

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

**POLİ-METİLEN MAVİSİ MODİFİYE ELEKTROTLA**  
**SÜLFÜRÜN**  
**ELEKTROKATALİTİK TAYİNİ VE UYGULAMASI**

**SEDA CANARSLAN**

**Kimya Anabilim Dalı**

**Tezin Sunulduğu Tarih: 22/07/2011**

**Tez Danışmanı:**

**Doç. Dr. Yusuf DİLGİN**

**ÇANAKKALE**

## YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

**SEDA CANARSLAN** tarafından **DOÇ. DR. YUSUF DİLGİN** yönetiminde hazırlanan “**POLİ-METİLEN MAVİSİ MODİFİYE ELEKTROTLA SÜLFÜRÜN ELEKTROKATALİTİK TAYİNİ VE UYGULAMASI**” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Yusuf Dilgin

**Danışman**

Doç. Dr. Önder AYYILDIZ

Doç. Dr. Nuri NAKİBOĞLU

Jüri Üyesi

Jüri Üyesi

Sıra No:

Tez Savunma Tarihi: 22/07/2011

Prof. Dr. İsmet KAYA

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

## 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.**

Seda CANARSLAN

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimimin başlangıcından sonuna kadar, gerekli bütün yardım, tavsiye ve yönlendirmeleri yapan, karşılaştığım problemlerin çözümünde deneyimlerinden yararlandığım, yüksek lisans eğitimimde emeği bulunan danışman hocam sayın Doç. Dr. Yusuf DİLGİN'e katkılarından dolayı teşekkürü borç bilirim.

Araştırma süresince büyük yardımlarını gördüğüm Bayram Kızılkaya'ya yardımlarından ötürü çok teşekkür ederim.

Her koşulda bana verdikleri manevi ve maddi destekten dolayı canım aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Seda CANARSLAN

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

A	Amper
A.H.	Akış Hücresi
Abs	Absorbans
Ag	Gümüş
AgCl	Gümüş Klorür
Ar	Argon gazı
BRT	Britton-Robinson Tamponu
C	Derişim
CV	Döngüsel Voltammetri (Cyclic Voltammetry)
C-N	Karbon- Azot
C-C	Karbon- Karbon
CO <sub>2</sub>	Karbon Dioksit
CoCl <sub>2</sub>	Kobalt Klorür
CoS	Kobalt Sülfür
CH <sub>3</sub> COOH	Asetik Asit
CoPCNF	Kobalt pentasiyanonitrosilferrat
CME	Kimyasal Modifiye Elektrot
CA/DCPI-CME	2,6-diklorofenolindofenol selüloz asetat film modifiye Kimyasal Modifiye Elektrot
C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> S	Metilen Mavisinin Klorür Tuzu
CaSO <sub>4</sub> 2H <sub>2</sub> O	Kalsiyum Sülfat Dihidrat
CaO Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3CaSO <sub>4</sub> 32H <sub>2</sub> O	Kalsiyum Sülfat Alimünyum Hidrat
Ç.E.	Çalışma elektrodu
D	Difüzyon Katsayısı
DHP	Dihekzadesil Hidrojen Fosfat
DTV	Doğrusal Taramalı Voltammetri
DKFİ	2-6 diklorofenolindofenol
dk	Dakika
DPPD	N,N dimetil-p-fenilendiaminin
e <sup>-</sup>	Elektron

$E^0$	Formal Potansiyel
$\Delta E_p$	Pik Potansiyelleri Farkı
$E_{pa}$	Anodik Pik Potansiyeli
$E_{pc}$	Katodik Pik Potansiyeli
ECE	Elektrokimyasal-Kimyasal- Elektrokimyasal
ESI-LC-MS	Elektrosprey İyonizasyonlu Sıvı Kromatografisi-Kütle Spektrometresi
E.V.	Enjeksiyon vanası
$Fe^{2+}$	Demir (II)
$Fe^{3+}$	Demir (III)
FIA	Akışa Enjeksiyon Analizi
$Fe(CN)_4^{3-}$	Ferrisiyanür
$Fe(CN)_4^{2-}$	Ferrosiyanür
g/mol	Gram/Mol
GCE	Camımsı Karbon Elektrot
$HS^-$	Hidro Sülfid
$H_2SO_4$	Sülfirik Asit
HCl	Hidroklorik Asit
$HNO_3$	Nitrik Asit
$H_2O_2$	Hidrojen Peroksit
$H_3BO_3$	Borik Asit
HPLC	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
HPLC-UV-Vis	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi -Mor ötesi-Görünür Bölge Absorpsiyon Spektroskopisi
$i_{pa}$	Anodik Pik Akımı
$i_{pc}$	Katodik Pik Akımı
K.E.	Karşılaştırma Elektrodu
KCl	Potasyum Klorür
KOH	Potasyum Hidroksit
$KIO_3$	Potasyum İyodat
KI	Potasyum İyodür

$k_o$	İmmobilize edilmiş redoks mediyatör çiftinin elektrokimyasal hız sabiti
$k_f$	Sülfürün katalitik yükseltgenmesi için hız sabiti
L	Litre
leko-MM	Leko-Metilen Mavisi
mL	Mililitrem
M	Molar
mM	Mili Molar
mm	Milimetre
mS/cm	Milisimens/santimetre
mg/L	Miligram/Litre
mol/L	Mol/Litre
mV	Mili Volt
mV/s	Milivolt/saniye
MM	Metilen Mavisi
MA	Molekül Ağırlığı
MWCNT	Çok çeperli karbon nanotüp (Multiwalled Carbon Nanotube)
$MMH_2^+$	Metilen Mavisinin İndirgenmiş Formu
$Med_{ind}$	İndirgenmiş Formda Olan Mediyatör
$Med_{yük}$	Yükseltgenmiş Formda Olan Mediyatör
n	Mol Sayısı
nA	Nano Amper
nm	Nanometre
nM	Nanomolar
ng	Nanogram
ng/L	Nanogram/Litre
nanoAlMCM-41	Alimünyum Bileşimli küçük gözenekli maddeler
$N_2$	Azot gazı
NaOH	Sodyum Hidroksit
$NaNO_3$	Sodyum Nitrat
$Na_2S_2O_3$	Sodyum Tiyosülfat

Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Sodyum Karbonat
NADH	Nikotinamid Adenin Dinükleotid'in indirgenmiş hali
Na <sub>2</sub> S.9H <sub>2</sub> O	Hidratize Sodyum Sülfür
Na <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>5</sub> NO]	Sodyum Nitro Prusyat
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Amonyum iyonu
Na <sub>2</sub> S	Sodyum Sülfür
O <sub>2</sub>	Oksijen
pKa <sub>1</sub>	1. Asitlik sabiti
pKa <sub>2</sub>	2. Asitlik Sabiti
P	Peristaltik Pompa
P	Kolon
Pt	Platin
PIGE	Platinle doyurulmuş grafit elektrot
ppm	mg/l (Parts Per Million)
Poli-MM/GCE	Poli Metilen Mavisini Modifiye Camımsı Karbon Elektrot
RSD	Bağıl Standart Sapma
s	Saniye
sa	Saat
S	Kükürt
SO <sub>2</sub>	Kükürt Dioksit
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Sülfid
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Sülfat
SPE	Perde Baskılı Elektrot
[Sb <sup>V</sup> O(CHL) <sub>2</sub> ] <sub>6</sub>	Hekzadesilpridinyum-bis-(kloranilato)-antimon(V)
T <sup>0</sup> C	Sıcaklık (°C)
T	Teflon
Tris(2,2'-bipridil)Ru(II)	Tris 2,2 bipridil Rutenyum
UV	Ultraviyole
UV-Vis	Mor ötesi-Görünür Bölge Absorpsiyon Spektroskopisi
V	Volt



vpm	Gaz için milyonda bir birim (parts per million)
WE	Çalışma elektrodu
$\mu\text{M}$	Mikro Molar
$\mu\text{A}$	Mikro Amper
$\mu\text{g/L}$	Mikrogram/Litre
$\mu\text{g/mL}$	Mikrogram/mililitre
$\mu\text{L}$	Mikrolitre
v	Tarama Hızı
$\lambda$	Dalga Boyu

## ÖZET

### POLİ-METİLEN MAVİSİ MODİFİYE ELEKTROTLA SÜLFÜRÜN ELEKTROKATALİTİK TAYİNİ VE UYGULAMASI

Seda CANARSLAN

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Yusuf DİLGİN

22/07/2011, 74

Bu çalışmada fenotiyazin türü boyar maddelerden olan metilen mavisi (MM) redoks mediyatörüyle elektropolimerizasyon yöntemi kullanılarak modifiye camımsı karbon elektrotlar (GCE, Glassy Carbon Electrode) hazırlanmış ve sülfürün elektrokatalitik yükseltgenmesi çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Modifiye elektrodun hazırlanması esnasındaki destek elektrolitin pH'ı, monomer derişimi, döngü sayısı ve potansiyel aralığı gibi parametreler modifiye elektrot hazırlandıktan sonra sülfüre en iyi yanıt vereceği konum dikkate alınarak optimize edilmiştir. Sonuç olarak, 0,5 mM MM'nin 0,1 M NaNO<sub>3</sub> içeren pH 10 Britton Robinson tampon (BRT) çözeltisinde, -700 ile +1200 mV potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızında 15 döngü sayılı döngüsel voltammogramları alınarak GCE'de elektropolimerizasyonu en uygun koşullar olarak saptanmıştır. Hazırlanan modifiye elektrotlara tarama hızının ve destek elektrolit pH'nın etkisi döngüsel voltammetri tekniği ile incelenmiştir.

Sülfürün elektrokatalitik yükseltgenmesi bu modifiye elektrot kullanılarak döngüsel voltammetri ve akışa enjeksiyon analiz (Flow injection Analysis, FIA) sisteminde amperometri tekniği uygulanarak incelenmiştir. Öncelikle, modifiye elektrodun 0,1 M KCl içeren pH 9,0 BRT çözeltisinde, -800 ile + 800 mV potansiyel aralığında ve 50 mV/s tarama hızında döngüsel voltammogramı kaydedilmiş, daha sonra ortama 1 mM S<sup>2-</sup> olacak şekilde stok Na<sub>2</sub>S çözeltisi ilave edilerek aynı koşullarda tekrar döngüsel voltammogramlar alınmıştır. Benzer şekilde 1 mM S<sup>2-</sup>'ün yalın GCE ile de döngüsel voltammogramı aynı koşullarda kaydedilmiştir. Sülfürün yalın elektrottaki yükseltgenmesi yaklaşık (+400) – (+500) mV aralığında yayvan bir şekilde gözlenirken, poli-MM/GCE'de ise bu yükseltgenme pikinin daha dik olarak yaklaşık +150 mV'a kaydığı ve modifiye elektrodun sülfüre iyi bir elektrokatalitik etki gösterdiği saptanmıştır. FIA sisteminde 0,1

M KCl içeren pH 9,0 BRT taşıyıcı çözelti, 100 µL enjeksiyon hacmi, 10 cm kolon uzunluğu, 1,6 mL/dk akış hızı ve +150 mV uygulama potansiyeli parametreleri kullanılarak, sülfürün derişimine karşılık pik akımları izlenmiş ve  $5 \times 10^{-7}$ – $5 \times 10^{-4}$  M arasında doğrusal derişim aralığı elde edilmiştir. Belirtme alt sınırı, sinyal gürültü oranı 3 (S/N= 3) için  $2,7 \times 10^{-7}$  M sülfür ve yöntemin B. S. S. (Bağıl Standart Sapma) değeri  $1,0 \times 10^{-5}$  M sülfür için % 2,2 (n=8),  $1,0 \times 10^{-4}$  M sülfür için % 4,2 (n=8) olarak bulunmuştur. Yöntem Kepez evsel atık suyunda ve Çanakkale Biga ilçesinden alınan deri atık suyunda sülfür tayini için uygulanmıştır ve sonuçlar spektrofotometrik yöntemle karşılaştırılmıştır kayda değer farklılık bulunmamıştır.

**Anahtar sözcükler:** elektrokatalitik yükseltgenme, metilen mavisi, elektropolimerizasyon, akışa enjeksiyon analizi, sülfür.

## ABSTRACT

### THE ELECTROCATALYTIC DETERMINATION OF SULPHIDE WITH POLY-METHYLENE BLUE MODIFIED ELECTRODE AND ITS APPLICATION

Seda CANARSLAN

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School of Science and Engineering

Chair for Chemistry Thesis of Master of Science

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Yusuf DİLGİN

22/07/2011, 74

In this study the modified glassy carbon electrodes (GCEs) were prepared with methylene blue (MB) redox mediator, which is one of phenothiazine dyes, using electropolymerization procedure and the studies on electrocatalytic oxidation of sulphide were performed using these modified electrodes. The parameters such as pH of supporting electrolyte, monomer concentration, cycle number and potential window during the preparation of modified electrode were optimized according to its best response toward sulphide. As a result, 0,5 mM MB monomer concentration, pH 10,0 Britton Robinson buffer (BRB) solution containing 0,1 M NaNO<sub>3</sub>, a potential range from -700 to +1200 mV, 100 mV/s scan rate and 15 cycle number were found as optimum conditions for electropolymerization. The effect of scan rate, pH of supporting electrolyte on the modified electrodes were investigated with cyclic voltammetry.

The electrocatalytic oxidation of sulphide ion (S<sup>2-</sup>) was investigated with cyclic voltammetry and amperometric techniques in flow injection analysis (FIA) system using this modified electrode.

Firstly, the cyclic voltammogram of modified electrode was recorded at pH 9,0 BRB solution containing 0,1 M KCl and in a potential range from -800 to +800 mV and at scan rate of 50 mV/s, then the concentration of S<sup>2-</sup> in supporting electrolyte was adjusted as 1 mM via the addition of proper amount of stock Na<sub>2</sub>S solution. Similarly the cyclic voltammogram of 1mM S<sup>2-</sup> was recorded with bare GCE in the same conditions. While the oxidation peak of sulphide was observed in the range of (+400) – (+500) mV and widely by using the bare electrode, the oxidation peak of poly MB/GCE was investigated more sharply, shifted to +150 mV and modified electrode showed a good electrocatalytic effect on sulphide. In FIA system by using pH 9,0 BRB solution containing 0,1 M KCl as carrier

solution, 100  $\mu\text{L}$  as injection volume, 10 cm as transmission tubing length, 1,6 mL/dk as flow rate and +150 mV as constant applied potential, the concentration of sulphide versus peak currents were investigated and a linear concentration range was obtained between  $5,0 \times 10^{-7}$ – $5,0 \times 10^{-4}$  M. The detection limit was  $2,7 \times 10^{-7}$  M sulphide for a signal to noise ratio of 3 (S/N=3) and the R. S. D. (Relative Standard Deviation) of the method was found to be 2,2 % (n=8) for  $1,0 \times 10^{-5}$  M sulphide, 4,2 % (n=8) for  $1,0 \times 10^{-4}$  M sulphide. The method was applied to Kepez and waste water of leather from Biga (Çanakkale) for determination of sulphide and the results were compared with spectrophotometric methods no significant differences was found.

**Keywords:** electrocatalytic oxidation, methylene blue, electropolymerization, flow injection analysis (FIA), sulphide.

# İÇERİK

	Sayfa
TEZ SINAVI SONUÇ BELGESİ .....	ii
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI .....	iii
TEŞEKKÜR .....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR .....	v
ÖZET.....	x
ABSTRACT .....	xii
<b>BÖLÜM 1- GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
1.1. Sülfür ve Türleri.....	1
1.2. Hidrojen Sülfürün İnsan Sağlığı Üzerine Etkisi .....	3
1.3. Kanalizasyon Sisteminde Hidrojen Sülfürün Olumsuz Etkileri.....	4
1.4. Sülfürün Tayini.....	6
<b>BÖLÜM 2- ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR .....</b>	<b>9</b>
2.1. Sülfür Tayininde Metilen Mavisinin Kullanıldığı Çalışmalar .....	9
2.2. Redoks Mediyatörler ile Sülfürün Elektrokatalitik Tayini.....	19
<b>BÖLÜM 3- MATERYAL VE YÖNTEM .....</b>	<b>33</b>
3.1. Kullanılan Kimyasal ve Çözeltiler.....	33
3.2. Kullanılan Cihazlar .....	34
3.3. Titrimetrik Ölçümler.....	35
3.4. Elektrokimyasal Ölçümler.....	36
3.4.1. Poli-MM Modifiye GCE Hazırlanması.....	36
3.4.2. Modifiye Elektrodun Karakterizasyonu.....	37
3.4.3. Poli-MM/GCE ile Sülfürün Yükseltgenmesinin İncelenmesi.....	37
3.4.3.1. Döngüsel Voltammetri Yöntemiyle .....	37
3.4.3.2. FI Amperometrik Yöntem.....	38
3.4.3.3. UV-Vis Spektrofotometrik Yöntemiyle.....	39
<b>BÖLÜM 4- ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....</b>	<b>40</b>
4.1.Modifiye Elektrotların Hazırlanması.....	40
4.1.1. MM'nin GCE Yüzeyinde Elektropolimerizasyonu.....	40
4.1.1.1. MM'nin Elektropolimerizasyon Mekanizması.....	48
4.2. Modifiye Elektrodun Karakterizasyonu .....	49
4.3.Hazırlanan Poli-MM/GCE ile Sülfürün Elektrokatalitik	

<b>Yükseltgenmesi</b> .....	52
<b>4.3.1.Döngüsel Voltammetri Yöntemiyle</b> .....	52
<b>4.4. Poli-MM/GCE Kullanılarak FI Amperometrik Sülfür Tayini</b> .....	54
<b>4.4.1. Gerçek Örneklerde Uygulama</b> .....	60
<b>BÖLÜM 5- SONUÇLAR VE ÖNERİLER</b> .....	<b>65</b>
<b>KAYNAKLAR</b> .....	67
<b>Çizelgeler</b> .....	<b>I</b>
<b>Şekiller</b> .....	<b>II</b>
<b>Özgeçmiş</b> .....	<b>VI</b>

## BÖLÜM 1

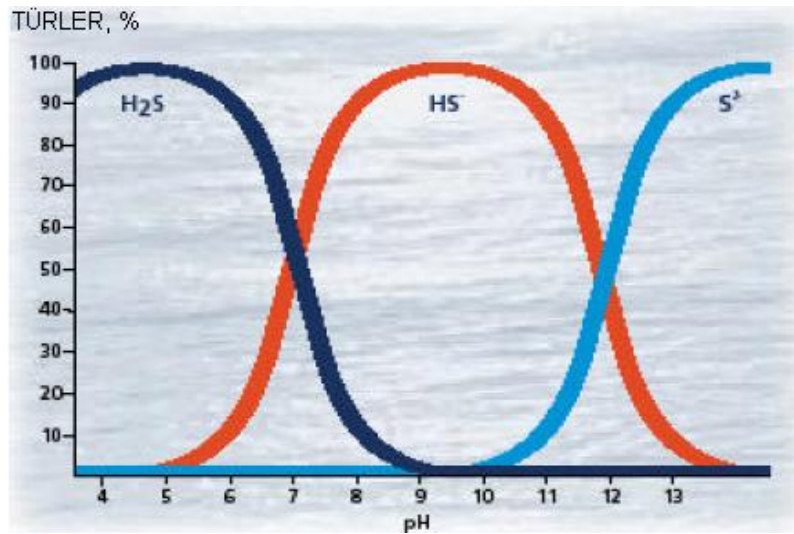
### GİRİŞ

#### 1.1. Sülfür ve Türleri

Kimyada S simgesiyle gösterilen kükürt (atom numarası 16, atom ağırlığı 32,07 g/mol) eski çağlardan bu yana bilinir. Sicilya'da doğal halde bulunması, eski Akdeniz uygarlıklarında birçok alanda kullanılmasına neden olmuştur. Yanan kükürtten (kükürt dioksit,  $SO_2$ ) çıkan dumanlarsa soğutucu olarak, ağartıcı olarak, yiyeceklerin korunmasında, kağıt endüstrisinde ve mikropların yok edilmesinde, kullanılmaktadır (Kükürt, 2008).

Kimyada sülfür terimi -2 yükseltgenme seviyesinde kükürt içeren kimyasal bileşiklerin birkaç tipi için kullanılır. Sülfid  $SO_3^{2-}$  iyonunun, sülfür ise  $S^{2-}$  iyonunun ismidir (Sülfür, 2011). Birçok önemli antibiyotik, özellikle penisilinler, sefalosporinler ve sülfonamidler, sülfür içeren bileşiklerdir. Çabuk sertleşen çimentoların çoğunun bileşiminde de kükürt bulunur (Kükürt, 2008).

Sülfür, hidrojen sülfürün ( $H_2S$ ) birçok organizmalara toksik etkisinden dolayı sucul çevreler için önemli bir role sahiptir. Sulu ortamdaki toplam sülfür ortamın pH'ına ve sıcaklığa bağlı olarak çözülmüş  $H_2S$ , hidro sülfid ( $HS^-$ ,  $pK_{a1}= 6,88$ ) ve sülfür iyonu ( $S^{2-}$ ,  $pK_{a2}= 14,15$ ) halinde bulunur (Shamsipur ve ark., 2005). Şekil 1'de görüldüğü gibi düşük pH değerlerinde sülfür,  $H_2S$  halinde, yüksek pH değerlerinde  $S^{2-}$  ve pH 7 ile 11 arası  $HS^-$  şeklinde bulunmaktadır (Öztürk, 2006).



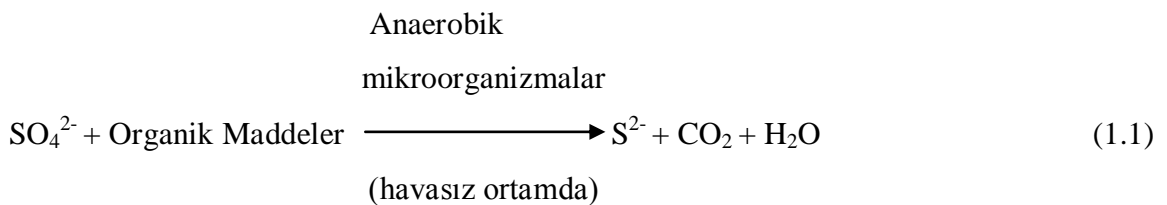
Şekil 1. Atık su içinde  $H_2S$ ,  $HS^-$  ve  $S^{2-}$ 'nin pH'a bağlı olarak değişimi (Öztürk, 2006).



Bu türler arasında H<sub>2</sub>S oldukça önemlidir ve normal şartlar altında renksiz bir gazdır. Kükürdün asitle işlenmesiyle kolayca elde edilebilir. H<sub>2</sub>S gazı çok zehirli, uçucu, renksiz ve yanıcı bir maddedir ve havadan % 20 daha ağırdır. Dolayısıyla yeterli havalandırmanın olmadığı kuşatılmış yerlerde ve zemindeki çukurlarda birikir ve bu nedenle dibe çöker. Su sıcaklığının bir derece artışı ile H<sub>2</sub>S sudaki çözünürlüğü % 2,5 azalır. Kanal, çukur, hazne ve benzeri bölgelerde birikerek tehlike yaratır. H<sub>2</sub>S bulunduğu yerdeki tüm ekosistemi öldürür, sahil balıkçılığını yok eder ve eğer yüzeye çıkarsa gemilerin altını, yarattığı kimyasal bileşimle siyah renge boyar (Öztürk, 2006). Ham petroldeki sülfürün; tipik aralığı % 0,3 – 0,8 iken, doğal gazda 0,01 ile % 30 arasındadır. H<sub>2</sub>S; Endüstriyel ve evsel atıkların bertaraf edilmesinde ve taşıma sistemlerindeki gaz sıkışmaları sebebiyle önemli derecede risk oluşturmaktadır (Lawrence ve ark., 2000).

Sülfür içerikli protein ve aminoasitlerin, fizyolojik sistemlerde bakteriler tarafından bozunmasıyla sülfür açığa çıkmaktadır. Bu olay genellikle sülfür içeren insan ve hayvan atıklarıyla, sindirim sistemlerinde meydana gelmektedir (Lawrence ve ark., 2000).

Atık su, dere suyu, göl suyu vb. sucul çevrelerde, sülfat iyonlarının, sülfür içeren proteinler, aminoasitler gibi organik maddelerin anaerobik ortamdaki bakterilerin etkisiyle bozunması sonucu sucul çevrelere sülfürün salıverildiği bilinmektedir. Evsel atık su içinde sülfat konsantrasyonu 20 - 100 mg/lt arasında değişir. Atık su içinde bulunan sülfat (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), anaerobik (havasız ortamda) şartlarda (oksijen ve nitrat yokluğunda) sülfat indirgeyici bakteriler tarafından biyokimyasal reaksiyon için oksijen kaynağı olarak sülfattaki oksijeni kullanarak sülfüre dönüşür. Sülfür iyonu ortamdaki hidrojen iyonu ile reaksiyona girerek H<sub>2</sub>S gazı oluşur. Bu reaksiyonlar yaz aylarında daha hızlı olarak gerçekleşir. Atık sularda biyokimyasal reaksiyonlar sıcaklık arttıkça artmaktadır. Özellikle atık suların derelere ve açık kanallara verildiği yerler ile kanalizasyonlarda türbülans artışından ve yaz aylarında H<sub>2</sub>S'ün sudaki çözünürlüğü azaldığından dolayı ciddi koku problemi oluşur. Atık su içinde bulunan sülfatın anaerobik şartlarda sülfat indirgeyici bakteriler tarafından H<sub>2</sub>S'e dönüşümüne ilişkin tepkimler aşağıda özetlenmiştir (Öztürk, 2006).



**1.2. Hidrojen Sülfürün İnsan Sağlığı Üzerine Etkisi**

Temiz havada 0,1 – 0,2 ppb arasında H<sub>2</sub>S bulunur. Standartlara göre havadaki H<sub>2</sub>S konsantrasyonu yıllık ortalama olarak 0,05 ppm'i ve saatlik ortalama olarak ise 0,125 ppm'i geçmemelidir. H<sub>2</sub>S geniş aralıkta zehirlenme etkisine sahiptir. Özellikle sinir sistemi üzerinde çok etkilidir. H<sub>2</sub>S, mitochondrial sitokrom enzimlerindeki demirle kompleks bağ oluşturur. Böylece hücresel solunuma bağlanarak ve durdurularak, oksijen bloke edilir. Birkaç soluk almadan sonra bilinç kaybı olur ve ölüm gerçekleşir. H<sub>2</sub>S ile kirlenmiş hava solunduğu zaman H<sub>2</sub>S kırmızı kan pigmentini değiştirir. Kan rengini kahverenginden zeytin rengine dönüştürür. Oksijen taşınmasını engeller. Kişi derhal boğulur. Havada H<sub>2</sub>S gazı konsantrasyonu 0,002 – 0,2 ppm arasında olduğunda çürük yumurta kokusunda hissedilir (Öztürk, 2006).

Ağız ve dil boşluğunda mikrobiyal faaliyetler yüzünden sülfidril bileşikleri uçucu H<sub>2</sub>S'e dönüşür. Bu durum nefesin kötü kokmasıyla beraber bir takım problemleri beraberinde getirir (Lawrence ve ark., 2000).

İnsan burnu en az 0,02 ppm düzeyine kadar H<sub>2</sub>S'i algılamasına rağmen, genellikle maksimum duyarlılık 5 ppm kadardır. Bu düzeyin üstünde veya tamamen uzun süre maruz kalma durumunda, H<sub>2</sub>S koklama duyusuna ait sinirlerin tahribatıyla başlayan nörotoksik etkiler göstererek zararlı olmaya başlar. Sülfür, nefes alamama yoluyla meydana gelen tipik ölümlere yol açan oksijenli solunumun deaktivasyonu ile sonuçlanan hücresel zehirlenmelerde de rol oynamaktadır. Maruz kalmaya bağlı olarak öldürücü doz 300 ile 1000 ppm arasında değişebilir ve aynı düzeydeki hidrojen siyanürle oluşan zehirlenmeden daha büyük bir toksiteye sahip olduğu tespit edilmiştir (Öztürk, 2006). Sülfür zehirlenmelerin klinik durumları, genellikle 30 µg/L'den 3000 µg/L'ye kadarlık bir düzeyde bulunmaktadır. Gazın zehirliliğine maruz kalma limiti, mesleki hastalıklar için US ulusal enstitüsü ile Japon ve İsveç hükümetlerinin yönetmeliklerine göre her 10 dk'da bir 10 ppm sınırında olmalıdır, ilerleyen sürelerde bu değer düşer (Lawrence ve ark., 2000).

H<sub>2</sub>S'in düzeylerine ilişkin riskler ve sağlık üzerine etkileri aşağıda özetlenmiştir.

- 2-3 ppm arasında; çevrede ciddi koku oluşturur. 5 ppm işyerleri için sınır değeridir.
- 10-50 ppm arasında; ciddi göz yaşarmasına, baş ağrısına ve mide bulantısına neden olur.
- 50-100 ppm arasında; göz tahribatına neden olur.
- 100 ppm ve üzerinde; ciddi solunum problemine neden olur.
- 150-250 ppm arasında; koku duyu sisteminde hassasiyet kaybına neden olur.

- 300-500 ppm arasında; solunum sisteminin ciddi ölümcül tahribatına ve birkaç dakika içinde ölüme neden olur.
- 600 ppm'de; akciğer gazla dolduğu için soluk alma engellenir.
- 500-1000 ppm arasında ise; merkezi sinir sistemini ciddi olarak olumsuz etkiler.
- 500-1000 ppm H<sub>2</sub>S içeren ortama maruz kalındığında kısa sürede ölümle sonuçlanma olur.
- 1000 ve üzerinde; ani ölüm etkisine neden olur.

### 1.3. Kanalizasyon Sisteminde Hidrojen Sülfürün Olumsuz Etkileri

Taze betonun pH'ı kullanılan malzemeye bağlı olarak 11-12 arasında değişir. Bu yüksek pH, betonda kullanılan kireçten ileri gelir. Kanalizasyon yüzeyinde bu kadar yüksek pH'ın olması bakterilerin üremesine müsaade etmez. Beton yüzeyindeki pH değeri zamanla atık sudan salınan karbon dioksit ve H<sub>2</sub>S'den dolayı düşer. Her iki gazda asidik gaz olarak bilinir. Bu gazlar nemli yüzeyde çözünürler. Kanal üzerindeki nemli yüzeyde hem H<sub>2</sub>S hem de açık havadan kanala sızan havadaki oksijen çözünür. H<sub>2</sub>S ve oksijen, nemli ortamda bakteriler yardımı ile reaksiyona girerek çok kuvvetli asit olan sülfürik asit oluşur.



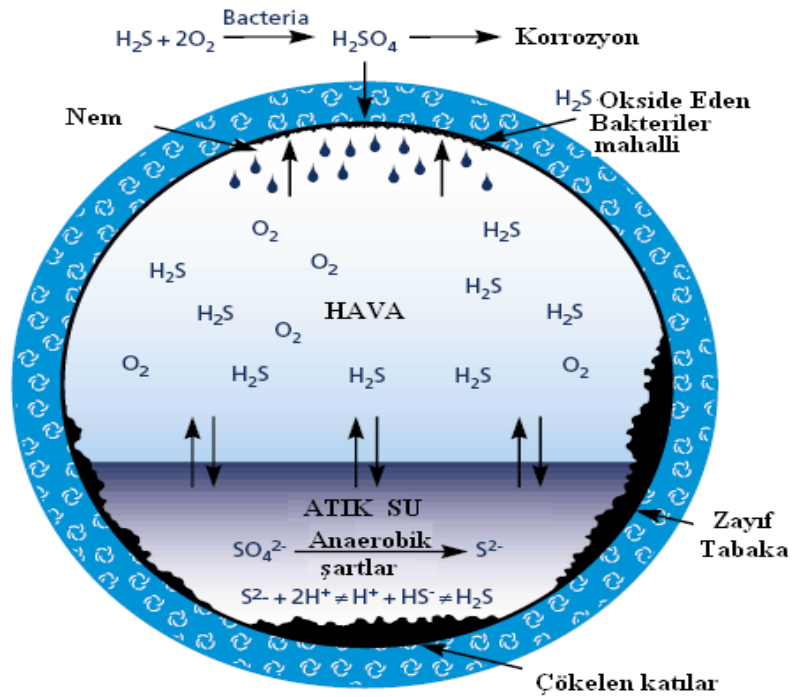
Sülfürik asit boru yüzeyindeki malzemelerde bulunan başta kalsiyum hidroksit olmak üzere çeşitli maddelerle reaksiyona girer, pH düşmeye başlayınca (9-9,5) yüzeyde bakteri oluşmaya başlar. pH'ın düşmesi bakteri oluşmasına katkıda bulunur. Atık suda karbondioksit ve H<sub>2</sub>S oluşumu arttıkça pH daha da aşağı düşer. Beton içinde bulunan kalsiyum hidroksit sülfürik asitle reaksiyona girer ve sülfürik asidi nötralize eder. Beton malzemeler tahrip olur. Kanalizasyon yüzeyinde kalsiyum sülfat (CaSO<sub>4</sub> 2H<sub>2</sub>O) ve kalsiyum sülfat alüminyum hidrat (3CaO Al<sub>2</sub>O 3CaSO<sub>4</sub> 32H<sub>2</sub>O) oluşur. Yüksek H<sub>2</sub>S ile, korozyona uğrayan beton malzemenin mekanik mukavemeti düşer. Zamanla kanalizasyon sistemi üzerinde delikler oluşur. Aşınan bölgelerden yeraltına atık su sızıntısı olur. Yüksek H<sub>2</sub>S konsantrasyonlarında H<sub>2</sub>S kanalizasyon sisteminin üst kısmında ciddi aşınmaya neden olmaktadır (Öztürk, 2006).

Sıcaklık arttıkça atık su içindeki biyolojik faaliyet ve H<sub>2</sub>S oluşumu artar. Gazların su içindeki çözünürlüğü sıcaklık arttıkça azalmaktadır. H<sub>2</sub>S yaz aylarında daha fazla olarak gaz fazına geçer.

Kanalizasyonun kuru olan yüzeylerinde H<sub>2</sub>S serbest kükürde dönüşür. Serbest kükürt sarı renklidir. Atmosferik oksijenin veya diğer oksitleyicilerin hakim olduğu yerlerde bu tür reaksiyonlar gerçekleşir. Özellikle bu durum menhollerin üst kısmında sıkça görülür. Atık suda oluşan sülfür genel olarak pH'a bağlı olarak üç farklı yapıda bulunur. Bunlar, H<sub>2</sub>S, HS<sup>-</sup> ve S<sup>2-</sup> dir. Atık suyun pH'ı yaklaşık olarak 7,5 ve üzerinde olursa/tutulursa H<sub>2</sub>S oluşumu azaltılabilir. Böylece H<sub>2</sub>S'ün kanalizasyona vereceği zarar minimize edilebilir.

Atmosfere atılan H<sub>2</sub>S, yaklaşık olarak 18 saat havada kalır ve zamanla reaksiyona girerek kükürt dioksit ve sülfürik aside dönüşür. Bu ise hava kirliliğine ve asit yağmuruna neden olur.

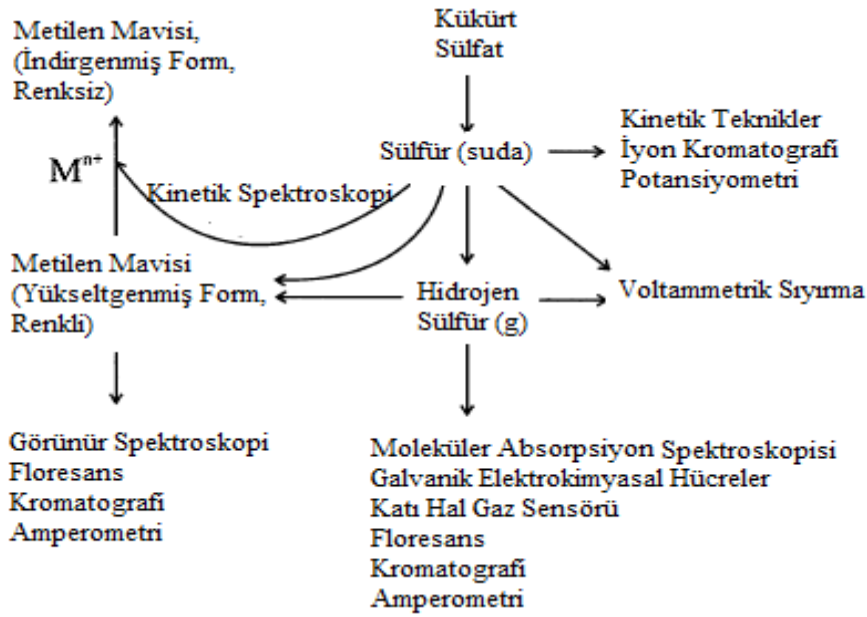
Kanalizasyon sisteminde atığın biriktiği bölgeler anaerobik faaliyetlerin ve H<sub>2</sub>S'ün daha fazla oluştuğu bölgelerdir. Bu tür yerlerde yüzeylerde daha fazla aşınma olur. Tahrip olan kanalizasyon sistemini yenilemek veya tamir etmek oldukça maliyetlidir. Kanalizasyon sistemlerinde H<sub>2</sub>S oluşumu, H<sub>2</sub>S'ün, sülfürik aside dönüşümü ve oluşan sülfürik asidin kanalizasyon sistemi üzerinde meydana getirdiği tahribat Şekil 2'de verilmiştir (Öztürk, 2006).



Şekil 2. Kanalizasyon sisteminde hidrojen sülfür oluşumu (Öztürk, 2006).

### 1.4. Sülfürün Tayini

Sülfürün çevreye ve birçok organizmaya verdiği tahribattan dolayı, endüstriyel ve evsel atık suları, göller, nehirler vb. çevresel örneklerde sülfür türlerinin veya toplam sülfürün tayini ve bu bölgelere yakın yerlerdeki atmosferik H<sub>2</sub>S tayini, analitik kimya ve çevre kimyası açısından büyük bir öneme sahip olmuştur. Literatürde sülfür tayini için klasik yöntemlerle yer değiştiren ve duyarlılığın artırılmasına yönelik yöntemler geliştirilmiştir. Sülfürün tayinine ilişkin değişik yöntemler Lawrence ve arkadaşlarının derlediği bir makalede Şekil 3'deki gibi özetlenmiştir (Lawrence ve ark., 2000).



Şekil 3. Sülfürün tayini için analitiksel yöntemler (Lawrence ve ark., 2000).

Şekil 3'den de görüldüğü gibi sucul ortamlarda sülfür ve sülfür türlerinin tayin edilmesinde bir çok yöntem kullanılmıştır. İyot ile sülfürün titrasyonunu içeren titrimetrik yöntem (Pawlak ve Pawlak, 1999; Balasubramanian ve Pugalenti, 2000), spektrofotometrik (Silva ve ark., 2001; Yuan ve Kuriyama, 2000; Mousavi ve Sarlack, 1997; Shamsipur ve ark., 2005) ve florimetrik (Spaziani ve ark., 1997; Fernandez ve ark., 1999) gibi spektroskopik yöntemler, gaz kromatografisi (Catalan ve ark., 2006; Ubuka ve ark., 2001), yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) (Tang ve Santschi, 2000; Bald ve Sypniewski, 1993), sıvı kromatografisi-kütle spektrometrisi (LC-MS) (Small and Hintelmann, 2007) ve iyon kromatografisi (Chen ve ark., 2009; Jeyakumar ve ark., 2002; Ubuka ve ark., 2001) gibi kromatografik yöntemler ile amperometri (Lawrence ve ark., 2000; Lawrence ve ark., 2002; Khudaish ve Al-Hinai, 2006; Zen ve ark., 2005; Florou ve

ark., 2000; Prodromidis ve ark., 2000; Tsai ve ark., 2006; Jeroschewski ve ark., 1996), potansiyometri (Balasubramanian ve Pugalenti, 2000; Stanic ve ark., 1998; Hassan ve ark., 2002), sıyırma kronopotansiyometrisi (Manova ve ark., 2007), kulometri (Wilkin ve Bischoff, 2006) voltammetri (Lawrence ve ark., 2006; Lawrence ve ark., 2003; Thompson ve ark., 2002; Titova ve ark., 2009; Baldo ve ark., 2002; He ve ark., 2002; Paim ve Stradiotto, 2010; Banks ve ark., 2007; Lawrence, 2006) gibi elektrokimyasal yöntemler sülfürün tayininde en çok kullanılan yöntemlerdendir. Bu analitik yöntemleri incelediğimizde, önemli bir fenotiyazin grubu boyar madde olan MM'nin sülfürün dolaylı olarak tayininde genişçe ve başarılı bir şekilde kullanıldığı gözlenmektedir. Bu metotlardan, Caro reaksiyonu (Şekil 4) olarak da bilinen demir(III) gibi bir yükseltgeyici reaktif varlığında N,N dimetil-p-fenilendiaminin (DPFD) sülfür ile verdiği oksidatif birleşme tepkimesi sonucu MM'nin oluşumuna dayanan yöntem, en başarılı ve en sık kullanılan metottur. Daha sonra spektrofotometrik, akışa enjeksiyon (flow injection) ve ardışık enjeksiyon (sequential injection) sisteminde spektrofotometrik (Yuan ve Kuriyama, 2000; Silva ve ark., 2001; Mousavi ve Sarlack, 1997), fluorimetrik (Spazinai ve ark., 1997), kromatografik (Small ve Hintelmann, 2007; Tang ve Santschi, 2000), potansiyometrik (Hassan ve ark., 2002) ve amperometrik (Lawrence ve ark., 2000) yöntemler kullanılarak MM'nin miktarının belirlenmesi ile sülfür miktarı dolaylı olarak tayin edilmiştir. Başka bir yaklaşımda ise yine MM kullanılmış ancak bu defa MM oluşumu değil de MM ile sülfür arasındaki tepkimeden yararlanılmıştır. Öncelikle MM sülfür ile tepkimeye girmiş ve leko-MM'ye indirgenmiştir. Daha sonra 660 nm dalga boyunda maksimum absorbands veren MM'nin absorbandsındaki azalış spektrofotometrik yöntemle izlenmiştir (Shamsipur ve ark., 2005; Mousavi and Sarlack, 1997). Böylece çözeltideki sülfür miktarı ile alakalı olarak absorbandsdaki azalış izlenerek sülfürün dolaylı tayini gerçekleştirilmiştir. Çünkü MM'nin yükseltgenmiş formu parlak mavi bir renge sahip olup 660, 614 ve 292 nm'de maksimum absorbands verirken, Leko-MM renksiz olup sulu çözeltilerinde kararlıdır ve 256 ve 314 nm'de maksimum absorbands vermektedir. Bu yöntemler arasında elektrokimyasal teknikler, kolay uygulama, düşük maliyet, H<sub>2</sub>S'in düşük limitli duyarlı ve hızlı tayin gibi bazı avantajlara sahiptir. Bu avantajlara rağmen, sülfürün yalın elektrotlarda (modifiye edilmemiş) doğrudan yükseltgenmesi tersinmezdir ve çok büyük aşırı gerilim gerektirmektedir. Bu aşırı gerilim elektrot metaryali ve destek elektrolite bağlı olarak 0,6 ile 1,0 V arasında değişmekte olup, sülfürün doğrudan elektrokimyasal yükseltgenmesinin yanı sıra bazı girişim yapan maddelerin yükseltgenmesine de olanak sağlamaktadır. Ayrıca elektrot prosesinde elektrot yüzeyinde

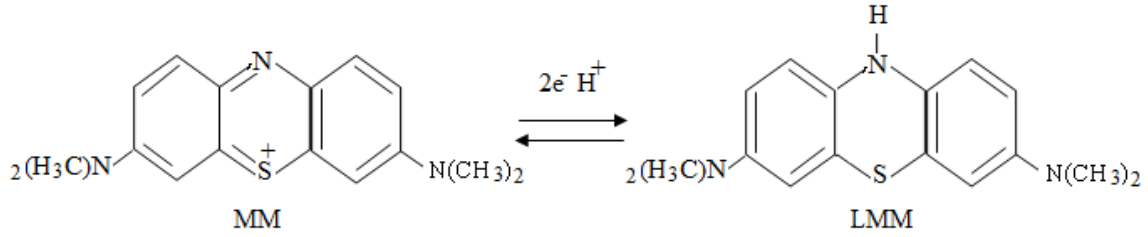
oluşan türler, elektrot yüzeyine adsorplanarak elektrodun kirlenmesine ve dolayısıyla da sülfürün doğrudan elektrokimyasal yükseltgenmesine bağlı tayinlerde tekrarlanabilirliğinin azalmasına neden olmaktadır. Bu problemlerin çoğu uygun redoks mediyatörlerin elektrot yüzeyine tutturulmasıyla hazırlanan kimyasal modifiye elektrotlar (chemically modified electrode, CME) kullanılarak çözülmüştür. Elektrot yüzeyine adsorplanan ya da tutturulan redoks mediyatörler, sülfürün yükseltgenme potansiyelini daha negatife çekerek girişimcilerin etkisini giderdikleri gibi akım artışı yaratarak elektrokatalitik etki de gösterirler. Birçok bileşik sülfürün elektrokatalitik yükseltgenmesinde redoks mediyatör olarak kullanılmıştır. Ferrisiyanür (Tsai ve ark., 2006; Lawrence ve ark., 2002; Jeroschewski ve ark., 1996); ferrosen korboksilat (Lawrence, 2006), ferrosen sülfonat (Lawrence ve ark., 2006; Banks ve ark., 2007), DPFD (Thompson ve ark., 2002), kobaltpentasiyanonitrosilferrat (Paim ve Stradiotto, 2010), vanadyum pentoksit (Khudaish ve Al-Hinai, 2006), cinder/tetrasiyano nikelat (Zen ve ark., 2005), hegzadesilpiridinyum-bis-(kloranilato)-antimon (V) (Prodromidis ve ark., 2000), 2,6-diklorofenolindofenol (DKFİ) (Florou ve ark., 2000) ve 2-(4- florofenil)indol – modifiye kserojel (Roman ve ark., 2004) gibi redoks mediyatörler sülfürün elektrokatalitik tayininde kullanılmıştır. Bu mediyatörlerin bazıları destek elektrolit ortamında kullanılmasına rağmen, bu mediyatörlerden hazırlanan CME'ler sülfüre daha duyarlı, hızlı ve kararlı sonuçlar verdiği için dolayı oldukça fazla tercih edilmiştir. Yukarıda da özetlendiği gibi, spektrofotometrik, kromatografik ve elektrokimyasal yöntemlerle, MM gibi bir önemli bileşikten yararlanılarak sülfürün gerek atık su gerekse bazı çevresel örneklerde tayini gerçekleştirilmiştir. Bunun yanında oldukça etkili bir redoks mediyatör özelliği gösteren MM; askorbik asit, NADH gibi biyolojik öneme sahip olan birçok maddenin elektrokatalitik yükseltgenmesinde kullanılmasına rağmen (Dilgin ve Nişli., 2006, Dilgin ve ark., 2011; Karyakin ve ark, 1999; Arvand ve ark., 2003; Cooper ve ark., 1999; Dilgin ve ark., 2003; Ensafi, 2003; Leon, 1996; Zaitseva, 2002; Bayrak, 2010) literatür araştırmalarımıza göre bu redoks mediyatörle modifiye edilmiş elektrotlarla sülfürün elektrokatalitik yükseltgenmesine ilişkin herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Böylece MM modifiye camımsı karbon elektrot (glassy carbon electrode, GCE) hazırlanarak sülfürün elektrokatalitik yükseltgenmesi ve bu elektrokatalitik yükseltgenmeye bağlı olarak akışa enjeksiyon analiz (Flow Injection Analysis, FIA) sisteminde sülfürün amperometrik tayininin gerçekleştirilerek atık sularda sülfür tayinine uygulanması bu çalışmanın amacını oluşturmaktadır.

## BÖLÜM 2

### ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

#### 2.1. Sülfür Tayininde Metilen Mavisinin Kullanıldığı Çalışmalar

MM, tiyonin yapısında fenotiyazin grubu bir boyar madde olup analitik uygulamalarda oldukça çok kullanılan bir boyar maddedir (Şekil 4). MM;  $C_{16}H_{18}ClN_3S$  kimyasal formülüne sahip olup, susuz halde molekül ağırlığı 319,85 g/mol'dür. Sudaki çözünürlüğü 1 g MM/25 mL iken, alkoldeki çözünürlüğü 1 g MM/65 mL'dir (The Merck Index, 1976). MM morötesi görünür bölge absorpsiyon spektrumunda, görünür bölgeye denk gelen 660 nm ve 664 nm olmak üzere 2 absorpsiyon bandı vermektedir. MM'si 2 elektron bir  $H^+$  alarak renksiz formu olan leko-MM'ye (Şekil 4) indirgenmektedir ve bu tepkime genellikle birçok indirgen varlığında kolayca oluşmaktadır (Dilgin, 2004). MM'nin bu redoks özelliğinden yararlanılarak birçok bileşiğin dolaylı yoldan tayini gerçekleştirilmiştir.

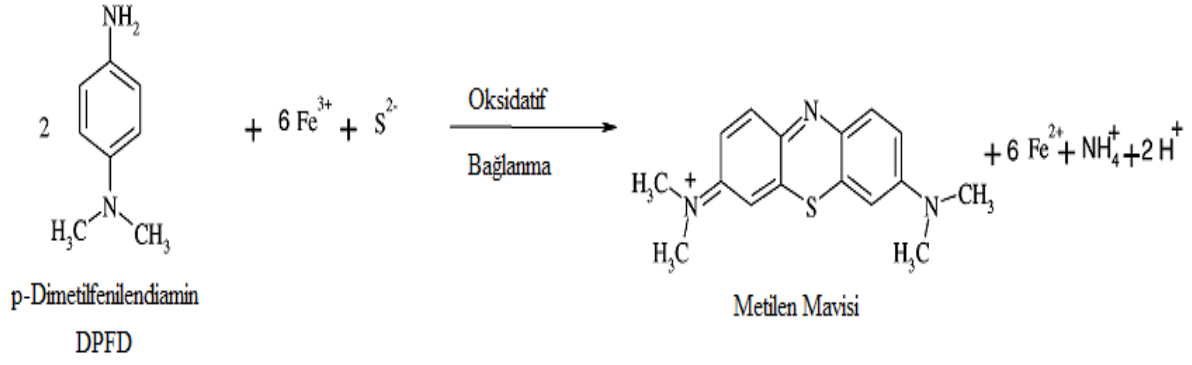


Şekil 4. MM'nin yapısı ve redoks tepkimesi (Lee ve Mills, 2003).

MM'nin analitik uygulamalarından biri de sülfür tayininde kullanılmasıdır. MM ile sülfür tayini için geliştirilen yöntemlerden bazıları Çizelge 1'de verilmiştir. Bu yöntemler incelendiğinde genelde MM ile sülfür tayininde iki yol izlenmiştir:

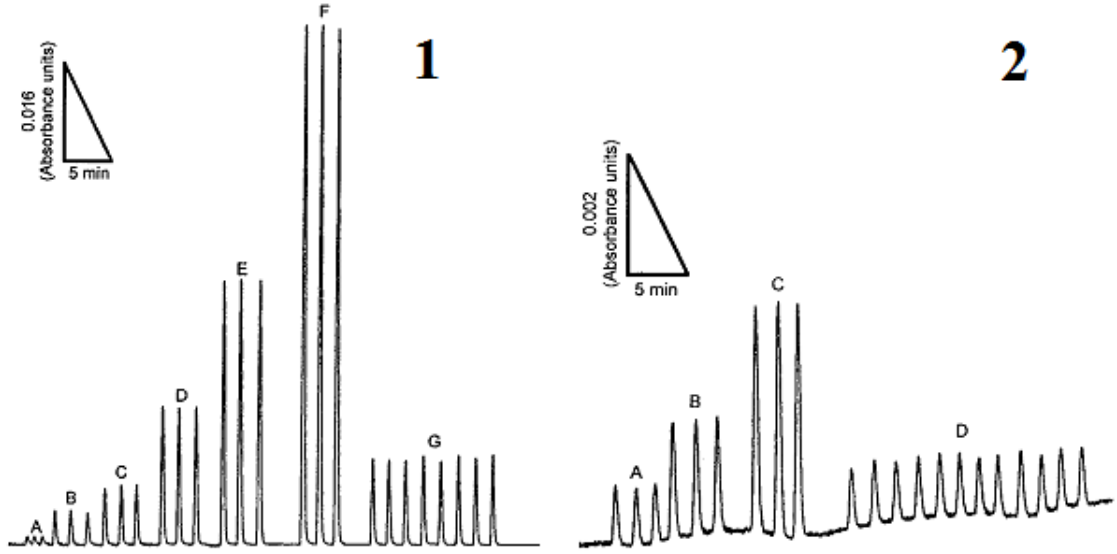
1- **MM'nin oluşumuna dayalı sülfür tayini:** N,N-dimetil-p-fenilendiamin DPFDF, demir(III) gibi yükseltgeyici bir reaktif varlığında sülfür ile oksidatif birleşme tepkimesi vererek MM oluşturulmaktadır. Caro reaksiyonu (Şekil 5) olarak da bilinen bu tepkimede sülfür miktarı ile orantılı olarak oluşan MM, spektroskopik, kromatografik ve elektrokimyasal yöntemlerle izlenerek sülfürün dolaylı yoldan tayini gerçekleştirilmiştir.





Şekil 5. Caro reaksiyonu (Hassan ve ark., 2002).

Bu yönde yapılan çalışmalardan bir kısmını incelediğimizde daha çok spektroskopik yöntemlerin kullanıldığı gözlenmektedir. Yuan ve Kuriyama, Caro reaksiyonunu kullanarak sülfür miktarı ile orantılı olarak oluşan MM'nin 667 nm'deki absorbansı, gaz difüzyon FIA ve direk FIA sisteminde spektrofotometrik olarak izlemiş ve maya kültürü çözeltilerinde sülfür tayinini gerçekleştirmişlerdir (Yuan ve Kuriyama, 2000). MM'nin ortamdaki bazı metabolitler ve maya kemostat kültür çözeltilisindeki bazı maddeler tarafından bozunmasından dolayı direk FIA sisteminde kararlılık sorunları yaşandığı belirlenmiştir. Bu yüzden gaz difüzyon yöntemi kullanılarak MM'nin bozunması minimize edilerek daha kararlı sonuçlar alınmıştır. Öncelikle örnekteki sülfür, H<sub>2</sub>S'e dönüştürülüp bir membrandan geçirilerek, dedeksiyon hattında DPF, demir(III)klorür ile karıştırılmış ve oluşan MM dedektöre gönderilmiştir. Bir maya kültürü ortamına standart katma yöntemiyle sülfür analizi gerçekleştirilmiş ve elde edilen FIA ve gaz difüzyon FIA sonuçları Şekil 6'da gösterilmiştir. Ayrıca her iki yöntemle elde edilen geri kazanımlar FIA (3 µM S<sup>2-</sup>) ve gaz difüzyon FIA (0,5 µM S<sup>2-</sup>) için sırasıyla % 3,0 ve % 3,4 bulunmuştur. Gaz FIA ile elde edilen belirtme alt sınırı ise 0,2 µM olarak bulunmuştur.



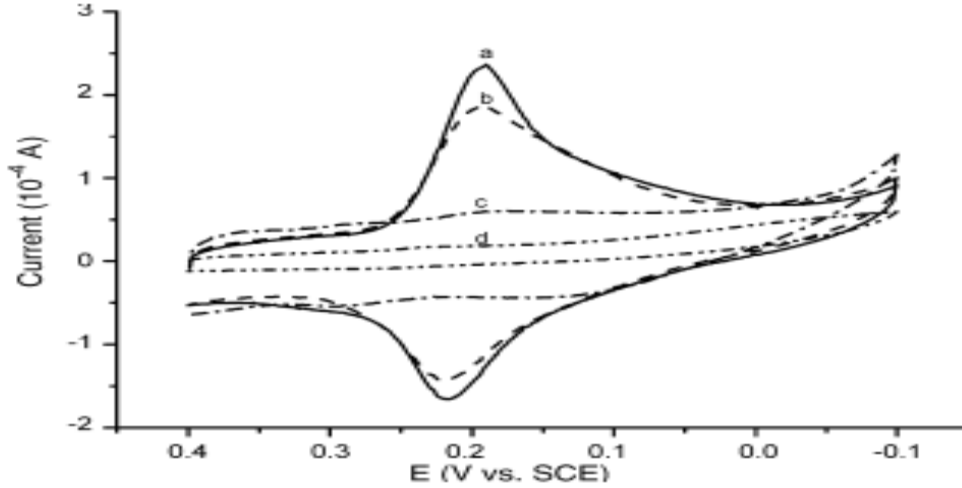
Şekil 6. 1) Maya kültürü (*S. Cerevisiae*) ortamında  $H_2S$ 'in FIA yanıtları A) Kör (maya kültürü ortamında) B)  $0,9 \mu M$ ; C)  $1,8 \mu M$ ; D)  $4,5 \mu M$ ; E)  $9,0 \mu M$ ; F)  $18,0 \mu M$  ve G)  $3,0 \mu M$ . 2) Maya kültürü (*S. Cerevisiae*) ortamında  $H_2S$ 'in Gaz difüzyon FIA yanıtları A)  $0,45 \mu M$ ; B)  $0,9 \mu M$ ; C)  $1,8 \mu M$  ve D)  $0,5 \mu M$  (Yuan ve Kuriyama, 2000).

Benzer bir spektrofotometrik çalışma Silva ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiş, ve sülfür miktarıyla orantılı olarak MM miktarı ardışık enjeksiyon (sequential injection) sisteminde analiz edilmiştir (Silva ve ark., 2001). Yöntemin doğrusal kalibrasyon eğrisinin verdiği derişim aralığı  $0,05 - 2 \text{ mg/L } S^{2-}$  ve belirtme alt sınırı ise  $40 \mu\text{g/L } S^{2-}$  olarak bulunmuş ve yöntem sediment örneklerinde sülfür tayinine uygulanmıştır.

Başka bir çalışmada ise Caro reaksiyonu sonucu oluşan MM'nin derişimi, diğer bir spektroskopik yöntem olan floresans spektrometresi kullanılarak FIA sisteminde izlenmiş ve dolaylı yoldan sülfür tayini gerçekleştirilmiştir (Spaziani ve ark., 1997). Uyarma kaynağı olarak  $670 \text{ nm}$  diyot laser, dedektör olarak pahalı olmayan fotodiyotlar kullanılmıştır. Yöntemin doğrusal kalibrasyon aralığı  $0,75 - 15,0 \text{ mg/L } S^{2-}$  ve belirtme alt sınırı ise  $0,08 \text{ mg/L}$  olarak bulunmuştur.

Spektroskopik yöntemlerden başka elektrokimyasal yöntemlerde bu amaçla kullanılmıştır. Xiang ve arkadaşları ise Caro reaksiyonu sonucu oluşan MM'ni çok çeperli karbon nanotüp (multi-walled carbon nanotubes, MWNT)-dihekzadesil hidrojen fosfat (dihexadecyl hydrogen phosphate, DHP) kompozit film modifiye-GCE kullanarak voltammetrik olarak analiz etmiştir (Xiang ve ark., 2008). Bu çalışmada verilen bir şekilde, DPFDF ortamında sülfür ilavesiyle oluşan MM'nin hem modifiye hemde yalın GCE'deki

voltammetrik yanıtlarını göstermektedir (Şekil 7). Bu yöntemin doğrusal kalibrasyon aralığı  $6,2 - 873,0 \mu\text{M S}^{2-}$  ve belirtme alt sınırı ise  $5 \mu\text{M}$  olarak bulunmuş ve yöntem lağım suyu örneklerine uygulanmıştır. Tayin standart katma yöntemi ile gerçekleştirilmiş ve % 103,2 lik bir geri kazanım elde edilmiştir.



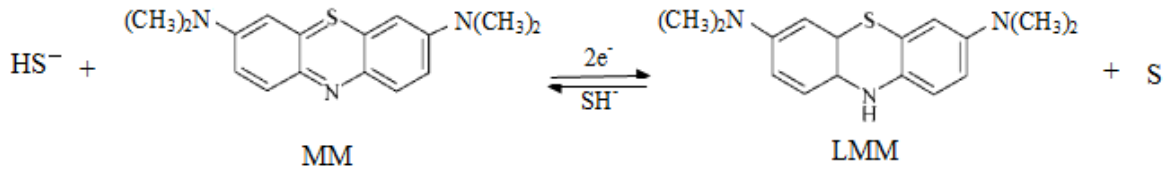
Şekil 7. MWNT-DHP film modifiye GCE de a)  $10 \mu\text{g/mL}$ , b)  $5 \mu\text{g/mL}$ , c)  $0 \mu\text{g/mL}$  sülfür iyonlarının ilavesiyle oluşan MM'nin döngüsel voltammogramları ve d)  $10 \mu\text{g/mL}$  sülfürün ilavesiyle oluşan MM'nin yalın elektrottaki döngüsel voltammogramı. Destek elektrolit : NaOH-EDTA- $\text{H}_3\text{PO}_4$  (pH 5,0), Tarama hızı:  $100 \text{ mV/s}$  (Xiang ve ark., 2008).

Başka bir elektrokimyasal çalışmada ise yine Caro reaksiyonu ile oluşan MM Poli(vinil klorür) membran elektrot ile potansiyometrik olarak izlenerek sülfür tayini gerçekleştirilmiştir (Hassan ve ark., 2002). Bu yöntemin doğrusal kalibrasyon aralığı  $0,12 - 15 \mu\text{g/mL S}^{2-}$  ve belirtme alt sınırı  $0,01 \mu\text{g/mL S}^{2-}$  olarak bulunmuş, yöntem atık su gibi gerçek örneklerde sülfür tayinine uygulanmıştır.

Caro reaksiyonun sülfür tayinine uygulandığı diğer bir yöntem kromatografik yöntemlerdir. Tang ve Santchi'nin gerçekleştirdiği çalışmada, sülfür derişimiyle orantılı olarak oluşan MM'nin derişimi UV-Vis dedektörlü yüksek performanslı sıvı kromatografisi ile tayin edilmiştir (Tang ve Santschi, 2000). Yöntem Teksasdaki Gelvaston körfezindeki yüzey sularından alınan örneklerde standart katma yöntemi ile çözünmüş haldeki sülfür analiz edilmiş ve  $2,1$  ile  $4,7 \text{ nM}$  arasında bulunmuştur. Diğer bir çalışmada ise tepkimeyle oluşan MM, elektrosprey iyonizasyonlu sıvı kromatografisi-kütle spektrometresi (ESI-LC-MS) ile tayin edilmiş ve HPLC-UV-Vis sistemiyle

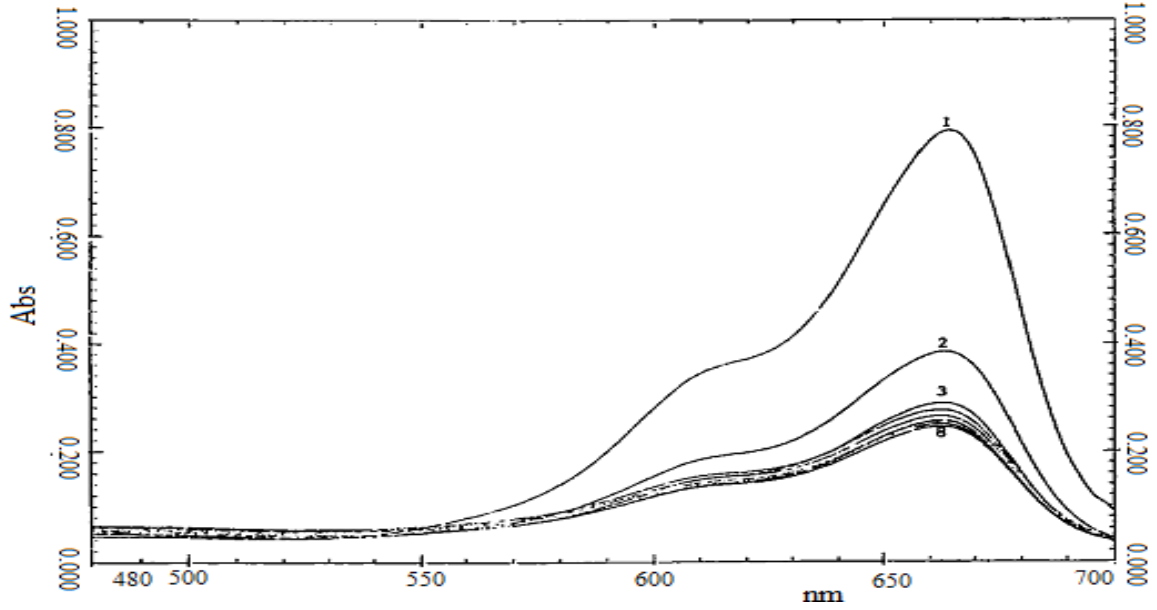
karşılaştırılmıştır. Yöntemin belirtme alt sınırı 1,5 nM bulunmuştur (Small ve Hintelmann, 2007).

2- **MM'nin sülfür ile verdiği tepkimeye dayalı sülfür analizi:** İkinci yöntemde ise MM'nin redoks özelliğinden yararlanılarak, öncelikle sülfür ile MM'nin tepkimeye sokularak, MM renksiz Leko-MM'sine indirgenirken, sülfürün elementel kükürde ya da sülfite yükseltgenmesi gerçekleştirilmiştir (Şekil 8). Böylece MM'nin maksimum absorbans yaptığı 660 nm'deki absorbansındaki azalma izlenerek, sülfürün dolaylı yoldan tayini gerçekleştirilmiştir.



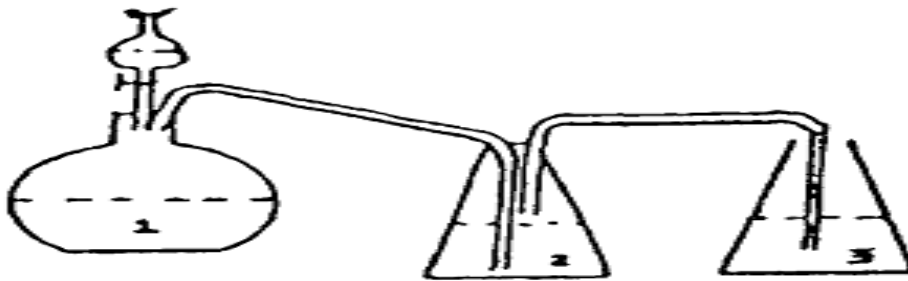
Şekil 8. MM'nin Sülfürle Tepkimesi (Mousavi ve Sarlack, 1997).

Bu yönde yapılan çalışmalardan birinde, Mousavi ve Sarlack Te(IV) varlığında MM'nin elektrokatalitik indirgenmesine bağlı olarak eser düzeydeki sülfürün tayinini spektrofotometrik olarak gerçekleştirmişlerdir (Mousavi ve Sarlack, 1997). Redoks tepkime sonucu MM'nin 663 nm'deki absorbans değerindeki azalma ölçülerek dolaylı yoldan sülfür miktarı hesaplanmıştır. MM'nin sülfür derişimiyle değişen absorbans spektrumu bu çalışmada incelenmiş ve bu çalışmadan elde edilen spektrum Şekil 9'da özetlenmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi MM'nin absorbansı sülfür miktarının ilavesiyle azaldığı görülmektedir.



Şekil 9. Sülfür konsantrasyonu ile absorpsiyon spektrumunun değişimi. Te(IV), 1 µg/mL; Metilen Mavisi, 10 µg/mL; Sülfür 5 µg/mL; T= 25<sup>0</sup>C; pH= 4,3; Zaman Aralığı, (dk): (1) 0,5 (2) 1,9 (3) 3,2 (4) 4,6 (5) 6 (6) 7,3 (7) 8,7 (8) 10 (Mousavi ve Sarlack, 1997).

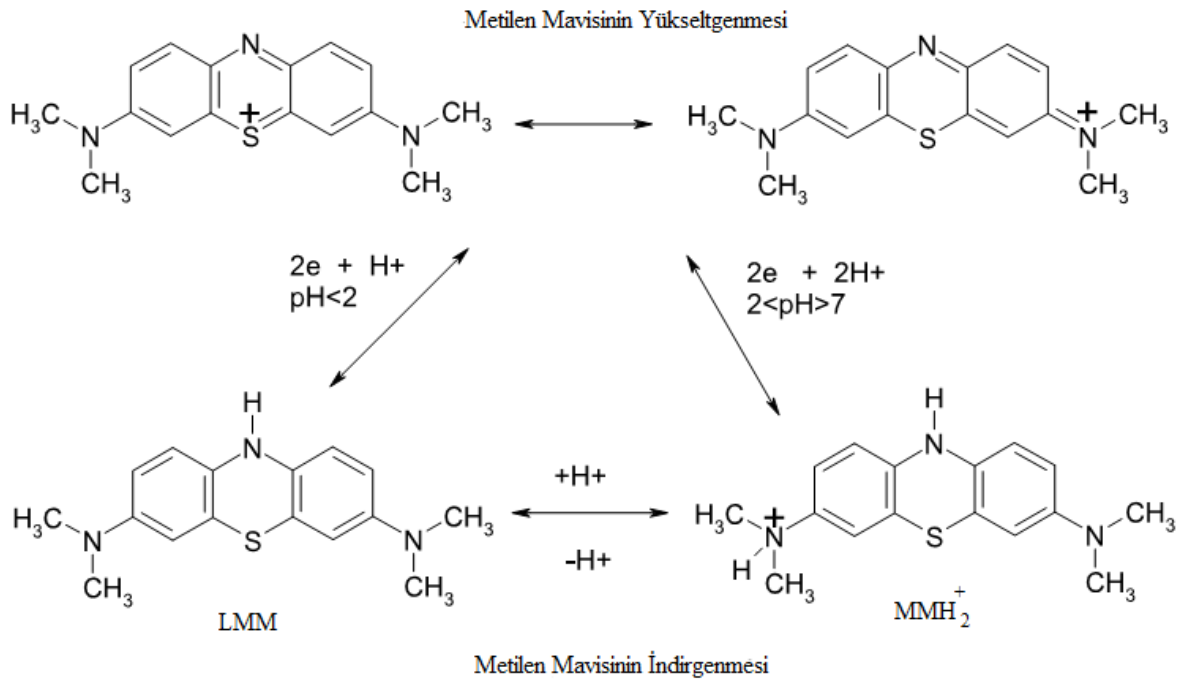
Optimum koşullarda elde edilen doğrusal kalibrasyon aralığı 0,05-2 µg/mL, belirtme alt sınırı 0,025 µg/mL olarak bulunmuştur. Aşağıdaki düzenek (Şekil 10) kullanılarak gerçek örneklerdeki girişim etkisi giderilmiş ve kaynak suları ve atık sularda sülfür tayini bu şekilde yapılmıştır. Düzenekte görüldüğü gibi öncelikle S<sup>2-</sup> derişik HCl ortamında H<sub>2</sub>S formuna dönüştürülerek kaynatılmış ve çözeltiden uzaklaşan H<sub>2</sub>S, NaOH içeren iki ayrı absorpsiyon şişesine alınarak tekrar S<sup>2-</sup> iyonuna dönüştürülerek MM ile tepkimeye girmesiyle spektrofotometrik tayin edilmiştir.



Şekil 10. Örnekteki girişim etkisinin giderilmesi için kullanılan düzenek (Mousavi ve Sarlack, 1997).

Yukarıda hem sülfürün hem de MM çözelti ortamında olduğu koşullarda gerçekleştirilen tepkime, başka bir çalışmada optik olarak geçirgen bir triasetilselüloz film yüzeyine MM'nin tutturulması sonucu oluşturulan sülfür seçici optod membran kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Shamsipur ve ark., 2005). Böylece çözelti ortamında sülfür içeren ortama bu membran daldırılmış ve bu membranın 664 nm'deki absorbans değişimi izlenerek sülfür analizi gerçekleştirilmiştir. Optimum deneysel koşullarda yöntemin kalibrasyon grafiği  $3,1 \times 10^{-5}$  -  $6,1 \times 10^{-5}$  M ve belirtme alt sınırı  $4,3 \times 10^{-5}$  M olarak bulunmuş ve kaynak sularında sülfür bu yöntemle tayin edilerek iyodometrik yöntemle elde edilen sonuçlar karşılaştırılmış ve benzer sonuçların bulunduğu rapor edilmiştir.

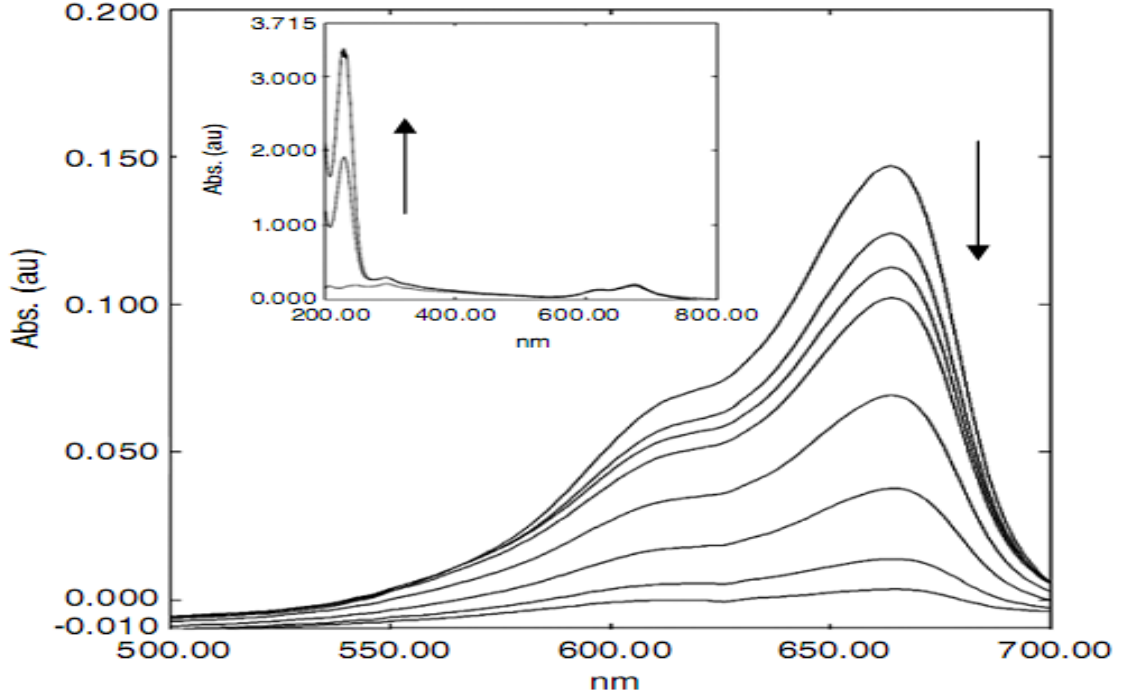
Başka bir çalışmada Sohrabnezhad ve arkadaşları nanoAIMCM-41 (Alüminyum bileşimli küçük gözenekli maddeler) katalizörüyle, sulu çözeltideki sülfür ( $S^{2-}$ ) iyonları tarafından MM'nin indirgenmesinin çözelti pH'ının değişimine bağlı olarak UV-Vis spektrumlarını izleyerek incelemiştir. Sülfür iyonları tarafından MM; asidik şartlarda (pH 2,0'nin altında) Leko-MM'ne indirgenirken, 2,0 ila 7,0 arasında değişen pH' larda ise yine  $MMH_2^+$  formuna indirgenmiştir. Hem Leko-MM hem de  $MMH_2^+$  renksiz olup, ilgili redoks reaksiyonları ve yapıları aşağıdaki şekilde önerilmiştir (Şekil 11) (Sohrabnezhad ve ark., 2010).



Şekil 11. Metilen mavisinin değişik pH ortamlarında redoks reaksiyonu (Sohrabnezhad ve ark., 2010).

Bazık ortamda (pH 8,0), MM boyasının demetilasyonu ve sülfür iyonları tarafından MM'nin,  $MMH_2^+$  formuna indirgenmesinin eşzamanlı olarak gerçekleştiği gözlemlenmiştir. MM'nin demetilasyonunda, kapsüllü CoS nanoparçacıkları ile nanoAIMCM-41 kullanılmış olup, MM'nin demetilasyonu tiyonin boyasının oluşmasına öncülük etmiştir (Sohrabnezhad ve ark., 2010).

Sülfür iyonları ile MM'nin sulu çözeltisi karıştırılmıştır ve 5 dakikalık aralıklarla çözeltinin absorbansı ölçülmüştür. Reaksiyon ortamının pH'ı asidik (pH 6,0) olup reaksiyonun ilerlemesiyle boyanın absorbansındaki kararlı bir düşüş olduğu, sülfürün yokluğunda ise deneysel zaman ölçeğinde boyanın absorbansında böyle bir azalma olmadığı gözlenmiştir. Bu yüzden deneysel şartlar devam ederken MM'nin indirgenmesinden  $S^{2-}$  iyonunun sorumlu olduğu sonucuna varılmıştır. 232 nm bir  $\lambda$  max'da MM boyasının indirgenmiş formu elde edilmiştir (Sohrabnezhad ve ark., 2010). Yaklaşık 40 dk sonra MM çözeltisinin absorbansındaki azalma sabitlenmiştir. Belli bir süreden sonra reaksiyon dengeye ulaşmış olup reaksiyonun tersinir olarak gerçekleştiği rapor edilmiştir. Bununla birlikte inert atmosfer ortamında gerçekleşen reaksiyonun hızında çok az bir artış görülmüş olup, inert atmosfer; boyanın havadaki  $O_2$  ile reaksiyona girmesini engellemiş ve belirli bir noktaya kadar ilerleyen reaksiyon tercih edilmiştir. Leko MM'nin maksimum absorbans yaptığı dalga boyunda (232 nm) absorbans değeri artarken (ekteki küçük resim), MM'nin maksimum absorbans yaptığı dalga boylarında (664 ve 614 nm) absorbans değerlerinin gitgide azaldığı görülmüştür (Şekil 12).

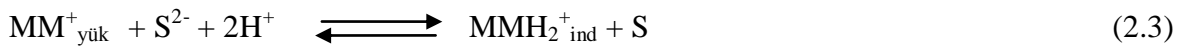


Şekil 12. Çözeltideki  $S^{2-}$  tarafından metilen mavisinin indirgenmesine ait UV-Vis spektrumu. Ekteki küçük resim: 200-800 aralığındaki UV-Vis spektrum (Sohrabnezhad ve ark., 2010).

Dolayısıyla sülfür iyonları varlığında MM'nin renksiz indirgenmiş formuna dönüştüğü sonucuna varılmış ve bu katalitik tepkime aşağıdaki eşitliklerle özetlenmiştir (Sohrabnezhad ve ark., 2010).



Net reaksiyon:



Sonuç olarak analitik kimyada birçok uygulamada kullanılan MM gibi önemli bir bileşikten yararlanılarak sülfürün dolaylı olarak tayin edildiği saptanmış ve bu yöne ilişkin çalışmalardan bazıları Çizelge 1'de verilmiştir.



Çizelge 1. MM kullanarak sülfür tayini üzerine yapılan bazı çalışmalar

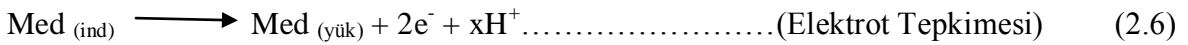
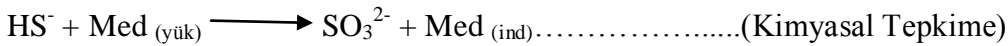
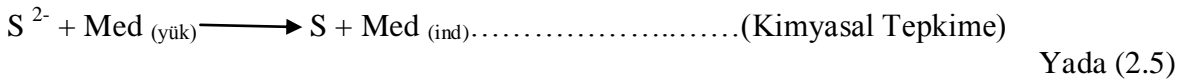
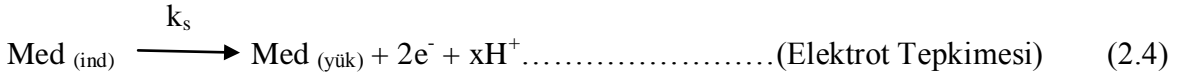
Kullanılan Yöntem	Analitik uygulama	Kalibrasyon Aralığı / BAS	Kaynak
Spektrofotometrik: Caro reaksiyonu sonucu oluşan MM'nin gaz difüzyon FIA ve direk FIA sisteminde absorbansının ölçülmesi	Hidrojen Sülfür tayini	Direk FIA için: 0,9-18,0 $\mu\text{M}$ / - Gaz difüzyon FIA için: 0,45-1,8 $\mu\text{M}$ /0,2 $\mu\text{M}$	Yuan ve Kuriyama, 2000
Spektrofotometrik: Caro reaksiyonu sonucu oluşan MM'nin ardışık enjeksiyonlu sistemde absorbansının ölçülmesi	Nehir Sediment örneklerinde sülfür tayini	0,05-2 $\text{mg L}^{-1}$ / 40 $\mu\text{g L}^{-1}$	Silva ve ark., 2001
Fluorimetrik: Caro reaksiyonu sonucu oluşan MM'nin floresans şiddetinin FIA sisteminde ölçülmesi	Yapay atık suda sülfür tayini	0,75-15 $\text{mg L}^{-1}$ / 0,08 $\text{mg ml}^{-1}$	Spaziani ve ark., 1997
Voltammetrik: Caro reaksiyonu sonucu oluşan MM'nin MWCN-hekzadesil fosfat modifiye GCE ile voltammetrik tayini	Lağım suyunda sülfür tayini	6,2-873,0 $\mu\text{M}$ / 5 $\mu\text{M}$	Xiang ve ark., 2008
Potansiyometrik: Caro reaksiyonu sonucu oluşan MM'nin potansiyometri ile izlenmesi	Atık suda sülfür tayini	0,12-15 $\mu\text{g/ml}$ / 0,01 $\mu\text{g/ml}$	Hassan ve ark., 2002
Kromatografik: Caro reaksiyonu sonucu oluşan MM'nin HPLC ile tayini	Yüzey sularında sülfür tayini	0,1-20 $\mu\text{M}$ / -	Tang ve Santchi, 2000
Kromatografik: Caro reaksiyonu sonucu oluşan MM'nin LC-MS ile tayini	Yüzey ve sediment konsantrasyonlarında	500-0,1 $\mu\text{g L}^{-1}$ / 50 $\text{ng L}^{-1}$	Small ve Hintelmann, 2007
Spektrofotometrik: Te(IV) iyonu varlığında MM'nin sülfürle tepkimesi sonucu absorbansındaki azalmanın ölçülmesi	Kaynak ve atık sularında sülfür tayini	0,05- 2 $\mu\text{g ml}^{-1}$ / 0,025 $\mu\text{g ml}^{-1}$	Mousavi ve Sarlock, 1997
Spektrofotometrik: Triasetil selüloz filmi üzerine tutturulmuş MM'nin sülfürle tepkimesi sonucu absorbansındaki azalmanın ölçülmesi	Kaynak sularında sülfür tayini	$3,1 \times 10^{-5}$ - $6,1 \times 10^{-4}$ M / $4,3 \times 10^{-5}$ M	Shamsipur ve ark., 2005
Spektrofotometrik: nano AIMCM-41 katalizörüyle MM nin sülfürle tepkimesi sonucu absorbansındaki azalma	Sülfür tayini	40-200 mM /-	Sohrabnezhad ve ark., 2010

(MWCN; Çok duvarlı karbon nanotüpler, LC-MS; Sıvı kromatografisi- kütle spektrometresi, nano AIMCM-41; Alüminyum bileşimli küçük gözenekli maddeler)

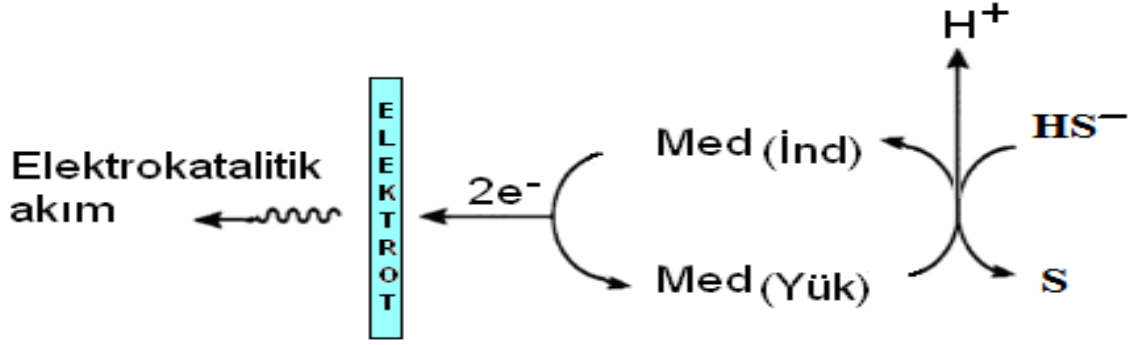
## 2.2. Redoks Mediyatörler ile Sülfürün Elektrokatalitik Tayini

Mediyatörler substrat ile elektrot arasındaki elektronları götürüp getiren küçük moleküller olup, elektrot reaksiyonlarını katalizlerler. Bir mediyatörün sülfüre iyi bir elektrokatalitik etki gösterebilmesi için, i) mediyatör elektrokimyasal olarak aktif olmalı, ii) redoks mediyatörün formal potansiyeli, ( $E^0$ ) sülfürün yükseltgenme potansiyelinden daha düşük olmalı, iii) yüksek elektron transfer hız sabitine sahip olmalı, iv) elektrot yüzeyini kirletmeme özelliğine sahip olmalı, v) uzun süre kararlı olmalı, vi) sülfüre ait aşırı potansiyeli oldukça düşürmelidir.

Sülfürün elektrokatalitik yükseltgenmesinin ilk basamağında mediyatörün yükseltgenmiş formu,  $S^{2-}$  yada genelde  $HS^-$  ile hızlıca bir kimyasal tepkimeye girip elementel S yada  $SO_3^{2-}$  oluştururken kendisi indirgenmiş formuna dönüşür, ikinci basamakta ise elektrot tepkimesi aracılığıyla mediyatörün indirgenmiş formu sülfürün doğrudan yükseltgendiği potansiyelden daha düşük bir potansiyelde tekrar yükseltgenir (Şekil 13). Mediyatörün yükseltgenmiş formu tekrar sülfürle tepkimeye girerek benzer olaylar devam eder. Gerçekleşen elektrokatalitik yükseltgenme bazı çalışmalarda ECE mekanizmasıyla açıklanmış ve aşağıdaki tepkimelerle de ifade edilmiştir ( Jeroschewski ve ark., 1996; Banks ve ark., 2007; Lawrence ve ark., 2006). Sonuçta mediyatörün indirgenmiş formunun tekrar yükseltgenmesiyle sülfüre ilişkin elektrokatalitik akım oluşmaktadır.

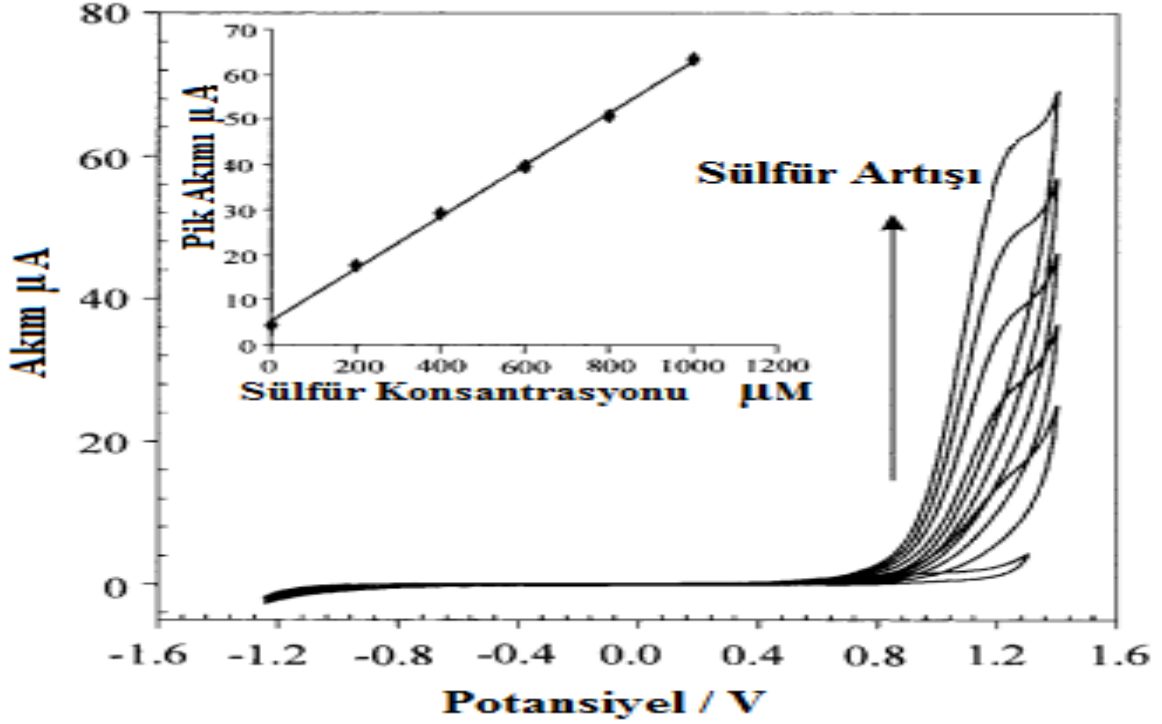


Bu ECE mekanizmasına göre elektrot yüzeyinde başlangıçta indirgenmiş formda olan mediyatör ( $Med_{ind}$ ), pozitif potansiyel uygulandığında, formal potansiyelinin ötesinde pozitif potansiyelde katalitik olarak aktif olan yükseltgenmiş formuna ( $Med_{yük}$ ) dönüşür.  $k_s$  immobilize edilmiş mediyatör ile elektrot arasındaki elektron transfer hızıdır. Bu tepkimedeki proton mediyatörün yapısına ve ortamın pH'sına göre tepkime 2.4 ile 2.5 arasında değişebilir. Daha sonra çözeltideki sülfürün elektrot yüzeyine taşınmasıyla kataliz başlar, bu esnada tepkime (2.5)'deki kimyasal tepkime gerçekleşir.



Şekil 13. Destek elektrolit ortamındaki bir redoks mediyatörle sülfürün yükseltgenme mekanizması.

Redoks mediyatörlerin çözelti ortamında kullanıldığı çalışmaların birinde, Lawrence ve arkadaşları bor doplu elmas elektrot kullanarak ferrisiyanür redoks mediyatörü varlığında sulu ortamda sülfürün elektrokatalitik tayinini gerçekleştirmişlerdir (Lawrence ve ark., 2001). Bu çalışmada 0,026 M'lık sülfür standart çözeltisinden 310  $\mu\text{L}$ 'lik kısımlar pH'ı 10,0 olan boraks tampon çözeltisi destek elektrolitine ilave edilerek, bor doplu elmas elektrotta 50 mV/s tarama hızında ferrosiyanür olmadan döngüsel voltammogramları kaydedilmiştir (Şekil 14). Şekilden, çözücünün yükseltgenmeye başladığı bölgede yaklaşık 1,30 V'da görülen ve sülfürün derişimiyle doğru orantılı olarak artan pikin, sülfürün 2 elektron alarak elementel kükürde yükseltgenmesine ait olduğu görülmektedir. Ayrıca iç kısımdaki şekilde sülfürün derişimine karşı elde edilen akım grafiği görülmektedir. Bu şekilden, 200  $\mu\text{M}$  ile 1000  $\mu\text{M}$  sülfür derişimi aralığında pik akımlarının doğrusal değiştiği ve kalibrasyon grafiğinden elde edilen doğru denkleminin ( $\dot{I}_{pa}/A=5,78 \times 10^{-8} \text{ C}(\mu\text{M S}^{2-}) + 5,34 \times 10^{-6}$ ,  $N=6$ ,  $R^2=0,999$ ) ve belirtme alt sınırı ise 47  $\mu\text{M}$  bulunmuştur.

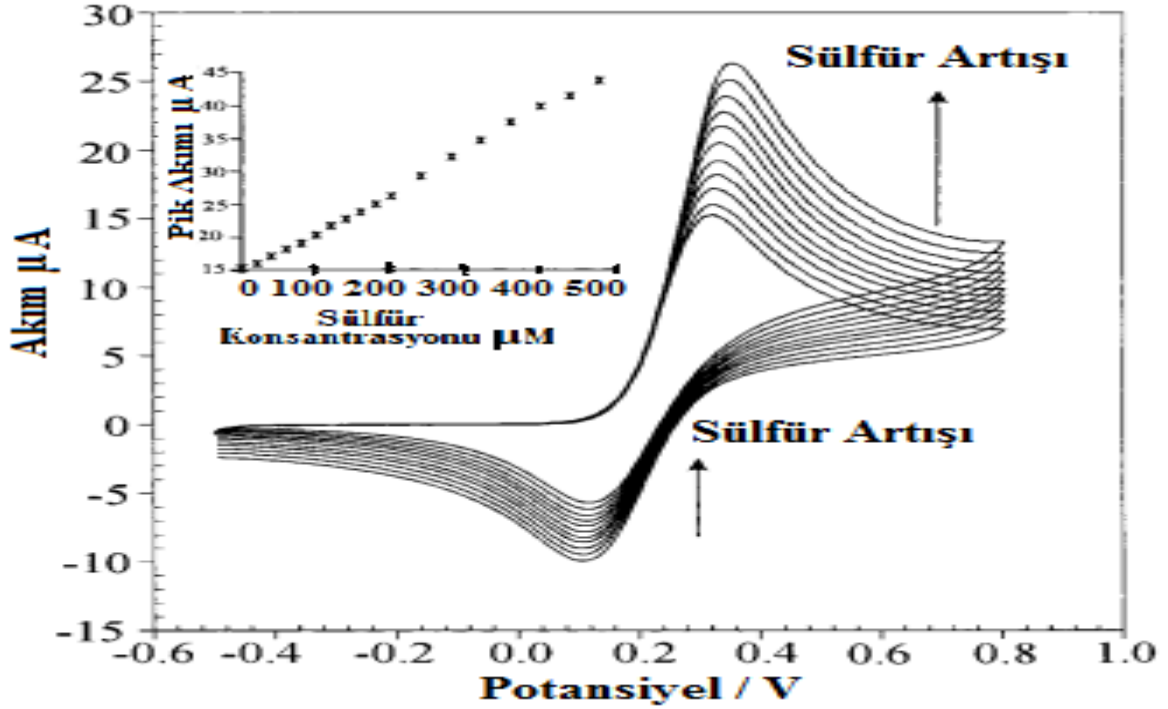


Şekil 14. pH 10,0 boraks tamponuna 0,026 M sülfürün 310  $\mu\text{L}$ 'lik katımları sonucu, bor doplu elmas elektrot ve 50 mV/s tarama hızında elde edilen döngüsel voltammogramlar. İç kısımdaki şekil: Sülfürün derişimine karşı pik akımının doğrusal değişim grafiği (Lawrence ve ark., 2001).

Redoks mediyatör kullanarak sülfürün elektrokatalitik yükseltgenmesini incelemek için, 0,026 M'lık sülfür standart çözeltisinden 32  $\mu\text{L}$ 'lik kısımlar pH'ı 10,0 olan boraks tampon çözeltisi destek elektrolitine ilave edilerek, bor doplu elmas elektrotta 50 mV/s tarama hızında ve 0,5 mM ferrosiyaniür ve 0,5 M KCl ortamında döngüsel voltammogramları kaydedilmiştir (Şekil 15). Şekilden görüldüğü gibi +0,32 V'da bir anodik pik ve +0,15 V'da ise bir katodik pik gözlemlenmiş ve bu piklerin ferrosiyaniür-ferrosiyaniür redoks çiftine bağlı olduğu ve sülfür ilavesiyle anodik pikin sülfür derişimine bağlı olarak arttığı, ancak katodik pikin ise azaldığı tespit edilmiştir. Dolayısıyla redoks mediyatör olmadan çözücünün yükseltgenmeye başladığı yaklaşık +1,30 V'da gözlenen sülfür yükseltgenme piki, ferrosiyaniür gibi bir redoks mediyatör ortamında yaklaşık +0,32 V'a kaydığı ve ferrosiyaniürün sülfürün yükseltgenmesine iyi bir elektrokatalitik etki gösterdiği sonucuna varılmıştır.

Ayrıca iç kısımdaki şekilde sülfürün derişimine karşı elde edilen akım grafiği görülmektedir. Bu şekil, 40  $\mu\text{M}$  ile 480  $\mu\text{M}$  sülfür derişimi aralığında pik akımlarının

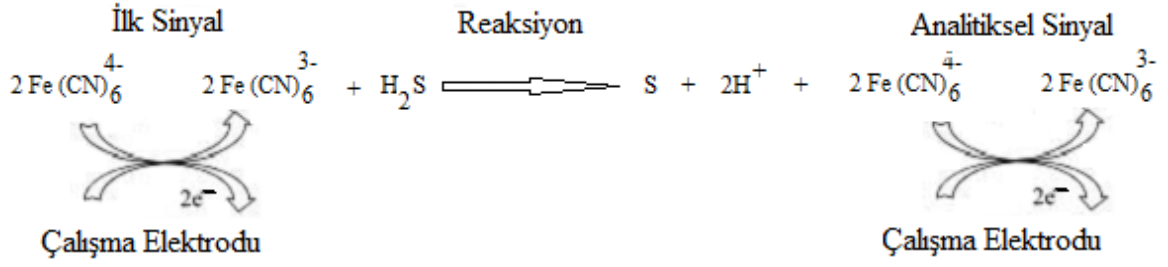
doğrusal değiştiği ve kalibrasyon grafiğinden elde edilen doğru denkleminin ( $I_{pa}/A=6,06 \times 10^{-8} C(\mu M S^{-2}) + 1,48 \times 10^{-5}$ ,  $N=14$ ,  $R^2=0,996$ ) ve belirtme alt sınırı ise  $24 \mu M$  bulunmuştur.



Şekil 15. 0,5 mM ferrosiyaniür içeren pH 10,0 boraks tamponuna 0,026 M sülfürün 20  $\mu M$ 'lık katımları sonucu, bor doplu elmas elektrot ve 50 mV/s tarama hızında elde edilen döngüsel voltammogramlar. İç kısımdaki şekil: Sülfürün derişimine karşı pik akımının doğrusal değişim grafiği (Lawrence ve ark., 2001).

Elektrokatalitik olay ise Şekil 16'da gösterildiği gibi, öncelikle ferrosiyaniür bir elektrot tepkimesiyle ferrisiyaniüre yükseltgenmekte, oluşan ferrisiyaniür ise sülfür ile tepkimeye girerek tekrar ferrosiyaniüre indirgenirken sülfür elementel kükürde yükseltgenmektedir. Oluşan ferrosiyaniür tekrar yükseltgenerek benzer tepkimeler gerçekleşmekte ve elektrokatalitik akım oluşmaktadır.

+0,55 V sabit uygulama potansiyeli seçilerek kronoamperometrik yöntemle de sülfürün ferrosiyaniür ortamında elektrokatalitik tayini gerçekleştirilmiş ve bu geliştirilen yöntem lağım sularında sülfür tayinine uygulanmıştır.



Şekil 16. Sülfürün ferrosiyandırle elektrokatalitik yükseltgenmesine ilişkin mekanizma (Lawrence ve ark., 2001).

Benzer şekilde, alkillenmiş ferrosen sülfonat (Banks ve ark., 2007) mono ve di sübstitüye ferrosen sülfonat (Lawrence ve ark., 2006) redoks mediyatör olarak pH 6,9 fosfat tamponu destek elektrolit ortamında kullanılmış ve GCE ile bor doplu elmas elektrotta sülfüre iyi bir elektrokatalitik etki gösterdiği tespit edilmiştir. Mono ile di sübstitüye ferrosen sülfonat redoks mediyatöründe yine bir ECE mekanizmasıyla sülfüre elektrokatalitik yükseltgenme gösterdiği yorumlanmış ve yöntemin sülfür tayininde doğrusal derişim aralığı 0,02-1 mM ve belirtme alt sınırı ise 14  $\mu\text{M}$  bulunmuştur.

Bu çalışmalarla birlikte, yine ferrosiyandır, ferrosen karboksilat gibi redoks mediyatörlerin kullanıldığı bazı çalışmalara ilişkin veriler Çizelge 2’de özetlenmiştir.

Çizelge 2. Sülfür ve sülfür içeren bileşiklerin elektrokatalitik tayini üzerine yapılan bazı çalışmalr

Kullanılan Mediyatör	Modifiye Elektrot Tipi	Kullanılan Teknik	Analitik uygulama	Kalibrasyon Aralığı / BAS	Referans
1,1-dimetil ferrosen sülfonat, t-bütill ferrosen sülfonat, n- bütill ferrosen sülfonat, etil ferrosen sülfonat	Redoks mediyatör çözelti ortamında/GCE	Kronoamp ve CV	Standart sülfür çözeltilerinde	0-1mM/-	Banks ve ark., 2007
Ferrosen sülfonat	Redoks mediyatör çözelti ortamında/GCE	DTV ve CV	Standart sülfür çözeltilerinde	$2 \times 10^{-3}$ - $1 \times 10^{-3}$ M/ $1,4 \times 10^{-5}$ M	Lawrence ve ark., 2006

2,6-diklorofenolindofenol içeren selüloz asetat film	Modifiye GCE	FIA ve CV	Atık suda sülfür tayini	0,02- 1 mM / 0,017 mM	Florou ve ark., 2000
[Sb <sup>V</sup> O(CHL) <sub>2</sub> ]Hex	Modifiye SPE	CV	Atık suda sülfür tayini	$1 \times 10^{-5}$ - $7 \times 10^{-4}$ M / $5 \times 10^{-6}$ M	Prodromid is ve ark., 2000
Kobalt pentasiyanonitrosilferrat	Modifiye GCE	CV	Standart sülfür çözeltilerinde	$7,5 \times 10^{-5}$ - $7,7 \times 10^{-4}$ M / $4,6 \times 10^{-5}$ M	Paim ve Stradiotto, 2010
Potasyum Ferrisiyanür	Redoks mediyatör çözelti ortamında/ Pt mikroelektrot	FIA ve CV	Standart Sülfür çözeltilerinde	$6 \times 10^{-4}$ - $5 \times 10^{-2}$ M / $5 \times 10^{-5}$ M	Milani ve ark., 2003
Potasyum Ferrisiyanür	Redoks mediyatör çözelti ortamında/ Pt mikroelektrot	FIA	Sucul çevrede çözülmüş H <sub>2</sub> S tayini	$2 \times 10^{-6}$ - $3 \times 10^{-4}$ M / $2 \times 10^{-6}$ M	Jeroscewski ve ark., 1996
Ferrosen karboksilat	Redoks mediyatör çözelti ortamında/ GCE, RDE, Bor katkılı elmas elektrot,	CV, Amp ve DTV	Nehir suyunda sülfür tayini	$2 \times 10^{-4}$ - $1 \times 10^{-3}$ M / $2 \times 10^{-6}$ M	Lawrence, 2006
Kül/tetrasiyano nikelat	Modifiye SPE	FIA ve CV	Sigara dumanında sülfür tayini	$8 \times 10^{-7}$ - $18 \times 10^{-6}$ M / $6 \times 10^{-8}$ M	Zen ve ark., 2005
Vanadyum pentoksit	Modifiye GCE	CV, Kronoamp	Standart sülfür çözeltilerinde	-/1,9 µM	Khudaish ve Hinai, 2005
CoFs	Modifiye SPE	CV, Amp ve HDV	H <sub>2</sub> S tayini	2-18 vpm/-	Hart ve Abass, 1997
Kül/hekzasiyanokobalt hibrit	Modifiye SPE	FIA ve CV	Standart sülfür çözeltilerinde	$5 \times 10^{-8}$ - $2,08 \times 10^{-6}$ M / $1,2 \times 10^{-8}$ M	Zen ve ark., 2002

CoFs	Modifiye PIGE	CV	Na <sub>2</sub> S' in elektroyükseltg enmesinin CoFs ile katalizlenmesi	10 <sup>-3</sup> -10 <sup>-4</sup> M / 10 <sup>-4</sup> M	Lovric' ve ark., 1997
Tris(2,2'bipridil)Ru(II)	Redoks mediyatör çözelti ortamında/ GCE	CV ve Kronoamp.	Atık suda sülfür tayini	5×10 <sup>-7</sup> - 5×10 <sup>-5</sup> M / 3,3×10 <sup>-7</sup> M	Ensafi ve ark., 2008
Ferrisiyanür	Modifiye SPE	FIA ve CV	Sigara dumanındaki sülfür tayini	1×10 <sup>-7</sup> -1×10 <sup>-3</sup> M / 8,9×10 <sup>-9</sup> M	Tsai ve ark., 2006
2-(4- florofenil)indol – modifiye kserojel	Modifiye SPE	FIA ve CV	Atık suda sülfür tayini	1×10 <sup>-5</sup> -2×10 <sup>-3</sup> M / 6×10 <sup>-6</sup> M	Roman ve ark., 2004

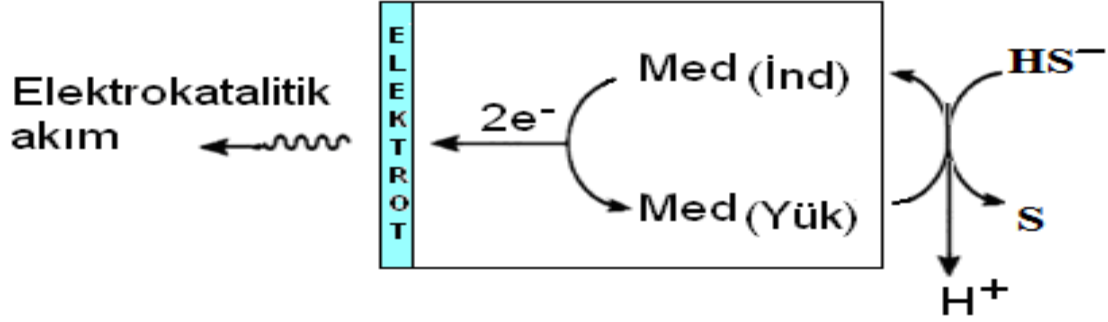
(GCE; Camımsı Karbon Elektrot, SPE; Perde Baskılı Elektrot, RDE; Dönen Disk Elektrot, CV; Döngüsel Voltametri, FIA; Akışa enjeksiyon sistemde analiz, Amp; Amperometri, Kronoamp; Kronoamperometri, DTV; Doğrusal Taramalı Voltametri, HDV; Hidrodinamik Voltametri, [Sb<sup>V</sup>O(ChL)<sub>2</sub>]Hex; Hezadesilpridinyum-bis-(kloranilato)-antimon(V), vpm; gaz için milyonda bir birim (parts per million) CoFs; Kobalt Ftalosiyanın, PIGE; Parafınle doyurulmuş grafit elektrot, Tris(2,2'bipridil)Ru(II); Tris 2,2 bipridil Rutenyum)

Çözelti ortamında kullanılan çözünebilir redoks mediyatörlerinin en büyük dezavantajı çözelti içine difüzlenererek elektrot yüzeyinden uzaklaşabilmeleridir. Böylece mediyatör elektrot yüzeyinde uzun süre kalamadığından elektrot tepkimesi katalizlenmeyebilir. Bu problemi gidermek için, bu redoks mediyatörlerle modifiye elektrot hazırlama yoluna gidilmiştir. Modifiye elektrotlar farklı yollarla hazırlanmaktadır. Bunlardan en önemlileri, i) redoks mediyatörlerin seyreltik çözeltilerine elektrot daldırılarak doğrudan adsorpsiyonla, ii) bu boyar maddelerin elektrot yüzeyine kovalent bağlanması ile, iii) elektrot yüzeyinin polimer ya da metalik ince film ile kaplanması yoluyla (elektropolimerizasyon), iv) boyar maddeler ince katmanlı materyallere (zirkonyum fosfat, titanyum fosfat, zeolit, muskovit vb.) adsorplandıktan sonra, elektrot materyali (genellikle grafit ya da camımsı karbon tozu) ile karıştırılarak kompozit oluşturma yoluyla modifiye elektrot hazırlanabilmektedir (Nişli, 2001).

Böylece, elektrot yüzeyine adsorplanmış ya da tutturulmuş redoks mediyatörleri sülfürün yükseltgenme potansiyelini daha negatife çekerek hem girişimcilerin etkisini

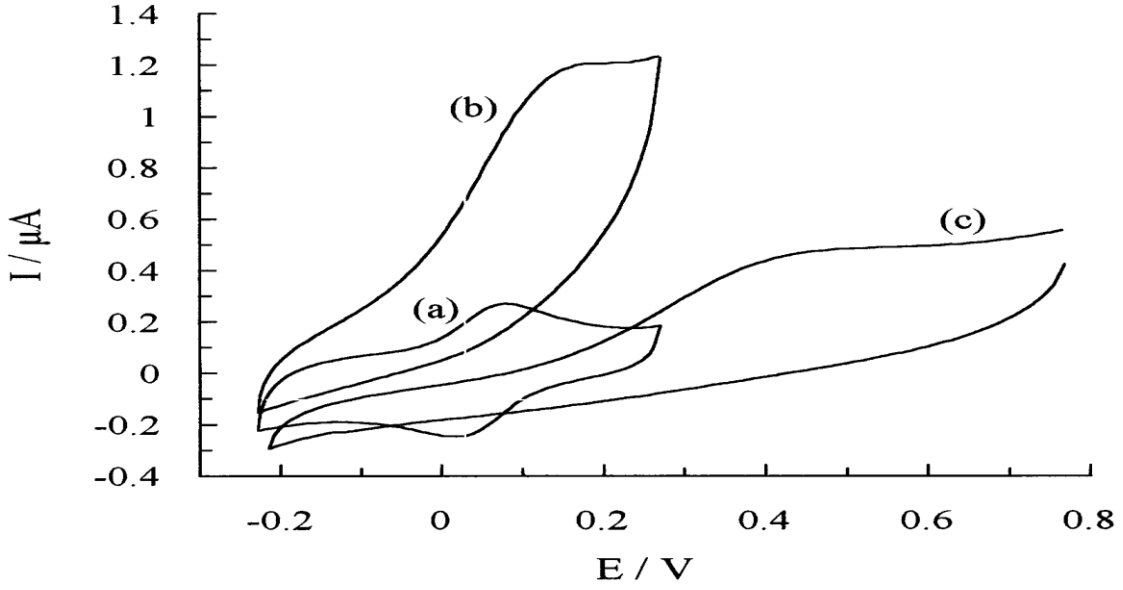


gidermekte hem de akım artışı sağlayarak elektrokatalitik etki göstermektedirler. Elektrot yüzeyinde tutturulmuş mediyatör aracılığıyla sülfürden elektrot yüzeyine elektron transferi gerçekleşir (Şekil 17).



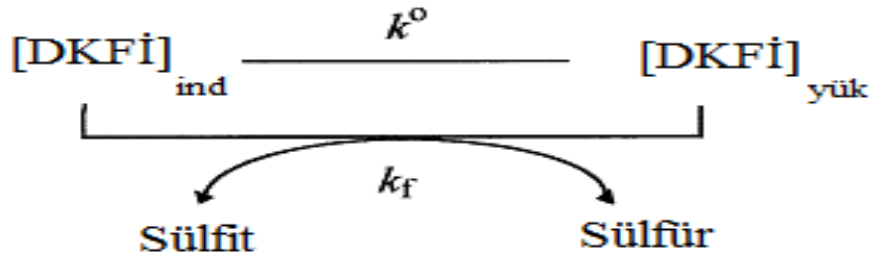
Şekil 17. Redoks mediyatörle modifiye edilmiş elektrotlarda sülfürün yükseltgenme mekanizması.

Redoks mediyatörleriyle modifiye elektrotlarla sülfürün elektrokatalitik tayinine ilişkin en önemli çalışmalardan biri Florou ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir (Florou ve ark., 2000). Bu çalışmada iyi bir mediyatör özelliği gösteren DKFİ ile modifiye GCE hazırlanmış ve sülfürün elektrokatalitik tayininde kullanılmıştır. DKFİ, GCE yüzeyine adsorpsiyon yoluyla modifiye edilmiştir. Bu amaçla 1 g selüloz asetat ve 1 mM DKFİ 55 mL aseton ve 45 mL sikloheksanon'da çözülmüş ve hazırlanan bu çözeltinin 10 mL'si GCE yüzeyine damlatılmış ve açık havada kurutulmuştur. Elde edilen membran 0,07 M KOH çözeltisinde hidroliz edilmiş ve distile saf su ile yıkanarak kullanıma hazır hale getirilmiştir. Hazırlanan modifiye elektrodun pH 7,25 fosfat tamponunda alınan döngüsel voltammogramında DKFİ'ye ait yükseltgenme ve indirgenme pikleri gözlemlenmiştir (Şekil 18a). Hem modifiye elektrot hem de yalın elektrot kullanılarak 1mM sülfürün döngüsel voltammogramı aynı koşullarda kaydedilmiş, yalın elektrotta sülfürün yaklaşık +400 mV'da tersinmez olarak yükseltgendiği rapor edilmiştir (Şekil 18c). Modifiye elektrotta ise sülfür; redoks mediyatör olarak kullanılan DKFİ'ye ilişkin anodik pikin gözlemlendiği +100 mV'da yükseltgendiği ve anodik pikin arttığı, indirgenmeye ait pik akımının ise azaldığı tespit edilmiştir (Şekil 18 b). Böylece sülfürün yükseltgenme potansiyeli yalın elektrotta göre modifiye elektrotla yaklaşık 300 mV'luk bir negatife kayma gösterdiği ve dolayısıyla DKFİ'nin sülfüre iyi bir elektrokatalitik etki gösterdiği saptanmıştır.



Şekil 18. a) DKFİ içeren selüloz asetat membranla modifiye GCE'nin döngüsel voltammogramı. 1 mM sülfürün b) modifiye elektrottaki c) yalın elektrottaki döngüsel voltammogramı. Tarama hızı: 30 mV/s, Destek elektrolit: 0,5 M KCl içeren ve olan 0,25 M fosfat tamponu (pH 7,25) (Florou ve ark., 2000).

Sülfürün bu modifiye elektrottaki yükseltgenmesi bir (elektrot-kimyasal, EC) mekanizması ile açıklanmıştır. Öncelikle DKFİ'nin indirgenmiş formu, yükseltgenmiş formuna dönüşmekte ve oluşan DKFİ'nin yükseltgenmiş formu sülfürle tepkimeye girerek sülfürü sülfite yükseltgemekte kendisi ise tekrar indirgenmiş formuna dönüşmektedir. Daha sonra tepkimeler tekrarlanarak sülfüre ilişkin elektrokatalitik yükseltgenme gerçekleşmektedir (Şekil 19).

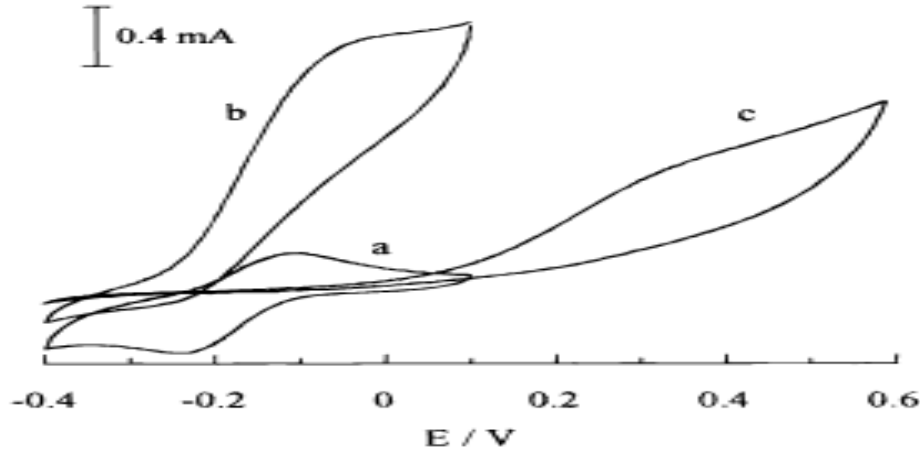


Şekil 19. Sülfürün modifiye DKFİ/GCE'deki elektrokatalitik yükseltgenme mekanizması (Florou ve ark., 2000).

Hazırlanan bu modifiye elektrot ile akışa enjeksiyon sistemi kullanılarak evsel atık su örneklerinde sülfür tayini gerçekleştirilmiştir. Yöntemin sülfüre 0,02-1 mM derişimi

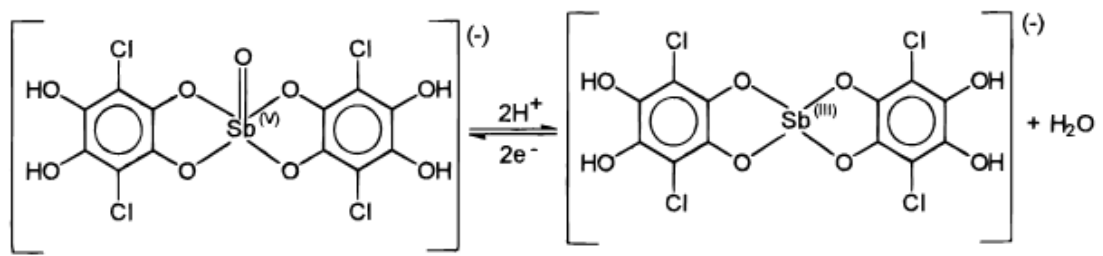
aralığında doğrusal yanıt verdiği rapor edilmiş ve belirtme alt sınırı değeri 0,017 mM bulunmuştur.

Diğer bir modifiye elektrot uygulamasında, hegzadesilpiridinyum-bis(kloranilato)-antimonil(V) ( $\text{Sb}^{\text{V}}\text{O}(\text{CHL})_2$ )Hex kompleksi sentezlenerek grafit elektrot yüzeyine modifiye edilmiş ve sülfürün elektrokatalitik tayininde kullanılmıştır (Prodromidis ve ark., 2000). Modifikasyon prosedüründe öncelikle grafit elektrot yüzeyi ince zımpara kağıdıyla zımparalanarak parlatılmış ve sentezlenen kompleksin asetondaki çözeltilerinden (0,3 ile 1,5 mM arasında) yaklaşık 10  $\mu\text{L}$ 'lik kısım grafit elektrot yüzeyine damlatılarak oda sıcaklığında 15 dk boyunca buharlaştırılmıştır. Son olarak, elektrot saf su ile yıkanarak sülfürün elektrokatalitik yükseltgenmesinde kullanılmıştır. Grafit elektrot yüzeyine tutturulan mediyatörün yani ( $\text{Sb}^{\text{V}}\text{O}(\text{CHL})_2$ )Hex'in pH 6,5 fosfat tampon çözeltisinde döngüsel voltammogramı alınmış, Ag/AgCl referans elektroda karşı -132 mV'da bir anodik pik, -212 mV'da ise bir katodik pik gözlenmiştir (Şekil 20 a). Destek elektrolit ortamına 3 mM  $\text{Na}_2\text{S}$  ilave edilerek, hem modifiye grafit elektrot hem de yalın grafit elektrot kullanılarak aynı şartlarda döngüsel voltammogramlar alınmıştır. Yalın grafit elektrotta sülfürün +400 ile +500 mV civarlarında yayvan bir şekilde yükseltgendiği (Şekil 20c) ancak redoks mediyatör modifiye grafit elektrotta ise bu yayvan pik, mediyatörün anodik pik potansiyel değerine yakın bir potansiyelde (-100 mV'da) (Şekil 20b) yükseltgendiği gözlenmiştir. Ayrıca sülfürün ( $\text{Sb}^{\text{V}}\text{O}(\text{CHL})_2$ )Hex modifiye grafit elektrottaki voltammogramı incelendiğinde, anodik pikte artış gözlenirken katodik pikte azalma gözlenmiştir. Bu olayla, redoks mediyatörün sülfürün yükseltgenme potansiyelini yalın grafit elektroda göre yaklaşık 500 mV daha negatife kaydıracağı saptanmış ve ( $\text{Sb}^{\text{V}}\text{O}(\text{CHL})_2$ )Hex'in sülfüre iyi bir elektrokatalitik etki gösterdiği sonucuna varılmıştır.



Şekil 20. a)  $(\text{Sb}^{\text{V}}\text{O}(\text{CHL})_2)\text{Hex}$  ile modifiye grafit elektrodun pH 6,5 fosfat tampon çözeltisinde döngüsel voltammogramı b)  $\text{Sb}^{\text{V}}\text{O}(\text{CHL})_2\text{Hex}$  ile modifiye grafit elektrodun pH 6,5 fosfat tampon çözeltisinde ve 3 mM  $\text{Na}_2\text{S}$  ortamındaki döngüsel voltammogramı c) 3 mM  $\text{Na}_2\text{S}$ 'ün pH 6,5 fosfat tamponu ortamında yalın grafit elektrottaki döngüsel voltammogramı (Prodromidis ve ark., 2000).

Sülfürün  $(\text{Sb}^{\text{V}}\text{O}(\text{CHL})_2)\text{Hex}$  modifiye grafit elektrottaki elektrokatalitik yükseltgenme mekanizmasına göre, öncelikle  $(\text{Sb}^{\text{V}}\text{O}(\text{CHL})_2)\text{Hex}$  ( $2\text{H}^+$  ve  $2\text{e}^-$  olarak) (Şekil 21) sülfürle kimyasal bir tepkimeye girerek,  $(\text{Sb}^{\text{III}}(\text{CHL})_2)\text{Hex}$ 'e indirgenirken sülfür yükseltgenmektedir. Oluşan  $(\text{Sb}^{\text{III}}(\text{CHL})_2)\text{Hex}$  tekrar tepkimeye girerek sülfüre ilişkin elektrokatalitik akımı oluşturmaktadır.



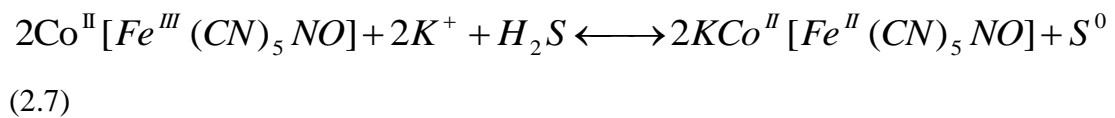
Şekil 21.  $(\text{Sb}^{\text{V}}\text{O}(\text{CHL})_2)\text{Hex}$ 'in redoks tepkimesi (Prodromidis ve ark., 2000).

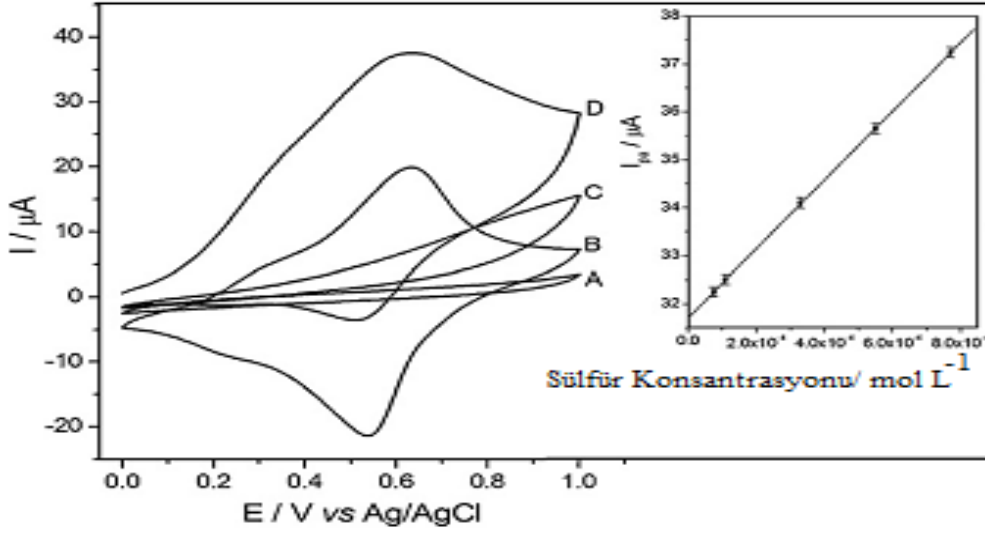
Geliştirilen grafit modifiye elektrodun kararlılığının düşük olmasından dolayı, screen printed modifiye  $(\text{Sb}^{\text{V}}\text{O}(\text{CHL})_2)\text{Hex}$  elektrot hazırlanarak sülfürün elektrokatalitik tayini daha kararlı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Ag/AgCl elektroda karşı +0,08 V uygulama potansiyelinde screen printed modifiye elektrot kullanılarak, sülfürün yapay atık su

örneklerinde tayini gerçekleştirilmiştir. Yöntemin doğrusal kalibrasyon aralığı 0,01–7,0 mM, belirtme alt sınırı ise 5 µM bulunmuştur.

Paim ve Stradiotto'nun yapmış oldukları bir çalışmada kobalt pentasiyanonitrosilferrat (CoPCNF) modifiye GCE ile sülfürün elektrokatalitik yükseltgenmesinin döngüsel voltametri tekniği ile inceleri, konunun hala güncelliğini koruduğunu yansıtmaktadır. Modifiye elektrot iki basamakta hazırlanmıştır. Birinci basamakta; metalik kobalt, 0,5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, 0,5 M KNO<sub>3</sub> ve 0,05 M CoCl<sub>2</sub> ortamında -1,15 V da 100 s elektroliz yoluyla GCE yüzeyine kaplanmıştır. İkinci basamakta; metalik kobalt kaplı GCE'nin 0,25 M KNO<sub>3</sub> ve 50 mM Na<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>5</sub>NO] ortamında -0,2 ile +0,75 V aralığında ve 50 mV/s tarama hızında 65 kez döngüsel voltammogramı alınarak modifiye elektrot hazırlanmıştır.

CoPCNF (Kobalt pentasiyanonitrosilferrat) modifiye GCE'nin 0 ile 1 V aralığında 0,5 M KNO<sub>3</sub> ve pH 5,0 ortamında alınan döngüsel voltammogramında CoPCNF'ye ilişkin bir anodik pik bir de katodik pik gözlenmiştir (Şekil 22 B). Yalın GCE ile 7,7x10<sup>-4</sup> M sülfürün yükseltgenmesi aşırı bir potansiyel gerektirip, buna ilişkin pik oldukça yayvan ve küçük bir akım verecek şekilde gözlenmiştir (Şekil 22 C). Aynı derişimdeki sülfürün aynı ortamdaki CoPCNF modifiye GCE'de alınan döngüsel voltammogramda ise bu yayvan pikin, mediyatörün anodik pik potansiyel değerine yakın bir potansiyelde (Şekil 22 D) yükseltgendiği gözlenmiştir. Ayrıca sülfürün CoPCNF modifiye GCE'deki voltammogramı incelendiğinde, anodik pikte artış gözlenirken katodik pikte azalma gözlenmiştir. Bu olay, redoks mediyatörün sülfürün yükseltgenme potansiyelini yalın grafit elektroda göre daha negatife kaydırıldığı saptanmış ve CoPCNF'nin sülfüre iyi bir elektrokatalitik etki gösterdiği sonucuna varılmıştır. Yukarıda önerilen benzer mekanizma bu modifiye elektrot için de önerilmiştir. CoPCNF deki Fe(III) ile H<sub>2</sub>S (pH 5,0'deki egemen form) tepkimeye girerek Fe(II) ye indirgenirken, H<sub>2</sub>S elementel kükürde yükseltgenmektedir. Daha sonra oluşan Fe(III) tekrar döngüye girerek elektrokatalitik yükseltgenme gözlenmiştir (Tepkime 2.7) (Paim ve Stradiotto, 2010).





Şekil 22. Yalın GCE'nin A) sülfür yokluğunda B)  $7,7 \times 10^{-4}$  M sülfür varlığındaki; CoPCNF modifiye GCE'nin C) sülfür yokluğunda D)  $7,7 \times 10^{-4}$  M sülfür varlığındaki döngüsel voltammogramları (Paim ve Stradiotto, 2010).

Bu çalışmaların sayısını arttırmak mümkündür. Sonuç olarak farklı elektrot modifikasyonları ve farklı elektrotlar (grafit, GCE, karbon pasta, screen printed ve karbon nanotüp) kullanılarak sülfürün elektrokatalitik yükseltgenmesi incelenmiştir. Bu amaçla yukarıda özetlenen çalışmalarla birlikte literatürde bu yönde yapılan çalışmaların bir kısmı Çizelge 2'de verilmiştir.

Sonuç olarak MM'nin aşağıda özetlenen uygulamaları birleştirildiğinde; MM ile hazırlanmış bir modifiye elektrodun, sülfürün elektrokatalitik yükseltgenmesinde kolaylıkla kullanılacağı ortaya çıkmaktadır:

1- Askorbik asit, NADH vb. biyolojik öneme sahip moleküllerin elektrokatalitik yükseltgenmesinde önemli bir redoks mediyatör özelliği gösteren MM'nin kullanılması (Chi ve Dong, 1994; Karyakin ve ark., 1999; Arvand ve ark., 2003; Dilgin, 2004; Cooper ve ark., 1998; Dilgin ve ark., 2003; Ensafi, 2003; Leon, 1996; Zaitseva, 2002; Bayrak, 2010).

2- Bölüm 2.1 de bahsedildiği gibi MM ile sülfür tepkimeye girerek kendisi leko-MM' sine indirgenmekte, sülfür ise bir üst yükseltgenme basamağına (elementel kükürde) dönüşmektedir. MM'nin bu özelliğinden yararlanılarak genelde spektroskopik olarak sülfürün dolaylı tayinin yapılması.

Dolayısıyla bu çalışmanın amacı çevresel ve insan sağlığı açısından büyük bir öneme sahip olan sülfürün, MM modifiye GCE kullanarak elektrokatalitik yükseltgenmesini ve FIA sisteminde amperometrik tayinini gerçekleştirmektir. Bu amaç doğrultusunda, literatürde de bahsedildiği gibi oldukça çok kullanılan fenotiyazin türü bir boyar madde olan MM'nin GCE yüzeyinde elektropolimerizasyonu gerçekleştirilerek modifiye elektrotlar hazırlanmış (poli-MM/GCE) ve bu modifiye elektrodun sülfüre elektrokatalitik etki gösterip göstermeyeceğinin incelenmesi ve mekanizmalarının araştırılması üzerine çalışmalar yapılmıştır. Ayrıca, uygun bir akış hücresinde poli-MM/GCE elektrot kullanılarak sülfürün FIA sisteminde tayin koşulları incelenmiş ve Çanakkale Kepez Belediyesi atık su arıtma tesisinden ve Biga Deri fabrikasından alınan evsel ve endüstriyel atık sularda sülfür tayini gerçekleştirilmiştir. Literatür araştırmalarımıza göre MM modifiye elektrodun sülfürün elektrokatalitik yükseltgenmesi ve FIA sisteminde amperometrik olarak sülfür tayinin gerçekleştirilmesi üzerine çalışmalara rastlanmamıştır. Dolayısıyla elektrokimyasal uygulamalarda ve özellikle modifiye elektrot hazırlamada oldukça sık kullanılan MM gibi önemli bir redoks mediyatörüyle sülfürün elektrokatalitik yükseltgenmesinin incelenmesi bu çalışmaya kısmende olsa bir yenilik katmaktadır.

**BÖLÜM 3****MATERYAL VE YÖNTEM****3.1. Kullanılan Kimyasal ve Çözeltiler**

NaOH, KCl, NaNO<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>COOH (% 96, d: 1,05 g/mol), H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (% 85, d: 1,71 g/mL), HCl (% 37, d: 1,19 g/mL), H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, Metilen Mavisinin klorür tuzu (C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>ClN<sub>3</sub>S.xH<sub>2</sub>O, MM), sodyum sülfür kristali (Na<sub>2</sub>S.9H<sub>2</sub>O), KI, KIO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nişasta, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Merk firmasından, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (% 95-97, d: 1,83 g/mL ) Sigma firmasından ve mutlak etanol J.T. Baker firmasından ve alüminyum oksit (0,5 µm) Alfa Aesar firmasından sağlanmıştır. Çözeltileri hazırlamak için kullanılan deiyonize su Milli-Q (Millipore, Bedford, USA) cihazından sağlanmıştır.

**Stok Sodyum Sülfür (Na<sub>2</sub>S) Çözeltisi (1×10<sup>-1</sup> M)** Sodyum sülfür kristalinden (Na<sub>2</sub>S.9H<sub>2</sub>O) (MA: 240 g/mol) 2,4 g tartılarak, 0,1M NaOH'de çözüldü. Hazırlanan çözelti maksimum bir hafta kullanılmak şartı ile buzdolabında +4 °C'de muhafaza edildi ve çözelti periyodik olarak iyodometrik yöntem ile ayarlandı.

**Stok Metilen Mavisi (MM) Çözeltisi (1×10<sup>-3</sup> M)** MM katısından (MA: 354,5 g/mol) 0,0356 g tartılıp, 0,1 M NaNO<sub>3</sub> içeren pH 10,0 BRT (Britton Robinson Tamponu) de çözülerek 100 ml'lik balon jojenin çizgisine kadar tamamlandı.

**Stok Sodyum Sülfür Çözeltisinin (1×10<sup>-1</sup> M) İyodometrik Yöntemle Ayarlanmasında Kullanılan Çözeltiler**

1- **Nişasta İndikatörü:** 1 g nişasta katısı tartıldı ve 100 ml kaynatılmış deiyonize suda hızlıca karıştırılarak çözüldü.

2- **0,01 M Potasyum İyodat (KIO<sub>3</sub>) Çözeltisi:** 1 g potasyum iyodat katısı tartıldı ve bir miktar saf suda çözülerek 500 ml'lik balon jojeye ilave edildi ve yine deiyonize su ile balon jojenin çizgisine kadar tamamlandı.

3- **0,07 M Sodyum Tiyosülfat (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Çözeltisi:** 8,7 g sodyum tiyosülfat (MA: 248,21 g/mol) katısı tartıldı ve 500 ml'lik balon jojede, bir miktar kaynatılmış soğutulmuş deiyonize su ile çözüldü ve 500 ml de 0,05 g sodyum karbonat (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) katısı içerecek şekilde yine kaynatılmış soğutulmuş deiyonize su ile balon jojenin çizgisine kadar tamamlandı.

4- **0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Çözeltisi:** % 95-97'lik yoğunluğu 1,84 g/ml olan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'den, bir pipetle 2,8 ml alınıp beherde bir miktar deiyonize su ile çözüldü ve 100 ml'lik balon jojeye ilave edilerek yine deiyonize su ile balon jojenin çizgisine kadar tamamlandı.



5- **6 M HCl Çözeltisi:** % 37 lik yoğunluğu 1,19 g/ml olan HCl' den bir pipetle 12,4 ml alınıp beherde bir miktar deiyonize su ile çözüldü ve 25 ml'lik balon jøjeye ilave edilerek yine deiyonize su ile balon jöjenin çizgisine kadar tamamlandı.

6- **Potasyum İyodür (KI) katısı:** 2 g potasyum iyodür katısından tartıldı.

#### **Britton Robinson Çözeltileri**

1- **0,1 M NaNO<sub>3</sub> İçeren 0,04 M Britton Robinson (BR) Çözeltisi:** % 85'lik yoğunluğu 1,71 g/ml olan H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>'den, bir pipetle 2,7 ml, % 96'lık yoğunluğu 1,05 g/ml olan CH<sub>3</sub>COOH'den bir pipetle 2,4 ml alınıp, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katısından 2,47 g ve NaNO<sub>3</sub>'dan 8,499 g tartılıp az miktar deiyonize su içeren beherde çözüldü ve 1 L'lik balon jøjeye ilave edilerek yine deiyonize su ile balon jöjenin çizgisine kadar tamamlandı.

2- **0,1 M NaNO<sub>3</sub> İçeren 0,2 M NaOH Çözeltisi:** NaOH'den 4 g ve NaNO<sub>3</sub>'dan 4,2495 g tartılıp az miktar deiyonize su çözüldükten sonra 500 ml'lik balon jøjeye ilave edilerek yine deiyonize su ile balon jöjenin çizgisine kadar tamamlandı.

3- **0,1 M KCl İçeren 0,04 M BR Çözeltisi:** % 85'lik yoğunluğu 1,71 g/ml olan H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>'den, bir pipetle 2,7 ml, % 96'lık yoğunluğu 1,05 g/ml olan CH<sub>3</sub>COOH'den bir pipetle 2,4 ml alınıp, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katısından 2,47 g ve KCl'den 7,455 g tartılıp az miktar deiyonize su içeren beherde çözüldü ve 1 L'lik balon jøjeye ilave edilerek yine deiyonize su ile balon jöjenin çizgisine kadar tamamlandı.

4- **0,1 M KCl İçeren 0,2 M NaOH Çözeltisi:** NaOH'den 4 g ve KCl'den 3,7275 g tartılıp az miktar deiyonize su çözüldükten sonra 500 ml'lik balon jøjeye ilave edilerek yine deiyonize su ile balon jöjenin çizgisine kadar tamamlandı.

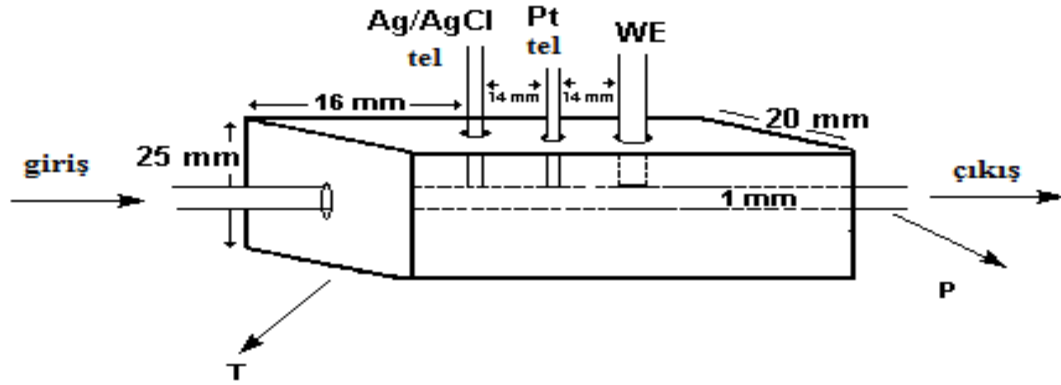
**Elektropolimerizasyon Esnasında Kullanılan Destek Elektrolit Çözeltisinin Hazırlanması** pH 10,0 BRT, yukarıdaki çözeltilerin NaNO<sub>3</sub> içerikli olanlarının uygun karışımları pH metre ile kontrol edilerek hazırlandı.

**Sülfürün Elektrokatalitik Yükseltgenmesinde Kullanılan Destek Elektrolit Çözeltisinin Hazırlanması** pH 9,0 BRT, yukarıdaki çözeltilerin KCl içerikli olanlarının uygun karışımları pH metre ile kontrol edilerek hazırlandı.

#### **3.2. Kullanılan Cihazlar**

Döngüsel voltammetrik ve FIA amperometrik deneyler, geleneksel üçlü elektrot sistemi kullanılarak oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Pt tel yardımcı elektrot olarak, Ag/AgCl elektrot (doygun KCl) karşılaştırma elektrodu olarak ve 3 mm çapında camımsı karbon elektrot ( glassy carbon electrode, GCE) (MF 2012, Bioanalytical system) çalışma elektrodu olarak kullanıldı. Tüm elektrokimyasal ölçümler Compactstat Electrochemical Interface (Ivium Technologies, Eindhoven, the Netherlands) cihazları kullanılarak

gerçekleştirildi. Spektrofotometrik olarak sülfür tayini için ise Perkin Elmer Lambda 35-UV-VIS Spectrometer kullanıldı. Tüm çözeltilerin pH'ı kombine cam elektrodu (Hana HI 1332) ile Hana HI 221 pH metre kullanılarak ayarlandı. Ayrıca iletkenlik ve çözülmüş oksijen ölçümleri için Multi 340i/SET kullanıldı. Modifikasyondan önce GCE'lerin yüzeylerini temizlemek için ultrasonik banyo (Bandelin Sonorex RK 100H Ultrasonic bath) kullanıldı. FIA deneylerini gerçekleştirmek için sekiz kanallı peristaltik pompa (Ismatec, Ecoline peristaltic pump with polyethylene tubing (0,75 mm i.d.) bir enjeksiyon vanası (Rhodyne 8125 sample injection valve) ve teflondan tasarlanıp yaptırılmış bir elektrokimyasal akış hücresi (Drop sens) kullanıldı (Şekil 23).



Şekil 23. FI amperometrik çalışmalarda kullanılan akış hücresinin şematik gösterimi (WE: Çalışma elektrodu; T: Teflon; P: Kolon) (Dilgin, 2004).

### 3.3. Titrimetrik Ölçümler

**0,07 M Sodyumtiyosülfatın ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) İyodometrik Yöntemle Ayarlanması** Sodyum sülfürün ayarlanması için hazırlanmış olan yukarıdaki çözeltilerden, 250 ml'lik erlene 50 ml  $\text{KIO}_3$ , 2 g KI ve 10 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ilave edildikten sonra 50 ml lik bürete koyulan sodyum tiyosülfat çözeltisiyle titre edildi. Açık sarı renk gözlenince 2 ml nişasta indikatörü koyuldu ve renk değişimini gözlemleyene kadar titrasyona devam edildi, harcanan sodyum tiyosülfat sarfiyatı kaydedildi. Kaydedilen sarfiyat ile hazırlanmış olduğumuz 0,07 M  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 'ün gerçek konsantrasyonu tayin edildi.

**Sodyum Sülfür Çözeltisinin (0,1 M) İyodometrik Yöntemle Ayarlanması** Sodyum sülfürün ayarlanması için hazırlanmış olan yukarıdaki çözeltilerden, 250 ml'lik erlene 50 ml  $\text{KIO}_3$ , 2 g KI, 10 ml stok (0,1 M)  $\text{Na}_2\text{S}$  ve 2 ml HCl ilave edildikten sonra ayarlanmış  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  ile titre edildi. Açık sarı renk gözlenince 2 ml nişasta indikatörü koyuldu ve renk

değişimini gözlemleyene kadar titrasyona devam edildi, harcanan  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  sarfiyatı kaydedildi. Kaydedilen sarfiyat ile hazırlanmış olduğumuz stok (0,1 M)  $\text{Na}_2\text{S}$ ' ün gerçek konsantrasyonu tayin edildi. Seyreltilen tüm  $\text{Na}_2\text{S}$  çözeltileri ayarlanmış stok (0,1 M)  $\text{Na}_2\text{S}$ ' den hazırlandı.

### **3.4. Elektrokimyasal Ölçümler**

Öncelikle çalışılacak boyar maddenin (Metilen Mavisi, MM)  $10^{-3}$  M'lık stok çözeltisi hazırlandı ve pH'ı 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 olan 0,1 M  $\text{NaNO}_3$  içeren BRT'de çalışıldı. Voltammogramlar, oksijeni uzaklaştırmak için destek elektrolitten 5 dk argon gazı geçirildikten sonra alındı.

MM mediyatörü ile modifiye elektrot hazırlanılarak, sülfürün bu modifiye elektrotlarla elektrokatalitik yükseltgenme çalışmaları başarılı bir şekilde gerçekleştirildi. Bu mediyatöre ilişkin akışa enjeksiyonda amperometrik çalışmalar da gerçekleştirildi.

Sülfüre en iyi yanıtı veren modifiye elektrot için, redoks mediyatörün GCE yüzeyinde elektropolimerizasyonuna destek elektrolit türü veya pH'ının, monomer derişiminin, döngü sayısının ve potansiyel çalışma aralığının etkisi incelendi.

#### **3.4.1. Poli-MM Modifiye GCE Hazırlanması**

**En Uygun Destek Elektrolit pH'ının Belirlenmesi:** Deneysel çalışmalarda, her biri 0,1 M  $\text{NaNO}_3$  içeren pH'ı 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 olan BRT'de 0,1 mM MM'nin GCE üzerinde elektropolimerizasyon işlemleri, -0,7 ile +1,2 V potansiyel aralığında, 10 döngü sayısında ve 100 mV/s tarama hızında gerçekleştirilerek Poli-MM/GCE'ler hazırlandı.

Poli-MM modifiye elektrodun karakterizasyonu; her bir destek elektrolit için elde edilen Poli-MM/GCE'nin voltammetrik davranışı, 0,1 M KCl içeren pH 9,0 BRT ortamında, -0,8 ile +0,8 V potansiyel aralığında, 50 mV/s tarama hızında, döngüsel voltammogramları kaydedilerek incelendi.

Poli-MM modifiye elektrotların sülfür ortamındaki elektrokimyasal davranışının incelenmesi; her bir destek elektrolit için elde edilen Poli-MM/GCE'nin, 1 mM sülfür için 0,1 M KCl içeren pH 9,0 BRT ortamında, -0,8 ile +0,8 V potansiyel aralığında, 50 mV/s tarama hızında döngüsel voltammogramları kaydedildi. Yalın GCE'le de 1 mM sülfürün elektrokimyasal davranışı aynı koşullarda incelenerek Poli-MM/GCE ile karşılaştırıldı.

**En uygun Monomer Derişiminin Belirlenmesi:** 0,1 M  $\text{NaNO}_3$  içeren pH 10,0 BRT ortamında MM derişimi 0,01 ile 0,8 mM arasında farklı değerlerde olacak şekilde hazırlanan çözeltilerin -0,7 ile +1,2 V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızında, 10 döngü sayılı voltammogramları alınarak, Poli-MM/GCE'ler elde edildi.

MM modifiye elektrodun karakterizasyonu ve Poli-MM modifiye elektrotların sülfür ortamındaki elektrokimyasal davranışının incelenmesi en uygun destek elektrolitin belirlenmesi basamağındaki gibi gerçekleştirildi.

**En Uygun Döngü Sayısının Belirlenmesi** : 5 ml'lik destek elektrolite MM derişimi 0,5 mM olacak şekilde  $10^{-3}$  M stok MM çözeltilisinden 5 mL ilave edildi. -0,7 ile +1,2 V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızında, farklı döngü sayılarında (3 ile 20 arasında) döngüsel voltammogramlar alınarak, Poli-MM/GCE'ler elde edildi.

MM modifiye elektrodun karakterizasyonu ve Poli-MM modifiye elektrotların sülfür ortamındaki elektrokimyasal davranışının incelenmesi en uygun destek elektrolitin belirlenmesi basamağındaki gibi gerçekleştirildi.

**En Uygun Potansiyel Aralığının Belirlenmesi**: Poli-MM/GCE hazırlamak için 0,1 M  $\text{NaNO}_3$  içeren 5 ml'lik pH 10,0 BRT'de, MM derişimi 0,5 mM olacak şekilde 5 mL  $10^{-3}$  M stok MM'den ilave edilerek, 100 mV/s tarama hızında, 15 döngü sayısında, anodik bölgenin potansiyel değeri +500 ile +1400 mV arasında değiştirilerek voltammogramlar kaydedildi.

MM modifiye elektrodun karakterizasyonu ve Poli-MM modifiye elektrotların sülfür ortamındaki elektrokimyasal davranışının incelenmesi en uygun destek elektrolitin belirlenmesi basamağındaki gibi gerçekleştirildi.

### **3.4.2. Modifiye Elektrodun Karakterizasyonu**

Modifiye elektrot uygun koşullarda hazırlandıktan sonra saf su ile yıkayıp kullanıma hazır hale getirildi. Modifiye elektrodun pH'ı 2 ile 10 arasında değişen 0,1 M KCl içeren BRT destek elektrolitlerinde, -0,8 ile +0,8 V, potansiyel aralığında, 50 mV/s tarama hızında, döngüsel voltammogramları alınarak, modifiye elektrotların pik akım ve potansiyellerine pH'ın etkisi incelendi.

Modifiye elektrodun voltammetrik davranışı 0,1 M KCl içeren pH 9,0 BRT ortamında, tarama hızı 10-800 mV/s arasında değişen farklı tarama hızlarında döngüsel voltammogramları (potansiyel aralığı, -0,8 ile +0,8 V) alınarak modifiye elektrodun pik akım ve potansiyellerine tarama hızlarının etkisi incelendi.

### **3.4.3. Poli-MM/GCE ile Sülfürün Yükseltgenmesinin İncelenmesi**

#### **3.4.3.1. Döngüsel Voltammetri Yöntemiyle**

Poli-MM/GCE'nin 0,1 M KCl içeren pH 9,0 BRT ortamında, -0,8 ile +0,8 V, potansiyel aralığında, 50 mV/s tarama hızında döngüsel voltammogramları kaydedildi.

Poli-MM/GCE'nin sülfüre elektrokatalitik etki gösterip göstermediğini tespit etmek için, 1 mM sülfürün 0,1 M KCl içeren pH 9,0 BRT ortamında, -0,8 ile +0,8 V, potansiyel aralığında, 50 mV/s tarama hızında döngüsel voltammogramları kaydedildi.

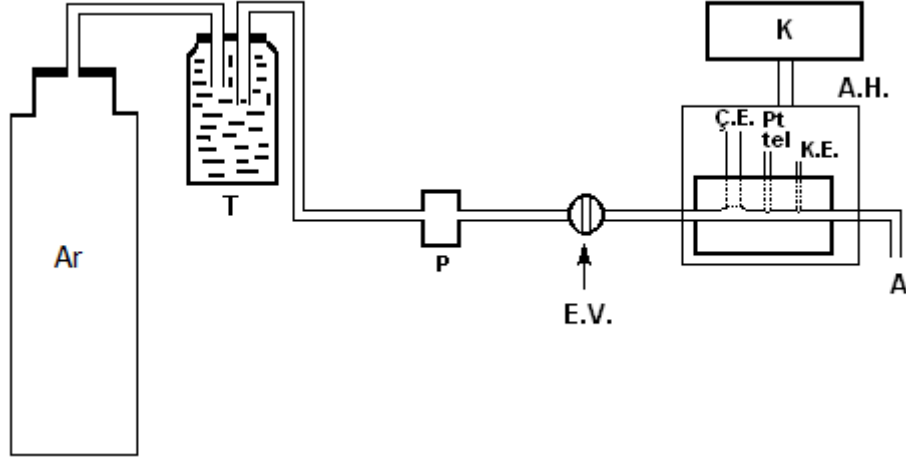
### **3.4.3.2. FI Amperometrik Yöntem**

**Uygulama Potansiyelinin Belirlenmesi:** Elektrokatalitik akış hücresine yerleştirilmiş, poli-MM/GCE'nin, (yardımcı elektrot; Pt tel ve referans elektrot; Ag/AgCl) kullanılması ile, (0,1 M KCl içeren pH 9,0 BRT taşıyıcı çözelti ortamında, 1,0 ml/dk akış hızında), 0,05 mM sülfür çözeltisinin akışa enjeksiyonda 100 µl örnekleme hacmiyle, -100 ile + 300 mV arasında değişen uygulama potansiyellerinde modifiye elektroda karşı sülfürün yanıtının akım zaman eğrileri kaydedildi. Her bir potansiyelde akım yatışkın hal (steady state) konumuna geldikten sonra enjeksiyon yapıldı. Karşılaştırma yapabilmek için aynı işlemler yalnız GCE için de tekrarlandı.

**En Uygun Potansiyelde Farklı Akış Hızlarında Sülfürün Elektrokatalitik Akım Değerlerinin Kaydedilmesi:** Poli-MM/GCE için belirlenen en uygun potansiyelde (+150 mV); 0,1 M KCl içeren pH 9,0 BRT taşıyıcı çözelti ortamında 0,05 mM sülfür çözeltisinin akışa enjeksiyonda 100 µl örnekleme hacmiyle, 0,125 ile 4,8 ml/dk arasında değişen akış hızları için modifiye elektroda karşı sülfürün yanıtının akım zaman eğrileri kaydedildi.

**En Uygun Potansiyel ve Akış Hızlarında, Farklı Derişimlerde Sülfürün Elektrokatalitik Akım Değerlerinin Kaydedilmesi:** Poli-MM/GCE için belirlenen en uygun potansiyel (+150 mV) ve akış hızında (1,6 ml/dk); 0,1 M KCl içeren pH 9,0 BRT taşıyıcı çözelti ortamında akım yatışkın hal konumuna geldikten sonra sülfürün  $5,0 \times 10^{-7}$ - $5,0 \times 10^{-4}$  M aralığında değişen derişimlerdeki çözeltilerinin akışa enjeksiyonda 100 µl örnekleme hacmiyle, modifiye elektroda karşı sülfürün yanıtının akım zaman eğrileri kaydedildi.

Bu değerlerden yararlanılarak elektrokatalitik metod için kalibrasyon grafiği elde edildi. Daha sonra Kepez evsel atık suyunun ve Biga Deri fabrikasından alınan deri atık suyunun arıtım öncesi ve sonrasında alınan su örneklerinde sülfür konsantrasyonları; girişim giderme çalışmasından sonra akışa enjeksiyon sisteminde tayin edildi (Şekil 24).



Şekil 24. FIA düzeneğinin şematik gösterimi Ar: Argon gazı; T: Taşıyıcı çözelti; P: Peristaltik pompa; E.V.: Enjeksiyon vanası; A: Atık; A.H.: Akış Hücresi; Ç.E.: Çalışma elektrodu; K.E.: Karşılaştırma elektrodu (Dilgin, 2004).

#### 3.4.3.3. UV-Vis Spektrofotometrik Yöntemiyle

UV-Vis spektrofotometrik yöntemle sülfür tayini için öncelikle  $2,0 \times 10^{-5}$  M MM derişimi sabit tutularak argon gazı atmosferi altında UV-Vis'da 663 nm'de maksimum absorbans değeri okunmuştur. Daha sonra bu çözeltiye yine argon gazı atmosferi altında değişen derişimlerde sülfür ilave edilmiş böylece MM'nin sülfür ile indirgenmesi neticesinde MM'ne ait karakteristik bandın absorbansındaki azalış takip edilmiştir. Son olarak atık suların girişim giderme çalışmalarından sonra sülfür bu yöntemle tayin edilmiştir.

**BÖLÜM 4****ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA****4.1. Modifiye Elektrodun Hazırlanması**

Modifiye elektrodun hazırlanmasında, modifiye elektrodun elde edildiği en uygun koşuldan ziyade, modifiye elektrodun sülfürün elektrokatalitik yükseltgenmesine verdiği en iyi yanıt dikkate alınarak optimum koşullar belirlendi. Sülfürün elektrokatalitik yükseltgenmesine en iyi yanıtı veren optimum modifiye elektrodu elde etmek için, sırasıyla farklı destek elektrolit, monomer derişimi, döngü sayısı ve potansiyel çalışma aralıklarında (özellikle anodik potansiyel sınırı değiştirilerek) redoks mediyatörün GCE yüzeyinde elektropolimerizasyonu gerçekleştirildi. Daha sonra elde edilen modifiye elektrotla sülfürün yükseltgenmesine verdiği elektrokatalitik yanıt incelendi.

**4.1.1. MM'nin GCE Yüzeyinde Elektropolimerizasyonu**

Poli-MM/GCE'nin hazırlanması esnasındaki destek elektrolitin sülfürün elektrokatalitik yükseltgenmesine etkisini belirlemek için, 0,1 M NaNO<sub>3</sub> içeren ve pH'ı 2-10 arasında değişen BRT destek elektrolitlerinde, 100 mV/s tarama hızında, 10 döngü sayısında, -0,7 ile +1,2 V potansiyel aralığında, 0,1 mM MM'nin döngüsel voltammogramları alınarak modifiye elektrotlar hazırlandı. Daha sonra pH'ı farklı destek elektrolitlerde hazırlanan poli-MM/GCE'nin 0,1 M KCl içeren pH 9,0 BRT'de 1 mM sülfürün döngüsel voltammogramı alınarak, sülfürün elektrokatalitik yükseltgenmesi incelendi.

MM'nin GCE yüzeyinde elektropolimerizasyonu asidik bölgelerde zorlaşırken bazik bölgelerde daha belirgin gözlenmiştir (Şekil 25). pH 7,0 ile 10,0 arasında elde edilen Poli-MM/GCE'lerin sülfüre daha iyi elektrokatalitik etki gösterdiği pik akım yüksekliklerinden gözlenmiştir.

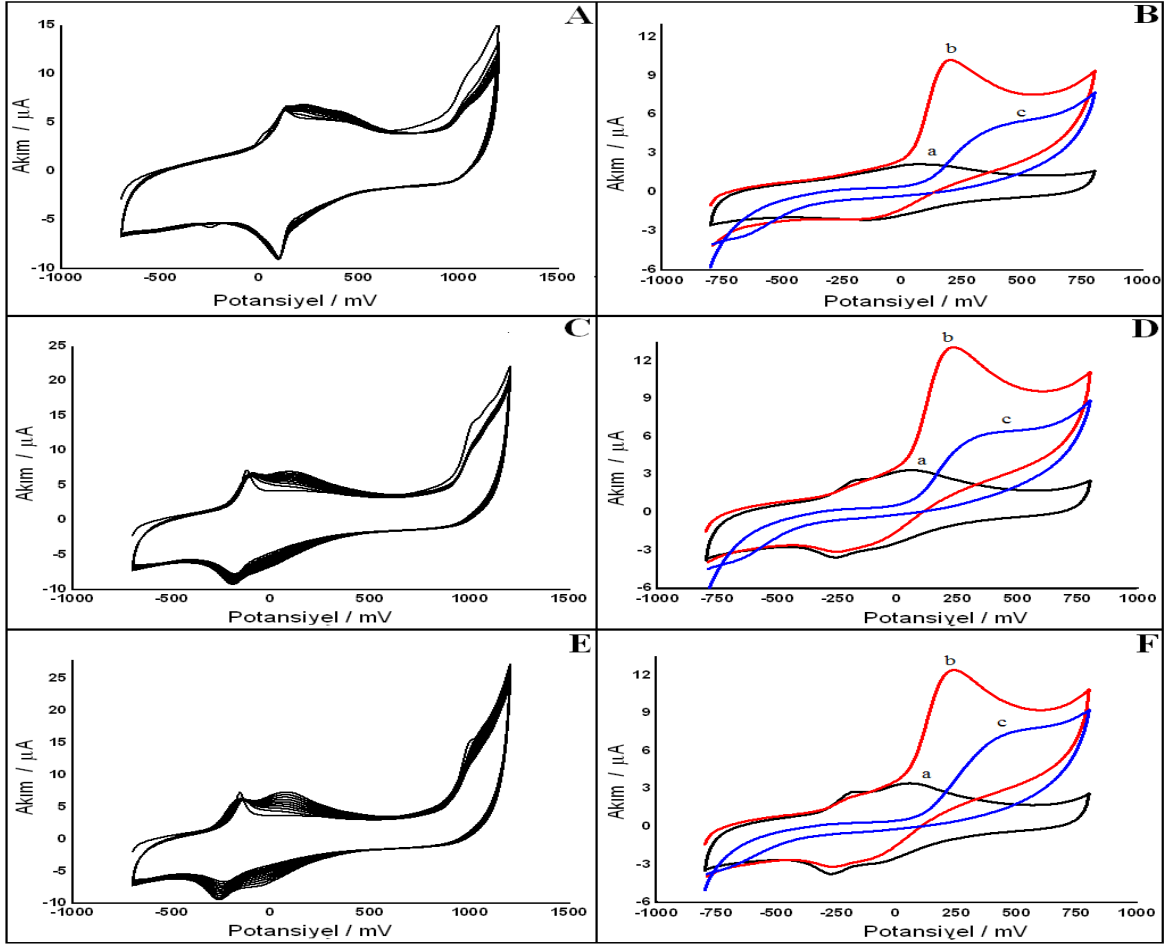
Şekil 25A, 0,1 mM MM'nin, 0,1 M NaNO<sub>3</sub> içeren pH 2,0 BRT ortamında ve GCE üzerinde elektropolimerizasyonuna ilişkin döngüsel voltammogramı göstermektedir. İlk döngüde +130 mV (anodik) ve +100 mV'da (katodik) görülen tersinir piklerin monomerik MM'ye ait olduğu ancak polimerik türe ait katodik pik gözlenmezken anodik pikin çok belirgin olmamakla birlikte +230 mV da gözlendiği tespit edilmiştir. Katyonik radikalın oluşumuna ait tersinmez anodik pikin ise yaklaşık 950-1100 mV potansiyel aralığında görüldüğü şekilden anlaşılmaktadır. Asidik ortamda bu potansiyel aralığında elektropolimerizasyonun çok iyi olmadığı sonucuna varılmıştır. Şekil 25B, 0,1 M NaNO<sub>3</sub> içeren pH 2,0 BRT ortamında elde edilen Poli-MM/GCE'nin, 0,1 M KCl içeren pH 9,0

BRT sülfürsüz ve 1 mM sülfür ortamında, 50 mV/s tarama hızında ve (-0,8) – (+0,8) V potansiyel aralığında kaydedilen döngüsel voltammogramlarını göstermektedir. Ayrıca karşılaştırma yapabilmek için yalın GCE’de, 1 mM sülfürün voltammogramı da kaydedilmiştir. Poli-MM/GCE’nin 0,1 M KCl içeren pH 9,0 BRT’deki voltammogramında monomerik redoks çiftlerine ait piklerin çok iyi gözlenmediği, ancak polimerik türe ait anodik ve katodik piklerin, çok belirgin olmamakla birlikte sırasıyla yaklaşık +50 mV ve –80 mV’da gözlendiği tespit edilmiştir (Şekil 25B/a). Sülfürün yükseltgenme piki; yalın elektrotta yaklaşık +460 mV’da gözlenirken (Şekil 25B/c), Poli-MM modifiye elektrotta polimerik türe ait anodik pikin gözlendiği potansiyele yakın bir potansiyele (+180 mV’a) kaydığı gözlenmiştir (Şekil 25B/b). +180 mV’da görülen Poli-MM’ye ait modifiye elektrodun polimerik türüne ait anodik pik akımının sülfür ortamında arttığı, -80 mV’da görülen katodik pik akımının ise azda olsa azaldığı şekilde görülmektedir. Sonuç olarak asidik ortamda elektropolimerizasyon çok iyi olmamasına rağmen, asidik ortamda elde edilen Poli-MM/GCE’nin sülfüre karşı iyi bir elektrokatalitik etki gösterdiği saptanmıştır.

Şekil 25C ve 0,1 mM MM’nin, 0,1 M NaNO<sub>3</sub> içeren pH 7,0 BRT’deki elektropolimerizasyonuna ilişkin döngüsel voltammogramlarını göstermektedir. İlk döngüde -120 mV (anodik) ve -180 mV’da (katodik) görülen tersinir piklerin monomerik MM’ye, yaklaşık +1020 mV’da görülen tersinmez anodik pikinde monomere ait katyonik radikalın oluşumuna ait olduğu tespit edilmiştir. İkinci döngüde +130 mV’da yeni bir anodik pikin oluştuğu ve döngü sayısının artmasıyla bu pikin arttığı şekilden görülmektedir. Aynı şekilde +1020 mV’da gözlenen pikin ise azaldığı görülmektedir. Bu yeni oluşan pikler, MM’nin GCE yüzeyinde elektropolimerizasyonunun gerçekleştiğini göstermektedir. Şekil 25D ise 0,1 M NaNO<sub>3</sub> içeren pH 7,0 BRT’de elde edilen Poli-MM/GCE’nin sülfüre elektrokatalitik yanıtını göstermektedir. Poli-MM/GCE’nin 0,1 M KCl içeren pH 9,0 BRT’deki voltammogramında monomerik redoks çiftlerine ait pikler -180 mV (anodik) ve -260 mV’da (katodik) polimerik türe ait anodik ve katodik pikler de, sırasıyla yaklaşık +60 mV ve –60 mV’da görülmektedir (Şekil 25D/a). 1 mM sülfürün poli-MM modifiye elektrottaki döngüsel voltammogramında, sülfürün yalın elektrotta 460 mV’da gözlenen yükseltgenme piki (Şekil 25D/c) yaklaşık +210 mV’a kaydığı gözlenmiştir (Şekil 25D/b). Sonuç olarak pH 7,0 BRT’de elde edilen modifiye elektrodun sülfüre elektrokatalitik yanıtının, gerek potansiyel kayma bakımından gerekse pik akım farklarından (yaklaşık 8,6 µA), pH 2,0 BR tampon ortamında elde edileninkinden daha iyi olduğu tespit edilmiştir.

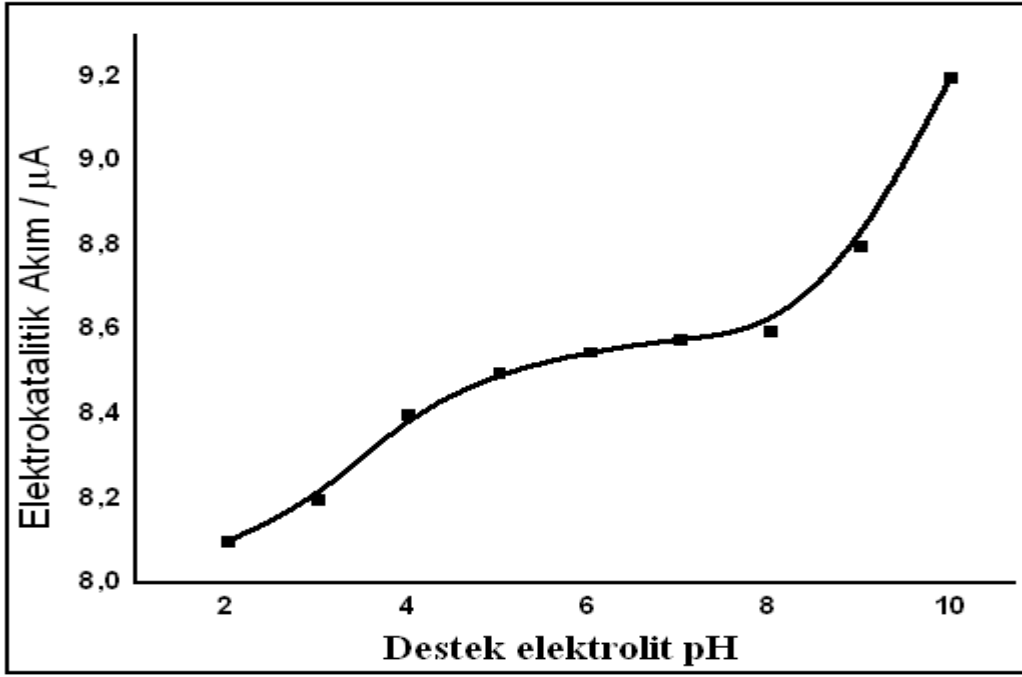


Şekil 25E ise en iyi elektropolimerizasyonun gerçekleştiği 0,1 M NaNO<sub>3</sub> içeren pH 10,0 BRT’de MM’nin GCE üzerindeki elektropolimerizasyonunu göstermektedir. Ulaşılan sonuca göre pH 2,0 pH 7,0 ve pH 10,0 BRT’de gerçekleştirilen elektropolimerizasyonda monomerik ve polimerik türlere ait anodik ve katodik piklerle katyonik radikalın oluşumuna ait anodik tersinmez pik, en belirgin olarak pH 10,0 BRT’de gerçekleştirilen elektropolimerizasyonda gözlenmiştir. İlk döngüde monomerik türe ait pikler -160 mV (anodik), -240 mV (katodik)’da, katyonik radikalik türün oluşumuna ait anodik tersinmez pik ise 1010 mV’da gözlenmiştir. Döngü sayısının artmasıyla polimerik türe ait piklerin oluştuğu (yaklaşık +80 mV (anodik) ve -20 mV (katodik)) gözlenmiştir. Elde edilen modifiye elektrodun 0,1 M KCl pH 9,0 BRT’deki döngüsel voltammogramı ve sülfür ortamındaki döngüsel voltammogramı Şekil 25F’de verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi, bu ortamda elde edilen modifiye elektrodun sülfüre elektrokatalitik yanıtının pH 2,0 ve pH 7,0 BRT’de elde edilen modifiye elektrodun yanıtlarından daha iyi olduğu; pik akım farklarından (yaklaşık 9,2 µA) anlaşılmıştır. Bununla birlikte potansiyel kaymada kayda değer bir artış yada azalış gözlenmemiştir.



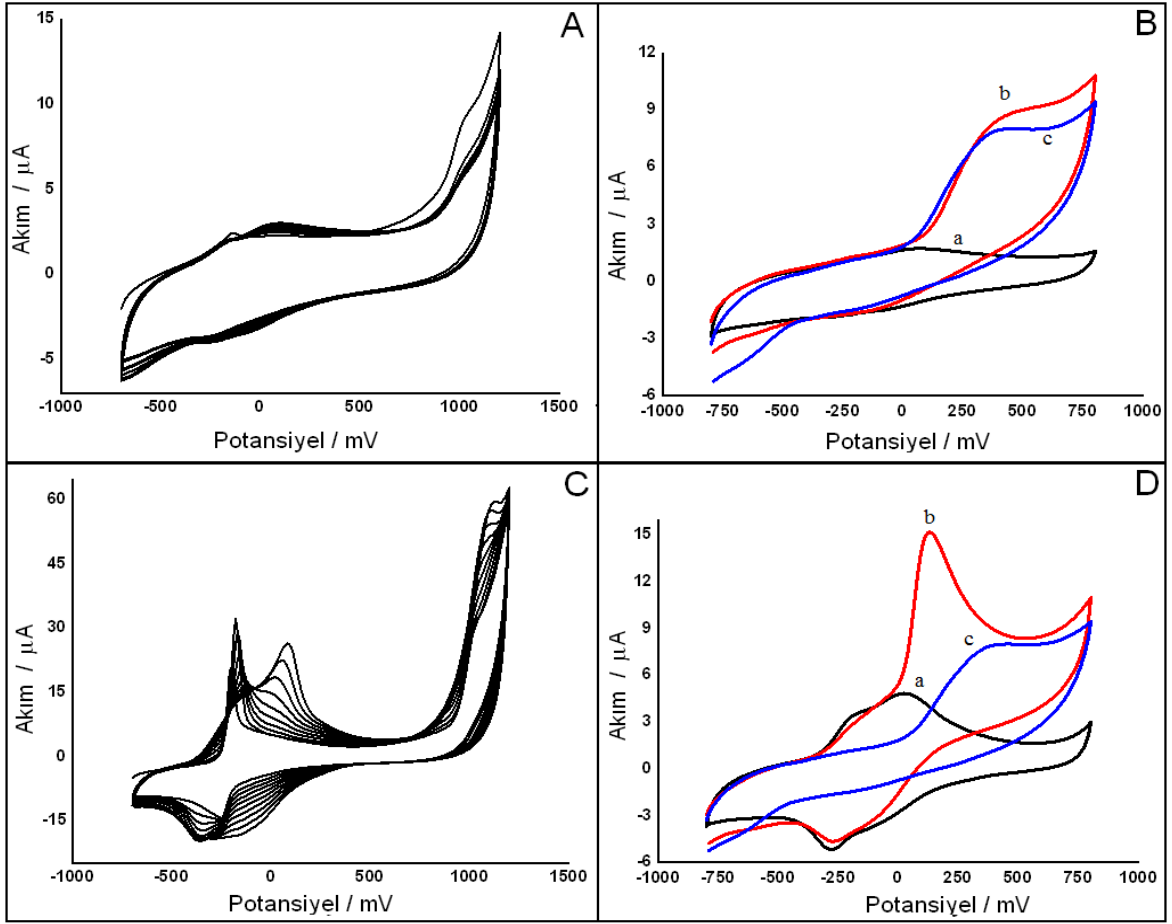
Şekil 25. 0,1 M NaNO<sub>3</sub> içeren A) pH 2,0 C) pH 7,0 ve E) pH 10,0 olan BRT destek elektrolitlerinde 0,1 mM MM'nin, ardışık olarak alınan döngüsel voltammogramları (Tarama hızı: 100 mV/s; Döngü sayısı: 10 döngü). B, D ve F) Sırasıyla A, C ve E'den elde edilen poli-MM/GCE'nin (a) Sülfür yokluğunda ve (b) 1 mM sülfür varlığındaki, (c) yalın GCE'nin 1 mM sülfür varlığındaki döngüsel voltammogramları (Destek elektrolit: pH 9,0 0,1 M KCl içeren BRT; Tarama hızı: 50 mV/s).

Sülfüre en iyi yanıtı veren modifiye elektrodu belirlemek için, pH'ı farklı 0,1 M NaNO<sub>3</sub> içeren BRT destek elektrolitlerinde hazırlanan herbir modifiye elektrodun 1 mM sülfür içeren, 0,1 M KCl içeren pH 9,0 BRT ortamında döngüsel voltammogramları kaydedildi. Elde edilen elektrokatalitik pik akımları elektropolimerizasyon esnasındaki destek elektrolite karşı grafiğe geçirilmiş ve en iyi yanıtın pH 10,0 iken elde edildiği sonucuna varılmıştır (Şekil 26). Böylece bu aşamayı izleyen deneylerde MM'nin elektropolimerizasyonu için 0,1 M NaNO<sub>3</sub> içeren pH 10,0 BRT en uygun destek elektrolit olarak kullanılmıştır.



Şekil 26. Poli-MM/GCE'nin hazırlanması esnasındaki destek elektrolitin 1 mM sülfürün elektrokatalitik pik akımına etkisi.

Poli-MM/GCE'nin hazırlanması esnasındaki monomer derişiminin, sülfürün elektrokatalitik yükseltgenmesine etkisini belirlemek için, monomer derişiminin 0,01 ile 0,8 mM aralığında değişen derişimleri için, -0,7 ile +1,2 V potansiyel aralığında, 0,1 M NaNO<sub>3</sub> içeren pH'ı 10,0 olan BRT destek elektrolit ortamında, 100 mV/s tarama hızında, 10 döngü sayısında MM'nin döngüsel voltammogramları kaydedildi. Daha sonra farklı monomer derişimlerinde hazırlanan poli-MM/GCE'nin 0,1 M KCl içeren pH'ı 9,0 BRT ortamında 1 mM sülfürün döngüsel voltammogramı alınarak, sülfürün elektrokatalitik yükseltgenmesi incelendi. Bu amaçla modifiye elektrot hazırlama aşamasında 0,01 mM ve 0,5 mM için elde edilen döngüsel voltammogramlar Şekil 27'de verilmiştir.



Şekil 27. 0,1 M NaNO<sub>3</sub> içeren pH 10,0 BRT destek elektrolitinde A) 0,01 mM MM ve C) 0,5 mM MM'nin (-0,7) – (+1,2) V potansiyel aralığında, 10 döngü sayısında ve 100 mV/s tarama hızında ardışık olarak alınan döngüsel voltammogramları. B) Sırasıyla A ve C'den elde edilen poli-MM/GCE'nin (a) Sülfür yokluğunda ve (b) 1 mM sülfür varlığındaki, (c) yalın GCE'nin 1 mM sülfür varlığındaki döngüsel voltammogramları (Destek elektrolit: 0,1 M KCl içeren pH 9,0 BRT; Tarama hızı: 50 mV/s).

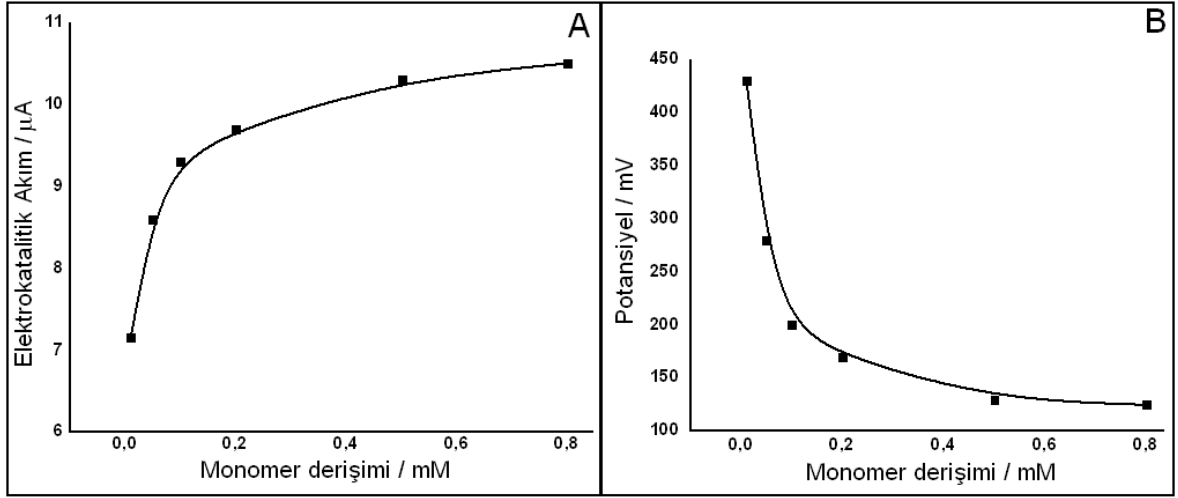
Şekil 27A'da elektropolimerizasyon işleminin ilk döngüsünde, 0,01 mM MM derişimi için -150 mV ve -230 mV'da MM'nin monomerik türüne ait redoks çifti gözlenmiştir. Bununla birlikte katyonik radikalik türün oluşumuna ait anodik tersinmez pik ise +1020 mV'da gözlenmiştir. Döngü sayısının artmasıyla ilk döngüde gözlemlenemeyen polimerik türe ait piklerin belirginleştiği (yaklaşık +70 mV (anodik) ve -30 mV (katodik)) gözlenmiştir. Şekil 27B ise 0,01 mM MM derişiminde, 0,1 M NaNO<sub>3</sub> içeren pH 10,0 BRT ortamında elde edilen poli-MM/GCE'nin, 0,1 M KCl içeren pH 9,0 BRT'de sülfürsüz ve 1 mM sülfür ortamında, 50 mV/s tarama hızında ve (-0,8) - (+0,8) V potansiyel aralığında kaydedilen döngüsel voltammogramlarını göstermektedir. Şekilden bu ortamda elde edilen

modifiye elektrodun; sülfüre yanıtının çok iyi olmadığı, hem sülfürün yalın (Şekil 27B/c) ve modifiye (Şekil 27B/b)) elektrottaki yükseltgenme potansiyellerinin (yaklaşık +440 mV) birbirlerine yakın olmasından hem de pik akım farklarından anlaşılmaktadır. Bu olayın nedeni elektrot yüzeyindeki polimerik film kalınlığının ve dolayısıyla elektrot alanına düşen polimerik MM'nin miktarının az olmasına yorumlanmıştır. 0,01 mM MM ile elde edilen modifiye elektrotta 1 mM sülfürün döngüsel voltammogramı ile yalın elektrotta 1 mM sülfürün döngüsel voltammogramının birbirine benzer olduğu yani bu derişimde elde edilen poli-MM/GCE, yalın elektrot gibi davranıp 1 mM sülfürün elektrokatalitik yükseltgenmesi bu elektrotlarda hemen hemen aynı potansiyelde gerçekleşip 0,01 mM MM ile elde edilen modifiye elektrodun 1mM sülfürün yükseltgenmesine iyi bir elektrokatalitik etki göstermediği tespit edilmiştir.

Şekil 27C ise 0,5 mM MM için elde edilen döngüsel voltammogramları göstermektedir. Elektropolimerizasyondaki ilk döngüde; 0,5 mM MM derişiminde, MM'nin monomerik türüne ait anodik pik -200 mV'da, katodik pik ise -330 mV' da gözlenmiştir. Katyonik türün oluşumuna ait anodik tersinmez pik ise +1020 mV'da gözlenmiştir. Yine döngü sayısının artmasıyla; monomerik türlere ait pik akımlarının azaldığı polimerik türlere ait piklerin belirginleştiği ve pik akımlarının arttığı, katyonik radikalik türe ait +1040 mV'da gözlenen tersinmez anodik pik akımlarının da arttığı gözlenmiştir. Şekil 27D/a ise 0,5 mM MM için elde edilen poli-MM/GCE'nin 0,1 M KCl içeren pH 9,0 BRT'deki döngüsel voltammogramını göstermektedir. Modifiye elektrodun monomerik (anodik (-160 mV), katodik (-250 mV)) ve polimerik (anodik (+80 mV), katodik (-30 mV)) redoks çiftlerine ait piklerinin çok belirgin olarak gözlendiği Şekilden görülmektedir. Yalın (Şekil 27D/c) ve modifiye (Şekil 27D/b) elektrotlarda sülfüre ait yükseltgenme pik potansiyellerinin sırasıyla yaklaşık +400 mV ve +130 mV olduğu görülmüştür. Şekilden bu ortamda elde edilen modifiye elektrodun, sülfüre yanıtının çok iyi olduğu görülmektedir.

Diğer MM derişimlerinde elde edilen modifiye elektrotların sülfüre verdiği elektrokatalitik pik akımları ve potansiyelleri hesaplanarak, elektropolimerizasyon esnasında kullanılan monomer derişimlerine karşı grafiğe geçirilmiş ve elde edilen grafik Şekil 28'de verilmiştir. Şekil 28A'da görüldüğü gibi elektrokatalitik akımın 0,2 mM MM derişimine kadar arttığı, bu derişimden sonra sabit kaldığı tespit edilmiştir. Ancak pik potansiyelleri incelendiğinde sülfürün elektrokatalitik pik potansiyelinin, elektropolimerizasyon esnasındaki MM derişiminin artmasıyla azaldığı Şekil 28B'de gözlenmiştir. Dolayısıyla, 0,5 mM MM monomer derişimi ile gerçekleştirilen

elektropolimerizasyonun çok iyi olduğu ve elde edilen poli-MM/GCE'nin sülfürün elektrokatalitik yükseltgenmesine çok iyi yanıt verdiği sonucuna varılmıştır.

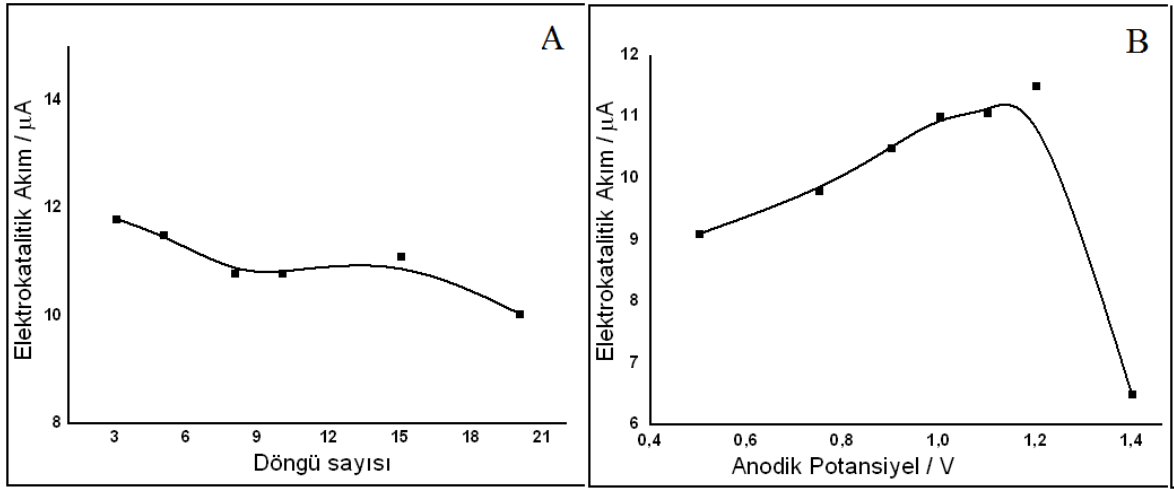


Şekil 28. Poli-MM/GCE'nin hazırlanması esnasındaki monomer derişiminin A) Elektrokatalitik pik akımına ve B) Potansiyele etkisi.

Benzer deneyler döngü sayısı için de tekrarlanmış, sülfürün elektrokatalitik yükseltgenmesine en iyi yanıt veren modifiye elektrot; 15 döngülü (Şekil 29A) voltammogramları alınarak hazırlandığında elde edilmiştir.

Bir elektropolimerizasyon prosesinin başarılı olabilmesi için en önemli faktörlerden biri de, potansiyel tarama aralığı ve özellikle anodik potansiyel sınırı değerleridir. Poli-MM/GCE'nin hazırlanması esnasındaki anodik potansiyel sınırının, sülfürün elektrokatalitik yükseltgenmesine etkisini belirlemek için, katodik potansiyel değeri -0,7 V'da sabit tutulup anodik potansiyel değeri +0,5 ile +1,4 V arasında değiştirilerek, 0,1 M NaNO<sub>3</sub> içeren pH'ı 10,0 BRT destek elektrolitlerinde, 100 mV/s tarama hızında, 15 döngü sayısında, 0,5 mM MM'nin döngüsel voltammogramları kaydedildi. Daha sonra farklı potansiyel aralığında hazırlanan poli-MM/GCE'lerin 0,1 M KCl içeren pH 9,0 BRT ortamında 1 mM sülfürün döngüsel voltammogramı alınarak, sülfürün elektrokatalitik yükseltgenmesi incelendi. Farklı potansiyel aralığında elde edilen modifiye elektrotların 1 mM sülfür ortamında alınan döngüsel voltammogramlarından hesaplanan elektrokatalitik pik akımlarına karşı, elektropolimerizasyon esnasındaki anodik potansiyel değeri grafiğe geçirilmiş ve en uygun yanıtın +1,2 V civarında elde edildiği sonucuna varılmıştır (Şekil 29B). Şekilde +1,2 V'dan sonraki değerlerde akımın azaldığı gözlenmiştir. Sonuçta

MM'nin elektropolimerizasyonu için  $(-0,7) - (+1,2)$  V en uygun potansiyel aralığı olarak kullanılmıştır.

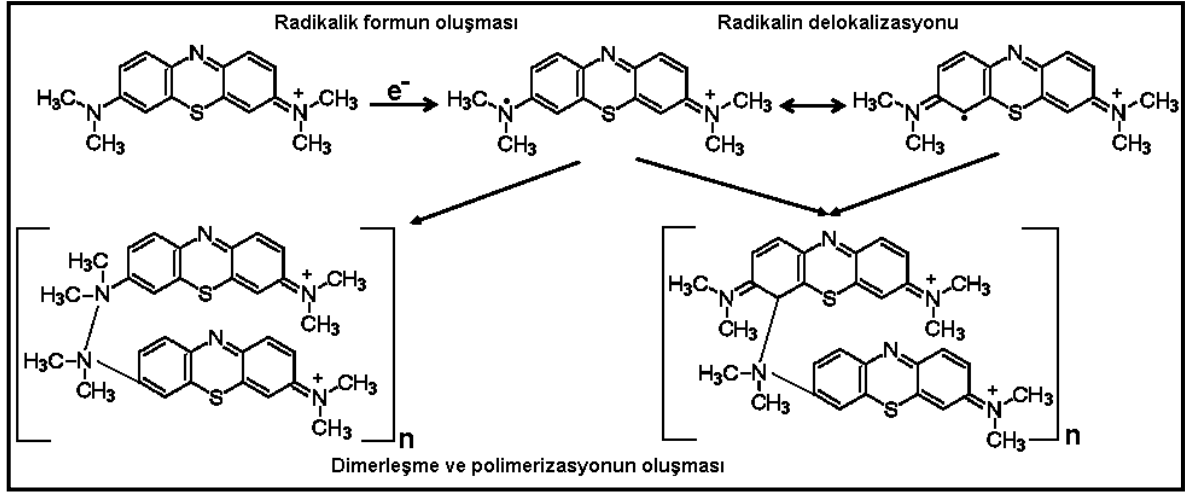


Şekil 29. Poli-MM/GCE'nin hazırlanması esnasındaki **A)** Döngü sayısının **B)** Anodik potansiyel sınırının, 1 mM sülfürün elektrokatalitik pik akımına etkisi.

Sonuç olarak, sülfüre en iyi yanıtı elde etmek için, MM'nin GCE yüzeyinde elektropolimerizasyonu basamağındaki en uygun koşullar; a) destek elektrolit: 0,1 M  $\text{NaNO}_3$  içeren pH 10,0 BRT, b) potansiyel aralığı:  $(-0,7) - (+1,2)$  V, c) monomer derişimi: 0,5 mM, d) döngü sayısı: 15 döngü, e) tarama hızı: 100 mV/s olarak belirlenmiştir.

#### 4.1.1.1. MM'nin Elektropolimerizasyon Mekanizması

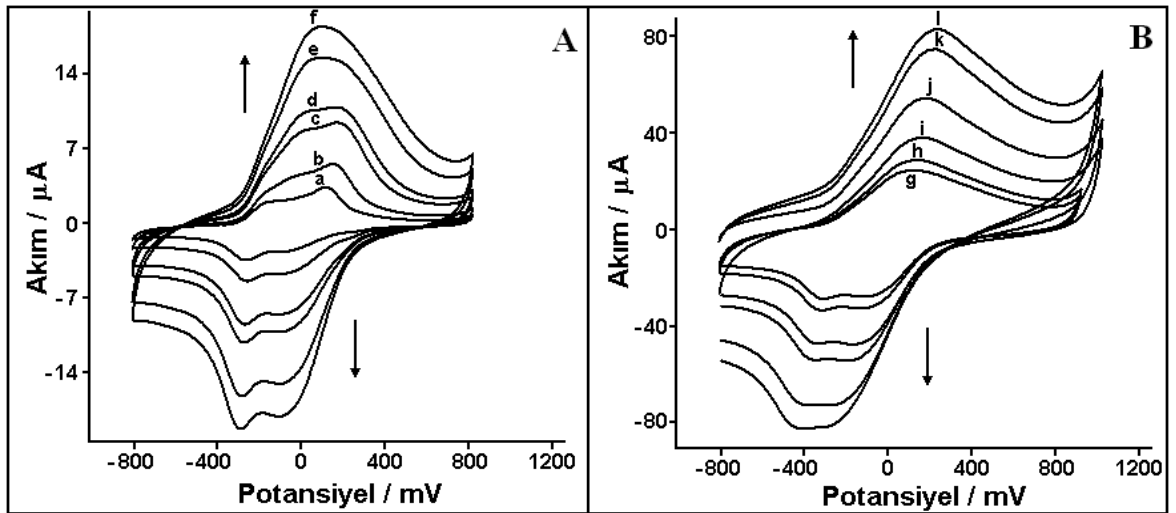
MM'nin GCE yüzeyinde elektropolimerizasyonunun gerçekleşmesi için yüksek potansiyel değerlerinde (destek elektrolite bağlı olarak yaklaşık 1000-1200 mV) kararsız katyonik radikal türün oluşumuna ait tersinmez bir anodik pikin oluşması gerekir (Karyakin ve ark., 1999; Karyakin ve ark., 1993; Liu ve Mu, 1999). Oluşan radikal form aromatik yapıda delokalize olur ve son olarak da olası dimerizasyon tepkimeleri radikal-radikal kaplingi yoluyla (C-N veya C-C) oluşur. Bu aşamayı, döngü sayısının artmasıyla polimerizasyon izler. Literatülerde de önerilen mekanizma aynı olup Şekil 30'de verilmiştir.



Şekil 30. MM'nin elektropolimerizasyon mekanizması.

#### 4.2. Modifiye Elektrodun Karakterizasyonu

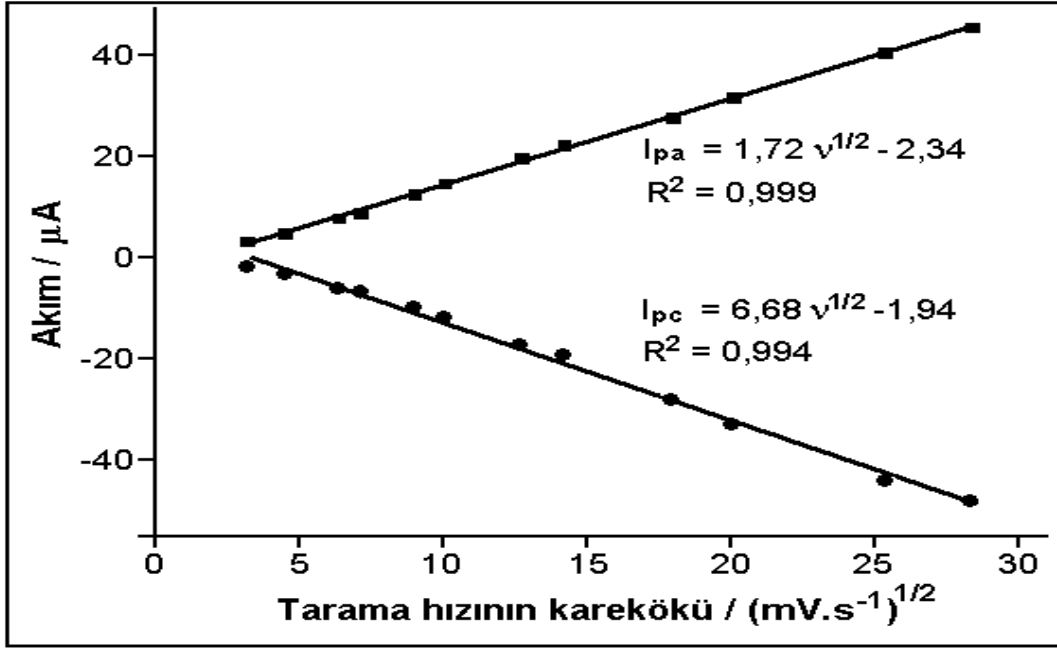
Optimum koşullarda hazırlanan modifiye elektrodun, 10-800 mV/s arasında değişen farklı tarama hızlarında ve 0,1 M KCl içeren pH 9,0 BRT'de döngüsel voltammogramları kaydedilerek, tarama hızına karşı pik akımları değişimi incelendi. MM modifiye elektrodun farklı tarama hızlarında elde edilen voltammogramları Şekil 31A'da a)10, b) 20, c) 40, d) 50, e) 80, f) 100 mV/s ve Şekil 31B'de g) 160, h) 200, i) 320, j) 400, k) 640, l) 800 mV/s için verilmiştir. Şekillerden tarama hızının artmasıyla anodik ve katodik pik akımlarının da arttığı görülmektedir.



Şekil 31. Poli-MM/GCE'nin 0,1 M KCl içeren pH 9,0 BRT'de ve farklı tarama hızlarında; A) a)10, b) 20, c) 40, d) 50, e) 80, f) 100 B) g) 160, h) 200, i) 320, j) 400, k) 640, l) 800 mV/s deki döngüsel voltammogramları.

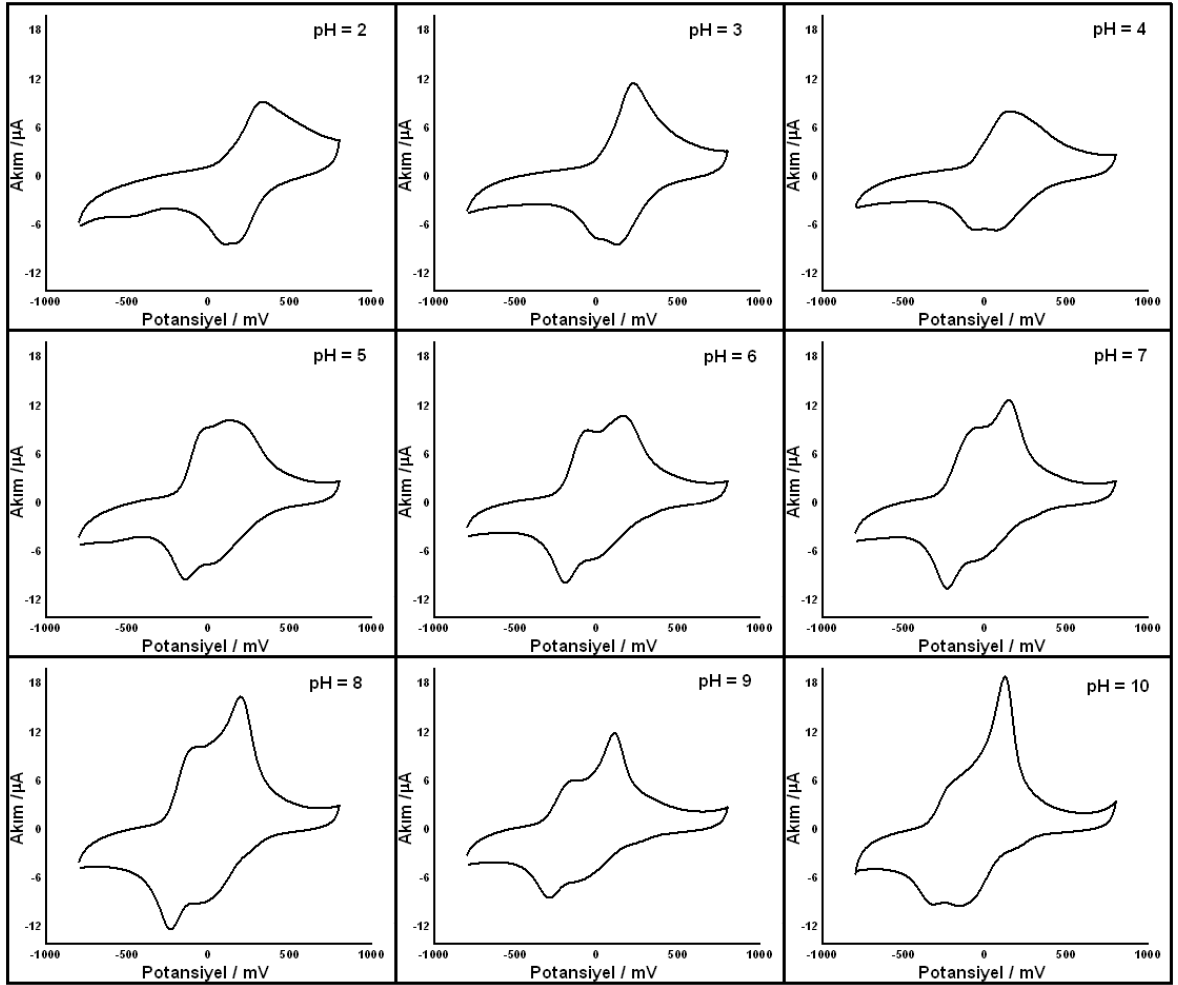


Şekil 32’de MM modifiye elektrodun farklı tarama hızlarında elde edilen pik akımlarının, tarama hızının karekökü ile değişimi verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi MM modifiye elektrodun pik akımlarının, tarama hızının kareköküyle doğrusal olarak değiştiği tespit edilmiş ve destek elektroliti oluşturan çözeltideki elektroaktif maddelerin çözeltiden elektrot yüzeyine doğru yayılmasıyla olayın difüzyon kontrollü bir prosesle gerçekleştiği sonucuna varılmıştır.



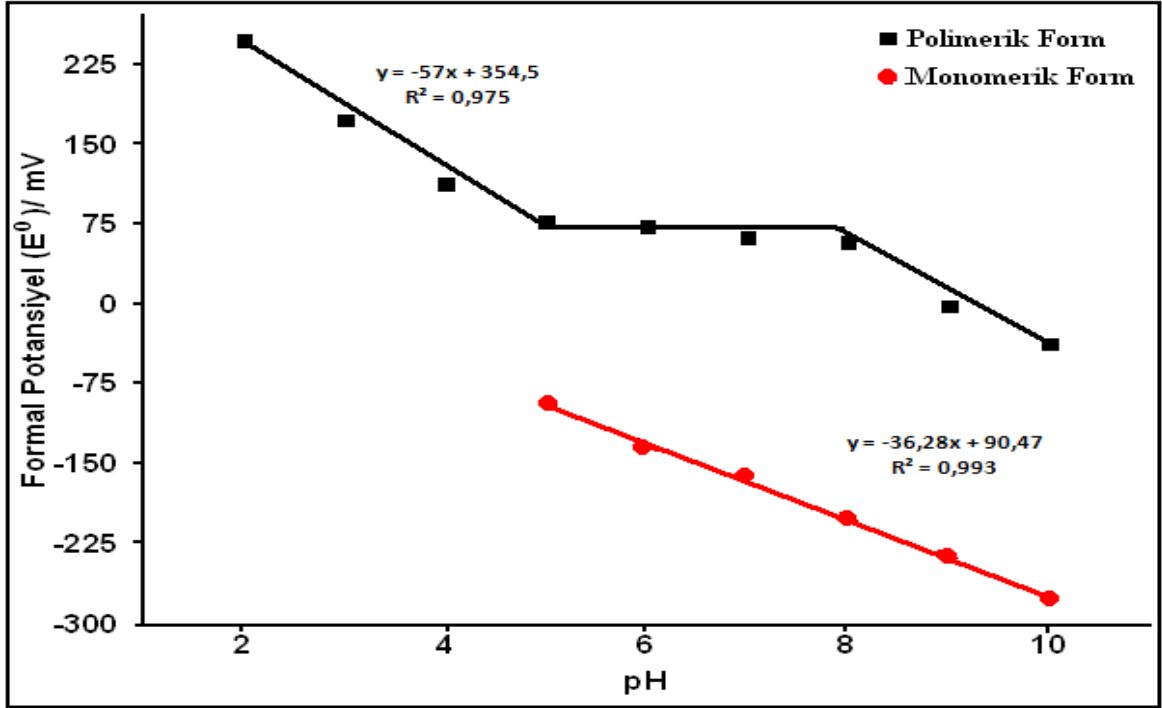
Şekil 32. Pik akımlarının, tarama hızının karekökü ile değişimi.

Şekil 33 de Poli-MM/GCE'nin 0,1 M KCl içeren farklı pH'larda BRT'de, 50 mV/s tarama hızında, -0,8 ile +0,8 V potansiyel aralığında alınmış döngüsel voltammogramları görülmektedir. Şekilden de anlaşılacağı gibi asidik ortamda (pH 2,0, 3,0 ve 4,0) alınmış voltammogramlarda monomerik türe ait pikler gözlemlenmemiştir ve pH 5,0 ile 10,0 arasında bu türe ait pikler belirgin olarak gözlemlenmiştir. Polimerik türe ait pikler ise pH 2,0 ile 10,0 arasında gözlemlenmiş olup, pH 7,0, 8,0, 9,0 ve 10,0 daha keskin olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 33. Poli-MM/GCE'nin 0,1 M KCl içeren farklı pH'larda (2,0 ile 10,0 arasında) BRT ortamındaki döngüsel voltammogramları.

Şekil 34'de farklı pH'larda alınan voltammogramlardan polimerik ve monomerik türe ait anodik ve katodik pik potansiyelinin pH ile değişimi gösterilmiştir. Modifiye elektrodun farklı pH'larda kaydedilen döngüsel voltammogramlarından formal potansiyel değerleri ( $E^0 = [E_a + E_k]/2$ ) hesaplanarak, pH'a karşı elde edilen grafikte monomerik türün pH 5,0 ile 10,0 arasında pH arttıkça, formal potansiyelinin ( $E^0$ ) doğrusal olarak azaldığı aynı zamanda eğim değerinin  $-37$  mV olduğu (reaksiyon  $2e^-$ ,  $H^+$  olarak gerçekleşmiştir) ve polimerik türün pH 2,0 ile 5,0 arasında pH arttıkça yine  $E^0$  değerinin azaldığı, eğim değerinin de  $-57$  mV olduğu (reaksiyon  $2e^-$ ,  $2H^+$  olarak gerçekleşmiştir) görülmüştür. Bununla birlikte polimerik türün  $E^0$  değerinin, pH 5,0 ile 8,0 arasında değişmediği pH 8,0 ile 10,0 arasında  $E^0$  değerinin azaldığı görülmüş olup pH 5,0'e kadar da monomerik türe ait pik görülmediği için  $E^0$  değeri tespit edilmemiştir (Şekil 34).



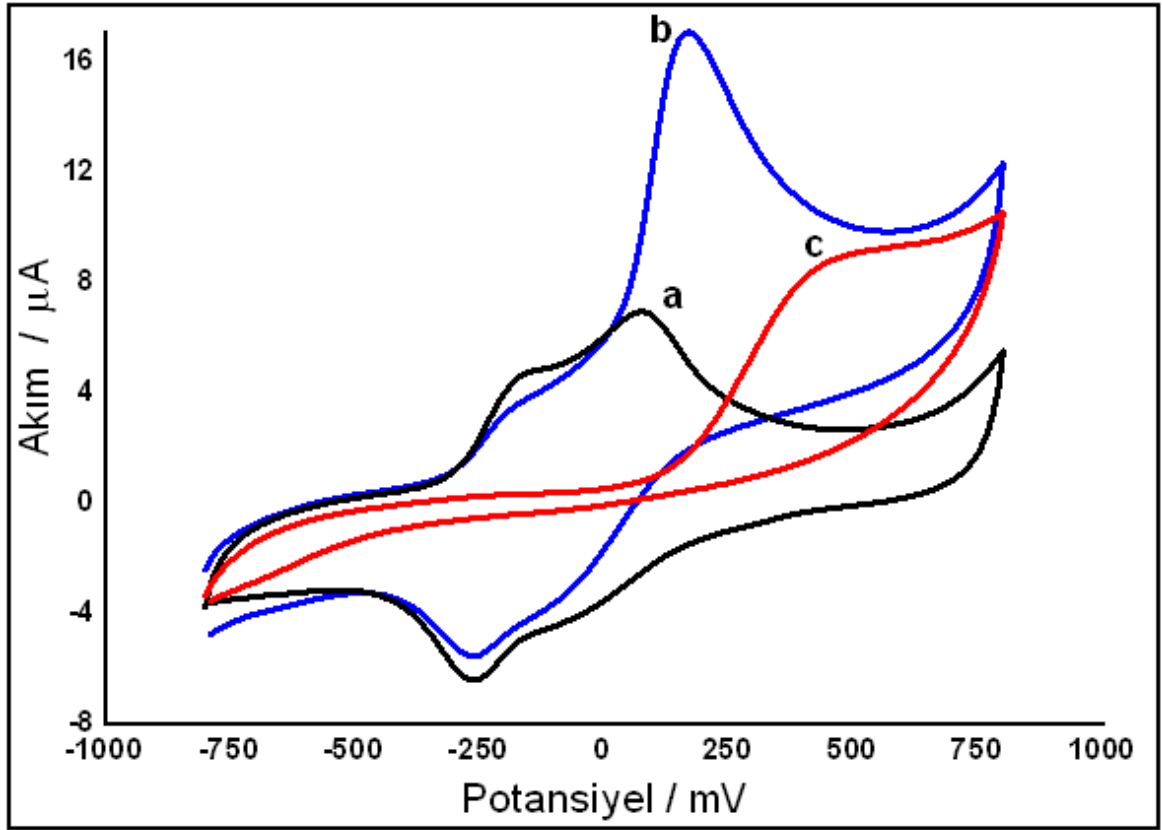
Şekil 34. Poli-MM/GCE'nin  $E^0$  değerinin pH ile değişimi.

### 4.3. Hazırlanan Poli-MM/GCE ile Sülfürün Elektrokatalitik Yükseltgenmesi

#### 4.3.1. Döngüsel Voltammetri Yöntemiyle

Öncelikle sülfürün elektrokatalitik yükseltgenmesinde kullanılacak olan destek elektrolit pH'ına karar vermek için; farklı pH'larda,  $H_2S$ 'in hangi türünün egemen olacağı teorik olarak hesaplanmıştır. Bu hesaplamada  $H_2S$ 'in  $pK_{a1}$  ve  $pK_{a2}$  değerleri göz önünde bulundurulmuştur. Teorik hesaba göre pH 2,0, 3,0, 4,0 ve 5,0'de ortamda % 100  $H_2S$  bulunurken pH 6,0, 7,0, sırasıyla % 91  $H_2S$ , % 51  $H_2S$ , egemenken pH 8,0, 9,0 ve 10,0'da sırasıyla % 91  $HS^-$ , % 99  $HS^-$  ve % 99,9  $HS^-$  olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçlara göre Bölüm 2'de de bahsedildiği gibi sülfürün elektrokatalitik yükseltgenmesine ilişkin ECE mekanizmasına göre gerçekleşen reaksiyonlarda  $H_2S$ 'in  $HS^-$  türünün egemen olması gerekmektedir. Bu sebeple teorikte hesaplanmış değerlere göre, sülfürün en iyi elektrokatalitik yükseltgenmesi pH 10,0 destek elektrolitinde olacağı düşünülmüştür, optimum koşullarda elde edilen poli-MM/GCE ile 0,1 M KCl içeren farklı pH'lardaki (2,0 ile 10,0 arasında) BRT destek elektrolit ortamlarında sülfürün elektrokatalitik yükseltgenmesinden elde edilen döngüsel voltammogramların kaydedilmesine ilişkin uygulamalar gerçekleştirilmiştir, teorik ile uygulama sonuçları karşılaştırılmıştır. Sonuçta tabiki düşük pH'larda  $H_2S$  egemen olduğu için sülfürün yükseltgenmesine yönelik kayda değer sonuçlar gözlemlenememiş olup, poli-MM/GCE ile pH 6,0 ve 7,0 BR tamponlarında

sulfürün yükseltgenmesine ilişkin piklerin yayvan çıktığı görülmüş, pH 8,0, 9,0 ve 10,0'da poli-MM/GCE'de sulfürün elektrokatalitik yükseltgenmesinin diğer pH'lara göre gerek pik akımları gerekse potansiyel kayma bakımından çok daha iyi olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte poli-MM/GCE ile pH 9,0 BRT'de sulfürün elektrokatalitik yükseltgenmesine ilişkin pik akımlarının pH 8,0 de elde edileninkinden daha yüksek olduğu ve pH 10,0 da elde edilmiş olan piklerin ise pH 9,0 dakine göre daha yayvan olduğu tespit edilmiştir. Başlangıçta her ne kadar teorik hesaba göre uygun destek elektrolit pH'ı 10,0 gibi gözüksede döngüsel voltammogram sonuçları uygun destek elektrolit pH'sının 9,0 olduğunu göstermektedir. Şekil 35a'da optimum şartlarda elde edilen poli-MM/GCE'nin 0,1 M KCl içeren pH 9,0 BRT'de elde edilen döngüsel voltammogramı görülmektedir. Modifiye elektroda ilişkin monomerik (anodik -180 mV, katodik -270 mV) ve polimerik (anodik +50 mV, katodik -110 mV) türlerin pik akımları şekilden görülmektedir (Şekil 35a). Sulfürün yükseltgenme piki; yalın elektrotta yaklaşık +460 mV'da gözlenirken (Şekil 35c), poli-MM modifiye elektrotta +170 mV'da keskin pik şeklinde gözlenmiştir (Şekil 35b). Bu potansiyelin yalın elektroda göre 290 mV kaydığı tespit edilmiştir. Poli-MM'ye ait modifiye elektrodun polimerik türüne ait anodik pik akımının sulfür ortamında arttığı, -110 mV'da görülen katodik pik akımının ise azaldığı görülmektedir. Elde edilen bu sonuçlar Poli-MM/GCE'nin 0,1 M KCl içeren pH 9,0 BRT'de sulfüre iyi bir elektrokatalitik etki gösterdiğini kanıtlamaktadır.

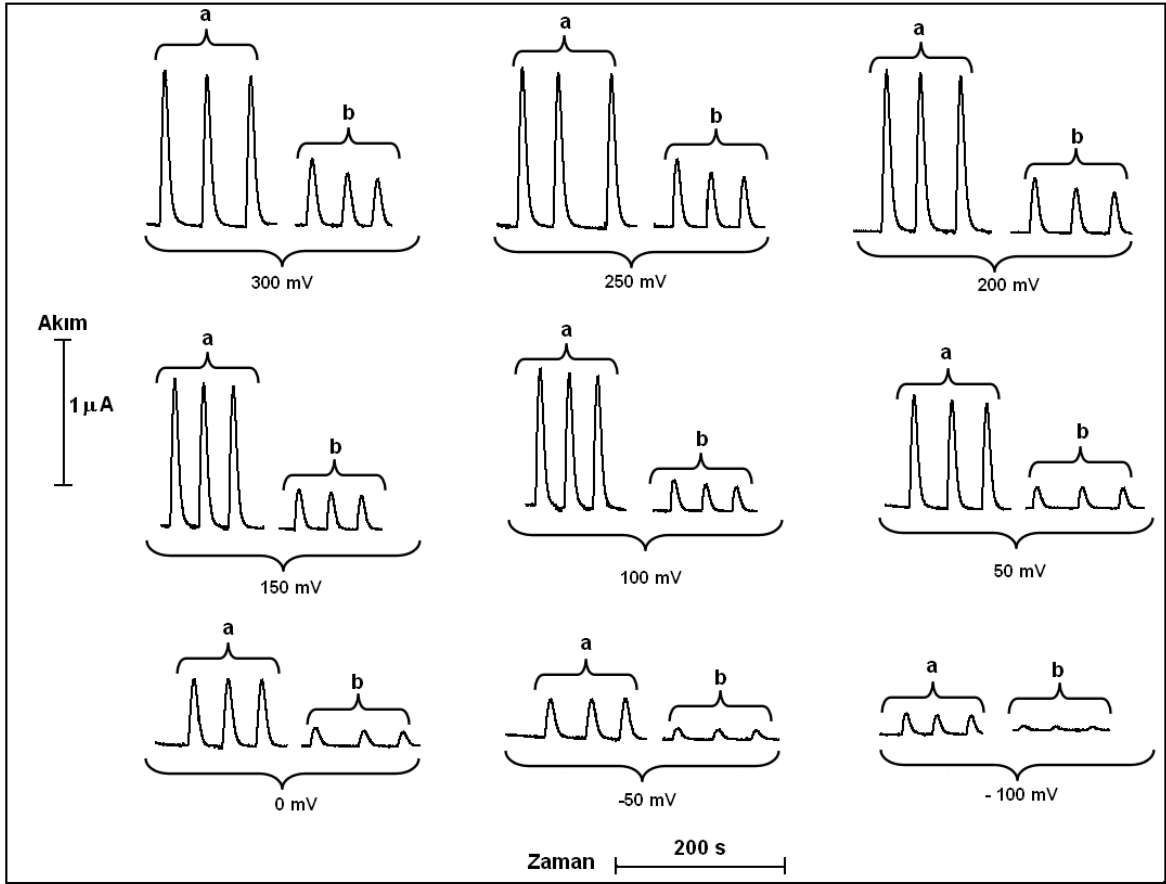


Şekil 35. Poli-MM/GCE'nin a) Sülfür yokluğunda ve b) 1mM sülfür varlığındaki, c) yalın GCE'nin 1mM sülfür varlığındaki döngüsel voltammogramları. (Destek elektrolit: 0,1 M KCl içeren pH 9,0 BRT, Tarama hızı: 50 mV/s).

#### 4.4. Poli-MM/GCE Kullanılarak FI Amperometrik Sülfür Tayini

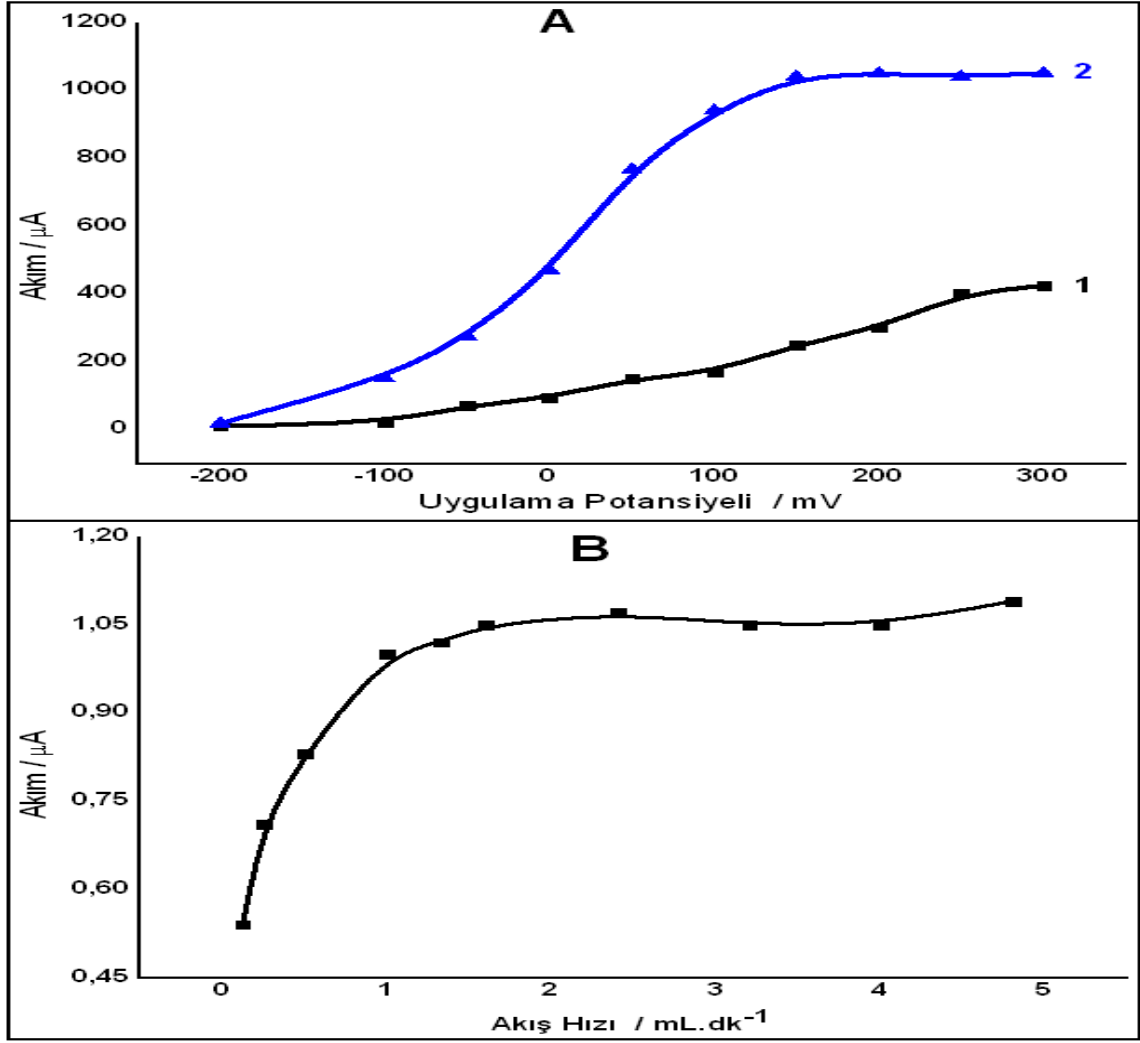
FIA sisteminde poli-MM/GCE'nin sülfüre verdiği en iyi amperometrik yanıtı elde etmek için sırasıyla uygulama potansiyeli, akış hızı, örnek yükleme hacmi ve kolon uzunluğu gibi parametreler optimize edildi.

Öncelikle 1,0 mL/dk akış hızı, 100 µL örnek yükleme hacmi ve 10 cm kolon uzunluğunda çalışılarak uygulama potansiyeli optimize edildi. 0,1 M KCl içeren pH 9,0 BRT taşıyıcı elektrolitine, yatışkan hal akımı elde edildikten sonra 0,05 mM sülfür enjekte edilerek farklı potansiyelerde akım-zaman eğrileri hem poli-MM/GCE hem de yalın GCE için kaydedilerek en uygun uygulama potansiyeli belirlendi. Şekil 36, poli-MM/GCE ve yalın GCE kullanılarak -100 ile +300 mV arasında değişen uygulama potansiyellerinde 0,05 mM sülfür için elde edilen fiagramları göstermektedir. Bu şekillerden, modifiye ve yalın elektrotlar için ayrı ayrı amperometrik akım değerleri hesaplanmış ve bu değerlerin uygulama potansiyeline karşı çizilen grafikleri Şekil 37A'da verilmiştir.



Şekil 36. Farklı uygulama potansiyellerinde a) Poli-MM/GCE ve b) Yalın GCE kullanılarak 0,05 mM sülfür için elde edilen fiagramlar (Taşıyıcı elektrolit: 0,1 M KCl içeren pH 9,0 BRT; Akış hızı: 1 ml/dk; Kolon uzunluğu: 10 cm).

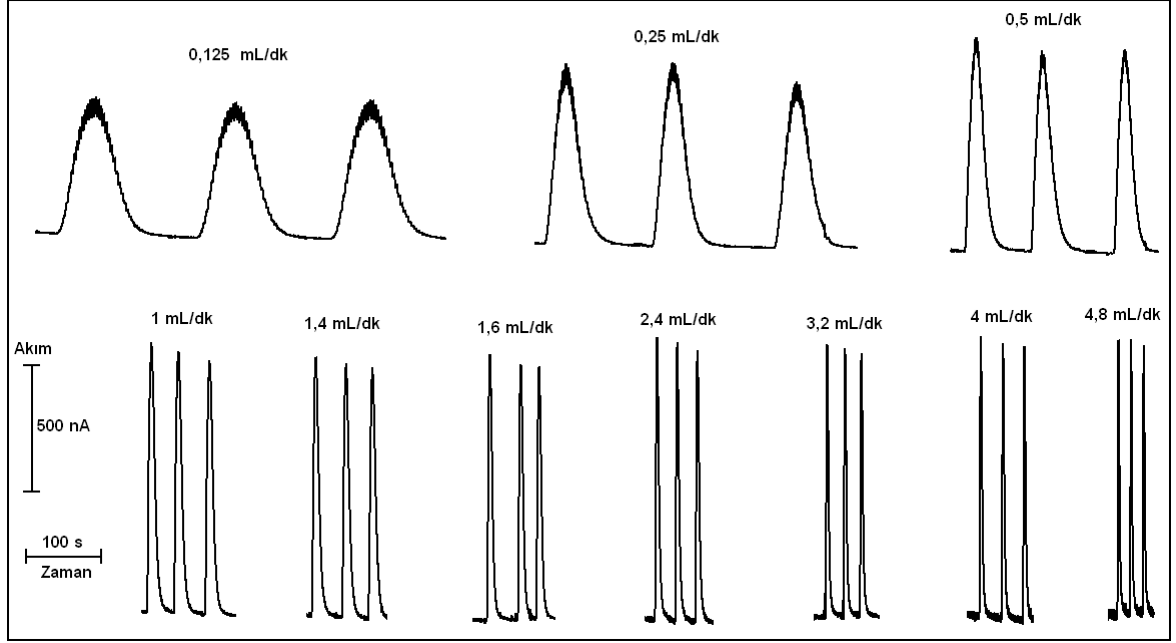
FIA sisteminde sülfürün elektrokatalitik akımlarının hem yalın GCE hemde poli-MM/GCE kullanıldığında, elektrokatalitik akım; -100 mV gibi düşük potansiyelerde gözlenmiş, yalın GCE ve poli-MM/GCE için sırasıyla yaklaşık +300 ve +150 mV'da maksimum değerine ulaşmıştır (Şekil 37A). Poli-MM/GCE kullanıldığında +150 mV'da maksimum değere ulaşan elektrokatalitik akımın +300 mV'a kadar sabit kaldığı gözlenmiş olup (Şekil 37A (2)), yalın GCE kullanıldığında -100 mV ile +300 mV arasında arttığı gözlemlenmiştir (Şekil 37A (1)). Ayrıca amperometrik yöntemle sülfür için, Poli-MM/GCE ile elde edilen akım değerlerinin (+150 mV da), yalın GCE ile elde edileninkinden yaklaşık % 150 daha fazla olduğu saptanmıştır. Böylece poli-MM/GCE için en iyi uygulama potansiyelinin +150 mV olduğu ve bundan sonraki adımlarda bu potansiyel değerinin kullanılması gerektiğine karar verilmiştir.



Şekil 37. A) Yalın GCE (1) ve poli-MM/GCE (2) kullanılarak elde edilen fiagramlardan, 0,05 mM sülfür için hesaplanan amperometrik pik akımlarının uygulama potansiyeli ile değişimi. B) Poli-MM/GCE kullanılarak 0,05 mM sülfür için elde edilen fiagramlardan hesaplanan amperometrik akımların akış hızıyla değişim grafiği.

İkinci olarak amperometrik akımlara karşı akış hızının etkisi incelendi. Bu amaçla +150 mV uygulama potansiyeli, 100  $\mu$ L örnek yükleme hacmi ve 10 cm kolon uzunluğunda çalışıldı. 0,1 M KCl içeren pH 9,0 BRT taşıyıcı elektrolitine, yatışkan hal akımı elde edildikten sonra 0,05 mM sülfür enjekte edilerek farklı akış hızlarında akım-zaman eğrileri kaydedildi (Şekil 38). Bu akım zaman eğrilerinden amperometrik akım değerleri hesaplanarak akış hızına karşı çizilen grafik Şekil 37B'de gösterilmiştir. Akım değerlerinin; 0,125 ile 1,0 mL/dk akış hızları arasında arttığı, ancak daha büyük akış hızlarında hemen hemen sabit kaldığı, 3,2 ile 4,0 mL/dk'da azaldığı ve 4,8 mL/dk'da tekrar arttığı gözlenmiştir. Şekil 37B'de maksimum artış 1,0 mL/dk'da gözlenmiş olsa da poli-

MM/GCE ile sülfürün FI amperometrik yanıtına karşı elde edilen piklerin yayvan çıkması için 1,6 mL/dk'lık akış hızı deneysel süreçte en uygun akış hızı olarak tercih edilmiştir.



Şekil 38. Poli-MM/GCE kullanılarak 0,05 mM sülfür için farklı akış hızlarında akım zaman fiagramları (Uygulama Potansiyeli: 150 mV; Taşıyıcı elektrolit: 0,1 M KCl içeren pH 9,0 BRT; Kolon uzunluğu: 10 cm).

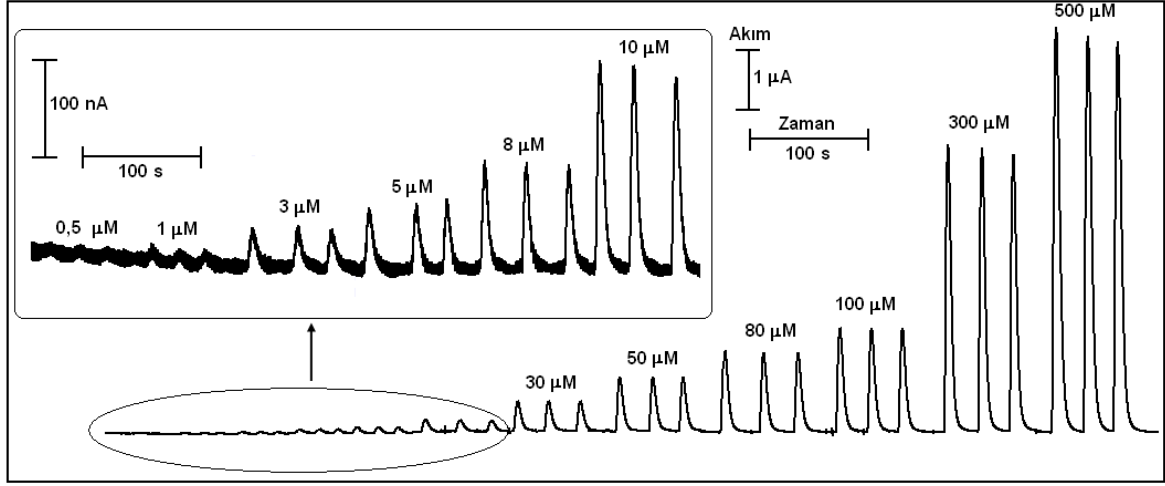
Ayrıca 1,6 mL/dk akış hızı ve +150 mV uygulama potansiyeli koşullarında, örnek yükleme hacminin (20, 50 ve 100  $\mu$ L) 0,05 mM sülfürün pik akımına etkisi incelenmiştir. Örnek yükleme hacminin artmasıyla pik akımı doğrusal olarak artarken, piklerde genişleme olduğu saptanmıştır. Bu yüzden 100  $\mu$ L enjeksiyon hacmi en uygun örneklem hacmi olarak seçilmiştir.

FIA sistemlerinde etkin bir parametre olan kolon uzunluğunun (10, 25 ve 50 cm) pik akımına etkisi de diğer parametrelerin saptanan optimum koşullarında incelenmiş, 10 cm'lik en düşük kolon uzunluğunun uygun olduğu saptanmıştır. Çünkü enjekte edilen sülfür zonunun kolon boyunca ilerlerken bu uzunluktaki dispersiyonunun sınırlı olması nedeniyle pik genişliği azaltılmıştır.

Sonuç olarak optimizasyon çalışmalarından; en uygun uygulama potansiyeli, +150 mV; akış hızı 1,6 mL/dk; örnek yükleme hacmi 100  $\mu$ L ve kolon uzunluğu 10 cm olarak saptanmıştır. Bu koşullarda, poli-MM/GCE kullanılarak farklı derişimlerde sülfür FIA

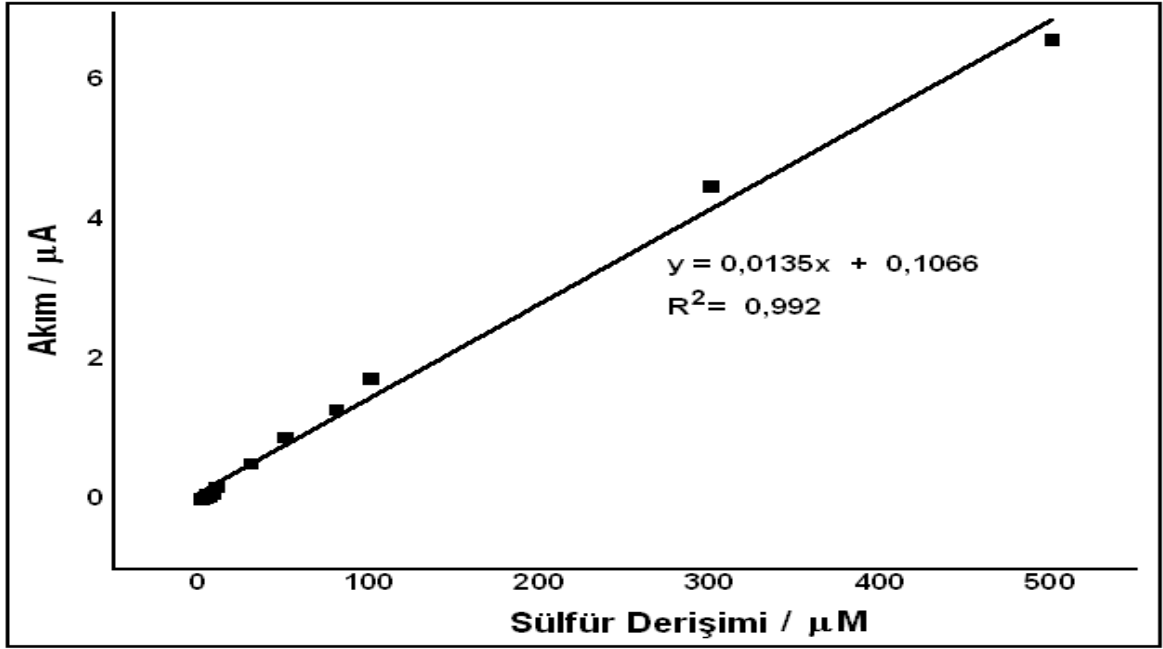


sistemine enjekte edilerek, amperometrik akım değerlerine ilişkin pikler kaydedilmiştir. Bazı derişimlerdeki (0,5, 1, 3, 5, 8, 10, 30, 50, 80, 100, 300, 500  $\mu\text{M}$ ) sülfür için elde edilen amperometrik akım-zaman eğrileri Şekil 39'da verilmiştir. Şekilden sülfür derişiminin artışıyla, pik akımlarında derişime bağı, doğrusal olarak arttığı görülmektedir.



Şekil 39. FIA sisteminde poli-MM/GCE kullanılarak 0,5, 1, 3, 5, 8, 10, 30, 50, 80, 100, 300, 500  $\mu\text{M}$  sülfür için elde edilen akım-zaman eğrileri (Taşıyıcı elektrolit: 0,1 M KCl içeren pH 9,0 BRT; Uygulama potansiyeli: +150 mV; Akış hızı: 1,6 mL/dk, Örnek yükleme hacmi: 100  $\mu\text{L}$ ; Kolon uzunluğu: 10 cm).

Şekil 40 sülfürün derişimine karşı FIA sistemde elde edilen elektrokatalitik akım grafiğini göstermektedir. Bu şekilden doğrusal kalibrasyon aralığı, FI amperometrik yöntem için  $5,0 \times 10^{-7} - 5 \times 10^{-4}$  M olarak bulunmuş ve metodun doğrusallığı  $I(\mu\text{A}) = 0,0135C (\mu\text{M}) + 0,1066$ ,  $R^2=0,992$  denklemleriyle ifade edilmiştir. Denklemden I; pik akımı, C ise sülfürün derişimidir.



Şekil 40. FIA sisteminde poli-MM/GCE kullanılarak optimum koşullarda amperometrik, yöntemle elde edilen pik akımlarının sülfür derişimine karşı değişimi.

Yöntemin kesinliği optimum koşullarda  $1,0 \times 10^{-5}$  M ve  $1,0 \times 10^{-4}$  M sülfürün sisteme 8 kez ardışık olarak enjekte edilmesiyle incelenmiş ve bağlı standart sapma önerilen yöntem için sırasıyla % 2,2 ve % 4,2 olarak bulunmuştur (Çizelge 3). En düşük sülfür derişiminin ( $5,0 \times 10^{-7}$  M) sisteme 10 kez ardışık olarak enjekte edilmesiyle elde edilen pik akım değerlerinden FIA sisteminde amperometrik yöntem için belirtme alt sınırı hesaplanmış ve  $S/N=3$  için  $2,7 \times 10^{-7}$  M sülfür olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar literatürde modifiye elektrotlarla gerçekleştirilen elektrokatalitik sülfür tayinleri ile kıyaslanmış ve önerilen yöntemin birçok yöntemden daha duyarlı olduğu tespit edilmiştir. Örneğin, Florou ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmayla kıyaslanacak olursa, Florou ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmaya göre DKFİ içeren selüloz asetat film modifiye GCE (CA/DCPI-CME) ile FI amperometrik yöntemle insani atık sulardaki sülfür tayini gerçekleştirilmiştir.  $1 \times 10^{-4}$  M sülfürün sisteme 7 kez enjekte edilmesiyle bağlı standart sapma önerilen yöntem için % 1,2 olarak bulunmuştur. Yöntemin belirtme alt sınırı  $1,7 \times 10^{-5}$  M olarak hesaplanmış ve yöntemin doğrusal kalibrasyon aralığı  $2,0 \times 10^{-5}$ - $1,0 \times 10^{-3}$  M aralığında bulunmuştur (Florou ve ark., 2000) (Çizelge 4). Bu sonuçlara göre gerçekleştirdiğimiz çalışmanın daha duyarlı olduğu sonucuna varılmıştır.

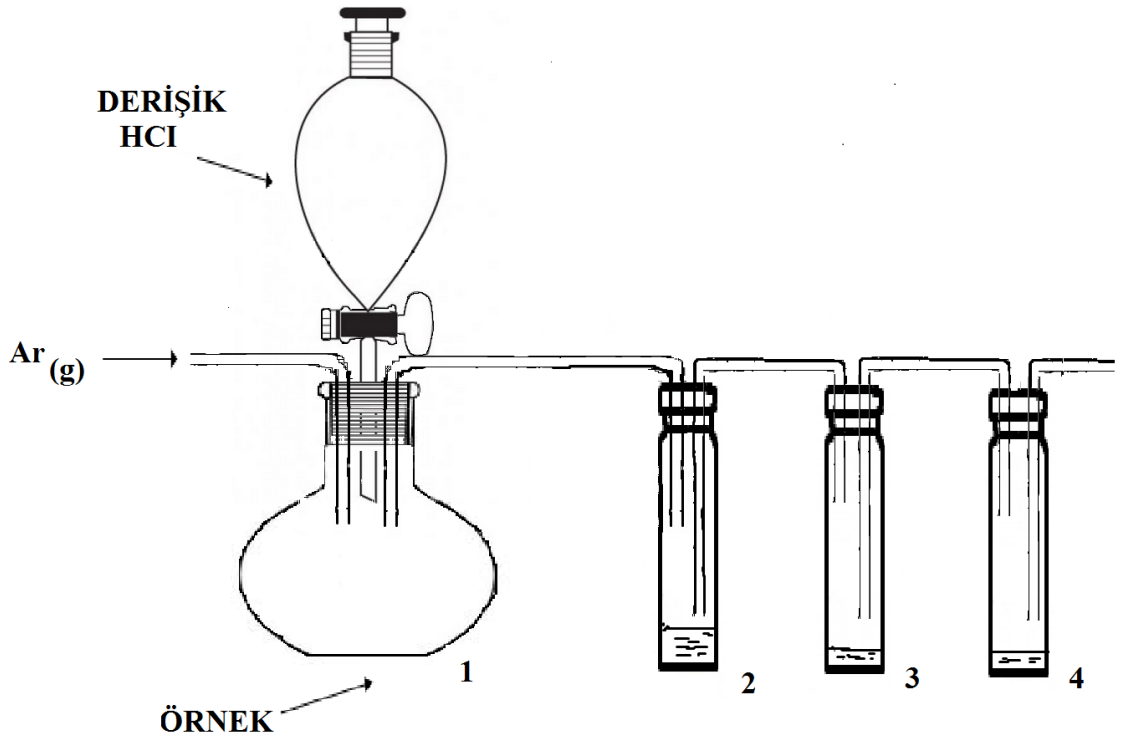
#### 4.4.1. Gerçek Örneklerde Uygulama

Sülfürün tayini için optimum şartlar sağlandıktan sonra yöntem, Kepez Belediyesi Atık Su Arıtma Tesisindeki arıtım öncesi ve sonrasında alınan atık sularda ve Biga Deri Fabrikasından alınan arıtım öncesi, sonrası ve fenton uygulaması sonrasındaki atık sularda sülfürün tayini için uygulanmıştır. FIA'da gerçekleştirilecek analiz öncesinde atık suda sülfürün tayinine, anyon ve katyonların girişim etkilerinin giderilmesi için Mousavi ve Sarlack'ın yapmış oldukları çalışmadaki benzer düzenek kurulmuştur (Bölüm 2, Şekil 10). Mousavi ve Sarlack'ın yaptıkları çalışmaya göre; 1 numara ile gösterilen balona, örnek ve üstteki ayırma hunisinden 6 M HCl'den 10 ml ilave edildi. Sonra 2 ve 3 nolu cam şişelerin içine 0,1 M NaOH'den 30 ile 50 ml ilave edildi. 1 nolu balondaki örnek 10 dk ısıtıcı yardımıyla kaynatıldı ve 2 ve 3 nolu cam şişedeki NaOH çözeltisi içinde H<sub>2</sub>S zaman içinde absorbe edildi. Sonra 2 ve 3 nolu şişedeki çözeltiler birleştirilerek, sülfür tayini gerçekleştirilmiştir. Düzenek kaynak ve atık su örneklerinde kullanılıp sülfür tayini önerilen yöntem ile gerçekleştirilmiştir (Mousavi ve Sarlack., 1997).

Mousavi ve Sarlack'ın yapmış oldukları çalışmadaki düzeneden faydalanarak bizde başlangıçta ayarı yapılmış belli konsantrasyonlardaki standart Na<sub>2</sub>S numuneleri için ve sonrasında Kepez evsel atık su ve Biga deri fabrikası atık su örnekleri için, deneyleri gerçekleştirdik (Şekil 41). Öncelikle 1 nolu balondaki 50 ml'lik örnek çözelti içine ayırma hunisinden 10 ml derişik HCl ilave edildi ve ısıtıcı yardımıyla 10 dk kaynatıldı, kaynama esnasında H<sub>2</sub>S'in absorpsiyon şişelerine geçişini kolaylaştırmak için sistemden Ar gazı geçirildi. Deney sonunda 2 nolu (10 ml 0,1 M KCl içerikli 0,2 M NaOH), 3 nolu (10 ml 0,1 M KCl içerikli 0,2 M NaOH) ve 4 nolu (30 ml 0,1 M KCl içerikli 0,2 M NaOH) absorpsiyon şişeleri birleştirildi. Elde edilen çözeltinin pH'ı kontrol edildikten sonra, toplam sülfür çözeltisi uygun pH'a (pH 9,0) 2 M'lık HCl ile ayarlandı. Daha sonra akışa enjeksiyon sisteminde optimum koşullarda analiz edildi. FIA sistemine öncelikle 10<sup>-5</sup> ve 10<sup>-4</sup> M'lık sülfür çözeltisi enjekte edildi ardından düzeneden elde edilen derişiminin 10<sup>-5</sup> ve 10<sup>-4</sup> M olduğunu düşündüğümüz sülfür enjekte edilerek düzeneğin güvenilir olup olmadığına bakıldı ve her iki çözeltideki sülfür derişimi için FIA'da elde edilen akım değerlerinin (yaklaşık sırasıyla 120 nA ve 1250 nA) aynı olduğu görülmüştür. Atık su örneklerinde de kurulmuş olan düzenek sayesinde girişim etkileri giderildikten (düzenek yardımıyla) sonra elde edilen çözeltinin FIA ya enjekte edilmesi sonucunda elde edilen pik akım değeri 10<sup>-5</sup> M ve 10<sup>-4</sup> M sülfür için elde edilen akım değeri ile kıyaslanarak atık su örneklerindeki sülfür derişimleri hesaplanmıştır. Deneyler 6 kez tekrarlanmıştır. 16.05.11, 16.06.11 ve 20.04.11 tarihinde alınan atık su örneklerinde öncelikle pH, çözünmüş oksijen

ve iletkenlik tayinleri yapılmıştır. Çanakkale Kepez Belediyesi Atık Su Arıtma Tesisinden alınan örneklerde ve Çanakkale Biga ilçesinden alınan deri atık suyu örneklerinde sülfür tayini önerilen yöntemle (Çizelge 4) gerçekleştirilmiştir ve sülfür derişimlerinin sonuçları; MM'nin 660 nm'deki absorbandsının sülfür derişimiyle azalmasına bağı UV-Vis Spektrofotometrik yöntemin kullanılmasıyla elde edilen sonuçlarla kıyaslanmıştır. Sonuçların birbiriyle uyumlu olduğı tespit edilmiştir. 16.05.11 ve 16.06.11'daki arıtım öncesi ve sonrası su örneklerindeki sülfür miktarı önerilen yöntem ile sırasıyla 20,51, 2,07 (öncesi) ve 0,36, 0,12 (sonrası) mg/L olarak bulunmuştur. 20.04.11'deki arıtım öncesi ve sonrası örneklerde 15,79, 0,051 mg/L olarak tespit edilmiştir. Fenton uygulaması Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Çevre Mühendisliğindeki araştırma görevlisi Burcu İleri tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu uygulamaya göre Biga deri fabrikasından arıtım öncesi alınan örnek, % 20 lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile pH'ı 3'e ayarlanmıştır. Sonra 500 mL'lik örnek içinde 250 mg/L FeSO<sub>4</sub> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> olacak şekilde kimyasallar ilave edilip elde edilen çözelti 120 rpm' de hızlı ve 30 rpm'de yavaş karıştırıldıktan sonra 2 sa çökeltmenin gerçekleşmesi için bekletilmiştir. Çökeltme neticesinde üst fazdaki su örneğinde (fenton uygulama) önerilen ve spektrofotometrik yöntemle sülfür tayini gerçekleştirilmiş olup sülfür derişiminin önerilen yöntemle 0,087 mg/L, spektrofotometrik yöntemle 0,096 mg/L olduğı tespit edilmiştir. Fenton yöntemiyle gerek pH'ın 3,22'ye düşürülmesi ve gerekse FeSO<sub>4</sub> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesiyle sülfürün çöktürülerek uzaklaştırıldığından dolayı sülfürün normal deri atık suyuna göre çok düşük çıkması beklenen sonuçtur.

Ayrıca Çizelge 4'de çözünmüş O<sub>2</sub> derişimiylede sülfür derişimleri arasında bir uyumluluk olduğı tespit edilmiştir. Örneğin 16.06.2011 tarihinde Kepez atık su arıtma tesisinden alınan örneklerde arıtma öncesi çözünmüş O<sub>2</sub> 0,25 mg/L iken sülfür derişimi 20,51 mg/L bulunmuştur. Ancak arıtmadan sonra O<sub>2</sub> derişimi 2,4 mg/L iken sülfür derişimi 0,36 mg/L'ye inmiştir. Dolayısıyla arıtma işleminin sülfür derişimini önemli derecede azalttığı sonucuna varılmıştır. Benzer sonuçlar Çizelge 4'de görüldüğü gibi diğere örnekler içinde elde edilmiştir.



Şekil 41. Örnekteki girişim etkilerinin giderilmesi için kullanılan düzenek.

Çizelge 3. Önerilen yöntemle elde edilen sülfür tayinine ilişkin analitik parametrelerin literatürde verilen yöntemlerle karşılaştırılması

Yöntem	Doğrusal Kalibrasyon aralığı	Belirtme alt sınırı	% RSD	Kaynak
MM modifiye GCE ile FI Amperometrik yöntemle insani atık sulardaki sülfür tayini	0,5-500 $\mu$ M	0,27 $\mu$ M	1x10 <sup>-5</sup> M için 2,2 1x10 <sup>-4</sup> M için 4,2	Önerilen yöntem
2,6-diklorofenolindofenol içeren selüloz asetat film modifiye GCE (CA/DCPI-CME) ile FI Amperometrik yöntemle insani atık sulardaki sülfür tayini	0,02- 1 mM	0,017 mM	1x10 <sup>-4</sup> M için 1,2	Florou ve ark., 2000
GCE yüzeyine adsorblanmış Tris(2,2'bipridil)Ru(II) ile CV yöntemiyle atık suda sülfür tayini	5x10 <sup>-7</sup> - 5x10 <sup>-3</sup> M	0,33 $\mu$ M	1x10 <sup>-5</sup> M için 2,2	Ensafi ve ark., 2008
Ferrisiyanür modifiye GCE ile FI Amperometrik yöntemle sigara dumanında sülfür tayini	1x10 <sup>-7</sup> -1x10 <sup>-3</sup> M	8,9 nM	1x10 <sup>-7</sup> M için 3,12	Tsai ve ark., 2006
2-(4- florofenil)indol – kserojel modifiye SPE ile FIA yöntemiyle atık suda sülfür tayini	1x10 <sup>-5</sup> – 2x10 <sup>-3</sup> M	6 $\mu$ M	2,5x10 <sup>-4</sup> M için 2,2	Roman ve ark., 2004
[Sb <sup>VO</sup> (CHL) <sub>2</sub> ]Hex modifiye SPE ile CV yöntemiyle atık suda sülfür tayini	1x10 <sup>-5</sup> - 7x10 <sup>-4</sup> M	5 $\mu$ M	1x10 <sup>-4</sup> M için 2,8	Prodromidis ve ark., 2000
Kül/hekzasiyanokobalt hibrit modifiye SPE ile FIA yöntemiyle standart çözeltilerdeki sülfür tayini	5x10 <sup>-8</sup> - 2,08x10 <sup>-6</sup> M	0,012 $\mu$ M	5x10 <sup>-8</sup> M için 3,85	Zen ve ark., 2002
Bazik ortamda H <sub>2</sub> S'in vanadyum pentoksit film modifiye GCE de CV yöntemiyle yükseltgenmesi	2x10 <sup>-7</sup> -2x10 <sup>-3</sup> M	1,9 $\mu$ M		Khudaish ve Hinai, 2005
Kül/tetrasiyano nikelat modifiye SPE ile FIA yöntemiyle	8x10 <sup>-7</sup> M-18x10 <sup>-6</sup> M	0,06 $\mu$ M	1x10 <sup>-6</sup> M için 3,22	Zen ve ark., 2005

Çizelge 4 A: Çanakkale Kepez Belediyesi Atık Su Arıtma Tesisinden alınan örneklerde B: Çanakkale Biga ilçesinden alınan deri atık suyu örneklerde tayin edilen parametreler (n=6)

Örnek	Örnek alma tarihi	Örneğin Niteliği	pH	Çözünmüş O <sub>2</sub> (mg/L)	İletkenlik (mS/cm)	Sülfür miktarı (mg/L) (Önerilen Yöntemle)	% RSD	Sülfür miktarı (mg/L) (Spektrofotometrik Yöntemle)	% RSD	F testi
A	16.06.2011	Arıtma öncesi	7,28	0,25	4,05	20,51 ± 1,33	6,48	21,14 ± 1,68	7,95	1,6
		Arıtma sonrası	7,69	2,4	3,86	0,36 ± 0,03	8,33	0,43 ± 0,06	13,95	4
	16.05.2011	Arıtma öncesi	7,43	0,48	3,44	2,07 ± 0,13	6,28	2,21 ± 0,18	8,14	1,92
		Arıtma sonrası	7,45	1,4	3,25	0,12 ± 0,01	8,33	0,15 ± 0,02	13,33	4
B	20.04.2011	Arıtma Öncesi	7,01	1,28	14,15	15,79 ± 1,21	7,66	16,82 ± 1,57	9,33	1,68
		Arıtma Sonrası	6,99	5,6	5,46	0,051 ± 0,005	9,80	0,062 ± 0,009	14,52	3,24
		Fenton Uygulama	3,22	6,82	14,67	0,087 ± 0,009	10,34	0,096 ± 0,011	11,49	1,49

F testi iki amaçla uygulanabilir; a) iki metottan hangisinin daha kesin olduğunu anlamak, (tek yönlü) b) iki metottan elde edilen sonuçların standart sapmaları arasında anlamlı bir fark olup olmadığını belirlemek, yani iki varyansın istatistik olarak farklı olup olmadığını belirlemek, (çift yönlü). F terimi her iki metodun varyanslarının oranı olarak verilir;  $F = S_1^2 / S_2^2$  şeklinde tanımlanır. Bu iki uygulamadan birincisi için kesinliği yüksek olduğu düşünülen metodun varyansı daima paydaya yazılır, ikinci uygulamada ise  $S_1^2 > S_2^2$  dir. Hesaplanan F değeri ile tablodan bulunan F değeri karşılaştırılır (Nakiboğlu ve Ertaş, 2010). Önerilen ve spektrofotometrik yöntemle deneyler 6 kez tekrarlanıp serbestlik dereceleri (n-1) sırasıyla;  $v_1 = 5$  ve  $v_2 = 5$  için % 95 güvenle F tablo değeri 5,05 olarak bulunur.  $F_{hesap} (1,6)$ ,  $F_{hesap} (4)$ ,  $F_{hesap} (1,92)$ ,  $F_{hesap} (4)$ ,  $F_{hesap} (1,68)$ ,  $F_{hesap} (3,24)$ ,  $F_{hesap} (1,49) < F_{tablo} (5,05)$  olduğundan iki yöntemin kesinlikleri arasında bir fark yoktur.

**BÖLÜM 5****SONUÇLAR VE ÖNERİLER**

Azin türü boyar maddelerden olan MM, redoks mediyatörle modifiye GCE hazırlanmıştır. Redoks mediyatörün elektropolimerizasyonunda destek elektrolit türü veya pH'ı, monomer derişimi, döngü sayısı ve potansiyel aralığı gibi parametreler, modifiye elektrot hazırlandıktan sonra sülfüre en iyi yanıtın alındığı konum dikkate alınarak, optimize edilmiştir.

Daha sonra hazırlanan modifiye elektrodun karakterizasyonu yapılmıştır. Modifiye elektrodun 0,1 M KCI içeren pH 9,0 BRT ortamında tarama hızının kare köküne bağlı olarak döngüsel voltammogramları kaydedilmiş ve tarama hızının kareköküyle modifiye elektrodun polimerik türüne ait anodik ve katodik pik akımlarının doğrusal olarak arttığı ve olayın diffüzyon kontrollü olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca modifiye elektrotların farklı pH'larda kaydedilen döngüsel voltammogramlarından elde edilen formal potansiyel değerlerinin monomerik türün pH 5,0 ile 10,0 arasında pH arttıkça, doğrusal olarak azaldığı aynı zamanda eğim değerinin -37 mV ve polimerik türün pH 2,0 ile 5,0 arasında pH arttıkça yine  $E^0$  değerinin azaldığı, eğim değerinin de -57 mV olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte polimerik türün  $E^0$  değerinin, pH 5,0 ile 8,0 arasında değişmediği pH 8,0 ile 10,0 arasında  $E^0$  değerinin azaldığı görülmüş olup pH 5,0'e kadar da monomerik türe ait pik görülmediği için  $E^0$  değeri tespit edilmemiştir.

Döngüsel voltammetri yöntemiyle sülfürün elektrokatalitik yükseltgenmesi farklı pH'larda gerçekleştirilmiş bu pH'larda elde edilen voltammogramlar kaydedilmiştir. Sülfürün modifiye elektrotta en iyi elektrokatalitik yanıtı verdiği destek elektrolit olarak, 0,1 M KCI içeren pH 9,0 BRT tercih edilmiştir. Modifiye ve yalın elektrodun 0,1 M KCI içeren pH 9,0 BRT'de döngüsel voltammogramları kaydedilmiş ve yalın elektrotta yaklaşık +460 mV'da yükseltgenen sülfürün daha negatif potansiyellere (+180 mV) kaydığı tespit edilmiştir ve sülfüre ait elektrokatalitik akımın belirgin bir şekilde arttığı görülmüştür.

Poli-MM/GCE kullanılarak FI Amperometrik sülfür tayini için modifiye elektrot ve yalın elektrotlarla sülfür için optimum uygulama potansiyeli elde edilmiş ve bu potansiyelde 0,1 M KCI içeren pH 9,0 BRT'de farklı sülfür derişimlerine karşı akım yükseklikleri kaydedilmiştir ve elde edilen verilerle akım zaman eğrileri oluşturulmuştur. Sülfürün destek elektrolite ilavesiyle akım artmış, Poli-MM/GCE ile sülfürün FIA'daki analizinden elde edilen akım değerlerinin (+150 mV da), yalın GCE ile elde edileninkinden yaklaşık % 150 daha fazla olduğu saptanmıştır. Sülfürün FIA sisteminde amperometrik



tayini üzerine çalışmaları gerçekleştirmek için bir elektrokimyasal akış hücresi tasarlanmış ve teflon'dan yaptırılmıştır. FIA sisteminde MM ile modifiye elektrotların sülfürün tayininde oldukça kararlı sonuçlar verdiği sonucuna varılmıştır. Bu nedenle bu çalışmada MM ile modifiye elektrot için elde edilen sonuçlar değerlendirilmiştir. FIA çalışmaları için sırasıyla uygulama potansiyeli, akış hızı, örnek yükleme hacmi ve kolon uzunluğu gibi parametreler optimize edilmiştir. Modifiye elektrot için akış hızı 1,6 mL/dk, kolon uzunluğu 10 cm ve örnek yükleme hacmi 100 µL, uygulama potansiyeli ise +150 mV, olarak bulunmuştur. Optimum koşullarda standart sülfür derişimine karşı pik akım yükseklikleri izlenmiş ve  $5,0 \times 10^{-7} - 5,0 \times 10^{-4}$  M derişim aralıklarında doğrusal değıştiği saptanmıştır. Yöntemin belirtme alt sınırı ise  $2,7 \times 10^{-7}$  M olarak bulunmuştur. Önerilen yöntemle Çanakkale Kepez Belediyesi Atık Su Arıtma Tesisinden alınan örneklerde ve Çanakkale Biga ilçesinden alınan Deri Atık Su örneklerindeki sülfür tayini gerçekleştirilmiştir. Sülfür tayini için önerilen yöntem, sülfür derişiminin ilavesiyle MM'nin 660 nm'de azalmasına bağlı spektrofotometrik yöntemle kıyaslanmış ve karşılaştırılan sonuçlar arasında uyumlu veriler elde edilmiştir. Bu sonuçlar önerilen yöntemin doğruluğunun iyi olduğunu yansıtmaktadır. Kısaca bu çalışmada, modifiye elektrotlar kullanılarak sülfürün FIA sisteminde amperometrik yöntemle daha duyar, hızlı ve doğru bir şekilde tayin edilebileceği ve bu yöntem kullanılarak sülfüre bağlı sensör geliştirilerek birçok örnekte daha duyarlı tayinlerin yapılabileceği sonucuna varılmıştır.

## KAYNAKLAR

- Arvand, M., Sohrabnezhad, Sh., Mousavi, M.F., Shamsipur, M. ve Zanjanchi, M.A., 2003. Electrochemical Study of Methylene Blue Incorporated into Mordenite Type Zeolite and Its Application for Amperometric Determination of Ascorbic Acid in real Samples. *Anal. Chim. Acta*, 491:193-201.
- Balasubramarian, S. ve Pugalenti, V.A., 2000. A Comparative Study of the Determinatiof Sulphide in Tannery Waste Water By Ion Selective Electrode (ISE) and Iodimetry. *Wat. Res.*, (34) 17: 4201-4206.
- Baldo, M.A., Daniele, S., Bragato, C. ve Mazzocchin, G.A., 2002. Voltammetric Investigation on Sulfide Ion in Aqueous Solutions with Mercury- Coated Platinum Microelectrodes. *Anal. Chim. Acta*, 464: 217-227.
- Bald, E. ve Sypniewski, S., 1993. Reversed-Phase High-Performance Liquid-Chromatographic Determination of Sulfide in an Aqueous Matrix using 2-iodo-1-Methylpyridinium Chloride as a Precolumn Ultraviolet Derivatization Reagent, *J. Chrom. A*, 641: 184-188.
- Banks, C.E., Yashina, A.S., Tustin, G.J., Lafitte, V.G. H., Jones, T.G.J. ve Lawrence, N.S., 2007. Exploring Alkylated Ferrocene Sulfonates as Electrocatalysts for Sulfide Detection. *Electroanal.*, 19 (24): 2518-2522.
- Bayrak, B., 2010. Fenotiyazin Türü Boyar Maddelerle Modifiye Camı Karbon Elektrot Kullanılarak NADH'nin Elektrokatalitik Yükseltgenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Catalan, L.J.J., Liang, V. ve Jia, C.Q., 2006. Comparison of Various Detection Limit Estimates for Volatile Sulphur Compounds by Gas Chromatography with Pulsed Flame Photometric Detection. *J. Chrom. A*, 1136: 89-98.
- Chi, Q. ve Dong, S., 1994. Electrocatalytic Oxidation and Flow Injection Determination of Reduced Nicotinamide Coenzyme at a Glassy Carbon Electrode Modified by a Polymer Thin Film. *Analyst*, 119: 1063-1066.

- Chen, M.L., Ye, M.L., Zeng, X.L., Fan, Y.C. ve Yan, Z., 2009. Determination of Sulfur Anions by Ion Chromatography- Postcolumn Derivation and UV Detection. *Chin. Chem. Lett.*, 20: 1241-1244.
- Cooper, J.A., Woodhouse, K.E., Chippindale, A.M. ve Compton, R.G., 1999. Photoelectrochemical Determination of Ascorbic Acid Using Methylene Blue Immobilized in  $\alpha$ -Zirconium Phosphate. *Electroanal.*, 11: 1259-1265.
- Dilgin, Y., Dursun, Z. ve Nişli, G., 2003. Flow Injection Amperometric Determination of Ascorbic Acid Using a Photoelectrochemical Reaction after Immobilization of Methylene Blue on Muscovite. *Turk. J. Chem.*, 27: 167-180.
- Dilgin, Y., 2004. The Uses of Modified Muscovite at Photoelectrochemical Reactions and The Application to New Techniques. (PhD Thesis) *Ege University, Science Faculty*.
- Dilgin, Y. ve Nişli, G., 2006. Flow Injection Photoamperometric Investigation of Ascorbic Acid using Methylene Blue Immobilized on Titanium Phosphate. *Anal. Lett.*, 39: 451-465.
- Dilgin, Y., Dilgin, D.G., Dursun, Z., Gökcel H.I., Gligor, D., Bayrak, B. ve Ertek, B., 2011. Photoelectrocatalytic Determination of NADH in a Flow Injection System with Electropolymerized Methylene Blue, *Electrochim. Acta*, 56: 1138–1143.
- Ensafi, A.A., 2003. Determination of Ascorbic Acid by Electrocatalytic Voltammetry with Methylene Blue. *Anal. Lett.*, 36: 591-604.
- Fernández, J.R., Costa, J. M., Pereiro, R. ve Sanz-Medel, A., 1999. Simple Detector for Oral Malodour Based on Spectrofluorimetric Measurements of Hydrogen Sulphide in Mouth Air. *Anal. Chim. Acta*, 398: 23-31.
- Florou, A.B., Prodromidis, M.I., Karayannis, M.I. ve 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: 465-472.

Nakiboğlu, N. ve Ertas, H., 2010. Elektroanalitik Kimyada Ölçüm Belirsizliği ve Validasyon. Emin Dikman 1. Lisansüstü Uygulamalı Elektrokimya Yaz Okulu. Ed: Gökçel, İ., İzmir, Sayfa: 237-278.

Hart, J.P. ve Abass, A.K., 1997. A Disposable Amperometric Gas Sensor for Sulphur-Containing Compounds Based on a Chemically Modified Screen Printed Carbon Electrode Coated with a Hydrogel. *Anal. Chim. Acta*, 342: 199-206.

Hassan, S.S.M., Marzouk, S.A.M. ve Sayour, H.E.M., 2002. Methylene Blue Potentiometric Sensor for Selective Determination of Sulfide Ions. *Anal. Chim. Acta*, 466: 47-55.

He, Y., Zheng, Y. ve Locke, D.C., 2002. Differential Pulse Cathodic Stripping Voltammetric Determination of Nanomolar Levels of Dissolved Sulfide Applicable to Field Analysis of Groundwater. *Anal. Chim. Acta*, 459: 209-217.

Jeroschewski, P., Steuckart, C. ve Kuhl, M., 1996. An Amperometric Microsensor for the Determination of H<sub>2</sub>S in Aquatic Environments. *Anal. Chem.*, 68: 435-4357.

Jeyakumar, S., Rastogi, R.K., Chaudhuri, N.K. ve Ramakumar, K.L., 2002. Determination of Sulphur Species in the Presence of Common Anions with Indirect Measurement of Sulphide by Ion Chromatography (IC). *Anal. Lett.*, 35: 383-395.

Karyakin, A.A., Strakhova, A.K., Karyakina, E.E., Varfolomeyev, A.K. ve Yatsimirsky, A.K., 1993. The Electrochemical Polymerization of Methylene Blue and Bioelectrochemical Activity of the Resulting Film. *Bioelectrochem. Bioenerg.*, 32: 35-43.

- Karyakin, A.A., Karyakina, E.E., Schuhmann, W. ve Schmidt, H.L., 1999. Electropolymerized Azines: Part II. In a Search of the Best Electrocatalyst of NADH Oxidation. *Electroanal.*, 8: 553-557.
- Khudaish, E.A. ve Al- Hinai, A.T., 2006. The Catalytic Activity of Vanadium Pentoxide Film Modified Electrode on the Electrochemical Oxidation of Hydrogen Sulfide in Alkaline Solutions. *J. Electroanal. Chem.*, 587: 108-114.
- Kükürt. Online. 23 Kasım 2008, <http://www.nuveforum.net/1104-genel-araclar/62774-kukurt/>.
- Lawrence, N.S., Davis, J. ve Compton, R.G., 2000. Analytical Strategies for the Detection of Sulfide: a Review. *Talanta*, 52: 771-784.
- Lawrence, N.S., Thompson, M., Prado, C., Jiang, L., Jones, T.G.J. ve Compton R.G., 2002. Amperometric Detection of Sulfide at a Boron Doped Diamond Electrode: The Electrocatalytic Reaction of Sulfide with Ferricyanide in Aqueous Solution. *Electroanal.*, 7-8: 499-504.
- Lawrence, N.S., Jiang, L., Jones, T.G.J. ve Compton, R.G., 2003. Voltammetric Characterization of a N,N-Diphenyl-p-phenylenediamine-Loaded Screen-Printed Electrode: a Disposable Sensor for Hydrogen Sulfide. *Anal. Chem.*, 9: 2054-2059.
- Lawrence, N.S., Tustin, G.J., Faulkner, M. ve Jones, T.G.J., 2006. Ferrocene Sulfonates as Electrocatalysts for Sulfide Detection. *Electrochim. Acta*, 52: 499-503.
- Lawrence, N.S., 2006. Amperometric Detection of Sulfide: an Electrocatalytic Reaction with Ferrocene Carboxylate. *Electroanal.*, 17: 1658-1663.
- Lee, S.K. ve Mills, A., 2003. Novel Photochemistry of Leuco-Methylene Blue. *Chem. Commun.*, 18: 2366-2367.

- Leon, L.E., 1996. Amperometric Flow Injection Method for the Assay of L-Ascorbic Acid Based on the Photochemical Reduction of Methylene Blue. *Talanta*, 43: 1275-1279.
- Liu, J. ve Mu, S., 1999. The Electrochemical Polymerization of Methylene Blue and Properties of Polymethylene Blue. *Synthetic Met.*, 107: 159-165.
- Lovric', S.K., Lovric, M. ve Scholz, F., 1997. Sulfide Ion Electrooxidation Catalysed by Cobalt Phtalocyanine Microcrystals. *Microchim. Acta*, 127: 95-99.
- Manova, A., Strelec, M., Cacho, F., Lehotay, J., ve Beinrohr, E., 2007. Determination of Dissolved Sulphides in Waste Water Samples by Flow-Through Stripping Chronopotentiometry with a Macroporous Mercury- Film Electrode. *Anal. Chim. Acta*, 588: 16-19.
- Milani, M.R., Stradiotto, N.R. ve Cardoso, A.A., 2003. Renewable Drops Electrochemical Sensor for Sulfide Ions Detection. *Electroanal.*, 9: 827-830.
- Mousavi, M.F. ve Sarlack, N., 1997. Spectrophotometric Determination of Trace Amountsof Sulfide İon Based on Its Catalytic Reduction Reaction with Methylene Blue in the Presence of Te(IV). *Anal. Lett.*, 30(8): 1567-1578.
- Nişli, G., 2001. Kimyasal Modifiye Elektrotlar, Eser Analiz Yaz Okulu, Ed: Henden, E., Gökçel, H.İ., Ertaş, N., Bornova-İzmir. Sayfa: 199-211.
- Öztürk, M., 2006. Kanalizasyonlarda Hidrojen Sülfür Gazı Oluşumu ve Sağlık Üzerine Etkileri. *Çevre ve Orman Bakanlığı*, Sayfa: 1-13.
- Pawlak, Z. ve Pawlak, A.S., 1999. Modification of İodometric Determination of Total and Reactive Sulfide in Environmental Samples. *Talanta*, 48: 347-353.

- Paim, L.L. ve Stradiotto, N.R., 2010. Electrooxidation of Sulfide by Cobalt Pentacyanonitrosylferrate Film on Glassy Carbon Electrode by Cyclic Voltammetry. *Electrochim. Acta*, 55: 4144-4147.
- Prodromidis, M.I., Veltsistas, P.G. ve Karayannis, M.I., 2000. Electrochemical Study of Chemically Modified and Screen-Printed Graphide Electrodes with  $[Sb^V O(CHL)_2]Hex$ . Application for the Selective Determination of Sulfide. *Anal. Chem.*, 17: 3995-4002.
- Roman, G., Pappas, A.C., Demertzi, D.K. ve Prodromidis, M.I., 2004. Preparation of a 2-(4-Fluorophenyl)Indole-Modified Xerogel and Its Use for the Electrocatalytic Determination of Sulfide. *Anal. Chim. Acta*, 523: 201-207.
- Shamsipur, M., Tashkhourian, J. ve Sharghi, H., 2005. Development of Sulfide-Selective Optode Membranes Based on Immobilization of Methylene Blue on Optically Transparent Triacetylcellulose Film. *Instrum. SCI Technol.*, 33: 703-714.
- Silva, M.S.P., Da Silva I.S., Abate, G. ve Masini, J.C., 2001. Spectrophotometric Determination of Acid Volatile Sulfide in River Sediments by Sequential Injection Analysis Exploiting the Methylene Blue Reaction. *Talanta*, 53: 843-850.
- Small, J.M. ve Hintelmann, H., 2007. Methylene Blue Derivatization then LC-MS Analysis for Measurement of Trace Levels of Sulfide in Aquatic Samples. *Anal. Bional. Chem.*, 387: 2881-2886.
- Sohrabnezhad, S., Pourahmad, A., Rakhshae, R. ve Radaee, A., 2010. Catalytic Reduction of Methylene Blue by Sulfide Ions in the Presence of NanoAIMCM-41 Material. *Superlattice Microst.*, 47: 411-421.
- Spaziani, M.A., Davis, J.L., Tinani M. ve Carroll M.K., 1997. On-line Determination of Sulfide by the 'Methylene Blue Method' with Diode-Laser-Based Fluorescence Detection. *Analyst*, 122: 1555-1557.

- Stanic, V., Etsell, T.H., Pierre, A.C. ve Mikula, R.J., 1998. Determination of Sulfur Compounds in the Sol-Gel Processing of GeS<sub>2</sub> by Potentiometric Titration. *Electrochim. Acta*, 18: 2639-2647.
- Sülfür. Online. 18 Mart 2011. Vikipedi, Özgür Ansiklopedi, <http://tr.wikipedia.org/wiki/Sülfür/>.
- Tang, D. ve Santschi, P.H., 2000. Sensitive Determination of Dissolved Sulfide in Estuarine Water by Solid-Phase Extraction and High-Performance Liquid Chromatography of Methylene Blue. *J. Chrom. A*, 883: 305-309.
- The Merck Index, 1976. An Encyclopedia of Chemicals and Drugs, Ninth Edition.
- Thompson, M., Lawrence, N.S., Davis, J., Jiang, L., Jones, T.G.J. ve Compton, R.G., 2002. A Reagentless Renewable N,N-Diphenyl-p-Phenylenediamine Loaded Sensor for Hydrogen Sulfide. *Sensor Actuat. B-Chem.*, 87: 33-40.
- Titova, T.V., Borisova, S.N. ve Zakharchuk, F.N., 2009. Determination of Sub-Micromolar Amounts of Sulfide by Standard Free Anodic Stripping Voltammetry and Anodic Stripping Voltammetric Titration. *Anal. Chim. Acta*, 653: 154-160.
- Tsai, D-M., Kumar, A.S. ve Zen, J-M., 2006. A Highly Stable and Sensitive Chemically Modified Screen-Printed Electrode for Sulfide Analysis. *Anal. Chim. Acta*, 556: 145-150.
- Ubuka T., Abe T., Kajikawa R. ve Morino K., 2001. Determination of Hydrogen Sulfide and Acid-Labile Sulfur in Animal Tissues by Gas Chromatography and Ion Chromatography. *J. Chrom. B*, 757: 31-37.
- Wilkin, R.T. ve Bischoff, K.J., 2006. Coulometric Determination of Total Sulfur and Reduced Inorganic Sulfur Fractions in Environmental Samples. *Talanta*, 70: 766-773.



- Xiang, A.M., Zhou, L., Hu, C.G. ve Hu, S.S., 2008. Electrochemical Determination of Sulphide at Multi-Walled Carbon Nanotubes-Dihexadecyl Hydrogen Phosphate Composite Film Modified Electrodes Based on in Situ Synthesis of Methylene Blue. *Chin. Chem. Lett.*, 19: 73-75.
- Yuan, Y.J. ve Kuriyama, H., 2000. Determination of Hydrogen Sulfide in a Yeast Culture Solution by Flow Analysis Utilising Methylene Blue Spectrophotometric Detection. *Biotech. Lett.*, 22: 795-799.
- Zaitseva, G., Gushikem, Y., Ribeiro, E.S. ve Rosatto, S.S., 2002. Electrochemical Property of Methylene Blue Redox Dye Immobilized on Porous Silica-Zirconia-Antimonia Mixed Oxide. *Electrochim. Acta*, 47: 1469-1474.
- Zen, J.M., Chen, P-Y. ve Kumar A.S., 2002. Flow Injection Analysis of Ultratrace Sulfide at Low Potentials on Screen-Printed Carbon Electrode Modified with Cinder/Hexacyano Cobaltate Hybrid. *Electroanal.*, 7-8: 513-518.
- Zen, J-M., Chang J-L., Chen P.Y., Ohara, R. ve Pan, K-C., 2005. Flow Injection Analysis of Sulfide Using a Cinder/Tetracyano Nikelate Modified Screen-Printed Electrode. *Electroanal.*, 9: 739-743.

## ÇİZELGELER LİSTESİ

	<b>Sayfa No</b>
Çizelge 1. MM kullanarak sülfür tayini üzerine yapılan bazı çalışmalar .....	18
Çizelge 2. Sülfür ve sülfür içeren bileşiklerin elektrokatalitik tayini üzerine yapılan bazı çalışmalar.....	23
Çizelge 3. Önerilen yöntemle elde edilen sülfür tayinine ilişkin analitik parametrelerin literatürde verilen yöntemlerle karşılaştırılması... ..	63
Çizelge 4 A: Çanakkale Kepez Belediyesi Atık Su Arıtma Tesisinden alınan örneklerde B: Çanakkale Biga ilçesinden alınan deri atık suyu örneklerde tayin edilen parametreler (n=6).....	64

## ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 1. Atık su içinde $H_2S$ , $HS^-$ ve $S^{2-}$ 'nin pH'a bağlı olarak değişimi (Öztürk, 2006).....	1
Şekil 2. Kanalizasyon sisteminde hidrojen sülfür oluşumu (Öztürk, 2006).....	5
Şekil 3. Sülfürün tayini için analitiksel yöntemler (Lawrence ve ark., 2000).....	6
Şekil 4. MM'nin yapısı ve redoks tepkimesi (Lee ve Mills, 2003).....	9
Şekil 5. Caro reaksiyonu (Hassan ve ark., 2002).....	10
Şekil 6. 1) Maya kültürü ( <i>S. Cerevisiae</i> ) ortamında $H_2S$ 'in FIA yanıtları A) Kör (maya kültürü ortamında) B) 0,9 $\mu M$ ; C) 1,8 $\mu M$ ; D) 4,5 $\mu M$ ; E) 9,0 $\mu M$ ; F) 18,0 $\mu M$ ve G) 3,0 $\mu M$ . 2) Maya kültürü ( <i>S. Cerevisiae</i> ) ortamında $H_2S$ 'in Gaz difüzyon FIA yanıtları A) 0,45 $\mu M$ ; B) 0,9 $\mu M$ ; C) 1,8 $\mu M$ ve D) 0,5 $\mu M$ (Yuan ve Kuriyama, 2000).....	11
Şekil 7. MWNT-DHP film modifiye GCE de a) 10 $\mu g/ml$ , b) 5 $\mu g/ml$ , c) 0 $\mu g/ml$ sülfür iyonlarının ilavesiyle oluşan MM'nin döngüsel voltammogramları ve d) 10 $\mu g/ml$ sülfürün ilavesiyle oluşan MM'nin yalın elektrottaki döngüsel voltammogramı. Destek elektrolit : NaOH-EDTA- $H_3PO_4$ (pH 5), Tarama hızı: 100 mV/s (Xiang ve ark., 2008).....	12
Şekil 8. MM'nin sülfürle tepkimesi (Mousavi ve Sarlack, 1997).....	13
Şekil 9. Sülfür konsantrasyonu ile absorpsiyon spektrumunun değişimi. Te(IV), 1 $\mu g/ml$ ; Metilen Mavisini, 10 $\mu g/ml$ ; Sülfür 5 $\mu g/ml$ ; T= 25 <sup>0</sup> C; pH= 4,3; Zaman Aralığı, (dk): (1) 0,5 (2) 1,9 (3) 3,2 (4) 4,6 (5) 6 (6) 7,3 (7) 8,7 (8) 10 (Mousavi ve Sarlack, 1997).....	14
Şekil 10. Örnekteki sülfüre girişim etkisinin giderilmesi için kullanılan düzenek (Mousavi ve Sarlack, 1997).....	14
Şekil 11. Metilen mavisinin değişik pH ortamlarında redoks reaksiyonu (Sohrabnezhad ve ark., 2010).....	15
Şekil 12. Çözeltideki $S^{2-}$ tarafından metilen mavisinin indirgenmesine ait UV-Vis spektrumu. Ekteki küçük resim: 200-800 aralığındaki UV-Vis spektrum (Sohrabnezhad ve ark., 2010).....	17
Şekil 13. Destek elektrolit ortamındaki bir redoks mediyatörle sülfürün yükseltgenme mekanizması.....	20
Şekil 14. pH 10 boraks tamponuna 0,026 M sülfürün 310 $\mu L$ 'lik katımları sonucu, bor doplu elmas elektrot ve 50 mV/s tarama hızında elde edilen döngüsel	

voltammogramlar. İç kısımdaki şekil: Sülfürün derişimine karşı pik akımının doğrusal değişim grafiği (Lawrence ve ark., 2001).....	21
Şekil 15. 0,5 mM ferrosiyanür içeren pH 10 boraks tamponuna 0,026 M sülfürün 20 µM'lık katımları sonucu, bor doplu elmas elektrot ve 50 mV/s tarama hızında elde edilen döngüsel voltammogramlar. İç kısımdaki şekil: sülfürün derişimine karşı pik akımının doğrusal değişim grafiği (Lawrence ve ark., 2001).....	22
Şekil 16. Sülfürün ferrosiyanürle elektrokatalitik yükseltgenmesine ilişkin mekanizma (Lawrence ve ark., 2001).....	23
Şekil 17. Redoks mediyatörle modifiye edilmiş elektrotlarda sülfürün yükseltgenme mekanizması.....	26
Şekil 18. a) DKFİ içeren selüloz asetat membranla modifiye GCE'nin döngüsel voltammogramı. 1 mM sülfürün b) modifiye elektrottaki c) yalın elektrottaki döngüsel voltammogramı. Tarama hızı: 30 mV/s, Destek elektrolit: 0,5 M KCl içeren ve olan 0,25 M fosfat tamponu (pH 7,25) (Florou ve ark., 2000).....	27
Şekil 19. Sülfürün modifiye DKFİ/GCE'deki elektrokatalitik yükseltgenme mekanizması (Florou ve ark., 2000).....	27
Şekil 20. a) (Sb <sup>V</sup> O(CHL) <sub>2</sub> )Hex ile modifiye grafit elektrodun pH 6,5 fosfat tampon çözeltisinde döngüsel voltammogramı b) Sb <sup>V</sup> O(CHL) <sub>2</sub> Hex ile modifiye grafit elektrodun pH 6,5 fosfat tampon çözeltisinde ve 3 mM Na <sub>2</sub> S ortamındaki döngüsel voltammogramı c) 3 mM Na <sub>2</sub> S'ün pH 6,5 fosfat tamponu ortamında yalın grafit elektrottaki döngüsel voltammogramı (Prodromidis ve ark., 2000).....	29
Şekil 21. (Sb <sup>V</sup> O(CHL) <sub>2</sub> )Hex'in redoks tepkimesi (Prodromidis ve ark., 2000).....	29
Şekil 22. Yalın GCE'nin A) sülfür yokluğunda B) 7,7x10 <sup>-4</sup> M sülfür varlığındaki; CoPCNF modifiye GCE'nin C) sülfür yokluğunda D) 7,7x10 <sup>-4</sup> M sülfür varlığındaki döngüsel voltammogramları (Paim ve Stradiotto, 2010).....	31
Şekil 23. FI amperometrik çalışmalarda kullanılan akış hücresinin şematik gösterimi (WE: Çalışma elektrodu; T: Teflon; P: Kolon) (Dilgin, 2004).....	35
Şekil 24. FIA düzeneğinin şematik gösterimi N <sub>2</sub> : Azot gazı; T: Taşıyıcı çözelti; P: Peristaltik pompa; E.V.: Enjeksiyon vanası; A: Atık; A.H.: Akış Hücresi; Ç.E.: Çalışma elektrodu; K.E.: Karşılaştırma elektrodu (Dilgin, 2004).....	39
Şekil 25. 0,1 M NaNO <sub>3</sub> içeren A) pH 2,0 C) pH 7,0 ve E) pH 10,0 olan BRT destek elektrolitlerinde 0,1 mM MM'nin, ardışık olarak alınan döngüsel voltammogramları (Tarama hızı: 100 mV/s; Döngü sayısı: 10 döngü). B, D ve F) Sırasıyla A, C ve E'den	

elde edilen poli-MM/GCE'nin (a) Sülfür yokluğunda ve (b) 1 mM sülfür varlığındaki, (c) yalın GCE'nin 1 mM sülfür varlığındaki döngüsel voltammogramları (Destek elektrolit: pH 9,0 0,1 M KCl içeren BRT; Tarama hızı: 50 mV/s).....	43
Şekil 26. Poli-MM/GCE'nin hazırlanması esnasındaki destek elektrolitin 1 mM sülfürün elektrokatalitik pik akımına etkisi.....	44
Şekil 27. 0,1 M NaNO <sub>3</sub> içeren pH 10,0 BRT destek elektrolitinde A) 0,01 mM MM ve C) 0,5 mM MM'nin (-0,7) – (+1,2) V potansiyel aralığında, 10 döngü sayısında ve 100 mV/s tarama hızında ardışık olarak alınan döngüsel voltammogramları. B) Sırasıyla A ve C'den elde edilen poli-MM/GCE'nin (a) Sülfür yokluğunda ve (b) 1 mM sülfür varlığındaki, (c) yalın GCE'nin 1 mM sülfür varlığındaki döngüsel voltammogramları (Destek elektrolit: 0,1 M KCl içeren pH 9,0 BRT; Tarama hızı: 50 mV/s).....	45
Şekil 28. Poli-MM/GCE'nin hazırlanması esnasındaki monomer derişiminin A) Elektrokatalitik pik akımına ve B) Potansiyele etkisi. ....	47
Şekil 29. Poli-MM/GCE'nin hazırlanması esnasındaki A) Döngü sayısının B) Anodik potansiyel sınırının, 1 mM Sülfürün elektrokatalitik pik akımına etkisi.....	48
Şekil 30. MM'nin elektropolimerizasyon mekanizması.....	49
Şekil 31. Poli-MM/GCE'nin 0,1 M KCl içeren pH 9,0 BRT'de ve farklı tarama hızlarında; A) a)10, b) 20, c) 40, d) 50, e) 80, f) 100 B) g) 160, h) 200, i) 320, j) 400, k) 640, l) 800 mV/s deki döngüsel voltammogramları.....	49
Şekil 32. Pik akımlarının, tarama hızının karekökü ile değişimi.....	50
Şekil 33. Poli-MM/GCE'nin 0,1 M KCl içeren farklı pH'larda (2,0 ile 10,0 arasında) BRT ortamındaki döngüsel voltammogramları.....	51
Şekil 34. Poli-MM/GCE'nin E <sup>0</sup> değerinin pH ile değişimi. ....	52
Şekil 35. Poli-MM/GCE'nin a) Sülfür yokluğunda ve b) 1mM sülfür varlığındaki, c) yalın GCE'nin 1mM sülfür varlığındaki döngüsel voltammogramları. (Destek elektrolit: 0,1 M KCl içeren pH 9,0 BRT, Tarama hızı: 50 mV/s).....	54
Şekil 36. Farklı uygulama potansiyellerinde a) Poli-MM/GCE ve b) Yalın GCE kullanılarak 0,05 mM sülfür için elde edilen fiagramlar (Taşıyıcı elektrolit: 0,1 M KCl içeren pH 9,0 BRT; Akış hızı: 1 ml/dk; Kolon uzunluğu: 10 cm).....	55
Şekil 37. A) Yalın GCE (1) ve poli-MM/GCE (2) kullanılarak elde edilen fiagramlardan, 0,05 mM sülfür için hesaplanan amperometrik pik akımlarının	

uygulama potansiyeli ile değişimi. <b>B)</b> Poli-MM/GCE kullanılarak 0,05 mM sülfür için elde edilen fiagramlardan hesaplanan amperometrik akımların akış hızıyla değişim grafiği.....	56
şekil 38. Poli-MM/GCE kullanılarak 0,05 mM sülfür için farklı akış hızlarında akım zaman fiagramları (Uygulama Potansiyeli: 150 mV; Taşıyıcı elektrolit: 0,1 M KCl içeren pH 9,0 BRT; Kolon uzunluğu: 10 cm).....	57
şekil 39. FIA sisteminde poli-MM/GCE kullanılarak 0,5, 1, 3, 5, 8, 10, 30, 50, 80, 100, 300, 500 $\mu$ M sülfür için elde edilen akım-zaman eğrileri (Taşıyıcı elektrolit: 0,1 M KCl içeren pH 9,0 BRT; Uygulama potansiyeli: +150 mV; akış hızı: 1,6 mL/dk, örnek yükleme hacmi: 100 $\mu$ L; Kolon uzunluğu: 10 cm).....	58
şekil 40. FIA sisteminde poli-MM/GCE kullanılarak optimum koşullarda amperometrik, yöntemle elde edilen pik akımlarının sülfür derişimine karşı değişimi.....	59
şekil 41. Örnekteki girişim etkilerinin giderilmesi için kullanılan düzenek.....	62

## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Seda CANARSLAN  
Doğum Yeri : Çanakkale  
Doğum Tarihi : 25.09.1985

### EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi : Uludağ Üniversitesi  
Fen – Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü  
2003-2007

Yüksek Lisans Öğrenimi : Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim  
Dalı 2009 - 2011

Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

### BİLİMSEL FAALİYETLERİ

#### İŞ DENEYİMİ

##### **-Çevresel Kimya A.Ş.- Analist 2008-2007**

İSO IEC 17025:2005 Laboratuvar Akreditasyon Standartına Göre, ISO 14214 ve 14213 Standartları Kapsamındaki Akaryakıt Ürünlerinin Analizlerinin Yapılması

##### **-Kepez Belediyesi Atık Su Arıtma Tesisi 2009-devam etmekte**

#### İLETİŞİM

E-posta Adresi: seda\_can85@hotmail.com