

**SODYUM SÜLBAKTAMIN KARBON PASTA
ELEKTROT (CPE) YÜZEYİNDE ELEKTROKİMYASAL
KARAKTERİZASYONU VE DİFERANSİYEL PULS
VOLTAMETRİSİ (DPV) İLE BAKIR (II) İYONU
TAYİNİNDE KULLANILABİLİRLİĞİNİN
ARAŞTIRILMASI**

Saniye ÖZCAN

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Analitik Kimya Programı

Prof. Dr. Fevzi KILIÇEL

Ocak-2014

**T.C.
KARAMANOĞLU MEHMETBEY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SODYUM SÜLBAKTAMIN KARBON PASTA ELEKTROT (CPE)
YÜZEYİNDE ELEKTROKİMYASAL KARAKTERİZASYONU VE
DİFERANSİYEL PULS VOLTAMETRİSİ (DPV) İLE BAKIR (II) İYONU
TAYİNİNDE KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Saniye ÖZCAN**

**Anabilim Dalı : Kimya
Programı : Analitik Kimya**

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Fevzi KILIÇEL

KARAMAN-2014

TEZ ONAYI

Saniye ÖZCAN tarafından hazırlanan “**Sodyum Sülbaktamın Karbon Pasta Elektrot (CPE) Yüzeyinde Elektrokimyasal Karakterizasyonu ve Diferansiyel Puls Voltametri (DPV) ile Cu(II) İyonu Tayininde Kullanılabilirliğinin Araştırılması**” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Fevzi KILIÇEL

Jüri Üyeleri

İmza

Prof. Dr. Fevzi KILIÇEL
(Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Kamil Özdağ
Fen Fakültesi Kimya Bölümü)

.....

Prof. Dr. İbrahim YILMAZ
(Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Kamil Özdağ
Fen Fakültesi Kimya Bölümü)

.....

Doç. Dr. İbrahim Ender MÜLAZIMOĞLU
(Konya Necmettin Erbakan Üniversitesi Ahmet Keleşoğlu
Eğitim Fakültesi Kimya Eğitimi Bölümü)

.....

Tez Savunma Tarihi: 13/01/2014

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Fevzi KILIÇEL
Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu tezin yazılmasında bilimsel ahlak kurallarına uyulduğunu, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezin içerdiği yenilik ve sonuçların başka bir yerden alınmadığını, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, tezin herhangi bir kısmının bu üniversite veya başka bir üniversitedeki başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

Saniye ÖZCAN

**Bu tez, Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
Komisyonu tarafından 05-YL-13 no'lu proje ile desteklenmiştir.**

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SODYUM SÜLBAKTAMIN KARBON PASTA ELEKTROT (CPE) YÜZEYİNDE ELEKTROKİMYASAL KARAKTERİZASYONU VE DİFERANSİYEL PULS VOLTAMETRİSİ (DPV) İLE BAKIR (II) İYONU TAYİNİNDE KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

Saniye ÖZCAN

Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Fevzi KILIÇEL

Ocak, 2014, 71 sayfa

Bu çalışmada, farmakolojik olarak antibiyotiklerin etkinliklerinin arttırılmasında ve bakterilerin neden olduğu pek çok hastalığın tedavisinde kullanılan antibiyotik sülbaktam kullanılmıştır. Karbon pasta elektrot (CPE) içerisine karıştırılmak suretiyle kullanılan sülbaktam molekülü için yüzey karakterizasyon işlemleri dönüşümlü voltametri (CV) ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) teknikleri ile yapılmıştır. Çalışmanın uygulama kısmında ise diferansiyel puls voltametri (DPV) tekniği kullanılarak Cu(II) iyonları tayini için sülbaktam modifiye karbon pasta elektrodun (CPE/Sul) uygun olup olmadığı ortaya koyulmuştur.

Anahtar Kelimeler: Antibiyotik, sülbaktam, voltametri, DPV, CPE, EIS, Bakır (II) iyonu.

ABSTRACT

Ms. Thesis

ELECTROCHEMICAL CHARACTERIZATION OF SODIUM SULBACTAM ON CARBON PASTA ELECTRODE (CPE) SURFACE AND INVESTIGATION OF THEIR USAGE FOR DETERMINATION OF COPPER (II) ION WITH DIFFERENTIAL PULSE VOLTAMMETRY (DPV)

Saniye ÖZCAN

**Karamanoğlu Mehmetbey University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry**

**Supervisor: Prof. Dr. Fevzi KILIÇEL
January, 2014, 71 pages**

In this study, antibiotic sulbactam which is made used pharmaceutically of increasing the effectiveness of antibiotics and the treatment of many diseases caused by bacteria were used. The surface characterization of sulbactam molecule with addition into Carbon Pasta Electrode (CPE) was made with cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) techniques. In the application of the study, using differential pulse voltammetry (DPV) technique, sulbactam modified carbon paste electrode (CPE/Sul) of eligibility for the determination of Cu (II) ions were investigated.

Keywords: Antibiotics, sulbactam, voltammetry, DPV, CPE, EIS, copper (II) ion.

ÖN SÖZ

Çalışmalarında emeği olan, bilgi ve deneyimlerini paylaşarak, çalışmalarımın yönlendirilmesi ve araştırma noktasında her türlü yardımı sağlayan hocam Prof. Dr. Fevzi KILIÇEL'e teşekkür ederim.

Çalışmalarıma maddi destek sağlayan Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu'na teşekkür ederim

Tezin oluşmasında ve özellikle deneylerimin sonuçlanmasında emeği son derece fazla olan ve her zaman tereddütsüz destek sağlayan hocalarım Doç. Dr. İbrahim Ender MÜLAZIMOĞLU ve Doç. Dr. Ayşen DEMİR MÜLAZIMOĞLU'na teşekkür ve minnetlerimi sunarım.

Yardımlarını hiç bir zaman esirgemeyen, çalışma için gereken her türlü imkanı sağlayan ve beni destekleyen Kimya Bölüm Başkanı Prof. Dr. İbrahim YILMAZ'a teşekkürü bir borç bilirim.

Büyük bir hevesle girdiğim bu yolda benimle birlikte ter döken sevgili eşim Hüseyin ÖZCAN'a; beni bu günlere getiren, maddi ve manevi her zaman destekleyen sevgili annem Arife SAYGILI'ya; sevgili babam Mehmet SAYGILI'ya ve hep yanımda olan kardeşim Sadettin SAYGILI'ya çok teşekkür eder, minnet ve sevgilerimi sunarım.

Saniye ÖZCAN

Ocak, 2014

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
ÖN SÖZ.....	iii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	4
2.1 Elektroanalitik Kimya.....	4
2.1.1 Voltametri.....	6
2.1.2 Dönüşümlü Voltametri.....	13
2.1.2.1 Elektrot Mekanizmasının CV ile İncelenmesi.....	16
2.1.2.1.1 CE Mekanizması.....	17
2.1.2.1.2 EC Mekanizması.....	17
2.1.2.1.3 EC _{katalitik} Mekanizması.....	18
2.1.2.1.4 ECE Mekanizması.....	18
2.1.3 Kronoamperometri.....	18
2.1.4 Kronokulometri.....	21
2.1.5 Puls Teknikleri.....	22
2.1.5.1 Kare Dalga Voltametrisi.....	22
2.1.5.2 Diferansiyel Puls Voltametrisi.....	23
2.1.6 Hidrodinamik Voltametri.....	24
2.1.7 Sabit Potansiyelli Kulometri.....	24
2.2 Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi.....	25
2.3. Voltametride Kullanılan Elektrotlar.....	26
2.3.1 Cıva Elektrot.....	26
2.3.2 Platin Altın ve Diğer Soy Metal Elektrotlar.....	27
2.3.3 Karbon Elektrotlar.....	28
2.3.3.1 Karbon Pasta Elektrot.....	28
2.3.4 Yarı İletken ve Diğer Metal Elektrotlar.....	32

2.3.5 Modifiye Elektrotlar.....	32
2.3.5.1 Elektrotların Modifikasyon Metotları.....	32
2.3.5.2 Modifiye Yüzeylerin Karakterizasyonu.....	33
2.3.5.2.1 Elektrokimyasal Metotlar.....	33
2.3.5.2.2 Spektroskopik Metotlar.....	33
2.4 Voltametriye Kullanılan Destek Elektrolit ve Çözücüler.....	34
2.5 Sodyum Sülbaktam.....	35
2.6 Ağır Metaller.....	36
2.6.1. Bakır.....	36
2.7 Kaynak Özetleri.....	37
3. MATERYAL VE METOT.....	39
3.1 Kullanılan Elektrokimyasal Ölçme Sistemleri.....	39
3.2 Deneylede Kullanılan Cihaz ve Düzenekler.....	40
3.2.1 Elektrokimyasal Analizör.....	40
3.2.2 Kullanılan Malzemeler.....	42
3.3 Kullanılan Kimyasal Maddeler, Çözeltiler (Elektrolitler, Numuneler ...vb) ve Hazırlanışları.....	42
3.3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	42
3.3.2 Çözeltiler (Elektrolitler, Numuneler... vb) ve Hazırlanışları.....	43
3.3.2.1 Britton-Robinson (BR) Tampon Çözeltisinin Hazırlanması.....	44
3.4 Ag/AgCl Sulu Ortam Referans Elektrodunun Hazırlanması ve Karakterizasyonu.....	45
3.5 Ag/Ag ⁺ Susuz Ortam Referans Elektrodunun Hazırlanması ve Karakterizasyonu.....	47
3.6 Karbon Pasta Elektrodun Hazırlanması.....	48
3.7 Dönüşümlü Voltametri (CV) Çalışmaları.....	49
3.8 Kare Dalga Voltametri (SWV) Çalışmaları.....	50
3.9 Diferansiyel Puls Voltametri (DPV) Çalışmaları.....	50
3.10 Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS).....	51
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	52
4.1 CPE/Sul Modifiye Elektrodun CV ile Yüzey Karakterizasyonu.....	52
4.2 CPE/Sul Modifiye Elektrodun EIS ile Yüzey Karakterizasyonu.....	54
4.3 Modifiye Karbon Pasta Elektrodun İnkübasyon Zamanı.....	56

4.4 Modifiye Karbon Pasta Elektrotta Bakır (II) İyonlarının Kantitatif Tayini.....	58
5. SONUÇ	64
6. KAYNAKLAR	66
ÖZGEÇMİŞ	71

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 3.1 : Çalışmalar süresince kullanılan kimyasal maddelerin listesi ve özellikleri.....	43
Çizelge 3.2 : Yapılan çalışmalar için hazırlanan çözeltiler ve hazırlanma şartları.....	44

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1 : Beta laktam halkasının yapısı.....	3
Şekil 2.1 : Elektroanalitik tekniklerin sınıflandırma şeması.....	5
Şekil 2.2 : Polarografi de başlangıçta kullanılan düzenek.....	7
Şekil 2.3 : Voltamogram Türleri a) Normal Puls Polarografi, b) Diferansiyel Puls Polarografi, c) Basamaklı Polarografi, d) Kare Dalga Polarografi, e) Doğrusal Taramalı Voltametri, f) Dönüşümlü Voltametri için Potansiyel Uyarma sinyalleri ve voltamogramlar.....	8
Şekil 2.4 : Voltametri sistemi.....	9
Şekil 2.5 : Örnek bir katı çalışma elektrodu.....	11
Şekil 2.6 : Tipik bir Ag/AgCl elektrot.....	12
Şekil 2.7 : Çeşitli karşıt Pt elektrot türleri	13
Şekil 2.8 : Dönüşümlü voltametri de potansiyel-zaman ve potansiyel-akım Eğrileri.....	14
Şekil 2.9 : Dönüşümlü voltametricide alınan pik türleri.....	15
Şekil 2.10 : (a) Kronoamperometri tekniğinde potansiyel-zaman biçimi, (b) konsantrasyonun zamanla değişimi ve (c) akım-zaman değişimi.....	20
Şekil 2.11 : Kronokulometricide yük-zaman ilişkisi.....	21
Şekil 2.12 : Kare dalga voltametricisinde zamana karşı uygulanan potansiyel ve ölçülen akım.....	22
Şekil 2.13 : Diferansiyel puls voltametricide potansiyel dalga formu.....	23
Şekil 2.14 : (a) Örnek bir elementin kaplanmadan önce ve (b) kaplandıktan sonra alınmış impedans spektroskopisi.....	25
Şekil 2.15 : Cıva damla elektrot türleri (a) HMDE, (b)DME ve (c)SMDE.....	27
Şekil 2.16 : Tipik bir Au elektrot ve yüzeyinin görünüşü.....	28
Şekil 2.17 : Tahmin edilen başarısız ilk karbon damla elektrot.....	29

Şekil 2.18 : Tipik bir karbon pasta elektrot ve pasta karışımının elektroda doldurulması.....	30
Şekil 2.19 : (a) Herhangi bir katı elektrot yüzeyinin modifikasyon öncesi ve (b) sonrası	33
Şekil 2.20 : Üç elektrotun çeşitli destek elektrolitleri içindeki potansiyel aralığı.....	34
Şekil 2.21 : (a) Sülbaktam ve (b) sodyum sülbaktam.....	3
Şekil 3.1 : Deneyde kullanılan elektrokimyasal sistemler ve üç elektrotlu hücre.....	41
Şekil 3.2 : Deneyde kullanılan BAS marka AgAgCl referans elektrotları.....	45
Şekil 3.3 : Ag/AgCl referans elektrotunun 1 mM Ferrosiyanür redoks prob kullanılarak referans elektrodun kullanılmadan önce kirlilik kontrolü.....	46
Şekil 3.4 : Ag/Ag ⁺ referans elektrotunun 1 mM Ferrosen redoks prob kullanılarak referans elektrodun kullanılmadan önce kirlilik kontrolü.....	48
Şekil 3.5 : Kullanılan BAS Model MF-2010 model karbon pasta elektrotlar.....	49
Şekil 4.1 : 1 mM ferrosen redoks prob (100 mM TBATFB içerisinde) kullanılarak çıplak CPE yüzeyi ve Sülbaktam modifiye CPE yüzeyi için alınan yüzey voltamogramları.....	53
Şekil 4.2 : 1 mM HCF(III) redoks prob (pH 2 BR tamponunda hazırlanmış) kullanılarak çıplak CPE yüzeyi ve Sülbaktam modifiye CPE yüzeyi için alınan yüzey voltamogramları.....	54
Şekil 4.3 : 1 mM HCF(II/III) redoks prob karışımı (0,1 M KCl'de hazırlanmış) kullanılarak çıplak CPE yüzeyi ve Sülbaktam modifiye CPE yüzeyi için alınan elektrokimyasal impedans spektroskopisi görüntüleri.....	55
Şekil 4.4 : İnkübasyon tayinin belirlenmesinde DPV ile alınan voltamogramlar.....	56
Şekil 4.5 : Modifiye karbon pasta elektrodun 1 mM Cu ⁺² çözeltisinde elde edilmiş inkübasyon zamanının akıma karşı grafiği.....	57
Şekil 4.6 : Modifiye karbon pasta elektrodun 1 mM Cu ⁺² çözeltisine daldırılmadan (CPE/Sul) ve daldırıldıktan sonra (CPE/Sul/Cu) DPV ile alınan voltamogramlar.....	59
Şekil 4.7 : CPE/Sul elektrodun 1 mM metal çözeltisi karışımında (Cu ⁺² , Pb ⁺² , Cd ⁺² , Ni ⁺² , Zn ⁺² , Co ⁺²) 120 dk bekletilmiş halinin DPV ile elde edilmiş voltamogramı.....	60

Şekil 4.8 : CPE/Sul elektrodun (a) 10^{-5} M, (b) 10^{-6} M, (c) 10^{-7} M, (d) 10^{-8} M ve (e) 10^{-9} M konsantrasyon Cu^{+2} iyonu içeren (BR tamponunda, pH=5) çözeltilerde 120 dk bekletilip Ag/AgCl referans elektrot kullanılarak DPV ile elde edilmiş voltamogramlar.....	61
Şekil 4.9 : CPE/Sul elektrodun sulu ortamlardaki Cu^{+2} iyonunun kantitatif tayini için elde edilmiş kalibrasyon grafiği.....	62

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
A	Elektrodun yüzey alanı, cm^2
Au	Altın
C_0	Ana çözeltideki depolarizer konsantrasyonu, (mol/cm^3), (mol/L)
Cd^{+2}	Kadmiyum (II)
Co^{+2}	Kobalt (II)
Cu (II)	Bakır (II)
D	Difüzyon katsayısı, cm^2/s
E	Uygulanan potansiyel, (V)
E^0	Standart potansiyel, (V)
$E_{1/2}$	Yarıdalga potansiyeli (SCP), (V)
E_b	Başlangıç potansiyeli, (Kronoamperometri, Kronokulometri), (V)
E_p	Pik potansiyeli, (V)
$E_{p/2}$	Yarıpik potansiyeli, (V)
E_{pa}	Anodik pik potansiyeli, (V)
E_{pc}	Katodik pik akımı, (A)
E_{pk}	Katodik pik akımı, (A)
E_{uy}	Uygulanan potansiyel, (Kronoamperometri, Kronokulometri), (V)
F	Faraday sabiti, (C/eq)
i	Damla ömrü sonundaki akım, (A)
i_d	Difüzyon akımı, (A)
i_p	Akım yoğunluğu, (A/cm^2)
i_p	Pik akımı, (A)
i_{ss}	Ultramikro elektrotla elde edilen sınır akımı, (A)
K	Kimyasal basamağın denge sabiti
k_b	Anodik elektrot reaksiyonunun hız sabiti, (cm/s)
k_f	Katodik elektrot reaksiyonunun hız sabiti, (cm/s)
k_s	Elektrot reaksiyonunun standart hız sabiti, (cm/s)

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
m	Cıvanın akış hızı, g/s
n	Aktarılan elektron sayısı, (eq/mol)
N	Elektrolizlenen maddenin mol sayısı, (mol)
Ni ⁺²	Nikel (II)
Pb ⁺²	Kurşun (II)
Zn ⁺²	Çinko (II)
n α	Hız belirliyen basamakta aktarılan elektron sayısı, (eq/mol)
PA	Puls genliği, (DPV), (V)
Pd	Palladyum
Pt	Platin
Q	Devreden geçen yük miktarı, (C)
R	İdeal gaz sabiti, (J/K mol)
S	Standart sapma, (İstatistik metot için)
S _{Cottrel}	Cottrell eşitliğine ait değişimin eğimi, (Kronoamperometri)
t	Damla ömrü, s
T	Sıcaklık, (K)
v	Tarama hızı(V/s), (mV/s)
α	Elektrot reaksiyonunun transfer katsayısı
ΔE_S	Basamaklı adım yüksekliği, (SWV), (V)
ΔE_{sw}	Kare dalga genliği, (SWV), (V)
π	Pi sayısı, (3,14)
τ	Peryot, (Kronoamperometri, Kronokulometri), (s)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
AAS	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
AE	Karşıt Elektrot-Yardımcı Elektrot
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskopisi
BR	Britson Robinson Tamponu
CE	Kimyasal-Elektrokimyasal Mekanizma
CPE	Karbon Pasta Elektrot

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
CPE/Sul	Modifiye edici olarak sodyum sülbaktamın kullanılmasıyla hazırlanmış karbon pasta elektrot
CSE	Bakır-Bakır(II) Sülfat Elektrot
CTAB	Setiltrimetilamonyum bromür
CV	Dönüşümlü Voltametri
DHE	Dinamik Hidrojen Elektrot
dk	Dakika
DME	Damlayan Cıva Elektrodu
DMF	Dimetilformamid
DMSO	Dimetilsülfoksit
DPV	Diferansiyel Puls Voltametri
DTPT	3,4-dihidro-4,4,6-trimetil-2(1H)-pirimidin tiyon
EC	Elektrokimyasal-Kimyasal Mekanizma
ECE	Elektrokimyasal-Kimyasal-Elektrokimyasal Mekanizma
EIS	Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi
GCE	Camsı Karbon Elektrot
HCF(II)	Potasyum hegzasiyanoferrat
HCF(III)	Potasyum hegzasiyaniferrat
HCF(II/III)	Potasyum hegzasiyanoferrat/ hegzasiyaniferrat karışımı
HMDE	Asılı Cıva Damla Elektrot
IR	İnfrared spektroskopisi
ISFET	İyon Seçici Alan Etkili Transistörler
MeCN	Asetonitril
mm	Milimetre
mM	Milimolar
NHE	Normal Hidrojen Elektrot
PA	Aminofenil
RDE	Döner disk elektrot
RE	Referans elektrot
RHE	Tersinir Hidrojen Elektrot

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
RRDE	Döner-halka disk elektrot
SECM	Taramalı elektrokimyasal mikroskopi
SEM	Taramalı elektron mikroskopisi
SHE	Standart Hidrojen Elektrot
SMDE	Statik Cıva Damla Elektrot
STEM	Taramalı geçirmeli elektron mikroskopisi
STM	Taramalı tünelleme mikroskopisi
SWV	Kare Dalga Voltametrisi
SWy-2	Sodyum montmorrillonite
TBATFB	Tetrabütülamonyum tetrafloroborat
TEM	Geçirmeli elektron mikroskopisi
UME	Ultramikroelektrot (UME)
WE	Çalışma Elektrodu
XPS	X-ışınları fotoelektron spektroskopisi

1. GİRİŞ

Elektrot malzemelerinin az sayıda olması nedeniyle yeni malzemeler geliştirilmeye başlanmıştır. Bu malzemeler gösterdikleri elektrokimyasal davranışlara göre çeşitli elektrot yüzeylerine modifiye edilerek çeşitli organik ve inorganik maddelerin (ilaç, ağır metal...vb) tayinlerinde kullanılarak elektroanalitik yöntemlere yeni bir bakış açısı ve daha fazla kullanılabilir alan sağlamıştır. Elektroanalitik analizlerin kolay, temiz ve maliyetinin düşük olması nedeni ile kullanım alanının genişlemesine olanak sağlamıştır.

Adams (1958) tarafından voltametrimin tekniğinin bir alt türü olan polarografinin keşfedildiği yıllarda elektroanalitik tekniklerin temel parçalarından biri olacak olan yeni bir malzeme ortaya çıkarılmıştır. Yenilenebilir yüzeyi ile cıva damla elektroda (DME) benzeyen fakat bir sıvı ile karbon tozunun karıştırılıp kapiler hücre içerisine doldurulmasıyla elde edilmiş ve adına “Karbon Pasta Elektrot” (CPE) denilmiştir. (Şvancara, 2001)

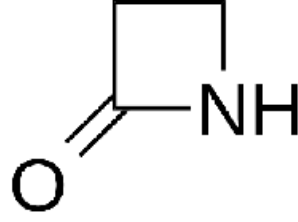
Cıvanın çevre ve insan sağlığı için zararlı olması, çabuk kirlenmesi ve yan yana yapılan tayinlerde bazı girişimler oluşturabilmesinden dolayı kullanım alanı oldukça daralmış ve yeni malzemelere yönelime sebep olmuştur. Bu yeni malzemelerin en önemli kısmını ise yukarıda bahsedilen özellikleri ve ayrıca da çeşitli materyallerin destek ya da aktif rol oynamaları için oluşturulan karışıma katılabildikleri için modifiye elektrotlar oluşturmaktadır. Karbon pasta elektrodun karışımına duyarlılık, seçiciliği artırmak ya da elektrodu daha aktif hale getirmek amacıyla çeşitli malzemelerin katılmasıyla elde edilen elektroda “modifiye karbon pasta elektrot” denir. Modifiye karbon pasta elektrodun pasta malzemesi grafit, modifiye edici bir kimyasal ve parafin ya da silikon yağı gibi bağlayıcı materyaldir. (Şvancara ve ark., 2001; Canpolat ve ark., 2007).

Dünyada artan nüfus ve buna bağlı olarak artan ihtiyaçların karşılanması için tarım ile birlikte elbette teknoloji ve buna bağlı olarak da sanayi hızla büyümektedir. Fakat sanayi büyürken yaraları gibi pek çok zararları da beraberinde getirmektedir. Su, toprak ve hava kirliliğinin hepsini içinde barındıran çevre kirliliği ne yazık ki bu zararlarında başında gelmekte ve ciddi bir kaygı oluşturmaktadır. Bundan dolayı su,

toprak ve hava için kirlilik analizlerinin en doğru, hızlı ve hassas biçimde yapılabilmesi git gide daha fazla önem arz etmektedir.

Çevremizde oluşan bu kirlilik materyalleri ise başlıca ağır metaller, inorganik (Suni gübreler...vb) ve organik maddelerdir (pestisitler...vb). Sanayiden ortaya çıkan bu maddelerin canlılara zararı doğrudan ya da dolaylı yoldan olmak üzere iki türdür. Doğrudan zararda kirlilik su ya da hava yolu ile direk canlı bünyesine alınır. Dolaylı yoldan alım ise zararlı maddelerin bünyesine doğrudan girip birikmiş olan canlıların bitki ya da hayvan temelli gıdaların alınması ile olmaktadır. Bunlar vücutta biyodegradasyona uğramadıklarından bazı hayati organlarda birikmekte ve toksik etki yapmaktadır (Runnels ve Sherpherd, 1992; Nordberg ve ark., 2007). Bu sebeple bu metallerin miktarlarının kabul edilebilen değerler altında olması ve belirlenmesi istenir (Salam, 2003).

Elektrokimyasal analiz yöntemleri özellikle analizi hedeflenen metal iyonu için seçici olan malzemeler geliştirildiği takdirde herhangi bir ön ayırma işlemine gerek kalmadan hızlı bir şekilde cevap verebildikleri için spektroskopik tekniklerden elektrokimyasal tekniklere yönelime sebep olmaktadır. Ayrıca anodik veya katodik sıyırma analizi gibi yöntemler geliştirilerek metallerin yerinde tayinleri yapılabilmesi de yöntemi çekici yapan diğer bir nedendir. Bu gelişmelere bağlı olarak da eser element türlerin analizlerinin yapılabilmesi için tekniklerin belirtme ve saptama alt sınırlarının iyileştirilmesine yönelik çabalar sonuç vermekte ve böylece elektrokimyasal analiz teknikleri büyük bir hızla gelişmektedir. Bu çabaların çok önemli bir kısmını ise var olan elektrotların çeşitli elektrokimyasal olarak ya da aktif hale getirilebilen modifiye edici malzemeler oluşturmaktadır (Thongngamdee, 2006). Hücre duvarı sentezini engelleyen antibiyotikler, kimyasal yapıları içinde bir beta laktam halkası içerdiklerinden genel olarak *beta laktamlar* olarak adlandırılırlar. Hücre duvarındaki belli proteinlere bağlanarak, hücre duvarının devamlılığı için süregelen sentezi durdururlar. Bunun sonucunda bakteri şeklini kaybederek ölür. Beta laktam halka yapısı Şekil 1.1’de verilmiştir.



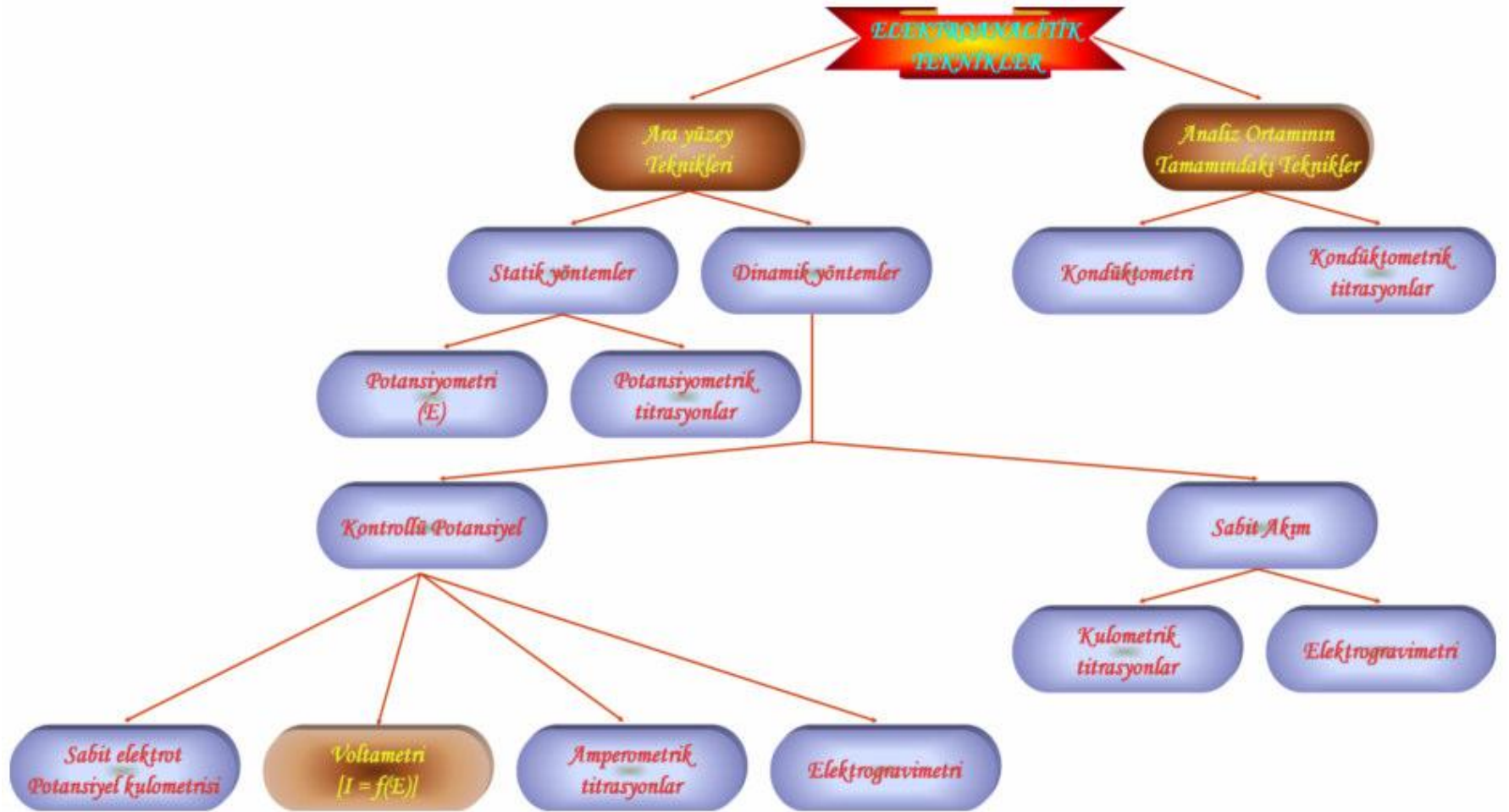
Şekil 1.1. Beta laktam halkasının yapısı

Yapılan bu çalışmada bu güne kadar elektrokimyasal olarak çalışılmamış olan hem kimyasal özellikleri hem de çok etkili β laktamaz inhibitörü olması açısından çok önemli bir yere sahip, β laktam halkası türevi bir antibiyotik olan sülbaktam, karbon pasta elektrodun pastasına modifiye edici olarak eklenerek elektrokimyasal olarak inaktif olan molekül aktif hale getirilmiştir. Aktifleştirilmiş sülbaktam ile hazırlanmış olan bu yeni tür karbon pasta elektrot ile doğada sıkça karşımıza çıkan ve çok önemli bir kirlilik kaynağı olan ağır metallere karşı seçicilik, duyarlık ve hassaslık çalışmaları yapılarak metaller için yeni bir sensör elektrot geliştirilmeye çalışılmıştır. Maddenin bu güne kadar literatürde kendisinin ya da herhangi bir türünün analizi için elektrokimyasal yöntemin verilmemesi açısından özgün bir çalışma olacaktır.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Elektroanalitik Kimya

Elektroanalitik kimya elektriksel özellik gösteren bir kimyasal hücredeki analit çözeltisinin yük, potansiyel veya akım gibi elektriksel parametreler arasındaki ilişkileri inceleyen analitik kimyanın bir alt dalıdır. Hücrenin potansiyel değişimini temel alan “Potansiyometri” ve uygulanan anodik ya da katodik potansiyel ile akım değişimini inceleyen “Voltametri” olmak üzere iki alt bilim dalını içine alır. Her iki alt bilim dalında bir elektrot ile çözelti sistemine elektriksel bir etki yapılarak sistemin tepkisi ölçülür. Verilen bu tepki ile sistemin genel özellikleri belirlenir. Elektroanalitik yöntemler net akımın sıfır olduğu denge durumundaki statik metotlar ve denge durumundan uzakta net bir akımın gözlemlendiği dinamik metotlar olmak üzere ikiye ayrılır. Dinamik tekniklerin neredeyse hepsi potansiyel ya da akım kontrollüdür ve ölçülebilir bir akıma sahiptir. Akım ya da potansiyelin kontrol edildiği bu tekniklerde parametreler *büyük veya küçük genlikli* olarak uygulanır. En yaygın olanı ise büyük genlikli metotlardır (Bard ve Faulkner, 2001). Elektroanalitik yöntemler birçok bilim adamı tarafından sınıflandırılmıştır. Skoog ve ark. (1998) yaptıkları sınıflandırma en çok kabul görmüş sınıflandırmadır. Kabul görmüş sınıflandırma Şekil 2.1’de verilmiştir.

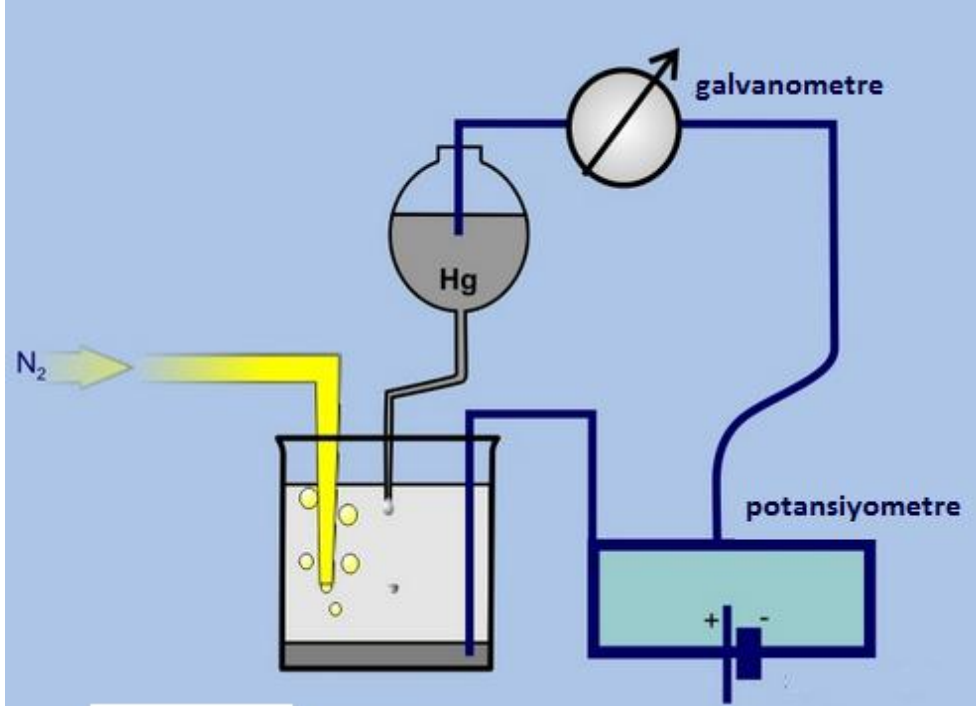


Şekil 2.1. Elektroanalitik tekniklerin sınıflandırma şeması (Mülazımoğlu, 2008; Skoog ve ark., 1998)

2.1.1. Voltametri

Denge halindeki bir elektrokimyasal hücreye dışarıdan denge potansiyelinden farklı bir potansiyel uygulanırsa sistem etkiye tepki göstererek yeniden dengeye ulaşmaya çalışır. Sistem eski dengesini tekrar oluşturmak amacıyla elektrot tepkimesi oluşturur ve böylece devreden bir akım geçer. Voltametri uygulanan denge potansiyelinden farklı olan potansiyele karşı akımın ölçülmesine dayanan bir elektroanalitik tekniktir. Voltametri tekniğinde çalışma elektrodu, referans elektrot ve yardımcı elektrot olmak üzere üçlü elektrot sistemi kullanılır. Çalışma elektrodu ile referans elektrot arasında sistemin denge potansiyelinden farklı bir potansiyel uygulandığında çalışma elektrotu ile yardımcı elektrot arasında oluşan akımın ölçülmesi ile sistem hakkında bilgi edinilir. Yöntemde mikro ve makro olmak üzere iki çeşit çalışma elektrodu kullanılır. Çalışma elektrotunun tam polarize olduğu yani elektroaktif türün çalışma elektroduna tam olarak yöneldiği şartlarda ölçüm yapıldığı için polarize özelliği yüksek olan mikro çalışma elektrotu kullanılması önemlidir.

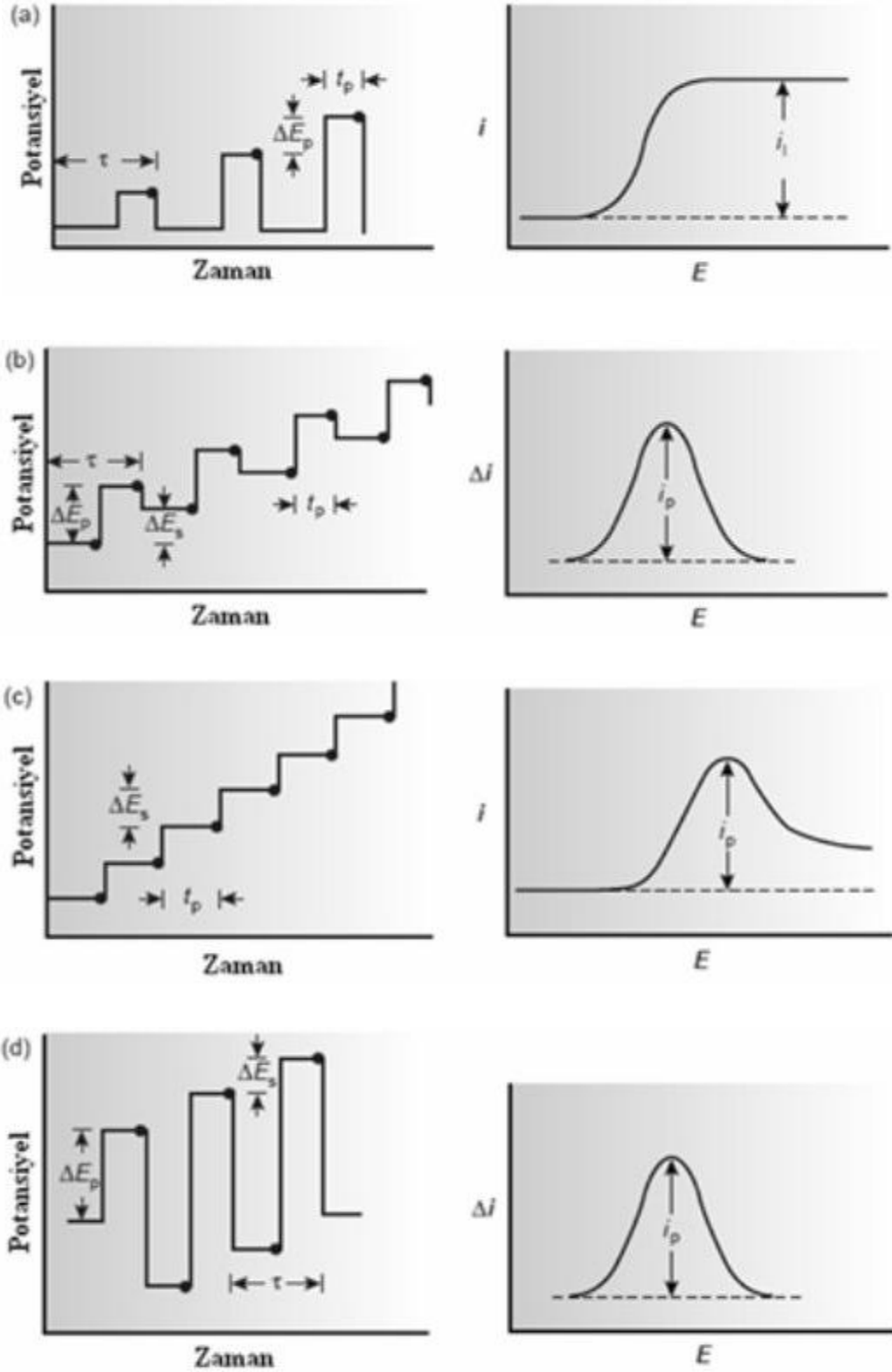
Bu teknik 1920'li yılların başında Çekoslovak kimyacı Jaroslav Heyrovsky'nin polarografi yöntemini buluşuyla geliştirilmiş oldu. Heyrovsky çalışma elektrotu olarak polarizeliği oldukça iyi olan cıva damlasından yararlanmış ve birçok maddenin analizinde mikro cıva damla elektrotu kullanmıştır. Ortaya çıkarttığı bu yönteme polarografi adını vermiştir. Yaptığı polarografi çalışmalarından dolayı 1959 yılında Nobel ödülüne layık görülmüştür. Heyrovsky'nin başlarda kullandığı polarografi düzeneği Şekil 2.2'de verilmiştir.



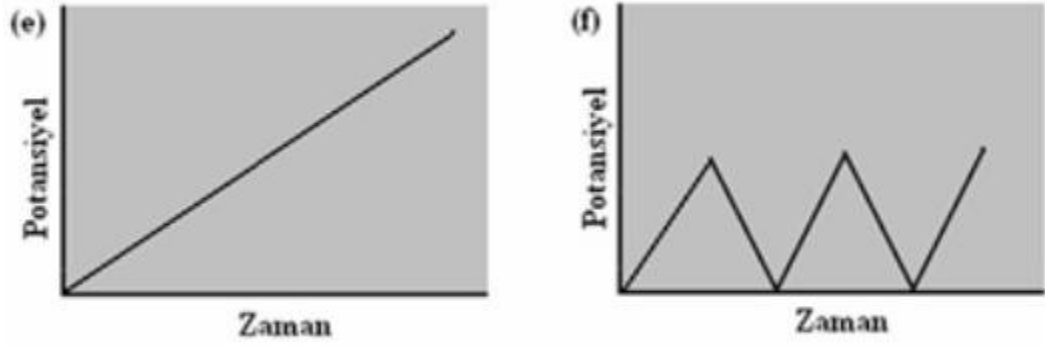
Şekil 2.2. Polarografide başlangıçta kullanılan düzenek

Voltametri tekniği yüzey adsorpsiyon olaylarının araştırılması, çeşitli ortamlardaki redoks tepkimelerinin incelenmesi, kimyasal modifiye edilmiş elektrot yüzeyinde meydana gelen elektron aktarım mekanizmalarının araştırılması ve elektroaktif madde tayinlerinde çok sık kullanılmaktadır.

Voltametri de çalışmak için seçilen çalışma elektrotuna ileri ve geri yönde bir potansiyel tarama uygulandığında elde edilen akım-potansiyel eğrisine *voltamogram* denir. Elde edilen bu voltamogramın şekli kullanılan voltametri tekniğinin türüne göre değişir. Voltametricde en çok kullanılan dört uyarma sinyalinin dalga şekli ve bunlara bağlı olarak voltamogramları Şekil 2.3’de verilmiştir (Skoog ve ark., 1998).



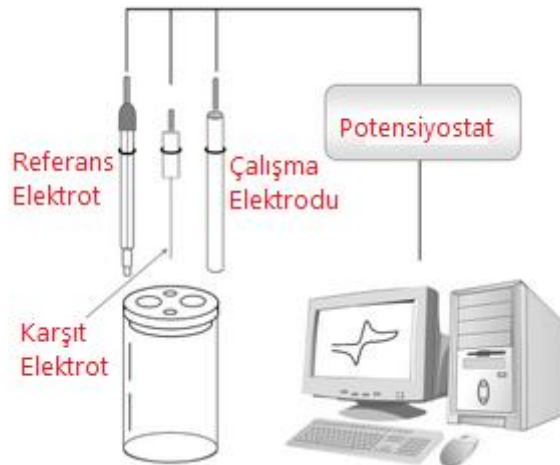
Şekil 2.3. Voltamogram Türleri **a)** Normal Puls Polarografi, **b)** Diferansiyel Puls Polarografi, **c)** Basamaklı Polarografi, **d)** Kare Dalga Polarografi, **e)** Doğrusal Taramalı Voltametri, **f)** Dönüşümlü Voltametri için Potansiyel-Uyarma sinyalleri ve voltamogramlar



Şekil 2.3. (devamı) Voltamogram Türleri (a) Normal Puls Polarografi, b) Diferansiyel Puls Polarografi, c) Basamaklı Polarografi, d) Kare Dalga Polarografi, e) Doğrusal Taramalı Voltametri, f) Dönüşümlü Voltametri için Potansiyel-Uyarma sinyalleri ve voltamogramlar

Voltametrde difüzyon akımının yarısına karşılık gelen potansiyel yarı dalga potansiyelidir ve her tür için spesifiktir.

Voltametrde, herhangi bir maddenin elektrokimyasal davranışını incelemek için elektroda uygulanabilecek potansiyel aralığının sınırları, kullanılan *çalışma elektrodu*, *çözücü* ve *elektrolitin türlerine* bağlıdır. Çalışmaların yapıldığı tipik voltametri sistemi Şekil 2.4'deki gibidir.



Şekil 2.4. Voltametri sistemi

Yukarıdaki Şekil 2.4.'de tipik bir voltmetre hücresi ve voltametrik ölçme sistemi görülmektedir. Sistemde bir çalışma elektrodu, bir referans elektrot ve bir yardımcı (karşıt) elektrot bulunur. Akım, çalışma ve yardımcı elektrotlar arasında akar çalışma ve referans elektrotlar arasındaki voltaj kaydedilir.

Voltmetri deneyleri üçlü elektrot sisteminde gerçekleşir;

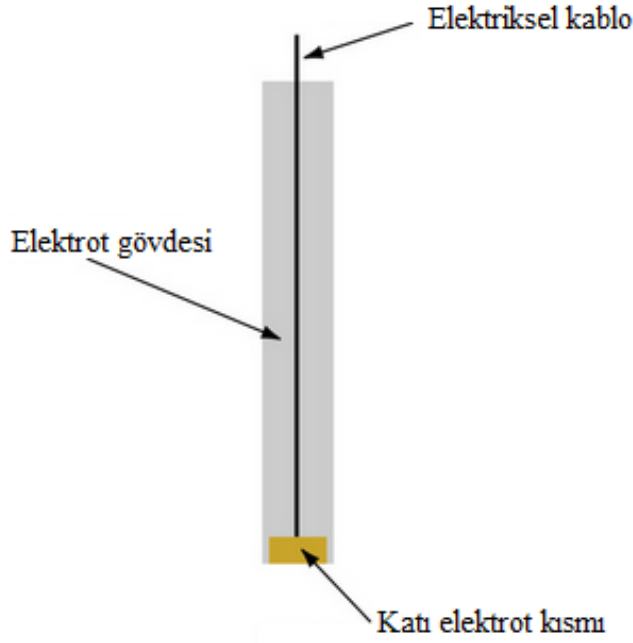
Çalışma Elektrotu (WE): Ölçüm esnasında potansiyeli değişen elektrottur. Voltametri kullanılarak kullanılan çalışma elektrotunun aşağıdaki özelliklere sahip olması gerekir.

- İletken olmalı,
- Çalışılan potansiyel aralığında inert olmalı,
- Negatif potansiyel sınırı yüksek olmalı,
- İstenilen geometrik şekil kolaylıkla verilebilir ve kolay işlenebilir olmalıdır.

Kullanılan başlıca çalışma elektrotu türleri aşağıdaki gibidir.

- Metalik (Pt, Au, ...)
- Membran (Cam elektrot, Sıvı, Kristalin, Gaz duyarlı...)
- ISFET (İyon Seçici Alan Etkili Transistörler)
- Ultramikroelektrot (UME)
- Döner disk elektrot (RDE)
- Döner-halka disk elektrot (RRDE)
- Asılı cıva damla elektrot (HMDE)
- Cıva damla elektrot (DME)

Deneylerde kullanılan örnek bir katı çalışma elektrodu Şekil 2.5'te verilmiştir.



Şekil 2.5. Örnek bir kıta çalışma elektrodu

Referans Elektrot (RE): Ölçüm esnasında potansiyeli sabit kalan elektrottur. Her zaman anottur ve üzerinden akım geçmemesi için çok yüksek dirence sahiptir. Voltametri de kullanılan referans elektrotunun aşağıdaki özelliklere sahip olması gerekir.

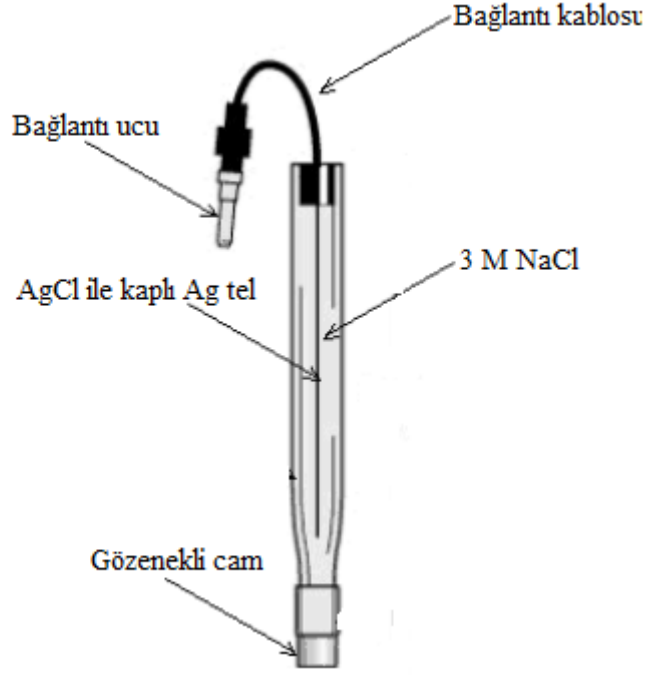
- Tersinir olmalı ve Nernst eşitliğine uymalı,
- Potansiyeli zamanla değişmemeli,
- Az miktarda akım geçmesi ile potansiyelinde değişme olmamalı,
- Potansiyeli, sıcaklık değişimlerinden fazla etkilenmemelidir.

Kullanılan başlıca çalışma elektrotu türleri aşağıdaki gibidir.

- Ag/AgCl Elektrot
- Standart Hidrojen Elektrot (SHE) ($E=0,000$ V) aktivite $H^+=1$
- Normal Hidrojen Elektrot (NHE) ($E \approx 0,000$ V) konsantrasyon $H^+=1$
- Tersinir Hidrojen Elektrot (RHE) ($E=0,000$ V – $0,0591$ V)
- Doymuş Kalomel Elektrot Hg/Hg₂Cl₂ (SCE) ($E=+0,244$ V doymuş)
- Bakır-Bakır(II) Sülfat Elektrot (CSE) ($E=+0,314$ V)
- Gümüş – Gümüş Klorür elektrot Ag/AgCl ($E=+0.197$ V doymuş)
- pH-elektrot (pH şartlarında tampon çözeltilerde)

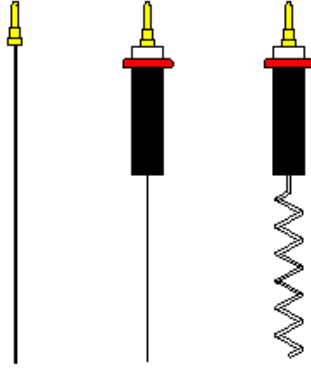
- Paladyum Hidrojen Elektrot
- Dinamik Hidrojen Elektrot (DHE)

Oldukça sık kullanılan referans elektrot türlerinden olan Ag/AgCl referans elektrodun yapısı Şekil 2.6'daki gibidir.



Şekil 2.6. Tipik bir Ag/AgCl elektrot

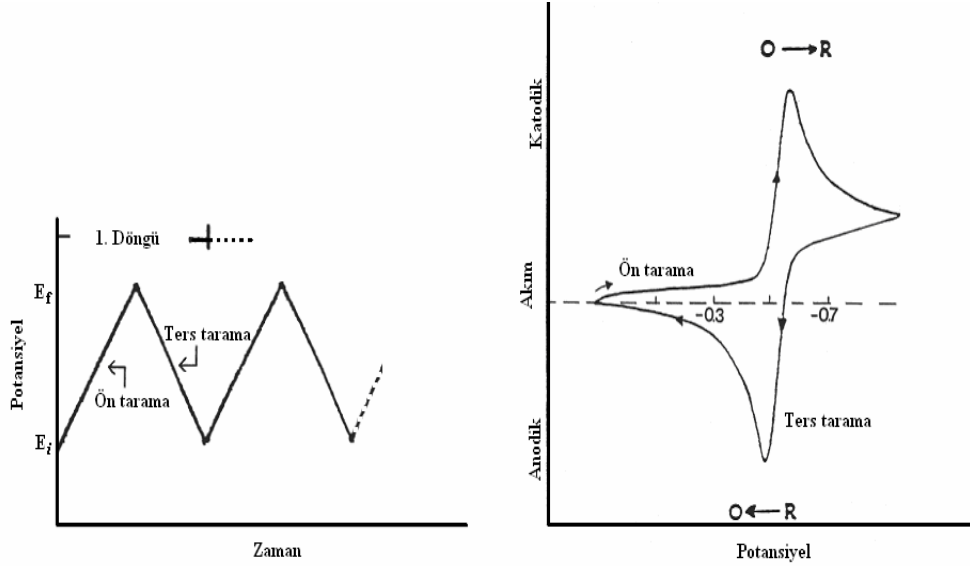
Karşı Elektrot-Yardımcı Elektrot (AE): Elektronlar için havuz ya da kaynak oluşturan elektrottur. Elektriğin kaynaktan gelerek çözelti içinden mikroelektroda aktarılmasını sağlayan elektrottur. Genellikle soy metallerden seçilen karşı elektrotun potansiyeli ölçülmez ve bilinmez. Helezon şeklinde sarılmış bir platin (Pt) tel ya da bir cıva havuzu şeklinde olabilir. Karşı elektrot olarak deneylerde kullanılan Pt tel elektrot çeşitleri genel olarak Şekil 2.7'deki gibidir.



Şekil 2.7. Çeşitli karşıt Pt elektrot türleri

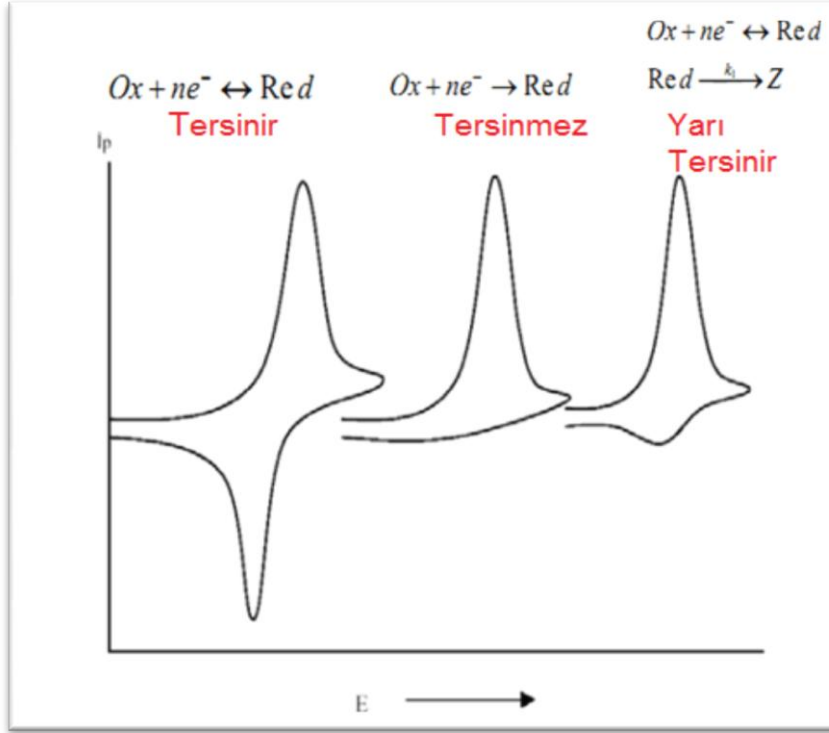
2.1.2. Dönüşümlü Voltametri (CV)

Yöntem ileri ve geri yönde potansiyelin uygulanması sırasında akımın izlenmesi prensibine dayanır. Dönüşümlü voltametri çözelti-elektrot ara yüzeyinde ve çözeltilde elektroaktif türlerin karakterizasyonu, modifiye yüzeylerin elde edilmesinde en çok tercih edilen ve en uygun elektroanalitik yöntemlerden birisidir. Elektrot tepkimelerinin dönüşümlü olup olmadığının ve elektrot yüzeyinde oluşabilecek adsorpsiyon tepkimelerinin türünü açıklamaya çok uygun bir tekniktir. Yöntem redoks reaksiyon mekanizmalarının aydınlatılması ve bileşiklerin redoks özelliklerinin incelenmesine çok uygundur. Ayrıca bu teknik ile bir sistemin hangi potansiyellerde kaç adımda indirgenme-yükseltgenme reaksiyonu verdiği ve bu ürünlerin kararlı olup olmadığını anlamak mümkündür. Dönüşümlü voltametri de elde edilen akım-potansiyel eğrisi dönüşümlü bir voltamogramdır. Potansiyel-Zaman ilişkisi ve elde edilen voltamogram Şekil 2.8'deki gibidir (Mülazımoğlu, 2008).



Şekil 2.8. Dönüşümlü voltametri de potansiyel-zaman ve potansiyel-akım eğrileri

Çalışma elektrotuna önce başlangıç potansiyelinden (E_B) sınır potansiyeline (E_s) kadar doğrusal olarak artan bir potansiyel taraması yapılır. Daha sonra yapılan bu potansiyel taramasının tam tersi fakat aynı tarama hızı ile geri potansiyel taraması (E_s potansiyelinden E_B potansiyeline) yapılır. Bu potansiyel taraması sırasında sistem bir taramada yükseltgenmekte ise tersi yöndeki taramada indirgenmektedir. Maddenin indirgenmesinde katodik pik (E_{pk}), bu indirgenmiş türün geri potansiyel taraması esnasında tekrar yükseltgenmesinden dolayı anodik pik (E_{pa}) gözlenebilir. Aşağıdaki şekilde de görüldüğü gibi bu durum tersinir reaksiyon kabiliyetine sahip maddeler için geçerlidir. Tersinmez reaksiyon verebilen maddeler ise tek bir bölgede pik verirler. Dönüşümlü voltametri de reaksiyon türüne göre ortaya çıkan voltamogramlar Şekil 2.9’da verilmiştir.



Şekil 2.9. Dönüşümlü voltametri de alınan pik türleri

Anodik pik potansiyeli ile katodik pik potansiyeli arasında $(0,0592/n)$ V'luk bir potansiyel farkı olmalıdır.

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pk} = 0,0592/n \text{ V} \quad (1)$$

İleri yöndeki tarama esnasında meydana gelen ürün kararlı ise anodik pik akımı katodik pik akımına eşit, kararlı değil ise anodik pik akımı daha küçük olur ve çok hızlı olarak tüketiliyorsa anodik pik tamamen kaybolur. Elektrot tepkimesinin tersinirliği arttıkça katodik ve anodik pikler birbirine yakın potansiyelerde ve daha dik gözlenir. Yani ΔE_p elektrot reaksiyonunun hız sabitinin bir ölçüsüdür.

Herhangi bir elektrot reaksiyonu aşağıdaki gibi yazılabilir.



Böyle bir reaksiyon için dönüşümlü voltametri de pik akımı Randles-Sevcik eşitliği ile elde edilir. Randles-Sevcik eşitliği Eşitlik 2'de verilmiştir.

$$i_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} C_0 D^{1/2} \nu^{1/2} \quad (3)$$

Eşitliğe göre;

$i_p =$ Akım yoğunluğu (A/cm^2)

$D =$ Difüzyon katsayısı (cm^2/s)

$C_0 =$ O'nun ana çözelti konsantrasyonu (mol/cm^3)

$v =$ Tarama hızı (V/s)

Böyle bir sistemin tersinirliği için bazı şartlar vardır. Bu şartlar aşağıdaki gibidir:

i. $\Delta E_p = E_p^a - E_p^k = 59/n$ mV

ii. $|E_p - E_{p/2}| = 56,5/n$ mV

iii. $|i_p^a / i_p^k| = 1$

iv. $i_p \propto v^{1/2}$

v. E_p, v 'den bağımsızdır.

vi. E_p 'den daha negatif veya daha pozitif potansiyelerde $i^2 \propto t$ 'dir.

Tersinmez sistemler ise aşağıdaki şartları sağlamalıdır.

i. Anodik pik gözlenmez

ii. $i_p^k \propto v^{1/2}$

iii. Tarama hızındaki on birimlik artışa karşılık E_p^k kayması $30/\alpha_c n \alpha'$ dir.

iv. Tarama hızı on kat artarsa $|E_p - E_{p/2}| = 48/(\alpha_c n \alpha)$ mV'tur.

Böyle bir sistemde hem elektron aktarımı hem de kütle transferi ile akım oluşuyor ise sistem yarı tersinirdir. Yarı tersinir sistemlerin şartları aşağıdaki gibidir.

i. $i_p, v^{1/2}$ ile doğrusal olmayan bir şekilde artar.

ii. $i_p^a / i_p^k = 1$ dir. (Eğer $\alpha_c = \alpha_a = 0,5$ ise)

iii. $\Delta E_p > 59/n$ mV ve $\Delta E_p, v$ ile artar.

iv. E_p^k, v 'nin artması ile negatif değerlere kayar.

Sistemde kullanılan çözeltilerin ürünleri elektroaktif ise dönüşümlü voltamogramda pik verirler ve elektron aktarım mekanizmasının aydınlatılmasına yardımcı olurlar.

2.1.2.1. Elektrot Mekanizmasının CV ile İncelenmesi

Elektron transferini sağlayan kimyasal reaksiyonların saptanmasında CV çok önemli bir metottür. CV ile mümkün olan en geniş potansiyel aralığında ve çeşitli tarama hızlarında potansiyel taraması yapılarak mekanizmanın aydınlatılması sağlanır. En çok kullanılan mekanizmalar *CE, EC* ve *ECE* mekanizmalarıdır. *E*: elektrot üzerinde

tek elektron transferini, C : ise elektrot reaksiyonunun yanında eşlik eden kimyasal reaksiyona karşılık gelmektedir.

2.1.2.1.1. CE Mekanizması

Bir elektrot reaksiyonunda elektro aktif maddenin oluşmasından sonra elektron aktarım basamağının meydana geldiği mekanizma türüdür. Kimyasal reaksiyon basamağı çok yavaş ve tek elektron transferi basamağı tersinir ise akım hız kontrollü oluşur. Böyle bir durumda herhangi bir pik gözlenmez ve akım değişen potansiyel ile sınır değerine ulaşır.

CE mekanizmasının şartları aşağıdaki gibidir.

- i.* Tarama hızı arttıkça $i_p^k / \nu^{1/2}$ azalır.
- ii.* $i_p^a / i_p^k > 1$ dir ve bu oranı ν ile artar.

2.1.2.1.2. EC Mekanizması

Elektrot reaksiyonunda ilk önce bir elektron aktarım basamağı ardından kimyasal reaksiyon oluştuğunda bu mekanizma geçerlidir. Elektrokimyasal basamak tamamen tersinmez olduğunda veriler kinetik olarak incelenemez. Kimyasal reaksiyon basamağı hızı düşük olduğunda anodik pik gözlenebilir.

EC mekanizmasının şartları aşağıdaki gibidir

- i.* $|i_p^a / i_p^k| < 1$ dir ve bu oranı ν arttıkça 1'e yaklaşır.
- ii.* $i_p^k / \nu^{1/2}$ oranı ν 'nin artması ile çok azda olsa azalır.
- iii.* E_p^k tersinir durumdakinden daha pozitifdir.
- iv.* ν artışı ile E_p^k negatif bölgeye kayar ve reaksiyon birinci dereceden olduğunda kinetik bölgede ν 10 kat arttığında $30/n$ mV, reaksiyon ikinci dereceden ise $19/n$ mV kaymaya neden olur.

2.1.2.1.3. EC_{katalitik} Mekanizması

EC mekanizmasının özel halidir. Bu mekanizmada elektroaktif tür elektrokimyasal değişikliğe (indirgenme veya yükseltgenme) uğradıktan sonra bir kimyasal reaksiyon ile tekrar açığa çıkar. $i_p^k / v^{1/2}$ oranı v 'nin azalmasıyla arttığı tek mekanizma türüdür.

EC_{katalitik} mekanizmasının şartları aşağıdaki gibidir.

- i. $|i_p^a / i_p^k| < 1$ dir.
- ii. $|i_p^k / v^{1/2}|$ oranı v 'nin artması ile azalır.
- iii. i_p^k değeri Randless-Sevcik eşitliğinde beklenenden daha büyüktür.
- iv. i_p^k , düşük tarama hızlarında sınır değere ulaşabilir.

2.1.2.1.4. ECE Mekanizması

Bu mekanizmaya göre elektroaktif tür indirgendikten sonra tekrar bir kimyasal reaksiyon sonucu indirgenebilen başka bir elektroaktif maddeye dönüşür. $i_p^k / v^{1/2}$ değeri tarama hızı ile ters orantılıdır. Yüksek ve düşük tarama hızlarında sınır değere ulaşır.

ECE mekanizmasının şartları aşağıdaki gibidir.

- i. $|i_p^k / v^{1/2}|$ oranı v ile değişkendir ve $|i_p^k / v^{1/2}|_{(düşük v)} > |i_p^k / v^{1/2}|_{(yüksek v)}$ olur.
- ii. i_p^a / i_p^k oranı tarama hızı ile doğru orantılıdır ve yüksek tarama hızlarında 1'e yaklaşır. Bu durum özellikle organik elektrokimyada çok gözlenir (Bard ve Faulkner, 2001).

2.1.3. Kronoamperometri

Çalışma elektrotunun potansiyelinin faradaik reaksiyon olmasına yetmeyecek bir potansiyelden ani olarak değiştirilmesi ile durgun ortamda oluşturulan akımın zaman ile ilişkisinin incelenmesi yöntemine *kronoamperometri yöntemi* denir. Bu yöntemde önce çalışma elektrotuna faradaik reaksiyonun (indirgenme-yükseltgenme) olamayacağı bir potansiyel (E_1) uygulanır. Daha sonra uygulanan potansiyel reaksiyon oluşacağı herhangi bir potansiyele (E_2) değiştirilir.

Seçilen E_1 potansiyeli artık akım bölgesinden seçilen E_2 potansiyeli ise pik potansiyelinden daha negatif bir bölgeden alınır. Bu iki potansiyel arasındaki bölgede oluşan akımın zamanla değişimi incelenir. Bu akım Cottrell eşitliği ile verilir.

$$I = \frac{nFD^{\frac{1}{2}}C_0}{\pi^{\frac{1}{2}}t^{\frac{1}{2}}}$$

(4)

Denkleme göre;

I: akım

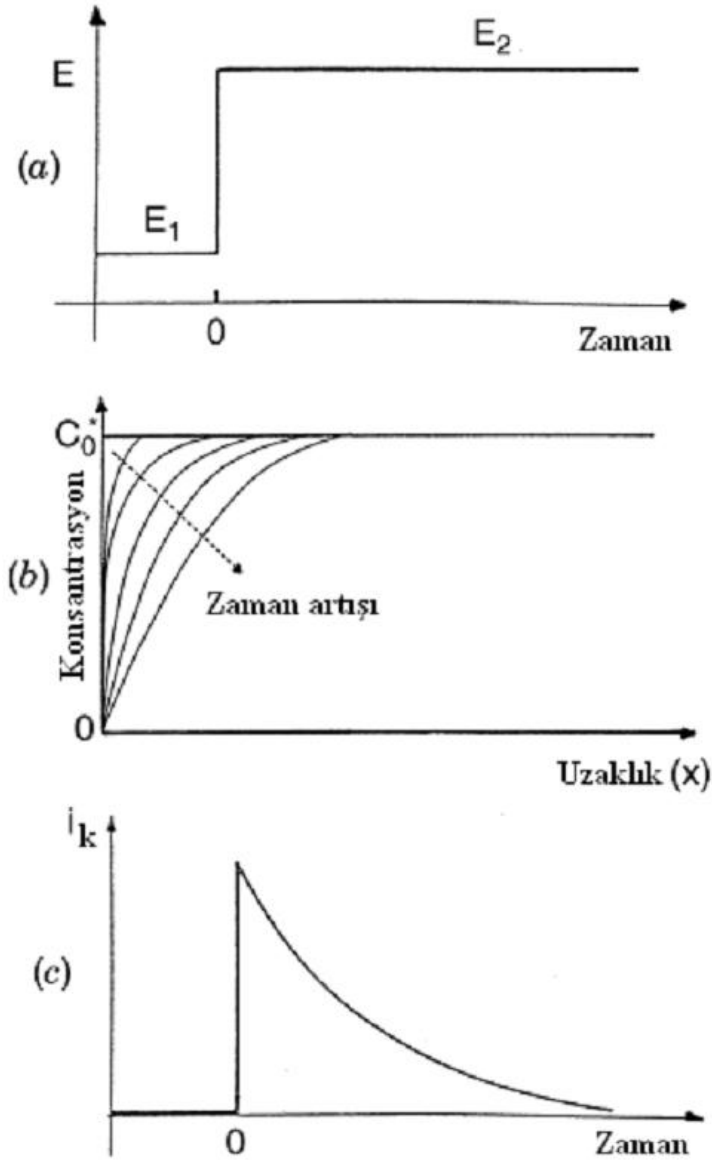
F: Faraday sabiti

D: difüzyon katsayısı,

C_0 : O türünün derişimi

t: zaman

Eşitliğe, akım $t^{1/2}$ ile ters orantılı bu durumda $t^{-1/2}$ ile doğru orantılıdır. Akım (I) değerleri $t^{-1/2}$ 'ye karşı grafiğe geçirilir. Elde edilen doğru orijinden geçer. Bu doğrunun eğiminden bir türün difüzyon katsayısı, elektron aktarım reaksiyonunun ve elektron aktarılırken oluşan kimyasal reaksiyonun hız sabiti ve çalışma elektrotunun çalışma alanı bulunabilir. Yöntem ile elektrot reaksiyonunun mekanizması ve elektrotta bir adsorpsiyon meydana gelip gelmediği de belirlenebilir. Kronoamperometride uygulanan potansiyel ve bu potansiyele göre ortaya çıkan akım ve konsantrasyon değişimleri Şekil 2.10'da verilmiştir.



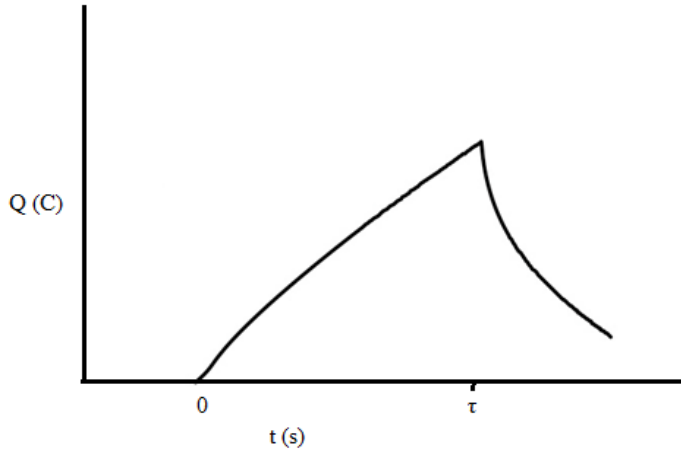
Şekil 2.10. Kronoamperometri tekniğinde (a) potansiyel-zaman değişimi, (b) konsantrasyonun zamanla değişimi ve (c) akım-zaman değişimi

2.1.4. Kronokulometri

Kronokulometri tekniğinde çalışma elektrotunun yüzeyindeki yük miktarının zaman ile ilişkisi incelenir.

$$Q(t) = \frac{2nFAD^{\frac{1}{2}}C_0t^{\frac{1}{2}}}{\pi^{\frac{1}{2}}} \quad (5)$$

Cottrell eşitliğinden türetilen yük denklemi yukarıdaki gibidir. Denklemden de görüldüğü üzere yük ile $t^{1/2}$ doğru orantılıdır. Yük (Q) değerleri $t^{1/2}$ ye karşı grafiğe geçirilir. Oluşan eğrinin integralinin alınması ile elektrot yüzeyindeki toplam yük miktarı hesaplanır. Grafiğin eğimi ise elektrokimyasal reaksiyonda aktarılan elektron sayısı ve difüzyon katsayısını verir. Elektrokimyasal reaksiyonda aktarılan elektron sayısı eğer elektrot yüzeyinde adsorpsiyon var ise adsorbe olmuş madde miktarı ve çift tabakada biriken yükler hesaplanabilir. Kronokulometride yük-zaman ilişkisi Şekil 2.11'deki gibidir.



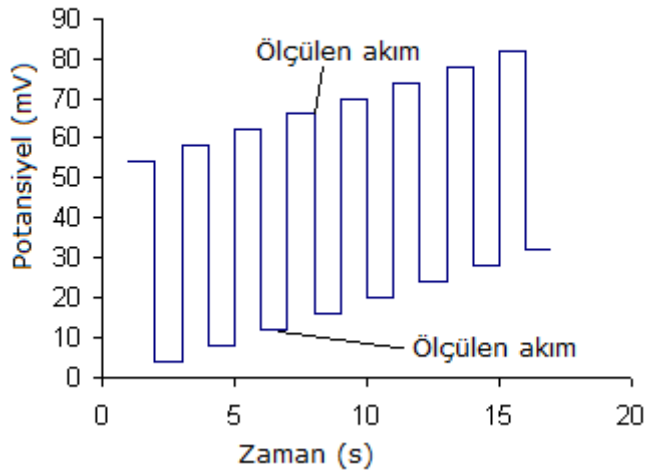
Şekil 2.11. Kronokulometride yük-zaman ilişkisi

Kronokulometri tekniği daha çok adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi amacıyla kullanılır (Bard ve Faulkner, 2001).

2.1.5. Puls Teknikleri

2.1.5.1. Kare Dalga Voltametrisi (SWV)

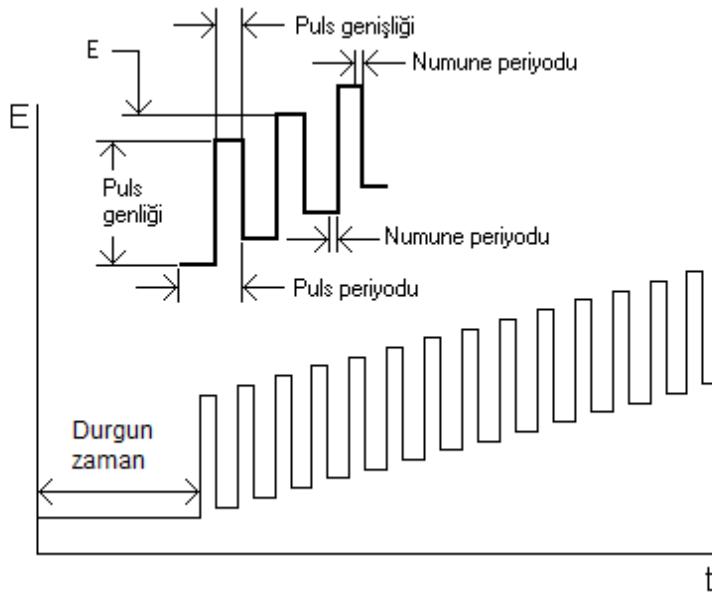
Voltametrik yöntemler içerisinde en hızlı ve duyarlı tekniklerden birisidir. Ölçüm hızı bir saniyeden daha kısa sürebilir. 10^{-7} - 10^{-8} M konsantrasyonlara inilebilmektedir. Elde edilen voltamogram birbirine simetrik ve doğrusal olarak artan kare dalgalardan oluşmuş yani merdiven görünümündedir. Tersinir bir reaksiyonda kare dalganın anodik ve katodik bölgesindeki iki noktaya ait akım değerlerinin farkları akımı verir. Akımlardan biri negatif olduğu için akımların toplamı fark değeridir. Bu nedenle özellikle tersinir sistemlerde duyarlılık diğer yöntemlerden daha fazladır. Yöntem elektrot yüzeyinde eser miktarda madde biriktiği durumlarda tercih edilir. Uygulanan potansiyel ve buna karşı ölçülen akım Şekil 2.12'deki gibidir.



Şekil 2.12. Kare dalga voltametrisinde zamana karşı uygulanan potansiyel ve ölçülen akım

2.1.5.2. Diferansiyel Puls Voltametri (DPV)

Bu teknikte akımın değeri puls uygulamasından hemen önce ve puls uygulamasının sonuna doğru ölçülür. Elde edilen bu iki akım arasındaki fark potansiyele karşı grafiğe geçilerek voltamogram oluşturulur. Diferansiyel puls voltametrisinde pik akımı konsantrasyonla doğrusal olarak değişir. Yöntemin teorisi çok açık olmadığı için analitik amaçlar (nicel analizler) dışında tercih edilmez. Teknikte uygulanan potansiyel ve buna karşı ölçülen akım Şekil 2.13’de ki gibidir.



Şekil 2.13. Diferansiyel puls voltametri potansiyel dalga formu

Diferansiyel puls voltametri yönteminde cıva damlasının ömrünün sonuna doğru sabit voltta pulslar uygulanır ve bir cıva damlasının ömründe iki kez akım ölçülür. Akımın ilk ölçümü puls uygulanmadan hemen önce diğeri ise damla düşmeden öncedir. Ölçülen bu iki akım arasındaki farkın zamana göre grafiği yöntemde elde edilecek piki ortaya çıkarır. Pik, $E_{1/2}$ karşılık gelir ve pikin yüksekliği konsantrasyona bağlıdır.

Yöntemde pik akımı analit konsantrasyonu ile doğrusal olarak artar. Ayrıca pik akımı da doğrusal karmaşık bir şekilde olmak üzere pik puls genişliği ile de artar.

Genellikle uygulamalarda pik genişliğini ve çözünürlüğü önemli ölçüde engellediği için 100 mV'dan daha büyük pulslar uygulanmaz.

2.1.6. Hidrodinamik Voltametri

Elektrotun çözeltide hareket ettiği ya da çözeltinin sabit bir elektrot üzerinden akıtıldığı sistemleri içeren voltametrik tekniğidir. Reaktant konfektif kütle aktarımına maruz bırakılır. Hidrodinamik metotların en büyük yararı kararlı hal durumunun çok hızlı bir şekilde sağlanabilmesidir. Bu kararlı hal durumu çok hassas ölçümler yapılmasını ve çift tabaka yüklenmesi sorununun bertaraf edilmesini sağlar. Ayrıca kütle aktarımının difüzyon ile aktarımında çok daha hızlı bir şekilde meydana gelmesi nedeni ile kütle aktarımının elektron aktarım kinetiğine yaptığı bağıl etki oldukça küçüktür. Bu konvektif metotlarda zaman değişkeni yokmuş gibi görünse de zaman, dönme hızı veya çözeltinin elektrota göre olan bağıl hızında deneysel bir parametredir.

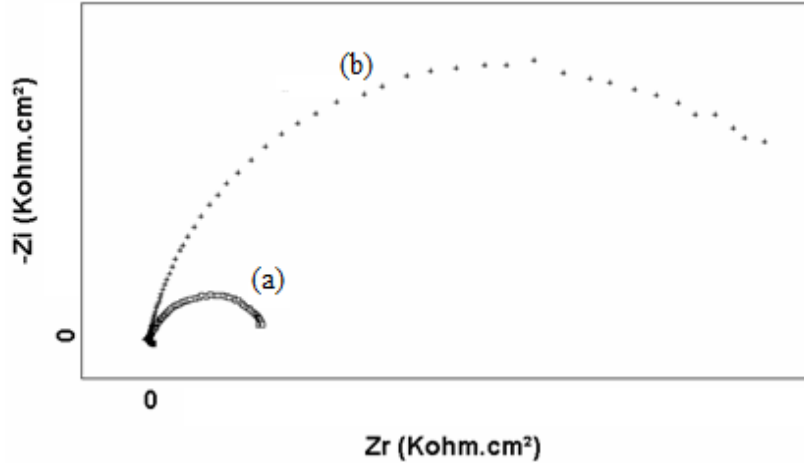
Hidrodinamik voltametrde akış düzgün ve kararlı yani sabit hızlara sahip tabakalı ise oluşan akıma *laminer (tabakalı) akım*; akım kararsız ve karmaşık fakat belli bir yöne doğru net bir akış oluşturuyorsa meydana gelen akıma *türbülant akım* denir. Akışa herhangi bir engel olmadığında oluşan akım her zaman laminer akımdır.

2.1.7. Sabit Potansiyelli Kulometri

Yöntemde çalışma elektrotunun potansiyeli referans elektrota göre sabit tutulur. Kontrol edilen bu parametreler (akım ya da potansiyel) ölçülen miktarlar ile karakterize edilir. Ancak bu metotlar çözelti direnci etkisini gidermek için çok kararlı referans elektrotların kullanılmasını gerektirir. Karşit elektrot ise çalışma elektrotunun yüzeyinde düzenli bir akım sağlamak amacıyla iyon değiştirici membran veya başka bir ayırıcı ile ayrılmış olan bölüme yerleştirilir. Sabit potansiyelli kulometre geniş skaladaki elektro-akış sentezleri, yakıt pilleri, elektro-kaplama ve galvanik pillerin uygulamalarını içerir.

2.2. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS)

En önemli elektrokimyasal karakterizasyon tekniklerinden birisidir. Ölçümler frekans değişimlerine bağlı olarak yapıldığı için elektrokimyasal impedans spektroskopisi adını almıştır. Yöntemin temelinde *Ohm kanunu* (Bir elektrik devresinde iki nokta arasındaki iletken üzerinden geçen akım, potansiyel farkla doğru; iki nokta arasındaki dirençle ters orantılıdır.) geçerlidir ve yüksek frekanslar uygulandığında zaman, kapasitans ve indüktif değişikliklerden etkilenen bir direncin ölçümüne dayanmaktadır. Burada elektriksel direnç devre elemanının elektriksel akıma karşı gösterdiği direnç; impedans ise elektriksel akıma karşı devrenin direnç göstermesiyle ölçülen değerdir. Direnç ile impedans arasındaki fark impedansın ideal direncin sahip olduğu basit özellikler ile sınırlandırılmamasıdır. Genel olarak bir maddeye herhangi bir işlem uygulandıktan sonraki impedans değişimi örnek olarak Şekil 2.14’de verilmiştir.



Şekil 2.14. Örnek bir elementin (a) kaplanmadan önce ve (b) kaplandıktan sonra alınmış impedans spektroskopisi

Tekniğin en önemli avantajı voltametrik tekniklerin aksine elektrokimyasal sistemlerin denge halinde incelenmesidir. Elektrokimyasal sistemlerde bir sinyal gönderilir ve bu sinyale verilen cevap ölçülür. İmpedans spektroskopisinde gönderilen sinyal düşük genlikli potansiyeldir (yaklaşık 5 mV civarındadır). Bu

potansiyel sistemin denge durumunu bozamaz ve potansiyelde frekans değişimi ile impedans ölçümü yapılır (Bard ve Faulkner, 2001).

İmpedans spektroskopisi ile ölçümün en büyük dezavantajları şunlardır:

- Ölçüm oldukça uzun sürmektedir.
- Denge halinde ölçüm alındığı için sistemin dengesini bozacak herhangi bir etki hataya neden olur.

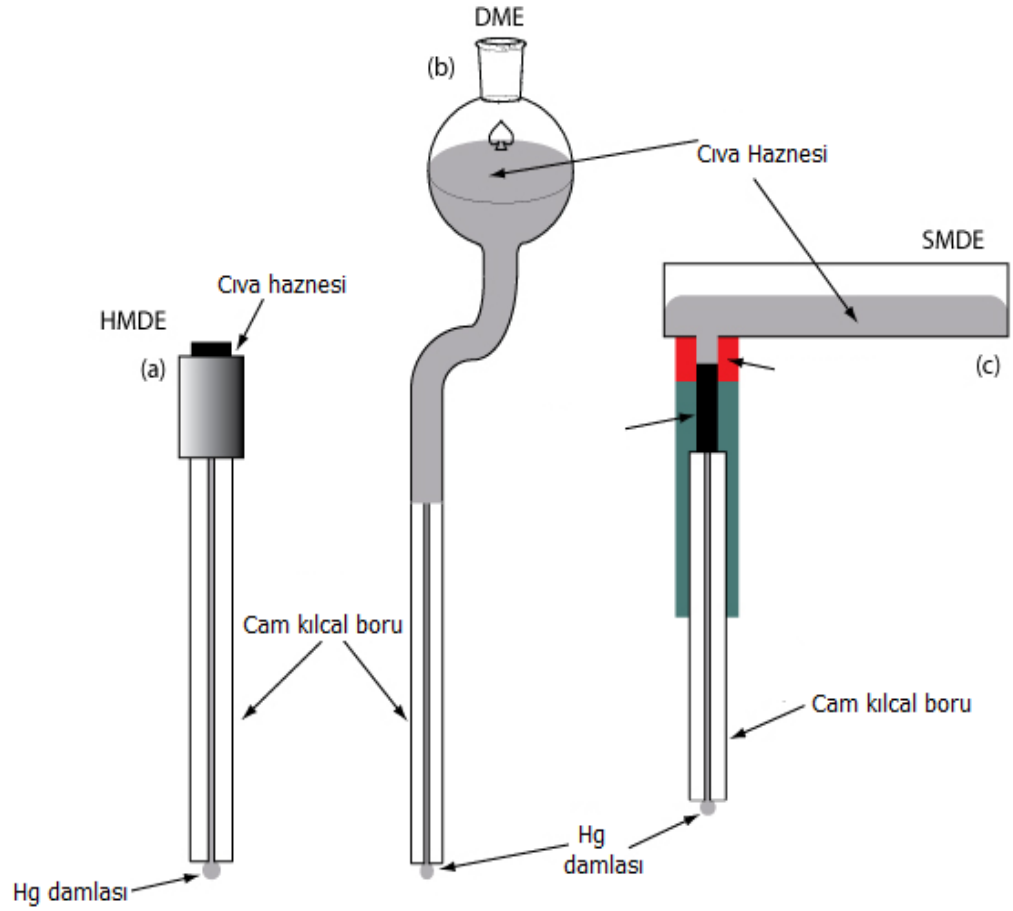
Denge halini bozucu etkiler çözeltideki safsızlıkların adsorbe olması, oksitlenmiş bir tabakanın oluşumu, reaksiyon ürünlerinin oluşumu, sıcaklığın değişmesi, kaplamanın eksilmesi ya da zedelenmesi olabilir.

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi modifiye elektrotların yüzey özelliklerinin incelenmesinde, biyosensör çalışmalarında, asitlik sabiti tayinlerinde, korozyon çalışmalarında, bataryalarda, metal kaplama çalışmalarında, yarı iletken elektrotların ve polimerlerin özelliklerinin incelenmesinde yaygın olarak kullanılır.

2.3. Voltametricde Kullanılan Elektrotlar

2.3.1. Cıva Elektrot

Cıvanın en önemli özelliği çok düşük sıcaklıklarda bile sıvı halde bulunan tek metaldir. Cıva ile diğer metallerin yüzeyinin ince bir film şeklinde kaplanmasıyla cıva film elektrotlar elde edilir. Bu cıva film elektrotlar diğer cıva elektrot türleriyle eş değer özellik gösterir. Fakat akan veya damlayan cıva elektrotlar kullanıldığında her defasında yeni bir elektrot yüzeyi elde edilebildiğinden oluşan ürünler veya ortadaki kirliliklerin adsorpsiyonuyla elektrot yüzeyinin kirlenmesi önlenir. Cıva film yüzeyi düzgün olduğunda ise katı elektrotlardaki gibi yüzey temizleme amaçlı herhangi bir ön işleme gerek kalmaz. Cıvanın damla ya da film elektrot olarak kullanıldığında düzgün ve temiz bir yüzeyinin olması hidrojen çıkışı nedeni ile aşırı gerilimin yüksekliğini sağlayarak özellikle katodik reaksiyonlar için vazgeçilmez olmuştur. Cıva elektrotların içindeki kirlilikler HNO_3 ile kolayca yükseltgenerek temizlenebilir. Böylelikle elektrot defalarca kullanılır. Bu elektrotun tek dezavantajı kükürt içeren bileşiklerde olduğu gibi bazı maddelerin cıva yüzeyine çok kolay adsorbe olabilmesidir. Bazı cıva damla elektrot türleri Şekil 2.15’de verilmiştir.

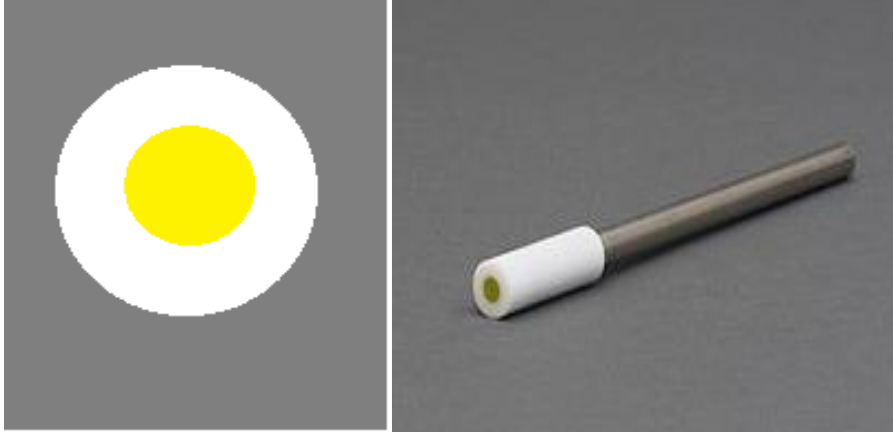


Şekil 2.15. Cıva damla elektrot türleri (a) HMDE, (b) DME ve (c) SMDE

2.3.2. Platin, Altın ve Diğer Soy Metal Elektrotlar

Elektrot yapımın da en çok kullanılan soy metal elektrotlar platin ve altındır. Bu metallerin çok yüksek saflıkta hazırlanabilmeleri, kolay işlenebilmeleri ve şekillendirilebilir olmaları en çok tercih edilme sebepleridir. Platin elektrot hidrojeni kolaylıkla adsorbe ettiğinden dolayı adsorplanmış hidrojen miktarından yola çıkılarak platin elektrotun gerçek yüzey alanı hesaplanabilir. Altın, hidrojen gerilimi aşırı yüksek olduğunda hidrojeni fazla adsorbe edemez. Bu nedenle katodik çalışmalarda genellikle Altın elektrot tercih edilir. Hidrojenin Pt metal içerisinde çözünmesinden dolayı Pt elektrot sulu ortam voltametrik çalışmalarına uygun

değildir. Tüm bu özelliklere rağmen en fazla kullanılan soy metal platindir. Altın elektrodun şekli ve yüzey görünüşü Şekil 2.16’da verilmiştir.



Şekil 2.16. Tipik bir Au elektrot ve yüzeyinin görünüşü

2.3.3. Karbon Elektrotlar (CPE)

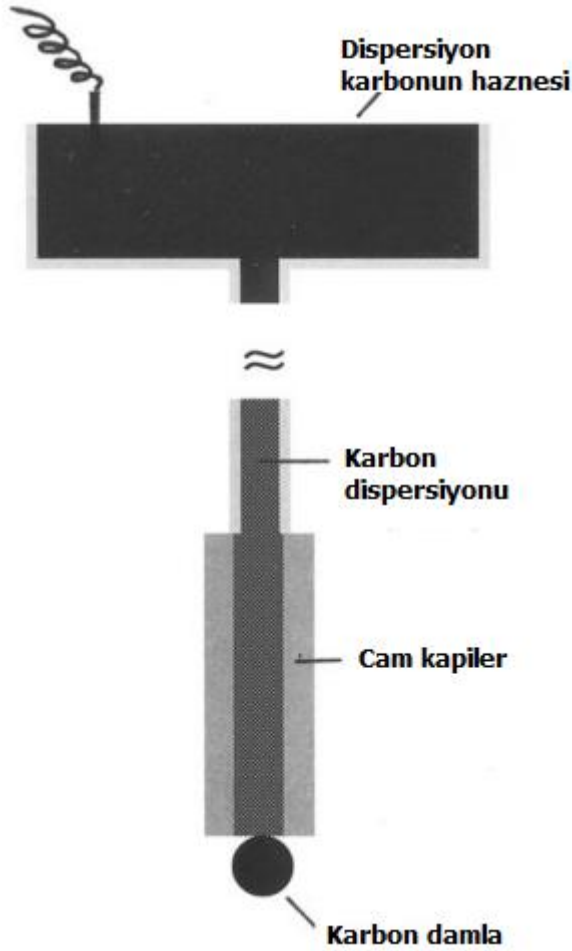
Karbonun sert bir element olması, ucuz ve geniş bir potansiyel penceresine sahip olmasından dolayı elektrot yapımında çok tercih edilir (Dryhust ve McAllister, 1984). Karbonun en çok kullanılan elektrot türleri karbon siyahı, karbon pasta elektrot, camsı karbon ve toz haline getirilmiş grafit elektrottur.

Camsı karbon elektrot amorf bir materyaldir. Karbon çok kolay okside olabildiği için elektrot her kullanımdan önce temizlenmelidir. Özellikle modifiye elektrot kullanılan sistemlerde temizlik daha fazla önem arz etmektedir. Camsı karbon elektrot çeşitli maddelerle modifikasyonu yapılarak daha hassas ve kararlı ölçümler yapılmaktadır. Çalışmada bu türler içerisinde karbon pasta elektrot kullanılmıştır. Bundan dolayı karbon pasta elektroda ayrıntılı olarak değinilmiştir.

2.3.3.1. Karbon Pasta Elektrot

Karbon pasta elektrotlar ilk olarak Adams (1958) tarafından ortaya atılmıştır. Modifiye karbon pasta elektrotlar, elektrot içeriğinin suda herhangi bir çözünmesini

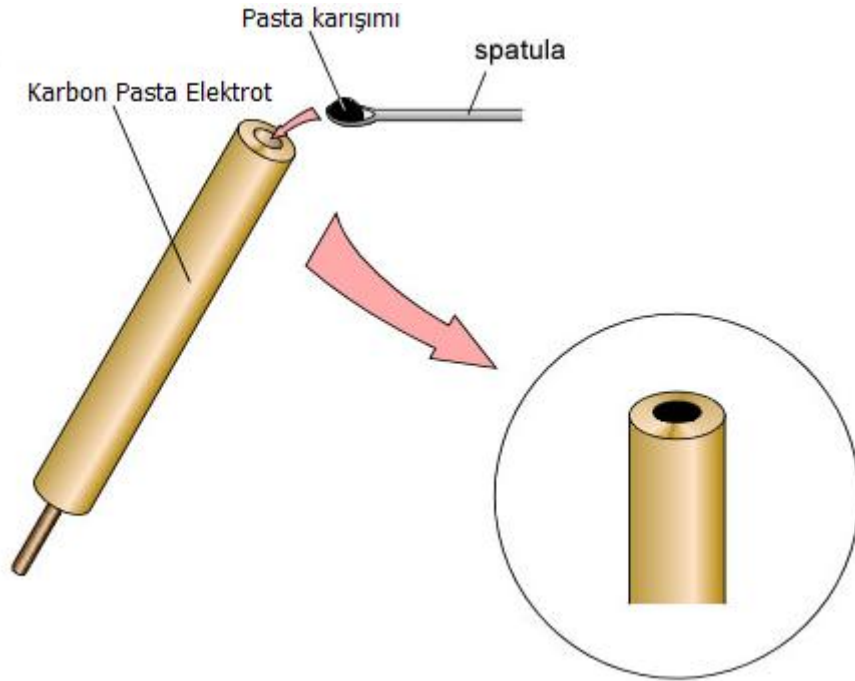
yada dağılmasını engellemek için çeşitli organik bağlayıcılarla grafit tozunun belirli oranlarda karıştırılmasıyla hazırlanırlar. Bu sayede kolayca yenilenebilir modifiye yüzeyler elde edilebilir. Karbon pasta elektrotların iç malzemesi hazırlanırken organik bağlayıcı olarak genellikle mineral yağ türü maddeler kullanılmaktadır. Grafit tozu ise materyalin karbon kaynağıdır. Karbon pasta elektrotunun iç malzemesinin diğer bileşeni modifiye edici materyaldir. Modifiye edicinin karışımdaki oranı; maddenin pasta yüzeyine denk gelen kısımlarının aktiflik kapasitesine ve buna bağlı olarak gösterdiği performansa bağlıdır. Yapılan bu çalışmada ise modifiye edici olarak sodyum sülbaktam tuzu kullanılmıştır. Tipik bir karbon pasta bileşimi % 2-15 modifiye edici, % 63-50 grafit tozu ve % 35 mineral yağından oluşur (Gang, 1991). Yöntem keşfedilirken denenmiş ilk CPE elektrot Şekil 2.17’de verilmiştir.



Şekil 2.17. Tahmin edilen başarısız ilk karbon damla elektrot (Švancara ve ark., 2009)

Toz halindeki grafitin piyasada birçok çeşidi mevcuttur ve bunlar karbon pasta elektrot yapımında mineral yağlarla karıştırılarak ya da elektrolizde gözenekli taban olarak kullanılırlar.

Modifiye karbon pasta elektrotların hazırlanması oldukça kolay ve yenilenebilir yüzeye sahiptirler. Fakat en iyi performans göstermesinde yukarıda belirtilen karışımın üç temel bileşenin oranı etkilidir. Bundan dolayı en iyi oran ve homojenliğin sağlanması için karışım hazırlanırken oldukça titiz davranılır ve çeşitli oranlar denenerek en iyi yüzde elde edilmeye çalışılır. Modifiye elektrodun hazırlanması için birden çok yöntem bulunmaktadır (Şvancara ve ark., 2001; Canpolat ve ark., 2007; Mülazımoğlu ve Yılmaz, 2010). CPE elektrodun hazırlanışı Şekil 2.18'de ki gibidir.



Şekil 2.18. Tipik bir karbon pasta elektrot ve pasta karışımının elektroda doldurulması

Karbon pasta elektrotlara son yıllarda artan ilgiye rağmen davranışları tam açıklanamamıştır. Karbon pasta elektrot çözücünün su olduğu tayinlerde oldukça iyi sonuçlar vermesine rağmen organik çözücü içeren sistemler pastanın çözünüp

dağılmasına neden olur (Guadaloupe, 1984; Agraz, 1993; Wang, 2000). Modifiye edicilerin fonksiyonu 4 farklı sınıfta toplanabilir.

- Arzu edilen türlerin seçimli tuzaklaması
- Bazı moleküllerin immobilizasyonu ile elektrot reaksiyonuna aracılık kazandırılması
- Katalitik reaksiyonda rol oynaması
- Karbon pasta elektrodun yüzey özelliklerinin değişimidir (Şar, 2008).

Karbon pasta elektrodun hazırlanmasında kullanılan modifiye ediciler aşağıdaki gibi gruplandırılabilir.

İyon Değiştiriciler: Kromatografik kolonlardaki iyon değiştirme prensibine dayanarak hazırlanan pastalar özellikle benzer metal iyonları tayininde iyi sonuçlar vermektedir. Özellikle iyon değiştirici olarak setiltrimetilamonyum bromürün (CTAB) kullanıldığı modifiye karbon pasta elektrotlar mevcuttur (Stadlober ve ark.; 1997).

Zeolitler (Killer): Hem doğal hem de sentetik türleri olan ve yapılarında hidrate alüminosilikat grupları barındıran zeolitler farklı büyüklükte bulduklarından dolayı iyon türlerini tutabilen iyon değiştirici ya da tuzaklayıcı türler olarak davranırlar. Montmorrillonite ve vermicullite (Grabec ve ark., 1998) oldukça sık kullanılan kil türleridir. Zeolitler ile modifiye edilmiş karbon pasta elektrotlar özellikle çevre analizlerinde yaygındır. Örneğin; Huang ve arkadaşları (2002) yayınladıkları çalışmada sodyum montmorrillonite (SWy-2) ile modifiye edilmiş karbon pasta elektrot ile Hg^{2+} iyonlarının tayininde 10^{-10} M'a kadar inebilmişlerdir.

Silika ve silika içeren matrisler: Pasta içeriğinde modifiye edici olarak silika ya da silika içeren türler kullanılarak organik türlerin ya da inorganik türlerin immobilizasyonu yapılabilmektedir (Walcarus, 1998). Dias Filho ve arkadaşları (2005) yayınladıkları bir çalışmada 2,5-dimerkapto-1,3,4-thiadiazole ile fonksiyonelleştirilmiş silika jel ile modifiye edilen karbon pasta elektrot ile doğal sularda Hg^{2+} iyonlarının tayininde $2 \mu g L^{-1}$ inebilmişlerdir.

Yukarıda bahsedilen modifiye edicilerin dışında humik asit (Jeong ve ark., 1994), canlı organizmalarda (algler, bakteriler, kitinler...vb) (Muñoz ve ark., 2010) ya da enzimler (Eggins, 2000) kullanılarak oldukça seçici karbon pasta elektrotlar yapılabilmektedir.

2.3.4. Yarı İletken ve Diğer Metal Elektrotlar

Bu elektrotların akım-potansiyel eğrileri elektrot yapısını oluşturan metal türüne göre değişir. Bunun nedeni elektrotun düzensiz iç potansiyeline karşılık gelen iç dirençtir.

2.3.5. Modifiye Elektrotlar

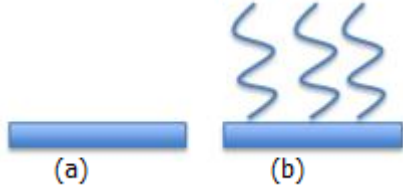
Kullanılan elektrot materyallerinin sınırlı olmasından dolayı çeşitli elektrot yüzeyleri kimyasal reaksiyonlar ile yüzeylere bağlanarak yeni elektrot yüzeyleri elde edilebilmektedir. Yüksek kararlılığa sahip olmaları için elektrot yüzeylerine modifiye olacak maddelerin kovalent bağlanması tercih edilir. Bu tür elektrotlar elektron aktarım tepkimelerini hızlandırmaları ve sensör özellik gösterdikleri için elektrokimyasal yöntemlerde yüksek duyarlık ve seçicilik sağlarlar (Wang, 2000).

2.3.5.1. Elektrotların Modifikasyon Metotları

Modifikasyon ile elektrotların yüzeyine amaca uygun yapılar bağlanarak yüzeyin elektrokimyasal özellikleri değiştirilir. Yüzeye bağlanan bu yapılara ‘modifiye edici’ denir. Bir modifiye edicinin seçimi tamamen kullanım amacına bağlıdır. Elektrot modifikasyonu üç farklı şekilde yapılabilir:

- ✓ Fiziksel adsorpsiyon; modifiye edici elektrot yüzeyine fiziksel bağlanma yapar. Modifiye edici ile elektrot yüzeyi arasındaki etkileşime göre tutunma çok kuvvetli (tersinmez adsorpsiyon) ya da çok zayıf (tersinir adsorpsiyon) olabilir.
- ✓ Kimyasal adsorpsiyon, modifiye edicinin elektrot yüzeyine bağ ile bağlandığı tutunmadır. Bu tutunma genellikle en çok istenen bağlanma türü olan kovalent bağlanma ile olur. Özellikle karbon elektrot türleri (en önemlileri camı karbon ve karbon fiber elektrotlar) yüzey atomları bir kimyasal bağ oluşturmaya çok yatkın olduğu için en çok kullanılan elektrotlar arasındadır (McCreery, 1991).
- ✓ İletken film halinde yüzeyde biriktirme, özellikle iletken karaktere sahip polimer türü maddeler değişik sayıda katmanlar halinde yüzeye fiziksel ya da kimyasal türde bağlanma ile tutturulur. Bu yöntemin diğer yöntemlerden tek farkı tutunmanın tabaklı olmasıdır (Fagan ve ark., 1985; McCreery, 1991; Lyons, 1994).

Herhangi bir katı elektrot yüzeyinin modifikasyonu Şekil 2.19’da verilmiştir.



Şekil 2.19. Herhangi bir katı elektrot yüzeyinin modifikasyonu (a) öncesi, (b) sonrası

2.3.5.2. Modifiye Yüzeylerin Karakterizasyonu

2.3.5.2.1. Elektrokimyasal Metotlar

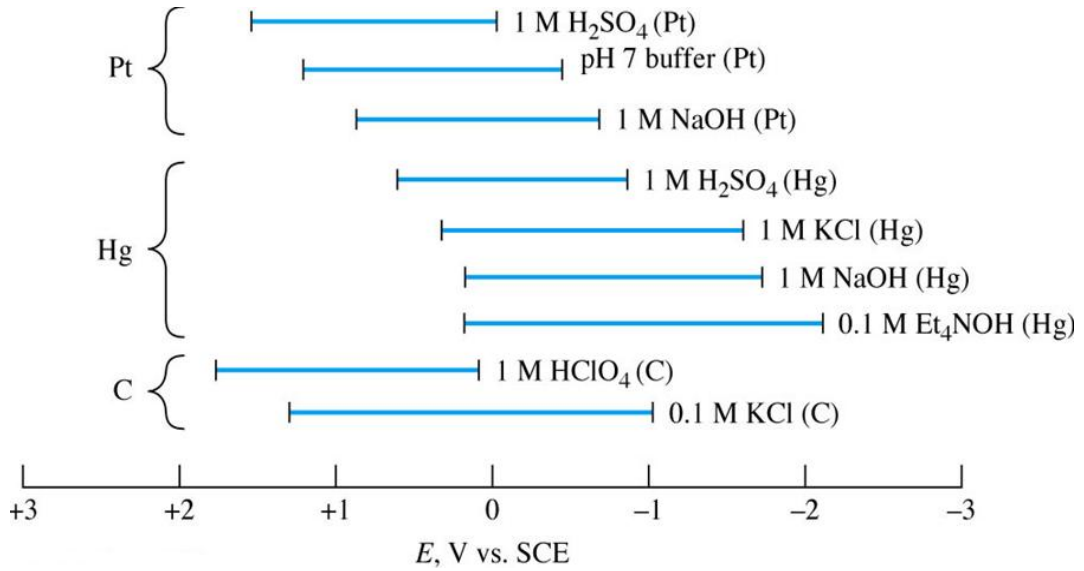
Dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal impedans spektroskopisi, kronoamperometri ve kronokulometri yöntemleri ile de yapılabilmektedir. Bu yöntemlere ek olarak oldukça yeni bir teknik olan elektrokimyasal kuartz kristal mikrobalsans yönteminde kullanılmaktadır (Mülazımoğlu, 2008).

2.3.5.2.2. Spektroskopik Metotlar

Madde karakterizasyonu için kullanılan hemen hemen tüm yöntemler modifiye yüzeyler içinde başarıyla uygulanabilmektedir. Bunlar: Taramalı elektrokimyasal mikroskopi (SECM), X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS), Taramalı elektron mikroskopisi (SEM), Raman Spektroskopisi, Geçirmeli elektron mikroskopisi (TEM), Taramalı geçirmeli elektron mikroskopisi (STEM), Elipsometri, Infrared spektroskopisi (IR), Taramalı tünelleme mikroskopisi (STM), Atomik kuvvet mikroskopisi (AFM) şeklinde sıralanabilir.

2.4. Voltametrizde Kullanılan Destek Elektrolit ve Çözücüler

Elektrokimyasal çalışmalarda dikkat edilmesi gereken en önemli noktalardan biriside çalışılacak yönteme uygun destek elektrolit sistemin belirlenmesidir. Bunun en önemli nedenlerinden birisi destek elektrolit ile elektrot sisteminin çalışmada elde edilecek voltamogramların skalasını belirleyen tek parametre olmasıdır. Genel olarak elektrot türlerine göre destek elektrolit sisteminin çalışma aralıkları Şekil 2.20'deki gibi belirlenmiştir (Bard ve Faulker, 1980).



Şekil 2.20. Üç elektrotun çeşitli destek elektrolitleri içindeki potansiyel aralığı.

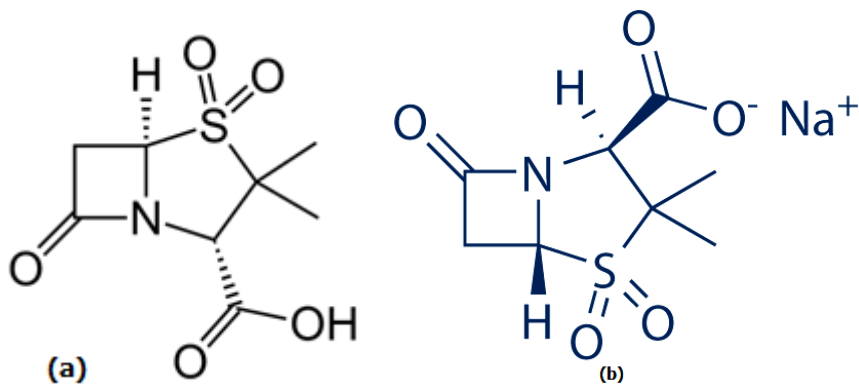
Voltametrik çalışmalar destek elektrolit-çözücü bileşimi içerisinde yapılır. Deneylede çok düşük derişimlere inilebildiği ve çok hassas olduğu için kullanılan destek elektrolit ve çözücülerin saflığı çok önemlidir. En çok kullanılan çözücüler inorganik maddeler için su, etil alkol ve metil alkoldür. Organik maddeler içinse genellikle dimetilformamid (DMF), dimetilsülfoksit (DMSO) ve asetonitril kullanılır. Voltametrizde çözücü seçimi yapılırken kullanılacak maddenin aşağıdaki özelliklerinin bilinmesi gerekmektedir (İsbir, 2007).

1. Kimyasal iletkenlik
2. Elektriksel iletkenlik

3. Çözme gücü
4. Asit–baz özelliği
5. Viskozite
6. Dielektrik sabiti ve polaritesi
7. Kolay bulunabilirliği ve ucuzluğu
8. Kolay saflaştırılabilmesi
9. İstenilen şekilde düşük donma noktası ve yüksek kaynama noktasına sahip olması.

2.5. Sodyum Sülbaktam

β -laktam halkası içeren bileşikler hastalıklarla mücadelede gösterdikleri performanslarından dolayı en çok kullanılan antibiyotik grubudur. Bu antibiyotik grubundan biri olan sülbaktam tersinmez reaksiyon veren bir β -laktamaz inhibitörüdür. Bu ilaç β -laktam antibiyotikleri ile kombine halinde canlı vücuduna verilerek bakteriler tarafından antibiyotikleri parçalayıp etkisiz hale getirmek için üretilen bir enzimi inhibe eder (Singh, 2004). Madde ticari formda sodyum sülbaktam tuzu şeklinde bulunur. Sülbaktamın yapısı ve ticari formu Şekil 2.21’de verilmiştir.



Şekil 2.21. (a) Sülbaktam ve (b) sodyum sülbaktam

2.6. Ağır Metaller

Yoğunluğu 5 g/cm³'den daha büyük olan metallere ağır metaller denilmektedir. Bu grupta yer alan kurşun, kadmiyum, krom, demir, kobalt, bakır, nikel, cıva ve çinko başta olmak üzere altmıştan fazla metal karakteristik özelliklerinden dolayı yerkürede çoğunlukla karbonat, oksit, silikat ve sülfür halinde kararlı bileşikleri veya silikatlarla birlikte bulunurlar (Mary, 2002).

Ağır metaller birçok biyolojik ve çevresel süreçte çok önemli rol oynarlar (Trautwein, 1997; Merian, 1991). Buldukları ortama (çevre yada organizma) bağlı olarak bu iyonların fizyolojik, ekolojik ve toksik etkileri genellikle yapılarına bağlıdır (Sigg ve Xue, 1994; Szpunar ve Lobinski, 1999). Bir metal iyonu türünün yaşamsal olarak gerekli (eser element ...vb) ya da toksik (akut toksik ...vb) olup olmadığı ortamdaki ve canlı vücudundaki konsantrasyonunun belirlenmesine bağlıdır. (Radisky ve Kaplan, 1999).

Çoğu biyokimyasal reaksiyonlarda taşıma, kataliz ya da biyosentez gibi görevlerde bulunmak üzere eser düzeyde (<1 µM) Cu, Fe gibi metal iyonlarının katılması yaşamsal önem taşımaktadır. Fakat organizma bünyesinde yüksek konsantrasyonlarda, bu iyonların akışı biyokimyasal redoks süreçlerinde sağlıksız etkileşimler (enzim ya da nefrotoksite aktivitesini inhibisyonuna yol açmak...vb) yapmakta veya neden olmaktadır. (Beyersmann, 1991)

2.6.1. Bakır

Bakır yaygın olarak kaya, toprak, su, tortu ve havanın yanı sıra bitki ve hayvanlarda doğal olarak mevcut olan kırmızımsı bir metaldir. Yerkabuğunun bakır ortalama konsantrasyonu 50 mg/kg'dır. Yaşamsal gerekli bir eser element olan bakır özellikle yaşamın devamı için enzimatik aktivitenin gerçekleşmesinde, alyuvarlardaki hemoglobinin ve kemiklerin oluşumunda vazgeçilmez öneme sahiptir (Agency for Toxic Substances, 2004; Kenduzler ve Turker, 2003). Beslenme ile alınması gereken ortalama bakır miktarı USA için yaklaşık 0–1.1 mg/gün (yetişkin kadınlarda) ve 1.2–1.6 mg/gün (yetişkin erkeklerde) (Tokman, 2007). Bakır alımı, havadan solunum, su içme, yemek yeme ya da toprak veya suya temas ile deriden alınabilir. Kronik olarak

yüksek miktarda bakır alınması şizofreni, depresyon ya da epilepsi gibi gibi nörolojik hastalıklara yol açmaktadır (Pfeiffer, 1987).

Yukarıda bahsedilen nedenlerden dolayı Cu elementinin miktarı sürekli kontrol altında tutulması bunun içinde sürekli analizinin yapılması gereklidir. Bu yüzden bu çalışmada çok sık karşılaşılan bir element olması ve modifiye edilen CPE elektrotun bakıra spesifiklik ve seçicilik göstermesinden dolayı bakır tayini için yeni metot geliştirilmiştir.

2.7. Kaynak Özetleri

Literatürde sülbaktamın voltametrik yöntemle tayini ya da herhangi bir elektrokimyasal yöntem için kullanıldığına dair bu güne kadar yapılmış herhangi bir çalışma yoktur. Bu nedenle çalışma gelecek çalışmalara öncü niteliğindedir. Antibiyotik için çalışma yapılan diğer yöntemlerden bazıları ise aşağıdaki gibidir:

Guillaume ve arkadaşları (1995) yüksek performanslı sıvı kromatografi ile insan serumunda sülbaktam ve tazobaktamın hızlı bir şekilde tayinini yapmışlardır. Mahgoub ve Aly (1998) yaptıkları çalışmada UV spektrofotometrik tayin ile ampisilin sodyum ve sülbaktam sodyumun karışımının kalitatif tayinini yapmışlardır. Pajchel ve arkadaşları (2002) kapiler elektroforez yöntemi ile ampisilin/sülbaktam kombinasyonunun tayinini yapmışlardır. Wang ve arkadaşları (2004) yayınladıkları çalışmada amoksisilin sodyum ve sülbaktam sodyumun kombinasyon içinde tayinini sıvı kromatografi metodu ile yapmışlardır.

Bakırın tayini için ise indüktif eşleşmiş plazma-atomik emisyon spektrometresi (Guo et al., 2004; Liuve ark., 2005), Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS) (Bakircioglu ve ark., 2004), voltametri (Kumar ve ark. 2005) ve spektrofotometri (Jankiewicz ve ark., 1999; Pinto ve ark., 2002) geliştirilmiş birçok yöntem bulunmaktadır.

Papp ve arkadaşları (2011) yaptıkları bir çalışmada in situ bizmut film ile modifiye edilmiş trikresil fosfat bazlı karbon pasta elektrot kullanarak kare dalga anodik sıyırma voltametri ile bazı tarımsal kirliliklerin ve ağır metallerin tayinini yapmışlardır.

2012 yılında ise Nguyen ve Lunsford yayınladıkları çalışmada titanyum dioksit/zirkonyum dioksitin beraber kullanılarak karbon pasta elektrodu modifiye

ederek önemli ve ayrıca voltametrik tayini güç olarak kabul edilen kurşun ($\approx 10^{-6}$ M) ve kadmiyumu ($\approx 10^{-5}$ M) analiz edebilmişlerdir.

Abbaspour ve Moosavi (2002) yayınladıkları çalışmada karbon pasta elektrodu DTPT (3,4-dihidro-4,4,6-trimetil-2(1H)-pirimidin tiyon) kimyasal bileşiği ile modifiye edip sulu ortamda bakırın potansiyometrik tayinini ($\approx 10^{-7}$ M– 10^{-2} M) yapmışlardır.

Javanbakht ve ark. (2007) ise organofonksiyonel silika ile CPE modifikasyonu yaparak elektrodun ömrünü uzatıp daha sağlıklı Cu (II) ölçümü için potansiyometrik metot geliştirmişlerdir. Bu çalışmadaki benzer modifikasyon tekniğinin uygulanması ile voltametrik Cu tayini ($\approx 10^{-9}$ M) ise 2001 yılında Etienne ve arkadaşları tarafından yapılmıştır.

Bu yöntemler organik, inorganik bileşiklerin ve özellikle bakır gibi ağır metallerin tayininde günümüzde en hassas, duyarlı, seçici ve ucuz elektrokimyasal metotlardır. Bu nedenle ağır metal tayini için en uygun tekniklerden biri olan voltametri ile bugüne kadar herhangi bir elektrokimyasal çalışmada yan yana ya da başrolde kullanılmamış olan sülbaktam antibiyotiğinin ticari versiyonu olan sodyum sülbaktam tuzu ile bakır tayini için yeni bir metot geliştirilmeye çalışılmıştır.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Kullanılan Elektrokimyasal Ölçme Sistemleri

Tayinlerde kullanılan dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi yöntemlerinin tüm deneyleri, Gamry Referans 600 potantiyostat/galvanostat/ZRA cihazında gerçekleştirilmiştir. Uygulanan teknikler ise aşağıdaki gibidir.

1. Dönüşümlü Voltametri (CV)
2. Kare Dalga Voltametrisi (SWV)
3. Diferansiyel Puls Voltametrisi (DPV)
4. Elektrokimyasal İmpedans (EIS)

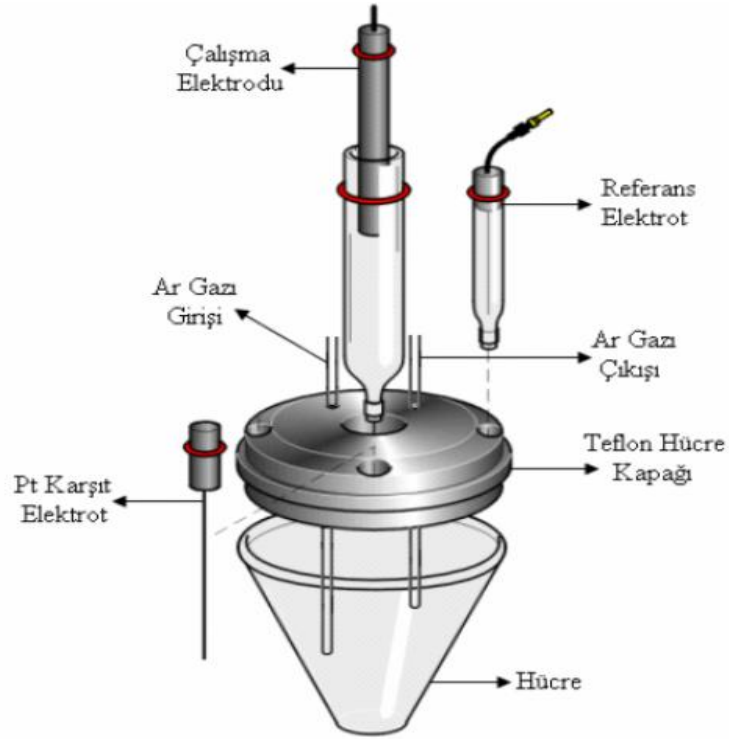
Bu çalışmada, Gamry Referans 600 potantiyostat/galvanostat/ZRA cihazı ile birlikte aşağıdaki elektrot, bilgisayar ve diğer aksesuarlar kullanılmıştır.

1. Faraday Kafesli BAS (Bioanalytical System) C3 hücre sistemi
2. USP güç kaynağı
3. Pentium III/IV-Exper Bilgisayar Sistemi
4. Vakumlu Etüv
5. Analitik Terazı
6. Millipore Milli-Q purification system ultrasaf su cihazı
7. Üçlü elektrot sistemi
 - a. Karbon pasta elektrot (BAS Model MF-2010, 3 mm çap ve 1 mm derinlik)
 - b. Susuz ortam çalışmaları için referans elektrot, Ag/Ag⁺ (0.01 M AgNO₃ in 0.1 M TBATFB) (BAS Model MF-2042)
 - c. Sulu ortam çalışmaları için referans elektrot Ag/AgCl/ 3 M KCl (BAS Model MF-2063)
 - d. Yardımcı elektrot olarak platin tel elektrot (BAS Model MW-1032)
 - e. Diğer bir çalışma elektrodu olarak camsı karbon elektrot (BAS Model MF-2012)
8. pH metre (Hanna Instruments HI8314 Membrane pH Meter)

3.2. Deneylerde Kullanılan Cihaz ve Düzenekler

3.2.1. Elektrokimyasal Analizör

Yukarıda bahsedildiği gibi voltametri cihazı olarak çalışmalarda Gamry Referans 600 potantiyostat/galvanostat/ZRA cihazı kullanılmıştır. Bu cihaz ile 600 mA'lık akımlar okunabilmektedir. İmpedans ölçümlerinde uygulanan frekans, 1 MHz'e kadar çıkarılabilmektedir. Bu cihazlarda Gamry Framework, Echem Analyst, PHE200 Physical Electrochemistry System ve EIS300 Electrochemical Impedance Spectroscopy System gibi yazılımlar kullanılmıştır. alışmalar  l  elektrot sisteminde gerçekleştirilmiştir. Çalışmada kullanılan düzenekler Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Deneyde kullanılan elektrokimyasal sistemler ve üç elektrotlu hücre

3.2.2. Kullanılan Malzemeler

Tez çalışmaları süresince 25 mL, 50 mL, 100 mL, 250 mL ve 1000 mL hacim kapasiteli cam balon jojeler kullanılmıştır. Kullanılan malzemelerin temizlenmesi için asit banyosu (%5 HNO₃/saf su) hazırlanmıştır. Her türlü seyrelmeyi önlemek amacıyla voltametrik hücreler, erlenler, balon jojeler gibi cam malzemelerin kurutulması için etüv kullanılmıştır. Çalışmalar sırasında voltametri cihazına yerleştirilen ve içerisinde çalışma çözeltisinin bulunduğu hücre camdan yapılmış özel bir voltametrik deney hücresidir.

3.3. Kullanılan Kimyasal Maddeler, Çözeltiler (Elektrolitler, Numuneler...vb) ve Hazırlanışları

3.3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Tüm deneyler ve çalışmalar oda koşullarında (25±1 °C) yapılmıştır. Kullanılan çeşitli konsantrasyonlardaki metal çözeltiler standart çözeltilerin kademeli olarak seyreltilmesi ile elde edilmiştir. Çalışma süresince kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Çalışmalar süresince kullanılan kimyasal maddelerin listesi ve özellikleri

Kullanılan Kimyasal Madde	Saflık Derecesi	Üretici Firma
Sodyum Sülbaktam	% 99	Molekula
Orto Fosforik Asit	% 85	Merck
Borik Asit	Analitik Saflıkta	Merck
Asetonitril	% 99,9	Sigma-Aldrich
Potasyum Klorür	Analitik Saflıkta	Merck
Tetrabütülamonyumtetrafloroborat	Analitik Saflıkta	Aldrich
Potasyum Ferrisiyanür	≥% 99,0	Merck
Ferrosen	% 98	Sigma-Aldrich
Potasyum Ferrosiyanür	≥% 99,0	Sigma-Aldrich
Mineral Yağ	Analitik Saflıkta	Sigma-Aldrich
Grafit Tozu	Analitik Saflıkta	Merck
Standart Metal Çözeltileri (Cu, Pb, Cd, Ni, Co, Mn, Zn) (1000 mg/L)	Analitik Saflıkta	Merck
Sodyum Hidroksit	Analitik Saflıkta	Merck
Asetik Asit	% 100	Merck

3.3.2. Çözeltiler (Elektrolitler, Numuneler...vb) ve Hazırlanışları

Çalışmada kullanılan tüm çözeltiler oda sıcaklığında hazırlanmıştır. Metal çözeltiler gereken ölçümlerde gereken hassaslığı ve saflığı sağlaması için hazır alınmış, 1000 mg/L konsantrasyona sahip standart metal çözeltilerin gerekli hacimlerde alınıp seyreltilmesiyle hazırlanmıştır. Metal çözeltilerin hepsi pH=5’de Britson Robinson (BR) tamponunda hazırlanmıştır.

Asetonitril içerisinde hazırlanmış 0,1 M konsantrasyona sahip ve bütün susuz ortam çalışmaları için destek elektrolit olarak kullanılan TBATFB içerisinde hazırlanan

çözeltiler mümkün olduğunca düşük hacimlerde (tartım yapılabilecek düzeyde olmak şartı ile) ve günlük hazırlanmışlardır. Çalışma sonucunda artan çözeltiler kesinlikle tekrar kullanılmamıştır. Çözelti hazırlanmasında yapılan tartımlar 0,0001 g (onbinde bir) hassasiyetli analitik terazide yapıldığından tartımdan gelen herhangi bir hata olmadığı düşünülmektedir. Deneyler için hazırlanan diğer çözeltiler Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Yapılan çalışmalar için hazırlanan çözeltiler ve hazırlanma şartları

Madde	Konsantrasyon	Çözelti Hacmi (mL)	Alınan Miktar	Çözücü
TBATFB	0,1 M	1000	32,927 g	Asetonitril
KCl	0,1 M	500	3,727 g	Su
$K_3Fe(CN)_6$	1 mM	50	0,0165 g	BR Tamponu
* $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$	1 mM	50	0,0165 g 0,0211 g	0,1 M KCl
Ferrosen	1 mM	50	0,0164 g	$CH_3CN/0,1$ M TBATFB
Sodyum Sülbaktam	1 mM	50	0,0117 g	$CH_3CN/0,1$ M TBATFB
Sodyum Sülbaktam	1 mM	50	0,0117 g	0,1 M KCl

* EIS ile yapılan impedans ölçümlerinde kullanılan $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$ için 1:1 oranında karışım kullanılmıştır.

3.3.2.1. Britton-Robinson (BR) Tampon Çözeltisinin Hazırlanması

pH=2-12 aralığında çalışma imkanı sağladığı için tampon çözelti olarak Britton-Robinson (BR) tampon çözeltisi seçilmiştir. Bu tampon çözelti: 80 mL fosforik asit (H_3PO_4), 80 mL asetik asit (CH_3COOH), 80 mL borik asit (H_3BO_3) 1 litrelik erlene konur ve damıtılmış su ile 1 litreye tamamlanarak hazırlanır. Hazırlanan bu çözeltilere 0,1 M veya 1,0 M’lık NaOH ilave edilerek, istenilen pH ayarlanır (Perrin ve Dempsey, 1974).

Çalışmalar sırasında hazırlanan bu BR tamponunun içerisine iyonik şiddetin sabit tutulması amacıyla 0,1 M KCl eklenmiştir.

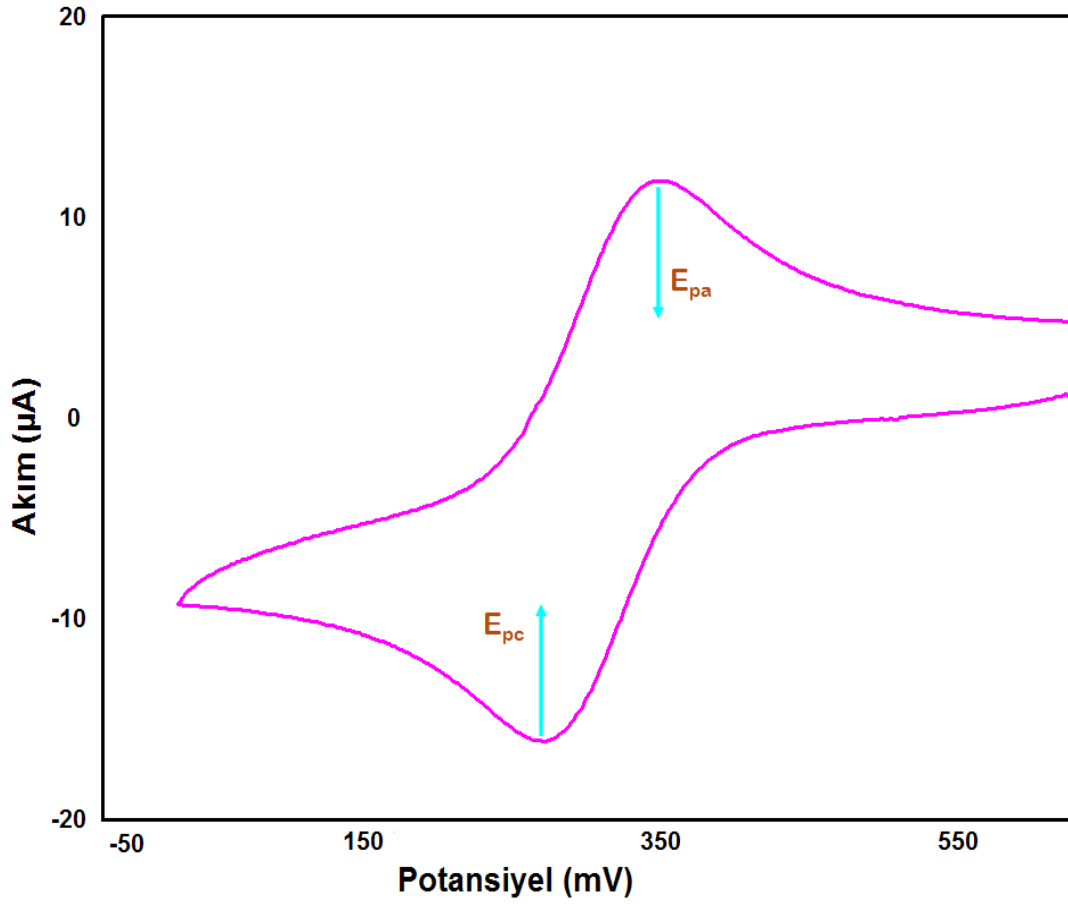
3.4. Ag/AgCl Sulu Ortam Referans Elektrodunun Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Sulu ortam referans elektrodunun hazırlanması ve periyodik olarak kararlılığının ölçülmesi elektrokimyasal çalışmalarda çok önemlidir. Bunun başlıca sebebi elektrot reaksiyonlarında elektrot potansiyelindeki değişimin deney gidişatına olan etkisidir. Şekil 3.2’de referans elektrot olarak kullanılan Ag/AgCl referans elektrodu görülmektedir.



Şekil 3.2. Deneyde kullanılan BAS marka Ag/AgCl referans elektrotu

Referans elektrotların kalibrasyonu elektrokimyasal indirgenme veya yükseltgenmelerde deneyin tekrarlanabilirliği açısından oldukça önemlidir. Bu yüzden periyodik olarak en azından ayda bir, ferrosiyanür gibi tersinir ve pik potansiyelleri arasındaki farkı belli olan bir redoks prob kullanılarak pik potansiyelindeki kayma belirlenmelidir. Bundan dolayı çalışmalarda Ag/AgCl referans elektrodu kullanılarak CV tekniği ile ferrosiyanür maddesinin anot potansiyeli (E_{pa}) ile katot potansiyeli (E_{pc}) arasındaki fark ölçülmüştür. Elde edilen voltamogram Şekil 3.3’de verilmiştir.



Şekil 3.3. Ag/AgCl referans elektrotunun 1 mM Ferrosiyaniür redoks prob kullanılarak referans elektrodun kullanılmadan önce kirlilik kontrolü

Ölçülen fark teorik olarak 59 mV'tur ve deneysel çalışmalarda optimum değeri yaklaşık 85-95 mV aralığında olması beklenir. Fakat deneysel çalışmalarda 120 mV kadar alınan değerler de kabul edilebilir. Bu fark referans elektrodun kararlılığı ile ilgili bilgi vermektedir. Referans elektrodun gözenekli membranında kirlilik sebebiyle meydana gelen tıkanmalar, iç çözelti konsantrasyonundaki değişimler, çalışma ortamı çözeltisinin elektrot iç çözeltisine sızması ve benzeri sebeplerden dolayı deneysel sonuçları olumsuz olarak etkileyeceğinden bu işlem ayda bir tekrar edilmiş ve uygun değer çıkmadığı takdirde elektrot ultrasonik banyoda 5-10 dakika bekletilmiştir. Eğer hala kalibrasyon hatalı ise elektrotta sızıntı olduğu kabul edilip değiştirilmiştir.

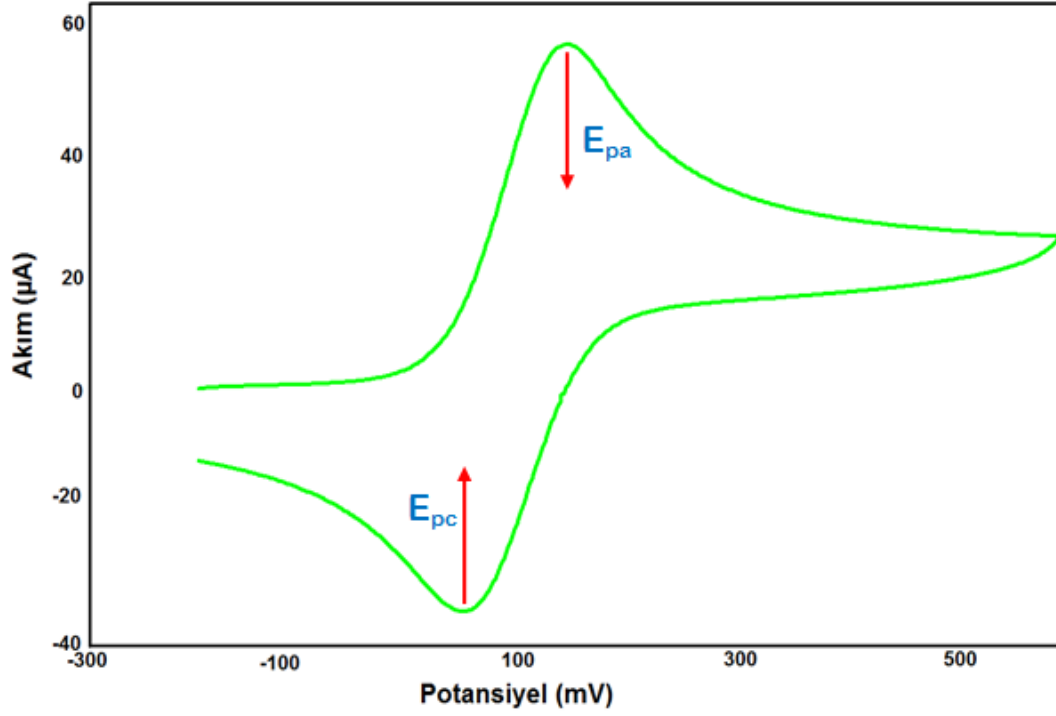
Ayrıca sulu ortam çalışmalarında elektrot kalibrasyonunda dikkat edilmesi gereken diğer bir noktada kapasitif akımın susuz ortamlara göre daha fazla olmasından dolayı voltamogramın başlangıç akımı sıfırdan az ya da daha fazla çıkabilmektedir. Şekil

3.3.'de görüldüğü üzere kapasitif akımın oluşmasından dolayı voltamogramın başlangıç akımı negatif bölgededir.

3.5. Ag/Ag⁺ Susuz Ortam Referans Elektrodunun Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Yukarıda bahsedilen sulu ortam referans elektrodunun hazırlanması ve periyodik olarak kararlılığının ölçülmesi elektrokimyasal çalışmalarda çok önemli olduğu gibi susuz ortam referans elektrodunun kalibrasyonunda çok önemlidir. Bunun başlıca sebebi elektrot reaksiyonlarında elektrot potansiyelindeki değişimin deney gidişatına olan etkisidir.

Referans elektrotların kalibrasyonu elektrokimyasal indirgenme veya yükseltgenmelerde deneyin tekrarlanabilirliği açısından oldukça önemlidir. Bu yüzden periyodik olarak en azından ayda bir, ferrosen gibi tersinir ve pik potansiyelleri arasındaki farkı belli olan bir redoks prob kullanılarak pik potansiyelindeki kayma belirlenmelidir. Bundan dolayı çalışmalarda Ag/Ag⁺ referans elektrodu kullanılarak CV tekniği ile ferrosen maddesinin anot potansiyeli (E_{pa}) ile katot potansiyeli (E_{pc}) arasındaki fark ölçülmüştür. Bu fark teorik olarak 59 mV'tur ve deneysel çalışmalarda optimum değeri yaklaşık 70-75 mV aralığındadır. Fakat deneysel çalışmalarda 100 mV kadar alınan değerler kabul edilebilmektedir. Elde edilen voltamogram Şekil 3.4'de verilmiştir.



Şekil 3.4. Ag/Ag⁺ referans elektrotunun 1 mM Ferrosen redoks prob kullanılarak referans elektrodun kullanılmadan önce kirlilik kontrolü

Bu fark referans elektrodun kararlılığı ile ilgili bilgi vermektedir. Referans elektrodun gözenekli membranında kirlilik sebebiyle meydana gelen tıkanmalar, iç çözelti konsantrasyonundaki değişimler, çalışma ortamı çözeltisinin elektrot iç çözeltisine sızması ve benzeri sebeplerden dolayı deneysel sonuçları olumsuz olarak etkileyeceğinden bu işlem ayda bir tekrar edilmiş ve uygun değer çıkmadığı takdirde elektrot ultrasonik banyoda 5-10 dakika bekletilmiştir. Eğer hala kalibrasyon hatalı ise elektrotta sızıntı olduğu kabul edilip değiştirilmiştir.

3.6. Karbon Pasta Elektrodun Hazırlanması

Karbon pasta çalışma elektrodu %80 (a/a) grafit tozu, %20 (a/a) mineral yağ ve yeterli miktarda sodyum sülbaktamın karıştırılması ile hazırlanmıştır. Elektrot ucuna (3 mm çap, 1 mm derinlik) karışım spatula ile doldurulup cam bir yüzeyde bastırılarak materyalin sıkışması sağlanmıştır. Daha sonra elektrot temiz ve pürüzsüz kağıt yüzeyine sürtülerek pürüzsüz bir yüzey elde edilmiştir. Elektrot + 4 C⁰ de

saklanmıştır. Çalışmada kullanılan BAS model karbon pasta elektrotlar Şekil 3.5’de verilmiştir.



Şekil 3.5. Kullanılan BAS Model MF-2010 model karbon pasta elektrotlar

3.7. Dönüşümlü Voltametri (CV) Çalışmaları

Çalışmanın başlangıcında sodyum sülbaktamın yukarıda belirtilen konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltilerinin hem sulu hem de susuz ortamda karbon pasta elektrot ile çeşitli tarama hızı ve potansiyel aralıklarında modifikasyonu ya da herhangi bir elektrokimyasal aktivite özelliğinin olup olmadığı araştırılarak buradan maddenin kantitatif ve kalitatif tayinleri yapılmaya çalışılmıştır (Mülazımoğlu ve ark., 2011). Fakat maddenin camsı karbon elektrotta (GCE) 0,1 M KCl sulu çözeltisinde hazırlanan 1 mM çözeltisi ile Ag/AgCl referans elektrot kullanılarak yapılan çalışmada herhangi bir yüzeye modifikasyon ya da elektrokimyasal aktivite gözlenmemiştir. Bunun yanı sıra maddenin 0,1 M TBATFB asetonitril içinde hazırlanan 1 mM çözeltisi ile Ag/Ag⁺ referans elektrot kullanılarak yapılan çeşitli tarama hızı ve potansiyel aralıklarında da ilaç elektrokimyasal olarak hiçbir aktivite ve yüzeye modifikasyon göstermediği için daha farklı bir metot ve uygulama gerçekleştirilmiştir.

CV metodunda elde edilen sonuçlara göre ilacın CPE elektrotta modifiye edici olarak kullanılması düşünülmüştür. Madde yapısından dolayı metallerle kompleks yapabilir bir bileşik olduğu için CPE/Sul olarak hazırlanan elektrodun çeşitli metal türlerine karşı elektrokimyasal aktivitesi SWV ve DPV tekniklerinde incelenmiştir.

3.8. Kare Dalga Voltametri (SWV) Çalışmaları

Sodyum sülbaktam tuzu ile modifiye edilmiş karbon pasta elektrot 1 mM BR tamponunda pH=5’de hazırlanmış standart Cu(II) çözeltisinde 30, 60, 90, 120 ve 150 dakika bekletilmiş daha sonra ise diferansiyel puls voltametri (DPV) ve kare dalga voltametrisinin (SWV) her birinde Cu(II) tayin aralığı olan -0.4 mV ile +0,4 mV arasında potansiyel uygulanarak ölçüm alınmıştır. Elde edilen ölçümlerde kare dalga voltametrisinde çok zayıf pikler alındığı için bu teknikten vazgeçilerek yola diferansiyel puls voltametri ile devam edilmiştir.

3.9. Diferansiyel Puls Voltametri (DPV) Çalışmaları

Diferansiyel puls voltametri çalışmaları modifiye edici kullanılarak hazırlanmış CPE elektrot BR tamponunda (pH=5) hazırlanmış, 1 mM konsantrasyonda hazırlanmış çeşitli metal çözeltilerine elektrot daldırılıp 90 dakika bekletilmiş ve daha sonrada BR tamponunda (pH=5) Ag/AgCl referans elektrot ile voltamogramları alınmıştır. Voltamogramlar her bir metal çözeltisine spesifik olan potansiyel tarama aralığında, 0,05 s puls zamanı ve 2 mV puls büyüklüğü değerlerinde alınmıştır.

Çeşitli metal türlerinin BR tamponundaki (pH=5) 1 mM çözeltilerinin SWV ve DPV sonuçları karşılaştırılarak maddenin en çok duyarlılık gösterdiği metal ve hangi voltametri tekniği ile analizlere devam edileceğine karar verilmiştir. SWV ile alınan voltamogramlarda elde edilen pik akımı DPV ile elde voltamogramlara göre daha zayıftır. Bundan dolayı analitik çalışmaların yapılacağı teknik olarak DPV tekniği seçilmiştir.

DPV tekniğinde ilacın en yüksek pik akımı verdiği metal türü Cu^{+2} çözeltisi olduğu için ilacın bakır iyonu ile daha iyi kompleks oluşturduğu düşünülerek analitik çalışmalarının yapılacağı metal türünün Cu^{+2} iyonu olduğuna karar verilmiştir.

3.10. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS)

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), elektrokimyasal sistemleri bir elektrik devresine benzeterek sisteme ait çeşitli kinetik parametreler hakkında önemli bilgiler elde edilmesini sağlar. Bu tekniğin devre akımının, elektrik akımı karşısında gösterdiği direnç, modifiye ve modifiye edilmemiş elektrot yüzeylerin davranışlarını sabit bir potansiyelde ve yüzeye zarar vermeden hassas bir şekilde incelenmesini sağlaması gibi avantajları vardır.

Bahsedilen bu özelliklerden dolayı EIS tekniği kullanılarak sodyum sülbaktam tuzu ile modifiye edilmiş karbon pasta elektrotların yüzey özellikleri incelenmiştir. EIS deneyleri yapılırken öncelikle diferansiyel puls ölçümlerinin yapıldığı ortamlar sağlanmıştır. Deneylerin sonucunda elde edilecek sonuçların tekrarlanabilirliği açısından ve yeni hazırlanmış her modifiye elektrot için aynı şartların sağlanabilmesi amacı ile her deney öncesinde E° potansiyeli, uygun frekans aralıkları ve oda sıcaklığı önceden tespit edilerek ve gerekli bütün optimizasyonları yapılmıştır.

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) deneyleri, Gamry Referans 600 marka analizör ile yapılmıştır. EIS deneylerinde 0,1 M KCl çözeltisi içerisinde hazırlanmış $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$ karışımı redoks prob kullanılmıştır. Uygun frekans aralığı olarak 10 mHz–100 kHz seçilmiş ve ferri/ferrosiyanyür redoks probuna iki adet redoks piki arasındaki denge DC potansiyeli 0 V ve AC potansiyeli mV/rms olacak şekilde ayarlanmıştır.

EIS deneylerinde modifiye edici olmadan hazırlanmış karbon pasta elektrot (çıplak CPE) ile ölçüm alınmıştır. Yüzeyden geçen akım ve yüzeyin direnci ölçülmüştür. Daha sonrada tüm şartları aynı olan sadece modifiye edici olarak kullanılan sodyum sülbaktamın eklenmesi ile hazırlanmış olan karbon pasta elektrot (CPE/Sul) ile ölçüm alınmıştır. İmpedans ölçümleri aynı şartlarda gerçekleştirildikten sonra her iki yüzeyden elde edilen ölçüm sonuçları karşılaştırılmıştır. Elde edilen CPE/Sul ve çıplak CPE impedans ölçümlerinin Nyquist eğrileri, Gamry Ref Series 750 cihazına ait EIS300 yazılımı yardımıyla simülasyonu yapılmış ve ölçümlerin Nyquist eğrileri ile elektrodun modifiye olduğu kanıtlanmıştır.

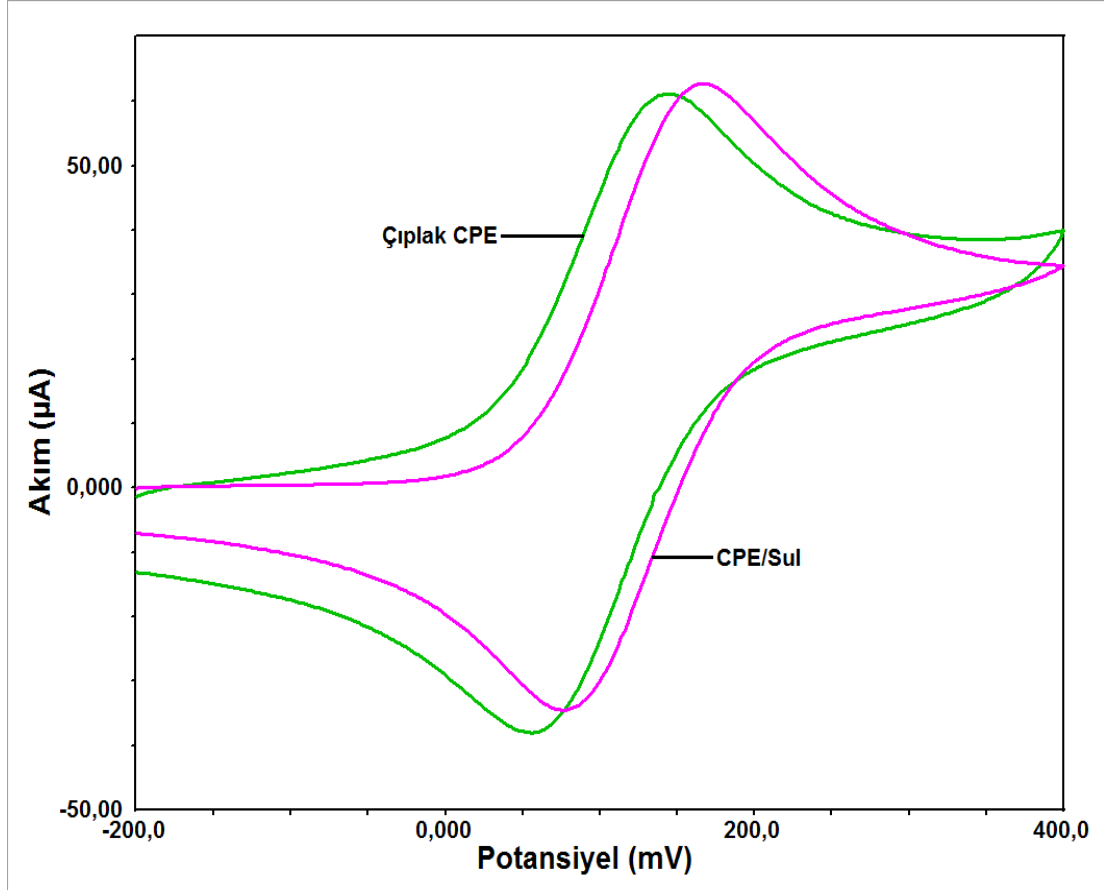
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, sodyum sülbaktamın karbon pasta elektrodun pastasının hazırlanmasında modifiye edici madde (ligand) olarak çeşitli oranlarda eklenmesi ile optimum miktarı belirlenmiştir. Modifiye edilmiş olan bu CPE elektrodun elektrokimyasal davranışları incelenerek doğada en çok bulunan ve tayini oldukça önem arz eden Cu(II) metaline karşı duyarlık, hassaslık ve seçicilik tayinleri yapılmış ve analiz için optimum şartlar belirlenmiştir.

4.1. CPE/Sul Modifiye Elektrodun CV ile Yüzey Karakterizasyonu

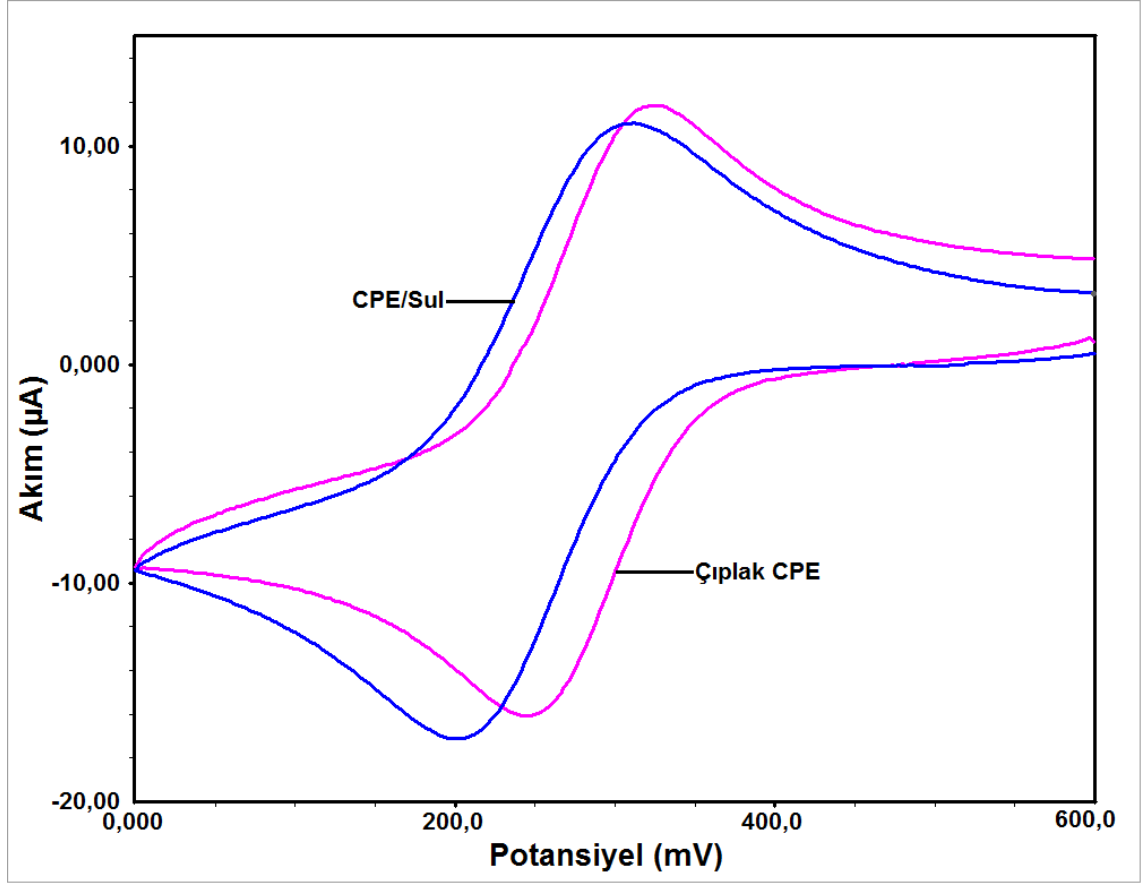
Modifiye elektrotlarda, yüzeyde bir molekülün bulunduğu ispatı için yapılan çalışmalardan bir tanesi de CV tekniği ile yapılan yüzey karakterizasyonlarıdır. Bu amaçla, susuz ortamda ferrosen redoks prob kullanılarak, sulu ortamda ise ferrisiyanür, dopamin, askorbik asit, rutenyum hekzaamin redoks problemleri kullanılarak (bu çalışmada sulu ortam için sadece ferrisiyanür kullanılmıştır) yüzey karakterizasyonları yapılabilir.

Ferrosen redoks prob kullanılarak yapılan yüzey karakterizasyon çalışmasında 100 mM TBATFB (MeCN içerisinde hazırlanmış olan) içerisinde hazırlanmış 1 mM ferrosen redoks prob kullanılmıştır. Karşılaştırma yapılabilmesi için hem çıplak CPE yüzeyinin hem de sülbaktam modifiye CPE yüzeyinin alınan voltamogramları Şekil 4.1'de verilmiştir. Şekil incelendiğinde her iki yüzeyinde elektron aktarımına izin verdiği, yani sülbaktam modifikasyonunun elektrot yüzeyini elektroaktif hale getirmediği ve dolayısıyla elde edilen modifiye yüzeyin sensör elektrot olarak kullanılabilir olduğu görülmüştür.



Şekil 4.1. 1 mM ferrosen redoks prob (100 mM TBATFB içerisinde) kullanılarak çıplak CPE yüzeyi ve Sülbaktam modifiye CPE yüzeyi için alınan yüzey voltamogramları

Sulu ortamda yapılan karakterizasyon işleminde kullanılan ferrisiyanür redoks prob çözeltisi BR tampon çözeltisinde pH=2’de 1 mM olacak şekilde hazırlanmıştır. Hem çıplak yüzey hem de modifiye yüzey için alınan yüzey voltamogramlarının karşılaştırılmış görüntüsü Şekil 4.2’de verilmiştir. Susuz ortamda yapılan çalışmada olduğu gibi sulu ortam çalışmasında da yüzeyin oldukça aktif olduğu ve bir ligand olarak kullanılabileceği görülmektedir.

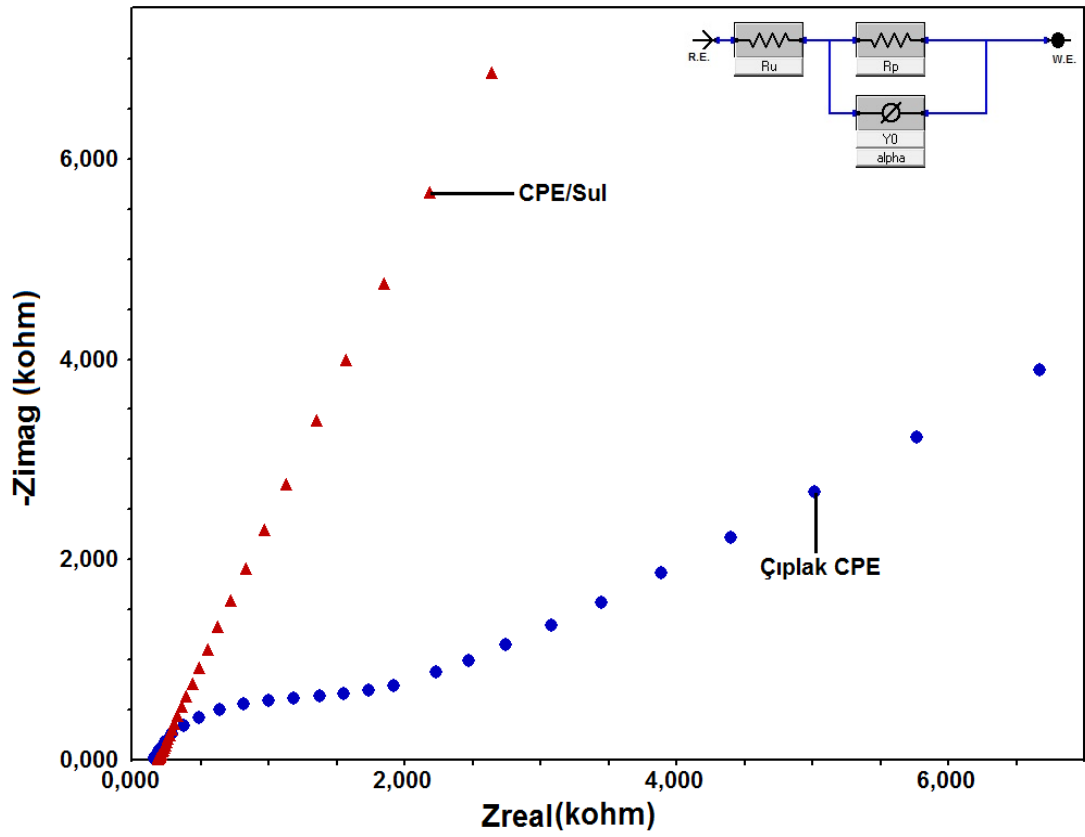


Şekil 4.2. 1 mM HCF(III) redoks prob (pH= 2 BR tamponunda hazırlanmış) kullanılarak çıplak CPE yüzeyi ve Sülbaktam modifiye CPE yüzeyi için alınan yüzey voltamogramları

4.2. CPE/Sul Modifiye Elektrodun EIS ile Yüzey Karakterizasyonu

CPE/Sul modifiye yüzeyi hazırlandıktan sonra yüzey karakterizasyonu için elektrokimyasal impedans spektroskopisi kullanılmıştır. Deneysel dönüşümlü voltametri de redoks probu olarak kullanılan 1 mM'lık $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ kompleks redoks sisteminde gerçekleştirilmiştir. $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ redoks sistemi kullanılarak CPE/Sul yüzeyinin kararlılığı incelenmiştir. Karbon pasta elektrodun pastasına modifiye edici olarak sodyum sülbaktam tuzu eklenerek elde edilen CPE ile modifiye edici eklenmeden hazırlanmış karbon pasta elektrodun (çıplak CPE) EIS ölçümü ile elde edilen Nyquist grafikleri (düzlem impedans grafikleri) karşılaştırılmıştır. CPE/Sul ile çıplak CPE'un deneysel olarak Nyquist eğrileri elde edildikten sonra bu eğrilerle birebir örtüşmesi kaydıyla Gamry Ref

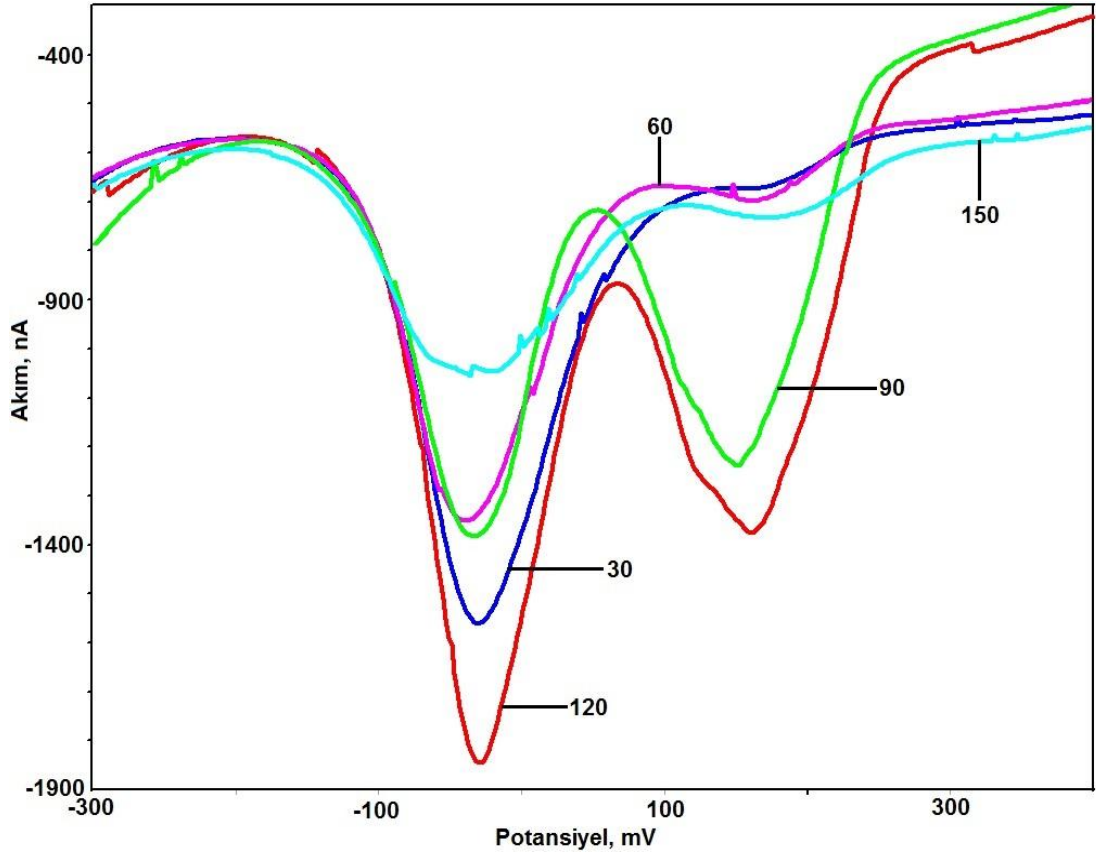
Series 750 cihazına ait EIS300 yazılımında simülasyonları yapılmıştır. Bu simülasyonlar sonucunda bulunan R_{ctd} değerleri belirlenmiştir. Buradan bulunan teorik eğri parametrelerinden modifiye yüzeye ait yük aktarım direnci (R_{ct}), ligand kullanılmayan elektrot yüzeyine ait yük aktarım direnci; (R_{0ct}) karşılaştırılmıştır. Şekil 4.3’de görüldüğü üzere ligand kullanılarak hazırlanan karbon pasta elektrot uygulanan potansiyele karşı hiç direnç göstermemiştir. Buda elektrodun elektrokimyasal çalışmalar için çok iyi iletkenliğe sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.3. 1 mM HCF(II/III) redoks prob karışımı (0,1 M KCl’de hazırlanmış) kullanılarak çıplak CPE yüzeyi ve Sülbaktam modifiye CPE yüzeyi için alınan elektrokimyasal impedans spektroskopisi görüntüleri.

4.3. Modifiye Karbon Pasta Elektrodun İnkübasyon Zamanı

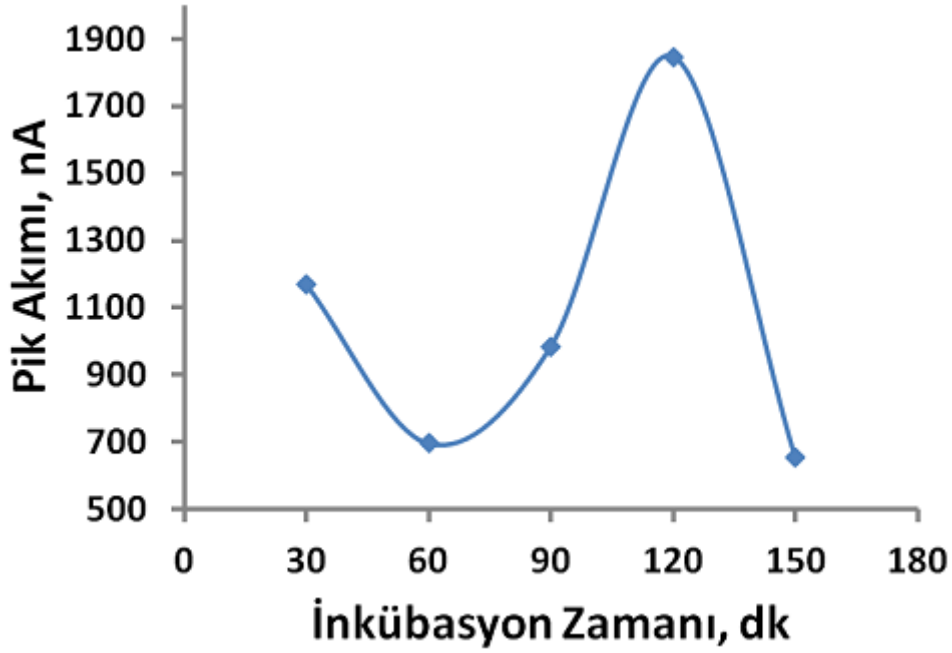
Sodyum sülbaktam tuzu ile modifiye edilmiş karbon pasta elektrot 1 mM BR tamponunda pH=5’de hazırlanmış standart Cu(II) çözeltisinde 30, 60, 90, 120 ve 150 dakika bekletilmiş daha sonra ise diferansiyel puls voltametrisi (DPV) ve kare dalga voltametrisinin (SWV) her birinde Cu(II) tayin aralığı olan -0.4 mV ile +0,4 mV arasında potansiyel uygulanarak ölçüm alınmıştır. Elde edilen ölçümlerde kare dalga voltametrisinde çok zayıf pikler alındığı için bu teknikten vazgeçilerek yola diferansiyel puls voltametrisi ile devam edilmiştir. İnkübasyon tayinin belirlenmesinde DPV ile alınan voltamogramlar Şekil 4.4’de verilmiştir.



Şekil 4.4. İnkübasyon tayinin belirlenmesinde DPV ile alınan voltamogramlar

Diferansiyel puls voltametrisi ile 30, 60, 90, 120 ve 150 dakika bekletme sürelerinde elde edilen maksimum pik akımları Şekil 4.4’deki gibidir. Grafikte görüldüğü üzere en düşük pik akımı modifiye elektrodun 1 mM Cu (II) çözeltisinde 60 ve 150 dakika

bekletildiğinde elde edilmiştir. En yüksek pik akımı ise metal çözeltisinde modifiye elektrodun 120 dakika bekletilmesiyle elde edilmiştir. Elde edilen pik akım 1mM metal konsantrasyonu için yaklaşık olarak 1800 nA değerindedir. 120 dakikada çalışılan ilk üç süreye göre en yüksek akım elde edildiği için ölçüme 150 dakika ile devam edilmiştir. Fakat 150 dakikada pik akımının tekrar düşmesi sonucu 120 dakikada yeterli şiddette akım ölçümü yapılabildiği ve yöntemde analizin hızlılığı da önemli bir faktör olduğu için daha uzun bekletme sürelerine geçilmemiştir. İnkübasyon zamanının tayin edilebilmesi için DPV voltamogramından elde edilen akım-zaman grafiği ise Şekil 4.5'deki gibidir.



Şekil 4.5. Modifiye karbon pasta elektrodun 1 mM Cu²⁺ çözeltisinde elde edilmiş inkübasyon zamanının akıma karşı grafiği

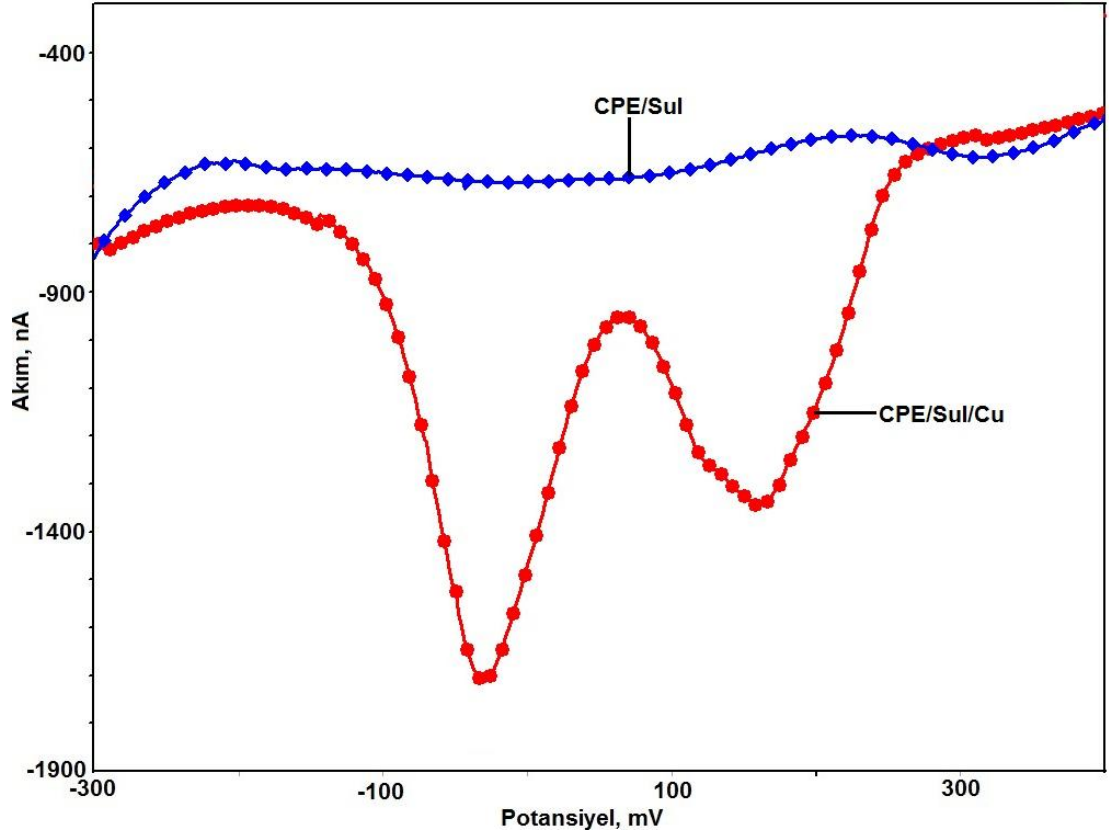
Yöntemin hızlılığı açısından diğer 30 dakika ve 90 dakikada ki bekletme sürelerinde 1 mM'dan daha seyreltik konsantrasyonlar denenmiş fakat elde edilen pikler oldukça zayıf olduğu için modifiye elektrodun inkübasyon zamanının 120 dakika olduğuna ve çalışılacak elektroanalitik tekniğin diferansiyel puls voltametri (DPV) kanaat getirilmiştir.

4.4. Modifiye Karbon Pasta Elektrotta Bakır (II) İyonlarının Kantitatif Tayini

CPE/Sul elektrodun ferrosen redoks prob ile yapılan susuz ortam ve ferrosiyaniür/ferrisiyaniür redoks prob ile yapılan sulu ortam karakterizasyonlarından alınan yarı dalga potansiyelleri (bkz. Şekil 4.1 ve Şekil 4.2) maddenin elektrokimyasal olarak modifiye edici (ligand) madde olarak kullanımının uygun olduğu görüldükten sonra ligandın hangi metalin kantitatif tayininde kullanılacağı analiz edilmiştir.

Sodyum sülbaktam ile modifiye edilmiş yüzeyin DPV ile elde edilen voltamogramı Şekil 4.6'daki gibidir. CPE/Sul voltamogramında görüldüğü üzere sodyum sülbaktam tuzu ile modifiye edilmiş karbon pasta elektrotta diferansiyel puls voltametri tekniğinde, BR tamponunda pH=5'de -0,4 mV ile +0,4 mV arasında potansiyel uygulanarak ölçüm alındığında herhangi bir akım elde edilememiştir.

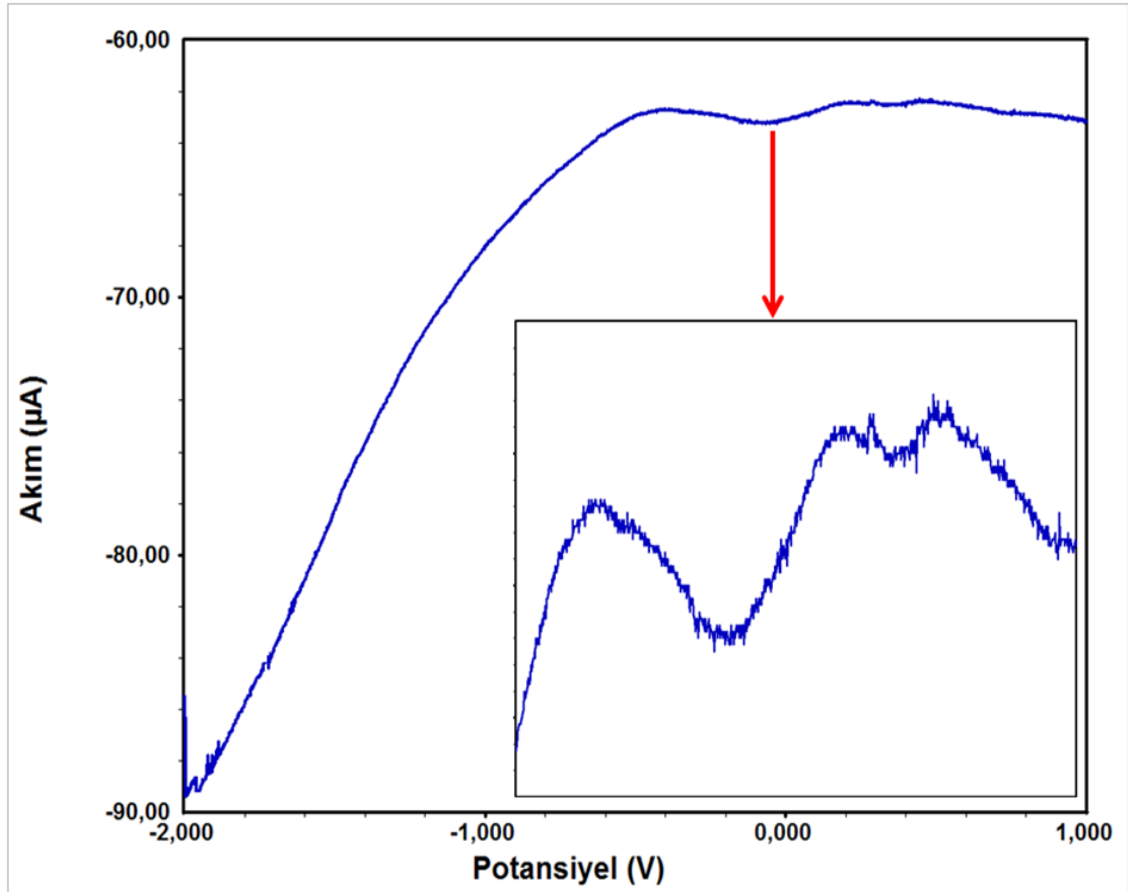
Bu sonuçtan anlaşılacağı üzere sodyum sülbaktam karbon pasta elektrodun içerisine ligand olarak eklendiğinde uygulanan potansiyele herhangi bir akım üretmemektedir. Diğer bir ifadeyle; sodyum sülbaktam için belirtilen koşullarda herhangi bir akım üreterek kalitatif yada kantitatif tayin çalışmalarında artık akım diye tabir edilen herhangi bir akıma yol açmadığı için konsantrasyon hesaplamalarında herhangi bir değeri perdelemeyeceği ya da fazladan akım göstermeyeceği için elektrokimyasal çalışmalar için uygundur.



Şekil 4.6. Modifiye karbon pasta elektrodun 1 mM Cu^{+2} çözeltisine daldırılmadan (CPE/Sul) ve daldırılıp 120 dk bekletildikten sonra BR tamponunda (pH=5) (CPE/Sul/Cu) DPV ile alınan voltamogramlar

CPE/Sul/Cu ile elde edilen voltamogramın pik akımı yaklaşık 1000 nA büyüklüğündedir. Bu pik karbon pasta elektrotta modifiye edici olarak kullanılan sodyum sülbaktamın Cu^{+2} iyonu ile kompleks oluşturarak maddenin elektrokimyasal olarak aktif hale geçtiği ve böylelikle kantitatif tayine izin verdiğini göstermektedir. Şekil 4.6'daki CPE/Sul/Cu voltamogramı ise, sodyum sülbaktam ile modifiye edilmiş CPE'nin 120 dakika 1 mM Cu^{+2} çözeltisinde bekletilip pH=5 olan BR tamponunda sulu ortam referans elektrodu olan Ag/AgCl referans elektrot ile -0,4 mV ile +0,4 mV arasında potansiyel uygulanarak alınmıştır. Voltamogramda CPE/Sul/Cu elektrodun Cu^{+2} iyonunun indirgenme pikini yaklaşık -60 mV civarında spesifik indirgenme pikini verdiği görülmektedir. Cu^{+2} iyonu genellikle elektrokimyasal analizlerde spesifik indirgenme potansiyeli -80 mV civarındadır. Fakat analizleri çoğunlukla sulu ortamda yapılmasından dolayı pikte genelde kaymalar görülür.

CPE/Sul elektrodun çeşitli metal türlerinin 1 mM derişimde karışımından oluşan çözeltide Cu^{+2} iyonuna karşı gösterdiği seçicilik, duyarlılık Şekil 4.7'deki gibidir. Bunun için ligand olarak sodyum sülbaktam kullanılarak hazırlanmış CPE elektrot BR tamponunda (pH=5) hazırlanmış 1 mM konsantrasyona sahip çeşitli metal iyonlarını (Cu^{+2} , Pb^{+2} , Cd^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2} , Co^{+2}) içeren çözeltiye elektrot daldırılıp 120 dakika bekletilmiş ve daha sonrada BR tamponunda (pH=5) Ag/AgCl referans elektrot ile voltamogramları alınmıştır. Voltamogramlar tüm metal çözeltilerin potansiyelini içeren -2 V ile +1 V potansiyel tarama aralığında, 50 mV puls büyüklüğü ve 100 Hz frekans değerlerinde alınmıştır.

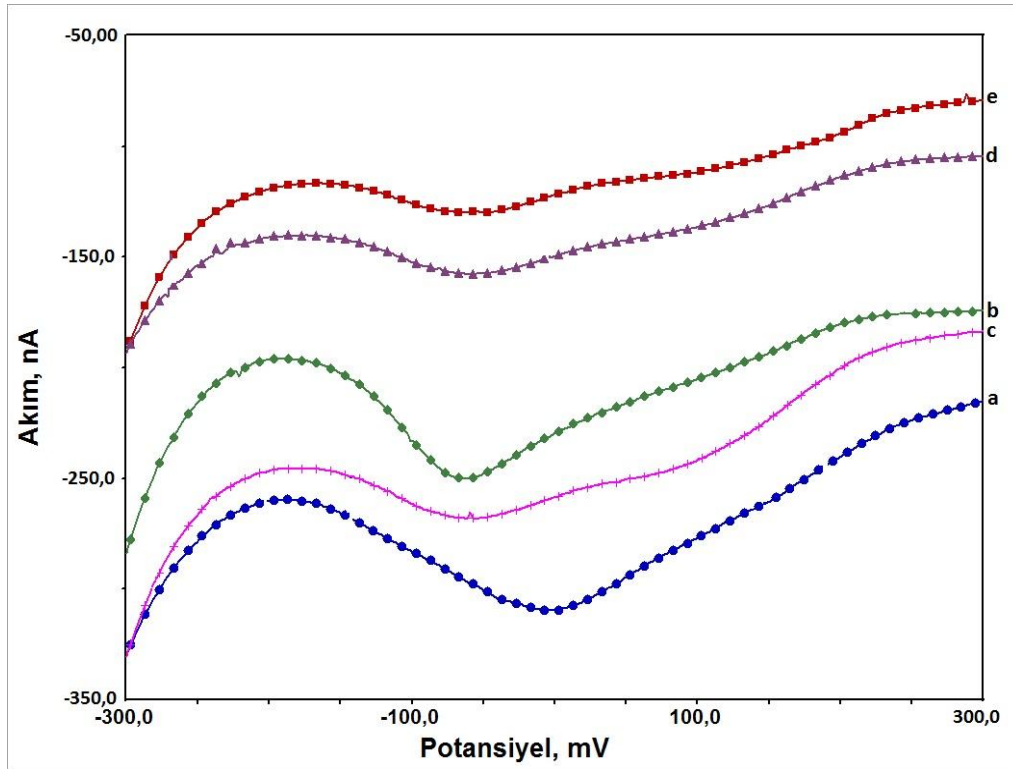


Şekil 4.7. CPE/Sul elektrodun 1 mM metal çözeltisi karışımında (Cu^{+2} , Pb^{+2} , Cd^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2} , Co^{+2}) 120 dk bekletilmiş halinin DPV ile elde edilmiş voltamogramı.

Şekil 4.7'deki voltamogram CPE/Sul elektrodun çeşitli metal iyonlarını içeren çözeltide 120 dakika bekletilmesiyle alınmıştır. Modifiye elektrodun bekletildiği farklı metal türlerini içeren çözeltinin derişimi elektrokimyasal çalışmalar için

oldukça yüksektir. Bu yüksek konsantrasyonda metallerin birbirlerini perdelemeleri oldukça fazladır. Buna rağmen bakır (II) iyonu dışında hiçbir metalden herhangi bir pik elde edilmemiştir. Bu durum, sodyum sülbaktamın modifiye edici olarak oldukça iyi bir performans sergilediğini ve ayrıca madde bakır (II) iyonu ile oldukça güçlü bir kompleks yapma karakterine sahip olduğunu göstermektedir.

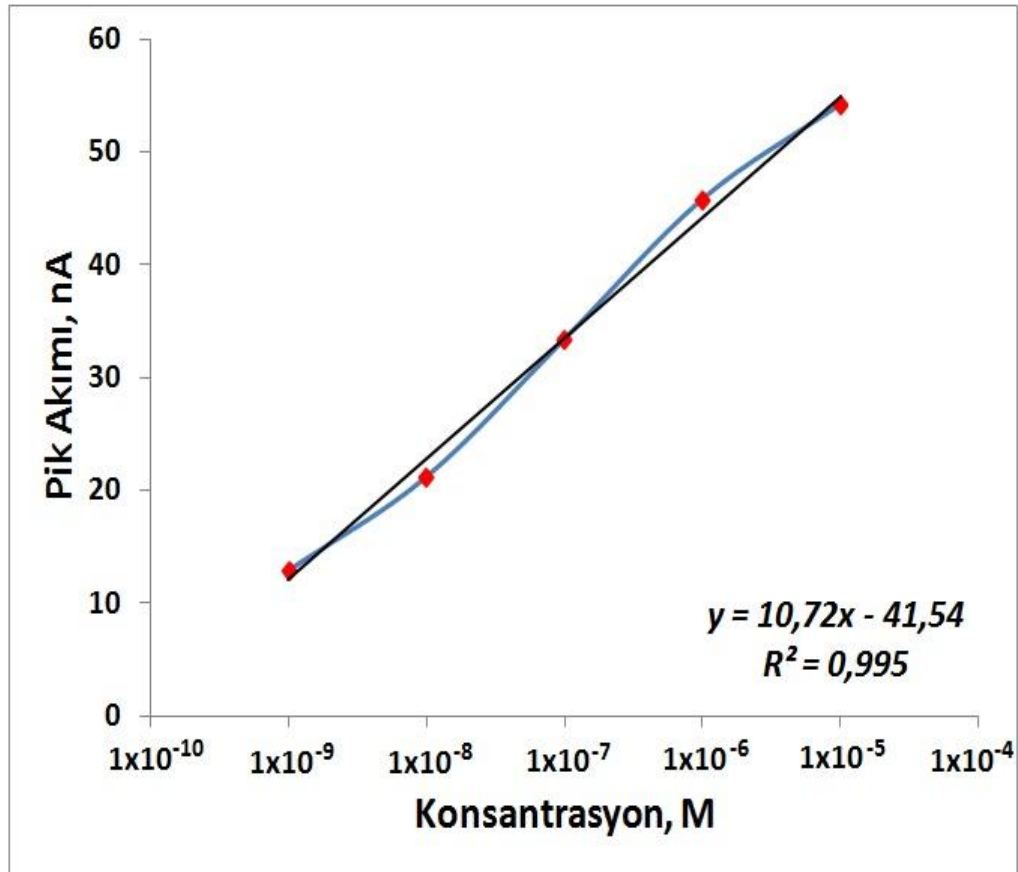
Ligand kullanılarak hazırlanmış CPE/Sul elektrot ile yapılan analitik uygulamalardan elde edilen voltamogramlar Şekil 4.8'deki görüldüğü gibidir. Pikler CPE/Sul elektrodun 10^{-5} M, 10^{-6} M, 10^{-7} M, 10^{-8} M ve 10^{-9} M konsantrasyonda Cu^{+2} iyonu içeren (BR tamponunda, pH=5) çözeltilerde 120 dk bekletilip Ag/AgCl referans elektrot kullanılarak -0,4 V ile +0,4 V potansiyel tarama aralığında alınmıştır.



Şekil 4.8. CPE/Sul elektrodun (a) 10^{-5} M, (b) 10^{-6} M, (c) 10^{-7} M, (d) 10^{-8} M ve (e) 10^{-9} M konsantrasyon Cu^{+2} iyonu içeren (BR tamponunda, pH=5) çözeltilerde 120 dk bekletilip Ag/AgCl referans elektrot kullanılarak DPV ile elde edilmiş voltamogramlar

Yapılan elektroanalitik çalışmada 10^{-9} M derişimde bakır (II) iyonu içeren çözeltinin kantitatif tayinine inilebilmiştir. Doğal numunelerde bakır (II) iyonu genellikle 10^{-7} - 10^{-8} M civarında bulunmaktadır. Yapılan çalışmada 10^{-9} M derişimdeki çözeltiden

akım elde edilebilmiştir. Bu sonuç, sulu ortam koşullarında CPE/Sul elektrot doğal numunelerin bakır (II) iyonun tayininde kullanılabilir olduğunu göstermektedir. Çalışmada son olarak bakır (II) iyonunun elektroanalitik uygulaması için kalibrasyon grafiği çizilmiştir. CPE/Sul elektrodun bakır (II) iyonun konsantrasyon değişimine karşı gösterdiği akım değişiminin korelasyonu Şekil 4.9'daki gösterilmiştir. Bu doğrusal değişme karbon pasta elektrotta ligand olarak sodyum sülbaktam kullanılarak sulu ortamda bakır (II) iyonunun kantitatif tayinlerinin DPV yöntemi ile mümkün olduğunu göstermektedir. Sodyum sülbaktamın modifiye edici kullanılmasıyla oluşturulan karbon pasta elektrotta 10^{-5} M - 10^{-9} M konsantrasyon aralığında elde edilen Şekil 4.8'deki DPV voltamogramlardan kalibrasyon grafiği çizilmiştir. Yapılan regresyon analizi bu aralıkta metalin derişimi ile akım yoğunluklarının doğrusal olduğunu ve korelasyon sayısının yüksek olduğunu göstermiştir.



Şekil 4.9. CPE/Sul elektrodun sulu ortamlardaki Cu^{+2} iyonunun kantitatif tayini için elde edilmiş kalibrasyon grafiği

Metalin tayini için elde edilen regrasyon denklemi $y=10,72x-41,54$ ve korelasyon kat sayısı 0,995'dir. Oluşturulan kalibrasyon grafiğinden hesap edilen korelasyon katsayısı elektroanalitik metodun yüksek doğruluğa sahip olduğunu ve uygulanabilir olduğunu kanıtlamıştır.

5. SONUÇ

Oldukça kapsamlı bir literatür taramasından sonra başlanılan bu çalışmada amaç öncelikle farmakolojide gerek antibiyotiklerin (ampisilin, penisilin) aktivitesini arttırmak (Levin ve ark., 2003; Yerdel ve ark. 2001) gerekse bakterilerin etkinliğini yok etmek amacıyla çok sık kullanılan ve çok önemli bir yere sahip olan sülbaktam ilacının elektrokimyasal özelliklerinin araştırılması ve herhangi bir elektrokimyasal aktiviteye sahip ise bu özellik nerelerde ve nasıl kullanılabilceğine dair literatüre kaynak kazandırmaktı. Yapılan çeşitli sulu ortam ve susuz ortam modifikasyon ve elektrokimyasal aktivite tayini çalışmalarında görülmüştür ki çalışılan bu koşullar altında sülbaktamın doğrudan bir elektrokimyasal aktivitesine rastlanılmamıştır.

Sülbaktamın ticari olarak bulunduğu form olan sodyum sülbaktamın çalışma koşulları altında doğrudan bir elektrokimyasal aktivite göstermemesi maalesef bu koşullar altında ilacın doğrudan kalitatif yada kantitatif tayinini mümkün kılmamaktadır. Çalışmaya başlarken maddeye gönderilen potansiyel ile birlikte ilahtaki sodyumun bağlı olduğu bağın açılması ve sodyumun çözelti ortamına geçerek bağ yaptığı oksijeni aktif kılarak herhangi bir elektrokimyasal reaksiyon verebileceği beklentisi bulunmaktaydı. Fakat yapılan GCE ve CPE çalışma elektrotlarının herhangi bir sonuç vermemesinden dolayı üzerinde eksi yük bulunduran oksijenin bu eşleşmemiş elektronlarını karbon atomuyla paylaşarak çift bağ yaparak diketon formuna geçip kararlı hale geldiği ve bu nedenle uygulanan herhangi bir potansiyele cevap vermediği tahmin edilmektedir.

Elde edilen bu sonuçlardan sonra sodyum sülbaktamın elektrokimyasal analizlerde çok önemli bir yere sahip olan CPE için modifiye edici olarak kullanılmasına ve doğada çok önemli yere sahip olan ağır metallerin tayini için daha spesifik, hassas ve seçici olacak yeni bir elektrot türü geliştirilmesine karar verilmiştir.

Madde elektrokimyasal olarak inaktif özellik göstermesinden dolayı bir çok elektroanalitik teknik denenmesine rağmen var olan koşullarda sadece Cu (II) metaline karşı diferansiyel puls voltametrisinde oldukça spesifik sonuçlar vermiştir. Bu çalışma açısından hem iyi hem de kötü bir sonuçtur. Kötü olmasının nedeni maddenin elektrokimyasal analizlerde kullanımını oldukça sınırlıdır. Diğer taraftan ise madde var olan koşullarda sadece Cu(II)'ye karşı hassasiyet ve duyarlılık göstererek

10^{-9} M tayin sınırına kolaylıkla inebilmiş ve metalin tayini için oldukça iyi sonuçlar vermiştir.

Çalışmada elde edilen bu sonuçlar sodyum sülbaktam hakkında herhangi bir elektrokimyasal kaynak olmamasından dolayı bu kaynak boşluğunu dolduracağı ve ilaçla ilgili yapılmak istenen gelecek çalışmalara öncülük edeceği umut edilmektedir. Bunun yanında madde ilaç olmasından dolayı doğa için zararsız bir organik madde olarak doğadaki Cu^{+2} iyonlarının tayininde CPE modifiye edici olarak eklenmesi ile özellikle çevre ve kirlilik analizlerinde kolay, hassas ve iyi bir seçici modifiye elektrot olarak kullanılabilir. Ayrıca öncü olan bu çalışmadaki sonuçlara göre ilacın daha farklı ortam ve elektrotlarda elektrokimyasal davranışları incelenerek kendisinin kalitatif - kantitatif tayini için, Cu (II) metalinin daha düşük konsantrasyonlarda tayini ya da başka bir metal türünün daha spesifik, hassas ve duyarlı tayini için yeni bir elektrokimyasal metot geliştirilebilir.

6. KAYNAKLAR

- Abbaspour, A. ve Moosavi, S.M.M., 2002. Chemically modified carbon paste electrode for determination of copper(II) by potentiometric method. *Talanta*, 56(1), 91-96.
- Adams, R.N., 1958. Carbon Paste Electrodes. *Analytical Chemistry*, 30(9), 1576-1576.
- Agraz, R., Sevilla, M.T. ve Hernández, L., 1993. Chemically Modified Electrode for the Simultaneous Determination of Trace Metals and Speciation Analysis. *Analytica Chimica Acta*, 273(1-2), 205-212.
- Bakircioglu, Y., Bakircioglu, D. ve Akman, S., 2004. Evaluation of Syringe-Connected Minicolumn Technique for Preconcentration of Some Trace Elements Using Chromosorb-103 and Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry. *Analytical Letters*, 37(9), 1937-1952.
- Bard, A.J. ve Faulkner, L.R., 2001. Electrochemical Methods Fundamentals and Applications. *John Wiley & Sons Ltd.*, 864 s, New York.
- Beyersmann, D., 1991. The significance of Interactions in Metal Essentiality and Toxicity, in: E. Merian (Ed.), *Metals and Their Compounds in the Environment*. Wiley-VCH, 491 s, Weinheim.
- Canpolat, E.Ç., Şar, E., Coşkun, N.Y. ve Cankurtaran, H., 2007. Determination of Trace Amounts of Copper in Tap Water Samples with a Calix[4]arene Modified Carbon Paste Electrode by Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry. *Electroanalysis*, 19(10), 1109-1115.
- Dias Filho, N.L. ve Do Carmo, D.R., 2005. Stripping Voltammetry of Mercury(II) with a Chemically Modified Carbon Paste Electrode Containing Silica Gel Functionalized with 2,5-Dimercapto-1,3,4-thiadiazole. *Electroanalysis*, 17(17), 1540-1546.
- Dryhurst, G. ve McAllister, D.L., 1984. "Carbon Electrodes" in *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*. P.T. Kissinger ve W.R. Heindman (editörler), *Marcel Dekker Inc.*, 289 s, New York.
- Eggins, R.B., 2000. *Chemical Sensors and Biosensors*, *John Wiley & Sons, Ltd.*, 300 s, New York.
- Etienne, M., Bessiere, J. ve Walcarius, A., 2001. Voltammetric detection of copper (II) at a carbon paste electrode containing an organically modified silica. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 76(1), 531-538.
- Gang, S., 1991. Carbon Paste Electrodes Modified by Admixing with Novel Redox Mediators. *Ph. D. Thesis, Oklahoma State University, Oklahoma City*.

- Guadaloupe, A.R. ve Abruña, H.D., 1984. Electroanalysis with Chemically Modified Electrodes, *Analytical Chemistry*, 57(1), 142-149.
- Guillaume, Y., Peyrin, E. ve Guinchard, C., 1995. Rapid Determination of Sulbactam and Tazobactam in Human Serum by High-Performance Liquid Chromatography. *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*, 665(2), 363-371.
- Guo, Y., Din, B., Liu, Y., Chang, X.J., Meng, S.M. ve Liu, J.H., 2004. Preconcentration and Determination of Trace Elements with 2-aminoacetylthiophenol Functionalized Amberlite XAD-2 by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry. *Talanta*, 62(1), 209–215
- Huang, W., Yang, C. ve Zhang, S., 2002. Anodic Stripping Voltammetric Determination of Mercury by Use of a Sodium Montmorillonite-Modified Carbon Paste Electrode. *Analytical Bioanalytical Chemistry*, 374(6), 998–1001.
- İsbir, A.A., 2007. Bazı Dibenzo-bis-imino Podandların Camsı Karbon ve Modifiye Camsı Karbon Elektrotta Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi. *Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.*
- Jankiewicz, B., Ptaszynski, B. ve Turek, A., 1999. Spectrophotometric determination of copper(II) in samples of soil from selected allotment gardens in Lodz. *Polish Journal Environmental Study*, 8 (1), 35–38.
- Javanbakht, M., Badiei, A., Ganjali, M.R., Norouzi, P., Hasheminasab, A. ve Abdouss, M., 2007. Use of Organofunctionalized Nanoporous Silica Gel to Improve the Lifetime of Carbon Paste Electrode for Determination of Copper(II) Ions. *Analytical Chimica Acta*, 601(2), 172-182.
- Jeong, E.D., Won, M.S. ve Shim, Y.B., 1994. Simultaneous Determination of Lead, Copper, and Mercury at a Modified Carbon Paste Electrode Containing Humic Acid. *Electroanalysis*, 6(10), 887-893.
- Kumar, M.P., Mouli, P.C. ve Reddy, S.J., 2005. Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetric Determination of Pb, Cd, Cu, and Zn in Air, Diet, and Blood Samples: Exposure Assessment. *Analytical Letters*, 38(3), 463–475.
- Levin, A. S., Levy, C.E., Manrique, A.E.I., Medeiros, E.A. ve Costa, S.F., 2003. Severe Nosocomial Infections with Imipenem-resistant *Acinetobacter baumannii* Treated with Ampicillin/Sulbactam. *International Journal of Antimicrobial Agents*, 21(1), 58-62.
- Liu, Y., Liang, P. ve Guo, L., 2005. Nanometer Titanium Dioxide Immobilized on Silica Gel as Sorbent for Preconcentration of Metal Ions Prior to Their Determination by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. *Talanta*, 68(1), 25–30

- Mahgoub, H. ve Aly, F.A., 1998. UV-Spectrophotometric Determination of Ampicillin Sodium and Sulbactam Sodium in Two-Component Mixtures. *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*, 17(8), 1273-1278.
- Mary, T., 2002, Optical Sensors for the Determination of Heavy Metal Ions, *PhD Thesis, Regensburg University, Germany*.
- Merian, E. (Ed.), 1991. Metals and Their Compounds in the Environment, *Wiley-VCH*, 1438 s, Germany.
- Muñoz, C., Zúñiga, M. ve Arancibia, V., 2010. Stripping Voltammetric Determination of Cadmium in Sea Water Using a Carbon Paste Electrode Modified with Alginic Acid from Brown Algae. *Journal of Brazil Chemistry Society*, 21(9), 1688-1691.
- Mülazımoğlu, İ.E., 2008. Camsı Karbon Elektrot Yüzeyine Çeşitli Flavonoid Türevlerinin Modifikasyonu, Yüzey Karakterizasyonu, Elektrokimyasal ve Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi. *Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya*.
- Mülazımoğlu, İ.E., Mülazımoğlu Demir, A. ve Yılmaz, E., 2010. Determination of quantitative phenol in tap water samples as electrochemical using 3,3'-diaminobenzidine modified glassy carbon sensor electrode. *Desalination*, 268(1), 227–23.
- Mülazımoğlu, İ.E. ve Yılmaz E., 2010. Quantitative Determination of Phenol in Natural Decayed Leaves Using Procaine Modified Carbon Paste Electrode Surface by Cyclic Voltammetry. *Desalination*, 256 (1–3), 64–69.
- Nguyen, P.K.Q. ve Lunsford, S.K., 2012. Electrochemical response of carbon paste electrode modified with mixture of titanium dioxide/zirconium dioxide in the detection of heavy metals: Lead and cadmium. *Talanta*, 101, 110–121
- Nordberg, G.F., Fowler, B., Nordberg, M. ve Friberg, L., 2007. Handbook on the Toxicity of Metals, *Elsevier*, 1024 s, New York.
- Pajchel, G., Pawłowski, K. ve Tyski, S., 2002. CE Versus LC for simultaneous Determination of Amoxicillin/Clavulanic Acid and Ampicillin/Sulbactam in Pharmaceutical Formulations for Injections. *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*, 29(1), 75-81.
- Papp, Zs., Guzsány, V., Švancara I. ve Vytřas, K., 2011. Carbon Paste Electrodes for the Analysis of Some Agricultural Pollutants and Trace Metals. *Journal of Agricultural Science and Technology*, 5(1), 85-92.
- Perrin, D.D. ve Dempsey, B., 1974. Buffers for pH and Metal Ion Control. *Chapman and Hall*, 176 s, London.
- Pinto, J.J., Moreno, C. ve Garcia-Vargas, M., 2002. A simple and very sensitive spectrophotometric method for the direct determination of copper ions. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 373(8), 844–848.

- Radisky, D. ve Kaplan, J., 1999. Regulation of Transition Metal Transport Across the Yeast Plasma Membrane. *Journal of Biological Chemistry*, 274 (8), 4481-4484.
- Runnells, D.D. ve Sherpherd, T.A., 1992. Metals in Water. Determining Natural Background Concentrations in Mineralized Areas. *Environmental Science and Technology*, 26(12), 2316-2323.
- Salam, M.A., 2003. Determination of Cd(II), Cu(II), Zn(II) and Pb(II) Speciation in Aqueous Solutions by Electrochemical Techniques. *PhD Thesis, Carleton University, Ottawa*.
- Sigg, L. ve Xue, H., 1994. Metal speciation: concepts, analysis and effects, Bidoglio G., Stumm W. (Eds.), *Kluwer Academic Publishers*, 153 s, Dordrech.
- Singh, G.S., 2004. Beta-lactams in the new millennium. Part-II: cepheids, oxacepheids, penams and sulbactam. *Mini Rev Med Chem.*, 4(1), 93-109.
- Skoog, D.A., Holler, F.J. ve Nieman, T.A., 1998. Enstrümental Analiz İlkeleri (Çev., E. Kılıç, F. Köseoğlu ve H. Yılmaz), *Bilim Yayıncılık*, 496 s, Ankara.
- Stadlober, M., Kalcher, K. ve Raber, G., 1997. Anodic Stripping Voltammetric Determination of Vanadium(v) Using a Carbon Paste Electrode Modified in situ with Cetyltrimethylammonium Bromide. *Electroanalysis*. 9(3), 225-230.
- Szpunar, J. ve Lobinski, R., 1999. Speciation in the Environmental Field - Trends in Analytical Chemistry. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 363 (5-6), 550-557.
- Švancara, I., Vytras, K., Barek, J. ve Zima, J., 2001. Carbon Paste Electrodes in Modern Electroanalysis. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 31(4), 311—345.
- Švancara, I., Vytras, K., Kalcher, K., Walcarius, A. ve Wang, J., 2009. Carbon Paste Electrodes in Facts, Numbers, and Notes: A Review on the Occasion of the 50-Years Jubilee of Carbon Paste in Electrochemistry and Electroanalysis. *Electroanalysis*, 21(1), 7– 28.
- Švegl, G.I., Kolar, M., Ogorevc, B. ve Pihlar, B., 1998. Vermiculite Clay Mineral as an Effective Carbon Paste Electrode Modifier for the Preconcentration and Voltammetric Determination of Hg(II) and Ag(I) Ions. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 361(4) 358-362.
- Şar, E., 2008. 2-Aminotiyazol ile Fonksiyonlandırılmış Poli(Glisidilmetakrilat-Di-Vinilbenzen-Metilmetakrilat) Mikrokürelü Karbon Pasta Elektrot ile Bazı Ağır Metallerin Eser Analizleri. *Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul*.
- Thongngamdee, S., 2006. Novel Electrochemical Sensors for Environmental Monitoring. *PhD Thesis, New Mexico University, New Mexico*.

- Trautwein, A.X. (Ed.), 1997. *Bioinorganic Chemistry: Transition Metals in Biology and Their Coordination Chemistry*. Wiley-VCH, 551 s, Germany.
- Walcarius, A., Despas, C., Trens, P., Hudson, M.J. ve Bessière, J., 1998. Development Voltammetric In Situ Investigation of an Mcm-41-Modified Carbon Paste Electrode—A New Sensor. *Journal of Analytical Chemistry*, 453(1), 249-252.
- Wang, F.D., Lin, M.L., Lee, W.S. ve Liu, C.Y., 2004. In Vitro Activities of β -Lactam Antibiotics Alone and in Combination with Sulbactam Against Gram-negative Bacteria. *International journal of antimicrobial agents*, 23(6), 590-595.
- Wang, J., 2000. *Analytical Electrochemistry*, Second Edition, John Wiley & Sons Inc. Publication, 223 s, New York.
- Yerdel, M.A., Akin, E.B., Dolalan, S., Turkcapar, A.G., Pehlivan, M., Gecim, I.E. ve Kuterdem, E., 2001. Effect of Single-Dose Prophylactic Ampicillin and Sulbactam on Wound Infection After Tension-Free Inguinal Hernia Repair with Polypropylene Mesh: The Randomized, Double-Blind, Prospective Trial. *Annals of Surgery*, 233(1), 26.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Saniye ÖZCAN
Doğum Tarihi ve Yer : 30.04.1986 SOMA
Medeni Hali : Evli
Yabancı Dili : İngilizce
Telefon : 0338 226 38 62
e-mail : snyozcan1@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi	2012-
Lisans	Balıkesir Üniversitesi	2008
Lise	Soma Linyit Lisesi	2003

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2011-	Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi	Araştırma Görevlisi