

**T.C.  
ERZİNCAN BİNALİ YILDIRIM ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**N-SETİLPİRİDİNYUM İLE BENTONİTİN MODİFİKASYONU VE  
ELEKTROANALİTİK UYGULAMALARI**

**Işıl ÇOLAK**

**Danışman: Doç. Dr. Osman ÇUBUK**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**ERZİNCAN**

**2018**

**Her Hakkı Saklıdır**

## Kabul ve Onay Sayfası

Doç. Dr. Osman ÇUBUK danışmanlığında, Işıl ÇOLAK tarafından hazırlanan bu çalışma 10.09.2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı Analitik Kimya Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak oybirliği ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Ömer İŞILDAK

İmza: 

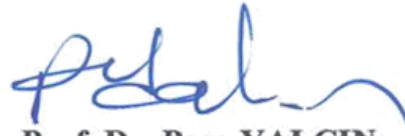
Üye : Doç. Dr. Osman ÇUBUK

İmza: 

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Kemal Volkan ÖZDOKUR

İmza: 

Yukarıdaki sonuç Enstitü Yönetim Kurulunun 12/10/2018 tarih ve 38/...5..... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

  
**Prof. Dr. Paşa YALÇIN**  
Enstitü Müdürü

**Not:** Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, şekil ve tabloların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

### Bilimsel Etięe Uygunluk Sayfası

**“N-Setilpiridinyum ile Bentonitin Modifikasyonu ve Elektroanalitik Uygulamaları”** isimli “Yüksek Lisans” tezim tarafımca intihal tespit programı ile incelenmiştir. Buna göre tezimde bilimsel etik ihlali ve intihal olarak nitelendirilebilecek herhangi bir durum olmadığını taahhüt ederim.

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir biçimde elde edildiğini; aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi beyan ederim. 13/07/2018



**İŞİL ÇOLAK**

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### **N-SETİLPİRİDİNYUM İLE BENTONİTİN MODİFİKASYONU VE ELEKTROANALİTİK UYGULAMALARI**

Işıl ÇOLAK

Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Osman ÇUBUK

Çalışmada, ilk olarak farklı miktarda (0,5-3,0) Katyon Değişim Kapasitesi (KDK) N-setilpiridinyum (NSP) katyonları ile modifiye edilmiş bir seri organo-bentonit numuneleri hazırlandı ve bu numuneler X-ışınları kırınımı (XRD), Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR), Taramalı elektron mikroskobu-enerji yayımlı X-ışınları (SEM-EDX) ve termik analiz Termogravimetri/Türevsel Termogravimetri ve Diferansiyel Termik Analiz (TG/DTG ve DTA) teknikleriyle karakterize edildi. İkinci aşamada elektroaktif malzeme olarak kullanılan organo-bentonit'lerden hazırlanan yeni karbon pasta elektrodu (KPE) ile su numunelerinde voltammetrik analizlerinde klorit iyonunun miktar tayini gerçekleştirildi. NSP katyonlarının bentonit tabakaları arasına girmesiyle kilin temel boşluğunun 14,06-20,98 Å aralığında değiştiği ve FT-IR, termal analiz ve SEM, EDX sonuçları da yüklenen NSP miktarına bağlı olarak araya giren surfaktant miktarının arttığını gösterdi. Daha sonra, organobentonit'lerle hazırlanan karbon pasta elektrotların döngüsel voltammetrik (DV) davranışları  $\text{ClO}_2^-$  iyonu çözeltisinde 0,0-1,0 V potansiyel aralığında 50 mV/s'lik bir tarama hızında incelendi. En iyi sonucu veren 3,0KDK.NSP-bentonitin % 2,50-12,50 miktarına sahip karbon pasta elektrotta 10,0 mM  $\text{ClO}_2^-$  iyonu üzerindeki davranışı ile elektroaktif malzemenin oranının etkisi araştırıldı. pH 2,0-12,0 aralığında 0,04 M Britton-Robinson tamponu kullanılarak ölçüm hücresinin pH değeri optimize edildi. Optimize koşulları altında, geliştirilen klorit iyon duyarlı voltammetrik NSP-bentonit karbon pasta elektrot  $2,0 \times 10^{-5}$ – $2,0 \times 10^{-4}$  M klorit iyon konsantrasyonları aralığında doğrusal bir davranış gösterdi. Elektrotun tekrarlanabilirliği ve tekrar üretilebilirliği sırasıyla % 5,0 ve % 6,8 (N= 5) olarak hesaplandı. Sonuçta, elektrot içme sularının analizinde başarıyla uygulandı ve ortalama geri kazanım %  $103 \pm 3$  olarak hesaplandı.

**2018, 51 sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** Bentonit, Elektrokimyasal sensör, Klorit tayini, N-setilpiridinyum

## ABSTRACT

Master Thesis

### MODIFICATION of BENTONITE WITH N-CETYLPYRIDINIUM and ITS ELECTROANALYTICAL APPLICATIONS

IŞIL ÇOLAK

Erzincan Binali Yildirim University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Osman ÇUBUK

In the study, a series of organo-bentonite samples modified with N-cetylpyridinium (NCP) cations in different amounts (0.5-3.0 cation exchange capacity (CEC)) were first prepared and these samples were analyzed by X-ray Diffraction Instrument (XRD), Fourier transform infrared (FT-IR), Scanning electron microscope-energy spread X-rays, (SEM-EDX) and thermal analysis (TG/DTA) techniques. In the second step, the amount of chlorite ion in the voltammetric analysis of water samples with new carbon paste electrodes (CPE) prepared from organobentonites used as electroactive material was determined. It has been shown that the incorporation of NCP cations into the bentonite strata increases the amount of surfactant intercalated depending on the amount of NCP loaded in the FT-IR, thermal analysis and SEM, EDX results, as the clay base void changes 14.06-20.98 Å. Subsequently, cyclic voltammetric (CV) behavior of carbon paste electrodes prepared with organobentonites was investigated at a scan rate of 50 mV/s in the  $\text{ClO}_2^-$  ion solution at a potential range of 0.0-1.0 V. The effect of the electroactive material on the 10.0 mM  $\text{ClO}_2^-$  ion in carbon paste electrode (CPE) with 3,0CEC.NCP-bentonite 2.50-12.50 %, which gives the best result, was investigated. Then, the voltammetric behavior of the  $\text{ClO}_2^-$  ion solution with cyclic voltammetry (CV) at a potential range of 0.0-1.0 V was studied at a scanning rate of 50 mV/s depending on the NCP-bentonites obtained as electroactive material. The pH value of the measuring cell was optimized using 0.04 M Britton-Robinson buffer at pH 2.0–12.0. Under optimized conditions, the electrode showed a linear behavior in the range of  $2.0 \times 10^{-5}$ – $2.0 \times 10^{-4}$  M chlorite ion concentrations. The reproducibility and reproducibility of the electrode were calculated to be 5.0 % and 6.8 % (N= 5), respectively. As a result, the electrode was successfully applied in the analysis of drinking water and the average recovery was calculated as  $103 \pm 3\%$ .

**2018, 51 pages**

**KeyWords:** Bentonite, Chlorite determination, Electrochemical sensor, N-cetylpyridinium.

## TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca bilgi, tecrübe, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyerek bilimsel çalışmalarımın gelişmesinde büyük katkısı olan saygı değer hocam Doç. Dr. Osman ÇUBUK'a sonsuz teşekkür ederim. Araştırma süresince yardımlarını esirgemeyen Sayın Dr. Öğr. Üyesi Kemal Volkan ÖZDOKUR'a, her konuda yardımlarını esirgemeyen Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nün saygı değer hocalarına ve arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın her anında maddi manevi desteklerini esirgemeyen canım aileme teşekkürlerimi sunarım.

**Işıl ÇOLAK, 2018**

# İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER .....	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	vi
TABLolar LİSTESİ.....	vii
SİMGELER ve KISALTMALAR .....	viii
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
<b>2. KAYNAK ÖZETLERİ .....</b>	<b>3</b>
2.1. Literatürde Klorit Tayin Yöntemleri .....	3
2.2. Klorit Tayininin Önemi .....	7
<b>3. KURAMSAL TEMELLER.....</b>	<b>9</b>
3.1. Elektrokimsyal Yöntemler .....	9
3.1.1. Voltammetrik Yöntemler .....	11
3.1.1.1. Döngüsel Voltammetri (DV) .....	18
3.2. Killer .....	24
3.2.1. Bentonit.....	26
<b>4. MATERYAL ve YÖNTEM.....</b>	<b>29</b>
4.1. Materyal .....	29
4.2. Yöntem.....	29
4.2.1. NSP-bentonit materyallerinin hazırlanması .....	29
4.2.2. Elektrokimyasal ölçümler .....	30
4.2.3. Elektrotların Üretimi .....	30
<b>5. ARAŞTIRMA BULGULARI.....</b>	<b>32</b>
5.1. Numunelerin XRD verileri.....	32
5.2. Numunelerin FT-IR verileri .....	33
5.3. Numunelerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi.....	35
5.4. Numunelerin Elementel Analiz verileri .....	37
5.5. Numunelerin termik analiz verileri .....	37
5.6. Voltammetrik Uygulamalar .....	40

5.6.1. NSP-bentonit karbon pasta elektrotun klorit iyonuna elektrokimyasal davranışı .....	40
5.6.2. Hazırlanan NSP-bentonit karbon pasta elektrot yüzeyinin SEM görüntüleri	41
5.6.3. Geliştirilen NSP-bentonit karbon pasta elektrotunun optimizasyonu .....	42
5.6.4. Geliştirilen NSP-bentonit karbon pasta elektrotunun analitik yöntem parametreleri.....	44
5.6.5. Geliştirilen NSP-bentonit karbon pasta elektrotunun analitik uygulaması ...	45
<b>6. SONUÇLAR .....</b>	<b>46</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>47</b>
<b>EKLER.....</b>	<b>51</b>
Ek-1. Tez Çalışması Süresince Yapılan Akademik Çalışmalar .....	51
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>52</b>



## ŞEKİLLER LİSTESİ

### Sayfa

- Şekil 3.1. Yaygın kullanılan elektroanalitik yöntemlerin sınıflandırılması. Ölçülen büyüklükler parantez içerisinde verilmiştir. (I= Akım, E= Potansiyel, R= Direnç, Q= Yük miktarı, t= zaman, Hacim= Standart çözelti hacmi, Ağırlık= Elektrokimyasal olarak biriktirilen türün ağırlığı, Skoog ve ark, 2007). ..... 10
- Şekil 3.2. Voltammetri’ de kullanılan potansiyel uyarma sinyalleri (Skoog ve ark, 2007) ..... 13
- Şekil 3.3. Voltammetride kullanılan çalışma elektrotların sınıflandırılması (Tural ve ark, 2003) ..... 15
- Şekil 3.4. Hava ile doldurulmuş 0,1 M KCl çözeltisindeki oksijenin indirgenme voltammogramı. .... 17
- Şekil 3.5. Uygulanan potansiyelin zamanla değişimi. .... 19
- Şekil 3.6. Tersinir bir elektrot reaksiyonunun dönüşümlü voltamogramı (Göver, 2011). 20
- Şekil 3.7. Tersinmez bir elektrot reaksiyonunda dönüşümlü voltametri tekniği ile farklı tarama hızlarında anodik ve katodik pik potansiyellerinin birbirinden uzaklaşması. v; a) 0,13 V/s, b)1,3 V/s, c) 4V/s, d) 13 V/s (Göver, 2011). .... 21
- Şekil 3.8. Kil mineralleri yapısı. T, tetrahedral tabaka; O, oktahedral tabaka; C, tabakalar arası katyonlar (+H<sub>2</sub>O). (a) 1:1 kil minerali (kaolin), (b) 2:1 kil minerali (simektit, vermikulit, mika) (Alemdar, 2001)..... 25
- Şekil 3.9. Silikatların sınıflandırılması (Bailey 1980, Rieder *vd.* 1998 ..... 26
- Şekil 5.1. Numunelerin XRD verileri ..... 32
- Şekil 5.2. SB ve organo-bentonit’lerin karşılaştırmalı FT-IR spektrumları..... 34
- Şekil 5.3. SB ve organo-bentonit’lerin SEM görüntüleri..... 36
- Şekil 5.4. SB ve organo-bentonit’lerin TG-DTA verileri ..... 39
- Şekil 5.5. (a) SB, (b) NSP ve (c) NSP-bentonit karbon pasta elektrotlarının döngüsel voltamogramları..... 40
- Şekil 5.6. (a) Saf grafit, (b) NSP-bentonit ile hazırlanan karbon pasta elektrot yüzeyinin SEM görüntüleri ..... 41
- Şekil 5.7. pH 2,0-12,0 aralığında 10,0 mM ClO<sub>2</sub><sup>-</sup> iyon çözeltisine karşı elde edilen döngüsel voltamogramlar ..... 42
- Şekil 5.8. NSP miktarının 10,0 mM ClO<sub>2</sub><sup>-</sup> iyonlarının oksidasyon pik akımına etkisi... 43
- Şekil 5.9. NSP-bentonite KPE için voltammogram ve kalibrasyon eğrisi..... 44
- Şekil 5.10. Şişe suyuna standard katma eğrisi ..... 45

## TABLULAR LİSTESİ

	<b>Sayfa</b>
Tablo 5.1. Hazırlanan numunelerin elementel analiz (EDX) verileri (% atomik kütle) .37	
Tablo 5.2. Elde edilen analitik parametreler .....44	
Tablo 5.3. Şişe suyu analizlerinde elde edilen geri kazanım değerleri .....45	



## SİMGELER ve KISALTMALAR

### Simgeler

%	Yüzde
Å	Ångström birimi
°C	Santigrat (Celcius) Derece
cm	Santimetre
E	Uygulanan Potansiyel, (V)
E <sub>p</sub>	Pik Potansiyeli, (V)
E <sub>1/2</sub>	Yarı Dalga Potansiyeli
kV	Kilovolt birimi
mA	miliAmper birimi
mM	milimolar birimi
mg	miligram birimi
mL	Mililitre birimi
i <sub>d</sub>	Difüzyon Akımı, (A)
rpm	Dakikada devir sayısı
R <sup>2</sup>	Regrasyon katsayısı
s	Saniye birimi
L	Litre birimi
M	Molarite birimi
N	Numunelerin analiz sayısı
T	Mutlak sıcaklık
V	Volt birimi

## Kısaltmalar

B	Bentonit
CPE	Carbon paste electrode
CV	Cyclic voltammetry
DV	Döngüsel voltammetri
DTA	Diferansiyel Termik Analiz
DTG	Türevsel Termogravimetri
DDTMA	Dodesiltrimetilamonyum
EDX	Enerji yayımlı X-ışınları
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
HDTMA	Hegzadesiltrimetilamonyum
IUPAC	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
IR	Infrared
İSE	İyon seçici elektrot
KDK	Kasyon değiştirme kapasitesi
KPE	Karbon pasta elektrot
LOQ	Limit of quantification
LOD	Limit of detection
Na-B	Sodyum- bentonit
NCP	N-cetylpyridinium
NSP	N- setilpiridinyum
NCP-B	N-cetylpyridinium-bentonite
NSP-B	N- setilpiridinyum- bentonit
R.S.D	Bağlı standart sapma

SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SB	Saf bentonit
THF	Tetrahidrofur
TG	Termogravimetri
TOT	Tetrahidral oktahidral
XRD	X-ışınları kırınımı
% T	Yüzde geçirgenlik



## 1. GİRİŞ

Çağımızda gün geçtikçe insan nüfusunun hızlı bir şekilde artması pek çok ihtiyacın artışı da beraberinde getirmektedir. Buna bağlı olarak, tüketimin artması birçok çevre kirliliğinin de temel sebebini teşkil etmektedir. Gözlenen bu nüfus artışının insan yaşamına zorlaştırıcı etkisine bağlı olarak bu zorluğu kolaylaştırmak adına birçok sektörde gelişmeler yaşanmaktadır. Bu gelişmeler ise insan sağlığı göz önünde bulundurularak gerçekleştirilmektedir. Ancak bu gelişmeler hem ham madde kaynaklarının tüketimine hem de büyük oranda çevre kirliliğine sebep olmaktadır.

Çevre, canlıların yaşamları boyunca ilişkilerini sürdürdükleri, onların gelişmelerini sağlayan ve karşılıklı olarak etkileşim içinde buldukları biyolojik, fiziksel, kimyasal, sosyal, ekonomik ve kültürel faktörlerin bütünüdür (Karakoyun, 2014). Çevre kirliliğini tanımlayacak olursak; tabiata zarar veren maddelerin hava, su ve toprağa karışmasıyla meydana gelen ekolojik bir zarardır. Çarpık kentleşme, şehir içi fabrikalar, taşıtlar ve taşıtlarda kullanılan petrol, kalitesiz kömür tüketimi, kentsel atıklar vb. gibi etmenler doğaya karışıp çevre kirliliğinin artmasına sebep olmaktadır. Ayrıca nüfus artışıyla beraber kırsal ve kentsel alanlardaki doğal kaynakların büyük kısmının da zarar görmesi ve artan nüfusla birlikte gelişen sanayi olgusu insan-doğa dengesinin bozulmasına ve çevre kirliliğinin hızla büyümesine sebep olan bir başka faktördür. Tüm bunlara bağlı olarak su, hava ve toprak kirliliği de kaçınılmaz bir sonuç olmaktadır.

Canlılar için önemli olan su çevre kirliliğinden fazlasıyla etkilenmektedir. Suya karışan kirletici maddeler insan ve ekosistemi olumsuz yönde etkilemektedir. Klorit ( $\text{ClO}_2^-$ )'nin çeşitli yollarla suya karışmasıyla çeşitli hastalıklara sebep olmaktadır. Klorit'e düşük seviyede maruz kalındığında hemolitik anemiye neden olabilirken, daha yüksek seviyelerde maruz kalırsa methemoglobin artışına neden olabilmektedir. Dünya sağlık örgütü içme sularındaki klorit miktarının  $0,02 \text{ mgL}^{-1}$  değerinde olması gerektiğini kılavuzda yayımlamıştır. Bu nedenle içme sularındaki kloritin düzenli olarak izlenilmesi gerektiğini belirtmiştir (Prau 2004). Yaşanan bu çevre kirliliği pek çok bilim dalını bu konuda kaynak ve zaman ayırarak, çevre kirliliğinin olumsuz sonuçlarını azaltıcı çalışmalar yapılmasını sağlamıştır. Bu çalışmalara katkı sağlayan analitik kimyanın bir alt

dalı olan elektrokimya rol oynamaktadır. Modifiye elektrot çalışılan bu tezde referans alınan yöntem bir elektrokimya yöntemi olan *voltammetri*'dir. Voltammetrik yöntemler son yıllarda analiz yöntemlerinde kullanılan tasarlanmış yeni model modifiye elektrotlarla kullanılarak birçok maddenin analizine imkân sağlamaktadır. Geliştirilen modifiye elektrotlar sayesinde safsızlıklar, ara ürünler ve vücut sıvılarındaki aktif bileşenlerin analizi kolaylıkla yapılmaktadır. Ayrıca voltammetrik yöntemler çeşitli analitik yöntemlerle birleştirilerek örneğin, yüksek performanslı sıvı kromatografisiyle birleştirilerek kompleks yapıların analizlerinde kullanılmaktadır (Doğan Topal, 2011).

Bu çalışmada, klorit iyonunun voltammetrik tayini için bentonit temelli klorit duyarlı elektrot geliştirilmesi amaçlandı. Voltammetrik sensör olarak kullanılan bu elektrodun uygun membran bileşimi sentezlenerek belirlendi. Voltammetrik performans özellikleri test edildi ve geliştirilen bu elektrodun çeşme suyu numunesindeki klorit iyonunun tayininde kullanılabilirliği araştırıldı.

## 2. KAYNAK ÖZETLERİ

### 2.1. Literatürde Klorit Tayin Yöntemleri

Wallenborg tarafından 1999 yılında yapılan bir çalışmada, içme suyundaki klorit'in ( $\text{ClO}_2^-$ ) belirlenmesi için uç kolon elektrokimyasal tespiti (CEEC) ile kapiller elektroforez kullanılmıştır. İki adet CE metodu geliştirilmiştir. Birinci yöntem, 25 mM Borat tamponu, pH 8,9 ile pozitif bir CE polaritesi kullanmıştır. İkinci yöntem, negatif bir CE polaritesi ve EOF'yi tersine çevirmek için 1 mM dodesiltrimetil amonyum bromür (DTAB) içeren bir pH değeri 7,5 olan 25 mM fosfat tamponu kullanmıştır. Gerekli saptama potansiyeli pozitif polarite modunda +1,0 V (Ag/AgCl) ve negatif polarite modunda + 0,90 V (Ag/AgCl) idi. Her iki polarite modunda, klorit için analiz süresi 6 dakikadan azdır. Kalibrasyon parselleri  $\text{ClO}_2^-$  musluk suyunda ve deiyonize suda her iki modda da  $5 \mu\text{gL}^{-1}$  (S/N= 3) tespit limitleri ile 0,1 ve  $10 \text{ mgL}^{-1}$  ( $r \geq 0,994$ ) arasında lineer olarak bulunmuştur. Su arıtma tesisinden alınan numunelerde bulunan klorit konsantrasyonu 0,5 ile  $1,7 \text{ mgL}^{-1}$  olarak tespit edilmiştir.  $1,0 \text{ mgL}^{-1}$  klorit standart enjeksiyonları için pik yükseklikteki nispi standart sapma (RSD) Pozitif polarite modu kullanılarak % 5,4 ve negatif polarite modunu kullanarak % 2,7 dir. Su arıtma tesisinden alınan örneklerin enjeksiyonları için pik yükseklikteki RSD, sırasıyla pozitif ve negatif polarite için % 5,2 ve % 6,6 dır (N= 5) (Wallenborg vd. 1999).

Praus tarafından 2004 yılında yapılan bir çalışmada, içme sularında klorit tayini için bir izotakorforis (ITP)-kapiller bölge elektroforezi (CZE) kombinasyonu kullanılmıştır. Numune hazırlama gerekli değildir ve musluk suyundaki diğer iyonların girişimi söz konusu olmadığından numune ön hazırlık gerektirmeden direk kullanılmıştır. İletkenlik detektörü ile ulaşılan tespit limitleri 0,012-0,017  $\text{mgL}^{-1}$ dir. 30  $\mu\text{L}$ 'lik bir valf ile dört kat numune yüklemesiyle 0,005  $\text{mgL}^{-1}$  klorit, R.S.D= % 3,3 olarak belirlenmiştir. 0,05 ve 0,20  $\text{mgL}^{-1}$  konsantrasyonları R.S.D ile ölçülmüştür. Sırasıyla % 2,2 ve % 2,7'dir. Kloritin içme suyundan geri kazanım % 0,02-0,20 arasında değişmiştir. R.S.D. Göç zamanlarının değerleri (günler arası) % 1,3'e kadar çıktığı gözlemlenmiştir. Analiz süresi yaklaşık 15 dakika olarak tespit edilmiştir (Praus 2004).

Darder vd.'leri tarafından 2005'de yapılmış olan bir çalışmada, kitosanın interkalasyonuna dayanan nanokompozitle, bir katyonik doğal polimer olan,  $\text{Na}^+$ -



montmorillonite'de anyonik değişim bölgelerinden sağlanan iki boyutlu nano yapılı malzemelerdir ( $-NH_3^+X^-$ ). Burada, biyopolimerin iki katmanlı olarak aralanmış kitosanın miktarı, kilin katyonik değişim kapasitesinden (KDK) daha yüksek olduğu özel düzenlenmesinden kaynaklanmaktadır. Bu nedenle de anyonik türlerin potansiyometrik tayini için elektrokimyasal sensörlerin geliştirilmesinde bu tür biyopolimer-kil nano kompozitlerin uygulanması amaçlanmıştır. Kitosan ve montmorillonit kil substratı arasındaki yüksek afinite, aralanmış biyopolimerin desorpsiyona veya bozulmaya karşı yüksek stabilitesinin temeli ve sonuç olarak, geliştirilen sensörlerin uzun vadeli kararlılığıdır. Kitosanın film oluşturma eğilimi, hem yapısal hem de fonksiyonel özellikler sergileyen sağlam üç boyutlu nano kompozitlere yol açan montmorillonit ile etkileşimi nedeniyle azalır. Bu tür malzemeler, grafit ile birleştirilerek gelişmiş elektrokimyasal sensörlerde aktif bileşen olarak kullanılmaktadır. Bileşenlerinin doğası gereği, bu tür cihazlar düşük çevresel etkiye sahiptir. Bu toplu modifiye elektrotlar, kolay yüzey yenileme, sağlamlık ve dayanıklılık gibi birçok avantaj sunar. Aynı zamanda, biyopolimer-kil nanokompozitler aktif fazın bir rezervuarıdır. Elde edilen sensörler, çeşitli anyonların belirlenmesinde uygulanır. Burada, iki veya üç değerlikli anyonlar yerine monovalent'e karşı daha yüksek seçicilik ve nitrat iyonlarına karşı en iyi potansiyometrik tepkiyi gösterir. Bu göze çarpan seçicilik, kil ara tabakası alanındaki biyopolimerin özel konformasyonuna bağlanabilir (Darder, Colilla, ve Ruiz-Hitzky 2005).

Philippi vd'leri tarafından 2007 yılında yapmış oldukları çalışmada, klorit iyonu, içme suyunun klordioksit ile arıtılmasının yan ürünüdür. Klorit tuzunun instabilitesinin işlevinde bu iyonun standart solüsyonları iyometrik titrasyon ile standardizasyona ihtiyaç duyarken buda yoğun emek ve zaman alıcı olmasına rağmen en güvenilir methoddur. Doğrudan UV emilim ölçümüne dayanan sulu klorit çözeltilerinin standardizasyonuna yönelik alternatif bir yöntem olarak sunulmuştur. Genellikle diğer çalışmalarda kullanılan maksimum absorpsiyon (260 nm), minimum (239 nm) ve izosbestik (248 nm) dalga boyları önerilmiştir. Klorit kantifikasyonunun tamamlayıcı noktaları ve molar absorptivite katsayıları sırasıyla ( $155,2 \pm 0,6$ ;  $104,5 \pm 1,0$  ve  $69,0 \pm 1,2$  L cm<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>) olarak hesaplanmıştır. Kloritin doğrudan spektrofometrik tayin, büyük kirletici maddelerin konsantrasyonu varlığında bile, basit ve hızlı bir yöntem olmakla birlikte, çok

düşük hacimde numune tüketir ve düşük miktarda laboratuvar atığı üreterek seçici bir şekilde yapılabilir (Philippi vd. 2007).

Myers vd'leri 2012 yılında yapmış oldukları bir çalışmada, otomatik klorit iyonu tayini için bir sensör sistemi geliştirmişlerdir. Elektroanalitik ölçümler, dezenfekte su gibi yüksek dirençli ortamlarda sınırdan tespit sağlayan bir elektrokimyasal prob (EC) kullanılarak elektrolitsiz sıvılar içinde gerçekleştirilmiştir. Döngüsel voltametri tarama hızı çalışmaları, bir EC probunda klorit iyonunun oksidasyonundan kaynaklanan akımın kütle transferinin sınırlı olduğunu göstermektedir. FIA'nın bir EC problu amperometrik hücre birleştirilmesiyle, otomatik analiz sağlanmıştır. Bu sensör, klorit iyonu için EPA DBP düzenlemelerinin günlük izleme gereksinimlerini karşılamayı amaçlamaktadır. MRDL'nin altında yaklaşık bir mertebede olan 0,02-013 mg/L'lik tespit limitleri elde edilmiştir. Sensör, perklorat, klorat veya nitrat için faradaik sinyal göstermemiştir. Sabit akış koşullarında zaman içinde kalibrasyon eğrilerinin ölçülmesiyle sensörün ömrü ve kararlılığı araştırılmıştır. <0,1 mg/L'lik tespit limitleri üç hafta boyunca tekrar tekrar elde edilmiştir (Myers vd. 2012).

Blute vd.'leri 2013 yılında yapmış oldukları çalışmada, Irvine'deki Irvine Ranch su bölgesinde Corif 181 metre karelik kloraminli dağıtım sisteminde önemli ve sık sık yaşanan nitrifikasyon (azotlanmanın) önlenmesi için klorit iyonu etkinliği incelemişlerdir. Benzer özelliklere sahip iki hücreden oluşan su deposunda bu incelemeler yapılmıştır. Kloritli hücre ile (test hücresi 0,3 ve 0,6 mg/L) kloritsiz hücrenin karşılaştırılmasını sağlayan 6 aylık çalışma boyunca kontrol hücresinde ciddi bir nitrifikasyon (N'de 0,150 mg/L) meydana geldiğini gözlemlemişlerdir. Test hücresi nitrit konsantrasyonunun yarısından daha azına sahip olduğu belirlenmiştir. Nitrit suları, rezervuar iletim boru hattındaki nitritiye edilmiş sudan taşınan suya atfedilmiş görünür veya daha sonra nitrifikasyonun başlangıcına zamanlama ve büyüklüğe dayalı olarak atfedilir. Tarihi ve önceki çalışma sonuçları ile birleştirildiğinde bu çalışma, klorit'in nitrifikasyonunu azaltmada etkili olduğuna dair bir kanıt sağlamaktadır (Blute vd. 2013).

Al-Zahrani vd'lerinin 2016 yılında yapmış oldukları bir çalışmada, yüzey aktif madde ile sentezlenen manyetit nano partiküller ( $Fe_3O_4$ ), stokiometrik miktarlarda demir ( $Fe^{2+}$ ) ve

demir ( $\text{Fe}^{3+}$ ) iyonlarının hidrolizini destekler, manyetit modifiye karbon pasta elektrodu ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KPE}$ ) imal etmek için karbon pasta (KP) içinde dağıtılmıştır. Alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FESEM), saf fazda sentezlenen tozun morfolojisini ve ortalama 10 nm'lik bir büyüklüğe sahip olan grafit tabakasındaki iyi dağılmış  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanopartiküllerini ortaya çıkaran KP içindeki dağılımını değerlendirmek için kullanılmıştır. Sentezlenen manyetit mikroyapı analizi yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskobu (HRTEM) ile yapılmıştır. Sentezlenen manyetit faz saflığı, x-ışını kırınımı (XRD) analizi ile değerlendirilmiştir. Yük transfer direncinde % 87'lik önemli bir azalma sergileyen elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ile imal edilmiştir. Elektrotta yük taşınmasının ilk değerlendirmesinden sonra,  $\text{Fe}_3\text{O}_4 / \text{KPE}$ 'nin uygunluğu, sulu ortamda klorit iyonunun ( $\text{ClO}_2^-$ ) saptanması ve belirlenmesi için değerlendirilmiştir. Optimize edilmiş miktarda  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  yüklü modifiye CPE,  $\text{ClO}_2^-$ 'nin oksidasyonu için saf CPE'ye kıyasla önemli ölçüde artmış oksidasyon akımı göstermiş ve 50 mV / s'lik bir tarama hızında 0,1 M pH 7 fosfat tamponlarında  $\sim + 0,73$  V'de tersine çevrilebilir bir pik sergilemiştir. Kare dalga voltametri (SWV) ile  $\text{ClO}_2^-$ 'nin nanomolar tespiti için optimum analitik koşullar oluşturulmuştur. Ayrıca,  $\text{ClO}_2^-$ 'nin tespit edilmesini etkileyen olası müdahaleler de araştırılmıştır. Gerçek musluk ve şişelenmiş su örnekleri için fabrikasyon elektrodun mükemmel performansı da belirlenmiştir (Al-Zahrani vd. 2016).

Topcu tarafından 2016 yılında yapılan çalışmada, değiştirilmiş smektit bazlı yeni bir polivinil klorür membran klorat ( $\text{ClO}_3^-$ ) seçici elektrodu, klorat iyonlarının doğrudan belirlenmesi için geliştirilmiş ve onun potansiyometrik performans özellikleri incelenmiştir. Klorat iyonları için en iyi seçicilik ve duyarlılık, 12/28/60 (a/a %) bileşiminde ionofor / polivinilklorid / o-nitrofeniloktiletler içeren elektrot membranı için elde edilmiştir. Önerilen elektrot,  $1 \times 10^{-7}$ – $1 \times 10^{-1}$  M konsantrasyon aralığında pH 7'de klorat iyonlarına karşı bir Nernstian cevabı göstermiştir ve tespit limiti, yapılandırılmış cevap alanından  $9 \times 10^{-8}$  M olarak hesaplanmıştır. Elektrotun doğrusal eğimi, bahsedilen doğrusal çalışma aralığında klorat aktivitesi için  $- 61 \pm 1$  mV her onkat idi. Seçicilik katsayıları, hem eşleşen potansiyel yönteme hem de ayrı çözüm yöntemine göre hesaplanmıştır. Hesaplanan seçicilik katsayıları, elektrotun klorat iyonları için mükemmel seçicilik performansını göstermiştir. Elektrotun klorat iyonlarına karşı potansiyometrik cevabı yüksek oranda tekrarlanabilir bulunmuştur. Elektrot potansiyeli

pH = 4–10 arasında stabildi ve <5 s'lik dinamik yanıt süresine sahipti. Elektrotun kısmi sulu olmayan ortamdaki potansiyometrik davranışları da araştırılmış ve elde edilen sonuçlar (% 5'e kadar (h/h) alkol) tatmin edicidir. Önerilen elektrot, 15 hafta boyunca potansiyel yanıtında önemli bir değişiklik olmaksızın kullanılmıştı. Ek olarak, elektrot, klorat iyonlarının doğrudan belirlenmesini gerektiren baraj suyu, nehir suyu, musluk suyu ve yüzme havuzu suyu gibi su analiz çalışmalarında çok kullanışlıdır (Topcu 2016).

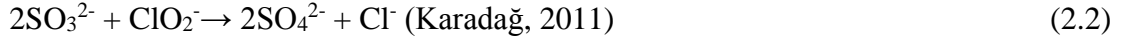
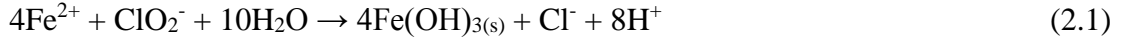
Aieta vd.'leritarafından 2018 yılında yapılan çalışmada, iyodürün klor dioksit, klor, klorit ve klorat ile oksidasyonu sonucu oluşan iyotun amperometrik ve potansiyometrik tayini için bir prosedür geliştirilmiştir. Titrasyon olarak ya fenilamin oksit ya da sodyum tiyosülfat kullanılabilir. Numune ön işlem ve pH ayarlaması, çeşitli klor türleri arasında ayırım yapmak için kullanılmıştır (Aieta, Roberts, ve Hernandez 2018).

## **2.2. Klorit Tayininin Önemi**

İçme suyu arıtımında dezenfektan olarak klordioksit'in kullanılması ile klordioksit dozunun % 50-70'i civarında klorit iyonu oluşturabilmektedir. İhtiyaca bağlı olarak kullanılan oksitleyici, sıcaklık, diğer kimyasallarla meydana gelebilecek yan reaksiyonlar ve prosesler ve jeneratör verimliliği de bu klorit iyonunun oluşumunu etkileyen parametreler arasındadır (Hoehn 1993; Lafrance vd. 1993; Werdehoff ve Singer 1987). Klor dioksit için uygulanan dozaj, klorit düzeyini etkileyebilmektedir. Parlak güneş ışığı da klor dioksiti yok ederek oluşacak klorit iyonunun seviyesini azaltabilmektedir. Genellikle, klorit seviyesi arıtma tesisi ayrılıp dağıtım sistemine girdikten sonra suda azalma eğiliminde olmaktadır (Gates D. 1998).

Klordioksit kullanımının eski zamanlara nazaran daha yaygın hale gelmesi gerçeğine rağmen klorit iyonların potansiyel sağlık etkileri ile ilgili hiçbir resmi fikir birliği yoktur. Diğer yandan klorit iyonu düşük oksidasyon potansiyeli ve düşük dezenfeksiyon kapasitesi sağlamasına rağmen dağıtım sistemlerindeki mikro organizmaların kontrolü açısından faydalı olduğu göz ardı edilmektedir. Klorit iyonunun giderilmesi içme suyunda biyolojik dengenin sağlanmasında da rol oynamaktadır (Masschelein ve Varas 1993; Gates D., 1998). Serbest klor ile klorit reaksiyona girerek klorat oluşturmaktadır. Bu sebeple dezenfeksiyon öncesi kloritin giderilmesi gerekmektedir. Aktif karbon ve

membran filtrasyonu gibi fiziksel yöntemler ve demir ile sülfid iyonları ile indirgenme gibi kimyasal yöntemlerle klorit giderilmesi mümkündür (İSKİ, 2010).



Klorit'e düşük seviyede maruz kalındığında hemolitik anemiye neden olabilirken, daha yüksek seviyelerde maruz kalınırsa methemoglobin artışına neden olabilmektedir. Dünya sağlık örgütü içme sularındaki klorit miktarının  $0,02 \text{ mgL}^{-1}$  değerinde olması gerektiğini kılavuzda yayımlamıştır. Bu nedenle içme sularındaki kloritin düzenli olarak izlenilmesi gerektiğini belirtmiştir (Praus 2004).

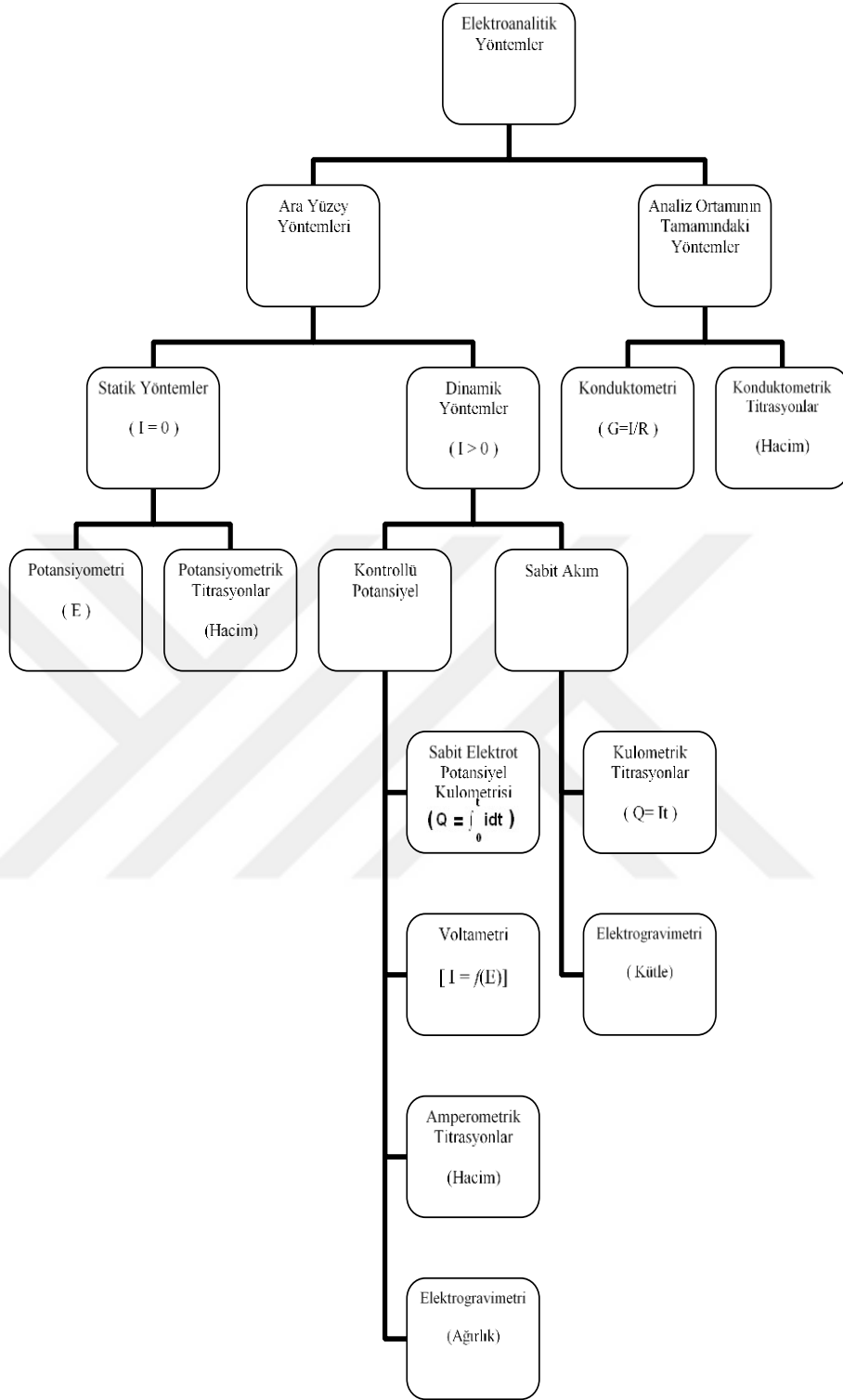
### 3. KURAMSAL TEMELLER

#### 3.1. Elektrokimsayal Yöntemler

Elektroanalitik Kimya genel olarak kimyasal tepkimelerin gerçekleşmesinde etkin rol oynayan elektronların (yükseltgenme-indirgenme) reaksiyonları ile elektrik enerjisinin kimyasal tepkime enerjisine, kimyasal tepkime enerjisinin elektrik enerjisine dönüşümünü inceleyen bilim dalıdır. Elektron alışverişine dayalı tepkimelere ise indirgenme-yükseltgenme veya redoks tepkimeleri denilmektedir. İndirgenme-yükseltgenme tepkimeleri aynı anda gerçekleşen olaylardır. Ayrıca yükseltgenme-indirgenme tepkimelerinde; yükseltgenen tanecikler indirgen, indirgenen tanecikler ise yükseltgen olarak adlandırılır. Elektrokimya yükseltgenme-indirgenme esasına dayanmaktadır.

Elektrokimya pratik anlamda büyük öneme sahiptir. Piller, akümülatörler, bazı metallerin saf eldesi ve yüzeylerin başka bir metalle kaplanması elektrokimyasal yöntemler kullanılarak gerçekleştirilir.

Maddelerin elektrokimyasal özelliklerini analiz amacıyla kullanan yöntemlere de Elektroanalitik Yöntemler denilmektedir (Tural vd. 2003). Elektrokimyasal yöntemlerde elektrot-çözelti sistemine dışarıdan bir etki uygulanarak ve sistemin verdiği cevap ölçülerek analiz işlemleri yapılmaktadır. Genellikle bütün elektrokimyasal yöntemlerde potansiyel, akım, zaman parametreleri kullanılmaktadır. Elektroanalitik Yöntemlerin çeşitli sınıflandırılmaları vardır. En yaygın olarak kabul görülen sınıflandırma şekil 3.1 de şematik olarak verilmiştir.



**Şekil 3.1.** Yaygın kullanılan elektroanalitik yöntemlerin sınıflandırılması. Ölçülen büyüklükler parantez içerisinde verilmiştir. (I= Akım, E= Potansiyel, R= Direnç, Q= Yük miktarı, t= zaman, Hacim= Standart çözelti hacmi, Ağırlık= Elektrokimyasal olarak biriktirilen türün ağırlığı, Skoog ve ark, 2007).

Elektroanalitik yöntemler diğer analitik yöntemlerle kıyaslandığında, bazı üstünlüklerinden dolayı son yıllarda daha sık kullanılmaktadır. Bu üstünlükler; az miktarda numune ile çalışılabilir olması, istenilen yükseltgenme basamağının tayin edilebilir olması, elektrokimya alanında kullanılan cihazların daha ekonomik olması, yüksek doğruluk, hızlılık, duyarlılık, seçiciliğe sahip olması, numune hazırlama işleminin kolay olması, alt tayin sınırı (LOD) ve kantitatif tayin sınırı (LOQ) daha düşük olması olarak sıranmaktadır (Duran, 2009).

Analizi yapılacak maddelerin doğru bir şekilde gerçekleştirilmesinde kullanılacak elektroanalitik yöntem tekniğinin belirlenmesi oldukça önem arz etmektedir. Uygun elektroanalitik tekniğin belirlenmesi de analiz özelliği belirlenirken numunenin türü, istenilen doğruluğun belirlenmesi, numunenin miktarı, alınan numunede analizi etkileyecek başka maddeler var mıdır, analiz sayısı, analiz derişimi hangi aralıkta gerçekleştirilmektedir gibi hususlara dikkat edilmelidir. Ayrıca kesinlik, sapma, duyarlılık, belirleme sınırı ve tayin alt sınırı, çalışılan konsantrasyon aralığı, seçicilik gibi nicel özelliklerin belirlenmesi de seçilecek elektroanalitik yöntemin belirlenmesinde önemli bir yere sahiptir. Bu özelliklerin yanı sıra kullanıcının uzmanlığı, ekonomiklik, kolaylık, kullanılacak cihazın bulunabilirliği ve fiyatı, cihazın teknik ve servis özelliklerinin bilinmesi de elektroanalitik tekniğin belirlenmesinde önem taşımaktadır. Bütün bu özelliklerin yanı sıra elektroanalitik teknikler yapılırken genellikle analizler sulu çözeltilerde gerçekleştirildiği için çözelti kimyasının temel unsurlarını iyi kavramalıdır. Ve diğer tekniklerle karşılaştırabilmek için analizi yapılacak maddelerin iyonik hallerinin çözelti içerisindeki davranışlarını iyi kavramak gerekmektedir (Yılmaz, 2016).

### **3.1.1. Voltammetrik Yöntemler**

Voltammetri'nin tarihsel olarak gelişimi incelendiğinde ilk olarak 1920'lerin başlarında Çekoslovak kimyacı Jaroslav Heyrovsky tarafından elektroanalitik kimyanın önemli bir dalı olan polarografi tekniği esas alınarak geliştirilmiştir. Polarografi tekniğinde diğer voltammetrik tekniklerden farklı olarak çalışma elektrodu olarak damlayan civa elektrodu ile analizler gerçekleştirilmektedir. Voltammetri kelimesi Volt-am (pero)- metri kelimesinden türetilmiştir. Voltammetri tanım olarak ise "yükseltgenebilen ve/veya



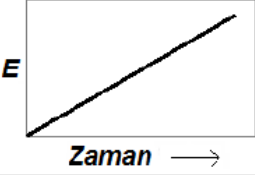
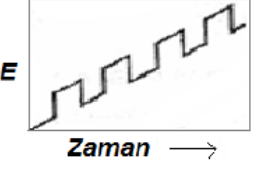
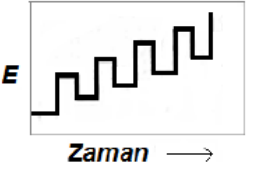
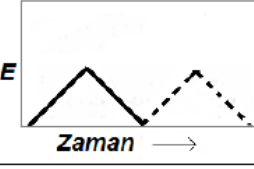
indirgenebilen elektroaktif (elektrot tepkimesine giren) inorganik veya organik maddelerin çeşitli ortamlardaki çözeltilerinden uygun deney şartlarında elde edilen akım şiddeti-potansiyel eğrilerinin (voltamogramlarının) özelliklerini inceleyen ve değerlendiren analiz tekniğidir.” (Yılmaz, 2016).

Voltammetri genel olarak bir indikatör veya çalışma elektrodunun polarize olduğu şartlarda uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak akımın ölçülmesinden yararlanılarak analit hakkında bilgi edinen bir çok elektroanalitik tekniği kapsar. Voltammetri (özellikle klasik polarografi) metodu 1950 yılından önce çözeltideki inorganik iyonların analizlerinde kullanılmaktadır. 1960 yıllarının ortalarında ise voltammetrik tayin metodunun duyarlılığı ve seçiciliği geliştirilerek tıp, eczacılık, biyokimya, çevre çalışmalarında büyük bir uygulama alanı sağlanmaktadır. Voltammetrik yöntemlerin özellikle inorganik kimyacı, fizikokimyacı ve biyokimyacılar tarafından kullanılmasının temel nedeni; numunelerin kısa sürede hazırlanabilmesi, analiz süresinin kısa olması, düşük derişimdeki farmasötik analizlere imkan sağlayabilmesidir.

Voltammetrik analiz yönteminin başka bir avantajı ise, ekonomik olması ve ilaç analizlerinde çok az numuneye ihtiyaç duyulmasıdır. Ayrıca voltammetrik tekniği yüksek performanslı sıvı kromatografisi ile birleştirilerek karışımların analizleri için çok önemli teknik haline gelmektedir. Voltammetrik tekniğinde elektrokimyasal bir hücreye uygulanan potansiyel nedeniyle hücreden akım geçmektedir. Ortaya çıkan bu akım ile akıma karşı potansiyel eğrisi çizilmektedir. Bu eğrilere voltammetrik yöntemlerde voltamogram denilmektedir. Elektrokimyasal hücrede ortaya çıkan potansiyelle ise uyarıcı sinyal denilmektedir. Meydana gelen bu sinyalin zamana karşı değişmesi ise sinyalin dalga şeklini vermektedir.

Voltammetrik yöntemlerde elektrokimyasal bir hücreye değişiklik meydana getirebilecek potansiyel uyarma sinyali uygulanırsa bu uyarma sinyali karakteristik bir akım cevabı oluşturmaktadır. Voltammetrik yöntemlerde çok sık kullanılan dört çeşit uyarma sinyali mevcuttur. Bunlar Şekil 3.2’de verilmiştir. Klasik voltammetri uyarma potansiyeli, hücreye uygulanan doğru akım potansiyelinin zamanın bir fonksiyonu olarak doğrusal biçimde arttığı Şekil 3.2 (a)’da gösterilen doğrusal bir taramadır ve hücrede meydana gelen akım zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedilmektedir. Şekil 3.2 (b ve c)’de puls tipi iki uyarma sinyali gösterilmektedir. Akımlar pulsların ömrü süresince

ölçülmektedir. Son olarak Şekil 3.2 (d)'de üçgen şeklindeki dalga iki değer arasında devretmektedir. İlk olarak maksimuma doğru doğrusal olarak artmaktadır daha sonra ise aynı eğimle orijinal değerine doğru azalmaktadır. Gerçekleşen bu işlem akımın zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedilmektedir ve çok kez tekrarlanmaktadır. Bir tam devir 100 veya daha fazla saniye sürebilmektedir veya 1 saniyeden daha az sürede tamamlanmaktadır (Skoog ve ark, 2007).

İsim	Dalga Şekli	Voltametrinin Tipi
(a) Doğrusal taramalı		Polarografi Hidrokinamik voltametri
(b) Diferansiyel puls		Diferansiyel puls polarografisi
(c) Kare dalga		Kare dalga voltametrisi
(d) Üçgen		Dönüşümlü voltametri

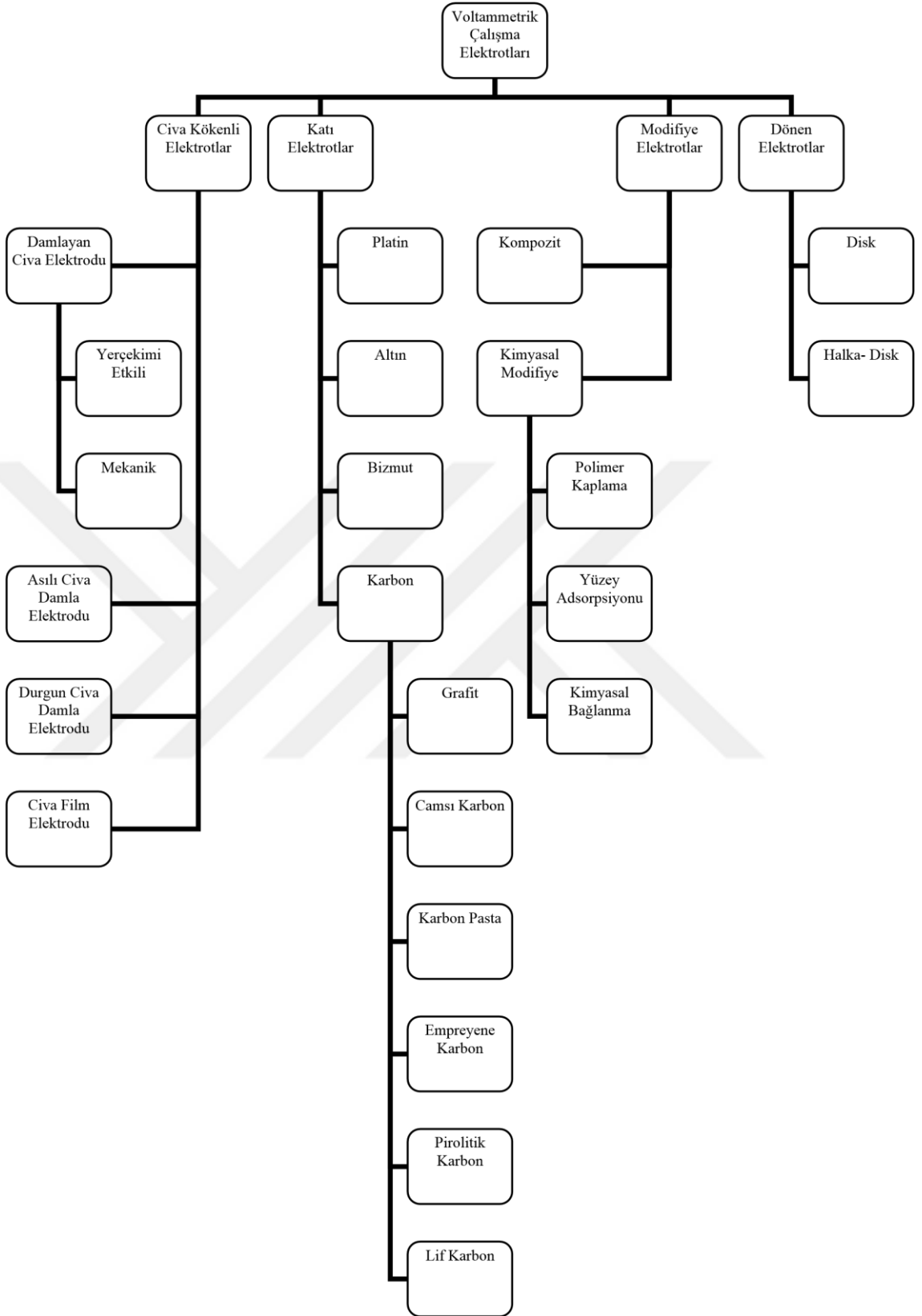
**Şekil 3.2.** Voltammetri’ de kullanılan potansiyel uyarma sinyalleri (Skoog ve ark, 2007)

Voltammetrik hücre bileşenlerinden voltammetrik kaplar cam, kuartz veya teflon gibi maddelerden seçilmektedir. Bu maddelerden seçilmesinin temel sebebi; kirlenme ve adsorpsiyon olaylarının en aza indirgenmesidir.

Voltammetrik tekniklerde kullanılan destek elektrotlar ise voltammetrik hücre içerisinde yer alan çözeltilerde analizi yapılmak istenen maddeden farklı olarak başka maddeler de bulunmaktadır. Bu maddelere destek maddesi ya da destek elektroliti denilmektedir. Bu madde deney şartları altında elektrolizlenemeyen maddedir. Destek elektrolitin konsantrasyonunun, analizi yapılmak istenen maddenin konsantrasyonundan en az 100 kat

fazla olması gerekmektedir. Destek elektrot analit çözeltilisine ilave edilen bir tuzdur. Yaygın olarak kullanılan destek elektrotlar alkali metal tuzlarıdır. Diğer bir hücre bileşeni olan çalışma (indikatör) elektrodu ise polarlanmanın olabilmesi için küçük bir yüzey alanına sahip olmalıdır. Şekil 3.3’de yaygın olarak kullanılan çalışma elektrotlarının sınıflandırılması gösterilmiştir.



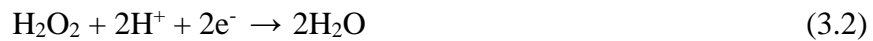


**Şekil 3.3.** Voltammetride kullanılan çalışma elektrotların sınıflandırılması (Tural ve ark, 2003)

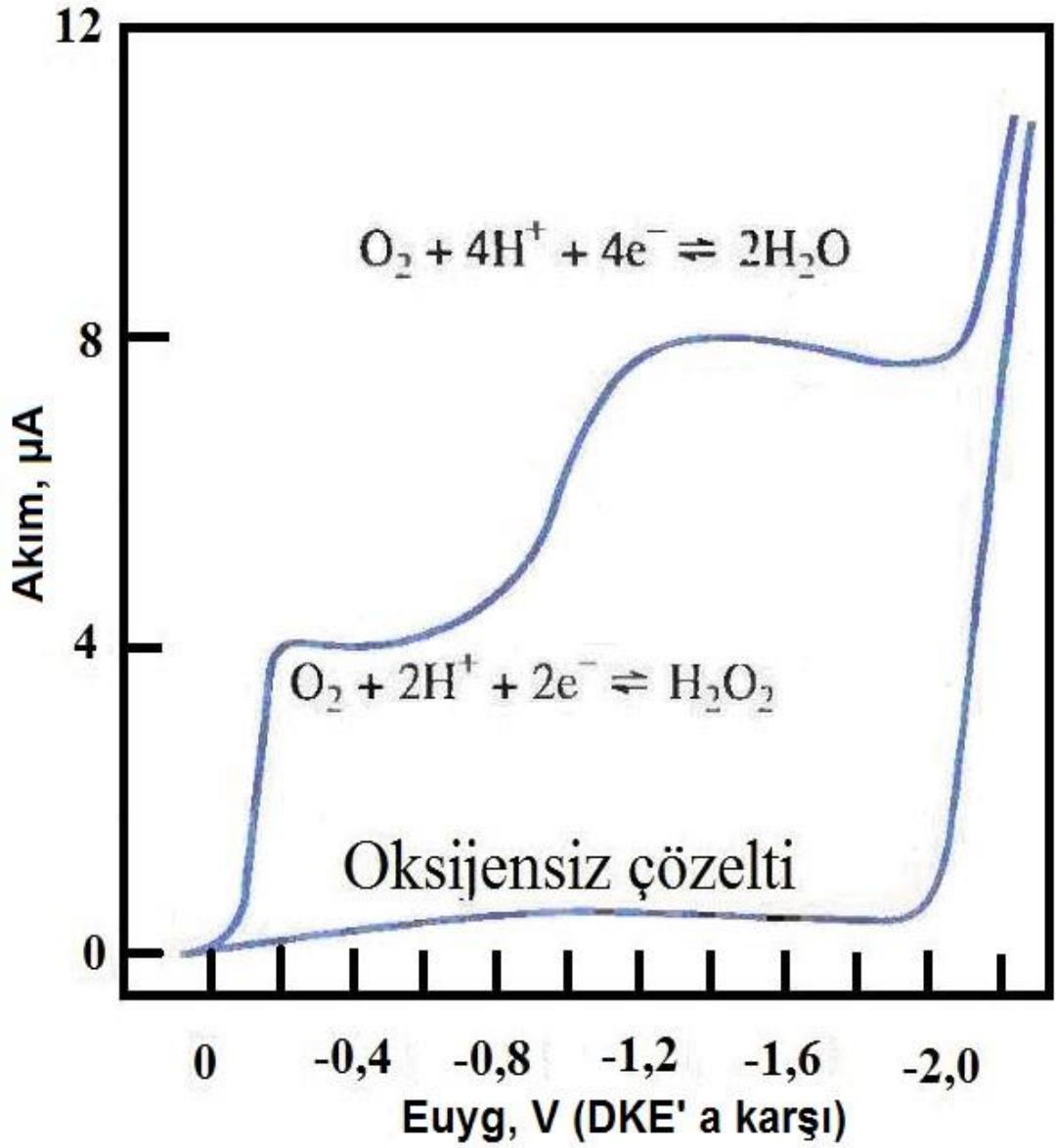
Voltammetrik çalışma elektrotlarının katı elektrotlar sınıfına dahil olan karbon pasta elektrotlar ise toz haline getirilmiş grafitin nujol olarak bilinen organik bir sıvı yardımıyla homojen bir şekilde karıştırılarak hazırlanmaktadır. Hazırlanan bu karışım teflon gibi bir malzemedan yapılmış bir tüp içerisine doldurulup iyice sıkıştırılmaktadır. Elektriksel iletim için bakır platin gibi bir tel kullanılmaktadır. Karbon pasta elektrotlar yükseltgenme ve indirgenme bölgesinde geniş bir çalışma aralığına sahiptir. Yapımları maliyetleri çok uygun olan bu elektrotların yenilenmeleri de zaman alıcı değildir. Dikkat edilmesi gereken en önemli husus, karbon pasta üzerinde soğurulmuş oksijen kalmış ise bu oksijen ön elektroliz işlemiyle giderilmektedir.

Voltammetrik çalışmalarda dikkat edilmesi gereken hususlar vardır. Bu hususlar; sıcaklık kontrolü, destek elektrolit seçimi, pH kontrolü, oksijenin uzaklaştırılmasıdır. Bunlar doğru bir analiz için oldukça önemlidir.

- ✓ Sıcaklık kontrolü, analiz çalışmaları genellikle termostatik koşullarda yapılmaktadır. Ve sıcaklık aralığı  $\pm 0,5$  °C aralığında sabitlenmelidir. Akım şiddetleri sınır akım eşitliğinde yer alan difüzyon katsayısı (D) nedeniyle sıcaklıkla değişmektedir. Bu nedenle sıcaklık kontrolü oldukça önemli yer kaplamaktadır.
- ✓ Destek elektrolitin seçimi, seçilen destek elektrolit saf olmalıdır veya safsızlık var ise bu safsızlık derişimi analit derişiminin %1' ini geçmemelidir.
- ✓ pH kontrolü, genellikle asetat, fosfat, sitrat gibi tamponlarda kullanılmaktadır. Çünkü organik moleküllerin elektrolit olarak gerçekleşen tepkimelerinin çoğunda proton üretimi veya tüketimi nedeniyle akım-potansiyel ilişkileri pH' ya bağımlı olarak değişmektedir. Akım-potansiyel ilişkilerinin pH'ya bağılılığına bakılarak kullanılacak destek elektrolitin pH'sı ayarlanmaktadır.
- ✓ Oksijenin uzaklaştırılması, çalışma çözeltilerinde çözünmüş halde bulunan oksijen gazı çalışma elektrotlarında indirgenmektedir. Bu indirgenme işlemi iki adımda gerçekleştirilmektedir. Bu adımlar aşağıdaki tepkimelerle gösterilmektedir.



Bu iki basamağın yarı dalga potansiyelleri ise kullanılan doygun kalomel elektroduna karşı  $\sim -0,1$  ve  $-0,9$  V değerleridir. (Şekil 3.4)



**Şekil 3.4.** Hava ile doldurulmuş 0,1 M KCl çözeltisindeki oksijenin indirgenme voltammogramı.

Oksijen uzaklaştırılmaz ise analiz sırasında aşağıdaki sorunlara yol açmaktadır.

- ✓ Bazı analizi yapılacak maddeler oksijenle tepkimeye girebilir.
- ✓ O<sub>2</sub>'nin indirgenmesi farklı bir faradaik akıma sebep olabilir.
- ✓ O<sub>2</sub>'nin indirgenmesine ait dalgalar geniş bir potansiyel aralığı oluşturur ve analit dalgalarıyla girişime sebep olabilir (Göver, 2011).

Voltammetrik ve voltammetrinin temeli olan polarografik teknikler sırasıyla; Normal (Dogrusal) Taramalı Voltammetri ve Polarografisi, Hidrodinamik Voltammetri, Kare Dalga Voltammetrisi, Döngüsel Voltammetri (CV), Sıyırma Voltammetrisi ve Polagrafi

teknikleridir. Bu tekniklerin yanı sıra diğer voltammetrik teknikler ise; Kronoamperometri, Kronokulometri, Potansiyel Kontrollü Kulometri ve Konopotansiyometri tekniklerinden oluşmaktadır. Bu tez çalışmasında esas alınarak çalışılan teknik Döngüsel voltammetri (CV) tekniğidir. Döngüsel voltammetri tekniğinden detaylı olarak bahsedilecektir.

### **3.1.1.1. Döngüsel Voltammetri (DV)**

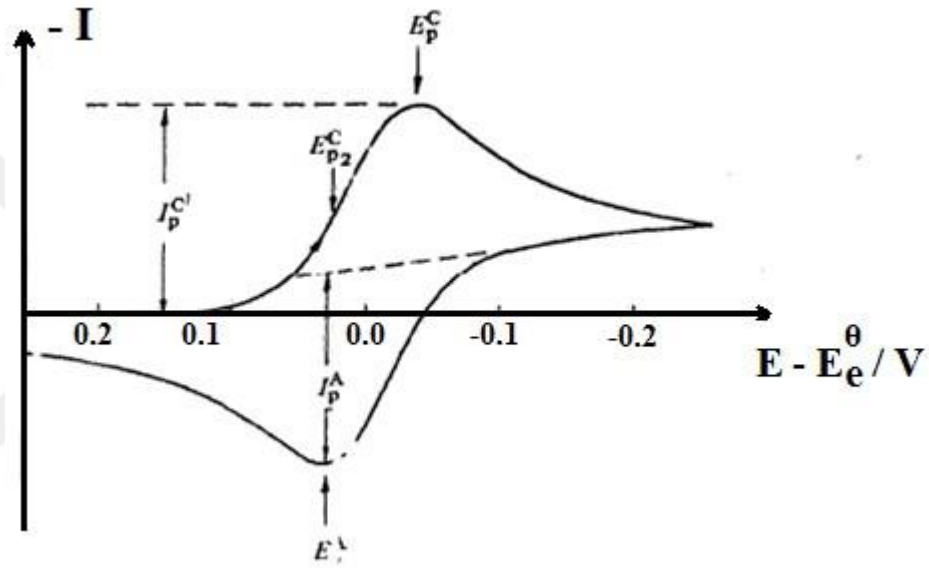
Döngüsel voltammetri (DV) tekniği hızlı taramalı voltammetrik yöntemle benzer özellikler göstermektedir. Döngüsel voltammetri tekniği kontrollü potansiyel voltammetri tekniklerinden biridir. Döngüsel voltammetri tekniğinde çalışma elektroduna uygulanan potansiyel kontrol edilerek hücreden akım geçmektedir. Bu sebeple dönüşümlü voltammetri, kontrollü potansiyel tekniklerinden biridir ( Duran, 2009).

Çalışma elektroduna zamanla doğrusal olarak artan bir potansiyel uygulandığında, akım-potansiyel eğrisinin bir pik şeklinde meydana geldiği görülmektedir. Bu şekilde yapılan uygulamalarda potansiyel taraması ileri yönde belli bir potansiyel değerine ulaştıktan sonra, doğrusal yönde azalacak bir biçimde ters çevrilirse oluşan bu tekniğin adı Döngüsel Voltammetri adını almaktadır. Döngüsel Voltammetri’de tarama hızları aynıdır veya istenilen farklı tarama hızları da kullanılmaktadır. Döngüsel Voltammetri buna imkan sağlamaktadır. Aynı zamanda bu teknikte ileri ve geri yöndeki tarama birçok kez tekrarlanabilme özelliğine sahiptir. Elektroanalitik teknikler içerisinde yer alan bu teknik en yaygın kullanılan tekniktir. Uygulanan potansiyelin zamanla değişimi ise Şekil 3.5’de verilmiştir.





maksimum değere ulaştığı noktada pik potansiyeli  $E_p$  olarak adlandırılmaktadır. Kararlı hal durumunda ise tarama hızı yavaş olduğu zaman potansiyelde elektrot yüzeyinden belli uzaklıktaki reaktif konsantrasyonu sabittir. Buna bağlı olarak ters taramada anodik pik oluşmaktadır. Ters tarama devam ettiği süre esnasında  $E_0$  değerine kadar O indirgenmektedir ve R oluşmaya devam etmektedir. Nernst eşitliği dikkate alındığında ters taramada potansiyel pozitifleştikçe R yüzey konsantrasyonu azalarak pozitif değerde sıfıra doğru ilerlemektedir. Tersinir reaksiyonlarda  $O + ne^- = R$  dönüşümlü voltamogramı Şekil 3.6 da gösterilmektedir.



**Şekil 3.6.** Tersinir bir elektrot reaksiyonunun dönüşümlü voltamogramı (Göver, 2011).

Tersinir bir elektrot reaksiyonunun 25 °C sıcaklıktaki pik akımı aşağıda gösterilen “Eş. 3.4” deki gibidir. Ve bu eşitliğe Randles – Sevcik eşitliği adı verilmektedir.

$$(i_p)_{\text{ter}} = 2,69 \times 10^5 n^{3/2} A D_0^{1/2} C_0 v^{1/2} \quad (3.4)$$

“Eş. 3.4” de yer alan terimler ifade edilecek olunursa

$i_p$ : Pik akımı, Amper

$D_0$ : O türünün difüzyon katsayısı,  $\text{cm}^2/\text{s}$

$v$ : Tarama hızı,  $\text{V/s}$

$C_0$ : O türünün ana çözelti konsantrasyonu,  $\text{mol/cm}^3$

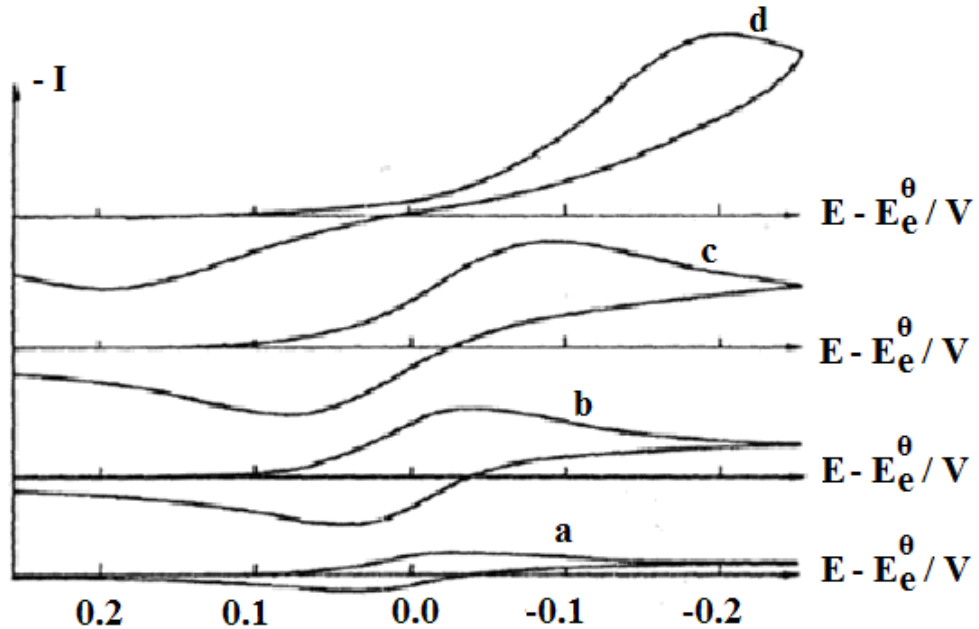
Bu eşitlikte yer alan  $E_p$  ve  $E_{1/2}$  arasındaki ilişki ise “Eş. 3.5” de gösterilmektedir.

$$E_p = E_{1/2} - 1.1 \cdot RT/nF \quad (3.5)$$

Döngüsel Voltammetrik teknik ile sistemlerin reaksiyonlarının tersinirlik testleri yapılabilmektedir. Fakat bu tekniğin uygulanabilmesi için bazı şartları sağlaması gerekmektedir. Bu şartlar ise;  $i_p - v_{1/2}$  grafiği doğrusal olmak zorundadır ve  $E_p^k - E_p^a = 59/nmV$  olması gerekmektedir,  $E_p$  tarama hızı ile değişmemelidir,  $i_p^a/i_p^k = 1$  olmalı ve bu oran tarama hızı ile değişmemelidir,  $E_p$ 'ten daha negatif potansiyellerde akım,  $t^{1/2}$  ile orantılı olmalıdır. Sistemin tersinir olabilmesi için sıralanmış olan şartların hepsini sağlaması gerekmektedir (Çekirdek, 2005).

Tersinmez reaksiyonlarda ise Nernst eşitliği geçerli değildir. Bunun sebebi ise elektron aktarım hızının yeteri kadar büyük olmamasıdır. Bu durum söz konusu olduğu zaman tersinir reaksiyonlardaki voltamogramlar farklılık göstermektedir.

Tersinmez sistemlerde anodik pik gözlemlenmez. Fakat her anodik pik gözlenmeyen tepkimeler için tersinmezdir demek doğru bir ifade olmaz. Oluşan ürün çok hızlı bir şekilde başka bir maddeye dönüştüğünde anodik pik gözlenmeyebilir.

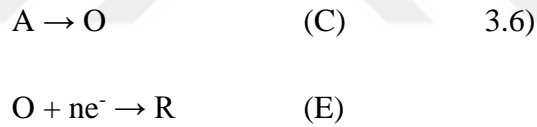


**Şekil 3.7.** Tersinmez bir elektrot reaksiyonunda dönüşümlü voltametri tekniği ile farklı tarama hızlarında anodik ve katodik pik potansiyellerinin birbirinden uzaklaşması.  $v$ ; **a)** 0,13 V/s, **b)** 1,3 V/s, **c)** 4V/s, **d)** 13 V/s (Göver, 2011).

Tersinmez bir reaksiyonun belirlenmesinde tersinmez bir dalganın sırasıyla ters tarama piki gözlenmemelidir.  $i_p^k$ , tarama hızının karekökü ile doğru orantılı olarak değişir.  $E_p^k$  kayması tarama hızındaki 10 kat artmada  $30/\alpha_c n \alpha$  kadardır.  $|E_p - E_{p/2}| = 48/(\alpha_c n \alpha)$  mV'dur (Yılmaz, 1995)

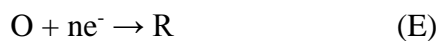
Yarı-tersinir reaksiyonlarda ise akım difüzyon hızı, elektron aktarım hızı ile birlikte kontrol edilmektedir. Yarı-tersinir reaksiyonların sağlanabilme kriterleri ise  $i_p$ ,  $v_{1/2}$  ile artar ancak doğrusal değildir.  $E_p^k$ , tarama hızı ile değişir bu değişme genellikle tarama hızının artması ile negatif değerlere kayma yönündedir.  $i_p^a / i_p^k = 1$  olmalıdır. ( $\alpha = 0,5$  ise)  $E_p^k - E_p^a$  farkı düşük tarama hızlarında  $59/n$ 'e yaklaşmalıdır (Çekirdek, 2005).

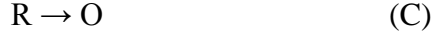
Döngüsel Voltammetri ile reaksiyon mekanizmasının belirlenmesi incelendiğinde; öncelikle EC mekanizması elektrot reaksiyonlarında elektron aktarım basamağı gerçekleşmeden önce elektroaktif maddenin oluşmasına sebep olan kimyasal bir reaksiyonun bulunması, CE mekanizması olarak belirlenmektedir. Bu mekanizma aşağıda yer alan reaksiyon ile gösterilmektedir.



Bu eşitlikte yer alan terimlerden A terimi elektroaktif olmayan bir maddeyi, O terimi ise elektroaktif maddeyi ifade etmektedir. A maddesinin elektrot yüzeyinde indirgenme – yükseltgenme olaylarının olmadığı kabul edilmektedir. O ile ifade edilen elektroaktif türün indirgenmesiyle konsantrasyonu azalarak kimyasal reaksiyon sağa doğru kaymaktadır. CE mekanizmasında dikkat edilmesi gereken husus ise; tarama hızında herhangi bir artış meydana gelirse  $E_p'$  yi anodik yöne kaydırmasıdır. Tarama hızındaki artış da  $i_p^k / v^{1/2}$  oranında azalmasına yol açmaktadır.  $i_p^a / i_p^k$  oranı her daim 1'e eşit veya 1'den büyüktür ve bu oran tarama hızındaki artış ile artmaktadır (Çekirdek 2005).

Katalitik mekanizmalar ise EC mekanizmaların bir diğer türüdür. Katalitik mekanizmalarda reaktif madde indirgendikten sonra tekrar oluşmaktadır.





Katalitik mekanizmanın testlerinin uygulanmasında dikkat edilmesi gereken hususlar;

$$\left| i_p^k / v^{1/2} \right|$$

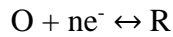
oranı  $v$  arttıkça azalmaktadır. Ayrıca  $i_p^k$  düşük tarama hızlarında sınır değere ulaşabilmektedir. Ve  $i_p^k$  değer Randles–Sevcik eşitliğinden beklenenden daha büyük ve eşitlik;

$$\left| i_p^a / i_p^k \right| < 1$$

şeklinde olmalıdır (Çekirdek, 2005).

Diğer bir mekanizma ise ECE mekanizmalarıdır. ECE mekanizmalarına genellikle organik elektrokimyada rastlanılmaktadır. Bu tür mekanizmalar incelendiğinde elektroaktif tür indirgendikten sonra kimyasal bir reaksiyon ile tekrar elektroaktif bir türe dönüşmektedir. Genellikle bir elektrot reaksiyonunun ECE mekanizmasına göre ilerleyip ilerlemediğini anlamak için sırasıyla  $\left| i_p^k / v^{1/2} \right|$  değeri tarama hızı ile değişmektedir. Fakat düşük ve yüksek tarama hızlarında limit değere ulaşmaktadır. Ve  $\left| i_p^k / v^{1/2} \right|$  (düşük  $v$ )  $> \left| i_p^k / v^{1/2} \right|$  (yüksek  $v$ ) dir.  $i_p^a / i_p^k$  oranı artan tarama hızıyla orantılı olarak artıp yüksek tarama hızlarında 1'e yaklaşmaktadır (Duran, 2009).

Döngüsel Voltammetrik tekniklerin adsorbsiyonun belirlenmesi şu şekilde yapılmaktadır:



şeklinde elektrokimyasal cevabı yani voltammetrik olarak I(Akım)-E(Potansiyel) eğrisi, elektrot reaksiyonlarında adsorpsiyonu ile önemli ölçüde değişebilmektedir. Elektrokimyasal deneyler başlamadan önce ilk olarak adsorbsiyon dengesine ulaşıp ulaşılmadığına bakılmaktadır. Adsorbsiyonun olup olmadığı tespit edildikten sonra adsorbsiyon var ise voltammetrik tekniklerde kullanılan eşitlikler ve ilk sınır değerleri aynıdır. Fakat elektrot yüzeyine olan madde göçü farklılık göstermektedir. Bu farklılık

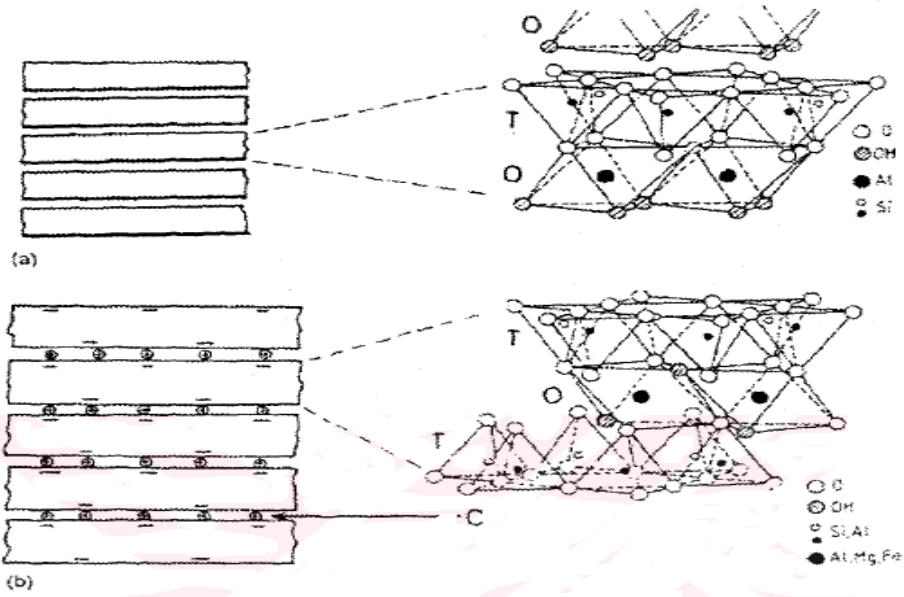
ise elektrot yüzeyinde adsorbe olmuş O türü ve difüzenen O türü elektrolizlendiğinden, bu tür farklılıklar meydana gelmektedir. Meydana gelen R türü ise adsorbe olabilir veya elektrot yüzeyinden çözeltiliye doğru difüze edilebilir. O türünün elektrot yüzeyinde difüze edilebilme hızı ile adsorpsiyon hızının farkı R türünün uzaklaşma ve R nin difüze edilebilme hızına eşittir ve belli bir akım vermektedir. Elektrokimyasal deneylerin başlangıcında dengeye ulaşıldığı kabul edilerek ve elektrokimyasal tekniklerin eşitlikleri ve elektrotransfer hızı göz önüne alınarak yalnız adsorbe olmuş türlerin elektroaktif olduğu durumlar için ürünün adsorpsiyonu reaksiyona giren maddenin adsorpsiyonu için eşitlikler türetilmektedir. Yalnızca adsorbe olmuş türlerin elektroaktif olduğu durumlarda eğer oksijenin adsorpsiyon hızı çok yüksekse difüzyon ihmal edilebilmektedir. Bunun sebebi, difüzyon taşıma hızının adsorpsiyon hızına göre düşük olmasıdır. Adsorbeye uğrayan maddeler indirgenince yeni oluşan maddeler adsorbe olur. Bununla birlikte O'nun adsorpsiyon dalgası çözünmüş olan O'nun adsorpsiyon dalgasına göre pozitif potansiyellerde gözlenilmektedir. Kuvvetli adsorpsiyon durumlarında ise çözünmüş O'nun akıma katkısı ihmal edilmektedir. O'nun adsorpsiyon hızı ne kadar yüksekse o kadar fazla akım elde edilir. Ürünün kuvvetli adsorpsiyon durumlarında ise elektrot yüzeyindeki konsantrasyonu ana çözeltili konsantrasyonu ile aynıdır. R'nin adsorpsiyonu sıfırdır. Böyle durumlarda O ve R'nin eşitlikleri, toplam madde göçü eşitliği, adsorpsiyon ve adsorpsiyon izotermi tersinir olduğu için Nernst eşitliği ile çözünmektedir. Reaksiyona giren maddenin adsorpsiyonu ise adsorbe olmuş O'dan dolayı arka piki vermektedir. Bu pikin gözlenmesinin sebebi, adsorbe olmuş türün çözeltideki türe göre daha kararlı olmasıdır. İleri taramadaki difüzyon piki O'nun adsorpsiyonundan etkilenmemektedir (Sadıkoğlu, 2005).

### **3.2. Killer**

Kil mineralleri toprak ve kayaçların koloidal kısmını meydana getirmektedir. İnce taneli yapılardan meydana gelen, su tutma ve iyon değiştirme kapasiteleri yüksek olan, tabakalı ya da lifli yapıdaki hidratlaşmış alüminyum ve magnezyum silikatlara kil mineralleri denilmektedir. Kil ise; volkanik patlamaların meydana getirdiği volkanik kayaların kimyasal ve mekanik değişimleri sonucu oluşmaktadır. Kısaca kil, kil minerallerinin karışımı halinde bulunan yapılardır. Kil mineralleri ince taneli minerallerden meydana gelen, su tutma ve iyon değiştirme kapasiteleri yüksek olan tabakalı ya da lifli yapıdaki

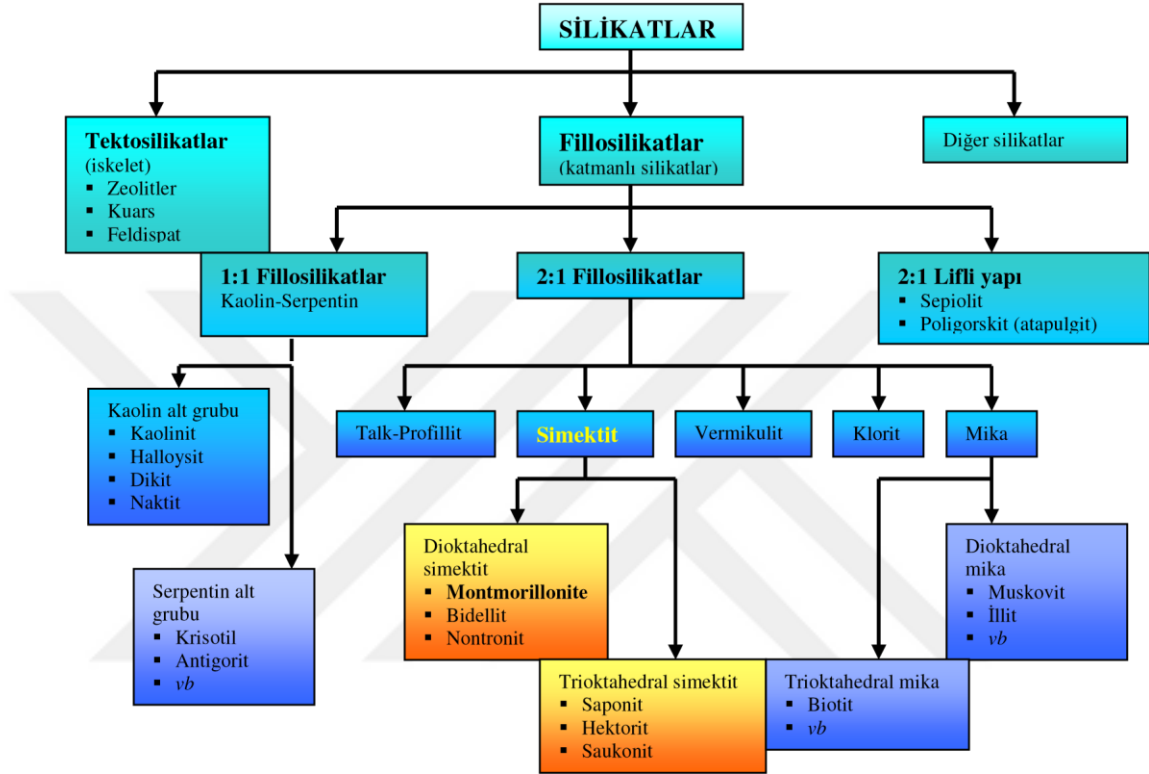
hidratlaşmış alüminyum ve magnezyum silikatlarıdır. Kil mineralleri iki çeşit yapıya sahiptir. Bu yapılar tabakalı yapıdaki hidratlaşmış alüminyum ve magnezyum silikatlar ve lifli yapıya sahip olan hidratlaşmış magnezyum silikatlarıdır. Bu yapılara örnek olarak kaolinit, montmorillonit, illit, talk, vermikilit, propilit, sepiolit, paligorskit verilmektedir (Çağlar, 2003).

Tabakalı yapıya sahip olan kil mineralleri “T” ve “O” olarak simgelenen tetrahedral ve oktahedral tabakadan meydana gelmektedir. Bu tabakalar atom düzleminde birbirlerinin üzerine yerleşmesiyle meydana gelmektedir. Oksijen düzlemine silika düzlemi ya da alüminyum düzlemi yerleşmektedir. Bu düzlemin üzerine ise bir başka oksijen düzlemi yerleşerek yapı oluşmaktadır (Duman Parlak, 2009). Şekil 3.8’de 1:1 ve 2:1 tabakalı yapıya sahip kil mineralleri örnekleri verilmiştir.



**Şekil 3.8.** Kil mineralleri yapısı. T, tetrahedral tabaka; O, oktahedral tabaka; C, tabakalar arası katyonlar (+H<sub>2</sub>O). (a) 1:1 kil minerali (kaolin), (b) 2:1 kil minerali (simektit, vermikulit, mika) (Alemdar, 2001).

Şekil 3.9’da görüldüğü gibi kil mineralleri fillosilikat ailesinin yani hidratlaşmış tabakalı silikatların en büyük grubu olarak bilinmektedir. Silikat minerallerinin ana yapı taşı Si-tetrahedronlarıdır. Silikatlar, silisyum ve oksijenin bir bileşiğidir (Vaccari, 1998).



Şekil 3.9. Silikatların sınıflandırılması (Bailey 1980, Rieder vd. 1998)

Simektit minerallerinden bir ya da birkaçını büyük oranda bulunduran killere **bentonit** adı verilir. Bentonitlerin içinde kil dışı mineraller de bulunmaktadır (Noyan, 2007).

### 3.2.1. Bentonit

Yapılarında montmorillonit minerali bulunduran ve volkanik küllerin tüflerin lavların topraktan ayrılarak oluşturduğu, alüminyum ve magnezyumca zengin olan killere bentonit denilmektedir. 1888 yılında ABD'nin Wyoming eyaletinde bulunan Fort Benton yakınlarında keşfedilmiş olan bentonit, 1898 yılında Knight tarafından bentonit olarak isimlendirilmiştir (Grim, 1962).

Kimyasal formülü,  $Al_4Si_8O_{20}(OH)_4.nH_2O$  olarak formülize edilmektedir. Bentonit genel olarak koloidal silis yapıda yumuşak gözenekli ve basitçe şekil verilebilen açık renkli bir kaya şeklindedir (Güven, 2010). Bentonitin ticari tanımı ise; yapısında su aldığı takdirde şişebilen, asit olarak aktifleştirilebilen ve sondaj çamurlarını koyulaştırabilen, yüzey alanı geniş bir kildir (Grim, 1988; İpekoğlu vd., 1997). Bentonitler tabiatta genellikle gri, beyaz, pembe ve yeşil renklerde bulunmaktadır (Hancıoğlu, 2015). Bentonitler yapılarına su katıldığı zaman şişme özelliği göstermektedirler. Bentonitler sınıflandırılırken şişme ve değişebilen iyon özelliklerine göre üç gruba ayrılmaktadırlar. Bunlar sodyum bentonit (Na-B), sodyum kalsiyum bentonit, kalsiyum bentonit (Ca-B) olarak bilinmektedir. Şişme özelliklerine bakıldığında sodyum bentonitler su ile çok fazla şişme özelliği göstermektedirler, sodyum kalsiyum bentonitler orta derecede, kalsiyum bentonit ise çok az su ile şişmektedir (Hancıoğlu 2015).

Bentonitler sülfirik asite karşı gösterdikleri kimyasal reaksiyona göre de sınıflandırılmaktadır. Bu sınıflandırmaya göre bentonit çeşitleri dört sınıfa ayrılmaktadır (Yaylalı vd. 2001). Bunlar sırasıyla alkali bentonitler, yarı alkali bentonitler, toprak alkali bentonitler ve toprak alkali yarı bentonitlerdir. Alkali bentonitler asitle reaksiyona girdikleri zaman özelliklerini korumaktadırlar, yarı alkali bentonitler asitlerle reaksiyona girdikleri zaman özelliklerini kaybetmektedirler, toprak alkali bentonitler ise yapılarında sahip oldukları alkali gruplardan dolayı kolaylıkla yer değiştirebilmektedirler. Asitlerle tepkimeye girmeden veya girdikten sonra bir alkali tuzun eklenmesi sonucu alkali bentonit haline dönüşmektedirler. Toprak alkali yarı bentonitler ise kolayca alkali grupları içermektedirler. Asitlerle tepkimeye girdiklerinde alkali bentonit özelliğini kaybederler. (Hancıoğlu, 2015).

Bentonitin fiziksel özellikleri incelendiğinde kuru bentonit  $2,7-2,8 \text{ g/cm}^3$  arasındaki değerlere sahiptir. Toz haline getirilen bentonitlerde ise bu ağırlık  $0,8-1,1 \text{ g/cm}^3$  e inmektedir. Bentonitin en önemli özelliklerinden birisi de su içerisinde şişerek jelimsi bir yapıya sahip olmasıdır. Katyon değiştirme kapasitesi (KDK) incelendiğinde montmorillonit tetrahedral katmanındaki  $Si^{4+}$  yerine  $Al^{3+}$  oktahedral katmanındaki  $Al^{3+}$  yerine  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Li^+$  iyonlarını alabilmektedir. Montmorillonitlerin KDK' i 80-150 milieşdeğer olarak değişmektedir (Czimerove vd. 2006, Baldassari vd. 2006).



1,2 oranındaki bentonit su içerisine konulup çalkalanılırsa süspansiyon halini alır ve bu solüsyon elektrot bir etkiyle dondurulur. Bentonitin genel formülü incelendiğinde bileşiminde bulunan maddelerin oranları sırasıyla; % 65,4 SiO<sub>2</sub>, % 23,2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve % 3,6 MgO'dur. Ayrıca yapısında meydana gelen yer değiştirmeler sonucunda farklı değerli atomları da bünyesinde barındırmaktadır. Tetrahedral katmanındaki silisyumun aliminyum tarafından ornatılma olasılığı % 15 kadardır (Güven, 2010). Bentonit kullanım alanları bakımından oldukça çeşitlilik göstermektedir. Bunlardan birkaçı aşağıdaki şekilde sıralanmaktadır.

- ✓ Demir-çelik sanayisinde demir tozu pelletleme
- ✓ Yemeklik sıvı yağların ağartılması
- ✓ Hayvan yemi katkısı
- ✓ Gıda sanayisinde meyve sularının berraklaştırılması
- ✓ İlaç, kağıt ve lastik sanayisinde dolgu maddesi
- ✓ Çimento ve seramik sanayisinde katkı maddesi
- ✓ Atık suların temizlenmesi
- ✓ Petrol rafinasyonu
- ✓ Boya sanayisinde katalizör
- ✓ Kurşun kalem, renkli kalem, pastel boya ve tutkal yapımı

## 4. MATERYAL ve YÖNTEM

### 4.1. Materyal

Karbon pasta elektrotların(KPE) hazırlanmasında kullanılan tetrahidrofuran (THF), grafit, parafin oil Sigma-Aldrich'den (Bucks, İsviçre) temin edilmiştir. Diğer tüm kimyasallar analitik saflıkta olup Sigma-Aldrich'ten temin edilmiştir. N-setilpiridinyum ve bentonit Sigma-Aldrich'den temin edildi.

Voltammetrik ölçümler için Potensiostat-Galvonastal/ZRA (Gamry, Reference 3000) cihazı kullanıldı. pH ölçümleri Orion Star A215 (Termo Fisher scientific, ABD) pH/İletkenlik cihazıyla gerçekleştirildi. FT-IR ölçümleri için Spektrometre Thermo Nicolet (6700 Thermo Scientific), TG/DTA 7300 SII (Nanotechnology Exstar 7300), SEM FEI (Quanta Feg 450), XRD Spektrometreler- Difraktometreler X-ışınları Difraktometresi Markasız Empyrean (PanAnalytical Empyrean) ile ölçümler gerçekleştirilmiştir. Çalışmada kullanılan deiyonize su Zeener Power II (Human Corporation, Kore ) su saflaştırma sistemi kullanılarak elde edildi.

### 4.2. Yöntem

#### 4.2.1. NSP-bentonit materyallerinin hazırlanması

Her bir NSP bentonit numunesi için 2g Na-B ilk olarak 100 mL deiyonize su içinde ve oda sıcaklığında 24 saat boyunca manyetik karıştırıcıyla dağıtılmıştır. Eşzamanlı olarak, altı numunenin her biri için 0,5–3,0 KDK'lık konsantrasyon aralığında gerekli N-setilpiridinyum klorür monohidrat miktarları 200 mL deiyonize su içinde çözülmüş ve sonra 1 saat 70 °C'de karıştırılmıştır. NSP çözeltileri yavaşça Na-B süspansiyonlarına damla damla ilave edildi ve karışımlar yaklaşık 15 saat 80 °C'de köpüklenmeyi önlemek için hafifçe karıştırıldı. Organo-bentonit katıları 10.000 rpm'de santrifüjle ayrıldı ve dört kez deiyonize su ile iyice yıkandı ve daha sonra 60 °C'de gece boyunca kurutuldu. Elde edilen organo-bentonit'ler, NSP/KDK kütle oranına göre 0,5katyon değişim kapasiteli N-setilpiridinyum bentonit (0,5KDK.NSP-B), 1,0KDK.NSP-B, 1,5KDK.NSP-B, 2,0KDK.NSP-B, 2,5KDK.NSP-B ve 3,0KDK.NSP-B olarak etiketlendi. PXRD numuneleri, Ni filtrelenmiş Cu karadition kullanılarak bir PanAnalytical Empyrean

difraktometre üzerinde ortam sıcaklıklarında alınmıştır ( $\lambda = 1,54050\text{\AA}$ ; 45 kV ve 40 mA; adım boyutu: 0,026 (2 $\theta$ ); tarama adımı süresi: 296,565 s; numune hazırlama: üst dolgu). Numunelerin ATR-FTIR spektrumları 4  $\text{cm}^{-1}$  çözünürlükte 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  bölgedeki ThermoNicolet 6700 spektrofotometresinde kaydedildi. Toz numune elmas kristal üzerine yerleştirildi ve mikrometre kontrollü bir sıkıştırma kelepçesi ile preslenmiştir. TG ve DTA eğrileri, dinamik hava atmosferinde bir PYRIS Diamond TG/DTG cihazı kullanılarak tarandı (ısıtma oranı: 10  $^{\circ}\text{C dk}^{-1}$ , platin potalar, kütle  $\sim 10$  mg ve sıcaklık aralığı 30-1100  $^{\circ}\text{C}$ ). Kalsine $\alpha$ -alümina referans olarak alındı. Zeiss EVO LS 10 cihazını kullanarak SEM gözlemleri gerçekleştirildi. Nano-ZSP (Malvern, UK) zeta potansiyel analizörü, SB, Na-B ve organo-bentonit'lerin elektroforetik mobilitesini oda sıcaklığında ve çeşitli pH'larda (2-12) ölçmek için kullanılmıştır. Her numune için en az 5 ölçüm kaydedildi ve daha sonra ortalama değerler alındı. Nitrojen adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri bir Quantachrome Autosorb-IQ-2 analiz cihazı (Florida, ABD) ile 77K'da (-196  $^{\circ}\text{C}$ ) ölçüldü. Numuneler, 77K'deki ölçümlerden önce 6 saat 120  $^{\circ}\text{C}$ 'de vakumda gazı alındı.

#### **4.2.2. Elektrokimyasal ölçümler**

Voltammetrik ölçümler, geleneksel üç elektrot sistemi ile birleştirilmiş Gamry Reference 3000 potansiyostat/galvanostat ile gerçekleştirildi. Bir karbon pasta elektrodu (KPE), platin tel (çapı 1 mm) ve doymuş gümüş-gümüş klorür elektrodu kullanıldı. Bir karbon pasta elektrodu (KPE), platin tel (çapı 1 mm) ve doymuş gümüş-gümüş klorür elektrodu çalışan elektrot, karşıt elektrot ve örnek elektrot ile ayrı ayrı kullanıldı. Her bir ölçümden önce, çözelti beş dakika süreyle azotla gazı alınmış ve elektrot yüzeyi bir kağıt parçası ile ovuşturuldu. 0,04 M asetik asit, 0,04 M fosforik asit ve 0,04 M borik asitten oluşan Britton-Robinson tamponları hazırlanmış ve uygun miktarlarda 3 M NaOH çözeltisi eklenerek hedef pH'ya ayarlanmıştır. Bu çözelti, voltammetrik ölçümler boyunca destekleyici bir elektrolit olarak kullanıldı.

#### **4.2.3. Elektrotların Üretimi**

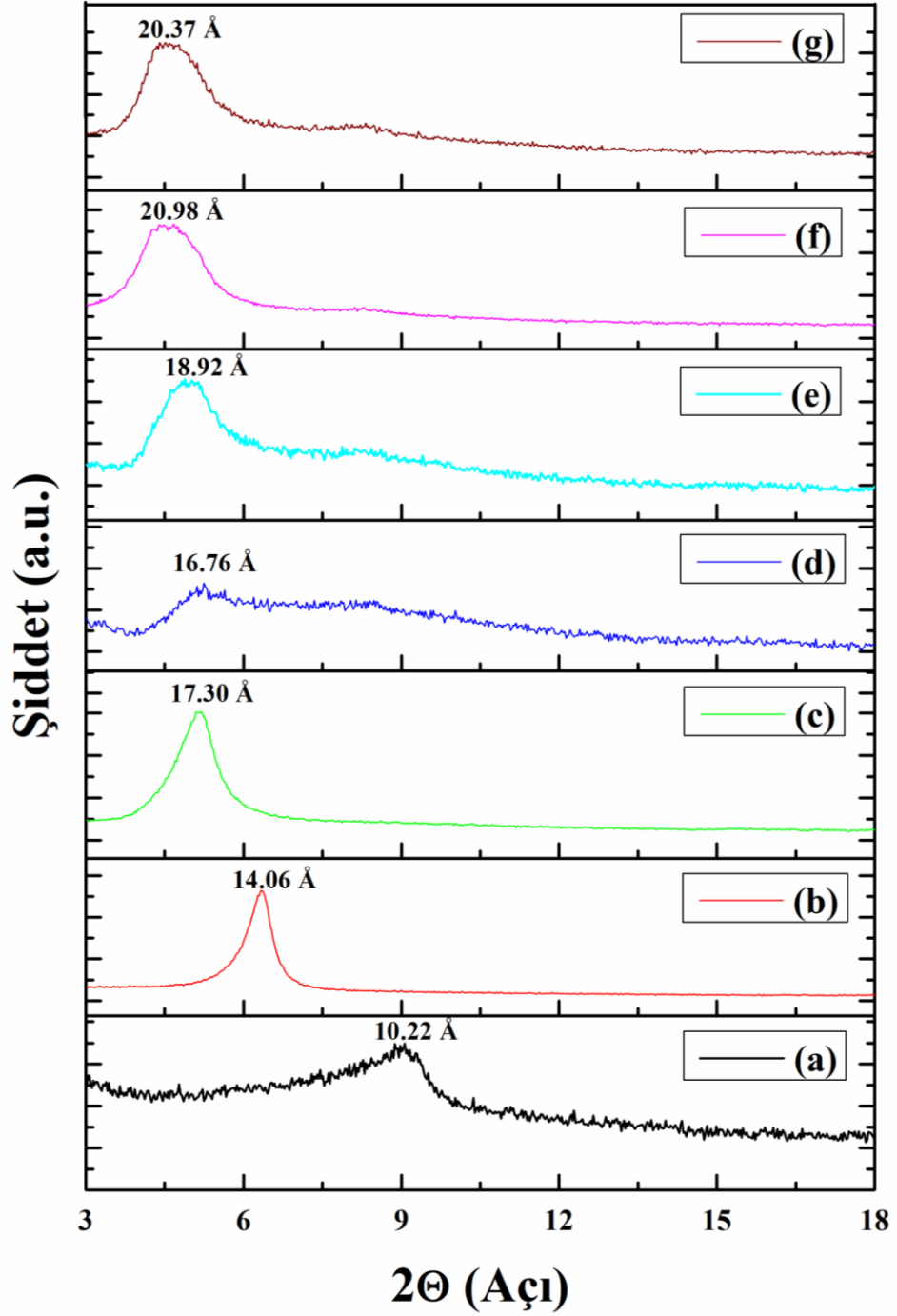
KPE'ler uygun miktarda grafit, parafin oil ve THF kullanılarak düzenlendi. Bu amaç için, grafit (% 70) parafin oil (% 30) ve 5 mL THF bir behere aktarılmış ve 2 saat boyunca

manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Karıştırıldıktan sonra, karbon pasta bir fırında 70 °C'de kurutuldu. Modifiye karbon pastanın hazırlanması için, uygun oranlarda bentonit (B) veya NSP-B, karbon pasta ile karıştırılmıştır. Elektrot, modifiye edilmiş karbon pasta karışımının, bir ucunun içine bakır telin gömülü olduğu bir cam tüpe (örneğin 3 mm) doldurulmasıyla oluşturulmuştur. Karbon pasta ile doldurulmuş tüpün diğer ucu bir kağıt parçasıyla parlatılmıştır.



## 5. ARAŞTIRMA BULGULARI

### 5.1. Numunelerin XRD verileri



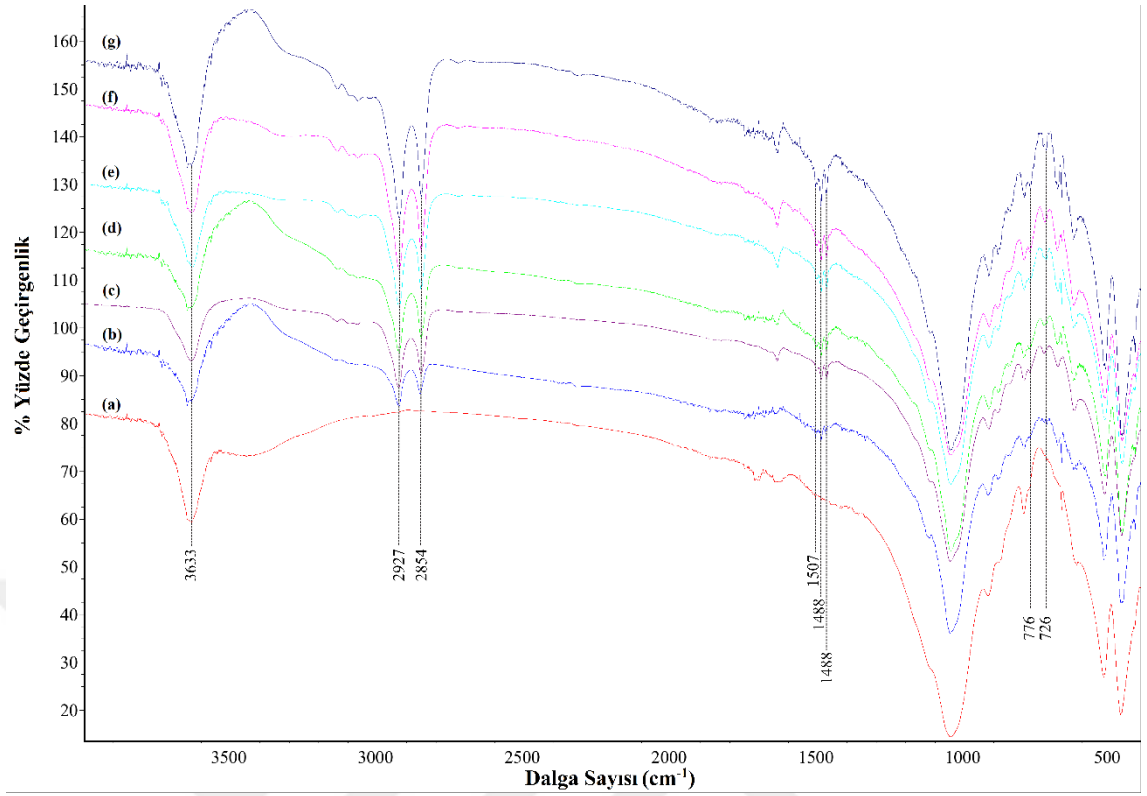
Şekil 5.1. Numunelerin XRD verileri

Şekil 5.1. altı farklı NSP miktarı (0,5–3,0KDK) ile sentezlenen SB ve organo-bentonit numunelerinin X-ışınları kırınımı(XRD) verilerini göstermektedir. Bentonit'in tipik kırınım zirvesi (d001), 8,64'te ( $2\Theta$ ), 10,22 Å 'lük karşılık gelen mesafe ile (Şekil 5.1(a)) gözlemlendi. NSP katyonlarının bentonit'in interlamellar aralığına girmesi, yeni oluşturulan bazal aralığın, organokatyonları yükleme miktarına bağlı olarak 14,06-20,98 Å arasında değişmesine neden olmuştur (Şekil 5.1 (b)-(g)). NSP katyonlarının düzenlemelerine dayanan bazal düzlemlerin bu artışları, NSP katyonlarının, killi interlamellar bölgesinde daha küçük hidratlı Na<sup>+</sup> katyonları ile değişim yoluyla bentonit tabakaları arasında başarıyla eklendiğini teyit eder.

Bentonit'in ara katman boşluğundaki NSP katyonlarının düzenlenmesi, NSP katyonunun moleküler boyutunu (yaklaşık 4,5 Å) ve ara katman genişlemesi hesaba katılarak bentonit Tetrahedral oktahedral (TOT) biriminin (9,6 Å) kalınlığının organo-bentonit'in bazal boşluk değerlerinden çıkarılmasıyla belirlenir. 0,5KDK.NSP-B genişleyen ara katmanı, 4,46 Å olarak hesaplanmış, bu da NSP katyonlarının katyon değiştirme mekanizması ile tek katmanlı bir düzenleme olarak konumlandığını gösterirken, ara katman genişleme değerleri 1,0KDK-, 1,5KDK- ve 2,0KDK.NSP-B kompozitleri için sırasıyla, 7,7; 7,16 ve 7,77 Å olarak hesaplanmış, NSP katyonlarının, önceki çalışmalara göre bentonit ara katman bölgesine yanal iki tabakalı düzenleme olarak yerleştirildiğini belirtmektedir (Ouellet-Plamondon, Stasiak, ve Al-Tabbaa 2014). Bununla birlikte, 2,5KDK.NSP-B, 20,98 ve 19,01Å ile iki bazal aralığa sahipken, 3,0KDK.NSP-B kompozitin bazal aralıkları 20,37 ve 18,21Å olarak belirlenir ve iki katmanlı parafin tipi monomoleküler düzgün olmayan yapıya işaret eder. Bu veriler, NSP katyonlarının yükleme miktarının, bentonitin ara katman alanındaki NSP katyonlarının düzenlenmesinden sorumlu olduğunu göstermektedir.

## 5.2. Numunelerin FT-IR verileri

Moleküler konfigürasyon, yerel çevre, NSP moleküllerinin bentonit ara katman alanına yapısal değişiklikleri ve etkileşim tipleri, saf ve organo-bentonit'lerin Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi(FT-IR) spektrumlarının karşılaştırılması ile kolayca değerlendirilebilir. Bunun için Şekil 5.2'de, SB ve organo-bentonit'lerin karşılaştırmalı FT-IR spektrumları ortaya konulmuştur.



**Şekil 5.2.** SB ve organo-bentonit'lerin karşılaştırmalı FT-IR spektrumları.

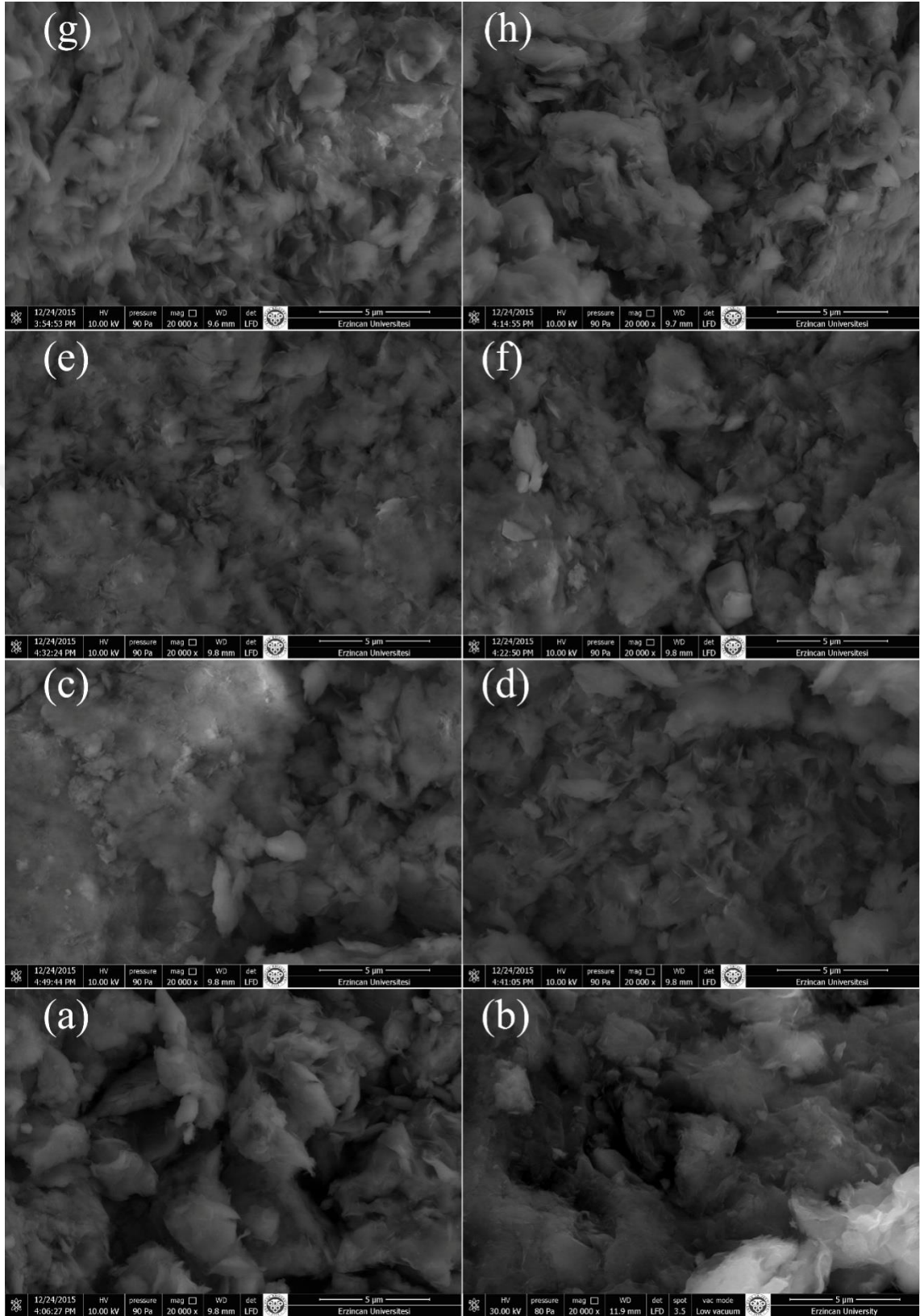
3633 ve 919  $\text{cm}^{-1}$ 'deki IR bantları, sırasıyla  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 'un yapısal hidroksillerin ve deformasyon bantlarının  $-\text{OH}$  gerilmesine, 3447 ve 1632  $\text{cm}^{-1}$ 'deki IR bantları ise, su molekülleri içinde hidroksil titreşimlerinin gerilmesine ve bükülmesine aittir. 1046  $\text{cm}^{-1}$ 'deki güçlü bir IR bandı, Si-O-Si gerilmeye atandı ve 627, 525 ve 467  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bantları, Al-O ve Si-O çiftleştirmesine yüklendi. Bentonit'in Al-O-Si deformasyonu ve Si-O-Si deformasyonu daha önceki çalışmalarımızda da kapsamlı bir şekilde rapor edildi (Cubuk vd. 2015). NSP kationlarının bentonit ara tabakalarına interkelyasyonu, 3447 ve 1632  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bantların yoğunluklarında kademeli olarak azalır ve bu da yük miktarı kadardır ki, NSP kationlarının, koordineli su molekülleri içeren değiştirilebilir kationların yerini aldığını göstermektedir. Bununla birlikte, bant yoğunluğu ve 3633 ve 919  $\text{cm}^{-1}$ 'deki yapısal hidroksillerin pozisyonları, NSP kationlarının interkelyasyonundan etkilenmez. Bu veriler gösterdi ki, NSP kationlarını bentonitin yapısal hidroksilleri ile etkileşime girmeden elektrostatik etkileşimlerle sadece bentonit katmanlarında interkelyona sokulmuştur. Ayrıca, 2927, 2854, 1507, 1488, 1472, 776 ve 726  $\text{cm}^{-1}$ 'deki yeni IR bantları, antisimetrik germe, simetrik gerdirme, sırasıyla NSP zincirinin metilen grubu makaslama ve sallanma titreşimine ve ayrıca aromatik C'ye aittir.  $-\text{H}$  germe ve  $\text{C} = \text{C}$

halka titreşim bantları, sırasıyla 3137-3090  $\text{cm}^{-1}$  ve 1577  $\text{cm}^{-1}$  aralığında görülmektedir. Bu IR bantlarının yoğunlukları, yükleme NSP katyonları ile kademeli olarak artmıştır, ancak bu bantların pozisyonları, HDTMA ve DDTMA organokillerinden farklı interkalasyon işlemlerinden etkilenmemektedir. Ek olarak, 1046, 617, 525 ve 467  $\text{cm}^{-1}$ 'deki siloksan IR bantlarının yoğunlukları ve konumları organobentonitlerin üretimi ile değişmez. Ayrıca, 2927, 2854, 1507, 1488, 1472, 776 ve 726  $\text{cm}^{-1}$ 'deki yeni IR bantları, sırasıyla, NSP zincirinin metilen grubunun antisimetrik germe, simetrik germe, makaslama ve sallanma titreşimine ait ve ayrıca NSP'nin aromatik C-H gerilmesi ve C=C halka titreşim bantları sırasıyla 3137-3030  $\text{cm}^{-1}$  ve 1577  $\text{cm}^{-1}$  aralığında görülmüştür. Bu IR bantlarının yoğunlukları, NSP katyonlarının yüklemesi ile kademeli olarak artmış, ancak bu bantların pozisyonları HDTMA ve DDTMA organokilleri farklı interkalasyon işlemlerinden etkilenmez. Ek olarak, 1046, 617, 525 ve 467  $\text{cm}^{-1}$ 'deki siloksan IR bantlarının yoğunlukları ve konumları organo-bentonit'lerin üretimi ile değişmez.

### **5.3. Numunelerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi**

Numunelerin yüzey morfolojileri Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile belirlenmiştir. Şekil 5.3'de saf bentonit ve organo-bentonit'lerin SEM görüntüleri görülmektedir. Şekil 5.3. (a) 'da görüldüğü gibi, bentonit, gözenekli yüzeylere sahip bir araya getirilmiş katmanlı plakalar ortaya koymaktadır (Cubuk vd. 2015; Çağlar vd. 2016). NSP bentonit'leri daha küçük boyutlu homojen kabarık şekilli parçacıklara sahiptir. Saf bentonit ve organo-bentonit'lerin SEM görüntüleri önceki çalışmalarda rapor edilenlere benzerdir (Zaghouane-Boudiaf vd. 2014).





Şekil 5.3. SB ve organo-bentonit'lerin SEM görüntüleri

#### 5.4. Numunelerin Elementel Analiz verileri

Numunelerin Enerji yayımlı X-ışınları(EDX) verilerinden elde edilen atomik elementel analizleri Tablo 5.1.'de verilmiştir. Saf ve Na-bentonitin EDX verilerinde, killere özgü olan Si, Al, O, Fe, Mg, Ca ve Na elementleri teşhis edilmiştir. Organo-bentonit'lerde ise bu elementlere ilaveten, NSP katyonunun bentonit tabakaları arasına girmesinden kaynaklanan C ve N elementleride belirlenmiştir. Tablo 5.4.'de de görüldüğü üzere artan KDK miktarları ile N ve C elementlerinin de miktarları artmaktadır. Bu durum KDK miktarına bağlı olarak bentonitin tabakaları arasına ve/veya yüzeyde daha fazla miktarda NSP katyonlarının yer aldığını göstermektedir. Elde edilen EDX verileri XRD, FT-IR ve termik analiz verileriyle de uyumludur.

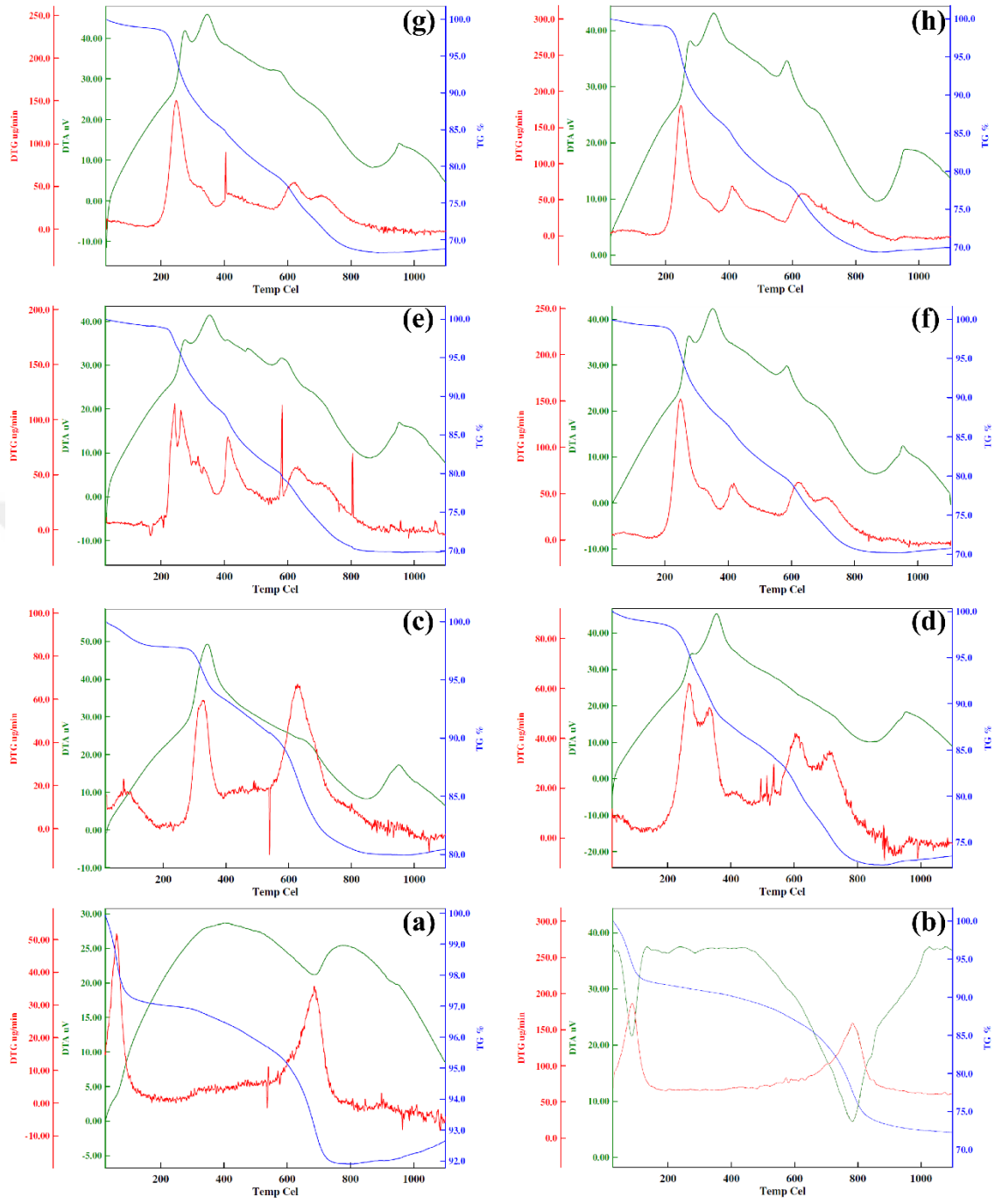
**Tablo 5.1.** Hazırlanan numunelerin elementel analiz (EDX) verileri (% atomik kütle)

Numune	C	N	O	Na	Mg	Al	Si	Ca	Fe
Saf Bentonit	-	-	66,81	1,73	1,19	9,65	19,19	0,50	0,93
Na-Bentonit	-	-	67,50	2,84	1,47	8,45	18,91	0,19	0,64
0,5KDK.NSP-B	31,73	1,70	45,05	-	0,73	6,40	12,88	-	1,51
1,0KDK.NSP-B	32,11	1,77	45,91	-	0,69	5,58	13,12	-	0,82
1,5KDK.NSP-B	34,63	1,55	43,60	-	0,53	6,26	12,59	-	0,84
2,0KDK.NSP-B	35,00	1,86	42,37	-	0,60	6,08	13,28	-	0,81
2,5KDK.NSP-B	35,70	2,42	43,62	-	0,63	5,40	11,60	-	0,63
3,0KDK.NSP-B	36,73	3,06	44,77	-	0,62	4,41	9,88	-	0,53

#### 5.5. Numunelerin termik analiz verileri

Numunelerin termik analiz(TG-DTG ve DTA) eğrileri Şekil 5.5. (a)-(h)' da gösterilmiştir. Saf bentonit'in TG eğrisinde 30-145 °C sıcaklık aralığında adsorbe suyun uzaklaştırılmasından kaynaklanan % 3,20' lük kütle kaybı, 70 °C'deki bir endotermik DTA pik vermiştir (Caglar vd. 2009). Kilin dehidroksilasyonuna karşılık gelen 500-793 °C sıcaklık aralığındaki % 4,30 lük kütle kaybı DTA eğrisinde 711 °C'deki endotermik

pik şeklinde gözlenmiştir. Na-B'nin DTG eğrisindeki 85 ve 766 °C'deki maksimum değerleri (Şekil 5.4.(b)), sırasıyla, adsorbe su ve bentonit'in hidroksil gruplarının uzaklaştırılmasına karşılık gelmektedir. Ayrıca, 200 °C'nin altındaki sıcaklıklarda uzaklaşan adsorbe su miktarı organo-bentonit'lerde saf bentonit'e nispeten daha azdır ve adsorbe olmuş suların organo-bentonit'lerden uzaklaştırılması daha düşük sıcaklıklarda gözlenmektedir. Organo-bentonit'lerin termik bozunması 3 aşamada gerçekleşir; adsorbe suyun 140 °C'ye kadar dehidrasyonu ve daha sonra 200-600 °C sıcaklık aralığında yüzey aktif madde moleküllerinin termik bozunması ve ardından 600 ile 800 °C arasında kilin hidroksil gruplarının dehidroksilasyonu. 0,5KDK.NSP-B, 1,0KDK.NSP-B, 1,5KDK.NSP-B, 2,0KDK.NSP-B, 2,5KDK.NSP-B ve 3,0KDK.NSP-B organobentonit'lerin tabakalar arasındaki yüzey aktif madde moleküllerinin ayrışmasına atfedilen 200-600 °C sıcaklık aralığında toplam kütle kayıpları sırasıyla % 7,50, % 20,00, % 25,00, % 26,00, % 27,00 ve % 27,00 olarak hesaplanmıştır. Organo-bentonit'lerde NSP-B'nin ayrışması için toplam kütle kayıplarının, artan yüzey aktif madde miktarı ile paralel olduğu, buna karşılık organo-bentonit'lerdeki NSP-B katyonlarının termal ayrışma sıcaklıklarının yüzey aktif madde yükleme miktarı ile azaldığı tespit edilmiştir (Zhou vd. 2007; Hu vd. 2013; Sun vd. 2013).

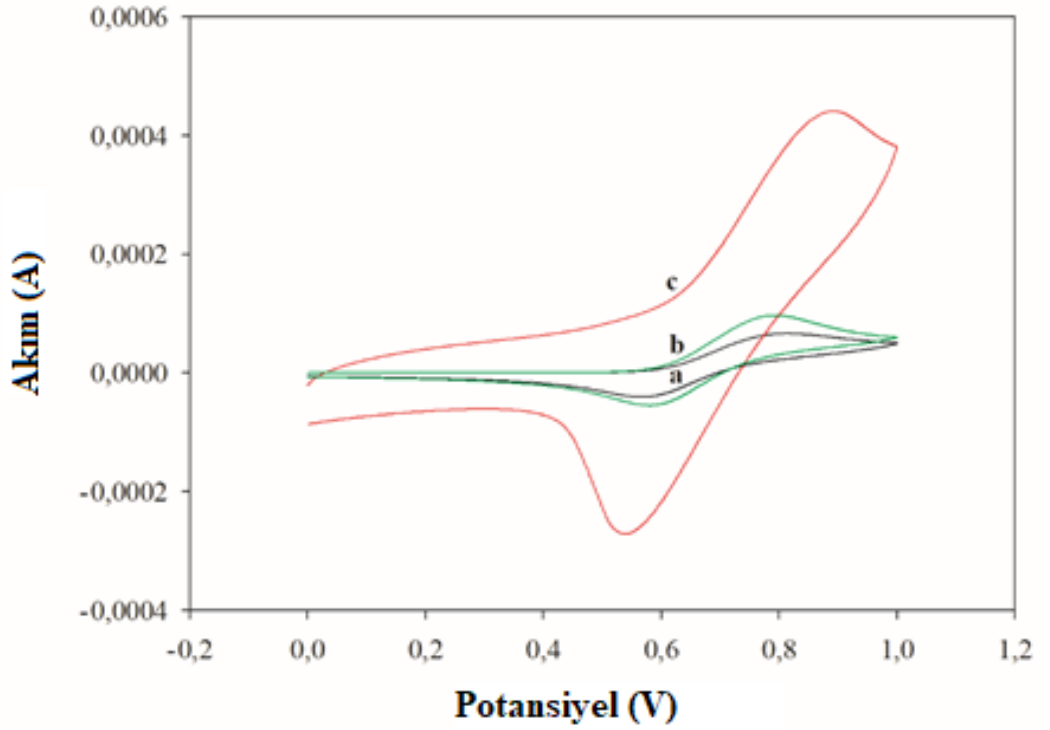


Şekil 5.4. SB ve organo-bentonit'lerin TG-DTA verileri

## 5.6. Voltammetrik Uygulamalar

### 5.6.1. NSP-bentonit karbon pasta elektrotun klorit iyonuna elektrokimyasal davranışı

$\text{ClO}_2^-$  iyon çözeltisinin voltammetrik davranışı, döngüsel voltammetri (DV) ile 50 mV/s'lik bir tarama hızında 0,0-1,0 V potansiyel aralığında araştırıldı. İlk çalışmalar, NSP bentonitin katalitik etkisini belirlemek için yapıldı. Bu amaçla, saf bentonite, saf NSP ve NSP-bentonit ile ayrı ayrı karbon pasta elektrotları hazırlandı. Hazırlanan bu KPE elektrotların 10,0 mM  $\text{ClO}_2^-$  iyon çözeltisine karşı DV yanıtları Şekil 4.5'de verildi.

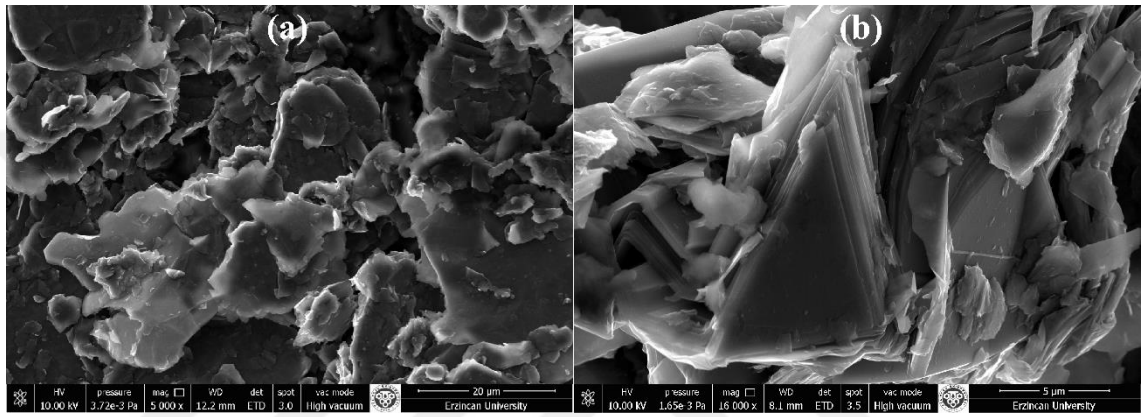


Şekil 5.5. (a) SB, (b) NSP ve (c) NSP-bentonit karbon pasta elektrotlarının döngüsel voltamogramları

Hazırlanan tüm karbon pasta elektrotlarda pH 5,0 tamponunda klorit iyonunun yarı tersinir oksidasyonu gözlemlendi. Bununla birlikte, en yüksek pik akımı (Bkz. Şekil 5.5 (c)) NSP-bentonit KPE'dan elde edildi. Pik akım artışı, daha geniş elektro-aktif yüzey alanına ve hızlı elektron transfer kinetiğine bağlanabilir.

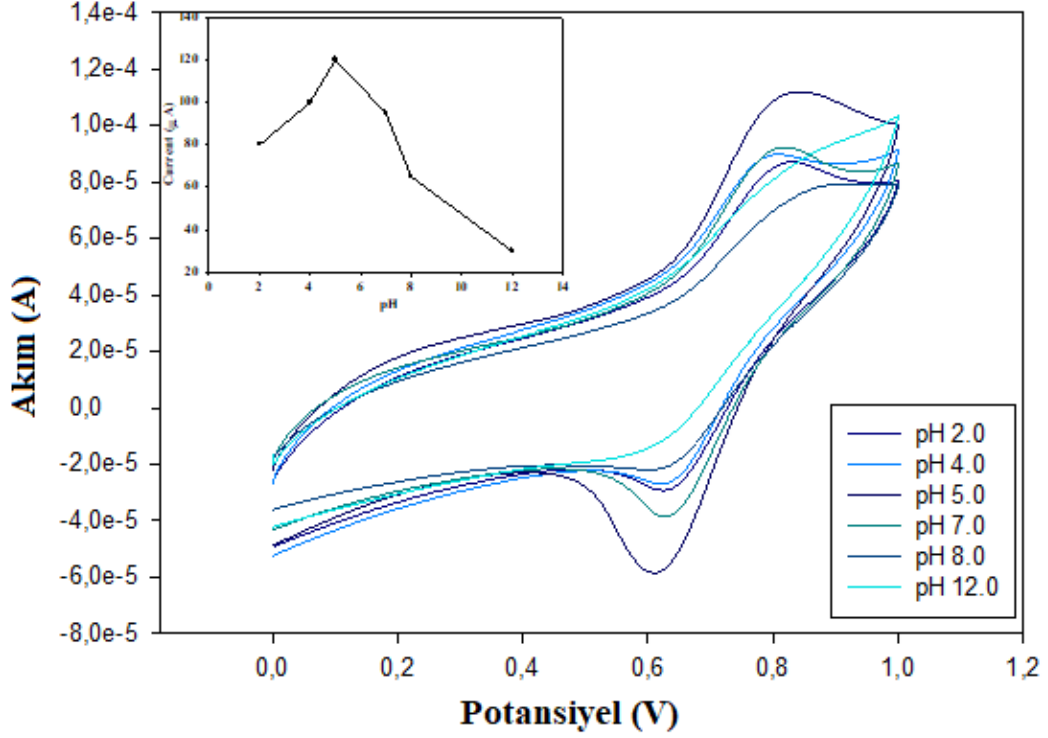
### 5.6.2. Hazırlanan NSP-bentonit karbon pasta elektrot yüzeyinin SEM görüntüleri

Saf grafit ve NSP-bentonit elektro aktif bileşenin kullanılmasıyla hazırlanan klorit iyon duyarlı voltammetrik karbon pasta elektrotlarının yüzey morfolojisini belirlemek için SEM görüntüleri alındı. Hazırlanan elektrotların yüzeylerinden kesitler alınarak elde edilen SEM görüntüleri Şekil 5.6'da verildi. NSP-bentonit parçacıklarının grafit parçacıkları üzerinde dağıldığı görülmektedir (Şekil 5.6 (b)).



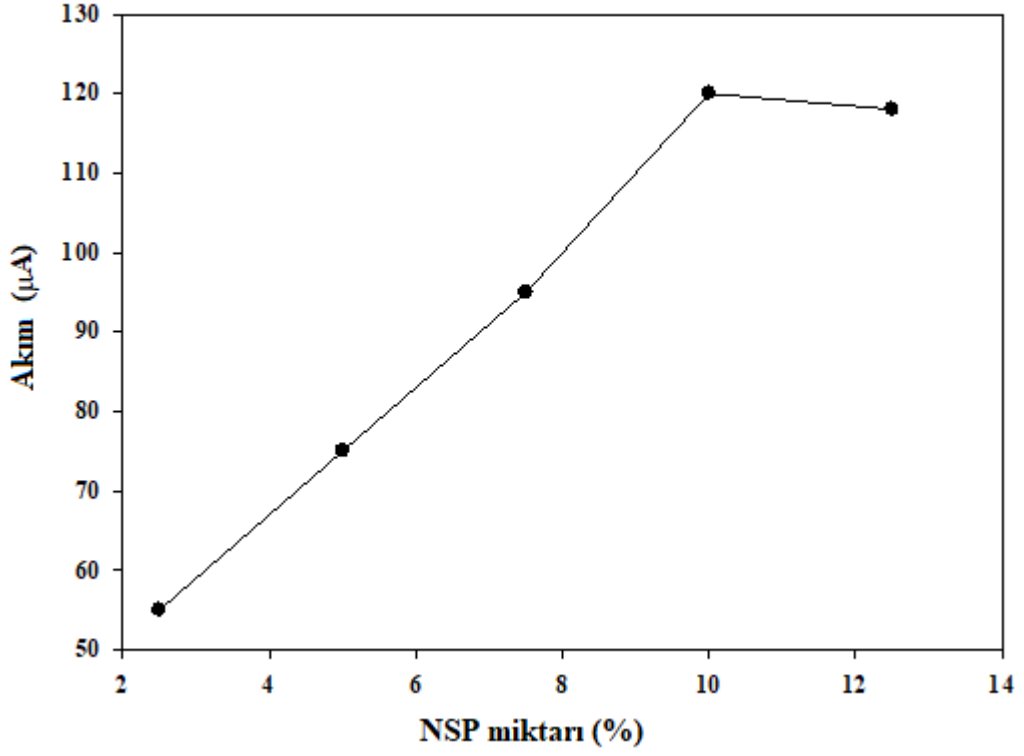
**Şekil 5.6.** (a) Saf grafit, (b) NSP-bentonit ile hazırlanan karbon pasta elektrot yüzeyinin SEM görüntüleri

### 5.6.3. Geliştirilen NSP-bentonit karbon pasta elektrotunun optimizasyonu



Şekil 5.7. pH 2,0-12,0 aralığında 10,0 mM ClO<sub>2</sub><sup>-</sup> iyon çözeltisine karşı elde edilen döngüsel voltamogramlar

Klorit iyonunun pik karakterizasyonundan sonra, 0,04 M Britton-Robinson tamponu kullanılarak ölçüm hücresi pH 2,0-12,0 aralığında optimize edildi. Şekil 5.7'de 10,0 mM ClO<sub>2</sub><sup>-</sup> çözeltisi için elde edilen döngüsel voltammogram'lar verilmiştir. pH 5'e yükseltildiğinde ve daha yüksek pH'larda pik akımı oranı önemli ölçüde azaldı. Diğer taraftan, pik potansiyelinde sadece küçük dalgalanmalar gözlemlendi. Mevcut değişikliklerin sebebi pH 5,0'in altındaki pH değerlerinde muhtemel asidik bozulmalardır. Ayrıca, NSP-bentonitin zeta potansiyeli asidik ortamda kısmen pozitif ve bu sonuç klorit iyonlarının elektrot yüzeyine taşınmasını artırabilir.

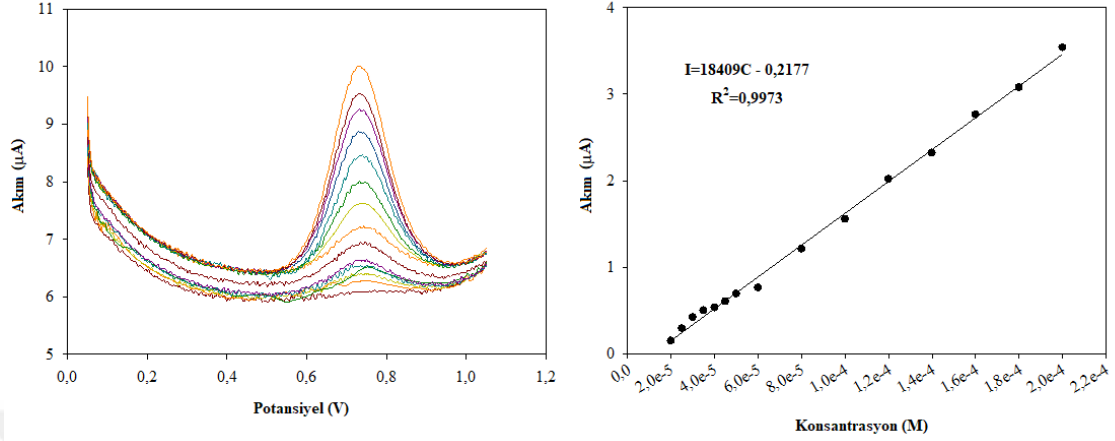


**Şekil 5.8.** NSP miktarının 10,0 mM  $\text{ClO}_2^-$  iyonlarının oksidasyon pik akımına etkisi

10,0 mM  $\text{ClO}_2^-$  tepkisi modifiye KPE'de NSP-bentonit miktarının etkisi, aynı deneysel şartlar altında NSP bentonit'in 2,50 ile 12,50 aralığında yüzdesinin değiştirilmesiyle test edildi. Şekil 5.8' den de görülebileceği gibi, 10,0 mM  $\text{ClO}_2^-$  iyonlarının oksidasyon pik akımı % 12,5'e kadar artmış ve muhtemelen KPE elektrodunun yüzey doygunluğuna bağlı olarak bir istikrar (plato)'ya ulaşmıştır.



#### 5.6.4. Geliştirilen NSP-bentonit karbon pasta elektrotunun analitik yöntem parametreleri



Şekil 5.9. NSP-bentonite KPE için voltammogram ve kalibrasyon eğrisi

Deneysel parametrelerin optimizasyonundan sonra kalibrasyon eğrisi oluşturularak geliştirilen elektrodun doğrusal çalışma aralığı belirlenmiştir. Şekil 5.9'da gösterildiği üzere geliştirilen elektrod  $2,0 \times 10^{-5}$  ile  $2,2 \times 10^{-4}$  M aralığında doğrusal yanıt göstermiştir. Bu aralıkta regresyon katsayısı ( $R^2$ ) 0,9973 olarak bulunmuştur. Bu değer teorik değer olan 1,000'a çok yakındır (Al-Zahrani E. vd., 2016).

Elde edilen analitik parametreler Tablo 5.2'de verilmiştir. Doğrusal aralığın tayinin ardından yöntemin nicel tayin sınırı (LOQ)  $20 \mu\text{M}$  ve belirtme alt sınırı (LOD) ise  $6 \mu\text{M}$  olarak bulunmuştur.

Tablo 5.2. Elde edilen analitik parametreler

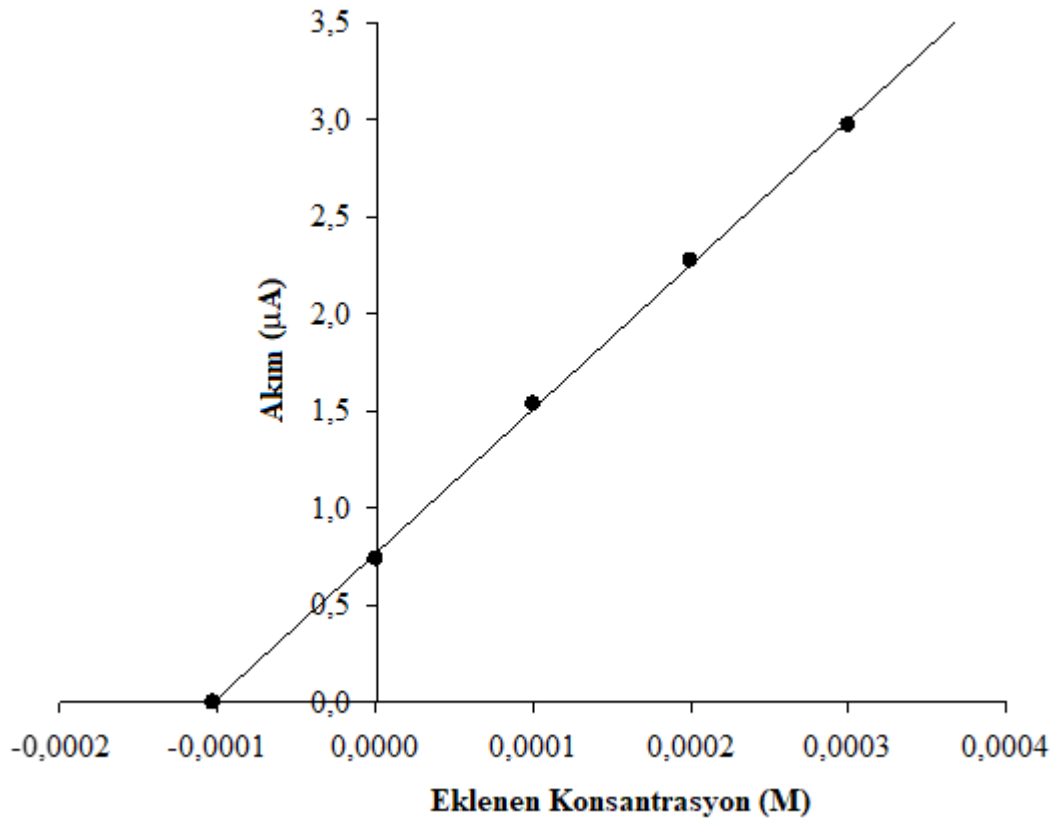
Tekrarlanabilirlik	% 5,0 (N=5, 10 mM için)
Tekrarüretilebilirlik	% 6,8 (N=5, 10 mM için)
Doğrusal aralık	$2,0 \times 10^{-5}$ - $2,2 \times 10^{-4}$ M
Regasyon Katsayısı ( $R^2$ )	0,9973
Belirtme alt sınırı (LOD)	$6 \mu\text{M}$
Nicel tayin sınırı (LOQ)	$20 \mu\text{M}$
Doğruluk	% 98,5 ( $20 \mu\text{M}$ için)

### 5.6.5. Geliştirilen NSP-bentonit karbon pasta elektrotunun analitik uygulaması

Geliştirilen elektrot şişe sularında klorit tayinine uygulanmıştır. Şişe suyundaki klorit iyonu derişimi nicel tayin sınırının altında bulunduğundan şişe suyu örneklerine standart katılarak örnek ortamında geri kazanım değerleri hesaplanmış ve elde edilen veriler Tablo 5.3'de verilmiştir. Oluşturulan standart katma eğrisi Şekil 5.10'da görülmektedir. Bu ortamda geri kazanım değerleri %  $103 \pm 3$  olarak hesaplanmıştır.

**Tablo 5.3.** Şişe suyu analizlerinde elde edilen geri kazanım değerleri

Numune	Eklene	Bulunan	Geri Kazanım
	(mM)	(mM)	(%)
Şişe Suyu	10	10,3	$103 \pm 3$



**Şekil 5.10.** Şişe suyuna standart katma eğrisi

## 6. SONUÇLAR

Sonuç olarak, farklı miktarda (0,5-3,0 Katyon Değişim Kapasitesi (KDK) N-setilpiridinyum (NSP) katyonları ile modifiye edilmiş bir seri organobentonit numuneleri hazırlandı ve bu numuneler X-ışınları kırınımı (XRD), Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR), Taramalı elektron mikroskobu- Enerji yayımlı X-ışınları (SEM-EDX) ve termik analiz Termogravimetri/ Türevsel Termogravimetri ve Diferansiyel Termik Analiz (TG/DTG ve DTA) teknikleriyle karakterize edildi. Daha sonraki aşamada elektroaktif malzeme olarak kullanılan organo-bentonit'lerden hazırlanan yeni karbon pasta elektrodu (KPE) ile su numunelerinde voltammetrik analizlerinde klorit iyonunun miktar tayini gerçekleştirildi. NSP katyonlarının bentonit tabakaları arasına girmesiyle kilin temel boşluğunun 14,06-20,98 Å aralığında değiştiği ve FT-IR, termal analiz ve SEM, EDX sonuçları da yüklenen NSP miktarına bağlı olarak araya giren surfaktant miktarının arttığını gösterdi.

Organobentonit'lerle hazırlanan karbon pasta elektrotların döngüsel voltammetrik (DV) davranışları  $\text{ClO}_2^-$  iyonu çözeltisinde 0,0-1,0 V potansiyel aralığında 50 mV/s'lik bir tarama hızında incelendi. En iyi sonucu veren 3,0KDK.NSP-bentonitin % 2,50-12,50 miktarına sahip karbon pasta elektrotta 10,0 mM  $\text{ClO}_2^-$  iyonu üzerindeki davranışı ile elektroaktif malzemenin oranının etkisi araştırıldı. pH 2,0-12,0 aralığında 0,04 M Britton-Robinson tamponu kullanılarak ölçüm hücresinin pH değeri optimize edildi. Optimize koşulları altında, geliştirilen klorit iyon duyarlı voltammetrik NSP-bentonit karbon pasta elektrot  $2,0 \times 10^{-5}$  -  $2,0 \times 10^{-4}$  M klorit iyon konsantrasyonları aralığında doğrusal bir davranış gösterdi. Elektrotun tekrarlanabilirliği ve tekrar üretilebilirliği sırasıyla % 5,0 ve % 6,8 (N= 5) olarak hesaplandı.

Sonuçta, elektrot içme sularının analizinde başarıyla uygulandı ve ortalama geri kazanım %  $103 \pm 3$  olarak hesaplandı. Verilerin istatistiksel değerlendirilmesi, geliştirilen modifiye elektrodun gerçek su numune matrislerinde klorit tayininde başarıyla kullanılabileceğini gösterdi. Geliştirilen modifiye elektrot düşük maliyeti, üretim kolaylığı, tekrarlanabilirlik, tekrarüretilebilirlik, doğrusal aralık, regasyon katsayısı ( $R^2$ ), belirtme alt sınırı(LOD), nicel tayin sınırı (LOQ), doğruluk özelliklerinden dolayı diğer klorit tayin tekniklerine alternatif olarak kullanılabilir.

## KAYNAKLAR

- Aieta, E Marco, Paul V Roberts, ve Margarita Hernandez. 2018 "Dioxid" 76 (1): 64–70.
- Al-Zahrani, E., M.T. Soomro, R.M. Bashami, A.U. Rehman, E. Danish, I.M.I. Ismail, M. Aslam, ve A. Hameed. 2016 "Fabrication and performance of magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) modified carbon paste electrode for the electrochemical detection of chlorite ions in aqueous medium", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4 (4): 4330–41. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.09.036>.
- Alemdar, A. (2001) "Bentonit ve Montmorilonit Dispersiyonlarının Reolojik, Viskoelastik ve Koloidal Özellikleri Üzerine Organik ve İnorganik Tuzların Etkisi", Doktora Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü*, İstanbul, 19-21.
- Blute, Nicole, David Pedersen, Xueying Wu, ve Ed Means. 2013. "Demonstration testing of nitrification control using chlorite in Irvine, Calif", *Journal - American Water Works Association*, <https://doi.org/10.5942/jawwa.2013.105.0051>.
- Baldassari, S., Komarneni, S., Mariani, E. ve Villa, C., (2006) "Microwave versus conventional preparation of organoclays from natural and synthetic calys", *Applied Clay Science*, 31, 134–141
- Bailey, S.W. (1980) Summary of recommendations of AIPEA [Association Internationale Pour l'Etude des Argiles] nomenclature committee on clay. *American Mineralogist*, 65, 1-7.
- Caglar, B., B. Afsin, A. Tabak, ve E. Eren. 2009. "Characterization of the cation-exchanged bentonites by XRPD, ATR, DTA/TG analyses and BET measurement", *Chemical Engineering Journal*, 149 (1–3): 242–48. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.10.028>.
- Caglar, B., F. Coldur, S. Caglar, O. Cubuk, A. Tabak, ve C. Topcu. 2016. "Structural, thermal and morphological properties of a novel poly(acrylamide-comethacrylic acid)/organoclay nanocomposite", *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, 47 (3): 0–18. <https://doi.org/10.1080/15533174.2016.1186063>.
- Cubuk, Osman, Bulent Caglar, Cihan Topcu, Fatih Coldur, Gokhan Sarp, Ahmet Tabak, ve Erdal Sahin. 2015. "Structural characterization of hexadecyltrimethylammonium-smectite composites and their potentiometric electrode applications", *Applied Surface Science*, 338: 99–112. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.02.110>.
- Czimerro, A., Bujdak, J. ve Dhormann, R., (2006) "Traditional and novel methods for estimating the layer charge of smectites, *Applied Clay Science*, 34, 2–13.
- Çekirdek, P. 2005 "Voltametrik Metotlarla Ditiyofosfanat Anyonlarının

- Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi", Doktora Tezi, **Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara 14–24
- Çağlar, B. (2003) "Çeşitli Kaolin-Organik Molekülleri Ara-yüzey Kompleksleri" , **Doktora Semineri**, Samsun.
- Darder, Margarita, Montserrat Colilla, ve Eduardo Ruiz-Hitzky. 2005. "Chitosan-clay nanocomposites: Application as electrochemical sensors", **Applied Clay Science**, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2004.02.009>.
- Dogan total, B. (2011) "Bazı Antiviral ve Antineoplastik İlaç Etken Maddelerinin DNA ile etkileşimi ve Elektrokimyasal Analizleri", Doktora Tezi, **Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 1-21.
- Duran, T., 2009, "2-Aminopiridin'in Camsı Karbon Elektrot Yüzeyinde Temas Açısı Ölçüm Tekniğiyle Özelliklerinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, **Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Konya, 2-3, 17-21, 32.
- Duman Parlak, M. (2009) "Modifiye Edilmiş Killerle Ağır Metallerin Uzaklaştırılması", Yüksek Lisans Tezi, **Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, İstanbul, 23-24.
- E. Al-Zahrani, M.T. Soomro, R.M. Bashami, A.U. Rehman, E. Danish, I.M.I. Ismail, M. Aslam, A. Hameed, Fabrication and performance of magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) modified carbon paste electrode for the electrochemical detection of chlorite ions in aqueous medium, **J. Environ. Chem. Eng.** 4 (2016) 4330–4341. doi:10.1016/j.jece.2016.09.036.
- Göver, T. (2011) "6-(Ferrosenil) Hegzantiyol ' ün Altın Elektrot Yüzeyindeki Elektrokimyasal Etkisinin ve Özelliklerinin incelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, **Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Konya, 18–21
- Gates, D.J., 1998. *The Chlorine Dioxide Handbook*, Water Disinfection Series, AWWA, Philadelphia.
- Grim, R.E. 1962 Adsorption surface area and porosity, **Mc Graw-Hill**, New York
- Güven, O. (2010) "Farklı Bentonit Tipleri İle Stiren Bütil Akrlat Esaslı Nanokompozitlerin Üretimi ve Karakterizasyonu", **Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü**, İstanbul, 1–10
- Grim, R.E. 1988. The history of the development of clay minerology, *Clays and Clay Minerals*. 36. 97–101
- Hancıoğlu, Ç. (2015) "Kaolin ve Bentonit Türü Killerde Bulunan Silikaların Belirlenmesi", Yüksek Lisans Tezi, **Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 1–19
- Hoehn, R.C., 1992. Chlorine dioxide use in water treatment: Key issues, *Proceedings of*

the 2nd **International Symposium, Chlorine Dioxide and Drinking Water Issues**, Houston, TX. AWWA Research Foundation.

Hu, Zhengwen, Gaohong He, Yuanfa Liu, Chunxu Dong, Xuemei Wu, ve Wei Zhao. 2013. "Effects of surfactant concentration on alkyl chain arrangements in dry and swollen organic montmorillonite", *Applied Clay Science*, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.03.004>.

Holler, D.A., Nieman, F.J. T. A., (2007) Skoog, Enstrümantal Analiz İlkeleri, Kılıç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H., Ankara, 588, 639-640.

İSKİ Su Arıtma Daire Başkanlığı, Çakmakçı, M., 2010. Büyükçekmece Gözetme Müdürlüğü'nde Klor Dioksitin Dezenfektan Olarak Kullanılabilirliğinin Araştırılması Projesi, İstanbul.

İpekoğlu, B., Kurşun, İ., Bilge, Y. ve Barut, A. (1997) "Türkiye Bentonit Potansiyeline Genel Bir Bakış", *2. Endüstriyel Hammadde Sempozyumu*, İzmir, 51-56

Karadağ, S. G. (2011) "Klor dioksitin Dezenfeksiyon Amaçlı Kullanımında Yan Ürün Oluşumunun Araştırılması : İstanbul Ömerli ve Büyükçekmece Ham Suları", Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 38-39.

Karakoyun, G. (2014) "Erzincan'da Hava Kirliliğine Bağlı Olarak Sarı Çamlarda (*Pinus sylvestris* L. var. *hamata steven*) Ağır Metal Birikimi", Yüksek Lisans Tezi, *Erzincan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Erzincan, 1-4

Myers, John N., William H. Steinecker, Zechariah D. Sandlin, James A. Cox, Gilbert Gordon, ve Gilbert E. Pacey. 2012a. "Development of an automated on-line electrochemical chlorite ion sensor", *Talanta*, 94: 227-31. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.03.026>.

Noyan, H., Önel, M. and Sarıkaya, Y. (2006) The effect of heating on the surface area, porosity and surface acidity of a bentonite. *Clay and Minerals*, 54(3), 377-384.

Ouellet-Plamondon, Claudiane M., Joanna Stasiak, ve Abir Al-Tabbaa. 2014. "The effect of cationic, non-ionic and amphiphilic surfactants on the intercalation of bentonite", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.12.032>.

Philippi, Marilia, Heldiane S. dos Santos, Aline O. Martins, Carla M N Azevedo, ve Marçal Pires. 2007. "Alternative spectrophotometric method for standardization of chlorite aqueous solutions", *Analytica Chimica Acta*, <https://doi.org/10.1016/j.aca.2006.12.053>.

Praus, Petr. 2004a. "Determination of chlorite in drinking water by on-line coupling of capillary isotachopheresis and capillary zone electrophoresis", *Talanta*, 62 (5): 977-82. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2003.10.021>.

Reider, M., Cavazzini, G., D'yakonov, Y.S., Frank-Kamenetskii, V.A., Gottardi, G.,

- Guggenheim, S., Koval, P.V., Muller, G., Neiva, A.M.R., Radoslovich, E.W., Robert, J-L., Sassi, F.P., Takeda, H., WEISS Z. and Wones D.R. (1998) *Nomenclature of micas. Clay and Clay Minerals*, 46(5), 586-595.
- Sun, Zhiming, Yuri Park, Shuilin Zheng, Godwin A. Ayoko, ve Ray L. Frost. 2013. "XRD, TEM, and thermal analysis of Arizona Ca-montmorillonites modified with didodecyldimethylammonium bromide", *Journal of Colloid and Interface Science*, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.07.007>.
- Sadıkoğlu, M. 2005 "Camsı Karbon ve Modifiye Edilmiş Camsı Karbon Elektrotlar Kullanılarak Bazı Schiff Bazlarının Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi", Doktora, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 10-65
- Topcu, Cihan. 2016. "Highly selective direct determination of chlorate ions by using a newly developed potentiometric electrode based on modified smectite", *Talanta*, <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.09.018>.
- Tural, H., Gökçel, H., Ertas, F.N., 2003, Enstrümental Analiz I Elektroanalitik Yöntemler, Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, Bornova-İzmir, 131.
- Wallenborg, Susanne R, Susan M Dorholt, Alexander Faibushevich, ve Craig E Lunte. 1999. "Determination of Chlorite in Drinking Water Using Capillary Electrophoresis with Amperometric Detection", *Electroanalysis*, 11 362-366.
- Yaylalı, G., Değirmenci, S., Şirin, B. ve Akarlar, N. (2001) "Türkiye' de Döküm Bentonitlerinin 2000' lerde iyileştirilmesi" *T.M.M.O.B. Metalurji Mühendisleri Odası Dergisi*, 126, 12-19
- Yılmaz, S. (2016) "Voltametri", Uygulama Örnekleriyle Elektroanalitik Kimya, 4., *Gazi Kitapevi Tic. Ltd. Şti.* Ankara, 73-285
- Zaghouane-Boudiaf, H., Mokhtar Boutahala, Sousna Sahnoun, Chafia Tiar, ve Fatima Gomri. 2014. "Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing the 2,4,5-trichlorophenol", *Applied Clay Science*, 90, 81-87. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.12.030>.
- Werdehoff, K.S. and Singer, P.C., 1987. Chlorine Dioxide Effects on THMFP, TOXFP and the Formation of Inorganic by-products, *Journal of American Water Works Association*, 79 (9), 107-113.
- Zhou, Qin, Ray L. Frost, Hongping He, ve Yunfei Xi. 2007. "Changes in the surfaces of adsorbed para-nitrophenol on HDTMA organoclay-The XRD and TG study", *Journal of Colloid and Interface Science*, 307 (1), 50-55.

## EKLER

### **Ek-1.** Tez Çalışması Süresince Yapılan Akademik Çalışmalar

Çolak Işıl, Özdokur Kemal Volkan, Çağlar Bülent, Çoldur Fatih, Çubuk Osman (2018). Voltammetric Determination of Chlorite Using Carbon Paste Electrode Modified with N-Cetylpyridinium-Smectite. **8th Black Sea Basin Conference on Analytical Chemistry (8th BBCAC)** 9-11 May, 2018 Istanbul/Turkey (Özet Bildiri/Poster)(Yayın No:4273640).





## ÖZGEÇMİŞ

1990 yılında Erzincan'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Erzincan'da tamamladı. Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 2013 yılında Kimyager unvanı ile mezun oldu.

