., 2017. Fabrication of Photoelectrochemical Glucose Biosensor in Flow Injection Analysis System Using ZnS/Cds-Carbon Nanotube Nanocomposite Electrode. *Electroanalysis*, 29 (5): 1368-1376.
- Sağlam Ö., Kızılkaya B., Uysal H., Dilgin Y., 2016. Biosensing of Glucose in Flow Injection Analysis System Based on Glucose Oxidase-Quantum Dot Modified Pencil Graphite Electrode. *Talanta*, 147: 315-321.
- Sajid M., Nazal M. K., Mansha M., Alsharaa A., Jillani S. M. S., Basheer C., 2016. Chemically Modified Electrodes for Electrochemical Detection of Dopamine in The Presence of Uric Acid and Ascorbic Acid: A Review. *Trac Trends in Analytical Chemistry*, 76: 15-29.
- Saleh T. A., Alaqad K. M., Rahim A., 2018. Electrochemical Sensor for the Determination of Ketoconazole Based on Gold Nanoparticles Modified Carbon Paste Electrode. *Journal of Molecular Liquids*, 256: 39-48.
- Salehzadeh H., Nematollahi D., Hajian A., 2017. 1, 2, 4-Triazole-3-Thiol-Protected Silver-Nanoparticles as a Platform for ECE Electrochemical Reaction. *Electrochemistry Communications*, 82: 56-60.
- Shamsipur M., Roushani M., Pourmortazavi S., Shahabadi N., 2014. Amperometric Determination of Sulfide Ion by Glassy Carbon Electrode Modified with Multiwall Carbon Nanotubes and Copper (Ii) Phenanthroline Complex. *Open Chemistry*, 12 (10): 1091-1099.
- Shamsipur M., Tashkhourian J., Sharghi H., 2005. Development of Sulfide-Selective Optode Membranes Based on Immobilization of Methylene Blue on Optically Transparent Triacetylcellulose Film. *Instrumentation Science & Technology*, 33 (6): 703-714.
- Shanmugaraj K., Ilanchelian M., 2016. Colorimetric Determination of Sulfide Using Chitosan-Capped Silver Nanoparticles. *Microchimica Acta*, 183 (5): 1721-1728.
- Silva M. S., Da Silva I. S., Abate G., Masini J. C., 2001. Spectrophotometric Determination of Acid Volatile Sulfide In River Sediments by Sequential Injection Analysis Exploiting the Methylene Blue Reaction. *Talanta*, 53 (4): 843-850.

- Small J. M., Hintelmann H., 2007. Methylene Blue Derivatization then Lc-MS Analysis for Measurement of Trace Levels of Sulfide In Aquatic Samples. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 387 (8): 2881-2886.
- Spaziani M. A., Tinani M., Carroll M. K., 1997. On-Line Determination of Sulfide by the 'Methylene Blue Method with Diode-Laser-Based Fluorescence Detection. *Analyst*, 122 (12): 1555-1557.
- Srikanth S., Kumar M., Singh D., Singh M., Das B., 2016. Electro-Biocatalytic Treatment of Petroleum Refinery Wastewater Using Microbial Fuel Cell (Mfc) in Continuous Mode Operation. *Bioresource Technology*, 221: 70-77.
- Sun H., Liu Z., Wu C., Xu P., Wang X., 2016. Amperometric Inhibitive Biosensor Based on Horseradish Peroxidase-Nanoporous Gold for Sulfide Determination. *Scientific Reports*, 6: 30905.
- Taleb-Ahmed M., Taha S., Chaabane T., Benfarès N., Brahim A., Maachi R., Dorange G., 2005. Treatment of Sulfides in Tannery Baths by Nanofiltration. *Desalination*, 185 (1-3): 269-274.
- Talemi R. P., Mousavi S. M., Afruzi H., 2017. Using Gold Nanostars Modified Pencil Graphite Electrode as a Novel Substrate for Design a Sensitive and Selective Dopamine Aptasensor. *Materials Science and Engineering: C*, 73: 700-708.
- Tang D., Santschi P. H., 2000. Sensitive Determination of Dissolved Sulfide in Estuarine Water by Solid-Phase Extraction And High-Performance Liquid Chromatography of Methylene Blue. *Journal of Chromatography A*, 883 (1-2): 305-309.
- Tsai D. M., Kumar A. S., Zen J. M., 2006. A Highly Stable and Sensitive Chemically Modified Screen-Printed Electrode for Sulfide Analysis. *Analytica Chimica Acta*, 556 (1): 145-150.
- Wang J., Kawde A.-N., Sahlin E., 2000. Renewable Pencil Electrodes for Highly Sensitive Stripping Potentiometric Measurements of DNA and RNA. *Analyst*, 125 (1): 5-7.

- Wang T., Su W., Fu Y., Hu J., 2016. Controllably Annealed Cu-Nanoparticle Modified ITO Electrodes: Characterisation and Electrochemical Studies. *Applied Surface Science*, 390: 795-803.
- Wang Y., Li M., Feng C., Zhang Z., 2012. Electrochemical Oxidation of Sulfide in Oil Wastewater Using Ti/IrO₂ Anode. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 31 (4): 500-506.
- Waterston K., Bejan D., Bunce N. J., 2007. Electrochemical Oxidation of Sulfide Ion at a Boron-Doped Diamond Anode. *Journal of Applied Electrochemistry*, 37 (3): 367-373.
- Yan M., Yu B., Dong-Xue H., Bing Z., 2018. Research Progress on Nitrite Electrochemical Sensor. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 46 (2): 147-155.
- Yang D. X., Zhu L. D., Jiang X. Y., 2010. Electrochemical Reaction Mechanism and Determination of Sudan I at a Multi Wall Carbon Nanotubes Modified Glassy Carbon Electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 640 (1-2): 17-22.
- Yang W., Ratinac K. R., Ringer S. P., Thordarson P., Gooding J. J., Braet F., 2010. Carbon Nanomaterials in Biosensors: Should You Use Nanotubes or Graphene? *Angewandte Chemie International Edition*, 49 (12): 2114-2138.
- Yang Y., Yang M., Wang H., Jiang J., Shen G., Yu R., 2004. An Amperometric Horseradish Peroxidase Inhibition Biosensor Based on a Cysteamine Self-Assembled Monolayer for the Determination of Sulfides. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 102 (1): 162-168.
- Yardim Y., Keskin E., Levent A., Ozsoz M., Senturk Z., 2010. Voltammetric Studies on the Potent Carcinogen, 7,12-Dimethylbenz[A]Anthracene: Adsorptive Stripping Voltammetric Determination in Bulk Aqueous Forms and Human Urine Samples and Detection of DNA Interaction on Pencil Graphite Electrode. *Talanta*, 80 (3): 1347-1355.
- Yerian T., Christian G., Ruzicka J., 1988. Flow Injection Analysis as a Diagnostic Technique for Development and Testing of Chemical Sensors. *Analytica Chimica Acta*, 204: 7-28.

- Youngvises N., Suwannasaroj K., Jakmune J., Alshaimi A., 2017. Multi-Reverse Flow Injection Analysis Integrated with Multi-Optical Sensor for Simultaneous Determination of Mn (Ii), Fe (Ii), Cu (Ii) And Fe (Iii) in Natural Waters. *Talanta*, 166: 369-374.
- Zen J. M., Senthil Kumar A., Tsai D. M., 2003. Recent Updates of Chemically Modified Electrodes in Analytical Chemistry. *Electroanalysis*, 15 (13): 1073-1087.
- Zhang S., Wang N., Yu H., Niu Y., Sun C., 2005. Covalent Attachment of Glucose Oxidase to Au Electrode Modified with Gold Nanoparticles for Use as Glucose Biosensor. *Bioelectrochemistry*, 67 (1): 15-22.
- Zhao G., Wang H., Liu G., 2017. Recent Advances in Chemically Modified Electrodes, Microfabricated Devices And Injection Systems for the Electrochemical Detection of Heavy Metals: A Review. *International Journal of Electrochemical Science*, 12 (9): 8622-8641.



EK 1. Flow Injection Analysis of Sulfide at a Calmagite-Modified Pencil Graphite Electrode

ANALYTICAL LETTERS
2018, VOL. 51, NOS. 1–2, 133–150
<https://doi.org/10.1080/00032719.2017.1317782>



FLOW INJECTION ANALYSIS

Flow Injection Analysis of Sulfide at a Calmagite-Modified Pencil Graphite Electrode

Gamze Emir and Yusuf Dilgin

Department of Chemistry, Faculty of Arts and Science, Çanakkale Onsekiz Mart University, Çanakkale, Turkey

ABSTRACT

In this study, a new approach is proposed for low cost, sensitive, rapid, and selective detection of sulfide based on its electrocatalytic oxidation at a calmagite-modified pencil graphite electrode. The calmagite-modified pencil graphite electrode was prepared through electropolymerization in which five successive cyclic voltammograms of 0.10 mM monomer on a pencil graphite electrode were recorded in pH 2.0 Britton–Robinson buffer containing 0.10M NaNO₃. Cyclic voltammograms of the prepared polycalmagite-modified pencil graphite electrode show that the peak potential of sulfide shifted from +420 mV at an unmodified pencil graphite electrode to +250 mV at the proposed electrode. The results show that a polycalmagite-modified pencil graphite electrode exhibits good electrocatalytic response to the oxidation of sulfide. Flow injection analysis of the sulfide at the polycalmagite-modified pencil graphite electrode was performed under optimized conditions using a home-made electrochemical flow cell constructed specially for the pencil graphite electrode. The anodic peak currents obtained from flow injection amperometric curves at +250 mV in pH 9.0 Britton–Robinson buffer containing 1.0M KCl show that the polycalmagite-modified pencil graphite electrode gave a linear range of 0.10–500.0 μM and a detection limit of 0.03 μM. The modified electrode was successfully applied to determine sulfide in real samples, and the method was also verified with recovery studies.

ARTICLE HISTORY

Received 31 January 2017
Accepted 6 April 2017

KEYWORDS

Calmagite; electrocatalytic oxidation; flow injection analysis; pencil graphite electrode; sulfide

Pyrocatechol Violet Modifiye Kalem Grafit Elektrot ile Sülfür'ün Akışa Enjeksiyon Analiz Sisteminde Elektrokatalitik Tayini

EMİR G.¹ DİLGİN Y.¹

¹Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Çanakkale, Turkey

Çevreye ve canlı birçok organizmaya zararlı etkileri bulunan sülfürün tayini analitik kimya ve çevre kimyası alanlarında artan ilgiye sebep olmaktadır. Bu nedenle sülfür türlerinin göl, nehir, endüstriyel atık suları gibi birçok örneklerde hızlı, duyarlı ve seçici olarak tayin edilmesi büyük önem arz etmektedir. Bu çalışmada sülfürün elektrokatalitik yükseltgenmesi; aromatik sülfonik asit grubu boyar madde sınıfına ait "Pyrocatechol Violet (PCV)" 'in; elektrot yüzeyine adsorpsiyonu yoluyla hazırlanan modifiye elektrotlar kullanılması suretiyle döngüsel voltammetri ve akışa enjeksiyon analiz (Flow Injection Analysis, FIA) sistemlerinde amperometri tekniği kullanılarak incelenmiştir.

Öncelikle modifiye elektrotun sülfüre en iyi yanıt vereceği optimum koşulları belirlemek amacıyla; pH, potansiyel aralığı, tarama hızı gibi parametreler optimize edilmiştir. Sülfür için pH 9.0 Britton Robinson Tampon Çözeltilisi (BRTÇ) optimum destek elektrolit olarak belirlendikten sonra; 0,1 M KCl içeren pH 9.0 BRTÇ ortamında ilk olarak sülfürün yalın elektrottaki döngüsel voltammogramları kaydedilmiştir. Ardından aynı koşullarda PCV/PGE'nin döngüsel voltammogramları alınıp ortama sülfür eklenerek elde edilen sonuçlar kaydedilmiştir. Sülfürün yalın elektrottaki yükseltgenmesinde +400 mV civarında yayvan bir pik elde edilirken, PCV/PGE'de ise bu yükseltgenme pikinin daha keskin olarak yaklaşık +135 mV'a kaydığı ve modifiye elektrotun sülfüre iyi bir elektrokatalitik yanıt verdiği sonucuna ulaşılmıştır.

Bu çalışmanın diğer kısmında ise; ilk defa PGE için tasarlanmış bir akış hücresi kullanılarak daha hızlı ve duyar analizlere imkan sağlayan akışa enjeksiyon analiz sisteminde sülfürün amperometrik tayini PCV/PGE ile gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla FIA sisteminde amperometrik sülfür tayini için optimum uygulama potansiyeli belirlenmiş ve bu potansiyelde farklı sülfür derişimlerine karşılık pik akımı ilişkisi incelenmiştir.

Bu çalışma TÜBİTAK (115Z235 Nolu proje) tarafından desteklenmiştir.

gmzembr92.ge@gmail.com

EK 3. Flow Injection Analysis at Calmagite (Clm) Modified Pencil Graphite Electrode

*10th Aegean Analytical Chemistry Days
29 September – 2 October, 2016, Çanakkale, TURKEY*

P4-44

Flow Injection Analysis of Sulfide at Calmagite (CLM) Modified Pencil Graphite Electrode

Gamze Emir^{A,*}, Yusuf Dilgin^B

^A *Canakkale Onsekiz Mart University, Faculty of Science and Arts, Department of Chemistry, Analytical Research Laboratory*

^B *Canakkale Onsekiz Mart University, Faculty of Science and Arts, Department of Chemistry*

*E-mail: gemir@comu.edu.tr

Sulfide species have many toxic effects to environment and living organisms. Sulfide species are largely found in industrial waste waters. It gives great attention in many fields like analytical chemistry, environmental chemistry, food science, and quality control. Also gas form of the sulfide (H₂S) has negative effects on human health and the other living organisms. Therefore, fast, sensitive and selective determination of sulfide species or total sulfide in lake, river and industrial waste waters has gained a big importance for analytical and environmental chemists [1]. Several methods are available to measure sulfide and its species in aqueous medium. Among these methods, the electrochemical techniques have some advantages such as easy application, low cost, providing direct, sensitive and fast detection of lower concentrations of H₂S [1, 2].

Recently, modified electrodes have been prepared from various organic mediators for the electrocatalytic oxidation of sulfide. One of the important redox mediators is Calmagite [3]. However it has not been used for the electrocatalytic oxidation of sulfide. In this study, a new modified electrode has been proposed for electrocatalytic oxidation and determination of sulfide. For this, a Calmagite modified pencil graphite electrode (PGE) was prepared by electropolymerization of calmagite using cyclic voltammetry (CV). Electropolymerization parameters (monomer concentration, pH, scan rate, cycle number) were optimized. Cyclic voltammograms of bare PGE and modified PGE were recorded in the absence and presence of sulfide in Britton Robinson Buffer solution (pH 9.0) at scan rate of 20 mV/s. Cyclic voltammetric studies show that the peak potential of sulfide oxidation shifts from +400 mV at bare PGE to +200 mV vs. Ag/AgCl /KCl (sat) at modified PGE. This result showed that Calmagite modified PGE exhibit a good electrocatalytic activity towards oxidation of sulfide. Then, a homemade electrochemical flow cell was used to perform the electrocatalytic determination of sulfide in Flow Injection Analysis (FIA) system. The electrocatalytic currents obtained from amperometric measurements in FIA at +250 mV vs. Ag/AgCl /KCl (1.0 M) and at pH 9.0 BRBS containing 1.0 M KCl were linearly related to the concentration of sulfide. As a result, the development of a simple and highly sensitive electrochemical detection of sulfide based on a new modified electrode, Calmagite modified PGE, was described for the first time in FIA system using new home made electrochemical flow cell.

This work supported from TÜBİTAK (115Z235).

Keywords: Sulfide, Redox Mediator, Calmagite, Pencil Graphite Electrode, Flow Injection Analysis.

References:

1. N. S. Lawrence, J. Davis, R. G. Compton, *Talanta* (2000) 52 771-784
2. Y. Dilgin, B. Kızılkaya, B. Ertek, F. Işık, D. G. Dilgin *Sensors and Actuators B: Chemical* (2012) 171 223-229
3. U. Chandra, K. Swamy, O. Gilbert, B. S. Shergara, *Electrochimica Acta* (2010) 55 7166-7174

EK 4. Electropolymerization of Aromatic Sulphonic Acid Dyes on Pencil Graphite Electrode for Electrochemical Sensor in Flow Injection Analysis



Register No:

134649

Electropolymerization of Aromatic Sulphonic Acid Dyes on Pencil Graphite Electrode for Electrochemical Sensor in Flow Injection Analysis

Gamze EMİR *

*Faculty of Science and Art, Chemistry
Department
Canakkale Onsekiz Mart University,
TURKEY*

Selen PARALI

*Faculty of Science and Art, Chemistry
Department
Canakkale Onsekiz Mart University,
TURKEY*

Yusuf DİLGİN

*Faculty of Science and Art, Chemistry Department
Canakkale Onsekiz Mart University, TURKEY*

Electropolymerized thin film modified electrodes have found great attention in electroanalysis and are still a very active research area. Especially the monomeric form of various organic redox mediators have been electropolymerized onto various electrodes for the development of electrochemical sensors and biosensors [1, 2]. In this work, two aromatic sulphonic acid dyes, calmagite and pyrocatechol violet, were electropolymerized onto pencil graphite electrode (PGE) surface. For this aim, a few successive cyclic voltammograms of PGE were recorded in the presence of monomers. The oxidation and reduction peaks related to the monomeric form of dyes appeared at the first cycle and these peaks gradually decreased with increase scan cycle during multi-cycle scanning. This proves that the Polymeric films were successfully formed on the PGE. The electropolymerization mechanism can be attributed that a phenoxy radical is formed and the dimerization and electropolymerization are formed by C–O–C or C–C. The obtained polymer modified PGEs were used for electrocatalytic oxidation of hydrazine and sulfide. Cyclic voltammograms show that Poly aromatic sulphonic acid dyes modified PGE exhibit a good electrocatalytic activity towards oxidation of sulfide and hydrazine. Then Flow Injection Analysis (FIA) of these compounds was performed under optimized conditions using a new homemade electrochemical flow cell which was constructed for PGE. Thus a rapid, simple, low-cost, disposable, convenient and sensitive electrochemical method was developed to detect hydrazine and sulfide by a combination of three useful component, PGE, aromatic sulphonic acid dyes and FIA system.

Keywords: Sulfide, hydrazine, calmagite, pyrocatechol violet, electropolymerization, Flow Injection Analysis

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Gamze EMİR

Doğum Yeri : Biga/ÇANAKKALE

Doğum Tarihi : 04.06.1992

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi : Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi/
Fen Edebiyat Fakültesi /Kimya Bölümü

Yüksek Lisans Öğrenimi : Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi/
Fen Bilimleri Enstitüsü /Kimya Anabilim Dalı

Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

a) Yayınlar -SCI -Diğer

Emir G., Dilgin Y., 2018. Flow Injection Analysis of Sulfide at a Calmagite-Modified Pencil Graphite Electrode. Analytical Letters, 51 (1-2): 133-150 (*115Z235 nolu Tübitak projesi ve bu tez çalışmasından*)

b) Bildiriler -Uluslararası -Ulusal

1.) Emir G., Dilgin Y., Pirokatekol Viyole Modifiye Kalem Grafit Elektrot ile Sülfürün Akışa Enjeksiyon Analiz Sisteminde Elektrokatalitik Tayini, 8. Ulusal Analitik Kimya Kongresi, 30 Mayıs – 3 Haziran 2016 Isparta (Poster Bildirisi) (*115Z235 nolu Tübitak projesi ve bu tez çalışmasından*)

2.) Emir G., Paralı S., Dilgin Y., Flow Injection Analysis at Calmagite (Clm) Modified Pencil Graphite Electrode, 10th Aegean Analytical Chemistry Days, 29 Sept./2 Oct. 2016 Çanakkale (Poster Presentation) (*115Z235 nolu Tübitak projesi ve bu tez çalışmasından*)

3.) Emir G., Dilgin Y., Electropolymerization of Aromatic Sulphonic Acid Dyes on Pencil Graphite Electrode for Electrochemical Sensor in Flow Injection Analysis, Joint Science Congress of Materials and Polymers, 25-28 August 2017 Macedonia (Poster Presentation) (*115Z235 nolu Tübitak projesi ve bu tez çalışmasından*)

c) Katıldığı Projeler

Tübitak 1001- Bilimsel ve Teknoloji Araştırma Projeleri Destekleme Programı,
“Aromatik Sülfonik Asit Boyar Maddeleriyle Modifiye Elektrot Kullanılarak Akışa
Enjeksiyon Analiz Sisteminde Elektrokimyasal Sensör ve Biyosensör Tasarımı”,
(Bursiyer, Kasım 2015-Ağustos 2017) Proje Yürütücüsü: Prof. Dr. Yusuf DİLGİN, Proje
No: 115Z235)

İŞ DENEYİMİ

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl :

- 1.) Loreal İstanbul Üretim Tesisleri / Kalite Kontrol Laboratuvarı, 7 Temmuz-15 Ağustos
2014, Stajyer
- 2.) Loreal İstanbul Üretim Tesisleri / Performans İyileştirme Departmanı, 15 Ağustos-20
Eylül 2014, Ücretli Stajyer

İLETİŞİM

E-posta Adresi : gmzmr92.ge@gmail.com