



GİRESUN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

**TETRA SODYUM;3-[[4-[[4-[(6-AMİNO-1-HİDROKSİ-3-SÜLFONATO-2-
NAFTİL AZO)]-6-SÜLFONATO-1-NAFTİL AZO]-1-NAFTİL AZO]
NAFTALİN-1,5 DİSÜLFONAT (DIRECT BLUE 71)' IN
ELEKTROKİMYASAL İNDİRGENME DAVRANIŞININ BELİRLENMESİ**

SERKAN ŞEN

OCAK 2014

GİRESUN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

TETRA SODYUM;3-[[4-[[4-[(6-AMİNO-1-HİDROKSİ-3-SÜLFONATO-2-
NAFTİL AZO)]-6-SÜLFONATO-1-NAFTİL]AZO]-1-NAFTİL]AZO] NAFTALİN-
1,5 DİSÜLFONAT (DIRECT BLUE 71)' IN ELEKTROKİMYASAL
İNDİRGENME DAVRANIŞININ BELİRLENMESİ

SERKAN ŞEN

OCAK 2014

Fen Bilimleri Enstitü Müdürünün Onayı.

.../.../.....

Doç. Dr. Kültiğın ÇAVUŞOĞLU

Müdür

Bu tezin Yüksek Lisans Tezi olarak Kimya Anabilim Dalı standartlarına uygun olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Murat TAŞ

Anabilim Dalı Başkanı

Bu tezi okuduğumu ve Yüksek Lisans Tezi olarak bütün gerekliliklerini yerine getirdiğini onaylarım.

Yrd. Doç. Dr. Saim TOPÇU

Danışman

Jüri Üyeleri

Doç.Dr.Temel ÖZTÜRK (Başkan)

Doç.Dr.Serkan SOYLU (Üye)

Yrd.Doç.Dr.Saim TOPÇU (Danışman, Üye)

ÖZET

TETRA SODYUM;3-[[4-[[4-[(6-AMİNO-1-HİDROKSİ-3-SÜLFONATO-2-NAFTİL AZO)]-6-SÜLFONATO-1-NAFTİL]AZO]-1-NAFTİL]AZO] NAFTALİN-1,5 DİSÜLFONAT (DIRECT BLUE 71)' IN ELEKTROKİMYASAL İNDİRGENME DAVRANIŞININ BELİRLENMESİ

ŞEN, Serkan

Giresun Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Saim TOPÇU

OCAK 2014, 74 sayfa

Tetrasodyum;3-[[4-[[4-[(6-amino-1-hidroksi-3-sülfonato-2-naftilazo)]-6-sülfonato-1-naftil]azo]-1-naftil]azo] naftalin-1,5 disülfonat (Direct Blue71) azo boyarmaddesinin elektrokimyasal davranışları Britton Robinson tamponunda pH 2-12 aralığında kare dalga voltametri, diferansiyel puls voltametri, döngüsel voltametri ve örnekleme akım polarografisi teknikleriyle incelenmiştir. Elektrot reaksiyonunun pH'a bağlı olduğu, pH arttıkça elektrot reaksiyonunun negatif potansiyele kaydığı, asidik ve bazik bölgelerde farklı sayıda protonun elektrot reaksiyonuna katıldığı gözlemlenmiştir. Azo boyarmaddenin asidik ortamda elektroda adsorbe olduğu, tersinmez olarak indirgendiği belirlendi. Azo boyarmaddenin kompleks bir mekanizma üzerinden indirgendiği bulundu.

Anahtar Kelimeler: Azo boyarmadde, Voltametri, Polarografi, Elektrokimyasal Davranış, Bisazo, Trisazo

ABSTRACT

INVESTIGATION OF ELECTROCHEMICAL BEHAVIOURS OF
TETRASODIUM; 3-[[4-[[4-[(6-AMINO-1-HYDROXY-3-SULPHONATO-2-
NAPHTHYLAZO)]-6-SULPHONATO-1-NAPHTHYL]AZO]-1-
NAPHTHYL]AZO] NAPHTHALENE-1,5-DISULPHONATE (DIRECT BLUE 71)

ŞEN, Serkan

University of Giresun

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry, Master Thesis

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Saim TOPÇU

JANUARY 2014, 74 pages

Electrochemical behaviours of an azo dye derivative; tetrasodium; 3-[[4-[[4-[(6-amino-1-hidroxy-3-sulphonato-2-naphthylazo)]-6-sulphonato-1-naphthyl]azo]-1-naphthyl]azo] naphthalene-1,5 disulphonate (Direct Blue 71) were investigated by using voltammetric techniques such as differential pulse voltammetry, square wave voltammetry, cyclic voltammetry and sampled current polarography in Britton - Robinson buffer at range of pH 2-12. It was observed that the electrode reaction depends on pH value of the solution and the electrode reaction shifts negative potentials due to the increase in pH. Electrochemical studies indicated that the number of protons which take place in electrode reaction were different in acidic and basic media. An irreversible reduction process with adsorption occurred in acidic media. It was concluded that azo dye has a complex reduction mechanism.

Key words: Azo dye, Voltammetry, Polarography, Electrochemical Behaviour, Bisazo, Trisazo

Kızıma

TEŐEKKÖR

Bu yűksek lisans tezimin ortaya çıkmasında bana her tűrlű bilimsel desteęi saęlayan, bilgi ve gűrűşlerini esirgemeyen çok deęerli hocam Yrd. Doç. Dr. Saim TOPÇU 'ya teőekkűr ederim. Ayrıca tezin her aőamasında bana maddi manevi destek olan annem, babam, eőim ve deęerli arkadaőım Hűseyin UZLU' ya da teőekkűr ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	IV
İÇİNDEKİLER	V
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VII
SİMGELER DİZİNİ.....	X
KISALTMALAR	X
1.GİRİŞ	1
1.1. Voltametri ve Polarografi.....	3
1.1.1. Voltametride Kullanılan Elektrotlar.....	4
1.1.1.1. Çalışma Elektrodu.....	4
1.1.1.2. Referans (Karşılaştırma) Elektrot	5
1.1.1.3. Karşı (Yardımcı) Elektrot	5
1.1.2. Destek Elektrolit.....	6
1.1.3. Elektroetkin Maddenin Taşınımı.....	6
1.1.4. Voltamogram.....	6
1.1.5. Difüzyon Akımı	8
1.1.6. Kinetik Akım.....	9
1.1.7.Katalitik Akım.....	10
1.1.8. Adsorpsiyon Akımı	11
1.1.9.İlkoviç Denklemi.....	11
1.1.10.Heyrovsky-İlkoviç Eşitliği	13
1.2.Polarografik Teknikler	15
1.2.1.Normal Puls Polarografisi	15
1.2.2. Diferansiyel Puls Polarografisi (DPP)	16
1.2.3. Kare Dalga Voltametri (SWV).....	17
1.3. Potansiyel Tarama Teknikleri	19
1.3.1. Dönüşümlü Voltametri (CV)	19
1.3.1.1. Tersinir Reaksiyonlar	20
1.3.1.2. Tersinmez Reaksiyonlar.....	23

1.3.1.3. Yarı Tersinir Reaksiyonlar.....	24
1.3.2. Reaksiyon Mekanizmaları.....	25
1.3.2.1. EC Mekanizması.....	25
1.3.2.2. CE Mekanizması.....	25
1.3.2.3. Katalitik Mekanizma.....	26
1.3.2.4. ECE Mekanizması.....	26
1.3.3. Adsorpsiyonun CV ile İncelenmesi.....	27
1.4. Organik Bileşiklerin Voltametik Davranışı ve pH Etkisi.....	27
2. MATERYAL VE METOT.....	31
2.1. Kullanılan Cihaz ve Düzenekler.....	31
2.2. Deneylede Kullanılan Kimyasal Maddeler, Çözeltiler ve Hazırlanışları.....	31
2.2.1. Kullanılan Azo Bileşiği.....	31
2.2.2. Çözeltilerinin Hazırlanması.....	32
2.2.3. Destek Elektrolit Seçimi.....	32
2.3. Kullanılan Elektrotlar.....	32
2.4. Deneysel Çalışma Şartları.....	33
2.4.1. Kare Dalga Voltametri (SWV).....	34
2.4.2. Diferansiyel Puls Polarografisi (DPP).....	34
2.4.3. Dönüşümlü Voltametri (CV).....	34
2.4.4. Akım Örnekli Polarografi (SCP).....	34
2.5. Deneysel Teknik.....	35
3. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	36
3.1. DB 71 maddesinin Elektrokimyasal Davranışları.....	36
3.1.1. Kare Dalga Voltamogramları (SWV).....	36
3.1.2. Diferansiyel Puls Polarogramları (DPP).....	39
3.1.3. Dönüşümlü voltametri (CV).....	43
3.1.4. Örneklemeli Akım Polarogramı (SCP).....	66
4. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	67
5. KAYNAKLAR.....	71
6. ÖZGEÇMİŞ.....	74

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Tipik bir voltametri hücresi.....	4
Şekil 1.2. Örnek bir doğrusal Polarogramın genel gösterimi.....	7
Şekil 1.3. Damla ömrü süresince Faradaik ve kapasitif akım değişimi	16
Şekil 1.5. Diferansiyel puls polarografisinde potansiyelin zamanla değişimi	17
Şekil 1.7. Kare dalga voltametrişi	18
a) Potansiyelin zamanla değişimi b) Akım farkları ve katodik, anodik bileşenleri	18
Şekil 1.8. LSV ve CV tekniklerinde potansiyel taramasının zamanla değişimi	19
Şekil 1.9. Doğrusal taramalı polarogram	20
Şekil 1.10. LSV ve CV’de akımın potansiyel tarama hızı ile değişimi	21
Şekil 1.11 Dönüşümlü voltametricde akım potansiyel eğrisi.....	22
Şekil 1.12. Tersinmez bir elektrot reaksiyonunun dönüşümlü voltamogramında tarama hızı ile potansiyelin değişimi.....	23
Şekil 1.13. Yarı tersinir bir elektrot reaksiyonunda pik akımının potansiyel tarama hızının karekökü ile değişimi	24
Şekil 1.14. Organik bileşiklerin $E_{1/2} - pH$ değişimi	29
Şekil 2.1. BAS Epsilon E2 voltametric analiz cihazı.....	31
Şekil 2.2. DB 71 azo boyarmaddesinin açık yapısı.....	32
Şekil 2.3. Polarografik analizde oksijenin indirgenmesi.....	33
Şekil 3.1. SWV voltamogramları I.....	36
Şekil 3.2. SWV voltamogramları II.....	37
Şekil 3.3. (SWV) Pik potansiyellerinin pH ile değişimi	38
Şekil 3.4. (SWV) Pik akımlarının pH ile değişimi.....	38
Şekil 3.5. (SWV) Toplam pik akımının pH ile değişimi.....	39
Şekil 3.6. DP polarogramları I.....	40
Şekil 3.7. DP polarogramları II	40
Şekil 3.8. DP polarogramları III.....	41
Şekil 3.9. DP polarogramları IV.....	41
Şekil 3.10. (DPP) Pik potansiyellerinin pH ile değişimi.....	42
Şekil 3.11. (DPP) Pik akımlarının pH ile değişimi	42
Şekil 3.12. (DPP)Toplam pik akımının pH ile değişimi.....	43
Şekil 3.13. CV polarogramı I.....	44

Şekil 3.14. CV polarogramı II.....	44
Şekil 3.15. (CV) Pik potansiyellerinin pH ile değişimi.....	45
Şekil 3.16. (CV) Pik akımlarının pH ile değişimi.....	45
Şekil 3.17. CV tarama hızı çalışması (pH 3.20 de 0-0.60 aralığı) 20-2000 mVs ⁻¹	46
Şekil 3.18. CV tarama hızı çalışması (pH 7.10 da -0.30-0.70 V aralığı) 20-500 mVs ⁻¹	47
Şekil 3.19. CV tarama hızı çalışması (pH 7.10 da -0.10-0.70 V aralığı) 800-2000 mVs ⁻¹	47
Şekil 3.20. CV tarama hızı çalışması (pH 7.10 da -0.10-0.85 V aralığı) 40-500 mVs ⁻¹	48
Şekil 3.21. CV tarama hızı çalışması (pH 7.10 da -0.10-0.85 V aralığı) 500-2000 mVs ⁻¹	48
Şekil 3.22. Çoklu voltamogram (pH 7.10, 0.05-0.90 V).....	49
Şekil 3.23. CV tarama hızı çalışması (pH 9.80 de -0.50-0.90 V aralığı) 20-300 mVs ⁻¹	49
Şekil 3.24. CV tarama hızı çalışması (pH 9.80 de -0.50-1.10 V aralığı) 20-2000mVs ⁻¹	50
Şekil 3.25. CV tarama hızı çalışması (pH 9.80 de -0.15-0.50 V aralığı) 20-500mVs ⁻¹	50
Şekil 3.26. CV tarama hızı çalışması (pH 9.80 de -0.15-0.45 V aralığı) 800-200mVs ⁻¹	51
Şekil 3.27. CV tarama hızı çalışması (pH 9.80 de -0.20-1.10 V aralığı) 20-500mVs ⁻¹	51
Şekil 3.28. CV tarama hızı çalışması (pH 9.80 de -0.20-1.10 V aralığı) 800-2000mVs ⁻¹	52
Şekil 3.29. CV tarama hızı çalışması (pH 9.80 de -0.20-1.40 V aralığı) 20-500mVs ⁻¹	52
Şekil 3.30. CV tarama hızı çalışması (pH 9.80 de -0.20- 1.40 V aralığı) 500-2000mVs ⁻¹	53
Şekil 3.31. Çoklu voltamogram (pH 9.80 de -0.20-0.48 V).....	53
Şekil 3.32. Çoklu voltamogram ((pH 9.80 de -0.20-1.40 V)	54
Şekil 3.33. Çoklu voltamogram (pH 9.80 de -0.50-0.80 V).....	54
Şekil 3.34. Çoklu voltamogram (pH 9.80 de -0.60-1.10 V).....	55
Şekil 3.35. Ip - v grafiği 1.10 ⁻⁶ M (pH 3.20)	55
Şekil 3.36. Ip - v grafiği 5.10 ⁻⁶ M (pH 3.20)	56
Şekil 3.37. Ip- v ^{1/2} grafiği 1.10 ⁻⁶ M (pH 3.20).....	56
Şekil 3.38. Ip - v ^{1/2} grafiği 5.10 ⁻⁶ M (pH 3.20).....	57
Şekil 3.39. logIp-logv grafiği 1.10 ⁻⁶ M (pH 3.20).....	57
Şekil 3.40. logIp-logv grafiği 5.10 ⁻⁶ M (pH 3.20).....	58
Şekil 3.41. Ip-v grafiği 1.10 ⁻⁶ M (pH 7.10) 1.pik.....	58
Şekil 3.42. Ip-v ^{1/2} grafiği 1.10 ⁻⁶ M (pH 7.10) 1.pik.....	59
Şekil 3.43. logIp-logv grafiği 1.10 ⁻⁶ M (pH 7.10) 1.pik.....	59
Şekil 3.44. Ip - v grafiği 1.10 ⁻⁶ M (pH 7.10) 2.pik.....	60
Şekil 3.45. Ip - v ^{1/2} grafiği 1.10 ⁻⁶ M (pH 7.10) 2.pik.....	60
Şekil 3.46. logIp - logv grafiği 1.10 ⁻⁶ M (pH 7.10) 2.pik.....	61
Şekil 3.47. Ip - v grafiği 1.10 ⁻⁶ M (pH 9.80) 1.pik.....	61

Şekil 3.48. $I_p - v^{1/2}$ grafiği 1.10^{-6} M (pH 9.80) 1.pik.....	62
Şekil 3.49. $\log I_p - \log v$ grafiği 1.10^{-6} M (pH 9.80) 1.pik.....	62
Şekil 3.50. $I_p - v$ grafiği 1.10^{-6} M (pH 9.80) 2.pik.....	63
Şekil 3.51. $I_p - v^{1/2}$ grafiği 1.10^{-6} M (pH 9.80) 2.pik.....	63
Şekil 3.52. $\log I_p - \log v$ grafiği 1.10^{-6} M (pH 9.80) 2.pik.....	64
Şekil 3.53. $I_p - v$ grafiği 1.10^{-6} M (pH 9.80) 3.pik.....	64
Şekil 3.54. $I_p - v^{1/2}$ grafiği 1.10^{-6} M (pH 9.80) 3.pik.....	65
Şekil 3.55. $\log I_p - \log v$ grafiği 1.10^{-6} M (pH 9.80) 3.pik.....	65
Şekil 3.56. SCP Polarogramları pH 4.10- 5.90-8.00-11.60 (5.10^{-6} M).....	66

SİMGELER DİZİNİ

V	: volt
mV	: milivolt
C	: konsantrasyon (mol.cm^{-3})
μA	: mikroamper
I_p	: pik akımı
I_p^a	: anodik pik akımı
I_p^k	: katodik pik akımı
I_d	: difüzyon akımı
E_p	: pik potansiyeli
$E_{1/2}$: yarı dalga potansiyeli
A	: elektrodun yüzey alanı (cm^2)
D	: difüzyon katsayısı ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)
t	: zaman (s)
h	: civa kolonu yüksekliği (cm)
v	: tarama hızı (V.s^{-1})
ρ	: civa yoğunluğu
m	: civa akış hızı (mg.s^{-1})

KISALTMALAR

CV	: Döngüsel Voltametri
DB 71	: Direct Blue 71 Azo Boyarmaddesi
DPP	: Diferansiyel Puls Polarografisi
LSV	: Doğrusal Taramalı Voltametri
NPP	: Normal Puls Polarografisi
SCP	: Örneklemeli Akım Polarografisi
SWV	: Kare Dalga Voltametri

1. GİRİŞ

Azo boyar maddeler başta tekstil kimyası olmak üzere kağıt, plastik, deri, kozmetik, gıda ve ilaç sanayinde, ink-jet yazıcı mürekkeplerinde, sıvı kristal uygulamalarında sıkça kullanılırlar. Ayrıca çevresel etkileri ve kanserojen özellikleri birçok araştırmacı tarafından incelenmeye değer bulunmuştur (1).

Azo bileşikleri, yapısında azo ($-N=N-$) grubu içeren alifatik ve aromatik yapıda fonksiyonel gruplar barındırırlar. Azo boyarmaddeler, yapısında iki ya da daha fazla sayıda aromatik halkayı birleştiren konjuge sistemlerden oluşurlar. Bulundurdukları azo grubu sayısına bağlı olarak monoazo, diazo ve triazo bileşikleri olarak da adlandırılırlar. Azo grubuna bağlı aromatik yapıdaki gruplara bağlı olarak boyarmaddenin fiziksel ve kimyasal özelliklerinde değişiklikler olabilmektedir (2).

Azo boyarmaddelerinin polarografisi üzerine ilk araştırma, 1926 yılında Conant ve Pratt tarafından yapılmıştır (3). Daha sonra Laitinen ve Kneip (1956), Sadler ve Bard (1968), Florence ve arkadaşları (1974) başta olmak üzere, birçok araştırmacı azo bileşikleri üzerine çalışmalar yapmıştır. Ancak bu çalışmalar, daha çok klasik polarografik metot olan doğru akım polarografisiyle gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalar yeni geliştirilen tekniklerle incelenerek elektrot olaylarına açıklık getirmiş, reaksiyon mekanizmaları açıklanarak uygulanabilir yöntemlerin geliştirilmesi sağlanmıştır (3-4).

Florence (1964) ve Nygard (1962)' nin yaptığı çalışmalarla, azobenzenin indirgenmesinin bütün pH değerlerinde azo grubuna 2 elektron ve 2 proton katılmasıyla gerçekleştiği ve hidrazobenzene dönüştüğü belirlenmiştir (5).

Çeşitli azo bileşiklerinde süstitüentlerin elektron verici yada elektron çekiciliği özelliklerinin limit akım ve yarı dalga potansiyeline etkisi Florence, T.M 1965 tarafından araştırılmıştır. BR tamponunda pH 3-12 aralığında yapılan çalışmada p- süstitüe azobenzen türevlerinde $-NH_2$, $-OH$ ve $-N(CH_3)$ gibi kuvvetli elektron verici grupların varlığının elektrot reaksiyonunun 2 elektrondan fazla elektron içermesine neden olduğu ve bu tür bileşiklerin indirgenmesinde kararsız hidrazo ara ürünlerinin oluştuğu görülmüştür (6).

Issa, I.M. ve arkadaşları (1973) tarafından yapılan çalışmalarda DCP tekniği kullanılarak farklı sübstituentler içeren 4-hidroksi monoazo bileşiklerinin polarografik davranışları Britton-Robinson tamponunda (pH 2-12) incelenmiş, asidik ortamdaki indirgenme dalgasının bazik ortamdakinin iki katı olması asidik ortamda 4, bazik ortamda 2 elektron değişimi olduğu belirlenmiştir. Ayrıca artan pH ile yarıdalga potansiyelinin negatif potansiyellere kayması, elektrot reaksiyonunun H^+ içerdiğini göstermiştir. Azo bileşiklerinin bir kısmı katalitik hidrojen dalgası gösterirken bir kısmı göstermemiş; bu durum azo grubunun bazikliği etkileyen sübstitüente bağlanmıştır (7).

Oldukça büyük molekül yapısına sahip azo boyar maddelerin sulu ortamda damlayan civa elektroduna adsorbe olduğu ve adsorpsiyonun konsantrasyona bağlı olduğu (Florence 1965; Nygrad 1966) bildirilmiştir. Barek, J. ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada (1987) N,N-dimetil-4-amino-3-metilazobenzenin Metanol-BRT tamponu ortamında pH 4-12 aralığında CV tekniği ile yapılan incelemesinde adsorpsiyonun göstergesi olarak pik yüksekliğinin tarama hızının karakökü ile değişiminin lineer olmaması gösterilmiştir (8).

Killa ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada (1991) 4-aminoantiprin türevlerinin etanol ortamında BR tamponu kullanılarak pH 2-12 aralığında voltametrik davranışları SCP, LSV, CV teknikleriyle incelenmiştir. Çalışmada 4 elektron aktarımlı ve difüzyon kontrollü tersinmez tek bir dalga gözlenmiştir. Ayrıca tarama hızı arttıkça katodik pik potansiyelinin negatif değerlere kaydığı ve tersinmezliğin arttığı belirtilmiştir. Difüzyon katsayısı İlkoviç eşitliği kullanılarak $3,5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ olarak hesaplanmıştır (9).

Menek ve Çakır (1993) 4-nitro-2-hidroksi-5-tert-bütilazobenzenin voltametrik ve polarografik davranışlarını DPP ve CV teknikleri kullanarak incelemişlerdir. Etanol-su ortamında BR tamponunda yapılan çalışmada birinci tersinir indirgenme dalgasının $-N \equiv N-$ grubuna ait olduğunu, asidik ve bazik ortamda bu grubun $2 e^-$, $2 H^+$ şeklinde hidrazo grubuna dönüştüğünü belirtmişlerdir. İkinci difüzyon kontrollü tersinmez indirgenme dalganın ise NO_2 grubuna ait olduğu ve bu grubun $4 e^-$, $4 H^+$ şeklinde hidroksil amine dönüştüğünü belirtmişlerdir. Ayrıca her iki pik potansiyelinin artan pH ile daha negatif değerlere kaydığını belirtmişlerdir (10).

Menek, N. ve arkadaşları (2001) tarafından 2-(5-bromo-2-piridilazo)-5-dietilamino)fenol boyarmaddesinin bakır (II) kompleksinin asetik asit-sodyum asetat (0,1M)

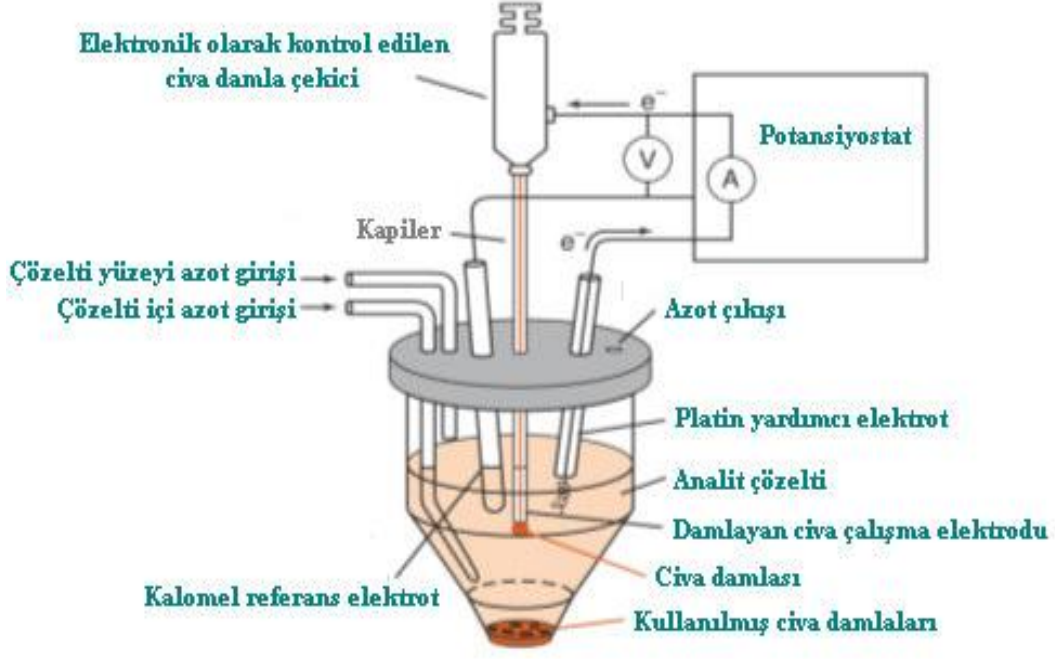
ortamında spektrofotometrik ve voltametrik teknikler kullanılarak metal-ligant oranının ve kompleks oluşum sabitinin belirlenmesi amaçlanmıştır. SWV voltamogramlarında kompleks ve liganta ait iki pik gözlenmiştir. Kompleks pik akımının boyarmadde konsantrasyonu ile değişiminden metal-ligant oranı 1:1 olarak bulunmuştur (11).

Gua ve arkadaşları (2004) tarafından yapılan çalışmada Orange II monoazo boyar maddesinin elektrokimyasal özellikleri civa elektrot kullanılarak asetat tamponunda CV tekniğiyle incelenmiş ve -0.364 V potansiyel değerinde tek bir katodik pik gözlenmiştir. Anodik taramada pik gözlenmemesi elektrot reaksiyonunun tersinmez olduğunu göstermiştir. Tekrarlanan CV voltamogramlarında ikinci dönüşte pik akımının azalması ve sabit bir değere ulaşması pik akımının adsorpsiyon kontrollü olduğunu göstermiştir. Farklı konsantrasyonlarda pH in tarama hızı ve tarama hızının kareköküne karşı değişim grafikleri incelendiğinde boyar madde pikinin düşük konsantrasyonlarda ($< 1.10^{-4}$ M) adsorpsiyon davranışı gösterdiği, yüksek konsantrasyonlarda ise ($> 1.10^{-4}$ M) akımdaki değişimin difüzyon kontrollü olduğu sonucuna varılmıştır (12).

1.1. Voltametri ve Polarografi

Akım-gerilim-değişim ilişkilerinin çalışma (indikatör) elektrodu denilen polarize (potansiyeli değişebilen) bir elektrotla incelendiği elektroanalitik yöntem Voltametri denir. Voltametri, kimyanın bir çok alanında yükseltgenme-indirgenme olaylarının, yüzeylerdeki adsorpsiyon olaylarının, kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrot yüzeylerindeki elektron aktarım mekanizmalarının incelenmesinde, sulu çözeltideki inorganik iyonların ve bazı organik türlerin tayininde yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Özellikle 1960' lardan sonra voltametrimin duyarlılık ve seçiciliğini artıran yeni yöntemlerin geliştirilmesiyle birlikte voltametri, ilaç, çevre ve biyoloji alanındaki önemli türlerin tayininde ilgi çekici bir metot haline gelmiştir.

Çalışma elektrodu olarak damlayan civa elektrot (DCE) kullanıldığında yöntem Polarografi adını alır. Voltametri, elektrot potansiyelinin değiştirilmesi ile elektroliz hücresinden geçen akımın değişmesine dayanır. Şekil 1.1 de tipik bir voltametri hücresi görülmektedir.



Şekil 1.1. Tipik bir voltametri hücresi

1.1.1. Voltamtride Kullanılan Elektrotlar

1.1.1.1. Çalışma Elektrodu

Voltamtride kullanılan elektrotların hem kimyasal hem elektrokimyasal özellikleri önemlidir. Çalışma elektrodu olarak polarlanabilen bir elektrot kullanılır. Durağan ya da döndürülerek kullanılan bu elektrotların her birinin potansiyel çalışma aralığı farklıdır. Bu aralık elektrot türüne bağlı olduğu gibi çözücüye, kullanılan elektrolit türüne ve pH' ye bağlıdır. Katodik sınırı hidrojenin oluşumu ya da destek elektrolitin indirgenmesi, anodik sınırı ise elektrot materyalinin ya da çözücünün yükseltgenmesi belirler. Asitlik arttıkça katodik bölge daralır. Elektrolit, metal iyonu ile kompleks oluşturan bir iyon ya da molekül içeriyorsa metal elektrotlara ilişkin anodik bölgede daralma gözlenir. Örneğin; Pt, Au, Hg gibi elektrotların çalışma aralığı halojenürler varlığında, halojenürlerin bu metal iyonlarıyla kompleks oluşturmasından dolayı daralmaktadır.

Voltamtride kullanılan çalışma elektrotları genel olarak şu şekilde sınıflandırılabilir:

1. Civa Kökenli elektrotlar

i) Damlayan Civa (Mekanik , Yerçekim etkili)

ii) Asılı Civa

iii) Civa Film

2. Katı Elektrotlar

i) Platin

ii) Altın

iii) Bizmut

iv) Karbon (Grafit, Camsı Karbon, Karbon Pasta, Emreyen Karbon, Pirolitik Grafit,

Lif Karbon)

3. Modifiye Elektrotlar

i) Kompozit

ii) Kimyasal Modifiye (Polimer Kaplama, Yüzey Adsorpsiyonu, Kimyasal Bağlanmalı)

1.1.1.2. Referans (Karşılaştırma) Elektrot

Bu amaçla polarize olmayan ikinci sınıftan metal-metal iyonu elektrotlar kullanılır. En çok kullanılanlar kalomel ve Ag/AgCl elektrotlardır. Bu elektrotlardan anodik akım geçtiğinde metaller yükseltgenir ve ortamdaki aşırı klorürle çökülürler. Böylece elektrot yüzeyindeki derişimleri değişmez ve potansiyelleri akımdan bağımsız olur. Katodik akım geçtiğinde ise çözünürlükten gelen metal iyonları indirgenir, elektrot yüzeyinde çökelek ayrışarak tekrar aynı denge düzeyinde metal iyonu oluşturur ve potansiyeli sabit kalır.

1.1.1.3. Karşı (Yardımcı) Elektrot

İki elektrotlu sistemlerde polarlanmayan elektrot (Referans) üzerinden akım geçtiği için yüksek akımlarda polarlanır. Ayrıca çözelti direnci yüksek ise bu direnci yenmek için gerekli potansiyel (IR) önemli bir düzeye çıkar. Bu nedenlerden ötürü çalışma elektrodunun polarizasyon potansiyeli hatalı algılanır ve akım-potansiyel eğrileri yatıklaşır. Bu da piklerin kaybolmasına neden olur. Bu sorun sistemde üçüncü bir elektrodun varlığıyla çözümlenir.

Çalışma elektrodu ile referans elektrot arasına uygulanan ve değeri zamanla değiştirilen potansiyele karşı, çalışma elektrodu ile karşı elektrot arasındaki akım ölçülür. Karşı elektrot olarak en çok Pt, grafit, tantal ya da tungsten çubuklar kullanılır.

1.1.2. Destek Elektrolit

Çalışma ortamına elektrolit olamayan ve derişimi elektroetkin türün 50 -100 katı olacak şekilde bir elektrolit katılırsa kütle taşınımını büyük oranda bu elektrolit üstleneceğinden, elektroetkin iyonu göç akımı yok sayılacak düzeye indirilebilir. Bu görevi yüklenen elektroetkin olmayan elektrolite destek elektrolit denir. Destek elektrolit aynı zamanda elektrokimyasal pilin iletkenliğini de sağlar. Direnci düşürdüğü için ohmik düşmeden kaynaklanan sorunları da azaltır. Sakıncası ise içereceği elektroetkin safsızlıklar nedeniyle artık akımı artırma olasılığıdır. Bu nedenle destek elektrolit oldukça saf olmalıdır.İçerebileceği safsızlıklar ön elektrolizle yada MnO_2 gibi adsorplayıcı katılarla azaltılabilir.

1.1.3. Elektroetkin Maddenin Taşınımı

Voltametricde elektroetkin madde elektroda üç yolla taşınır:

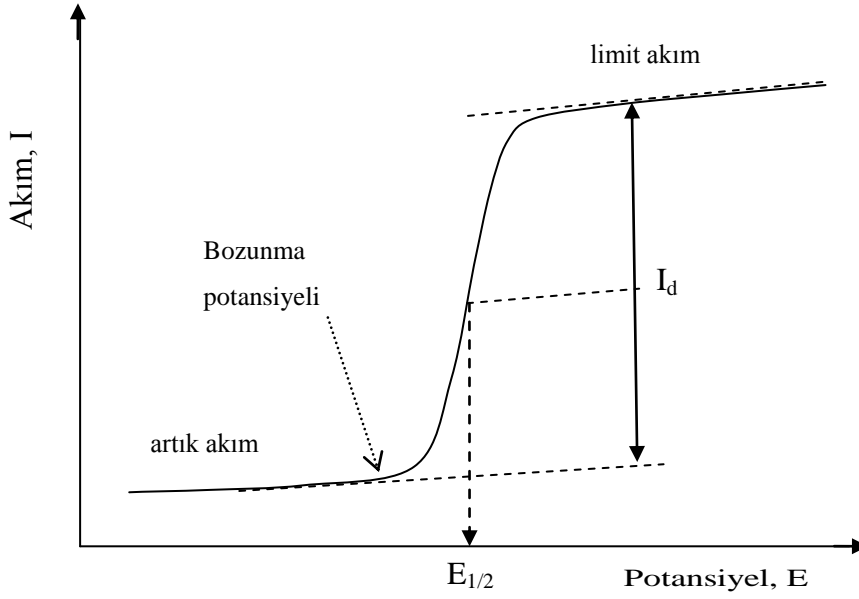
1. Konveksiyon, mekanik karışmalardan (ör. elektrodun dönmesi) ve sıcaklık değişimlerinden dolayı oluşur. Konveksiyon, analizin durgun bir ortamda ve sabit sıcaklıkta yapılmasıyla önlenir.

2. Elektrostatik çekim (iyon göçü) , elektrotlara uygulanan potansiyel elektrotlardan birini pozitif diğerini negatif yüklediği zaman (elektroliz sisteminde anot pozitif, katot ise negatif yüklüdür), çözültideki iyonların elektrostatik kuvvet altında elektroda doğru çekilmesi veya itilmesinden meydana gelir. Ortama analizi yapılacak maddeden daha zor indirgenen, iyonik iletkenliği daha fazla olan ve anyon ile katyon hareketlilikleri birbirine yakın olan elektroaktif madde (destek elektrolit) eklenerek elektrostatik çekim engellenebilir.

3. Difüzyon, maddenin derişik olduğu bölgeden seyreltik olduğu bölgeye doğru derişim farkı nedeniyle olan hareketidir. Polarografide maddelerin elektroda yalnızca difüzyon yoluyla ulaşması istenir (13).

1.1.4. Voltamogram

Elektroliz hücresinde elektroaktif maddelerin elektrolizi sonucu elde edilen akım potansiyel eğrileri voltametricde voltamogram, polarografide ise polarogram adını alır. Şekil 1.2.'de Örnek bir doğrusal polarogram verilmiştir.



Şekil 1.2. Örnek bir doğrusal Polarogramın genel gösterimi

Elektroaktif madde bozunmaya uğramadan önce ortamda az da olsa bir akım mevcuttur. Bu akıma “**artık akım**” denir. Artık akımın büyüklüğü yöntemin duyarlılığını belirler. Bu akım iki nedenden dolayı meydana gelir .

1. Çözelti içerisinde analiz edilecek numuneden gelen daha elektroaktif safsızlıkların bulunması. Bunlar az miktardaki çözülmüş oksijen, distile sudaki ağır metal iyonları ve destek elektroliti olarak kullanılan tuzdaki safsızlıklar olabilir.

2. Artık akımın ikinci kaynağı, civa taneciklerini (çözeltiye karşı) yükleyen elektron akımıdır, buna "kapasitif akım" denir; bu akım pozitif veya negatif olabilir. - 0.4V dan daha negatif potansiyelerde elektronların fazlası her damlanın yüzeyinin negatif yüklenmesine yol açar. Bu fazla elektronlar damla koparken onunla birlikte aşağı taşınır; oluşan her yeni damla da yükleneceğinden, küçük fakat kararlı bir akım meydana gelir. -0.4V dan daha küçük uygulama potansiyellerinde civa, çözeltiye karşı pozitif olma eğilimindedir; bu durumda her damla oluşurken elektronlar damla yüzeyinden civa kütesine doğru itilirler ve negatif bir akım oluşur (14).

Elektroaktif maddenin bozunmaya uğradığı potansiyele “**bozunma potansiyeli**” denir. Bu potansiyelden önce elektroaktif madde bozunmaz.

Akımın difüzyon akımının yarısına eşit olduğu "**yarı dalga potansiyeli**" değeridir. Yarı dalga potansiyeli $E_{1/2}$ sembolü ile gösterilir. Bu değer derişimden bağımsız olup elektroetkin

maddenin türüne ve ortama bağlı sabit bir değerdir. Nitel analizde yararlanılan bir büyüklüktür.

Polarografik bir dalgada, akım aniden yükseldikten sonra uygulanan potansiyelden bağımsız duruma gelir; sabit olan bu akıma "**limit akım**" denir. Bu akım elektrot yüzeyinde elektroaktif türün derişiminin sifira gittiği andaki akım değeridir. Limit akımın büyüklüğü elektroaktif maddenin derişimine ve elektrot yüzeyine taşınım hızına bağlıdır. Kütle taşınım göç, konveksiyon ve difüzyon olaylarıyla gerçekleşir. Ancak elektrot tepkimesine eşik eden kimyasal tepkime hızları, adsorpsiyon ve desorpsiyon hızları gibi olaylar da kütle taşınım hızına etki edebilir. Elektroaktif türün taşınımında hangisi egemense limit akım bu olayın adıyla; örneğin, adsorpsiyon akımı, kinetik akım difüzyon akımı olarak anılır.

1.1.5. Difüzyon Akımı

Polarografide birçok akım türü ile karşılaşılır. Bu akımların çoğu analitik amaçlar için uygun değildir. Bunlardan yaygın olarak kullanılan difüzyon kontrollü akımdır. Difüzyon akımı, elektroaktif maddenin elektrot yüzeyi ile çözeltideki net derişim farkı sonucu oluşur.

Difüzyon akımı,

$$I_d = 708nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}C$$

Ortalama akım,

$$I_d = 607nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}C$$

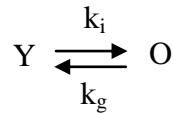
eşitlikleri ile verilir. Bu denklemde n ve D elektroaktif maddenin karakteristik sabitleri, m ve t ise elektrot parametreleridir. Bu nedenle, elektroaktif maddenin çözeltideki derişimiyle difüzyon akımı arasında doğrusal bir ilişki vardır. Difüzyon akımını belirlemek için gerekli olan özellikler aşağıda verilmiştir.

1. Dalga yüksekliği derişimle orantılıdır.
2. Dalga yüksekliği civa kolonu yüksekliğinin karakökü ile orantılıdır.
3. Akım damla ömrüne bağlı olarak ölçülürse, difüzyon akımı $t^{1/6}$ ile orantılı olmaktadır.
4. Difüzyon akımı, sıcaklığa karşı çok duyar değildir. Difüzyon katsayısı, sıcaklığın 1 derece artışıyla %1,8 oranında artar.
5. Difüzyon akımı, genellikle inorganik maddeler için pH'dan bağımsızdır. Fakat organik bileşiklerin çoğunda, birçok metal kompleksinde yarı dalga potansiyeli pH'ya bağlıdır.

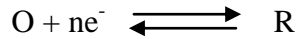
1.1.6. Kinetik Akım

Kinetik akımın birçok şekli vardır. Tüm bu şekillerde, başlangıçta ortamda elektroaktif madde bulunmaz, fakat çözeltilde bazen de elektrot yüzeyinde kimyasal reaksiyon sonucu oluşur. Elektroaktif madde bir kimyasal reaksiyon sonucu meydana geliyorsa ve elektron transferi yeterince hızlı ise, akım kimyasal reaksiyonun hızı ile kontrol edilir. Bu tür akımlara kinetik akım denilir. O'nun elektroaktif madde, Y'nin elektroaktif madde olduğu kabul edilirse, kimyasal reaksiyon aşağıdaki gibi yazılabilir.

Kimyasal reaksiyon,



kabul edilirse elektrokimyasal reaksiyon,



şeklinde yazılabilir. Kinetik kontrollü akım, Y ve O'nun ana çözeltildeki denge derişimlerine, k_i ve k_g hız sabitlerine bağımlıdır. k_i değeri küçük ise, diğer bir ifadeyle Y'nin O'ya dönüşüm hızı yavaş ise, oluşan akım yalnızca kinetik kontrollüdür. Bu şartlar altında kolaylıkla görülebilir ki, akım Y'nin O'ya dönüşüm hızı ile orantılı olacaktır. Ortalama kinetik akım için aşağıdaki eşitlik yazılabilir.

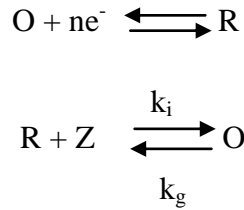
$$I_k = 493nD^{1/2}C_Y m^{2/3} t^{2/3} (k_i / k_g^{1/2})$$

Bu denklemde, I_k damla ömrü boyunca olan ortalama kinetik akımı, D, Y ya da O için difüzyon katsayısını (Bu maddeleri oluşturan moleküller yaklaşık eşit büyüklükte olduğu için, difüzyon katsayıları eşit alınabilir), C_Y ana çözeltildeki elektroaktif madde derişimini, m civanın akış hızını, t civa damla ömrünü göstermektedir. Kinetik akım için belirleyici olan özellikler aşağıda verilmiştir (14).

1. Dalga yüksekliği derişimle orantılıdır.
2. Dalga yüksekliği civa kolonu yüksekliğinden bağımsızdır.
3. Akım civa damla ömrüne bağı olarak ölçülürse, $t^{2/3}$ ile doğru orantılıdır.
4. Kinetik akım sıcaklıktaki değişimlere karşı fazla duyarlı olup, sıcaklığın artmasıyla artar. Bunun nedeni, kimyasal reaksiyonların hızının sıcaklığa bağı olmasıdır. 1 derece sıcaklık artışıyla kinetik akım %10-20 oranında artar.
5. Kinetik akım pH'ya bağı olarak değişir, bunun nedeni kimyasal reaksiyonların hızının pH'ya karşı duyarlı olmasıdır. Ancak bu durum her zaman gözlenmeyebilir.
6. Kinetik akımlar genellikle karşılık geldikleri difüzyon akımından daha küçüktür

1.1.7. Katalitik Akım

Bu akım türü, kinetik akım olarak da kabul edilir. Elektroaktif O maddesi elektron transferi ile R'ye dönüştükten sonra katalitik bir kimyasal reaksiyon ile tekrar O'ya dönüşürse, akım katalitik kontrollü olur. Böyle elektrot olayları için aşağıdaki mekanizma



yazılabilir. Eğer ileri yöndeki reaksiyon hızı küçük ise, O'nun oluşum hızı ihmal edilebilir ve akım difüzyon kontrollü olur.

Eğer O'nun oluşum hızı büyükse, akım katalitik kontrollü olur ve aşağıdaki denklemlerle ifade edilir (15).

$$I_k = 493n D_O^{1/2} C_O m^{2/3} t^{2/3} [(k_i + k_g) C_Z^0]^{1/2}$$

Katalitik akım için belirleyici olan özellikler aşağıdaki gibi yazılabilir.

a) Dalga yüksekliği derişimle orantılıdır, fakat bazı durumlarda pik maksimumları oluşabilir. Bu, katalitik reaksiyonun elektrot yüzeyinde ya da çözeltide meydana gelmesine bağlı olarak değişir.

b) Dalga yüksekliği civa kolonunun yüksekliğinden bağımsızdır. Bazı olaylarda civa kolonu yüksekliğine bağlılığın, katalizin doğasına bağlı olarak değiştiği bulunmuştur. Civa kolonu yüksekliğinin azalmasıyla dalga yüksekliğinin artması, katalitik bir olayın meydana geldiğini gösterir.

c) Akım damla ömrüne bağlı olarak ölçülürse, dalga yüksekliği $t^{2/3}$ ile orantılı olmaktadır.

d) Kimyasal reaksiyonların hızlarının sıcaklığa bağlı olması nedeniyle, katalitik akımlar sıcaklığa karşı duyarlıdır.

e) Kimyasal reaksiyonların hızlarının pH'ya karşı duyarlı olması nedeniyle, katalitik akımlar pH'ya bağımlıdır.

f) Katalitik akımlar genellikle karşılık geldikleri difüzyon akımından çok daha büyüktür.

1.1.8. Adsorpsiyon Akımı

Elektrot yüzeyine madde adsorplanması sonucu meydana gelen akımdır. Adsorpsiyon akımı iki şekilde meydana gelir.

1. Elektroaktif türler ya da elektrot reaksiyonu sonucu oluşan ürün elektrot yüzeyine adsorplanabilir. Bu durumda, adsorpsiyon dalgası olarak adlandırılan ayrı bir dalga oluşur. Elektroaktif maddenin indirgenmeye uğramadan elektrot yüzeyine adsorplanması ile oluşan dalgaya son dalga denir. İndirgenme ürününün elektrot yüzeyine adsorplanması ile polarografik dalgadan önce oluşan dalgaya da ön dalga denir. Bu tür dalgalar, limit akım bölgesinde maksimum, minimum ve diğer düzensizliklere de neden olabilir.

2. Çözeltinin diğer bileşenleri elektrot yüzeyine adsorplanabilir. Bu durum elektrot olayını etkileyebileceği gibi, dalganın kaymasına, yarılmasına veya bozulmasına neden olabilir (15). Elektrot yüzeyinin tamamen kaplanması durumunda adsorpsiyon akımı,

$I_a = nZF0,85m^{2/3}t^{-1/3}$ olur. Daha sonra bu eşitlik, $I_a = kh$ şeklinde yazılabilir. Burada k bir sabit, h civa kolonu yüksekliğidir. Bu eşitlikten görüleceği gibi, adsorpsiyon akımı civa kolonu yüksekliğine bağlı ve derişimden bağımsızdır.

- Belli bir derişimden sonra dalga yüksekliği derişimden bağımsızdır.
- Dalga yüksekliği civa kolonu yüksekliği ile orantılıdır.
- Akım damla ömrüne bağlı olarak ölçülürse, $t^{-1/3}$ ile orantılı olarak azalır.
- Adsorpsiyon ön ve son dalgaları genellikle sıcaklıktan bağımsızdır. Bazen sıcaklıkta meydana gelen artış, türlerin desorpsiyonundan dolayı adsorpsiyon akımında azalmaya neden olabilir.
- Adsorpsiyon ön ve son dalgaları geniş bir aralıkta pH'dan bağımsızdır.
- Çözeltiye yüzey aktif madde eklenmesi, ön ve son dalgaları ortadan kaldırarak dalganın normal şekline dönmesini sağlayabilir.

1.1.9. İlkoviç Denklemi

Limit akım ile artık akım arasındaki farka “difüzyon akımı” denilir. Polarografik dalgayı oluşturan difüzyon akımı İlkoviç denklemi ile verilir. Bu denklem elektroliz yasalarından 1. Faraday kanunu ve Fick'in difüzyonla ilgili 1. ve 2. kanunlarının ortak çözümünden türetilmektedir.

Faraday'ın birinci kanununa göre bir elektroliz hücresinde indirgenen veya yükseltgenen maddenin eşdeğer gramı devreden geçirilen yükün eşdeğer miktarı ile orantılı olup, aşağıdaki eşitlik yazılabilir:

$$dN = InFdt$$

dN indirgenen veya yükseltgenen madde miktarı, dt elektroliz süresi, I devreden geçen akımı ve n alınan verilen elektron sayısıdır.

Fick'in I. Kanununa göre difüzyon hızı yüklü veya yüksüz tanecikler için konsantrasyon gradiyentine bağlıdır:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x}$$

J türlerin akış hızını, $\frac{\partial c}{\partial x}$ düzlemsel bir yüzey doğrultusundaki konsantrasyon değişimi

ve D difüzyon katsayısı olarak bilinen orantı sabitidir. Difüzyondan dolayı konsantrasyon değişimini zamana bağlayan Fick'in 2. Kanunu tek boyutlu bir sistem için:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

denklemlerle verilir.

Düzlemsel bir elektrot için akım:

$$I = nFAj = nFAD \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_0$$

eşitliği ile verilir. Eşitlikteki $\left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_0$ Fick'in 2. Kanunun sınır koşulları dikkate alarak

çözümünden

$\left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_0 = \frac{1}{(\pi Dt)^{1/2}}$ bulunmuştur. Yukarıdaki denklemde yerine konulursa düzlemsel

elektrotlar için:

$$I = \frac{nFAD^{1/2} C_{\text{öz}}}{(\pi t)^{1/2}}$$

halini alır elde edilen bu eşitlik Cottrell eşitliği olarak bilinir. Damlayan civa elektrotunun küresel olduğu kabul edilerek ve yarıçapı:

$$r_0 = \left(\frac{3m_1 t}{4\pi\rho} \right)^{1/3}$$

m_1 sıvının akış hızı genelde mg/s cinsinden verilir ve ρ civanın yoğunluğudur. Bir önceki denklemde yerine konursa

$$I = \frac{0,85}{\pi^{1/2}} nFD^{1/2} C_{\text{öz}} m^{2/3} t^{1/6}$$

damlanın sürekli büyümesi konsantrasyon gradyentinde artışa neden olur, $\sqrt{\frac{7}{3}}$ sabiti ile düzeltilecek olursa:

$$I = 708nFD^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} C_{\text{öz}}$$

ortalama difüzyon akımı,

$$I = 607nFD^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} C_{\text{öz}}$$

olarak verilir. Elde edilen son eşitlikler İlkoviç denklemi olarak bilinir (15).

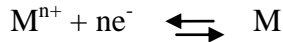
1.1.10. Heyrovsky-Ilkoviç Eşitliği

Elektrokimyasal bir reaksiyonda, indirgenebilen veya yükseltgenebilen elektroaktif maddelerin davranışına bağımlı olarak, Heyrovsky-Ilkoviç denklemi farklı şekillerde uygulanabilir. İndirgenebilen veya yükseltgenebilen maddelere uygulanan Heyrovsky-Ilkoviç denklemi, iki denklemden hareketle türetilir.

1. İlkoviç denklemi

2. Nernst denklemi

İndirgenebilen veya yükseltgenebilen maddeler elektrokimyasal reaksiyon sonunda ya çözeltiye geçerler ya da civa damlasıyla amalgam oluştururlar.



şeklinde bir reaksiyon için İlkoviç denklemi,

$$I = 708n D_{\text{yük}}^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} (C_{\text{yük}} - C_o^{\text{yük}})$$

veya

$$I = k(C_{\text{yük}} - C_o^{\text{yük}})$$

şeklinde yazılabilir. Benzer reaksiyon,



$$I = 708n D_{\text{ind}}^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} (C_0^{\text{ind}} - C^{\text{ind}})$$

veya

$$I = k^1(C_0^{\text{ind}} - C^{\text{ind}}).$$

şeklinde ifade edilebilir.

Elektroda ulaşan elektroaktif madde çok hızlı bir şekilde indirgendiğinden, indirgenme reaksiyonları için (katodik) elektrot yüzeyinde yükseltgenmiş madde derişimi sıfırdır. Başlangıçta çözeltide yalnızca yükseltgenmiş tür olduğundan, çözeltide indirgenmiş madde derişimi sıfırdır.

$$I = kC^{\text{yük}} \text{ (katodik) ve } I = k^1 C_o^{\text{ind}} \text{ (anodik)}$$

Bu eşitlikler Nernst denkleminde kullanılırsa, Nernst eşitliği aşağıdaki şekilde verilir.

$$E = E^o - \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln \frac{C_o^{\text{ind}}}{C_o^{\text{yük}}}$$

Yukarıda elde edilen eşitliklerden C_o^{ind} ve $C_o^{\text{yük}}$ çekilip Nernst eşitliğinde yerine konularak gerekli düzenlemeler yapıldığında aşağıdaki eşitlikler elde edilir.

$$E = E^o - \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln \left[\left(\frac{D_{\text{yük}}^{1/2}}{D_{\text{ind}}^{1/2}}\right) \left(\frac{I}{I_d - I}\right) \right]$$

$$E = E^o - \left[\left(\frac{RT}{nF}\right) \ln \left(\frac{D_{\text{yük}}^{1/2}}{D_{\text{ind}}^{1/2}}\right) \right] - \left[\left(\frac{RT}{nF}\right) \ln \left(\frac{I}{I_d - I}\right) \right]$$

Yukarıdaki eşitliklerde derişim yerine aktiflikler (çözeltinin çok seyreltik olması durumunda aktiflik yerine derişim alınabilir) yazılırsa,

$$E = E^o - \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln \left[\left(\frac{f_o^{\text{ind}}}{f_o^{\text{yük}}}\right) \left(\frac{D_{\text{yük}}^{1/2}}{D_{\text{ind}}^{1/2}}\right) \right] - \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln \left[\frac{I}{I_d - I} \right]$$

eşitliği elde edilir. Burada, f elektrot yüzeyinde indirgenen veya yükseltgenen elektroaktif maddenin aktiflik katsayısıdır.

Bu denklem ilk defa Heyrovsky-Ilkoviç tarafından türetildiği için “Heyrovsky-Ilkoviç Denklemi” olarak adlandırılmaktadır. Ayrıca yarı dalga potansiyelinin nicel belirlenmesi ve elektroaktif maddelerin fizikokimyasal özelliklerinin belirlenmesi açısından da önemlidir. $E_{1/2}$ için,

$$E_{1/2} = E^o - \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln \left[\left(\frac{f_o^{\text{ind}}}{f_o^{\text{yük}}}\right) \left(\frac{D_{\text{yük}}^{1/2}}{D_{\text{ind}}^{1/2}}\right) \right]$$

ifadesi yazılabilir.

Sonuç olarak, Heyrovsky-Ilkoviç denklemi için aşağıdaki eşitlik yazılabilir.

$$E = E_{1/2} - \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln \left[\frac{I}{(I_d - I)} \right]$$

Anodik reaksiyonlar için benzer şekilde,

$I_{nd} \rightleftharpoons$ Yük + ne^- reaksiyonu için,

$$E = E^o - \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln \left[\frac{D_{ind}^{1/2}}{D_{yük}^{1/2}} \right] - \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln \left[\frac{(I_d - I)}{I} \right]$$

Anodik ve katodik reaksiyonların birlikte olması durumunda, Heyrovsky-Ilkoviç denklemi katodik reaksiyonlar için,

$$E = E_{1/2} - \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln \left[\frac{I}{(I_d - I)} \right]$$

eşitliği ile, anodik reaksiyonlar için de,

$$E = E_{1/2} - \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln \left[\frac{(I_d - I)}{I} \right]$$

eşitliği ile ifade edilir. Her iki eşitliğin beraber değerlendirilmesiyle genel denklem,

$$E = E_{1/2} - \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln \left[\frac{(I_d)_a - I}{I - (I_d)_k} \right]$$

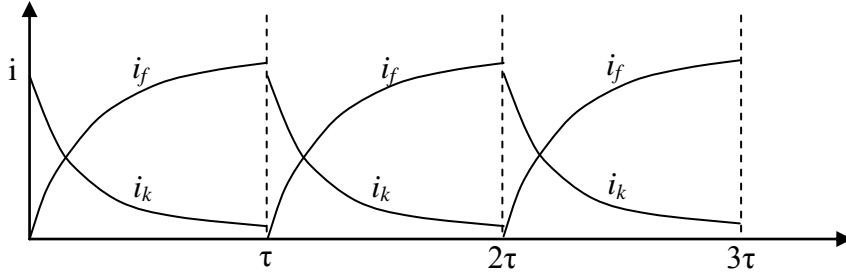
elde edilir. Burada, $(I_d)_a$ ve $(I_d)_k$ sırasıyla anodik ve katodik difüzyon akımlarını göstermektedir (15).

1.2. Polarografik Teknikler

1.2.1. Normal Puls Polarografisi

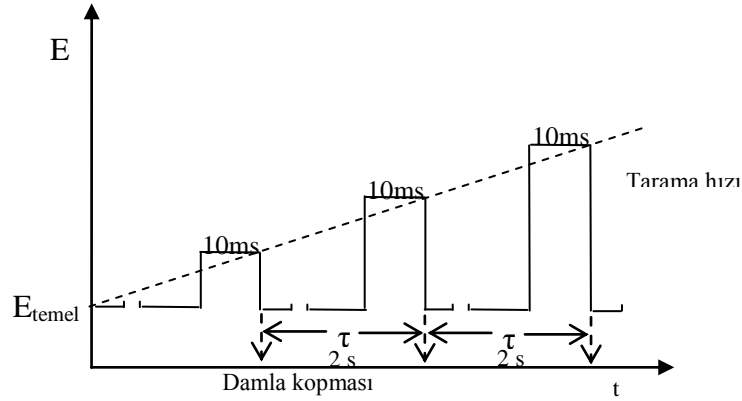
Polarografide yöntemin duyarlılığı artık akıma bağlı olduğundan bu akımı giderici değişik teknikler geliştirilmiştir. Bunlardan biri puls şeklindeki gerilimlerin uygulandığı normal puls polarografisidir.

Daha önce bahsedildiği gibi artık akım faradaik ve sığasal (kapasitif) bileşenlerden oluşur. Bu akımların zamana bağlı bileşimleri Şekil 1.3. de verilmiştir. Pulsun sonunda her bir akım türünün toplam akım içindeki payı farklıdır.



Şekil 1.3. Damla ömrü süresince Faradaik ve kapasitif akım değişimi

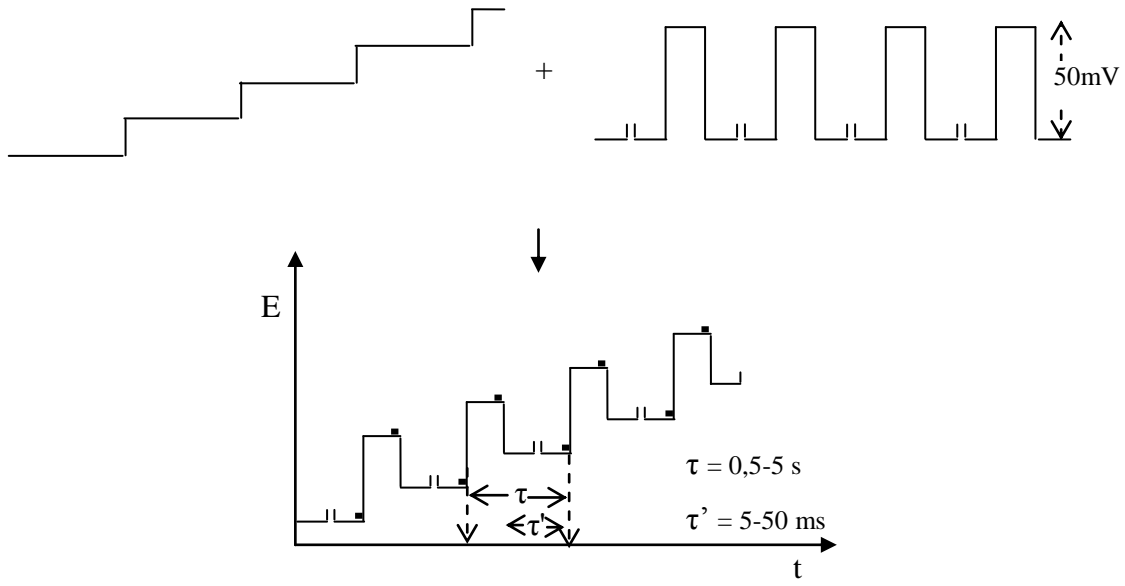
Akım ölçümleri damla kopmadan çok kısa süre önce yapılırsa toplam akım içindeki kapasitif akım oranı en aza indirilmiş olur. Bu tekniğe Tast veya sampled DC adı verilir. Bu metotla damlanın belirli bir boyutunda akım ölçüldüğü için hem duyarlılık artırılmış olur hem de polarogram çizgi şeklinde elde edilir. Yöntemin duyarlılığı 10^{-6} - 10^{-7} düzeyine çıkar. Normal Puls Polarografisinde sabit bir doğru akım potansiyeline giderek artan genlikli pulslar bindirilir. Pulslar damlama zamanının sonuna doğru uygulanır akım ölçümü ise puls bitimine yakın yapılır. Puls ömrü genellikle 5- 100 ms olup pulslar arası süre 1-4 s arasındadır (16).



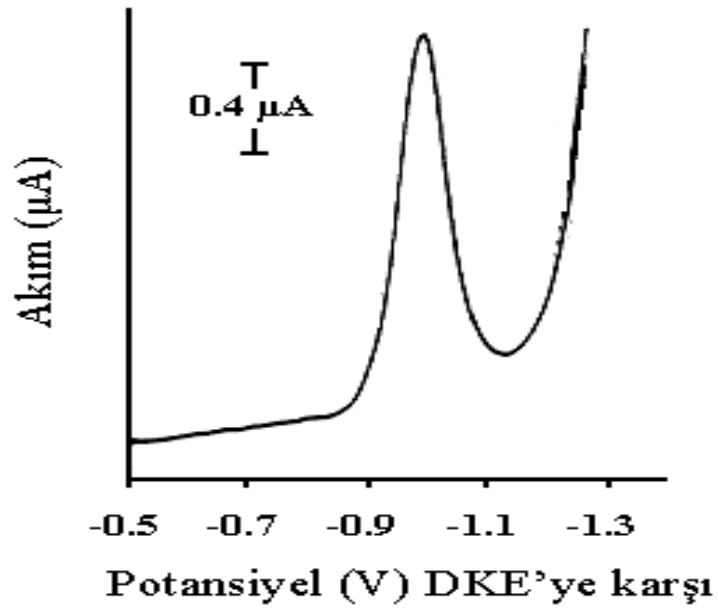
Şekil 1.4. Normal puls polarografisinde potansiyelin zamanla değişimi

1.2.2. Diferansiyel Puls Polarografisi (DPP)

Normal Puls Polarografisinde pulsun sonunda saptanan akım az da olsa sığasal bileşen içerir. Bu bileşenin ölçülen akımdaki payını daha da azaltmak ve seçimliliği arttırmak için pulsun başındaki ve sonundaki akıların ölçülüp farkının alınması yoluna gidilir. Bu yöntem diferansiyel puls polarografisi olarak adlandırılır. Bu yöntemde doğrusal olarak artan bir doğru akım potansiyeline sabit genlikli pulslar uygulanır. Bu tekniğin duyarlılığı 10^{-7} - 10^{-8} düzeyindedir. Ayrıca doğru akım ve normal puls polarografisinde yan yana analizler için yarı dalga potansiyelleri arasındaki fark 120-240 mV olması gerekirken diferansiyel puls polarografisinde bu farkın 30-60 mV olması yeterlidir (13).



Şekil 1.5. Diferansiyel puls polarografisinde potansiyelin zamanla değişimi



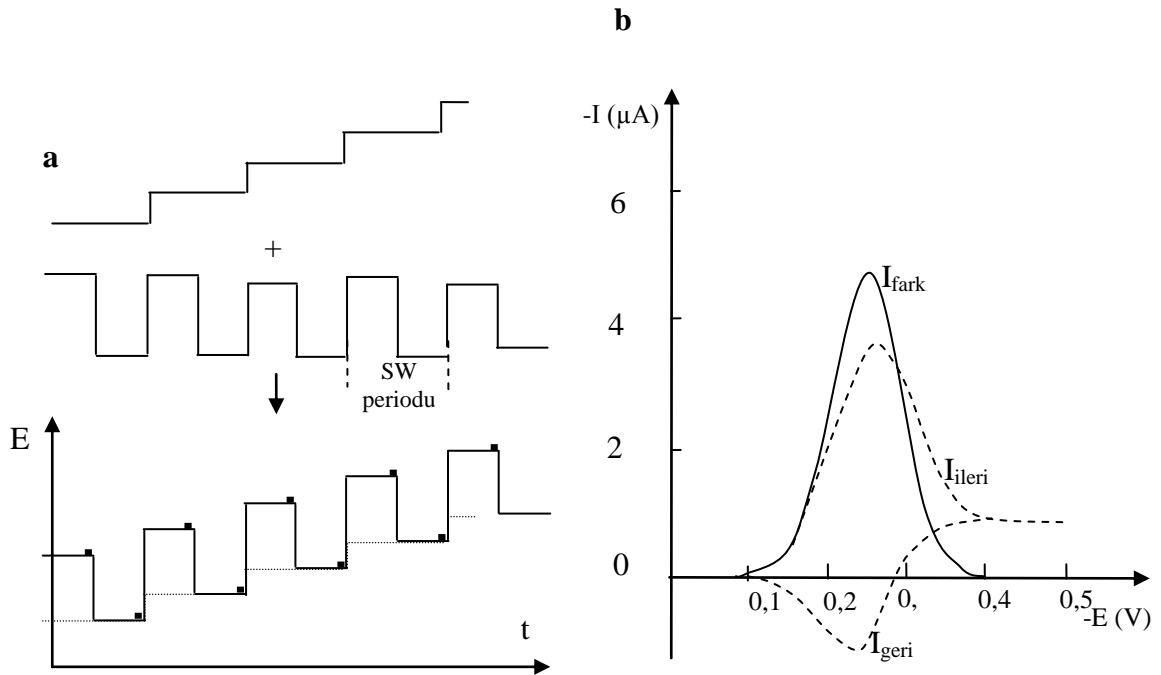
Şekil 1.6. Diferansiyel puls polarografisinde akım-potansiyel eğrisi

1.2.3. Kare Dalga Voltametri (SWV)

Kare dalga voltametri, potansiyelle ve zamanla değişen artık akımın en önemli bileşeni olan kapasitif akımın simetrik akım ölçümleriyle elimine edilmesinde özel konuma sahip bir tekniktir. Kısaca SWV olarak gösterilir ve çalışma elektroduna doğrusal olarak

artan potansiyele ek olarak kare dalga seklinde pulslar uygulanır. Voltamogram ileri ve geri yöndeki pulsların sonuna doğru ölçülen akımların farkının potansiyele karşı çizilmesiyle oluşturulur. Şekil 1.7. 'de elektrota uygulanan potansiyelin zamanla değişimi ile elde edilen voltamogram gösterilmiştir.

NPP ve DPP de tarama hızları 1-10 mV/s aralığında olurken kare dalga voltametri 1000 mV/s'ye kadar yüksek olabilmektedir. Bu nedenle analitik çalışmaların çok kısa sürede tamamlanmasına izin verirken, aynı zamanda kinetik çalışmalar için de uygun bir zemin oluşturmaktadır. Puls yüksekliği genelde 5 ile 100 mV arasında uygulanır. Büyük değerlerinde daha yüksek pik akımları elde edilirken Faradaik piklerin genişlemesi nedeniyle ayırım gücü azalmaktadır. Kare dalgada puls yüksekliği kare dalganın yarı yüksekliğidir. Kare dalga voltametrisinde frekansın seçimine çok dikkat edilmelidir. DPP deki kısa puls sürelerinin kullanılmasında olduğu gibi SWV de çok yüksek frekanslarda kapasitif akım bileşeni artmaktadır.



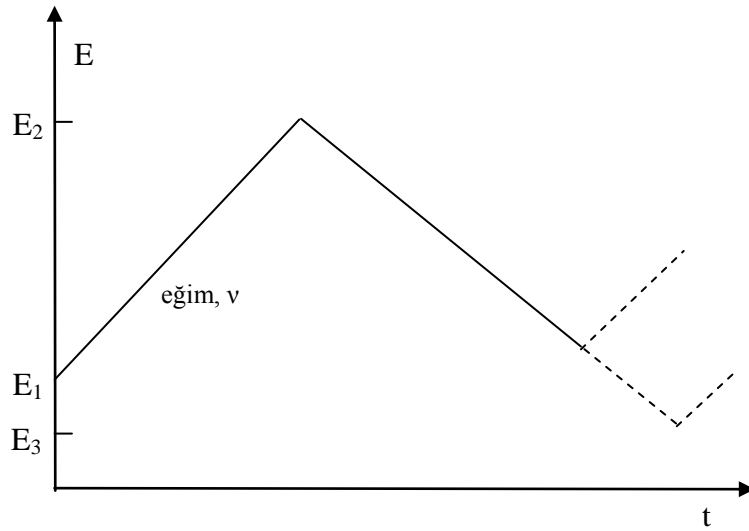
Şekil 1.7. Kare dalga voltametri

a) Potansiyelin zamanla değişimi b) Akım farkları ve katodik, anodik bileşenleri

1.3. Potansiyel Tarama Teknikleri

1.3.1. Dönüşümlü Voltametri (CV)

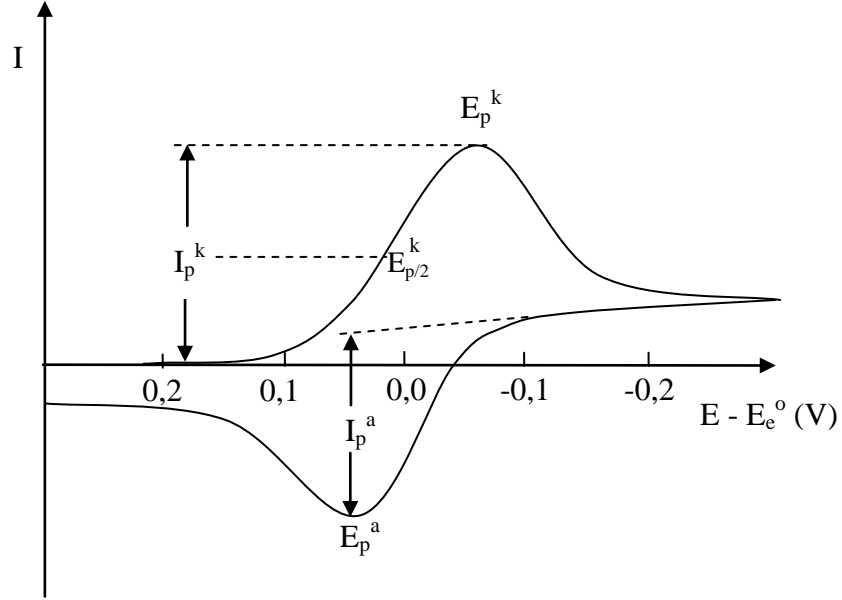
Dönüşümlü voltametri tekniği elektrokimyasal teknikler içinde en yaygın kullanılan tekniktir. Bu teknikte potansiyel, zamanla doğrusal olarak değiştirilir. Potansiyelin zaman ile değişme hızı tarama hızı olarak adlandırılır (dE/dt). Uygulanan potansiyelin zamanla değişim grafiği Şekil 1.8.'de verilmiştir. Potansiyel taraması bir E_1 başlangıç potansiyeli ve E_2 potansiyeli arasında yapılırsa metot doğrusal taramalı voltametri adını alır (LSV). Eğer E_2 potansiyeline ulaşıldıktan sonra aynı tarama hızıyla ilk tarama yönüne göre ters yönde tarama yapılırsa metodun adı dönüşümlü voltametri olur. Ters taramada potansiyel E_1 ' de sonuçlanabileceği gibi farklı bir E_3 potansiyeline de götürülebilir. İleri taramada indirgenme olmuşsa ters taramada yükseltgenme meydana gelmesi beklenir. LSV analitik çalışmalar için uygun bir metottür. Fakat elektrot mekanizmalarının incelenmesinde, adsorpsiyon olayının araştırılmasında ve kinetik çalışmalarda CV tekniği daha kullanışlıdır.



Şekil 1.8. LSV ve CV tekniklerinde potansiyel taramasının zamanla değişimi

Elektroda hızlı bir potansiyel taraması uygulandığı zaman potansiyel, standart indirgenme potansiyeli değerine yaklaşınca madde indirgenmeye başlar. Potansiyel negatifleştikçe elektrot yüzeyindeki maddenin indirgenme hızı ve buna bağlı olarak da akım artar. İndirgenme hızı yeterince büyükse elektrot yüzeyine difüzyonla gelen madde miktarı akımı kontrol eder. Zamanla difüzyon tabakası kalınlaşacağından difüzyon hızı azalır ve akım da azalmaya başlar. Bu açıklamalar asılı duran civa elektrotta alınan doğrusal taramalı

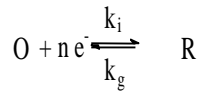
voltamogramın pik şeklinde olacağını göstermektedir. (Şekil 1.9.) CV'de elde edilen pik akımının büyüklüğü elektroaktif maddenin konsantrasyonu, aktarılan elektron sayısı, elektrot yüzey alanı ve difüzyon katsayısı ile değişir.



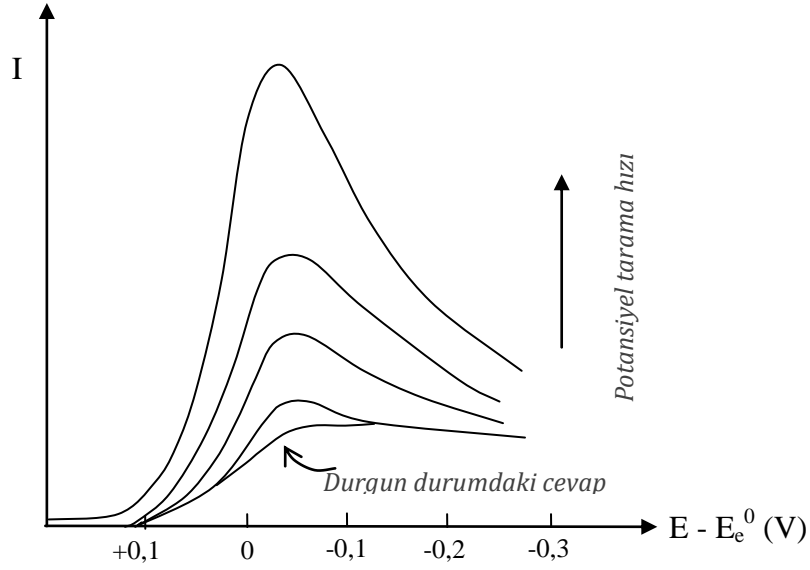
Şekil 1.9. Doğrusal taramalı polarogram

1.3.1.1. Tersinir Reaksiyonlar

Elektrot reaksiyonunun;



şeklinde tersinir indirgenme reaksiyonu olduğunu ve başlangıçta çözeltide yalnız O maddesinin bulunduğu kabul edilsin. Potansiyel tarama hızı çok yavaş ise I-E grafiği kararlı haldeki gibidir. Yani belli bir potansiyelden sonra sınır akımına ulaşılır ve akım potansiyelden bağımsız hale gelir. Potansiyel tarama hızı artırılınca I-E grafiği pik şeklinde gözlenir ve Şekil 1.10.'dan görüleceği gibi tarama hızı arttıkça pik yüksekliği de artar. Bunun neden böyle olduğu, O maddesinin konsantrasyon-potansiyel eğrisinden anlaşılabilir.



Şekil 1.10. LSV ve CV’de akımın potansiyel tarama hızı ile değişimi

Kararlı hal durumunda tarama hızı yavaş ise herhangi bir potansiyelde elektrot yüzeyinden belli uzaklıktaki reaktif konsantrasyonu sabittir. Diğer taraftan Nernst difüzyon tabakası adı verilen elektrot yüzeyine çok yakın bir tabakada konsantrasyon değişim hızı doğrusaldır. Bu tabakada tersinir bir reaksiyon için C_O^σ / C_R^σ oranı Nernst eşitliği ile potansiyele bağlıdır. Potansiyel negatifleştikçe reaktifin elektrot yüzeyindeki konsantrasyonu (C_O^σ) azalır, yani konsantrasyon değişim hızı artar ve buna bağlı olarak akım da artar. Bu durum aşağıdaki eşitlikten kolayca görülebilir.

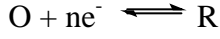
$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_R^\sigma}{C_O^\sigma}$$

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

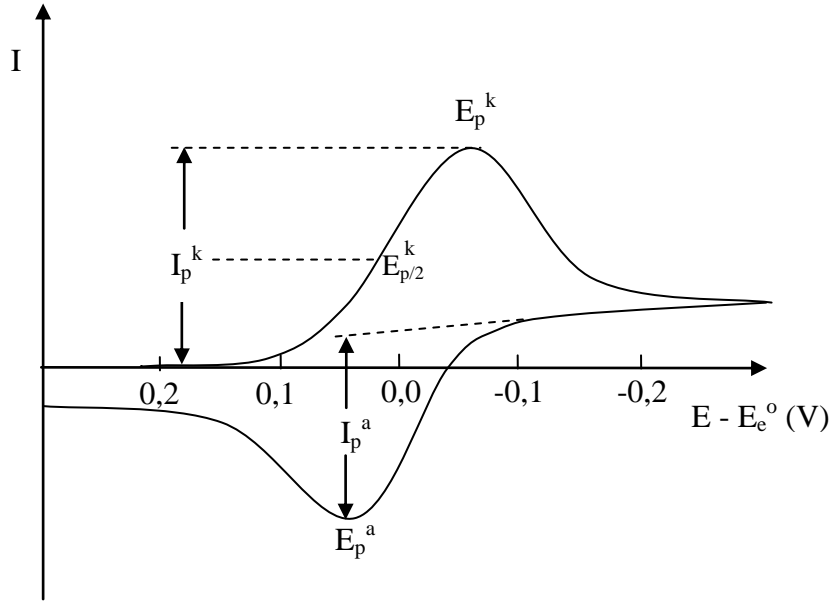
Tarama hızı yüksek ise difüzyon hızı denge durumuna ulaşacak kadar yüksek değildir. Hızlı taramada herhangi bir potansiyeldeki yüzey konsantrasyon değişim hızı kararlı hal değişim hızından daha büyüktür ve bu nedenle akım daha fazladır. Elektrot yüzeyindeki O konsantrasyonu sıfır olunca konsantrasyon eğimi azalacak ve akım da buna bağlı olarak azalacaktır. Bu etkilerin sonucunda I-E grafiği pik şeklinde olacaktır. Pik yüksekliği de tarama hızındaki artış ile artacaktır.

Potansiyel taraması geriye doğru yapıldığı zaman tarama hızlı ise elektrot yüzeyinde yeteri kadar R bulunacağından E^0 değerinden itibaren daha pozitif potansiyelerde R yükseltgenmeye başlayacaktır. Bu nedenle ters taramada da akım oluşacaktır. Ters tarama

sırasında E^0 değerine kadar O indirgenmeye yani R oluşmaya devam edecektir. Ters taramada potansiyel pozitifleştikçe Nernst eşitliğine göre R yüzey konsantrasyonu azalacak ve yeteri kadar pozitif değerlerde sifıra gidecektir. İleri taramadaki düşünce şekli ile geri taramada da bir pik elde edileceği kolayca anlaşılabilir. Ancak deney esnasında yüzeyde oluşan R, çözeltiye doğru difüzleneceğinden ters pik akımı (anodik akım) katodik akımdan biraz daha düşük olacaktır. Tersinir bir



reaksiyonunun CV voltamogramı Şekil 1.11.'deki gibidir.



Şekil 1.11 Dönüşümlü voltametri de akım potansiyel eğrisi

Tersinir bir elektrot reaksiyonunun pik akımı 25°C sıcaklıkta aşağıdaki eşitlikle gösterilir. Bu eşitliğe Randles – Sevcik eşitliği adı verilir.

$$I_p = 2,69 \cdot 10^5 n^{3/2} A D_0^{1/2} C_0 v^{1/2}$$

Bu eşitlikteki terimlerin anlamları aşağıdaki gibidir;

I_p : Pik akımı, Amper

D_0 : O türünün difüzyon katsayısı, cm^2 / s

v : Tarama hızı, V / s

C_0 : O türünün ana çözelti konsantrasyonu, mol / cm^3

Tersinir durumda E_p tarama hızına bağlı değildir. Bir tersinir indirgenme reaksiyonunda

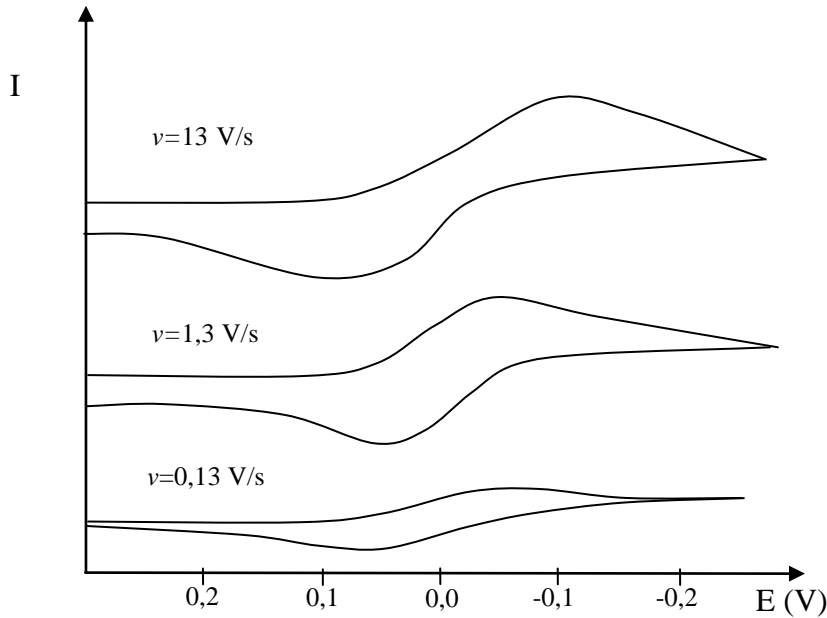
$$E_p \text{ ile } E_{1/2} \text{ arasındaki ilişki şu şekildedir: } E_p = E_{1/2} - 1.1 \frac{RT}{nF}$$

Bir sistemin tersinir olması için aşağıdaki kriterlerin hepsinin geçerli olması gereklidir.

1. $I_p - v^{1/2}$ grafiği doğrusal olmalıdır.
2. $E_p^k - E_p^a = 59/n$ mV veya $E_p - E_{p/2} = 59/n$ mV olmalıdır.
3. E_p , tarama hızı ile değişmemelidir.
4. $I_p^a / I_p^k = 1$ olmalı ve bu oran tarama hızı ile değişmemelidir.
5. E_p 'ten daha negatif potansiyelerde akım, $t^{-1/2}$ ile orantılı olmalıdır (17).

1.3.1.2. Tersinmez Reaksiyonlar

Tersinir sistemlerde bütün potansiyelerde elektron aktarım hızı kütle aktarım hızından büyüktür ve Nernst eşitliği elektrot yüzeyinde geçerlidir. Tersinmez sistemlerde ise elektron aktarım hızı yeteri kadar büyük olmadığından Nernst eşitliği geçerli değildir. Bu durumda CV voltamogramının şekli tersinir durumdan farklıdır. Tersinmez durumlarda potansiyel tarama hızı çok düşük ise elektron aktarım hızı kütle aktarım hızından daha yüksektir ve sistem tersinir gibi gözlenebilir. Tarama hızı arttıkça kütle aktarım hızı artar ve elektron aktarım hızı ile aynı seviyeye gelir. Bu durum tarama hızı arttıkça anodik ve katodik pik potansiyellerinin birbirinden uzaklaşması ile kendini belli eder (Şekil 1.12.).



Şekil 1.12. Tersinmez bir elektrot reaksiyonunun dönüşümlü voltamogramında tarama hızı ile potansiyelin değişimi

Tersinmez sistemler için 25°C deki pik akım yoğunluğu aşağıdaki formülle verilir.

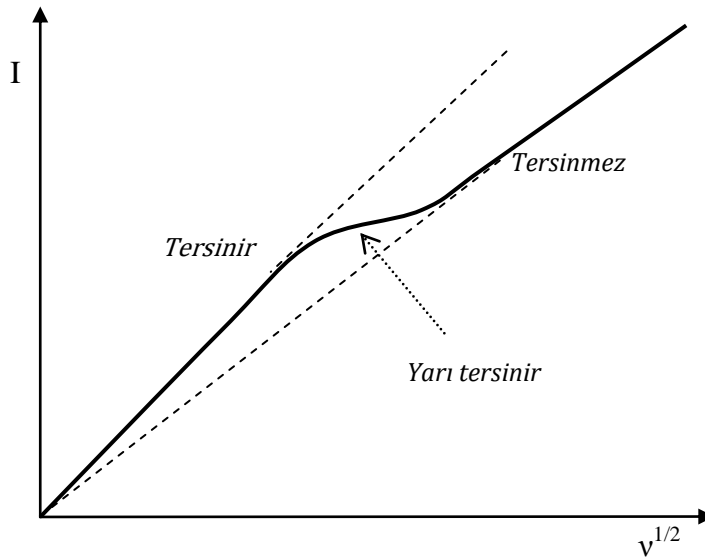
$$I_p = -(2,99 \times 10^5) \cdot n \cdot (\alpha_K n_\infty)^{1/2} \cdot C_o^\infty \cdot D_o^{1/2} \cdot v^{1/2}$$

Tamamen tersinmez bir sistemin en önemli belirticisi anodik pikin gözlenmemesidir. Her zaman anodik pikin gözlenmemesi mutlaka elektron aktarım basamağının tersinmez olduğunu göstermemektedir. Örneğin elektron aktarım basamağını takip eden çok hızlı bir kimyasal reaksiyon varsa yine aynı durum gözlenir. Oluşan ürün hızlı bir şekilde başka bir maddeye dönüşeceği için ters taramada yükseltgenme piki gözlenmeyebilir. Tersinmez bir dalga için aşağıdaki kriterlerin tümüne uyması gerekir.

1. Anodik pik (ters tarama piki) gözlenmez.
2. $i_p^k \propto v^{1/2}$
3. E_p^k kayması 25°C'de tarama hızındaki 10 birimlik artışta $30/\alpha_c n_\infty$ 'dir.
4. Tarama hızı 10 kat artarsa $|E_p - E_{p/2}| = 48/(\alpha_K n_\infty)$ mV'dur.

1.3.1.3. Yarı Tersinir Reaksiyonlar

Sistem yarı tersinir ise, yani akım hem elektron aktarımı hem de kütle transferinin katkısıyla oluşuyor ise k_s değeri $0,3 v^{1/2} \geq k_s \geq 2 \times 10^{-5} v^{1/2}$ cm/s aralığındadır. Bu durumda I_p 'nin $v^{1/2}$ ile değişimi Şekil 1.13.'deki gibidir.



Şekil 1.13. Yarı tersinir bir elektrot reaksiyonunda pik akımının potansiyel tarama hızının karekökü ile değişimi

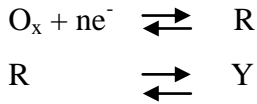
Bir reaksiyon aşağıdaki kriterleri sağlarsa yarı tersinirdir.

1. I_p , $v^{1/2}$ ile artar, ancak doğrusal değildir.
2. $I_p^a/I_p^k = 1$ 'dir. (Eğer $\alpha_c = \alpha_a = 0,5$ ise)
3. $\Delta E_p > 59/n$ mV ve ΔE_p , v ile artar.
4. E_p^k , v 'nin artması ile negatif değerlere kayar (18).

1.3.2. Reaksiyon Mekanizmaları

1.3.2.1. EC Mekanizması

EC mekanizmasında, elektrokimyasal basamağı bir kimyasal basamak takip etmektedir. EC mekanizması şematik olarak şöyle gösterilir.



EC mekanizmasına göre tarama hızındaki artma ile katodik pik akımı artar ve pik potansiyeli negatife kayar. Yukarıdaki mekanizmaya göre yürüyen bir sistemde R türü, takip eden kimyasal reaksiyonun hızından etkilenmektedir. Eğer kimyasal reaksiyon hızlı ve tarama hızı düşük ise, R türü hızlı bir şekilde elektrot yüzeyinde kimyasal reaksiyon ile tüketilmekte ve bu nedenle anodik pik gözlenmemektedir. Tarama hızı arttırıldığında ise anodik pik ortaya çıkmaktadır.

EC mekanizması için testler aşağıdaki gibidir :

- 1) $|I_p^a / I_p^k| < 1$ 'dir. Ancak v arttıkça bu değer 1'e yaklaşmalıdır.
- 2) $I_p^k / v^{1/2}$ oranı v arttıkça çok az da olsa artar.
- 3) E_p^k , tersinir durumdakinden daha pozitif olmalıdır.
- 4) Artan v ile E_p^k negatif bölgeye kayar ve saf kinetik bölge için v 'deki 10 kat artış $30/n$ mV kaymaya neden olmalıdır.

1.3.2.2. CE Mekanizması

Bir elektrot reaksiyonunda elektron aktarım basamağından önce elektroaktif maddenin oluşmasına yol açan bir kimyasal reaksiyonun bulunması CE mekanizması olarak adlandırılır ve aşağıdaki genel reaksiyon ile gösterilir.



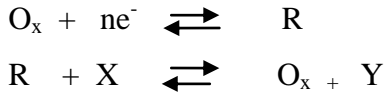
Bu eşitliklerde Y, elektroaktif olmayan bir maddeyi ifade etmektedir. Bu maddenin elektrot yüzeyinde ne indirgendiği ne de yükseltildiği kabul edilir. Elektroaktif tür O_x maddesidir. O_x ile gösterilen elektroaktif türün, indirgenmesi ile konsantrasyonu azalır ve kimyasal reaksiyon sağa doğru kayar.

CE mekanizması kriterler aşağıdaki gibidir.

- 1) Tarama hızındaki artış E_p 'yi anodik yöne kaydırır.
- 2) Tarama hızındaki artış ile $I_p^k / v^{1/2}$ oranı azalır.
- 3) I_p^a / I_p^k oranı her zaman 1'e eşit veya birden büyüktür ve tarama hızındaki artış ile artar.

1.3.2.3. Katalitik Mekanizma

Katalitik mekanizma, EC mekanizmasının özel bir halidir. Bu mekanizmada reaktif indirgindikten sonra bir kimyasal reaksiyonla tekrar oluşur.

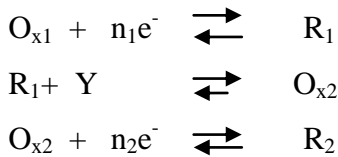


Katalitik mekanizma için test kriterleri şunlardır:

1. $|I_p^k / v^{1/2}|$ oranı, v arttıkça azalmalıdır.
2. I_p^k , düşük tarama hızlarında sınır değere ulaşabilir.
3. I_p^k değeri Randles – Sevcik eşitliğinden beklenenden daha büyük olmalıdır.
4. $|I_p^a / I_p^k| < 1$ olmalıdır.

1.3.2.4. ECE Mekanizması

CV ile belirlenebilen diğer bir mekanizma ise ECE mekanizmasıdır. ECE mekanizmasında birinci basamakta bir elektrokimyasal basamak gerçekleşmektedir. Bu basamağı bir kimyasal basamak takip eder. Sonra ikinci bir elektron aktarım basamağı tekrar meydana gelir.



ECE mekanizmasına göre yürüyen bir elektrot reaksiyonu aşağıdaki kriterlere uymalıdır.

- 1) $|I_p^k / v^{1/2}|$ değeri tarama hızı ile değişir. Ancak yüksek ve düşük tarama hızlarında

limit değere ulaşır ve $|I_p^k / v^{1/2}|$ (düşük v) $>$ $|I_p^k / v^{1/2}|$ (yüksek v)'dir.

2) I_p^a / I_p^k oranı artan tarama hızı ile artar ve yüksek tarama hızlarında 1'e yaklaşır (13).

1.3.3. Adsorpsiyonun CV ile İncelenmesi

Çözelti içerisindeki iyonlar veya moleküller elektrot yüzeyine çeşitli şekillerde adsorbe olabilirler. Adsorbe olan iyon veya molekül ile elektrot yüzeyi arasında bir çeşit bağ meydana gelir. Bu bağ, anyon ve katyonlarda elektrostatik karakterli olabildiği gibi yüklü elektrot yüzeyi ile dipol özellikteki moleküller arasında yük – dipol etkileşmesi şeklinde de olabilir. Elektroaktif maddeler, ara ürünler veya nihai ürünlerin elektrot yüzeyine adsorplanması elektrot reaksiyonunu kuvvetli bir şekilde etkiler. Elektrot reaksiyonunda doğrudan yer almayan iyon veya moleküllerin adsorplanması ise elektron aktarım hızını etkilediği gibi elektrot reaksiyonunun mekanizmasını değiştirerek farklı ürün oluşumuna yol açabilir. Bu sebeplerden dolayı, beklenmeyen elektrokimyasal davranışlar adsorpsiyon olayına bağlanır.

Ürün kuvvetli bir şekilde adsorbe oluyorsa voltamogramda bir ön pik gözlenir. Bu ön pikin yüksekliği tarama hızıyla doğru orantılı olduğu için ve difüzyon pikinin akımı ise tarama hızının karekökü ile arttığı için $I_p(\text{ads}) / I_p(\text{dif})$ oranı tarama hızı arttıkça artar.

Reaktant kuvvetli adsorbe olduğu zaman, difüzyon pikinden sonra bir arka pik gözlenir. Bu arka pik, adsorbe olmuş türün çözeltideki türe göre daha kararlı olmasından dolayı oluşur. Gözlenen bu arka pik tarama hızındaki artış ile artar.

Dönüşümlü voltametri tekniği ile kuvvetli ve zayıf adsorpsiyonun varlığı aşağıdaki testlerle belirlenir.

1. CV voltamogramlarında ön pik veya arka pik gözlenmelidir.
2. $\log(I_p) - \log(v)$ grafiğinin eğimi 0,5'ten büyük olmalıdır (Bard ve Faulkner 2001, Gosser 1989).
3. Akım fonksiyonu ($I_p / C v^{1/2}$) tarama hızı ile artmalıdır.
4. Konsantrasyon artışı ile I_p / C oranı azalmalıdır (Wopschall ve Shain 1967).
5. $I_p / C v - v$ değişimi sabit olmalıdır (19).

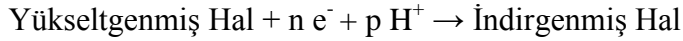
1.4. Organik Bileşiklerin Voltametrik Davranışı ve pH Etkisi

Organik maddelerin pek çoğu yapılarında indirgenebilen veya yükseltgenen fonksiyonel gruplar bulundukları için inorganik maddeler gibi polarografik analizleri yapılabilmektedir. Ancak organik bileşiklerin indirgenmeleri metal iyonlarının

indirgenmelerinden daha karmaşıktır. Metal iyonları elektron aldıklarında ya yükseltgenme basamakları daha azalmış olarak çözeltiye geri dönerler ya da pek çok indirgenmede olduğu gibi metalik hale dönüşerek elektrot yüzeyini kaplarlar. Organik bileşikler ise tek bir elektron aldıkları zaman radikal haline dönüşürler, bu yüksek enerjili durumdan dolayı buldukları çevreye ve yapılarına bağlı olarak hızla reaksiyona girerler ve bir şekilde enerji bakımından daha düşük bir seviyeye inerler. Çoğunlukla bu radikalik yapılara ikinci bir elektron aktarmak potansiyel bakımından ek bir enerji gerektirmez. Bu arada çözücü protonik ise veya çözeltide proton kaynağı olarak davranabilecek maddeler bulunuyorsa aşağıdaki denklemde görüldüğü gibi elektron aktarımı protonlanma ile birlikte yürür. Organik bileşiklerin sulu ortamlardaki indirgenme reaksiyonlarında radikalik yapılara pek rastlanmazken buna karşın susuz ortamlarda radikalik yapıların oluşumu pikler veya dalgalar halinde gözlenebilmektedir. Organik bileşiklerin elektrot reaksiyonları çoğunlukla basamaklar halinde gerçekleştiği için indirgenme mekanizmaları oldukça çeşitli ve karışık olabilmektedir.

Organik bileşiklerin voltametrik analizleri yardımı ile kantitatif analizin yanı sıra yapı tayini, elektrot reaksiyonunun hızı, aktarılan elektron sayısı, indirgenmeye eşlik eden proton sayısı, asitlik sabitleri ve elektrokimyasal reaksiyonun mekanizması da tayin edilebilmektedir.

Genel olarak organik maddelerin indirgenme reaksiyonlarına proton eşlik ettiği için elektrot reaksiyonları;



eşitliği ile verilebilir. Reaksiyonun Nernst denklemi;

$$E = E^0 + (RT/nF) \ln(C^{\text{yük}} \cdot C_{H^+}^p / C^{\text{ind}})$$

şeklinde verilebilir. Nernst denkleminden görülebileceği gibi potansiyel hidrojen iyonu konsantrasyonuna bağlı olarak değişir. Dolayısıyla çözelti pH'sı indirgenme potansiyelini etkilemektedir. Böyle bir reaksiyona ait polarografik dalganın yarı dalga potansiyeli yazılan Nernst eşitliği gereği pH'ya bağlıdır. n elektron ve p proton sayısını göstermek üzere genel ifade yarı dalga potansiyeli için,

$$E_{1/2} = E_{\text{sbt}} + (RT/nF) \ln C_{H^+}^p \quad \text{Veya} \quad E_{1/2} = E_{\text{sbt}} - (pRT/nF) \text{pH}$$

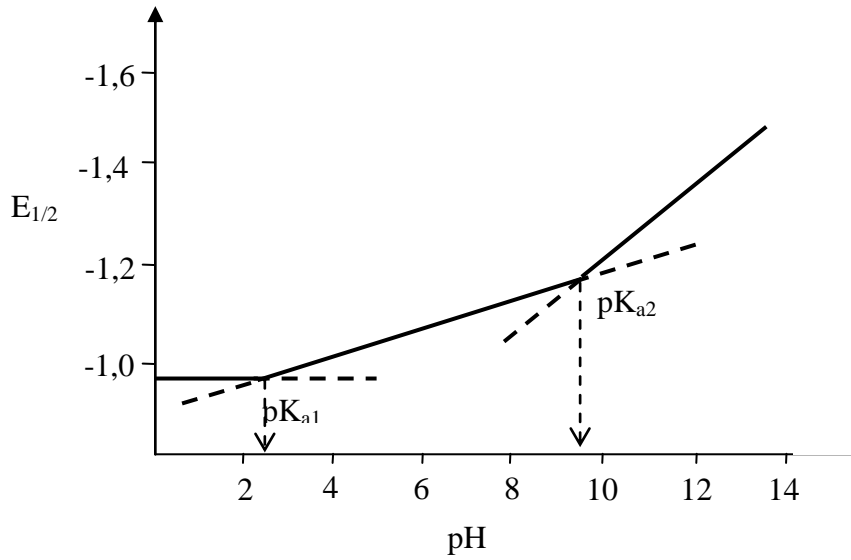
eşitlikleriyle verilir. Tersinir olmayan bir elektrokimyasal reaksiyon için eşitlik, değeri 0 ile 1 arasındaki α (elektron transfer katsayısı) sabiti eklenirse aşağıdaki ifadeye dönüşür.

$$E = E_{\text{sbt}} - (pRT/\alpha nF) \text{pH}$$

Bu denkleme göre indirgenme yarı dalga potansiyeli her bir pH birimi için elektron ve proton sayılarına bağımlı olarak negatif değerlere kayar. Bu durum yarı dalga potansiyelinin artan pH ile daha negatif bir potansiyele doğru kaydığını, bu ise indirgenmenin daha zor meydana geldiğini gösterir. Yükseltgenme yarı dalga potansiyelinin daha negatif potansiyele kayması yükseltgenmenin daha kolay olduğunu gösterir.

Birçok elektrokimyasal indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonu birden fazla basamakta meydana gelmektedir. Ancak elektrot reaksiyonunun yarı dalga potansiyeli potansiyel belirleyen basamağa ve öncesinde yer alan proton sayısına bağlıdır. Potansiyel belirleyen basamaktan sonraki adımlar ise dalga yüksekliğine katkıda bulunur.

Çözelti pH'sının değişimi sadece elektrot potansiyelini değil aynı zamanda elektroaktif türün ortamdaki asitlik dengeleri gereği ortamdaki bulunuş şeklini de değiştirmektedir. Bileşiğin tüm halleri elektroaktif olabileceği gibi sadece belirli bir şekli de elektroaktif olabilmektedir. Eğer pH değeri elektroaktif olmayan türün bulunduğu bir değere ayarlanırsa elektrot reaksiyonundan önce madde proton alarak veya vererek elektroaktif haline dönüşür ve elektrot reaksiyonuna katılır. pH elektroaktif olmayan türün baskın olduğu bir değere getirilecek olursa polarografik dalga bütünüyle kaybolabilmektedir.



Şekil 1.14. Organik bileşiklerin $E_{1/2}$ – pH değişimi

Şekil 1.14.'de organik bir bileşiğin yarı dalga potansiyelinin pH ile değişimi verilmiştir. Belirli pH aralıklarında $E_{1/2}$ -pH değişiminin üç farklı eğime sahip olarak değişmektedir. Bu doğruların eğimleri sırasıyla 0, 1 ve 2 protona karşılık gelir. pK_{a1} 'in altındaki değerlerde çözültide çift protonlanmış yapı vardır ve potansiyel belirleme adımında hidrojen iyonu

harcanması yoktur. pK_{a1} 'in yukarısında ise tek protonlanmış yapı vardır ve elektrokimyasal adımdan önce bir proton, pK_{a2} 'nin üzerinde ise iki proton katılması olduğu sonucu çıkartılabilir. Bu eğim değişimi potansiyeli belirleyen adımdaki hidrojen sayısında bir değişim olduğu şeklinde yorumlanabileceği gibi maddenin değişik hallerinin difüzyon katsayılarının farklı olduğu veya farklı adsorpsiyon özelliklerine sahip olduğu şeklinde de değerlendirilmiştir. Ayrıca bu doğruların kesim noktaları organik maddenin pK_a değerlerine karşılık gelmektedir.

Organik bileşiklerin voltamogram ve polarogramları mutlaka tamponlanmış ortamda alınır, aksi takdirde elektrot yüzeyindeki hidrojen iyonlarının harcanmasından dolayı pH yükselmekte ve dalgalarda bozulmalara yol açabilmektedir (15).

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Kullanılan Cihaz ve Düzenekler

BAS Epsilon marka voltametrik analizör ve kontrollü büyütülen civa damla (CGME) elektrodu kullanılmıştır. Çalışma hücresi damlayan civa elektrodu, Ag/AgCl referans elektrodu ve Pt tel karşı elektrodundan oluşturulmuştur.



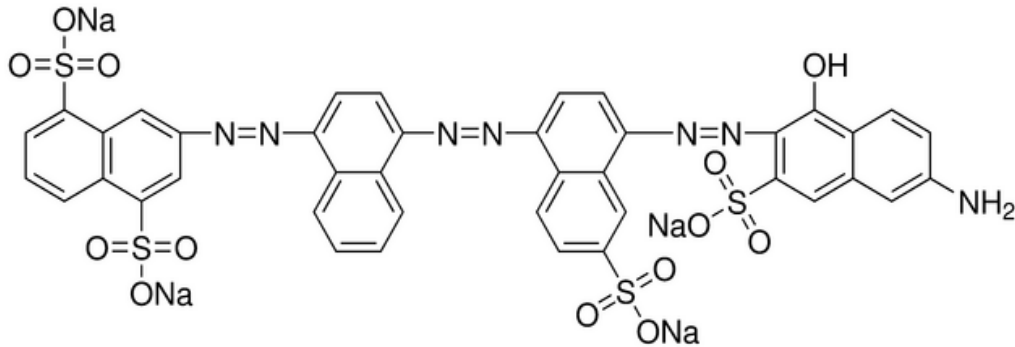
Şekil 2.1. BAS Epsilon E2 voltametrik analiz cihazı

2.2. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler, Çözeltiler ve Hazırlanışları

2.2.1. Kullanılan Azo Bileşiği

Direct Blue 71 olarak adlandırılan azo boyarmaddenin IUPAC adı Tetrasodyum; 3-[[4-[4-[(6-amino-1-hidroksi-3-sülfonato-2-naftilazo)]-6-sülfonato-1-naftil]azo]-1-naftil]azo] naftalin-1,5 disülfonat' tır. Kapalı formülü $C_{40}H_{23}N_7O_{13}S_4.4Na$ dır. Molekül ağırlığı 1,029.88

g mol^{-1} dir. Açık yapısı Şekil 2.2 de gösterildiği gibidir. Bundan sonra ki bölümlerde DB 71 olarak isimlendirilecektir.



Şekil 2.2. DB 71 azo boyarmaddesinin açık yapısı

2.2.2. Çözeltilerinin Hazırlanması

DB 71 boyarmaddesinin stok çözeltisi ultra saf su kullanılarak konsantrasyonu 1×10^{-3} M olacak şekilde 100 mL hazırlanmıştır.

2.2.3. Destek Elektrolit Seçimi

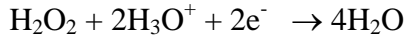
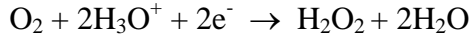
Destek elektroliti olarak $\text{pH}=2,00-12,00$ arasında kullanılan Britton-Robinson (BR) tamponu kullanılmıştır. BR tamponunun hazırlanışı şöyledir: 50 mL 0,5 M Borik asit (Merck), 50 mL 0,5 M Fosforik asit (Merck) ve 50 mL 0,5 M Asetik asit (Merck) karıştırılıp su ile 500ml'ye tamamlanır. Derişik NaOH (Merck) çözeltisinden mikropipetle gereği kadar ilave edilerek pH'sı istenilen değere ayarlanır. Çözelti pH'sını düşük değerlere ayarlamak için derişik HCl ilave edilir. pH ölçümleri Eutech Cyberscan 500 model pH metre ile yapılmıştır.

2.3. Kullanılan Elektrotlar

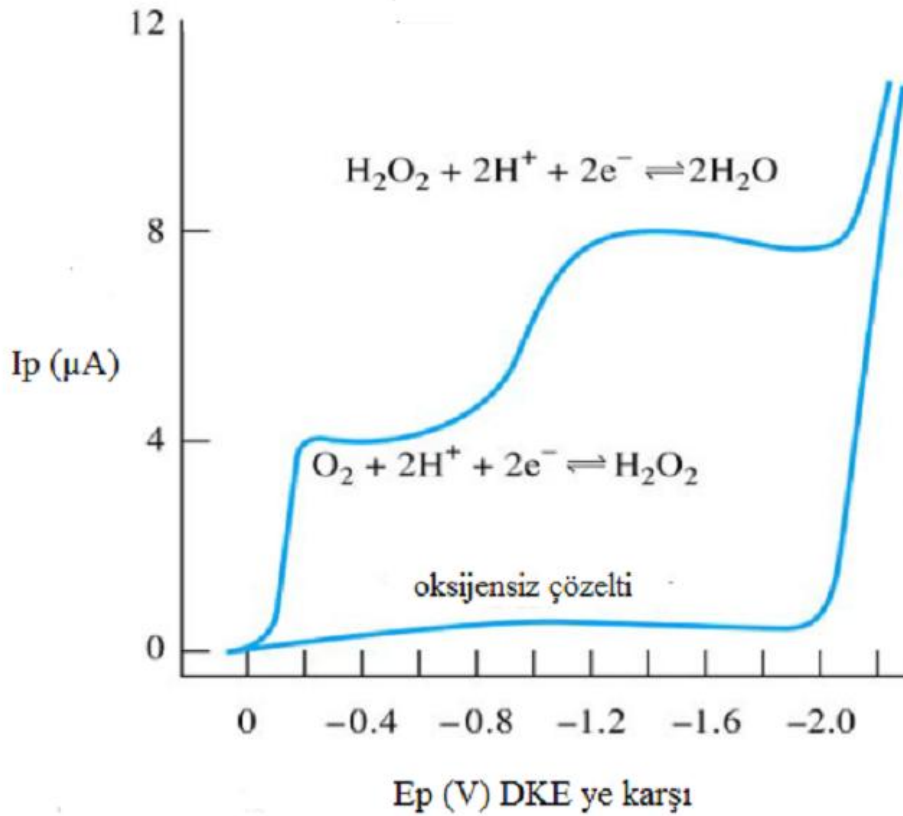
Bu çalışmada çalışma elektrodu olarak damlayan civa elektrot, referans olarak Ag/AgCl elektrot ve karşı elektrot olarak ta Pt tel elektrot kullanılmıştır.

Polarografik analiz sırasında çözeltide çözülmüş oksijen bulunması oksijenin kendisinde elektroaktif bir madde oluşu nedeniyle çalışma elektrodunda önce hidrojen

peroksite indirgenmesine ve daha negatif potansiyellerde suya dönüşümüne yol açar (Şekil 2.3).



Bu iki indirgenme dalgası aynı potansiyellerde indirgenen elektroaktif maddelerle girişime yol açtığı için deneye başlamadan çözeltilerden saf azot gazı geçirilir ve çözeltilerden oksijen uzaklaştırılır.



Şekil 2.3. Polarografik analizde oksijenin indirgenmesi

2.4. Deneysel Çalışma Şartları

Elektrokimyasal çalışmalar diferansiyel puls polarografisi (DPP), kare dalga voltametrisi (SWV) ve dönüşümlü voltametri (CV) ve örneklemeli akım polarografisi (SCP) teknikleri kullanılarak yapılmıştır. SMDE hücre sisteminde damla büyüklüğü 11 tutularak çalışılmıştır. Deneylere başlanmadan önce çözeltideki oksijeni uzaklaştırmak amacı ile hücreden 300 s süreyle saf azot gazı geçirilmiştir. Deneysel oda sıcaklığında

gerçekleştirilmiştir. Kullanılan polarografik ve voltametrik tekniklerin deneysel büyüklükleri aşağıda verilmiştir.

2.4.1. Kare Dalga Voltametri (SWV)

Puls basamağı	4 mV
Puls yüksekliği	25 mV/s
Frekans	50Hz
Tarama Hızı	200 mV/s
Duyarlık	10^{-7} - 10^{-6} A/V

2.4.2. Diferansiyel Puls Polarografisi (DPP)

Tarama hızı	4 mV / s
Puls yüksekliği	50 mV
Puls genişliği	50 mS
Duyarlık	10^{-7} - 10^{-6} A/V

2.4.3. Dönüşümlü Voltametri (CV)

Tarama hızı	20-2000 mV/s
Voltaj basamağı	4 mV
Duyarlık	10^{-7} - 10^{-5} A/V

2.4.4. Akım Örnekli Polarografi (SCP)

Tarama hızı	4 mV/s
Damla ömrü	1 saniye
Duyarlık	10^{-7} - 10^{-6} A / V

2.5. Deneysel Teknik

Kullanılan azo boyar maddenin elektrokimyasal davranışlarının ortaya konulması ve gözlenen farklılıkların sistematik bir şekilde değerlendirilebilmesi için geniş bir pH aralığında (pH 2-12) farklı elektrokimyasal yöntemler kullanılarak çalışmalar yapılmıştır. Polarografik çalışmalarda azo boyar maddenin indirgenme davranışı, kare dalga voltametri (SWV), diferansiyel puls polarografisi (DPP), akım örnekli polarografi (SCP), ve dönüşümlü voltametri (CV) teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Bu amaçla, pH 2-12 aralığında polarografik çalışmalarda sıkça kullanılan Britton-Robinson tamponunda, pH 0,35 birim artırılarak her bir pH değeri için pik potansiyellerinde ve akımlarında meydana gelen değişimler izlenmiştir.

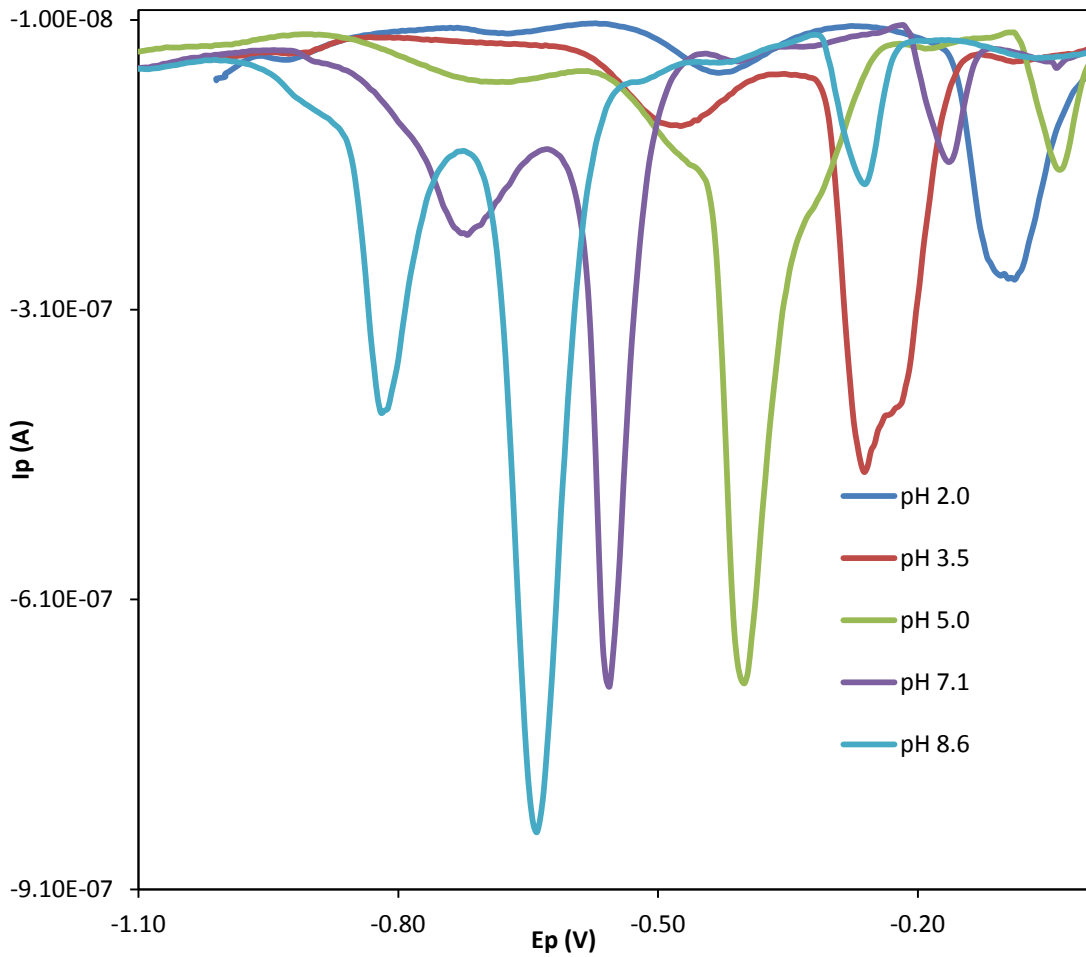
Polarografik çalışmalarda azo boyar maddenin 1×10^{-3} M'lık stok çözeltilerinden alınan $5 \cdot 10^{-6}$ M ve $2 \cdot 10^{-6}$ M çözeltileri kullanılmıştır. Seyreltik çalışma da ise 1×10^{-4} M'lık stok çözeltiden 1×10^{-6} M'lık çözelti hazırlanmıştır. Çözelti ortamı 10 mL Britton-Robinson tamponu ile desteklenmiştir.

3. ARAŞTIRMA BULGULARI

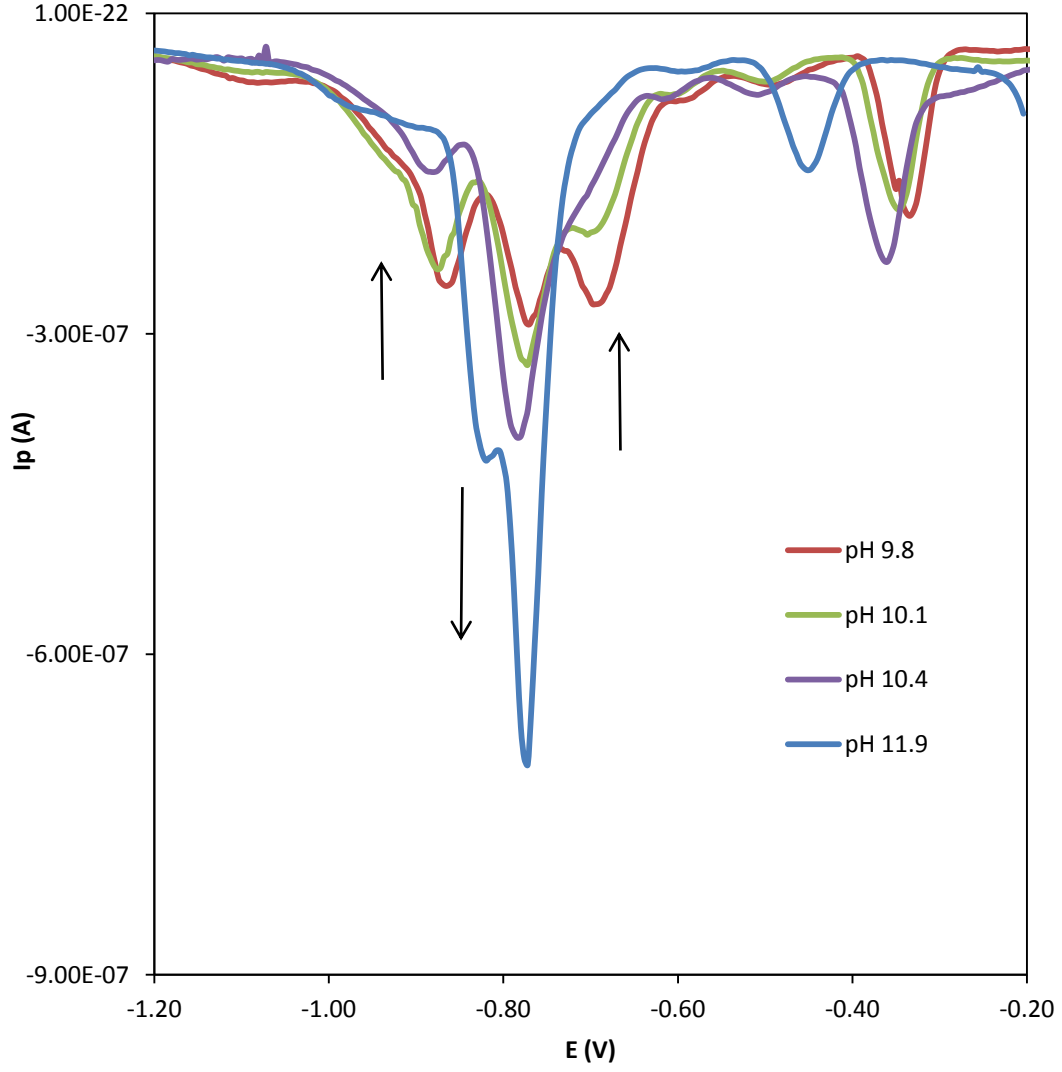
3.1. DB 71 maddesinin Elektrokimyasal Davranışları

3.1.1. Kare Dalga Voltamogramları (SWV)

DB 71 bileşiğinin civa elektrodu üzerindeki indirgenme davranışının araştırılması amacıyla Bölüm 2.4'te belirtilen şartlarda pH 2-12 aralığındaki kare dalga voltamogramlarından bazıları asidik, nötral ve bazik bölgeyi kapsayacak biçimde Şekil 3.1.-3.2.'de verilmiştir.

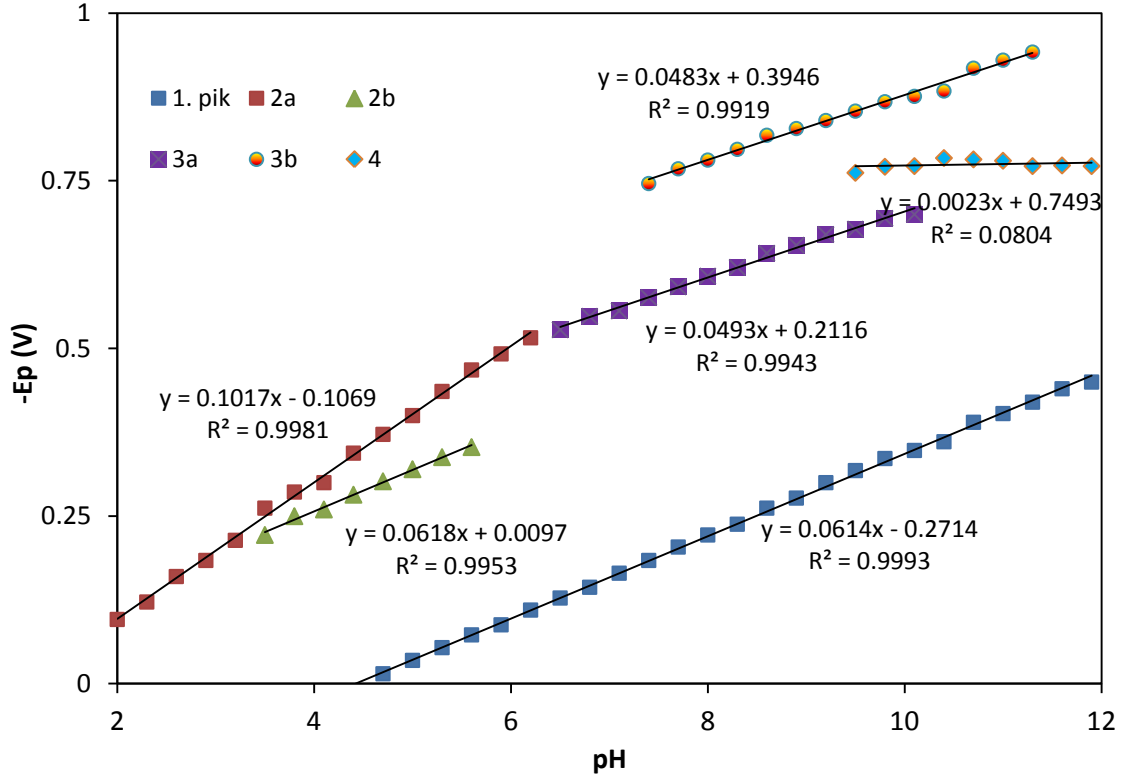


Şekil 3.1. SWV voltamogramları pH 2.00-3.50-5.00-7.10-8.60 (5×10^{-6} M)

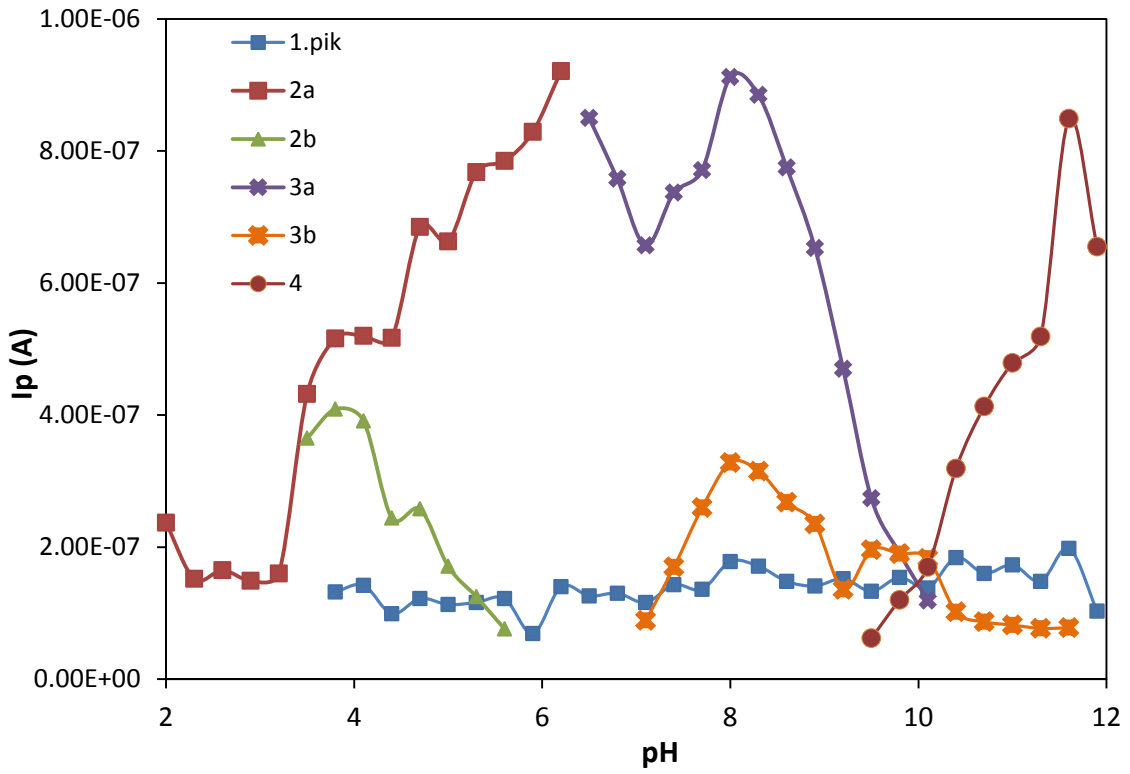


Şekil 3.2. SWV voltamogramları pH 9.80-10.10-10.40-11.90 (5×10^{-6} M)

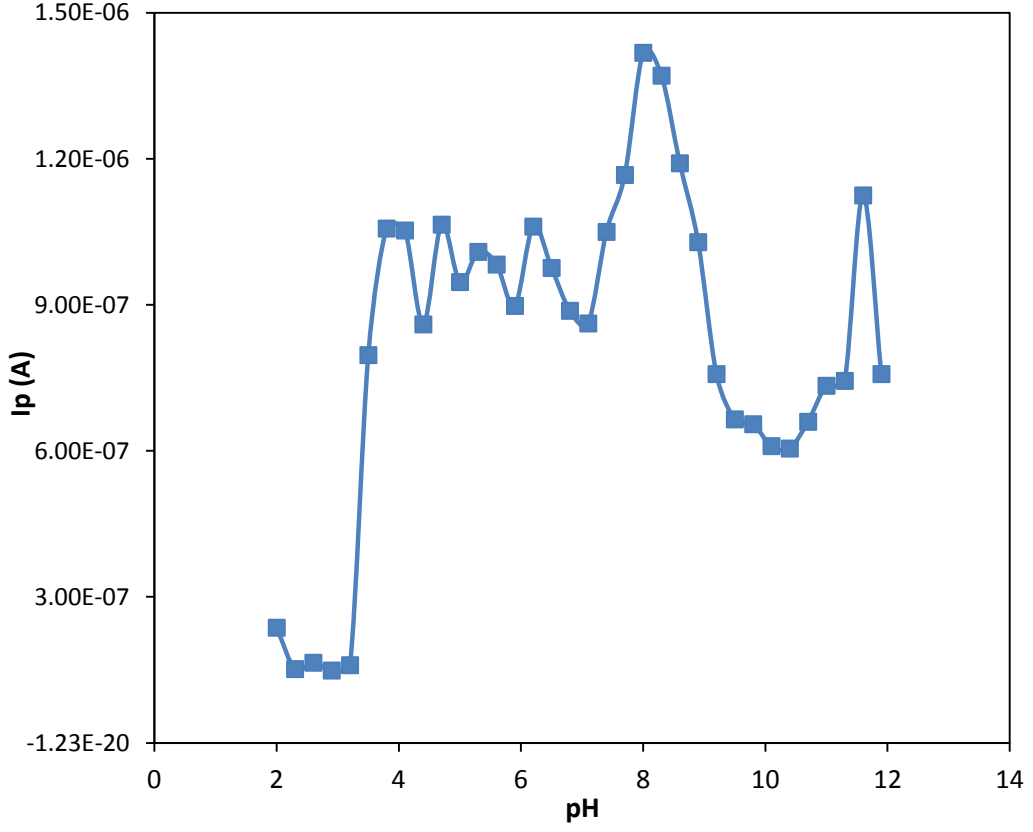
DB 71 maddesinin pik potansiyellerinin ve pik akımlarının çözelti pH'sına bağlı olarak değiştiği görülmektedir. pH 2,0-12,00 aralığında pik potansiyellerinin (E_p) ve pik akımlarının (I_p) çözelti pH'sı ile değişimleri sırasıyla Şekil 3.3.-3.4'te verilmiştir.



Şekil 3.3. Pik potansiyellerinin pH ile değişimi (SWV)



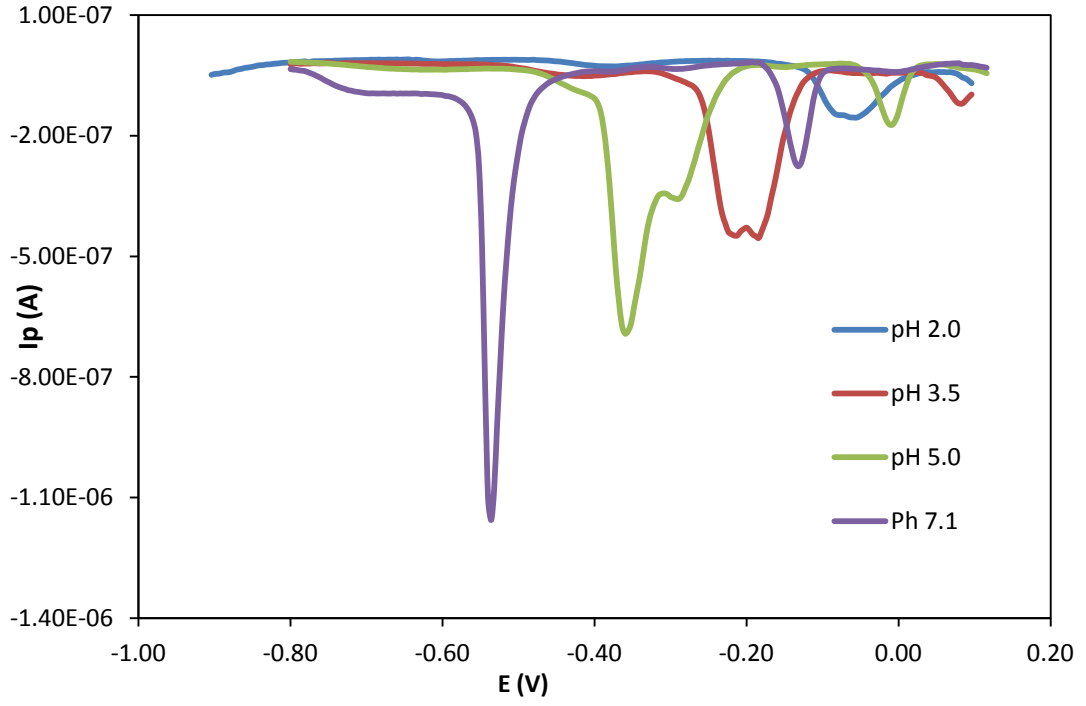
Şekil 3.4. Pik akımlarının pH ile değişimi (SWV)



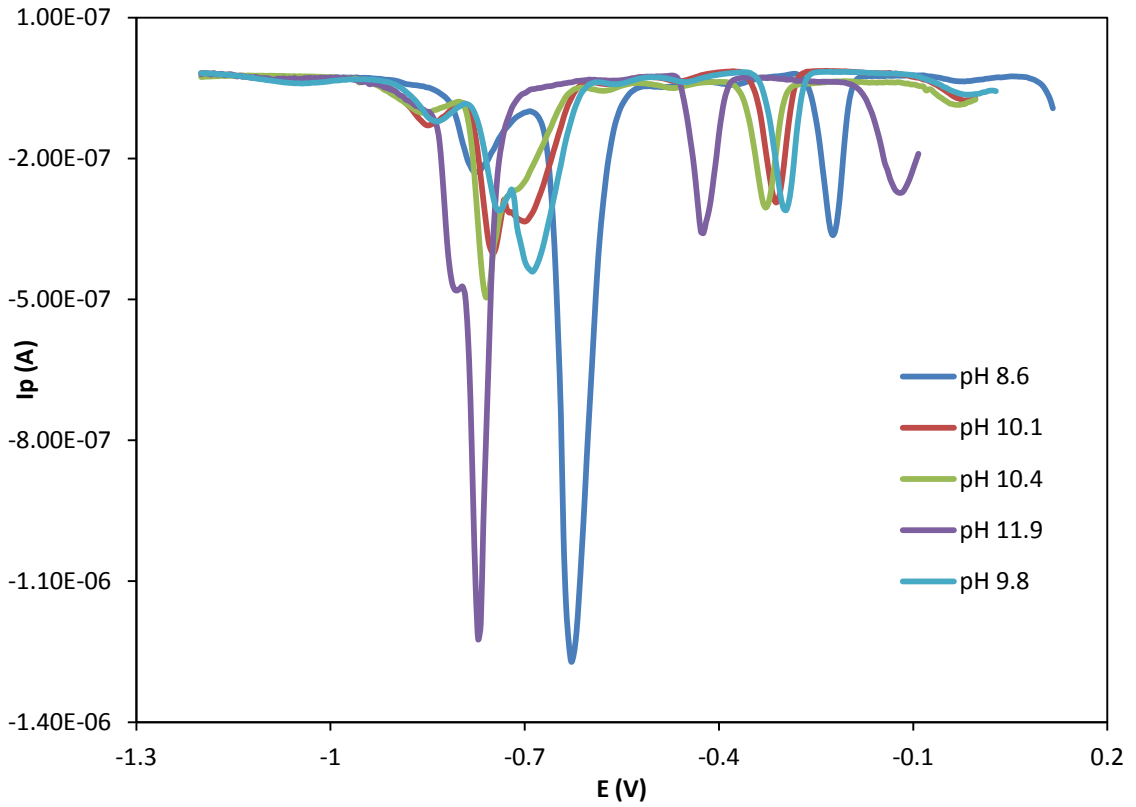
Şekil 3.5. Toplam pik akımının pH ile değişimi (SWV)

3.1.2. Diferansiyel Puls Polarogramları (DPP)

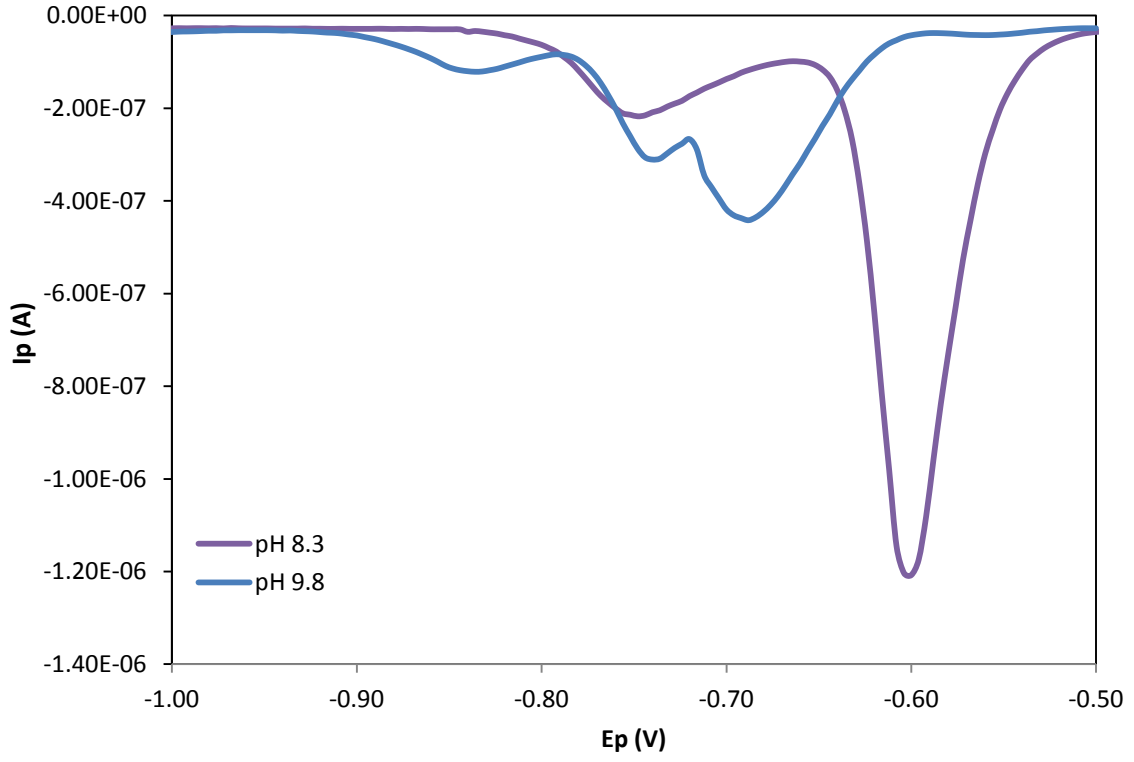
DB 71 azo boyarmaddesinin DP polarogramlarında asidik bölgede iki pik (-0.150 V ve 0.550 V) gözlenirken pik akımı yüksek olan ikinci pik ana pik olarak değerlendirilmiştir. Şekil 3.7 ve Şekil 3.8' de pH 9.8 de ana pik akımının azaldığı ve üç pike yarıldığı görülmektedir. Şekil 3.9' da gösterildiği gibi pH 10.7 de bu indirgenme basamağının tekrar tek bir pike dönüştüğü ve pik akımının pH arttıkça yükseldiği görülmektedir.



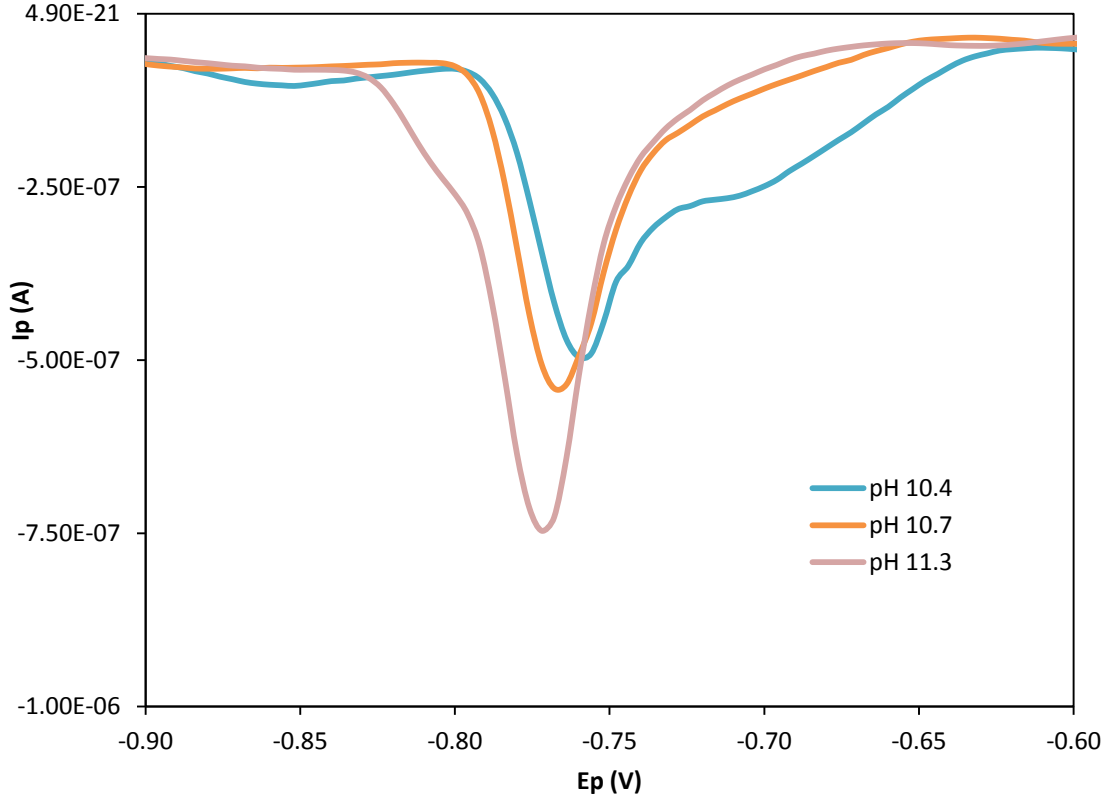
Şekil 3.6. DP polarogramları pH 2.00-3.50-5.00-7.10 (5×10^{-6} M)



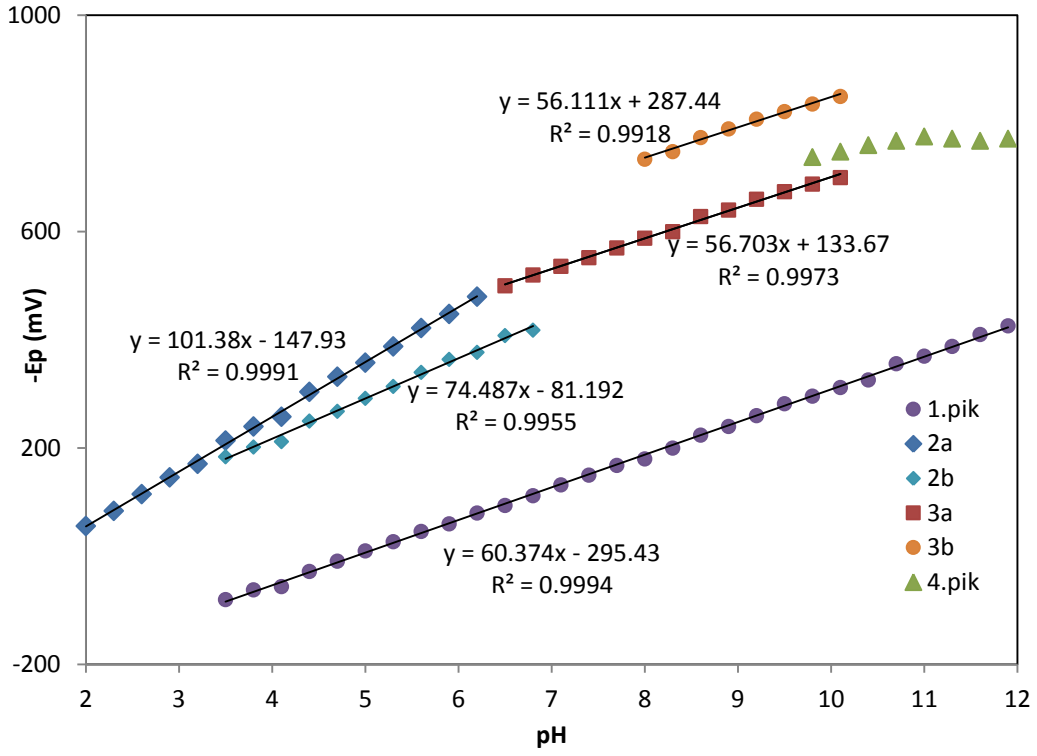
Şekil 3.7. DP polarogramları pH 8.60-9.80-10.10-10.4-11.90 (5×10^{-6} M)



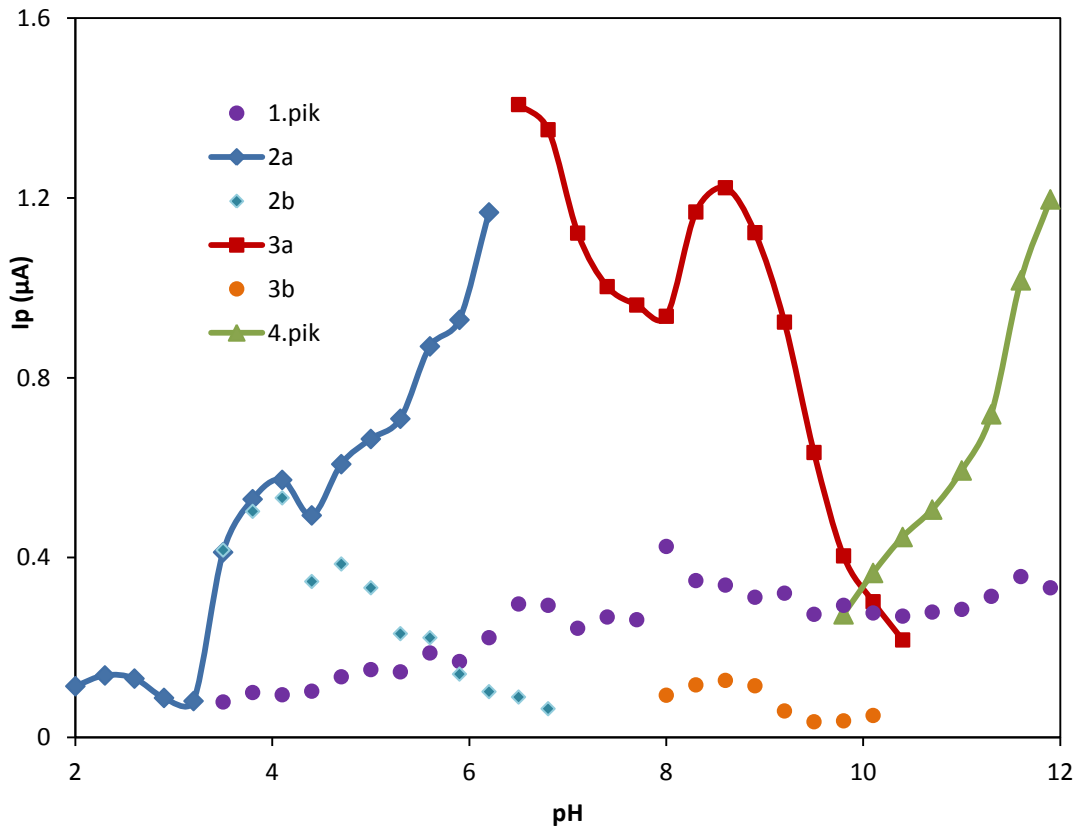
Şekil 3.8. DP polarogramları pH 8.30-9.80 ($5 \times 10^{-6} \text{ M}$)



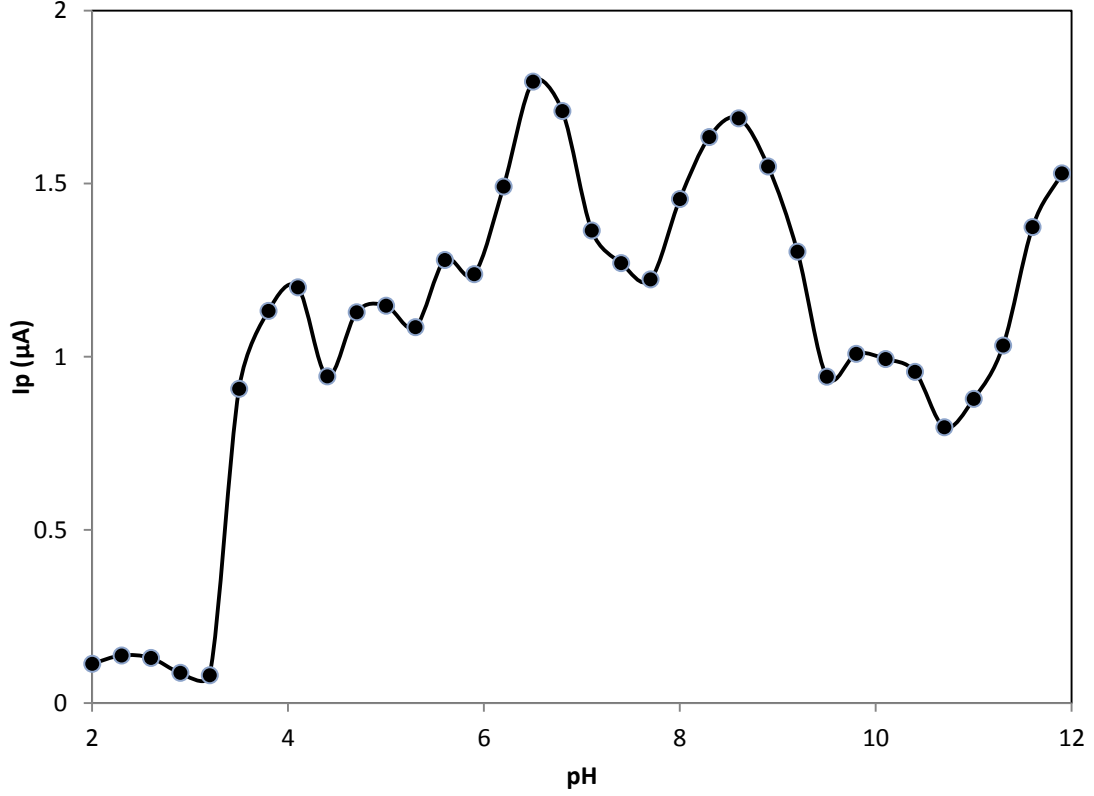
Şekil 3.9. DP polarogramları pH 10.40-10.70-11.30 ($5 \times 10^{-6} \text{ M}$)



Şekil 3.10. Pik potansiyellerinin pH ile değişimi (DPP)



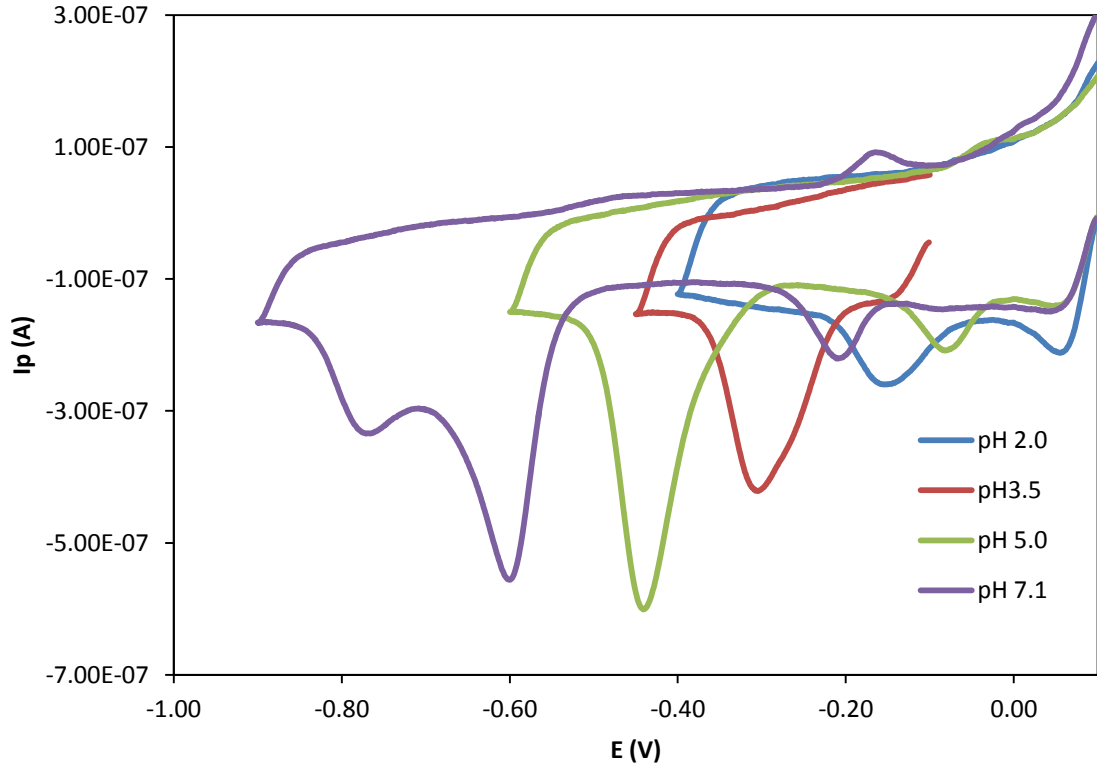
Şekil 3.11. Pik akımlarının pH ile değişimi (DPP)



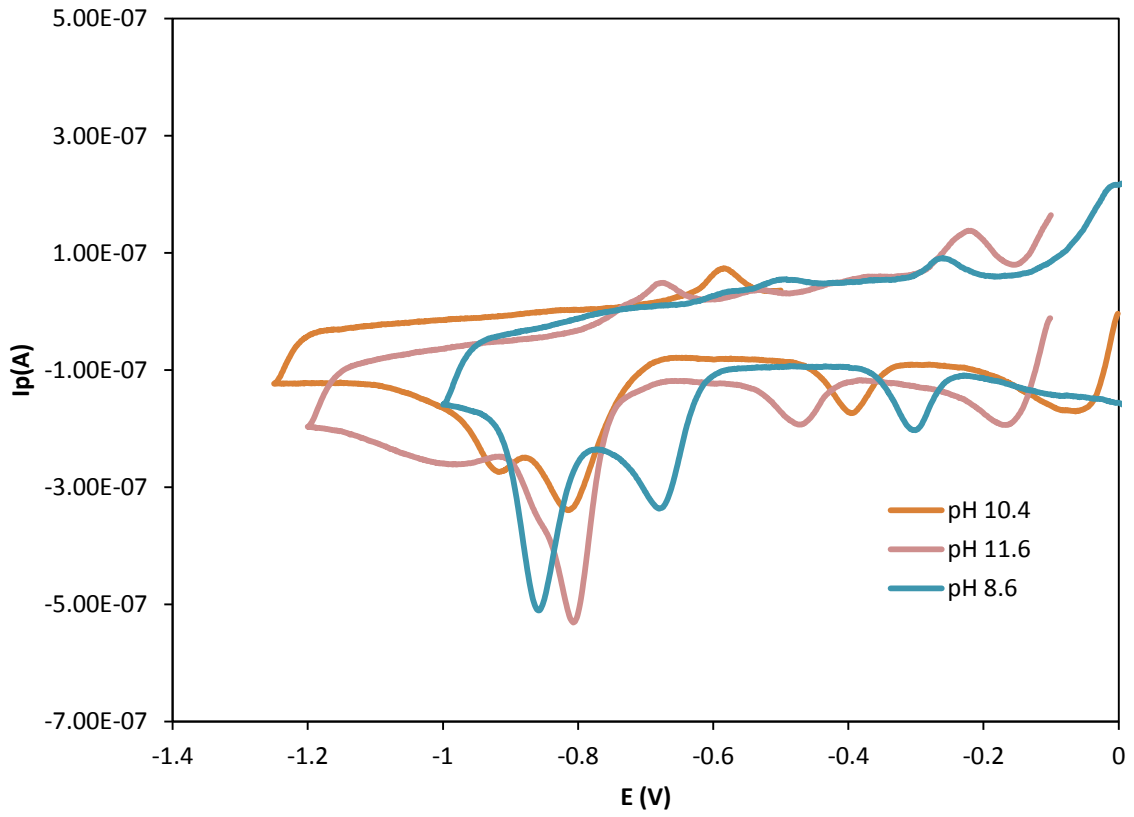
Şekil 3.12. Toplam pik akımının pH ile değişimi (DPP)

3.1.3. Dönüşümlü voltametri (CV)

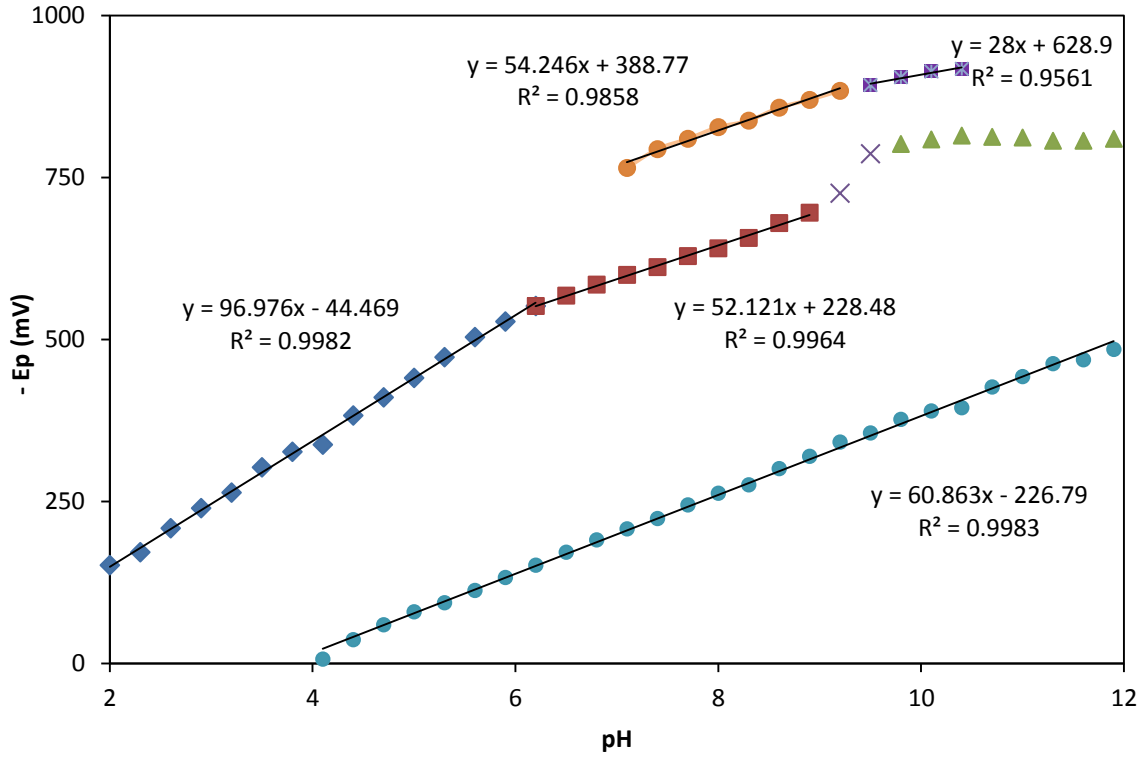
Şekil 3.13 ve 3.14'te asidik, nötral ve bazik bölgeleri kapsayacak şekilde DB 71 azo boyarmaddesine ait dönüşümlü voltamogramlardan bazıları verilmiştir. Dönüşümlü voltamogram pH 7.1'de kare dalga voltamogramına benzer şekilde diferansiyel puls polarogramından farklı olarak 2 pik vermiştir. pH 11 ve üzeri pH değerlerinde pik akımı artarak tek pike dönüşmüştür. İndirgenme basamaklarını gösteren pik sayıları sadece pH'a bağlı olmayıp aynı zamanda tarama hızına bağlı olarak da değişim göstermişlerdir (Şekil 3.17-3.30). Bu nedenle piklerin yorumlanması indirgenme mekanizmasının anlaşılması bakımından önem taşımaktadır.



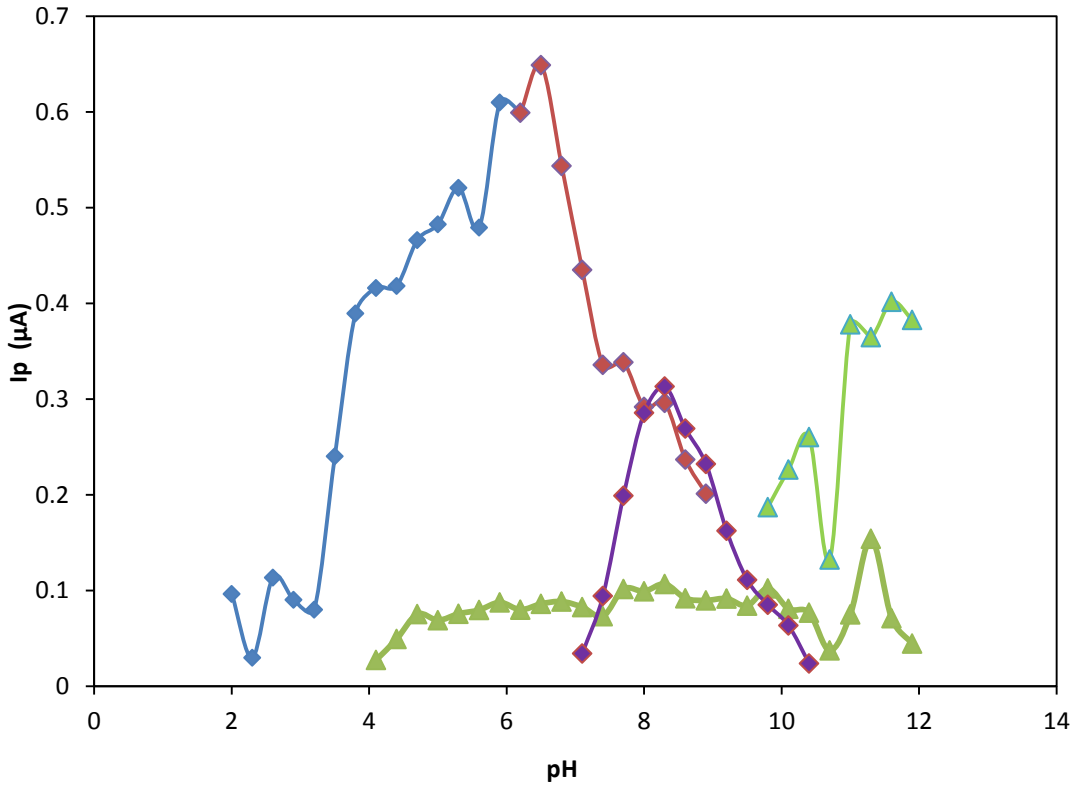
Şekil 3.13. CV polarogramı pH 2.00-3.50-5.00-7.10 (5×10^{-6} M)



Şekil 3.14. CV polarogramı pH 8.60-10.40-11.60 (5×10^{-6} M)

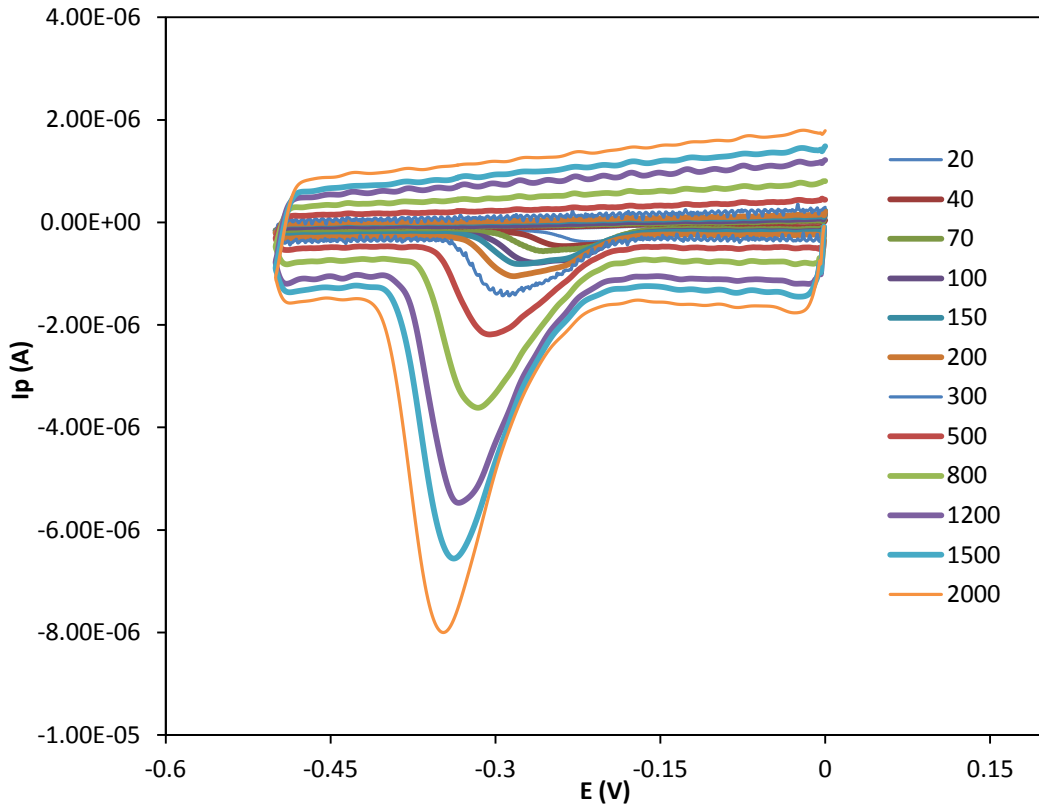


Şekil 3.15. Pik potansiyellerinin pH ile değişimi (CV)

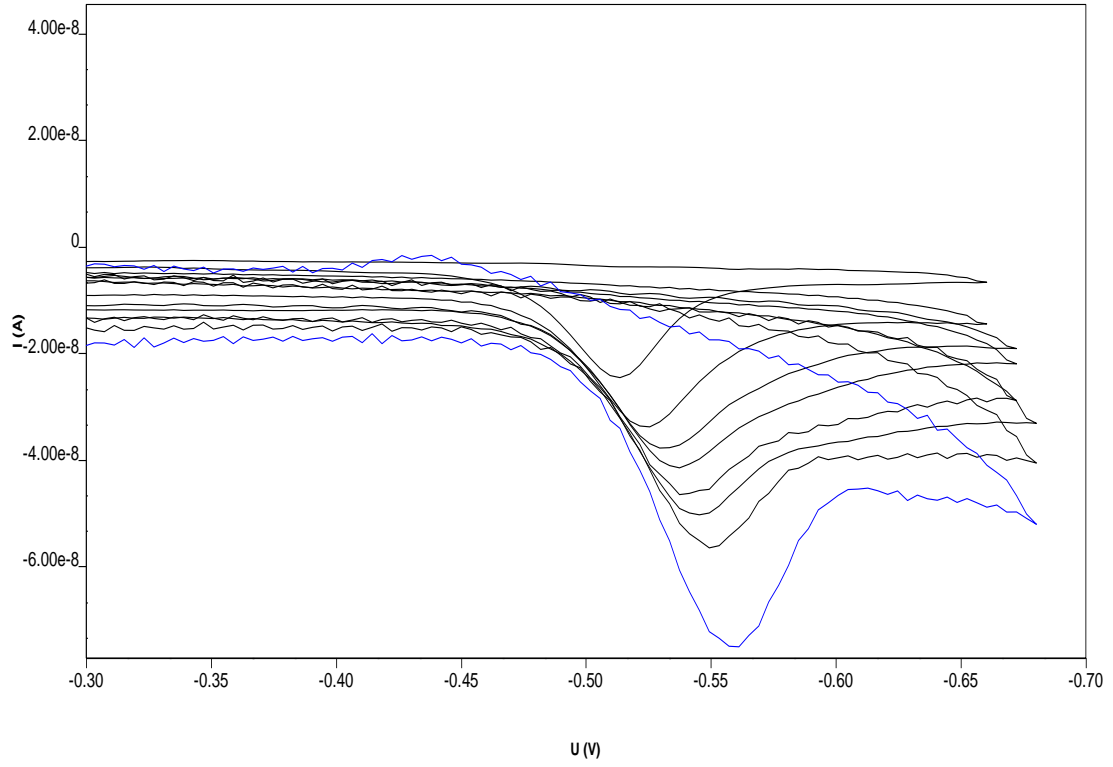


Şekil 3.16. Pik akımlarının pH ile değişimi (CV)

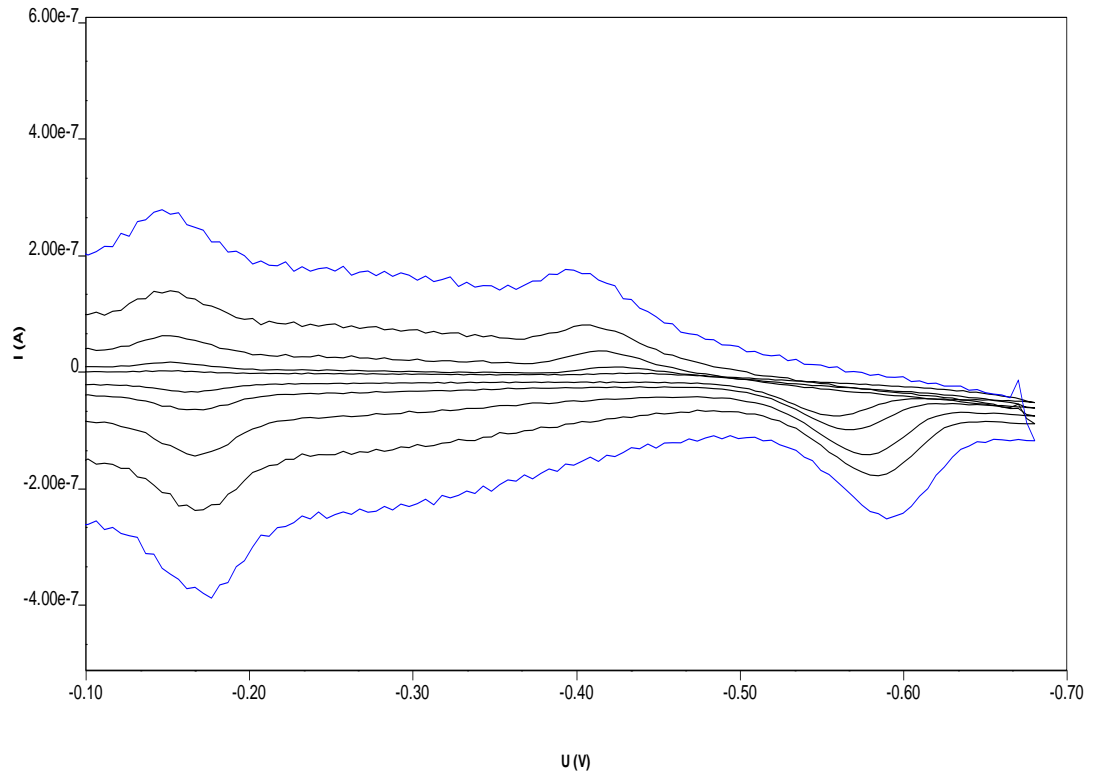
Dönüşümlü voltametri ile pik karakteristiklerinin ortaya çıkarılması amacıyla dönüşümlü voltamogramda piklerin ver aldığı potansiyel aralıkları ayrı ayrı çalışılmıştır. Şekil 3.17 de pH 3.20'de 0-0.50 V aralığı farklı tarama hızlarında çalışılmıştır. Şekil 3.18'de pH 7.10 da -0.30 ve -0.70 V aralığı, Şekil 3.19'da aynı aralıkta farklı tarama hızları, 3.20'de -0.10 ve -0.85 V aralığı Şekil 3.21'de aynı aralıkta farklı tarama hızları çalışılmıştır. Şekil 3.22'de pH 7.10'da alınan çoklu voltamogram gösterilmiştir. Benzer şekilde pH 9.8 için diğer aralık ve tarama hızı çalışmaları Şekil 3.23-3.34'te verilmiştir.



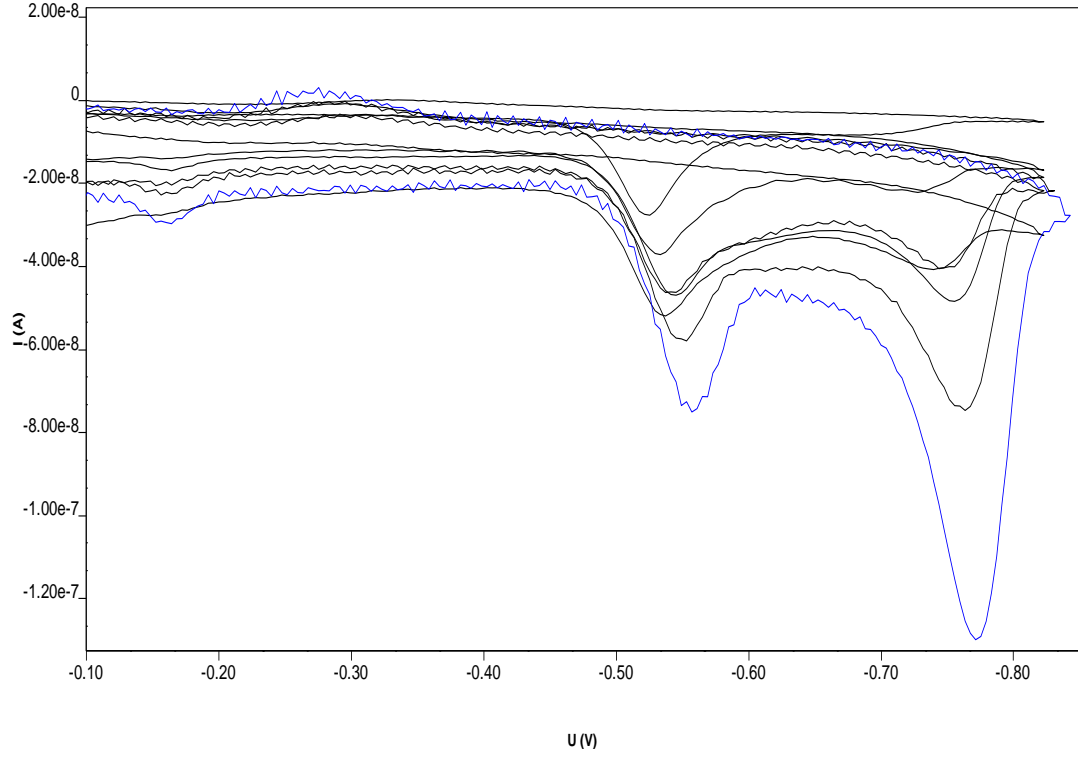
Şekil 3.17. CV tarama hızı çalışması (pH 3.20 de 0-0.60 aralığı) 20-2000 mVs⁻¹



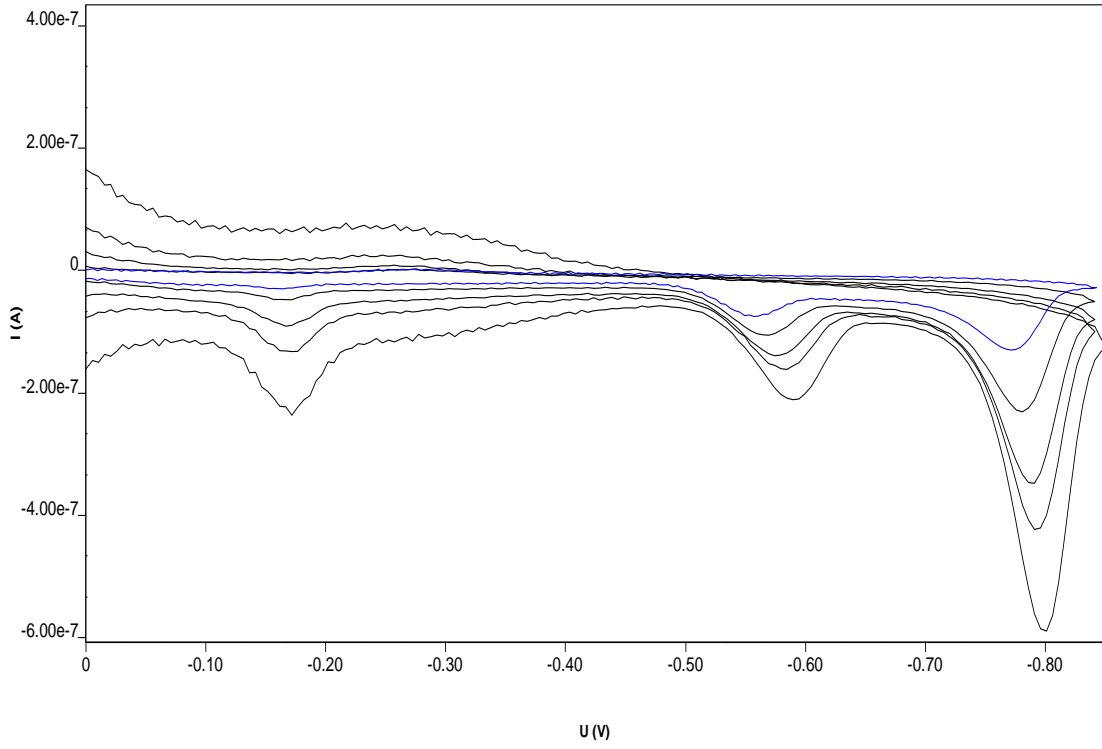
Şekil 3.18. CV tarama hızı çalışması (pH 7.10 da -0.30-0.70 V aralığı) 20-500 mVs⁻¹



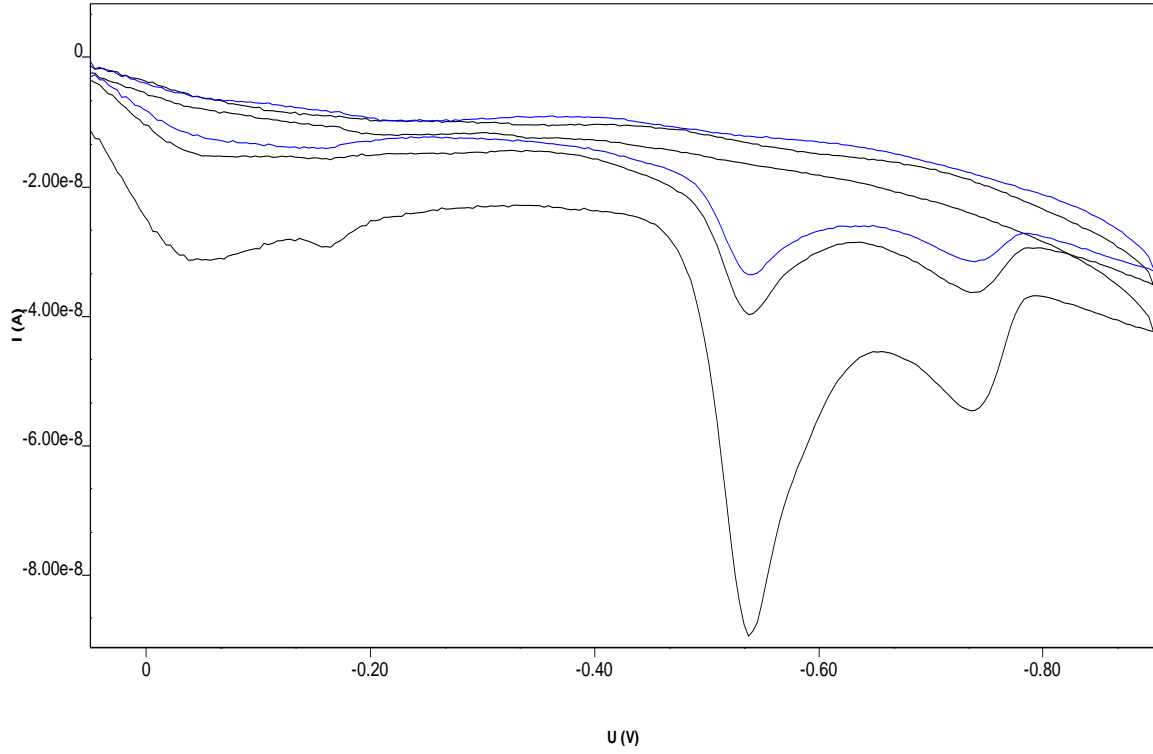
Şekil 3.19. CV tarama hızı çalışması (pH 7.10 da -0.10-0.70 V aralığı) 800-2000 mVs⁻¹



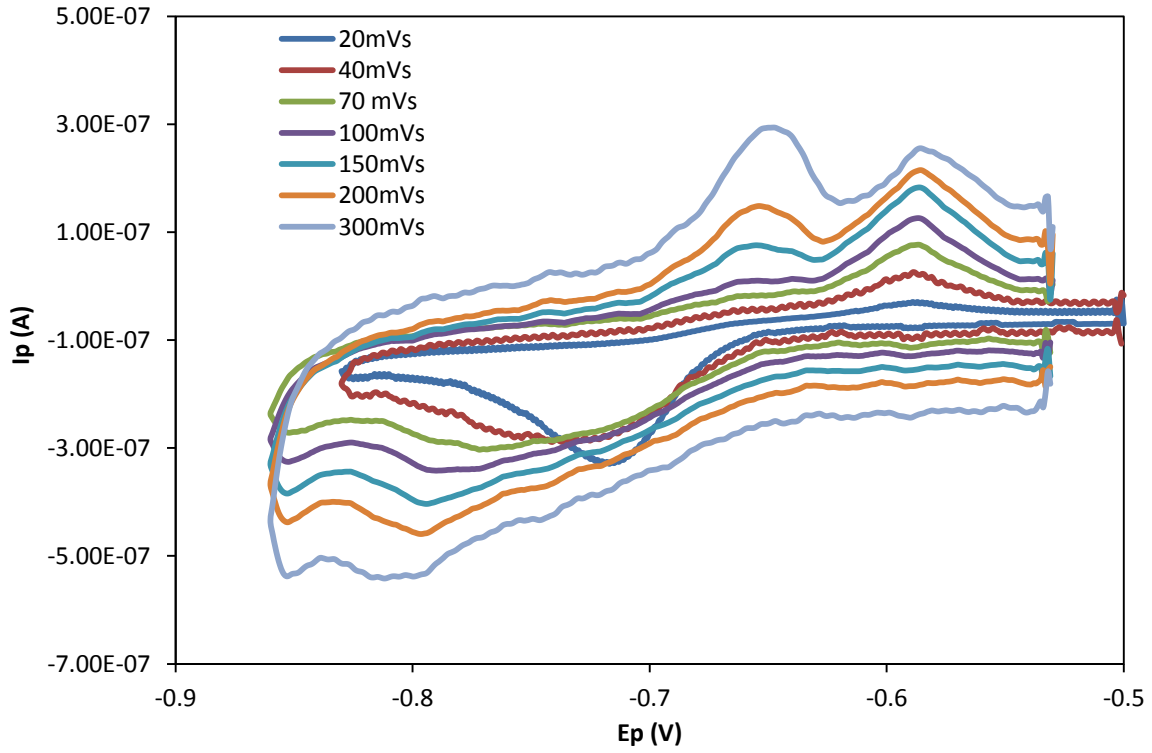
Şekil 3.20. CV tarama hızı çalışması (pH 7.10 da -0.10-0.85 V aralığı) 40-500 mVs⁻¹



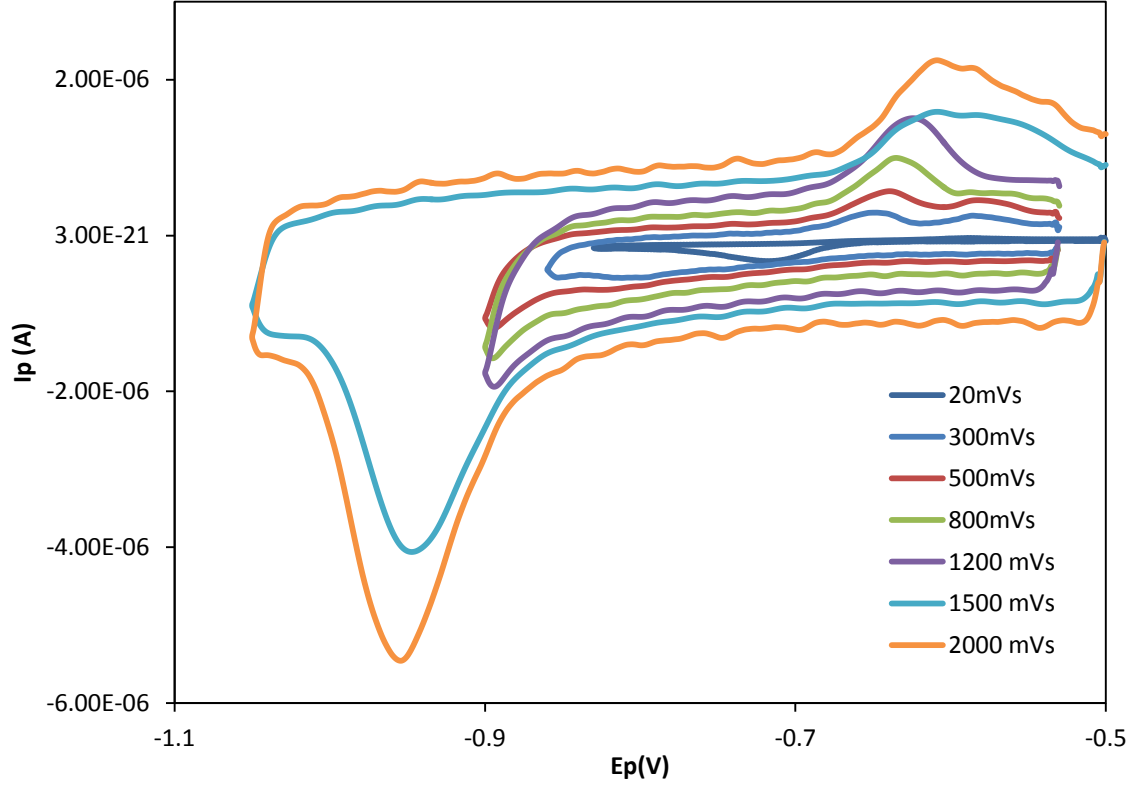
Şekil 3.21. CV tarama hızı çalışması (pH 7.10 da -0.10-0.85 V aralığı) 500-2000 mVs⁻¹



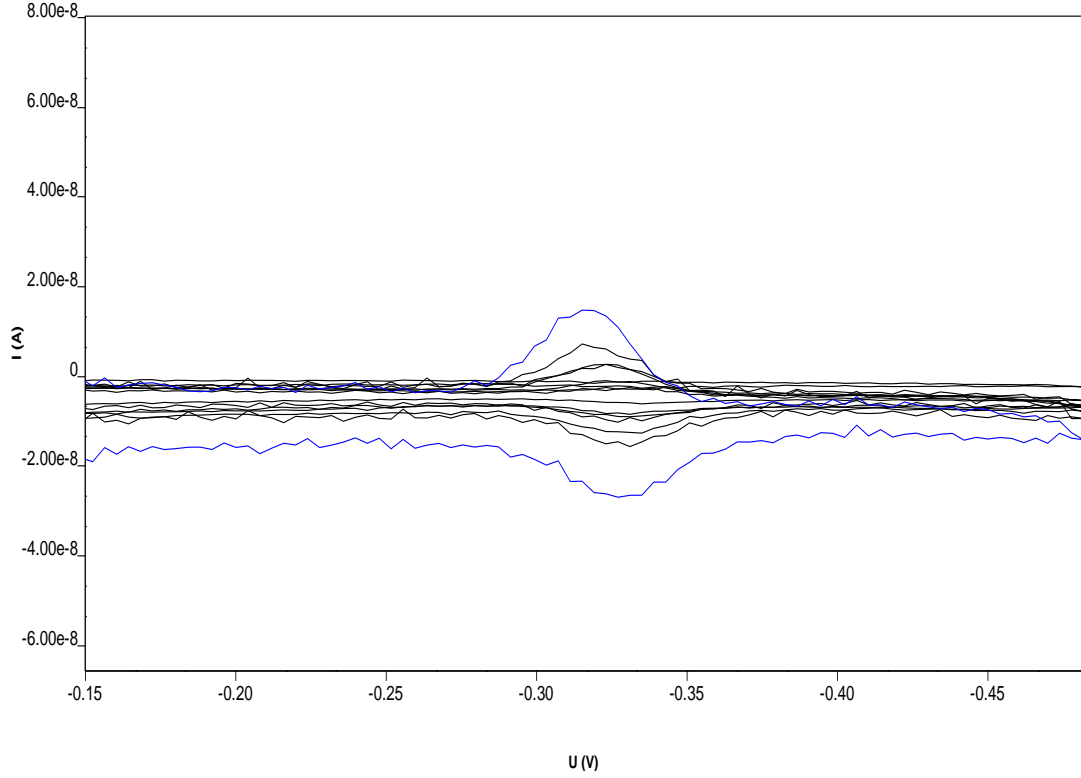
Şekil 3.22. Çoklu voltamogram (pH 7.10, 0.05-0.90 V aralığı)



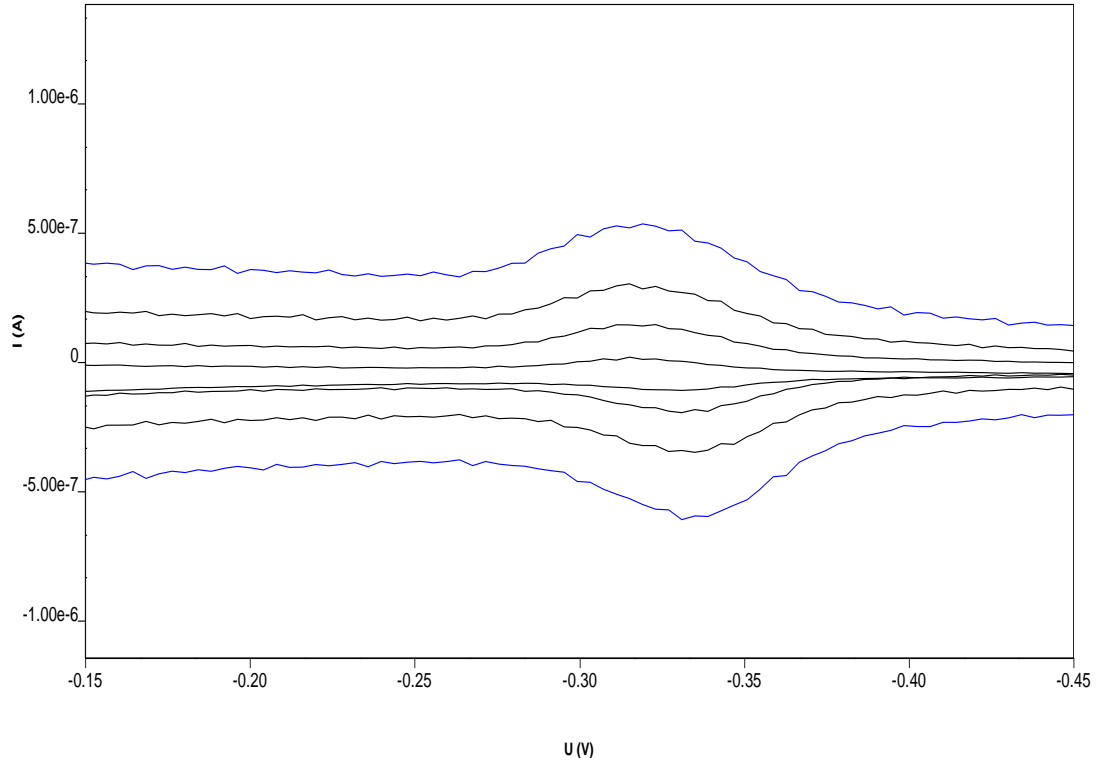
Şekil 3.23. CV tarama hızı çalışması (pH 9.80 de -0.50-0.90 V aralığı) 20-300 mVs⁻¹



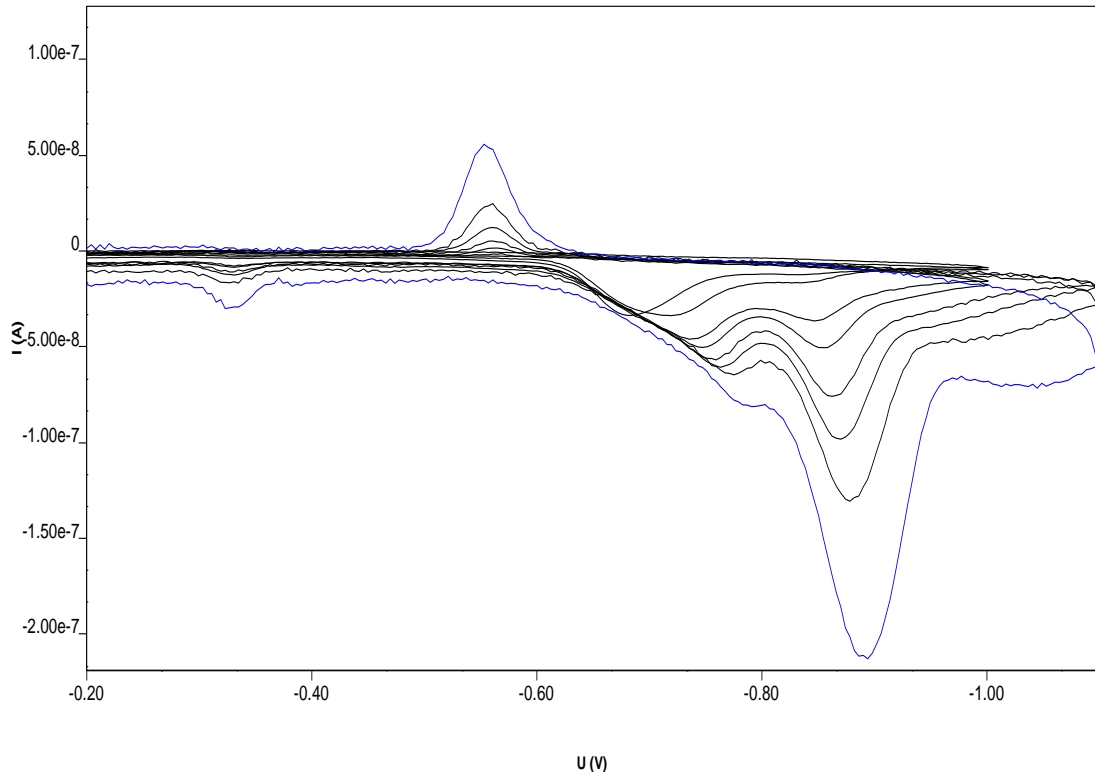
Şekil 3.24. CV tarama hızı çalışması (pH 9.80 de -0.50-1.10 V aralığı) 20-2000mVs⁻¹



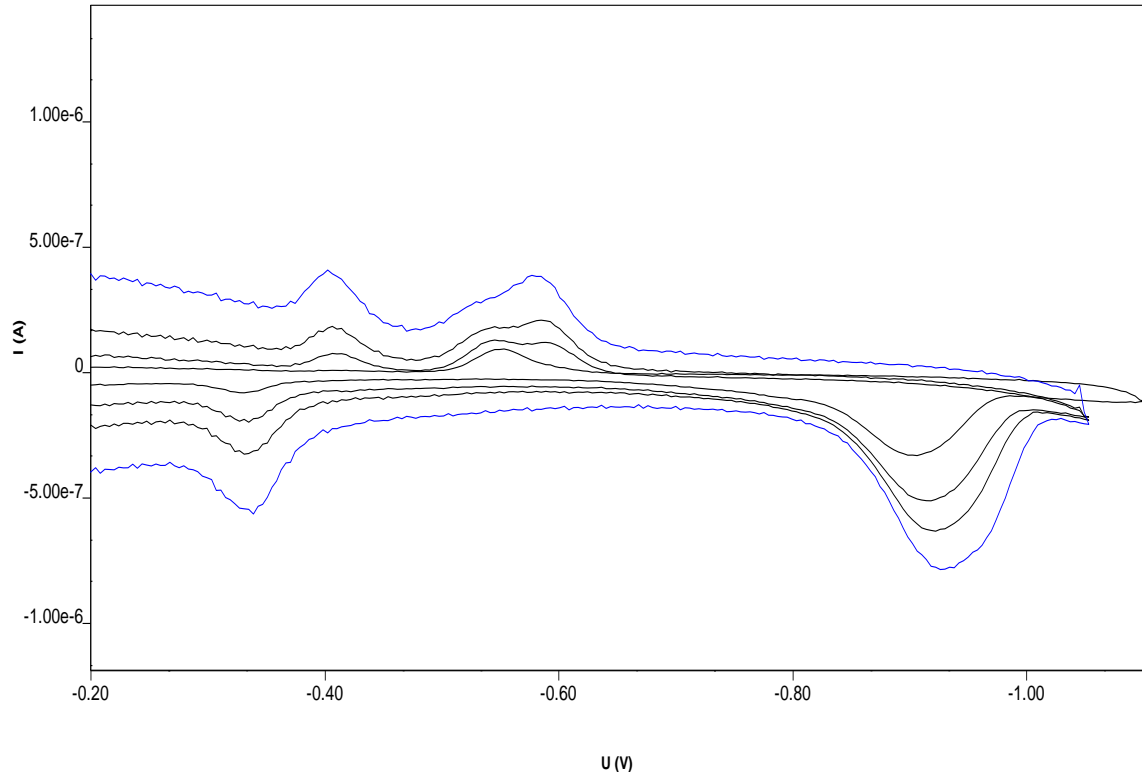
Şekil 3.25. CV tarama hızı çalışması (pH 9.80 de -0.15-0.50 V aralığı) 20-500 mVs⁻¹



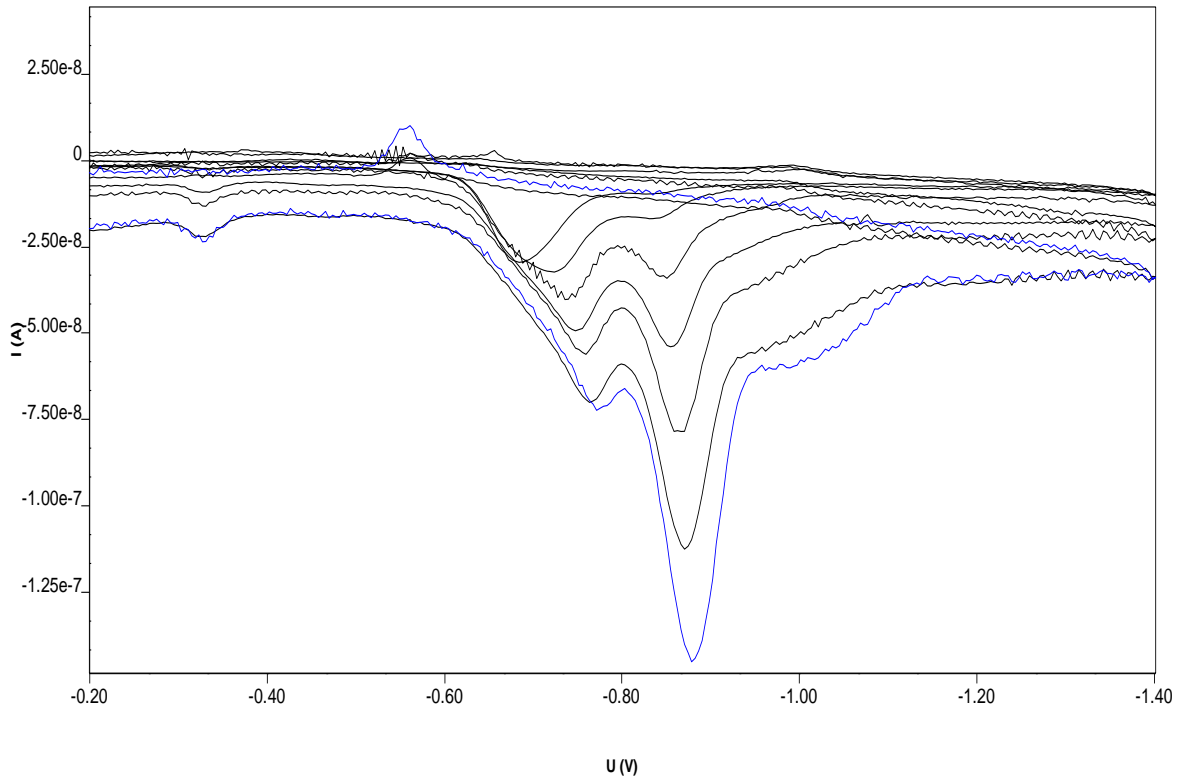
Şekil 3.26. CV tarama hızı çalışması (pH 9.80 de -0.15-0.45 V aralığı) $800\text{-}200\text{mVs}^{-1}$



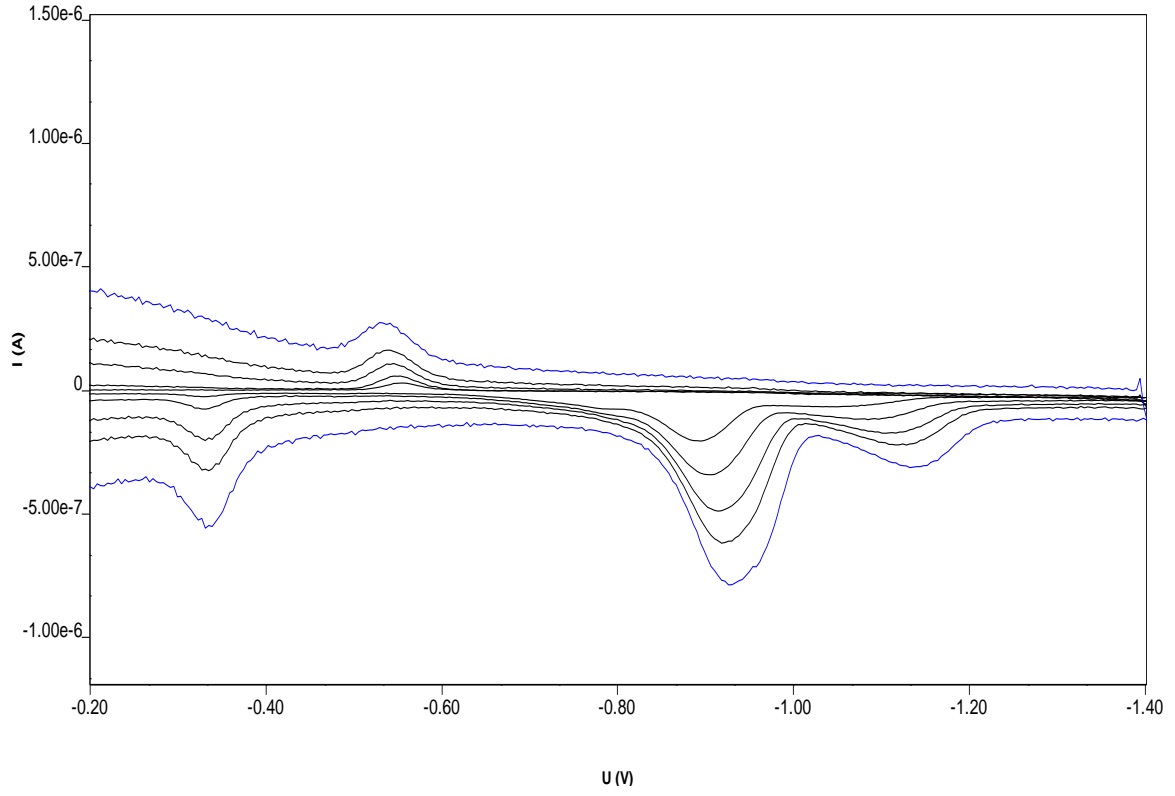
Şekil 3.27. CV tarama hızı çalışması (pH 9.80 de -0.20-1.10 V aralığı) $20\text{-}500\text{mVs}^{-1}$



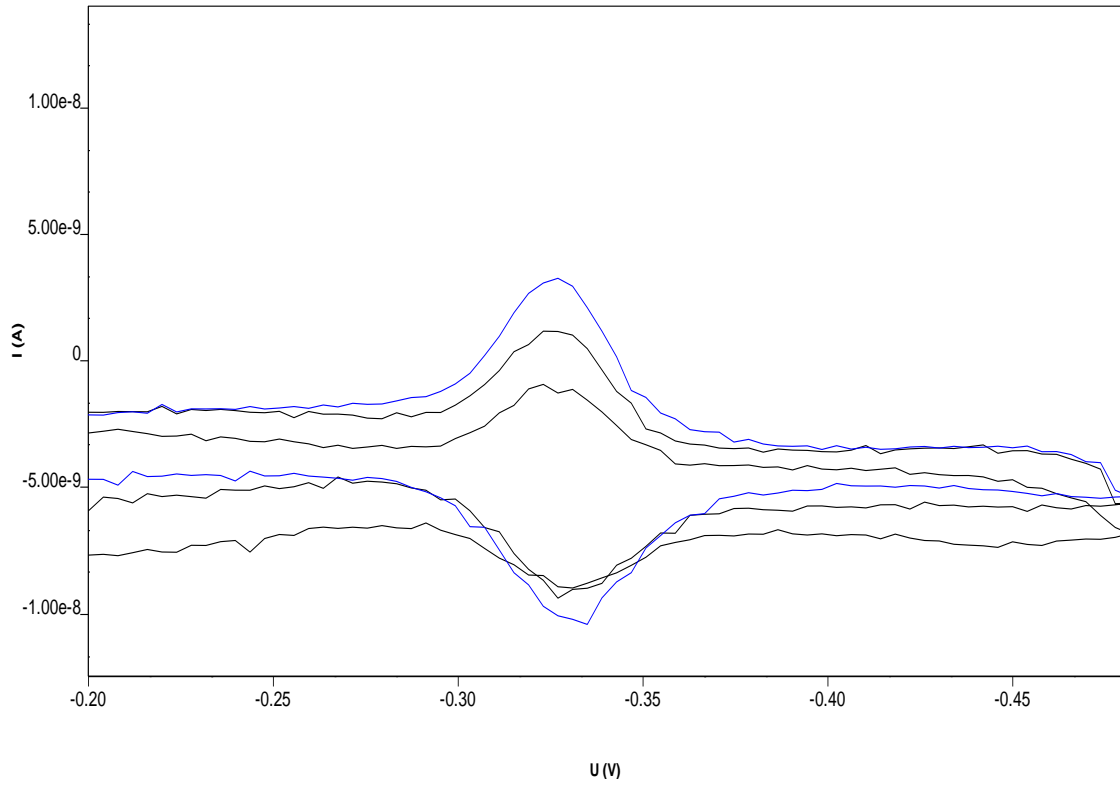
Şekil 3.28. CV tarama hızı çalışması (pH 9.80 de -0.20-1.10 V aralığı) $800\text{-}2000\text{mVs}^{-1}$



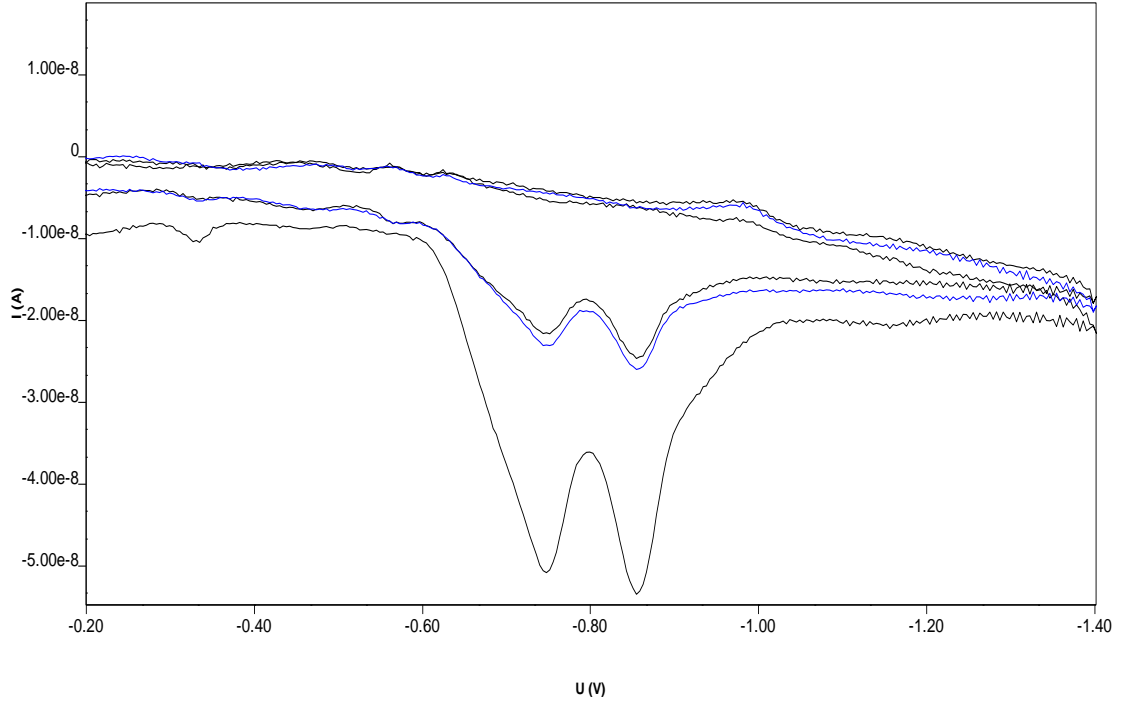
Şekil 3.29. CV tarama hızı çalışması (pH 9.80 de -0.20-1.40 V aralığı) $20\text{-}500\text{mVs}^{-1}$



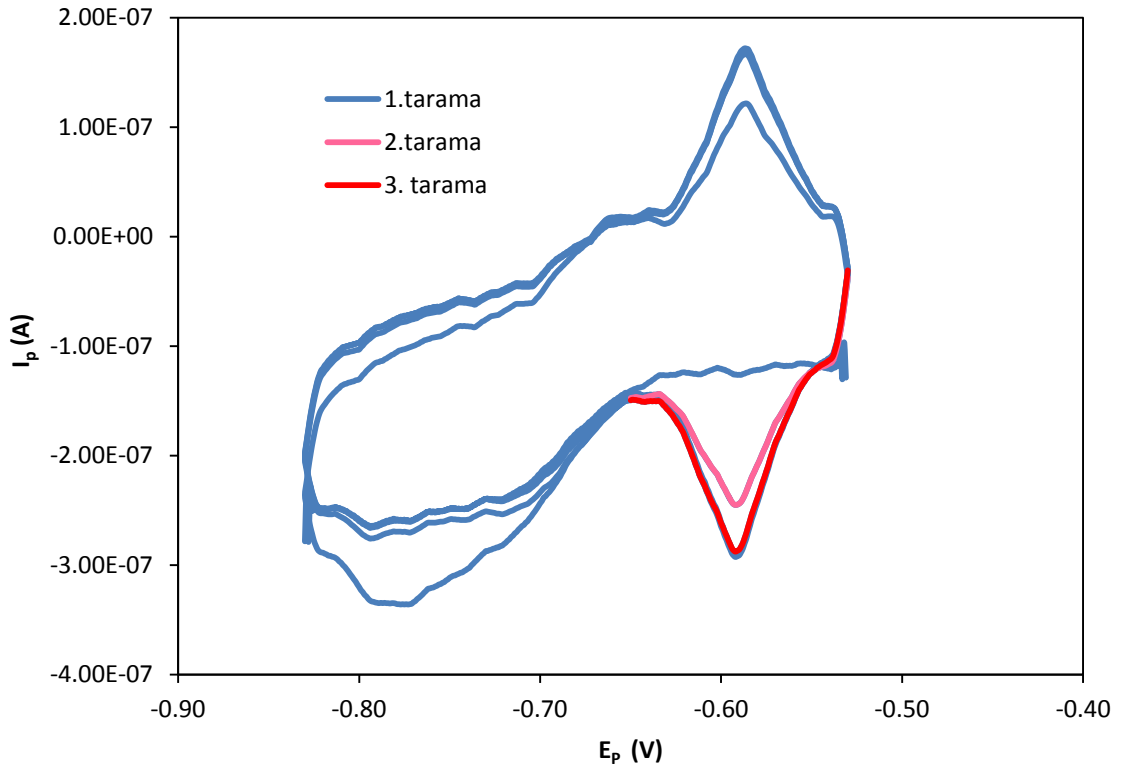
Şekil 3.30. CV tarama hızı çalışması (pH 9.80 de -0.20- 1.40 V aralığı) $500\text{-}2000\text{mVs}^{-1}$



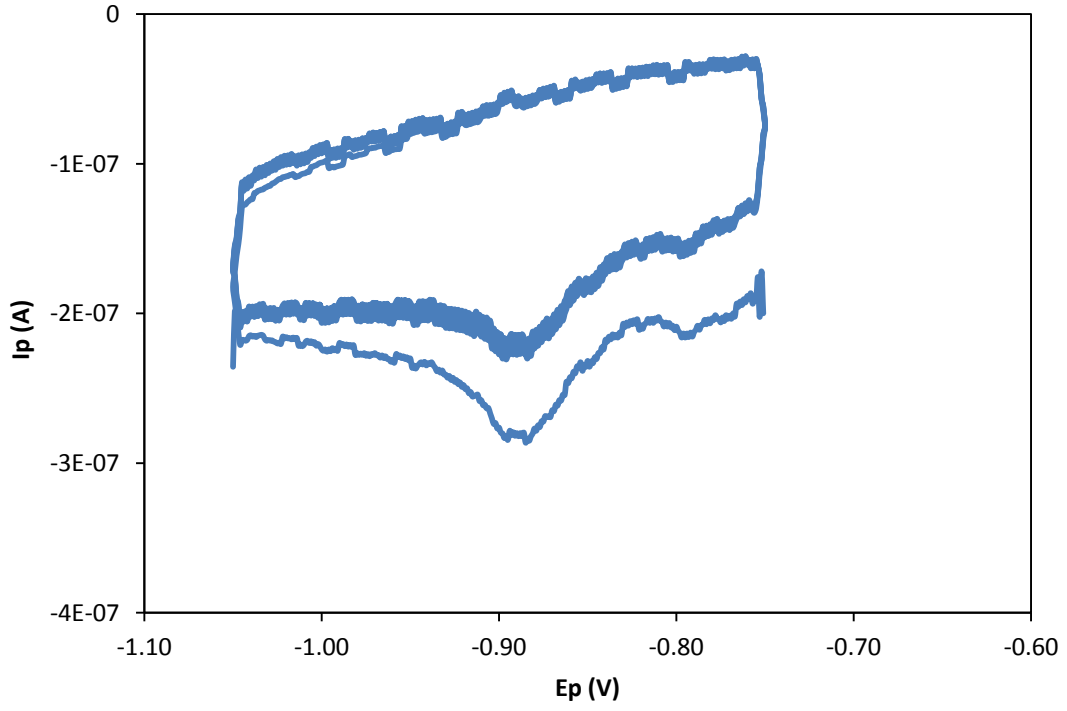
Şekil 3.31. Çoklu voltamogram (pH 9.80 de -0.20-0.48 V)



Şekil 3.32. Çoklu voltamogram ((pH 9.80 de -0.20-1.40 V)

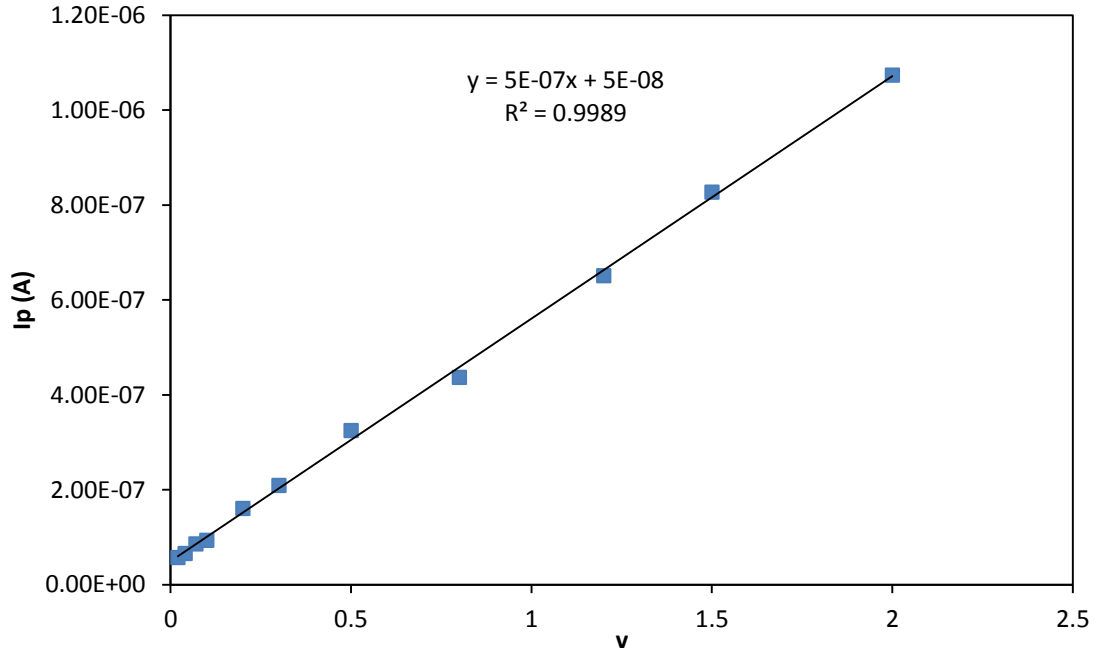


Şekil 3.33. Çoklu voltamogram (pH 9.80 de -0.50-0.80 V)

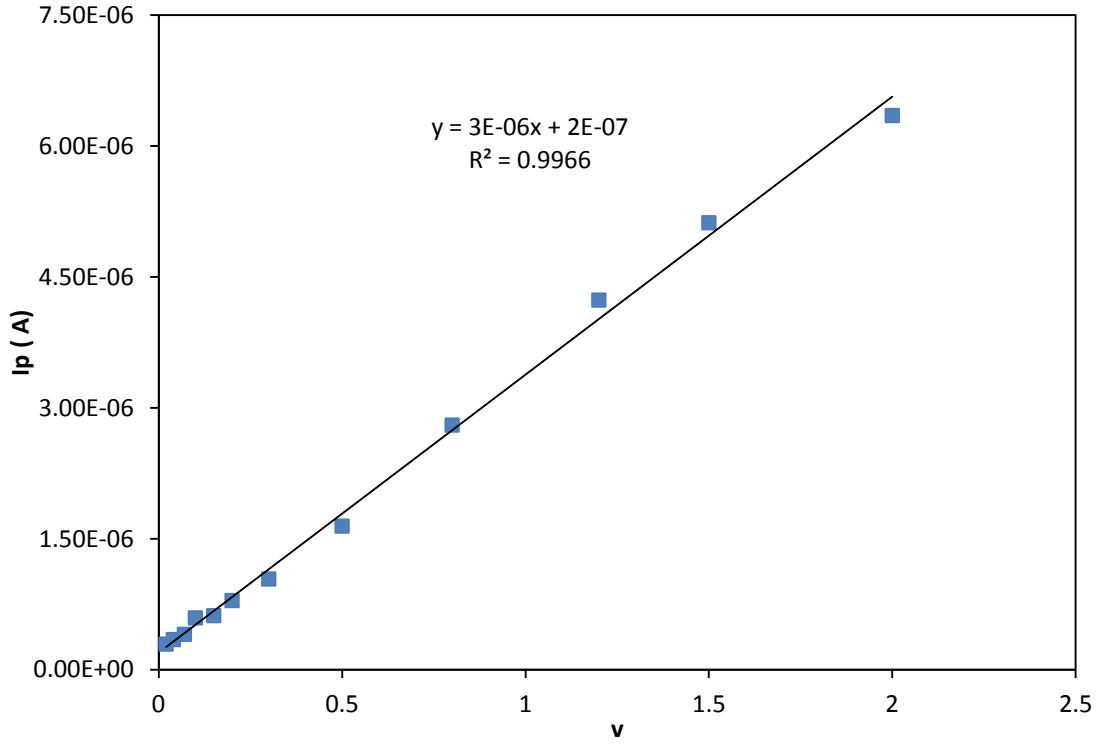


Şekil 3.34. Çoklu voltamogram (pH 9.80 de -0.60-1.10 V)

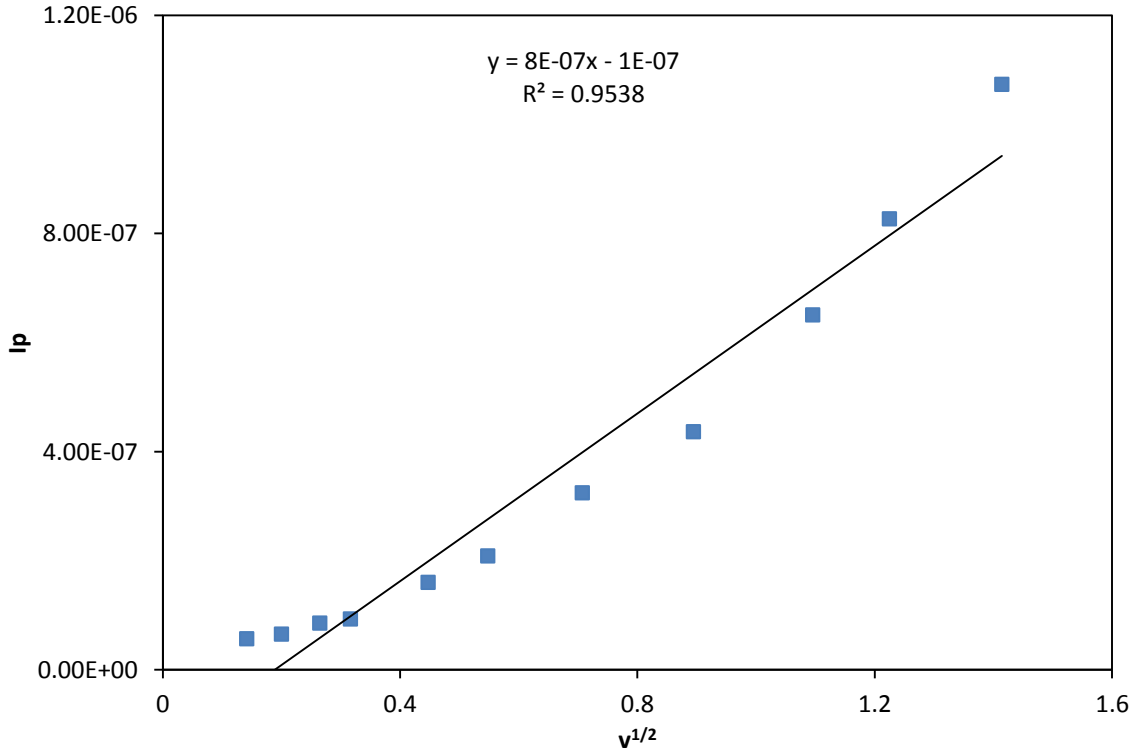
Şekil 3.35-3.55' te dönüşümlü voltamogramlarda görülen piklerin karakteristik analizinde kullanılan I_p - v , I_p - $v^{1/2}$, $\log I_p$ - $\log v$ grafiklerine yer verilmiştir.



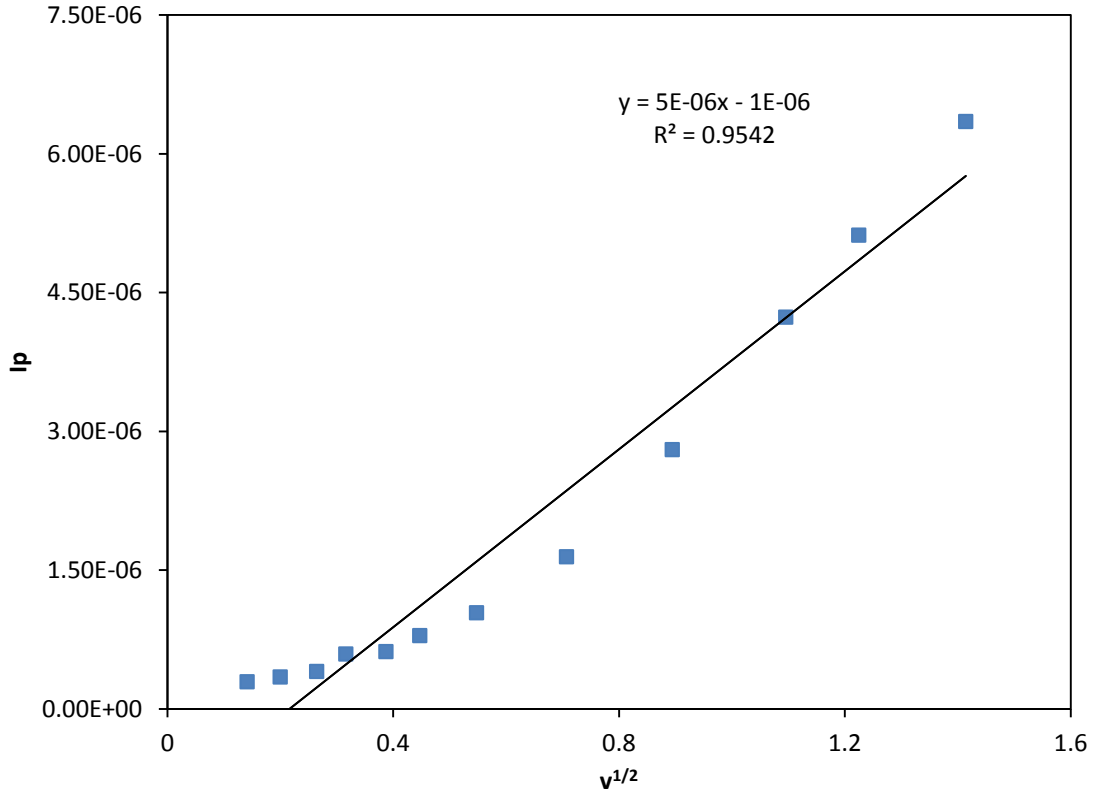
Şekil 3.35. I_p - v grafiği 1.10^{-6} M (pH 3.20)



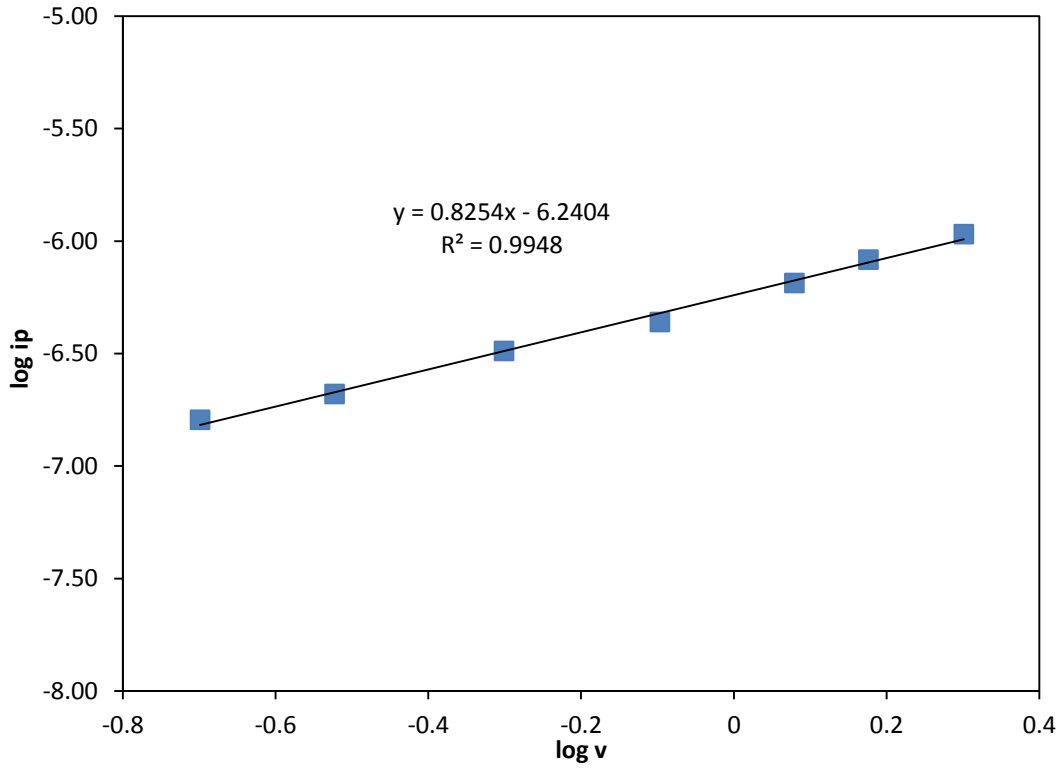
Şekil 3.36. $I_p - v$ grafiği 5.10^{-6} M (pH 3.20)



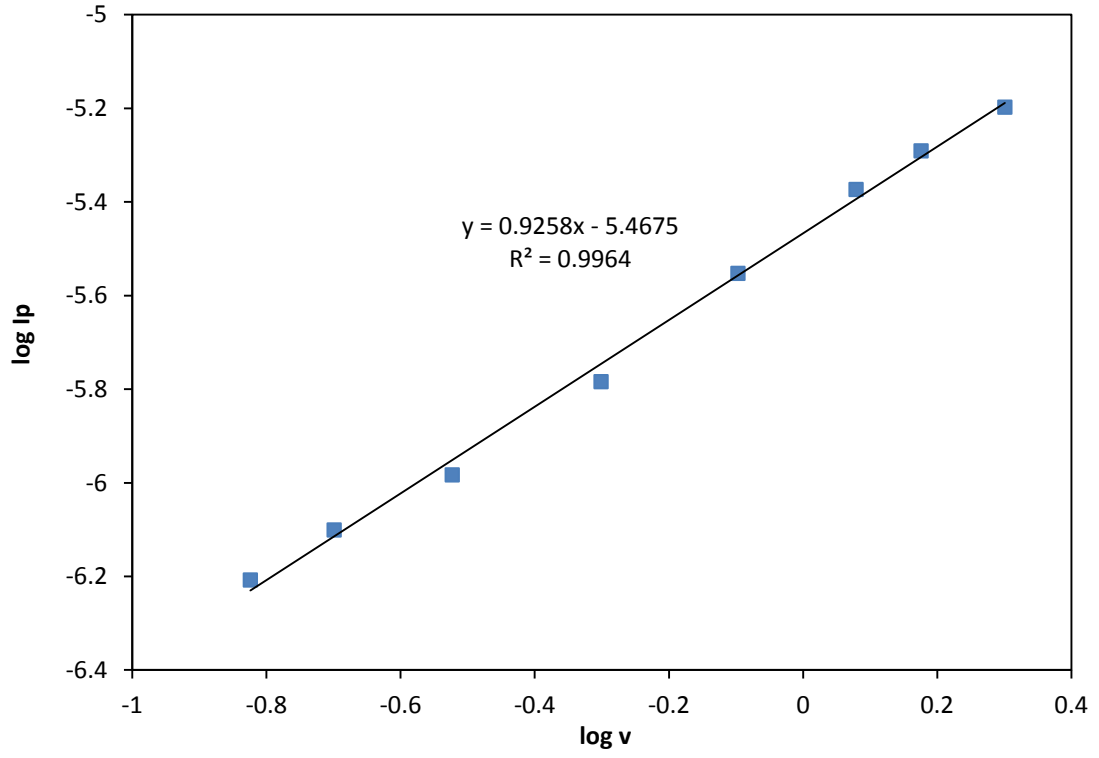
Şekil 3.37. $I_p - v^{1/2}$ grafiği 1.10^{-6} M (pH 3.20)



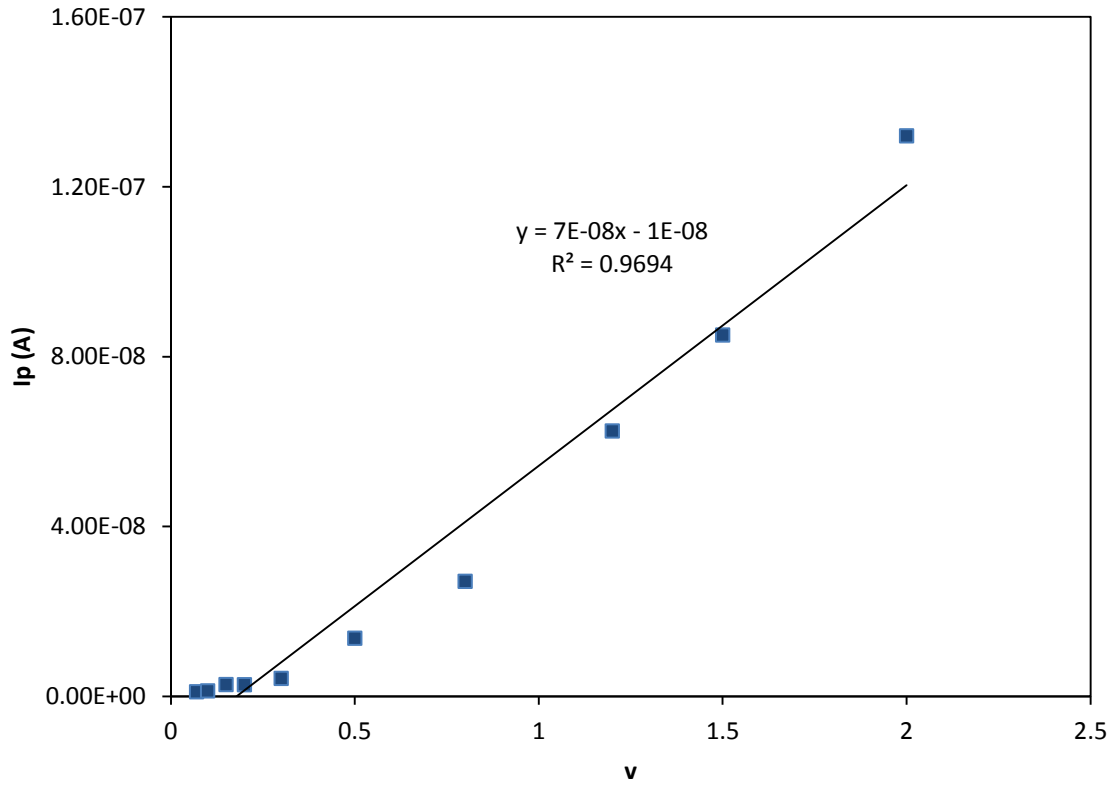
Şekil 3.38. $I_p - v^{1/2}$ grafiği 5.10^{-6} M (pH 3.20)



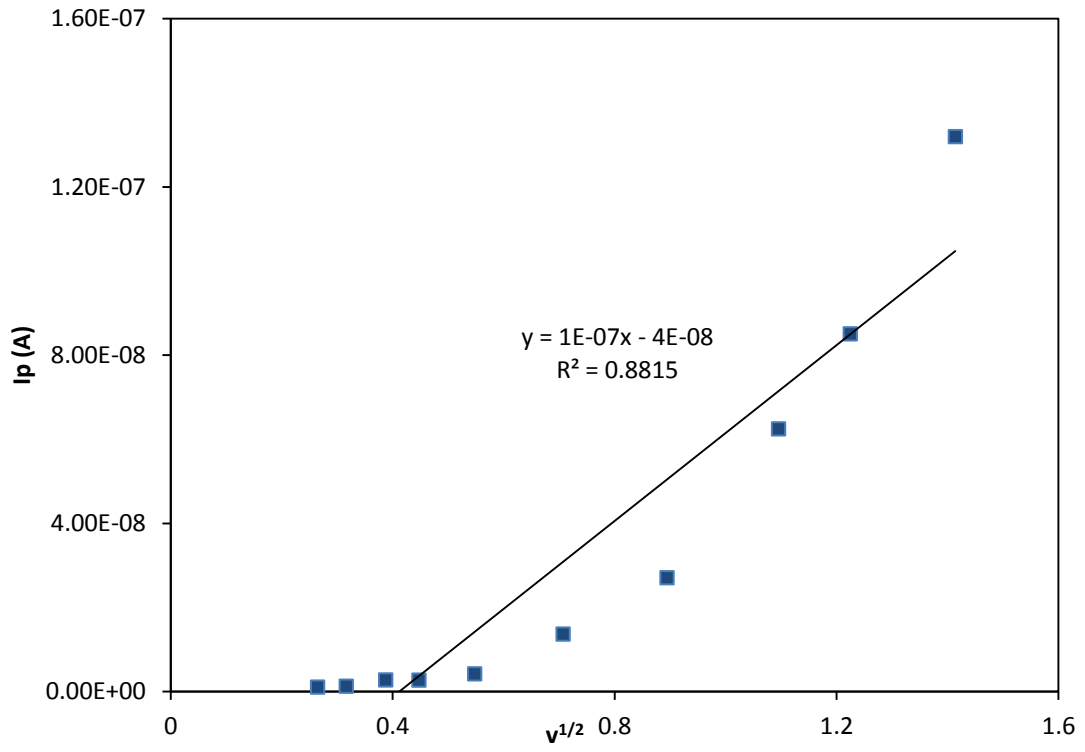
Şekil 3.39. $\log I_p - \log v$ grafiği 1.10^{-6} M (pH 3.20)



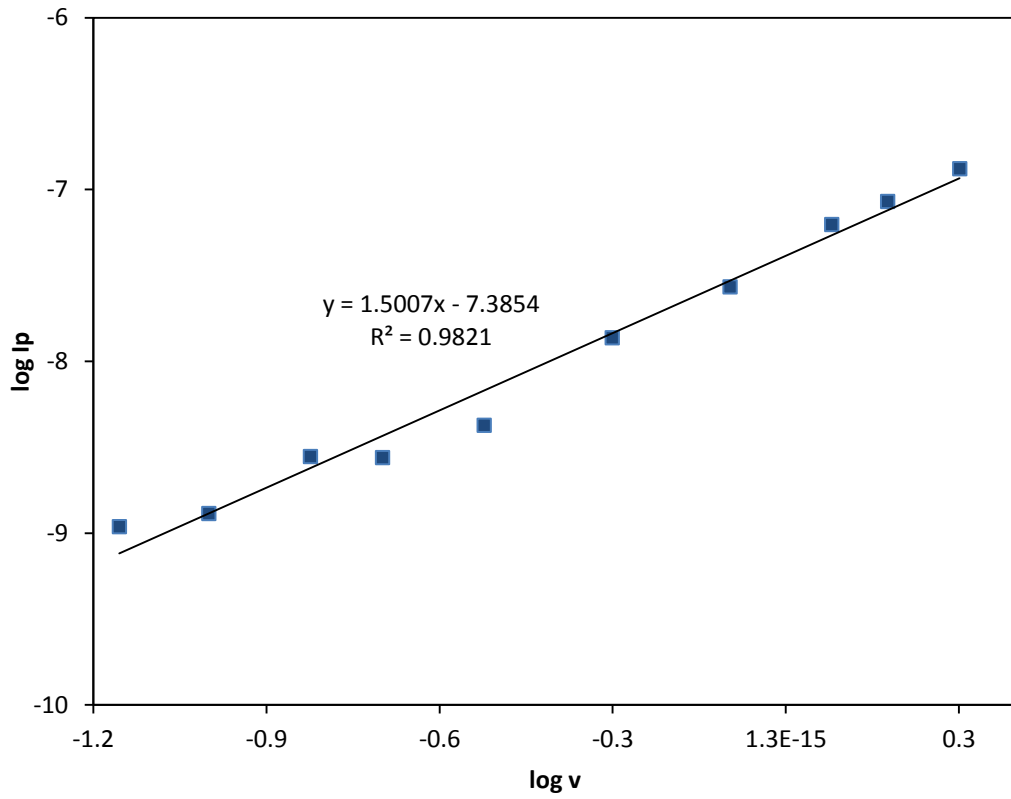
Şekil 3.40. $\log I_p$ - $\log v$ grafiği 5.10^{-6} M (pH 3.20)



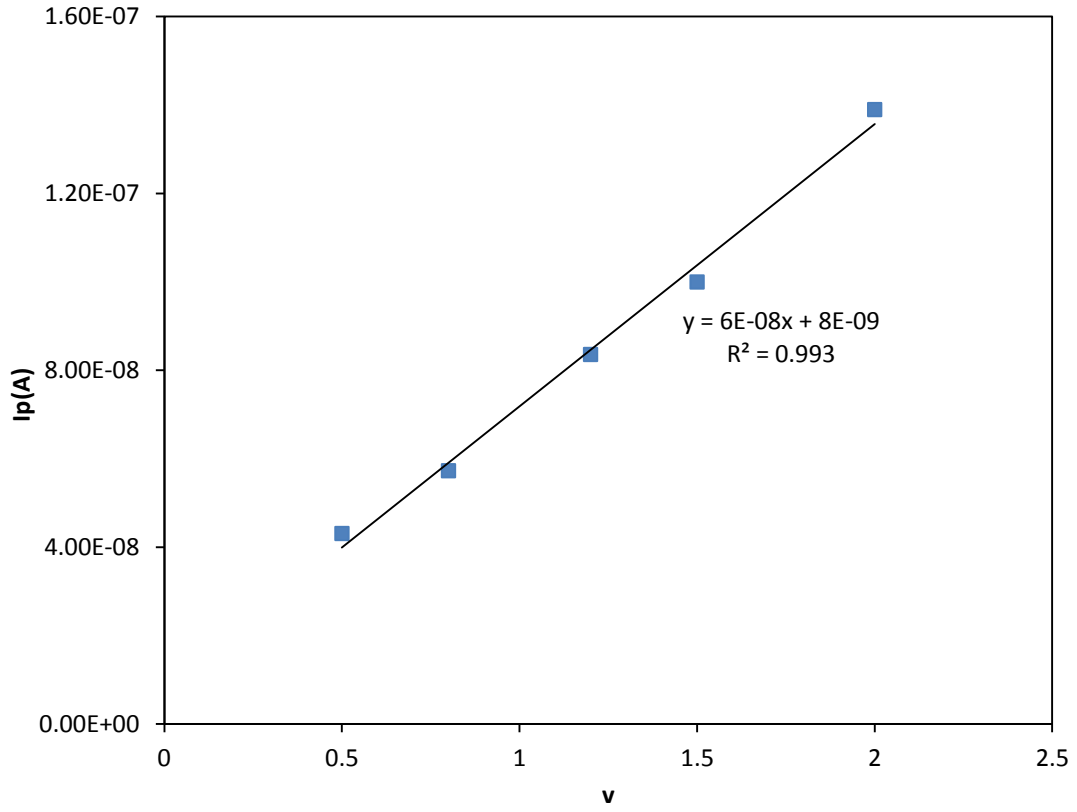
Şekil 3.41. I_p - v grafiği 1.10^{-6} M (pH 7.10) 1.pik



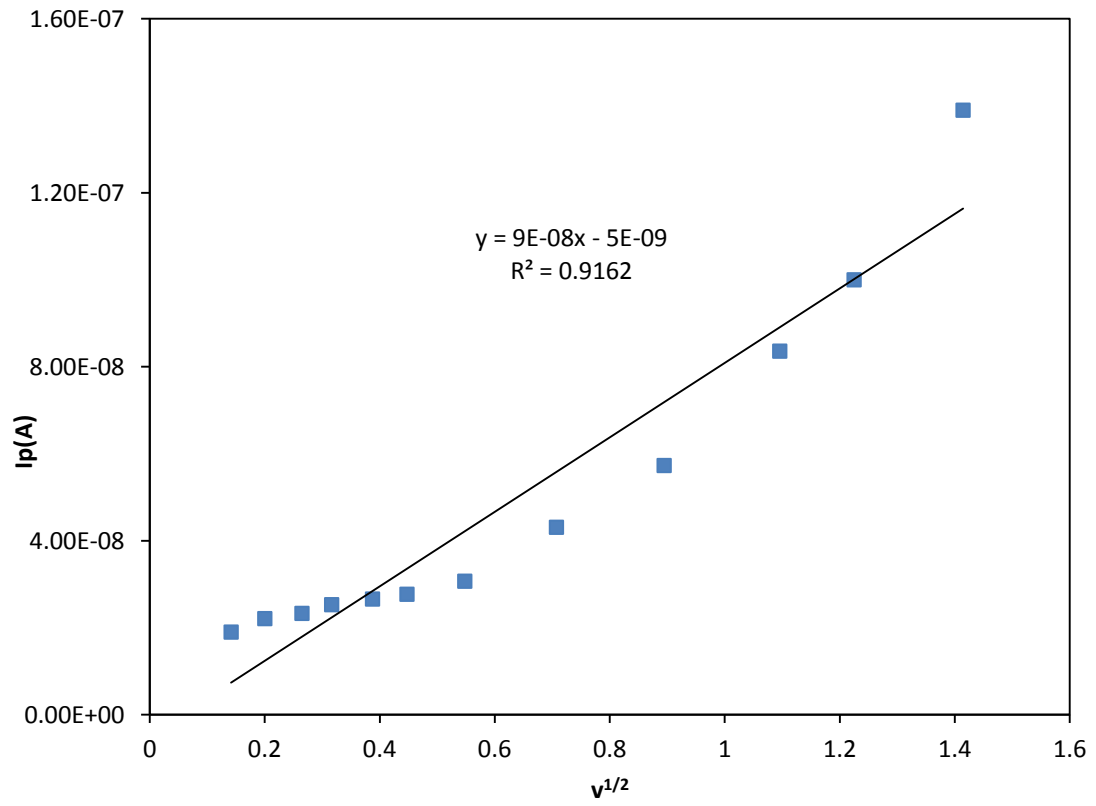
Şekil 3.42. I_p - $v^{1/2}$ grafiği 1.10^{-6} M (pH 7.10) 1.pik



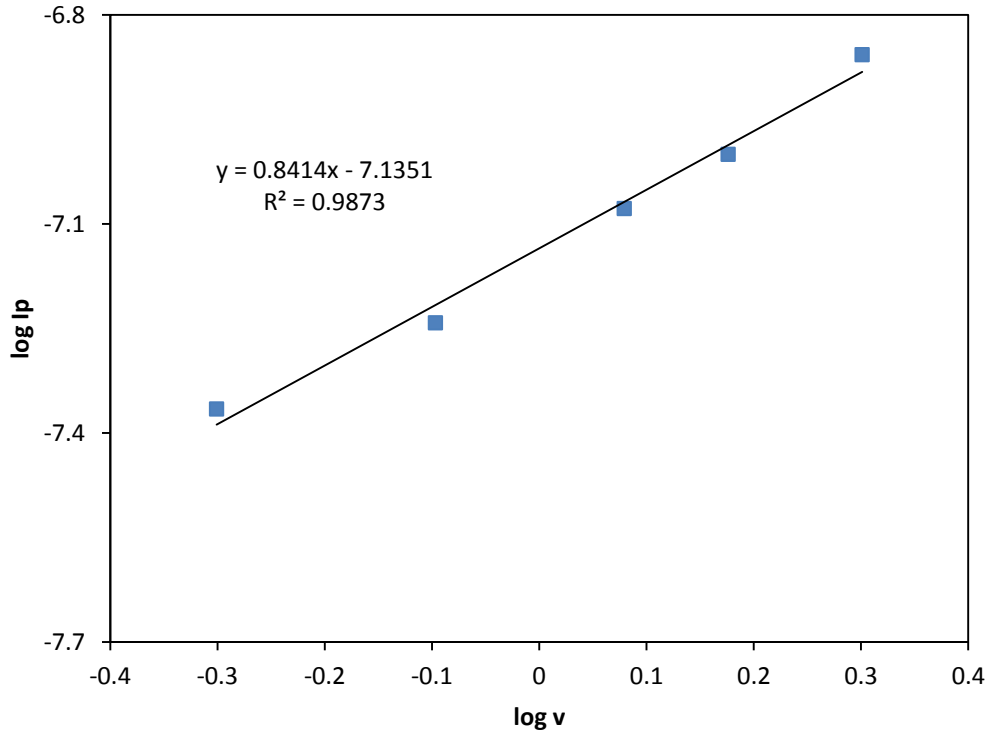
Şekil 3.43. $\log I_p$ - $\log v$ grafiği 1.10^{-6} M (pH 7.10) 1.pik



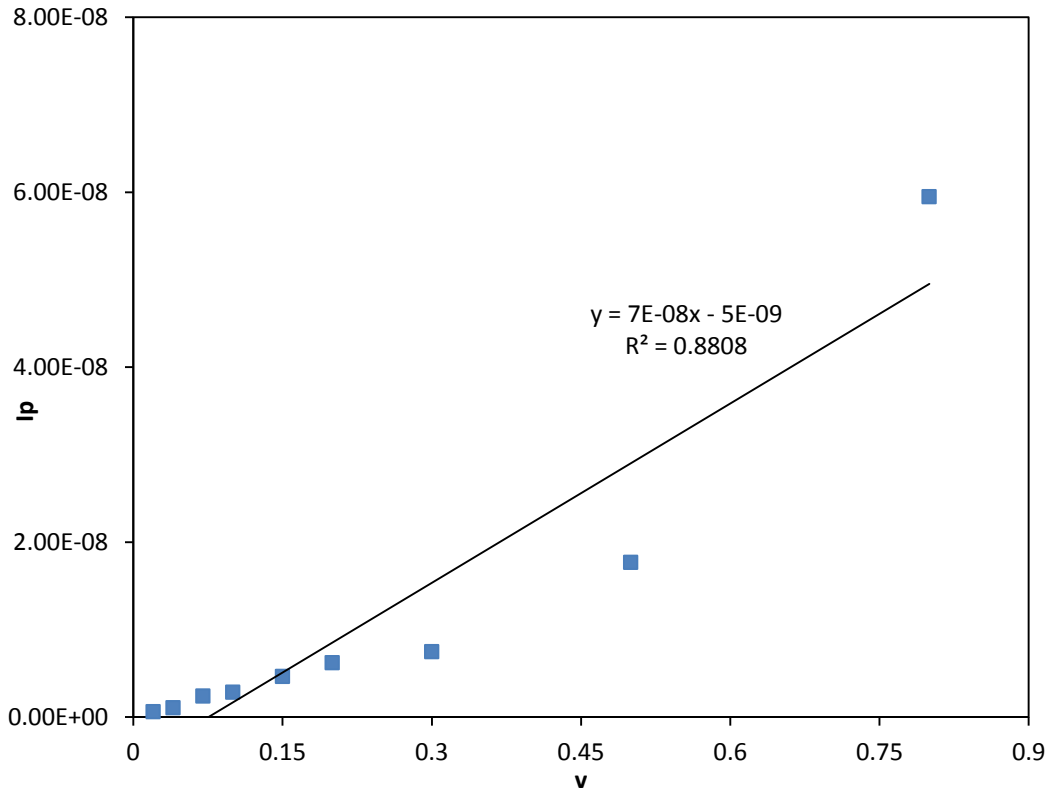
Şekil 3.44. $I_p - v$ grafiği 1.10^{-6} M (pH 7.10) 2.pik



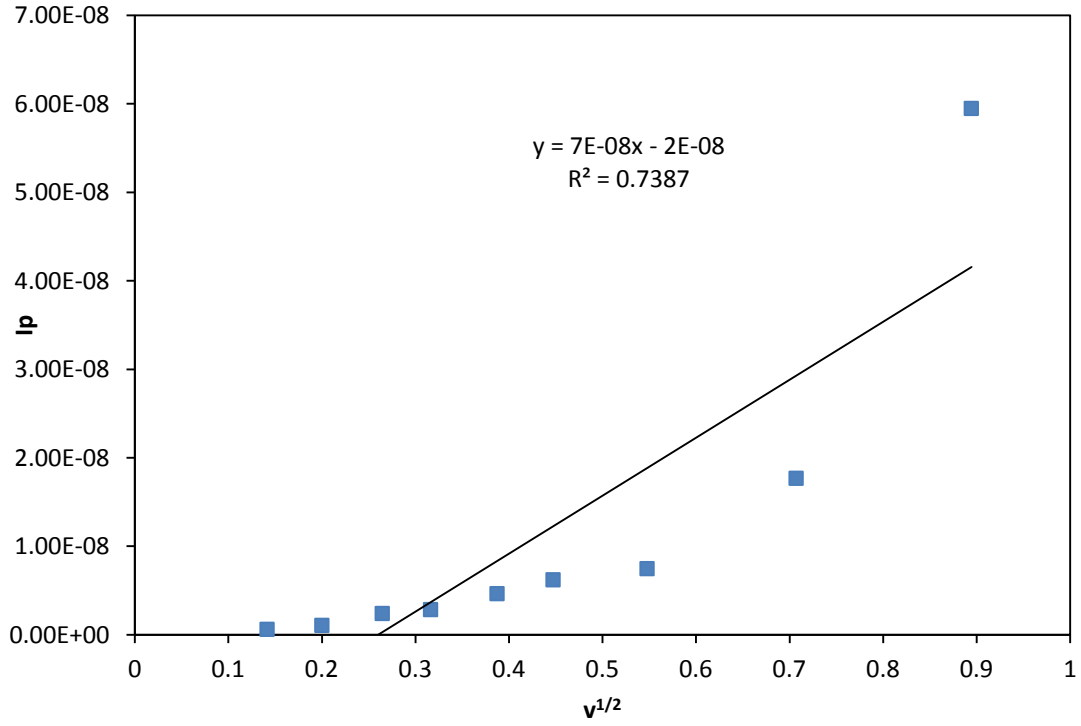
Şekil 3.45. $I_p - v^{1/2}$ grafiği 1.10^{-6} M (pH 7.10) 2.pik



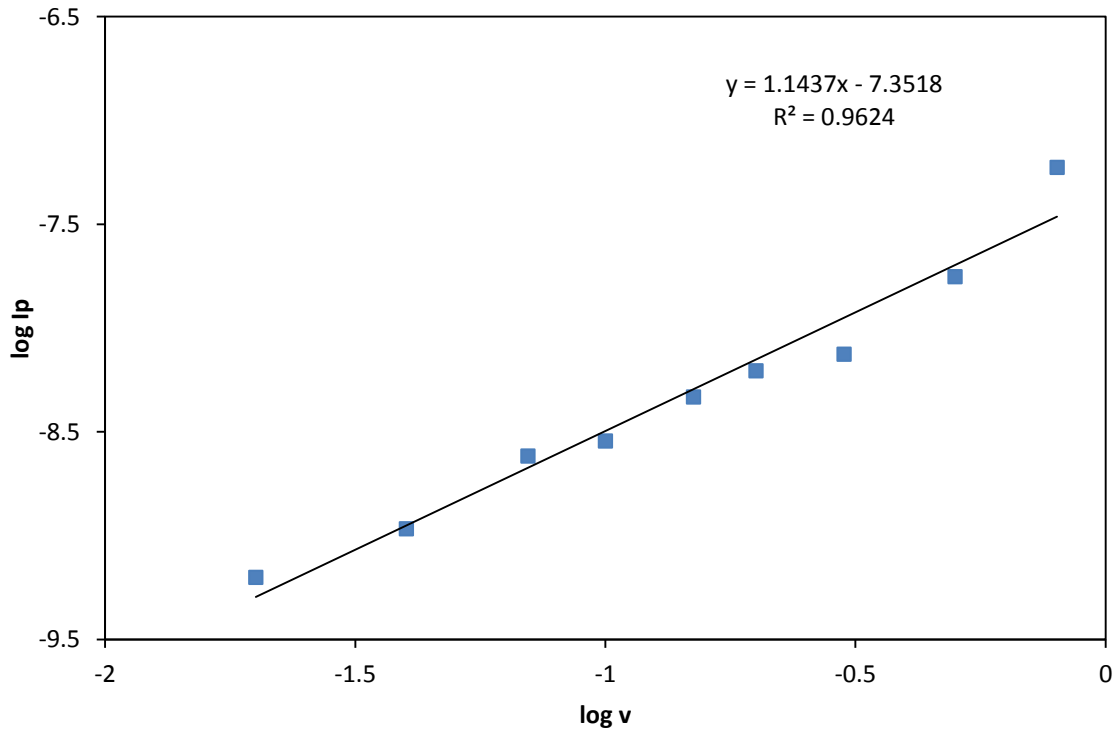
Şekil 3.46. $\log I_p - \log v$ grafiği 1.10^{-6} M (pH 7.10) 2.pik



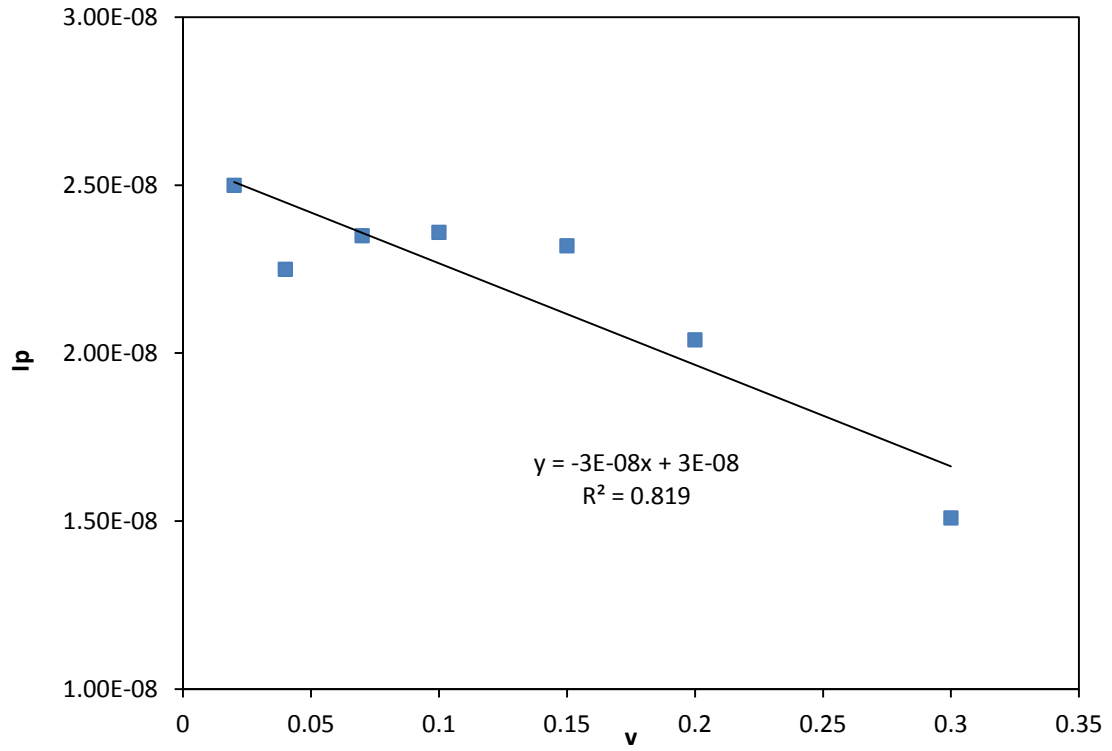
Şekil 3.47. $I_p - v$ grafiği 1.10^{-6} M (pH 9.80) 1.pik



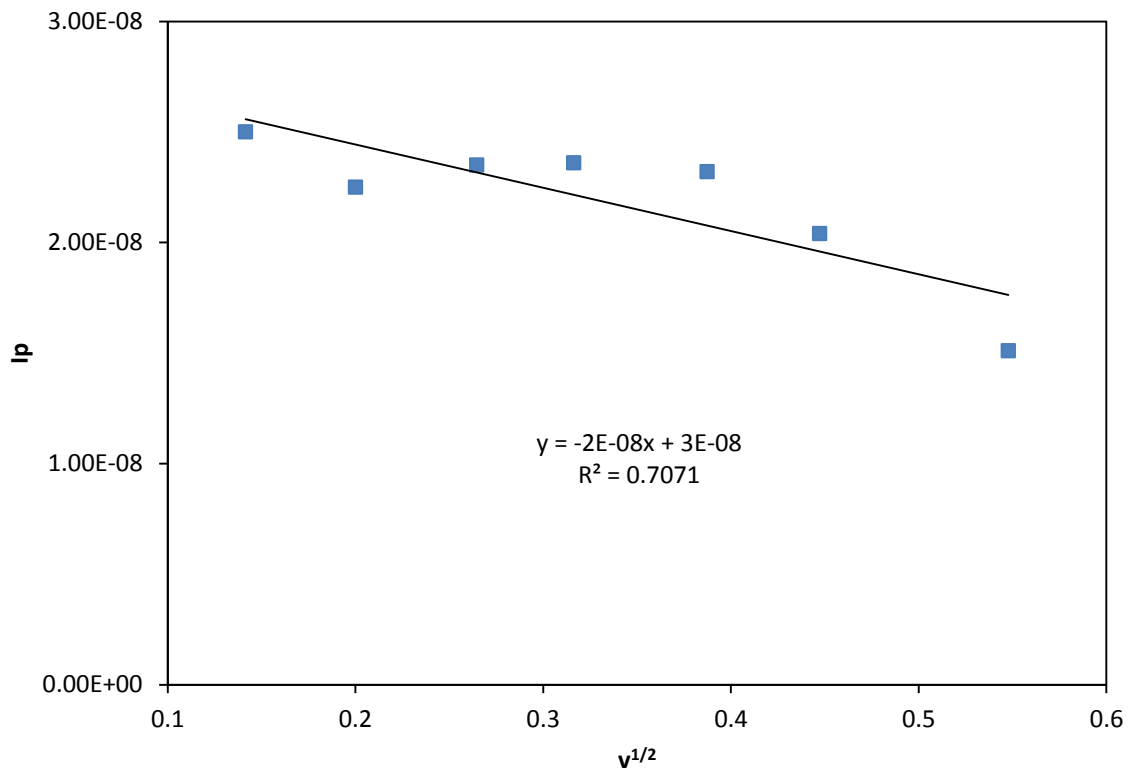
Şekil 3.48. $I_p - v^{1/2}$ grafiği 1.10^{-6} M (pH 9.80) 1.pik



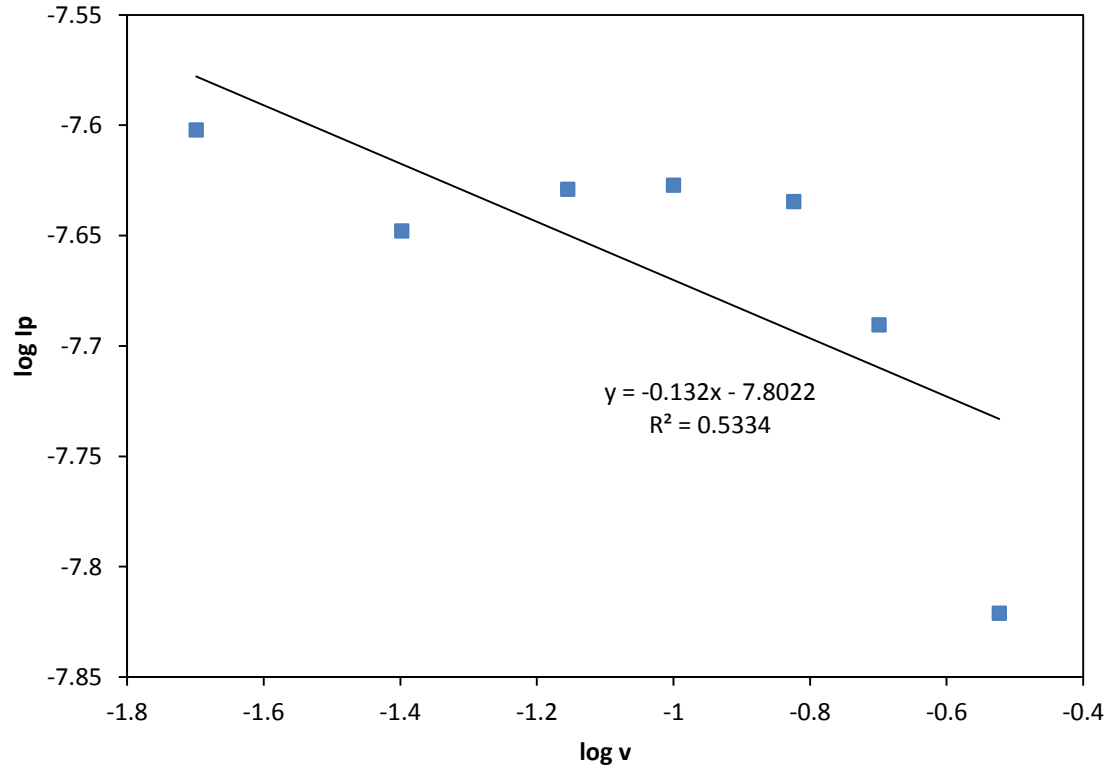
Şekil 3.49. $\log I_p - \log v$ grafiği 1.10^{-6} M (pH 9.80) 1.pik



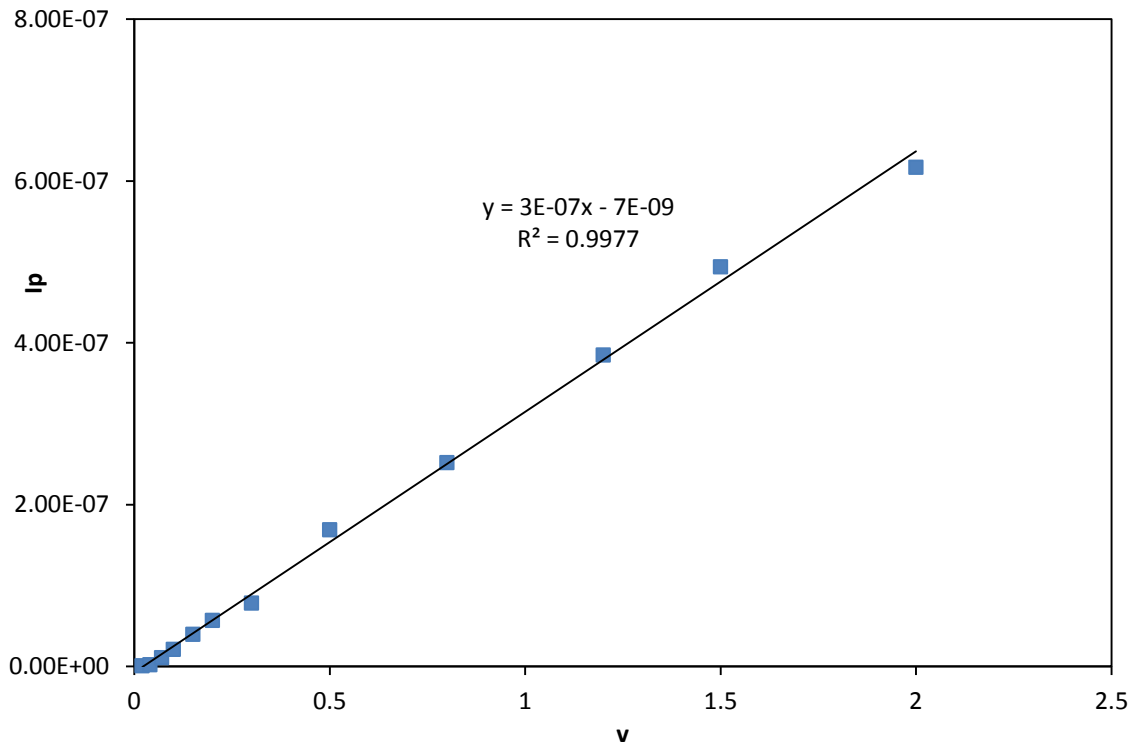
Şekil 3.50. $I_p - v$ grafiği 1.10^{-6} M (pH 9.80) 2.pik



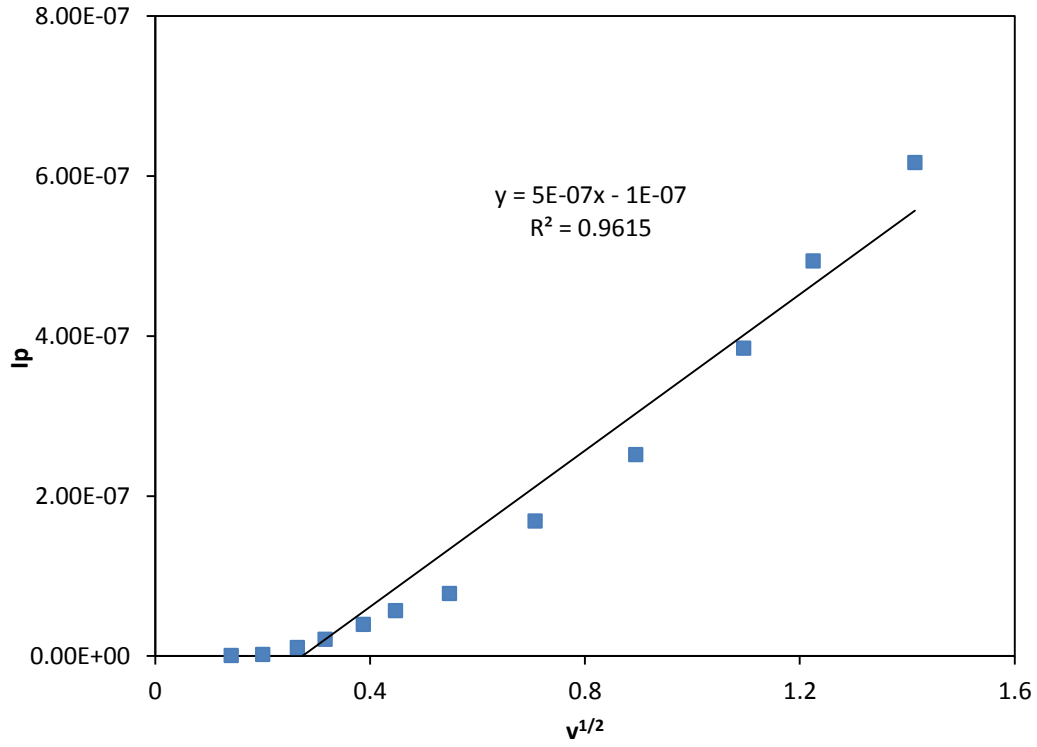
Şekil 3.51. $I_p - v^{1/2}$ grafiği 1.10^{-6} M (pH 9.80) 2.pik



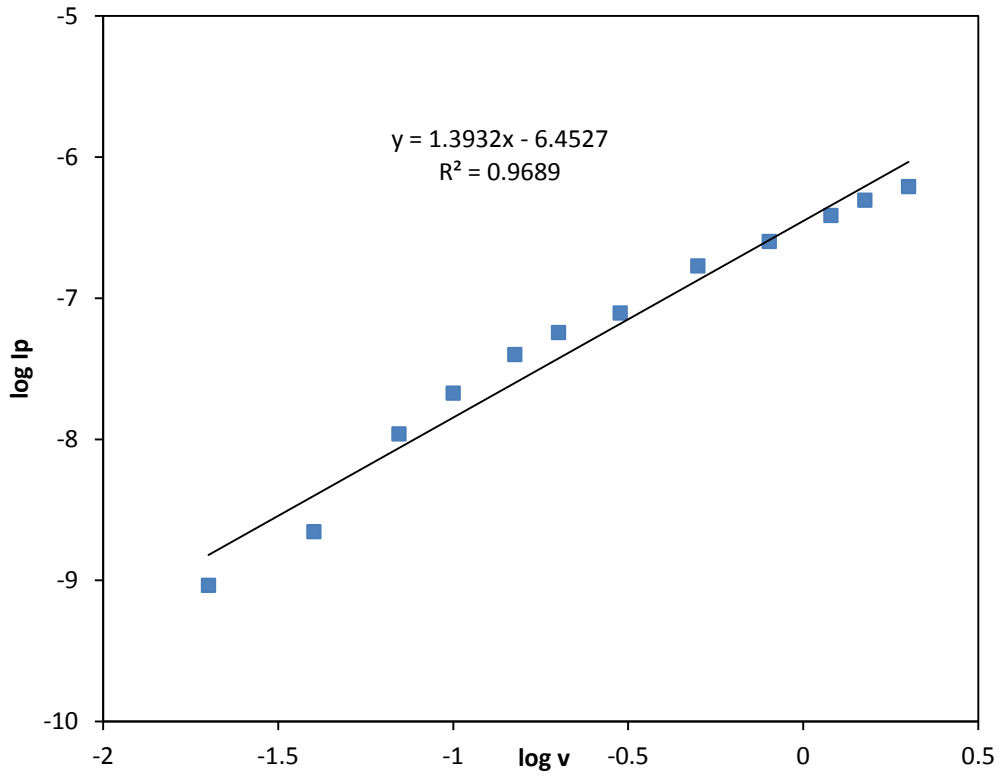
Şekil 3.52. log Ip - log v grafiği 1.10^{-6} M (pH 9.80) 2.pik



Şekil 3.53. Ip - v grafiği 1.10^{-6} M (pH 9.80) 3.pik



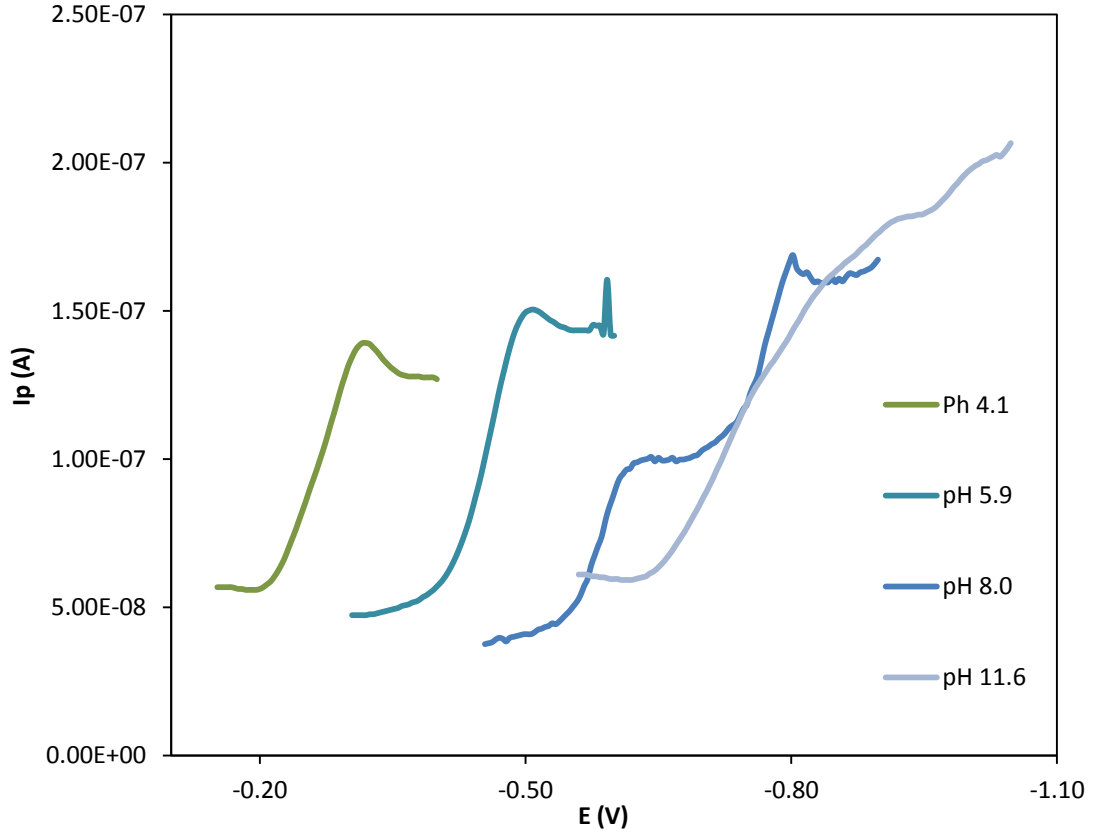
Şekil 3.54. $I_p - v^{1/2}$ grafiği 1.10^{-6} M (pH 9.80) 3.pik



Şekil 3.55. $\log I_p - \log v$ grafiği 1.10^{-6} M (pH 9.80) 3.pik

3.1.4. Örneklemeli Akım Polarogramı (SCP)

SWW, DP ve CV' de görülen pik sayılarındaki değişiklik örneklemeli polarogramlarda da tespit edilmiştir (Şekil 3.56.). Asidik bölgede tek bir dalga görülürken pH 8.0 de dalganın ikiye yarıldığı ve pH 11.6 da 1. dalga akımının önemli ölçüde büyüdüğü belirlenmiştir.



Şekil 3.56. SCP Polarogramları pH 4.10- 5.90-8.00-11.60 (5.10⁻⁶ M)

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Azo boyar maddenin Bölüm 3.1.1 de verilen kare dalga voltamogramları diferansiyel puls polarogramları ve dönüşümlü voltamogramları elektrokimyasal reaksiyonun pH' a bağlı olduğunu göstermiştir. Farklı pH aralıklarında farklı derecede pH a bağlılık gözlenmiş olup, bunun elektrot reaksiyonunda asidik ve bazik bölgelerde farklı sayıda protonun elektrot reaksiyonuna iştirak etmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir (7). pH nın artışıyla elektrot potansiyelinin daha negatif potansiyellere kayması elektrot reaksiyonunun pH yükseldikçe daha zor olduğu anlamına gelmektedir. Nötral bir organik molekül ile protonlanmış halinin molekül orbital diyagramı göz önünde bulundurulduğunda; aynı molekül içerisinde fazladan bir protonun bulunması, moleküldeki elektron sayısını arttırmadığı halde moleküle fazladan bir pozitif yükün katılmasına ve moleküldeki elektronların daha kuvvetli tutulmasına, böylece enerji seviyelerinin azalmasına yol açmaktadır. Protonlanmış molekülün indirgenme potansiyelini belirleyen en düşük enerjili boş orbitalin (LUMO) enerji seviyesinin düşmesi, yapının daha kolay elektron kabul edebilir hale gelmesine neden olmaktadır. Bu kolaylaştırıcı etki nedeniyle protonasyon dengesi kurabilen organik bileşiklerin pek çoğu, genellikle elektrot reaksiyonundan önce elektrot yüzeyinde yapısına proton bağlayarak indirgenir. Böylece redoks potansiyelleri pH ya bağlı hale gelir.

Çalışılan azo molekülünde Şekil 3.3, Şekil 3.10 ve Şekil 3.15 da görüldüğü gibi pik potansiyelinin pH ya bağımlılığında pH 6 ve 10.5 civarında belirgin kırılmalar olduğu görülmektedir. Bu kırılma noktaları boyar maddenin protonlanma dengelerine karşılık gelmektedir. pH 6 dan düşük olduğunda molekülün 2 -naftilazo grubu üzerinde yer alan 6-amino grubu protonlanmış halde olup bu pH dan yüksek değerlerde proton kaybederek nötral amin grubuna dönüşmektedir. pH 10.5 deki kırılma ise azo grubuna göre orto pozisyonunda bulunan -OH grubunun bu pH nın üzerinde proton kaybetmesinden kaynaklanmaktadır. Bu pH nın üzerinde pik potansiyelinin sabit kalması elektrot reaksiyonuna artık protonlanmanın etki etmediğini ve azo boyarmaddenin protonlanmadan nötral formuyla indirgenmediğini göstermektedir (Bölüm 1.4.).

Pik potansiyeli pH değişimi eğrilerindeki farklı bölgelerde yer alan değişik eğimlerin farklı olması elektrot reaksiyonunun farklı sayıda proton içerdiklerini göstermektedir. Bu nedenle maddenin ayrışma dengeleri de dikkate alındığında pH 6-10.5 aralığında elektrot reaksiyonunun 1 proton içerdiği ancak pH 2-6 aralığında eğim değerinin pH ya çok daha fazla

bağlı olmasından dolayı ve amin grubunun bu pH aralığında protonlanmış halde olduğu da dikkate alındığında elektrot reaksiyonunun 2 proton içerdiğini göstermektedir.

Pik akımlarının pH ile değişimi incelendiğinde düşük pH değerleri olan pH 2-3 aralığında akımın oldukça düşük olduğu Şekil 3.4 ve Şekil 3.5 de görülmektedir. pH 3.5- 7.0 aralığında akımın şiddetli bir şekilde yükseldiği , sonrasında pH 10 civarına kadar azaldığı belirlenmiştir. Gözlemlenen akım büyüklükleri elektrot reaksiyonunun hızı ve elektrot reaksiyonunda aktarılan elektron sayısının bir ölçüsüdür. Bu nedenle pH 2-3 aralığında elektrot reaksiyonunun oldukça düşük hızda cereyan ettiği ve pik akımının maksimum olduğu pH 7 civarının DB 71 maddesinin analitik tayini için daha uygun olduğu sonucu elde edilmiştir. Ayrıca Pik potansiyeli-pH grafiklerindeki kırılma noktalarında pik akımlarının belirgin şekilde değiştiği belirlenmiştir.

Kare dalga voltamogramlarında pH 3-6 aralığında, diferansiyel puls polarogramlarında pH 3-7 aralığında indirgenme pikinde yarımla görülerek daha negatif potansiyelde görülen omuzun pH'nın artmasıyla beraber pH 7 ye kadar arttığı görülmüştür. Kare dalga voltamogramında daha sonra pH 7-11 aralığında diferansiyel puls polarogramlarında pH 7-10 aralığında eğimi azalmış pH 8 civarında yeni bir pik oluşumuyla beraber Şekil 3.2 ve Şekil 3.8 de gösterildiği üzere üçlü ve ikili pikler verecek şekilde değişime uğramıştır. Bu değişimler pH arttıkça çözeltide bulunan proton konsantrasyonunun belirgin şekilde azalması ve elektrot reaksiyonu öncesi meydana gelen protonasyon reaksiyonlarının zorlaşması ve hızlarının azalması nedeniyle elektrotta indirgenen molekül formunun değişmesinden kaynaklanmaktadır.

Şekil 3.3 ve 3.10 da pH 10 dan sonra ortaya çıkan ana pikin potansiyelinin değişmeyerek sabit kalması bu pH dan sonra protonasyonun oldukça zorlaşmasından dolayı maddenin protonlanmadan indirgendiğini göstermektedir. Aynı şekil üzerinde pH 3-12 aralığında eğimi sabit olan ve dönüşümlü voltamogramlarda tersinir olan düşük akımlı bir pik te gözlemlenmiştir. Bu pikin eğiminin bütün aralık boyunca sabit olması diğer piklerin aksine dönüşümlü voltamogramda tersinir pik vermesi ve anodik-katodik pik potansiyel farkının beklenen değerinden (59 mV) çok daha düşük olan 28 mV olması bu pikin bütünüyle adsorpsiyon katkılı olduğunu göstermektedir.

Maddenin dönüşümlü voltamogramlarındaki değişimler de Şekil 3.15 ve 3.16 da verilmiştir ve ayrıntılı olarak açıklanan SWV voltamogramları ve DPP leri ile aynı özellikleri göstermiştir. pH 2-12 aralığında bütün indirgenme basamaklarının tersinmez olduğu Şekil 3.13 ve 3.14 ten görülebilir. Elektrot reaksiyonlarının karakterizasyonu için her bir pik ayrı ayrı farklı tarama hızlarında alınarak Şekil 3.17 - 3.30 da gösterilmiştir. Oluşturulan tarama hızının kareköküne karşı pik akımı grafikleri Şekil 3.37 -3.54 te gösterilmiştir. pH 3.2 de tarama hızına karşı pik akımı grafikleri doğrusal çıkmış ve $\log I_p - \log v$ grafiğinin eğimi 0.82 (Şekil 3.39) ve daha yüksek konsantrasyonda (Şekil 3.40) 0.92 olarak bulunmuştur. Difüzyon kontrollü bir elektrot reaksiyonunda tarama hızının kareköküne karşı pik akımı grafiği doğrusal çıkarken tarama hızına karşı pik akımı grafiğinin üstel bir şekilde artış göstermesi beklenir. Adsorpsiyon kontrollü bir pik söz konusu olduğunda tarama hızına karşı pik akımı grafiği doğrusal çıkar ve $\log I_p - \log v$ grafiğinin eğimi 1 olarak bulunur (8). Eğer difüzyon katkılı bir adsorpsiyon söz konusu ise eğim değeri 0.5-1 aralığında olurken tamamen difüzyon kontrollü ise eğim 0.5 olur.

pH 7.1 deki değişimler incelendiğinde hem tarama hızına karşı pik akımı grafikleri hem de tarama hızının kareköküne karşı pik akımı grafiği üstel çıkmıştır. Bu tür bir değişim elektrot reaksiyonunun ne adsorpsiyon ne de difüzyon kontrollü olduğunu gösterir. Bu değişimler elektrotta cereyan eden elektrot reaksiyonunu takip eden bir kimyasal reaksiyonun varlığını gösterir (EC mekanizması) (13). EC mekanizmasını doğrulamak üzere her bir pik kendisinden sonra gelen elektrot reaksiyonuna izin verilmeden potansiyel pozitif yönde çevrilerek tersinir tarama yapılmıştır. Bu çalışmalarda takip eden kimyasal reaksiyonu yakalayabilmek için tarama hızı 20-2000 mV/s aralığında değiştirilerek çok hızlı cereyan eden kimyasal reaksiyona madde girmeden (dönüşüme uğramadan) yakalanması için 500 mV/s nin üzerindeki hızların yeterli olduğu ve tersinir pik oluşturduğu Şekil 3.18-3.21 de görülmüştür.

pH 9.8 de tarama hızları ile değişimler incelendiğinde tarama hızı arttırıldığında 1. pikin hızlıca negatife kaydığı 2. pikin pik akımının başlangıçtaki halinin 4-5 katı olacak şekilde arttığı ve çok yüksek tarama hızlarında ardından yeni bir omuz oluşturduğu belirlenmiştir (Şekil 3.29). Bu karışık değişimler neticesinde Şekil 3.50-3.52 de gösterildiği gibi klasik indirgenme davranışına uymayan tarama hızı değişimleri görülmüştür. Ayrıca pH 9.8 de 1. pikin tarama hızı ile değişimi incelenmek üzere potansiyel -850 mV da kesilerek geri dönüldüğünde 2 adet anodik pikin olduğu Şekil 3.23 te gösterilmiştir. Tarama hızı çalışmasının 2. piki de içine alacak şekilde -1100 mV dan dönüldüğünde 300 mV/s tarama

hızından sonra gözlenebilen -500 mV da yeni bir tersinir pik oluşturduğu görülmüştür (Şekil 3.24). Tarama hızı çalışması 2. pikten sonra oluşan ardıl omuzu da içine alacak şekilde -1400 mV a genişletildiğinde -500 mV da gözlemlenen tersinir pik kaybolmuştur. Bu çalışmalar 800-2000 mV/s aralığında tekrarlandığında -1100 mV dan dönüldüğünde -500 mV dakine ilaveten -400 mV da yeni bir pik oluşmuştur. -1400 mV dan dönüldüğünde -500 mV civarında kaybolan pik yeniden ortaya çıkmıştır.

pH 9.8 de -800 mV daki 1. pikin karakterizasyonunda çoklu dönüşüm voltamogramları alındığında 2. ve 3. taramada 1. taramada olmayan -600 mV da yeni bir pikin oluşması Şekil 3.23. te gösterilen EC mekanizmasına ilaveten yeni bir elektrot reaksiyonu ile birlikte mekanizmanın ECE ye dönüştüğünü göstermektedir (Şekil 3.33).

Gerek pH 7.1 de gerekse pH 9.8 de 5.10^{-6} M boyar madde varlığında alınan çoklu dönüşümlü voltamogramlarında (Şekil 3.22-3.32) 2. ve 3. tekrar taramalarında pik akımlarının başlangıçtaki üçte birine düştüğü bu nedenle hemen hemen bütün pH değerlerinde adsorpsiyonun etkili olduğu ispat edilmiştir (12).

Deneysel veriler ışığında boyar maddenin karmaşık bir mekanizma üzerinden karşılık gelen amin bileşiklerine parçalandığı ve hidrazo basamağının kararlı olmadığı anlaşılmıştır. Yapılan kontrollü potansiyel elektrolizi ile kombine edilen HPLC analizi reaksiyon sonunda boyar maddenin daha küçük molekül ağırlıklı bileşiklere parçalandığını göstermiştir. Bileşiklerin analiz edilmesi için LC-MS veya HPLC-TOF cihazları ile analiz edilmesi önerilmektedir.

5. KAYNAKLAR

1. Zeyrekli, S. 2012. Mordant, Asit Siyah 1 ve Direkt Boya Boyarmaddelerinin Civa, Camısı Karbon ve Gümüş Elektrotlarda Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi. Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, pp. 223, Samsun.
2. Çakmak, Ş. 2002. Bis-Azo Yan Grubu Taşıyan Bazı Ariloksisiklotrifosfozenlerin Sentezi ve Özelliklerinin incelenmesi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, pp. 84, Samsun.
3. Conant, J.B., Pratt, M.F., 1926. The Irreversible Reduction of Organic Compounds. *J. Amer. Chem. Soc.* (48) , 2468-2484.
4. Sadler, J.L., 1968. The Electrochemical Reduction of Aromatic Azo Compounds. *J. Amer. Chem. Soc.* (90) , 1979-1989.
5. Florence, T.M. and Farrar, Y.J., 1964. Polarography of Azobenzene and its p-Sulfonic Acids. *Aust. J. Chem.*, (17) , 1085-1097.
6. Florence, T.M., 1965. Polarography of Aromatic Azo Compounds. *Aust. J. Chem.*, (18) , 609-618.
7. Issa, I.M., Issa, R.M., Temerk, Y.M. and Mahmoud, M.R., 1973. Reduction of Azo-Compounds-I. Polarographic Behaviour of Some 4-Hydroxy-Monoazo Compounds at the Dropping Mercury Electrode. *Electrochimica Acta*, (18) , 139-144.
8. Barek, J., Pastor, T.J., Votavova, S. and Zima, J., 1987. The Polarographic and Voltammetric Determination of N,N-Dimethyl-4-Amino-3'-Methylazobenzene. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, (52), 2149-2159.
9. Killa, H.M., Mabrouk, E.M., Abd el-Fattah, A.A., and Yassen, S.A. 1991. Electrochemical Behavior of Some Azo Compounds of 4-Aminoantiprine Derivatives Using Cyclic Voltammetry and DC Techniques. *Analytical Letters* , (24)(2), 275-285.

10. Menek, N. and Çakır, O., 1993. The Polarographic Investigation of 4-Nitro-2'-Hydroxy-5'-Tert-Butylazobenzene. *Electrochimica Acta*, (11), 175-183.
11. Menek, N., Topçu, S. and Uçar, M., 2001. Voltammetric and Spectrophotometric Studies of 2-(5-Bromo-2-Pyridylazo)-5-Diethylamino)Phenol Copper (II) Complex. *Analytical Letters*, (34), 1733-1740.
12. Gua, Y. J., Pan, J.H., Jing, W. J., 2004 Determination of OrangeII and the Supramolecular System of Orange II with Cyclodextrins by Polarography. *Dyes and pigments* ,(63), 65-70
13. Tural, H., Gökçel, İ., Ertaş, F. N., 2003. *Enstrumental Analiz I Elektroanalitik Yöntemler* Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları İzmir.
14. Karaman, Y. 2003. 8-Hidroksi-7-(4-Sülfo-1-Naftilazo)-5-Kinolinsülfonik Asit ve Bazı Geçiş Metalleri Komplekslerinin Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi. Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, pp. 107, Samsun.
15. Karaman, Y. 2009. Bazı Azo Boyarmaddelerin Farklı Ortamlardaki Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi. Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, pp. 204, Samsun.
16. Topçu, S. 2004. Bazı Organik Boyarmaddelerin ve Oluşturdukları Komplekslerin Termodinamik Özelliklerinin Belirlenmesi. Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, pp. 286, Samsun.
17. Çekirdek, P. 2005. Voltametric Metotlarla Bazı Ditiyofosfonat Anyonlarının Elektrokimyasal Davranışlarını İncelenmesi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, pp 116, Ankara.
18. Uçar, M. 1998. Bazı Metilamino ve Metoksiazobenzen Halojen Türevlerinin Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi. Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, pp. 213, Samsun.

19. Öztürk, Funda. 2008. Bazı Benzo[c]Sinnolin Türevlerinin Spektroskopik ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, pp 160, Ankara.

6. ÖZGEÇMİŞ

1982 Yılında Giresun'da doğdu. İlköğretimini Tosya da tamamladı. Ortaokul ve liseyi Karabük Anadolu Lisesinde okudu. 2000 yılında Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde başladığı yüksek öğrenimini 2006 yılında tamamladı. 2007 yılında askerlik görevini yapıp aynı yıl Giresun Uğur Dershanesinde Kimya öğretmeni olarak çalışmaya başladı. 2011 yılında Ordu Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne Araştırma Görevlisi olarak atandı. Halen Giresun Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilimdalı'nda Şubat 2011 de başladığı yüksek lisans öğrenimine devam etmektedir.