T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KARBON PAST KULLANILARAK 2-AMİNOANTHRAQUİNO NİN VOLTAMETRİK ANALİZİ

Habibe ARSLAN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
KONYA, 2007

T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KARBON PAST KULLANILARAK 2-AMİNOANTHRAQUİNO NİN VOLTAMETRİK ANALİZİ

Habibe ARSLAN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
KONYA, 2007

Bu tez 17/ 08/ 2007 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Emine ÖZCAN
(Danışman)

Yrd.Doç.Dr.Şeref ERTUL
(Üye)

Yrd.Doç.Dr.ErsinGÜLER
(Üye)

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KARBON PAST KULLANILARAK 2-AMİNOANTHRAQUİNO NİN VOLTAMETRİK ANALİZİ

Habibe ARSLAN

Selçuk Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. EMİNE ÖZCAN

Jüri

Prof. Dr. Emine ÖZCAN
Yrd.Doç.Dr.Şeref ERTUL
Yrd.Doç.Dr.Ersin GÜLER

Bu çalışmada organik bir maddenin voltametrik olarak analizi yapılmış ve yükseltgenmesi incelenmiştir. Ayrıca bu çalışmada karbon pastası elektrotu

kullanılmıştır. Tezimizin ilerleyen kısmında karbon pastası ile ilgili geniş bir bilgi verilmiştir. Bilindiği gibi organik maddelerin yükseltgenmesi, inorganik maddelerinki kadar kolay olmadığından, 2 aminoanthraquinone maddemizin yükseltgenmesi kolay gözlenememiştir. Ph, konsantrasyon, bekleme zamanı gibi parametreler sırası ile değiştirilmiş ve 2 aminoanthraquinone maddesinin yükseltgenmesi için gerekli olan uygun şartlar bulunmaya çalışılmıştır.

Anahtar Kelimeler: voltametri, karbon pasta elektrot, 2-aminoanthraquinone

ABSTRACT

Master Thesis

INVESTIGATION OF 2-AMİNOANTHRAQUİNONE WITH A VOLTAMETER

Habibe ARSLAN

Selcuk University

Graduate School of Natural and Applied Science

Department of Chemistry

Supervisor: Assoc.Prof. Dr. EMİNE ÖZCAN

Jury

Assoc. Prof. Dr. Emine ÖZCAN

Yrd.Doç. Dr. Şeref ERTUL

Yrd.Doç. Dr. Ersin GÜLER

In this study we analyzed and investigated oxidation of an organic material with a voltameter by means of a carbon paste electrot. A detailed information about the carbon paste was presented in the following sections. It is known that the oxidation of inorganic

subtances is implemented easier than the oxidation of organic subtances.Therefore, oxidation of 2-aminoanthraquinone was not observed easier than it is expected.Some parametters such as Ph concantration and duration time was changed in the order and optimum conditions required for the oxidation of 2-aminoanthraquinone were studied to be determined.

Key Words: voltametri, carbon paste elektrot, 2-aminoanthraquinone

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Ünüversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyelerinden Prof. Dr. Emine ÖZCAN yönetiminde hazırlanarak, Selçuk Ünüversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans Tezi olaraksunulmuştur.Ayrıca bu çalışma S.Ü. BAP Koordinatörlüğü tarafından 07201007 numaralı proje ile desteklenmiştir.

Yüksek lisans çalışmamım yönetimini üstlenen ve çalışmalarım konusunda bana serbestlik tanıyan değerli hocam Sayın Prof. Dr. Emine ÖZCAN'a saygı ve şükranlarımı sunarım.

Hiç bir zaman maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, her zaman yanımda olan, hayat arkadaşım, gönül yoldaşım, eşden öte eşim Resul AKSOY'a gönülden teşekkür ederim.

Hayatımın her safhasında bana maddi ve manevi olarak destek olan,benim derdimle benden fazla dertlenen ve emeklerini asla ödeyemeyeceğim sevgili aileme teşekkürümü bir borç bilirim.

Tezi hazırlarken çok daraldığım bir anda yardımıma koşan ve tezi hazırlamamda emeği geçen Selçuk Ünüversitesi Kimya Mühendisliğinde araştırma görevlisi olan Özlem GÖKDOĞAN' a teşekkürlerimi iletirim.

İlk yurtdışı tecrübemde beni destekleyen ve yurtdışına gitmeme vesile olan saygıdeğer hocam Prof.Dr.Mustafa ERSÖZ hocama teşekkür ederim.

Habibe ARSLAN

Konya, 2007

İÇİNDEKİLER

ÖZET iii
ABSTRACT v
ÖNSÖZ vii
İÇİNDEKİLER viii
ŞEKİLLER DİZİNİ x
1.GİRİŞ 1
2. VOLTAMETRİK YÖNTEMLER 2
2.1. Voltametride Uyarma Sinyalleri 2
2.2. Elektrot Çeşitleri 5
2.2.1. Çalışma elektrotları 5
2.2.2. Referans elektrotlar 11
2.3. Madde Taşınma Şekilleri 13
3. MODERN ELECTROANALİZDE KARBON PASTA ELEKTROTLAR 38
3.1 Karbon Pasta Elektrotun Tarihçesi 38
3.2 Karbon Pasta Elektrotlar 38
3.2.1 Modifiye Edilmemiş Karbon Pastalar 38
3.2.2. Modifiye Karbon Pastalar 40
3.3 Karbon Pasta Elektrodlarla Elektrokimyasal Araştırmalar 44
3.3.1. Karbon Pasta Elektrotların Yapılışı 44
3.3.2 Karbon Pastaların Özelliklerindeki Gelişmeler 45
3.3.3. Elektrokimyasal Çalışmalarda kullanılan Karbon Pasta Elektrotların Kullanıldığı Temel Akımlar 50
3.4 Modifiye Edilmiş ve Edilmemiş Karbon Pasta Elektrotlarda Elekroanalitik Uygulamalar 51
3.4.1 İnorganik Analizler 51
3.4.2 Organik Analizler. 52
4. ORGANİK MADDELERİN YÜKSELTGENME VE İNDİRGENME TEPKİMELERİ 57

4.1 Doğrudan Elektron Aktarımı Mekanizması 58
4.2 Hidrür Aktarımı Mekanizması 61
4.3 Hidrojen iyonu Aktarımlı Mekanizma 62
4.4 Ester Araürünlü Yükseltgenme Mekanizması 62
4.5 Katılma-Ayrılma Mekanizması 65
5.KAYNAK ARAŞTIRMASI 68
5.1 Çalışmanın Amacı 68
5.2 Literatür Özetleri 68
6.MATERYAL VE METOT 72
7. DENEYSEL BÖLÜM 73
8. 2-AMİNOANTHRAQUİNONE' NİN YÜKSELTGENMESİNİN VOLTAMETRİK METOTLA İNCELENMESİ 76
9. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ 90
10. KAYNAKÇA 91
11.ÖZGEÇMİŞ 96

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1 Doğru akımın zamana karşı grafiği. 2
Şekil 2 Pulslu uyarma sinyali. 3
Şekil 3 Diferansiyel Puls uyarma sinyali 3
Şekil 4 Kare dalga uyarma sinyali 4
Şekil 5 Üçgen dalga uyarma sinyali. 4
Şekil 6 Bazı çalışma elektrotlarının çalışma potansiyel aralıkları. 7
Şekil 7 Damlayan civa elektrot. 8
Şekil 8 Asılı civa damlası elektrot. 10
Şekil 9 Civa film elektrot. 10
Şekil 10 Elektrolit hücrede akımın potansiyelle değişimi. 14
Şekil 11 Elektrot yüzeyinde konsantrasyon değişimi. 17
Şekil 12 Polarogramı alınacak maddenin adsorpsiyonu ve meydana getirdiği. 20
Şekil 13 Bir A iyonunun B'ye indirgenmesinin doğrusal tarama voltamogramı. 28
Şekil 14 Polarografik akıma damla büyümesinin etkisi. 31
Şekil 15 Doğrusal tarama ile elde edilen bir polarogram. 32
Şekil 16 Diferansiyel puls polarografisinde uyarma sinyalleri 35
Şekil 17 Diferansiyel puls polarografisinde elde edilen bir polarogram. 37
Şekil 18 Akım-Potansiyel grafiği, Ph tayini 76
Şekil 19 Akım- Ph grafiği, c : 5e-5 M. 77
Şekil 20 Akım-Potansiyel Grafiği , konsantrasyon tayini. 78
Şekil 21 Akım- Potansiyel grafiği, daha düşük konsantrasyon. 79
Şekil 22 Akım-Konsantrasyon grafiği , Ph :11 79
Şekil 23 Akım-Potansiyel grafiği, zaman tayini 80
Şekil 24 Akım- zaman grafiği, Ph: 11. 81
Şekil 25 Akım- potansiyel Grafiği, Ph :8 ve Ph : 11 kıyaslaması. 82
Şekil 26 Akım-Potansiyel Grafiği, Ph8 ve Ph 11. 83
Şekil 27 - Akım-Potansiyel Grafiği, Ph 8 de konsantrasyon değişimi. 84
Şekil 28 Akım- Konsantrasyon Grafiği, Ph: 8 85

Şekil 29 Akım-Potansiyel,Ph:8;zaman değişimi.....86
Şekil 30 Akım-Zaman grafiği, Ph:8.....87
Şekil 31 Akım-Potansiyel Grafiği, Ph:8, T:300 sn.....88
Şekil 32 Akım-Konsantrasyon Grafiği,Ph:8,T:300 sn.....89

1.GİRİŞ

Voltametri, inorganik, fiziko ve biyokimyacılarca çeşitli ortamlarda meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme işlemlerinin incelenmesi, yüzeydeki adsorpsiyon işlemlerinin araştırılması ve kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrot yüzeylerinde cereyan eden elektron aktarım mekanizmalarının aydınlatılması gibi analitik olmayan amaçlar için oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.(Holler S W, Analitik Kimya)

1960'ların ortalarında klasik voltametrik tekniklerde yapılan birkaç temel gelişmeler sayesinde, bu voltametrinin duyarlığı ve seçiciliği büyük oranda artırıldı. Aynı zamanda, ucuz cihazların yapılıp kimyacıların kullanımına sunulması sağlandı. Ayrıca voltametrinin sıvı kromatografisi ile birleştirilmesi sonucu, çeşitli kompleks karışımların analizinde kullanılabilecek güçlü sistemler geliştirildi. Modern voltametri halen yükseltgenme ve indirgenme işlemlerinin yanı sıra, adsorpsiyon işlemleri ile de ilgilenen çeşitli kimyacılar için son derece kullanışlı bir metot olmaya da devam etmektedir(Gündüz T, İnstrümental Analiz).

2. VOLTAMETRİK YÖNTEMLER

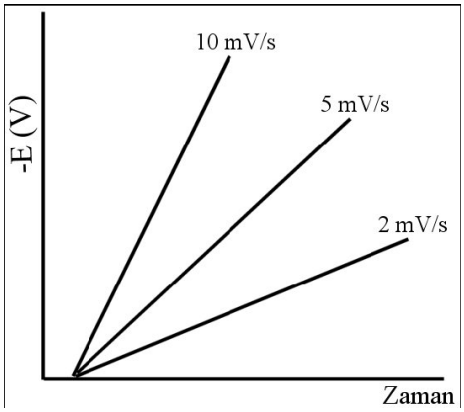
Voltametri, tam konsantrasyon polarizasyonu şartlarında bir elektrokimyasal hücrede oluşan akımın ölçülmesine dayanır. Voltametrik yöntemlerde analit minimum miktarda harcanır. Yani tüketen bir metot değildir. Voltametri, çalışma elektrotunun polarize olduğu şartlar altında akımın, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak ölçülmesinden faydalanarak, analit hakkında bilgi edinilen (miktar, tersinirlik, mekanizma, oluşum sabitleri v.s.) elektroanalitik tekniklerdir. Voltametride hücre içerisinde gerçekleşecek olaylar için çeşitli uyarma sinyalleri vardır. Bunlar şu şekilde gruplara ayrılabilir: .(Gündüz T, İnstrümental Analiz)

2.1. Voltametride Uyarma Sinyalleri

Voltametride uyarma sinyali olarak potansiyel kullanılır. Bu uyarma sinyali metodun temelini teşkil eden karakteristik akım cevapları oluşturur.

A. Doğru akım

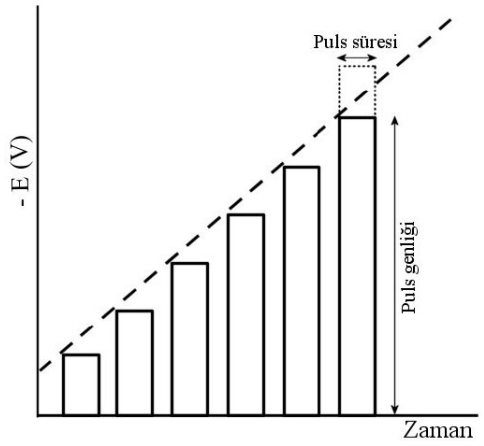
Klasik voltametrik uyarma sinyali Şekil 1'de gösterilen doğrusal taramadır, burada, hücreye uygulanan potansiyel, zamanın fonksiyonu olarak doğrusal bir şekilde artırılır (genellikle 2, 5 veya 10 mV/s hızla). Bu sırada, hücrede oluşan akım zamanın (ve dolayısıyla uygulanan potansiyelin) fonksiyonu olarak kaydedilir.



Şekil 1 Doğru akımın zamana karşı grafiği.

B. Normal puls

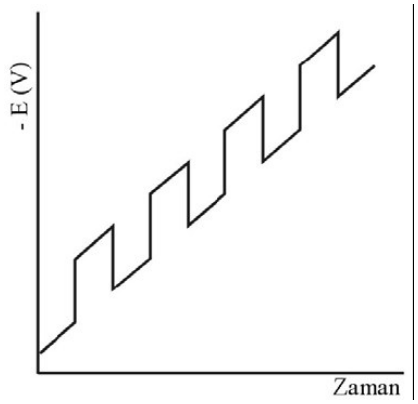
Belli zaman aralıklarında artan genliklerde potansiyeller uygulanır. Akımlar bu pulsların ömrü süresince, çeşitli anlarda ölçülür.



Şekil 2 Pulslu uyarma sinyali.

C. Diferansiyel puls

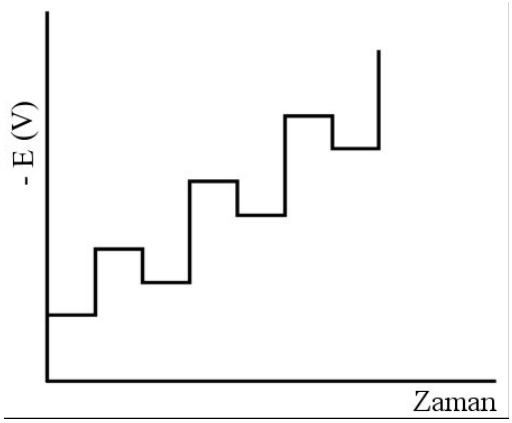
D.C. üzerine belli aralıklarla küçük genliklerde (50, 100 mV) potansiyeller uygulanır.



Şekil 3 Diferansiyel Puls uyarma sinyali

D. Kare dalga

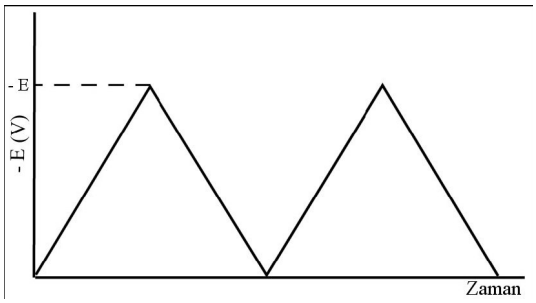
Kademeli artan potansiyel üzerine belli aralıklarda potansiyeller uygulanır.



Şekil 4 Kare dalga uyarma sinyali

E. Üçgen dalga

Potansiyel ilk olarak maksimum olacak kadar doğrusal olarak artar ve aynı süre içinde eski değerine doğrusal olarak azalır. Zamana karşı akım ölçülür. Şekil 5 Üçgen dalga uyarma sinyali. Yukarıda gösterilen uyarma sinyallerinden biri kullanılarak bir voltametri hücresine potansiyel uygulanırsa uygulanan potansiyel kadar bir akım oluşması beklenir. Fakat gerçekte bu böyle değildir. Hücre içerisinde olan olaylar sonucu akımda değişme gözlenir.



Şekil 5 Üçgen dalga uyarma sinyali.

Bir voltametri sisteminde hazırlanan bir hücrede çeşitli elektrotlar bulunmaktadır. Bu elektrotların çeşidine göre gözlenen olaylar, akım ve potansiyel değişimleri farklı olabilmektedir. Elektrotlar arasına uygulanan potansiyel sonucu

ortamda bulunan elektroaktif maddenin elektrot yüzeyine hareketi başlar. Burada gözlenen madde taşınma şekilleri farklıdır. Ayrıca potansiyel sonucu elektrot yüzeyinde konsantrasyon değişimi gözlenmektedir. Bu olaylar sonucu bir akım elde edilir. Bu akım tek bir akımdan ibaret değildir. Birçok akımın birleşimidir. Ayrıca akım polarizasyon olaylarına bağlıdır. Oluşan akım bir yazıcı sayesinde kâğıda aktarılırsa voltamogramlar elde edilir.

2.2. Elektrot Çeşitleri

Voltametri çalışmalarında üç elektrotlu sistemler kullanılır. Bu elektrotlar; Çalışma elektrotu, Referans elektrot ve karşıt elektrottur.

2.2.1. Çalışma elektrotları

Voltametride polarizasyonu sağlamak için çalışma elektrotları, yüzey alanı birkaç milimetre kare olan mikro elektrotlardır. Çalışma elektrotuna metal indikatör elektrotta denebilir. Çalışma elektrotları ortamdaki reaksiyondan etkilenen ve bunu potansiyel olarak gösteren elektrotlardır. Genelde yumuşak metal dediğimiz metaller kullanılır. Örneğin Ag veya Cd kullanılabilir. Oksitlenen Fe, Pb kullanılmaz. Bunlar havada bile oksitlenebilirler. Farklı pH'larda çökme, çözünme gibi olaylar gösterirler. Reaksiyon sonucu oksijen çıkışı varsa bu maddelerin yapısını bozar. Çalışma elektrotu olarak 1. dereceden veya 2. dereceden olabilir;

$$AgCl + e^- \rightleftharpoons Ag + Cl^-$$

$$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag \qquad E = E^o - 0{,}0592 \log \frac{1}{[Ag^+]}$$

her iki reaksiyonda olabilir.

$$[Ag^+][Cl^-] = K_{çç} \qquad [Ag^+] = \frac{K_{çç}}{[Cl^-]} \qquad E = E^o - 0{,}0592 \log \frac{[Cl^-]}{K_{çç}}$$

Bu yapılanla [Cl-]'deki değişim ile E ölçülür. Çözeltideki diğer maddeler yani formüldeki diğer seçeneklerin hepsi sabittir. Bu tip elektrotlara 1. dereceden metal elektrot denir. Bir 2. dereceden elektrot ise;

$$HgY^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Hg + Y^{4-} \quad (Y^{4-}: \text{EDTA})$$

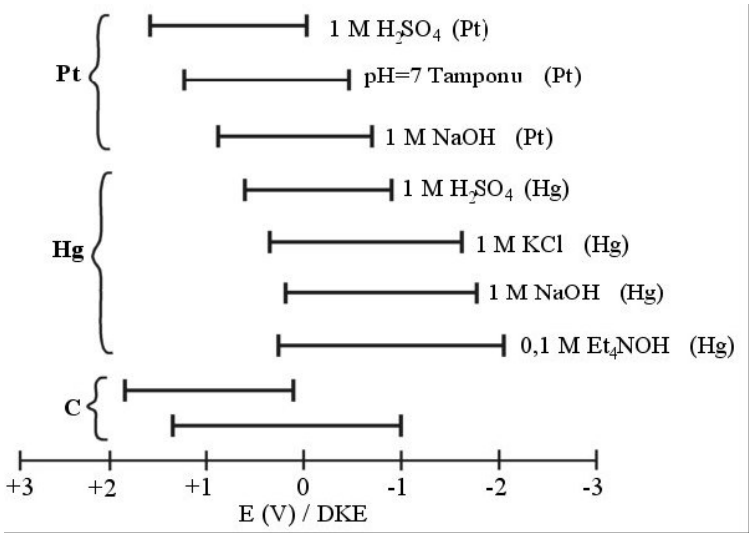
Bu reaksiyonda indirgenen civa (Hg)'dır. EDTA indirgenme yükseltgenme reaksiyonuna girmemektedir.

$$E = E^o - \frac{0{,}0592}{2}\log\frac{[Y^{4-}]}{[HgY^{2-}]}$$

Bu denklemde $[Y^{4-}]$ ve $[HgY^{2-}]$ olmak üzere iki bilinmeyen vardır. Biri sabit tutularak diğeri bulunabilir. Bunun için ortama fazlaca EDTA ilave edilirse [HgY2-] sabit tutulmuş olur. Denklem şu şekli alır.

$$E = E^o - \frac{0{,}0592}{2}\log[Y^{4-}]$$

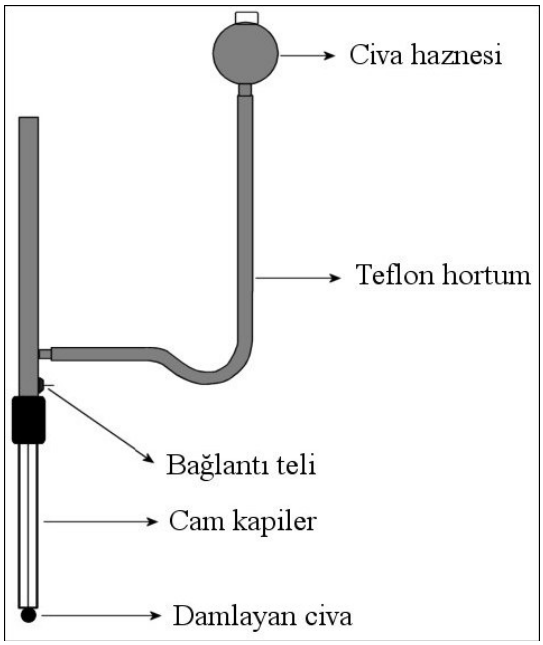
Ortamda birçok belirsizlik vardır. Başka kompleksler oluşabilir. Bu sebeplerden dolayı 2. dereceden metal elektrot denir. Voltametride kullanılan mikroelektrotlar çeşitli şekil ve büyüklüktedir. Bunlar genellikle Teflon ya da Kel-F gibi içine bir bağlantı teli yerleştirilmiş olan inert bir malzemeden yapılmış çubuğa preslenerek tutturulmuş olan küçük, düz iletken disklerdir. Bu iletken malzeme platin ya da altın gibi inert bir metal; pirolitik grafit ya da camsı karbon; kalay oksit ya da indiyum oksit gibi bir yan-iletken veya bir civa filmi ile kaplanmış bir metal olabilir. Her elektrot belli bir potansiyel aralığında çalışır. Fakat bu potansiyel aralığı sadece elektrot malzemesine değil, aynı zamanda bu elektrotların daldırıldığı çözeltinin bileşimine de bağlıdır. Bu elektrotlarda negatif potansiyel sınırı suyun indirgenmesi sonunda oluşan hidrojenin çıkmaya başlamasıdır.Civanın büyük hidrojen aşırı geriliminden dolayı, büyük negatif potansiyellere kadar civa elektrotlar kullanılabilir.



Şekil 6 Bazı çalışma elektrotlarının çalışma potansiyel aralıkları.

Damlayan civa elektrot

Bu elektrot, yaklaşık 10 cm boyunda iç çapı ~0,05 mm olan ince bir kapiler boru ve bu kapiler boruya bağlı 50 cm yükseklikte içinde civa bulunan bir hazneden oluşur. Kapilerin çapı, oluşan damlanın 2-6 s arasında kopmasını sağlayacak büyüklüktedir. Oluşan damlanın çapı 0,5-1 mm arasındadır ve oldukça tekrarlanabilirdir. Bazı uygulamalarda damla ömrü mekanik bir çekiç sistemiyle kontrol edilir.



Şekil 7 Damlayan civa elektrot.

Civa mikroelektrotları, voltametride yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunun başlıca nedenleri şöyledir:

1) Civa elektrot hidrojen iyonunun indirgenmesine karşı büyük bir aşırı gerilim gösterir. Bunun bir sonucu olarak, çinko ve kadmiyum iyonları bile asidik ortamda hidrojen gazı çıkmadan indirgenebilir. Hâlbuki termodinamik veriler önce hidrojen gazının çıkması gerektiğini söyler.

2) Damlayan civa elektrot devamlı olarak yenilenir. Başka bir deyişle, indirgenme daima saf civa yüzeyinde meydana gelir (damlalar yenilenir). Hâlbuki katı elektrot yüzeyleri, safsızlık halinde ortamda bulunan katyonlanrın indirgenmesiyle ve yüzeydeki adsorpsiyon dolayısıyla daima bir miktar kirlenir (elektrot pasifleşmesi ve zehirlenmesi).

3) Damlayan civa elektrot, ayarlanan bir potansiyelde çok iyi tekrarlanabilen ortalama akım değerleri verir. Potansiyel ayarlaması, aşağıdan yukarıya veya yukarıdan aşağıya doğru olabilir. Her iki halde tekrarlanabilen ortalama akıma

hemen ulaşılır.
Damlayan civa elektrotun, iyi olmayan yanları da vardır ve şöyledir:

1) Civa kolaylıkla yükseltgenir. Bu özelliği civanın anot elektrot olarak kullanılmasını büyük ölçüde sınırlar. +0,4 V un üstündeki potansiyellerde, civa(I) iyonu meydana gelir. Bu iyonun meydana geliş dalgası anotta yükseltgenebilen türlerin dalgalarını büyük ölçüde karıştırır. Ortamda şayet civa(I) iyonuyla çökelek veya kompleks verecek iyonlar varsa, civanın yükseltgenmeye başlaması daha düşük potansiyellerde bile görülür. Örneğin, ortamda klorür iyonları olduğu zaman, civanın yükseltgenmesi sıfır voltta başlar ve aşağıda verilen,

$2Hg + 2Cl^- \rightarrow Hg_2Cl_2 + 2e^-$ reaksiyonu

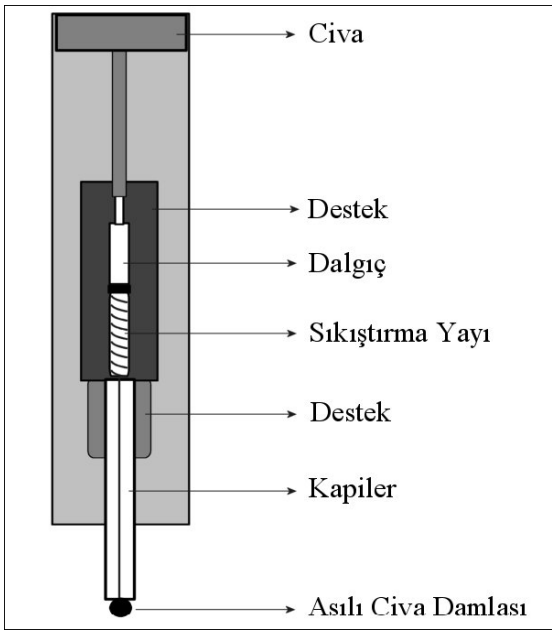
cereyan eder. Ancak, bu reaksiyondan yararlanılarak klorür iyonu tayin edilebilir (bir yönden zararlı olan bir reaksiyon, bir başka yönden yararlı olabilir).

2) Damlayan civa elektrotun istenmeyen bir başka yanı, faradaik olmayan artık akım veya yükleme akımı vermesidir. Böyle bir akım, klâsik D.C. polarografide tayin edilecek madde miktarını 10-5 M civarında sınırlar. Bundan daha düşük konsantrasyonlarda, difüzyon akımı, artık akımdan genelde küçük kalır. Bu da tayinin yapılamayacağını, yapılsa da çok büyük hatalarla yapılacağını gösterir. Ancak, son zamanlarda geliştirilen metotlarla tayin sınırı on, hatta yüz kat kadar yükseltilmiştir.

3) Damlayan civa elektrotta bazen kapiler tıkanmaları meydana gelir.

B. Asılı civa damlası elektrot

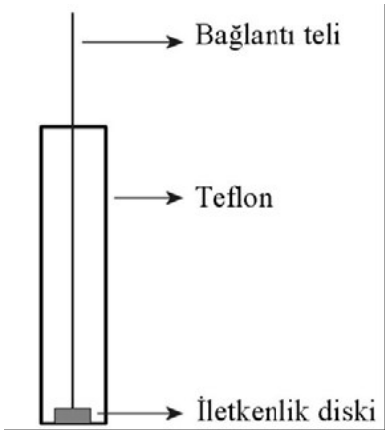
Bu elektrot, civa içeren bir hazneye bağlı çok ince bir kapiler borudan ibarettir. Civa bir mikrometre vidası ile çalıştırılan bir pistonla kapilerin dışına doğru itilir. Böyle bir mikrometre ile tekrarlanabilirliği yüzde beş veya daha iyi olan yüzey alanlarına sahip civa damlaları oluşturulabilir.



Şekil 8 Asılı civa damlası elektrot.

C. Civa film elektrot

Basit bir civa film elektrot, bir disk elektrot üzerinde civayı elektrokimyasal olarak biriktirmek suretiyle yapılır.



Şekil 9 Civa film elektrot.

2.2.2. Referans elektrotlar

Voltametri sisteminde referans elektrotların potansiyeli sabit olmalıdır. Bundan dolayı bu elektrotlar potansiyeli değişmeyecek şekilde yapılmaktadır. En çok bilene ancak pek kullanışlı olmayan Standart Hidrojen Elektrot (SHE) bir referans elektrottur.

$$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2\,(g) \qquad E^o = 0{,}000\ V$$

Referans elektrotlar genellikle bir metal ve metalin az çözünen tuzundan yapılır. AgCl, PbCl2, Hg2Cl2. Voltametride en çok kullanılan referans elektrotlar Kalomel elektrot (Hg2Cl2/Cl-) ve Ag/AgCl elektrotlardır.

A. Kalomel Elektrot

Kalomel elektrot voltametride sık kullanılan referans elektrottur. Bu elektrot laboratuarda rahatlıkla hazırlanabilmektedir. Bunun için civa ve doygun KCl çözeltisi gereklidir. Bu elektrotun potansiyelinin sabit kalması şu şekilde açıklanabilir;

$$Hg_2Cl_2 \rightleftharpoons Hg_2^{2+} + 2Cl^-$$

reaksiyonun olma ihtimali çok azdır. Bunun yerine aşağıda yazılan reaksiyon gerçekleşir.

$$Hg_2Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg + 2Cl^- \qquad E^o = 0{,}242\ V$$

Bu reaksiyon için Nernst eşitliği yazılırsa

$$E = E^o - \frac{0{,}059}{2}\log[Cl^-]^2$$

Bu denklemde Cl- derişimi sabit tutulursa E sabit kalır. Hazırlanan KCl çözeltisi doygun olursa Cl- derişimi değişmez.

Civa çözelti kabının dibine konur ve anot olarak kullanılan platin tel civa içine daldırılır. Civa anotlu bir düzenekte, uygulanan potansiyele karşı devreden geçen akım şiddeti bellidir. Ancak, katot ve anodun her birinin potansiyelleri belli değildir.
Çünkü Eu = Ek - Ea dur. (Eu uygulanan, Ek katot, Ea anot potansiyelleridir). DKE'tun potansiyeli temasta bulunduğu çözeltideki klorür iyonlarının konsantrasyonuna bağlı

olarak değişir. Klorür, iyonları genellikle söz konusu çözeltiye konan ve adına destek maddesi denen maddenin anyonudur. Başka maddeler de kullanılmasına rağmen, destek maddesi olarak genellikle KCl kullanılır. Destek maddesinin çalışma ortamındaki konsantrasyonu, üzerinde çalışılan madde konsantrasyonundan genellikle binlerce kez daha büyüktür. Bol miktarda klorür iyonlarıyla temas olan civa, potansiyeli belli olmayan bir kalomel elektrot gibi davranır. Çünkü, cihazla çalışırken katotta (-) indirgenme olurken anotta da (+) yükseltgenme olur ve kalomel meydana gelir (genelde istenmeyen bir olay).

Bu reaksiyon anot potansiyelinin +0,4 volt olmasıyla başlar ve devam eder. Bundan dolayı anodunun potansiyeli belli olmayan bir elektrot yerine, belli olan bir elektrot tercih edilir ve anot olarak doymuş potasyum klorürlü standart kalomel elektrot kullanılır. Doymuş potasyum klorürlü standart kalomel elektrotun belirli bir potansiyeli (Eo = +0,242 volt) olduğundan, elektrotlar arasına belirli bir potansiyel uygulandığında, katodun veya civa damlalı elektrotun potansiyeli belli olur.

B. Ag/AgCl Elektrot

$$AgCl + e^- \rightleftharpoons Ag + Cl^- \qquad E = E^o - 0{,}0592\log[Cl^-]$$

$$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag \qquad E = E^o - 0{,}0592\log\frac{1}{[Ag^+]}$$

her iki reaksiyonda olabilir.

$$[Ag^+][Cl^-] = K_{çç} \qquad [Ag^+] = \frac{K_{çç}}{[Cl^-]} \qquad E = E^o - 0{,}0592\log\frac{[Cl^-]}{K_{çç}}$$

Burada Cl^- derişimi sabit tutulduğunda E potansiyeli sabit kalmış olur. Çözeltideki diğer maddeler yani formüldeki diğer seçeneklerin hepsi sabittir.

2.3. Madde Taşınma Şekilleri

3 Çeşit madde taşınma şekli vardır. Bunlar; karıştırma, elektrostatik göç ve difüzyondur.

Karıştırma ile iyonlar çabucak elektrot yüzeyine gelir ve indirgenirler. Bunun olmaması istenir. Bu sebeple çözelti karıştırılmaz. Elektrostatik göç ile olan madde taşınmasında, çözeltide bulunan iyonlar elektrostatik olarak bir taraftan diğer tarafa çekilirler. Bu olayın olmaması istenir. Engellemek için ortama incelenen iyondan derişim olarak 100 kat fazla olan elektrolitler ilave edilir (Destek elektrolit). Bir çözeltinin iki bölgesi arasında konsantrasyon farkı varsa, iyon veya moleküller derişik bölgeden seyreltik bölgeye doğru hareket ederler. Voltametri sisteminde akım çekilmek üzere uygulama başlatılır başlatılmaz elektroda en yakın tabakadaki An+ ' lar indirgenir ve o tabakada [An+]0=0 olur. Bu tabakanın adı Gibbs-Helmhotz tabasıdır. Elektrot yüzeyinde iyon derişimi 0 olduğundan çözeltiden elektrota madde akışı olur. Oluşan bu olaya difüzyon denir. Bu olay konsantrasyon farkı kalkıncaya kadar devam eder. Difüzyon hızı konsantrasyon farkı ile doğru orantılıdır.

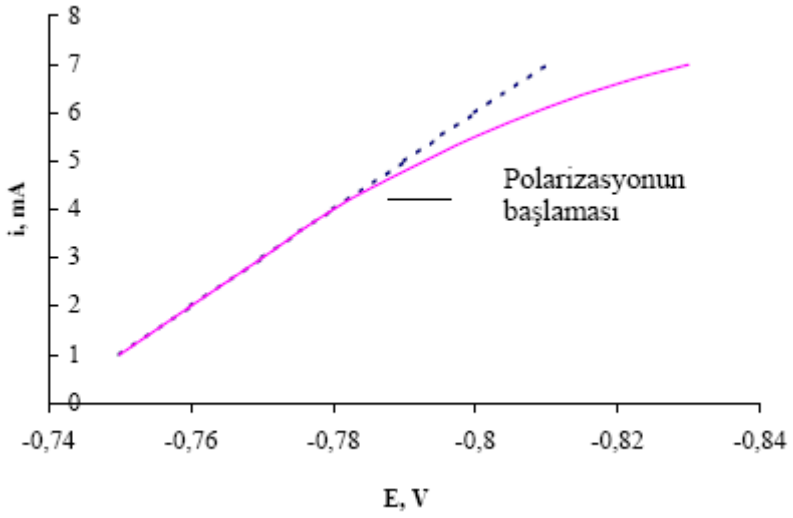
Difüzyon hızı=k'([An+]-[An+]0) eşitliği ile verilir. Burada [An+] maddenin çözelti içindeki konsantrasyonu, [An+]0 ise elektrot yüzeyindeki konsantrasyonudur. k orantı sabitidir. Herhangi bir anda [An+]0 değeri elektrot potansiyeli ile belirlenir ve Nernst eşitliğinden hesaplanabilir.

$$E_{katot} = E^{0}_{A^{n+}} - \frac{0,059}{n} \log \frac{1}{[A^{n+}]_0}$$

Burada E katot, uygulanan potansiyeldir. Uygulanan potansiyel negatif yapıldıkça [An+]0 daha da küçülür ve difüzyon hızı ve akım daha büyük olur. Difüzyonda sıcaklık ve konsantrasyon etkilidir.

1.4. Polarizasyon

Bir elektrolitik hücrede akımın uygulanan potansiyelin fonksiyonu olarak grafiği, doğrusal olmalıdır. (Şekil 10).



Şekil 10 Elektrolit hücrede akımın potansiyelle değişimi

Grafikten görüldüğü gibi eğri küçük akımlarda doğrusaldır. Uygulanan potansiyel arttırıldıkça doğrusallıktan sapma görülür. Yüksek akımlarda doğrusal olmayan davranış gösteren hücrelere polarizlenmiş denir. Polarizasyon derecesi aşırı gerilimle verilir. Aşırı gerilim Π ile gösterilir. Grafikten de anlaşılacağı gibi istenilen akımı elde etmek için, polarizasyon yüzünden daha fazla potansiyel uygulamak gerekir. (Euy=E katot-E anot-IR-Π). Bir elektrotun polarizasyon derecesi geniş bir aralıkta değişir. Bazı olaylarda aşırı gerilim sıfıra yaklaşırken bazılarında ise akım potansiyelden bağımsız olacak kadar büyük olur. Polarizasyon olayı iki şekildedir.

1.4.1. Konsantrasyon polarizasyonu (Çözelti içi)

Çözeltideki elektron aktarımı sadece elektrot yüzeyinin hemen yanındaki birkaç nanometre kalınlığındaki ince film tabakasında gerçekleşir. Buradan sınırlı sayıda iyon veya molekül geçebilir. Hücrede kararlı bir akımın oluşabilmesi için bu tabaka devamlı bir şekilde çözeltiden elektroaktif tür ile beslenmelidir. Yani elektroaktif iyon elektrokimyasal reaksiyonla harcanırken, akımın geçmesine yetecek kadar uygun bir

hızla yüzey filmine taşınmalıdır. Elektrota yakın yerlerde An+ iyonları fazlalaşır. Zamanla burada iki etki söz konusu olur.

1) İyonlar elektrotta indirgenmek ister

2) + +' yı iter

1 eşdeğer gram madde transferi ile ortaya çıkan akım miktarına Faraday denir.

$$A^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons A$$

reaksiyonuna göre yürüyen bir hücreden 0,01 A' lık bir akım çekildiğinde;

$$0{,}01\frac{coul}{s}.\frac{1F}{96487coul} \approx 10^{-7}\,Faraday/s$$

Yani 1 saniyede 10-7 Faraday A2+ elektrot yüzeyine gelmelidir. Oluşan iki etkiden dolayı elektrot yüzeyine gerekli sayıda A2+ gelmemektedir. Yani katot indirgemeye elverişli olduğu halde, etrafında indirgeyecek daha fazla madde bulamaz.
Elektroaktif tür, istenen akımın oluşacağı kadar hızlı katot yüzeyine gelemediğinden konsantrasyon polarizasyonu ortaya çıkmaktadır.

1.4.2. Kinetik polarizasyon (Aşırı gerilim)

Elektrot yüzeyine gelen madde indirgenir. Burada gerçekleşen reaksiyon yavaş olduğunda kinetik polarizasyon meydana gelir.

Akım Yoğunluğu: 1 cm2 başına düşen Amper sayısı (A/cm2).

Kinetik polarizasyonu azaltabilmek için akım yoğunluğunun düşük olması istenir. Elektrot bileşimi değiştirilerek veya elektrot şekli ve yüzeyi değiştirilerek akım yoğunluğu azaltılabilir. Gaz çıkışı olan reaksiyonlarda gaz kabarcıkları elektrot yüzeyini kaplar ve yüzey alanı azalır. Bu şekilde akım yoğunluğu artar. Sıcaklık kinetik polarizasyonu olumlu etkilemektedir.

1.5. Elektrot Yüzeyinde Konsantrasyon Değişimi

Bir voltametri hücresi içerisinde bulunan A maddesinin potansiyel uygulaması sonucu P maddesine dönüştüğü kabul edilirse;

$$A + ne^- \rightleftharpoons P$$

reaksiyonun Nernst eşitliği yazılırsa;

$$E_{uyg} = E_A^o - \frac{0,059}{n} \log \frac{C_P^o}{C_A^o} - E_{Ref}$$

C^o_A : A maddesinin başlangıç konsantrasyonunu

C^o_P : Ürünün başlangıç konsantrasyonu.

E_{uyg} : Mikroelektrot ile referans elektrot arasındaki potansiyeli

Çalışma elektrotu çok küçük olduğundan, elektrolizin kısa sürede çözeltinin konsantrasyonunu önemli ölçüde değiştirmediği de kabul edilir. Sonuç olarak çözeltideki A' nın konsantrasyonu olan CA elektrolizle önemli ölçüde değişmez ve çözeltideki P' nin konsantrasyonu da pratik olarak sıfır alınabilir (Cp =0). İndirgenmenin, karıştırılan çözeltiye daldırılmış düzlemsel bir mikroelektrot üzerinde meydana geldiğinde oluşan konsantrasyon / uzaklık değişimleri incelenmek istenirse öncelikle çözelti içindeki sıvı akışının nasıl geliştiğini açıklamak gerekir. Çözelti içinde sıvı akışının düzenli olmadığı üç akış tipi gözlenir:

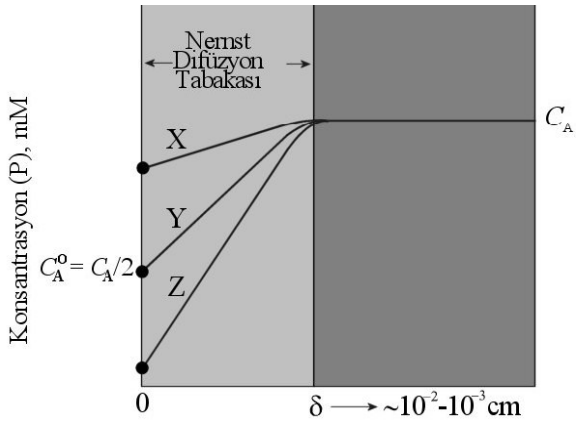
1) Tür-bülent akış: Elektrottan uzak çözelti yığınında gözlenir.

2) Laminer akış: Yüzeye yaklaşıldığında bir laminer akışa geçiş olur. Laminer akışta sıvı tabakaları elektrot yüzeyine paralel bir yönde birbiri üzerinde kayarlar.

3) Elektrot yüzeyinden δ cm uzakta, laminer akımın hızı, sıvı ile elektrot arasındaki sürtünmeden dolayı sıfıra yaklaşır ve bunun sonucunda da elektrot çevresinde ince, durgun bir çözelti tabakası oluşur. Bu tabakaya Nernst difüzyon tabakası adı verilir. Analit ve ürünlerin konsantrasyonları yalnızca bu tabaka içinde elektrot yüzeyinden uzaklığın bir fonksiyonu olarak değişir.

Şekil 11'de, X, Y, Z ile gösterilen üç potansiyel değerinde A' nın konsantrasyonunun uzaklık ile değişimini gösterir. Çözelti iki bölgeye ayrılır. Bu bölgelerden birisi çözelti yığını olup burada kütle aktarımı karıştırıcı tarafından

oluşturulan mekanik konveksiyonla sağlanır. Bu bölgede A' nın konsantrasyonu CA'dır. İkinci bölge ise, elektrot yüzeyinin hemen yanındaki δ kalınlığındaki Nernst difüzyon tabakasıdır. δ yaklaşık olarak 0,01 - 0,001 cm arasındadır. Bu difüzyon tabakası içinde kütle aktarımı, aynen karıştırılmayan çözeltilerde olduğu gibi yalnızca difüzyon ile olur. Fakat karıştırılan bir çözeltide difüzyon dar bir sıvı tabakasında görülür, çözeltinin tamamına yayılmaz: Bunun sonucunda, bir potansiyelin uygulanmasından kısa bir süre sonra kararlı, difüzyon kontrollü akımlar oluşur.



Şekil 11 Elektrot yüzeyinde konsantrasyon değişimi.

Bu şekillerde X potansiyel değerinde, elektrot yüzeyindeki A' nın denge konsantrasyonun başlangıç değerinin yaklaşık %80'ine kadar azalır. Bunun yanında P' nin denge konsantrasyonu aynı miktarda artar. (Yani C°p = CA - C°A). Yarıdalga potansiyeli olan Y potansiyelinde ise, elektrot yüzeyinde bu iki türün denge konsantrasyonları yaklaşık aynı olup CA/2'ye eşittir. Z noktasındaki ve daha yüksek potansiyellerde, A' nın yüzey konsantrasyonu sıfıra yaklaşırken, P' nin yüzey konsantrasyonu A' nın başlangıç konsantrasyonu CA' ya yaklaşır. Z'den daha negatif potansiyellerde elektrot yüzeyine yaklaşan hemen hemen bütün A iyonları anında P'ye indirgenir. Bu şekilde oluşan P hızla yığın çözeltiye difüzlenir. Böylece yüzey tabakasındaki P konsantrasyonu CA'da sabit kalır.

1.6. Akım Çeşitleri

Bir voltametri hücresinde yapılan elektroliz sonrası oluşan akım, elektroaktif maddenin elektrot yüzeyine ne kadar hızlı taşındığının kantitatif bir ölçüsüdür. İndirgenme veya yükseltgenme sonucu oluşan akım çeşitli isimler altında incelenmiştir.

1.6.1. Sınır akımı

Voltametride eletrotlar arasına uygulanan potansiyel sonucunda ortamda bulunan elektroaktif maddeler indirgenir veya yükseltgenir. Bu olay sonucunda bir akım oluşur. Ortamda bulunan elektroaktif maddenin elektrot yüzeyinde tamamen indirgenmesiyle oluşan akıma sınır akımı denir. Bu sınır akımını başka akımlarda etkiler. Bunlar;

1) Göç akımı,
2) Artık akım,
3) Kinetik akım,
4) Adsorpsiyon akımıdır.

Göç Akımı

Çözelti içerisinde bulunan iyonların yüklerinden dolayı bir hareket vardır. Bu hareketli iyonların elektrot yüzeyine gelmesi ile bir akım oluşur. Göç akımı, polarogramı alınacak elektroaktif madde ortamına destek elektrolitin yeterince konmaması sonucu meydana gelir ve sınır akımını büyük ölçüde etkiler. Destek elektroliti konmadığı veya yeterince konmadığı hallerde bir maddenin sınır akımı, bulunması gereken sınır akımından birkaç kat daha büyük olabilir. Bunun için polarogramı alınacak elektroaktif madde çözeltisinin bulunduğu ortama yeterince destek elektrolit konur (genellikle çözelti destek maddesi bakımından 0,1 M olmalıdır). Ancak, böyle bir ortamda sınır akımı konsantrasyonla orantılı olur.

Artık akım

Her polarogramda bir artık akım vardır. Bunun nedeni,

1) Destek çözeltisinde bulunan yabancı maddeler,

2) Yüklenme akımı (kapasitif akım, yoğunlaşma akımı) dır.

Destek çözeltisindeki yabancı maddeler de başlıca şöyledir:

a) Çözeltide bulunan moleküler oksijen,

b) Damıtık suda bulunan ağır metal katyonları,

c) Destek maddesinde bulunan yabancı maddeler.

Bu kaynaklardan gelen yabancı maddelerin konsantrasyonları çok düşük olduğundan, belirgin dalga vermezler. Kullanılan su ve destek maddesi ne kadar saf olursa, artık akım o kadar az olur.

Yüklenme akımı (kapasitif akım), civa damlasının çözeltiye göre yük kazanmasından ileri gelir. Uygulanan potansiyel doymuş kalomel elektroda karşı -0,4 V'tan daha negatifse, damlanın yüzeyi çözeltiye göre negatif yüklenir. Negatif yüklü damlacıklar bir elektrottan ötekine taşındıklarından ve bu taşınma ardarda olduğundan, devamlı ve küçük bir akım geçer. Uygulanan akım doymuş kalomele karşı -0,4 V'tan daha pozitif ise, civa damlasının yüzeyi çözeltiye göre pozitif yüklenir. Yani damlanın kopması anında üzerindeki elektronlar kapilerin içinde kalan civanın içine itilir.Doymuş kalomel elektroda karşı -0,4 V'taysa civa damlasının yüzeyi çözeltiye karşı yüksüz hale gelir.

Kinetik akım

Sınır akımı bazı hallerde sadece söz konusu taneciğin difüzlenme hızına değil, aynı zamanda onun ortamda bulunma şekline de bağlıdır. Örneğin formaldehitin konsantrasyonunu polarogramından hesaplamak mümkün olmaz. Çünkü, formaldehitin hidrate olmuş (monohidrat) şekliyle, hidrate olmamış şekli sulu ortamda bir denge meydana getirir. Bu denge büyük ölçüde hidrat,

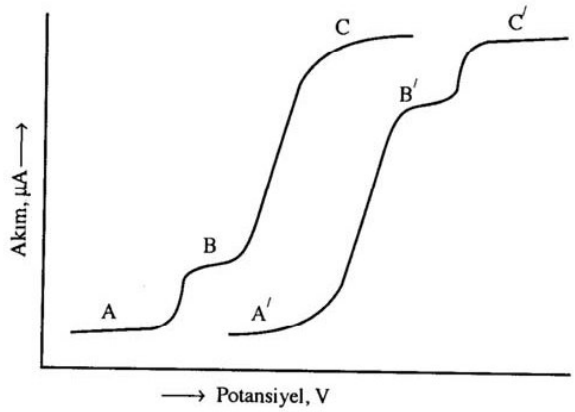
$$HCHO.H_2O \rightleftharpoons HCHO + H_2O$$

tarafına kayar. Hidrat polarografik reaksiyona girmediği halde, susuz hali girer. Öte yandan, hidratın susuz hale dönüşme hızı, susuz halin difüzlenme hızından çok yavaş

olduğundan, polarografik akım i1koviç denklemini sağlamaz ve ondan çok küçük kalır. İşte böyle durumlardaki polarografik akıma kinetik akım denir.

Adsorpsiyon akımı

Polarogramı alınmak istenen maddenin yükseltgenmiş veya indirgenmiş halinin (ABC ve A'B'C') elektrot yüzeyinde adsorplanması sonucu, elektrotun reaksiyona giren yüzeyi küçülür. Bunun sonucu bek1enenden küçük bir da1ga meydana gelir.Bu dalgayı meydana getiren akıma adsorpsiyon akımı denir. Meydana gelen bu yeni akım sınır akımını büyük ölçüde etkiler (küçültür). Böyle bir dalga belirli bir potansiyel aralığında meydana gelir (AB ve B'C') Şekil 12.



Şekil 12 Polarogramı alınacak maddenin adsorpsiyonu ve meydana getirdiği

Başka bir deyişle, öndalga esas dalgadan önce ortaya çıkar ve dikkat edilmezse onun yüksekliğini düşürür (sınır akımını etkiler). Adsorpsiyon dalgasından sonra esas dalga veya difüzyon dalgası başlar. Böyle hallerde sınır akımının yüksekliği olarak bu iki (AB ve BC) dalganın yükseklikleri toplamı alınır.

1.6.2. Difüzyon akımı

İlkoviç, difüzyon akımının nelere bağlı olduğunu incelemiş ve

$$i_d = 607nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}c$$

denklemini vermiştir. Denklemde;
id, difüzyon akımı, n, mol başına faraday sayısı (elektrik miktarı), D, difüzyon katsayısı (birimi cm2/s), m, Saniyede mg olarak akan civa miktarı, t, Bir damlanın kopma süresi (saniye olarak), c, indirgenen maddenin konsantrasyonu (litrede milimol olarak). Deneyler, aynı cihaz ve sabit şartlarda yapılırsa, konsantrasyondan (c) başka bütün değişkenler sabit hale gelir ve denklem,

$$i_d = kc$$

şeklini alır. Polarografîde sıcaklık çok önemli bir faktördür. Sıcaklığın bir derece değişmesi sonucun %2,5 kadar farklı çıkmasına neden olur.

Difüzyon Akımı Konsantrasyon Bağıntısı
Difüzyon akımı konsantrasyona bağlıdır. Konsantrasyonun artmasıyla artar.
Polarografik bir indirgenme, voltametridekine benzetilerek,

Yük + ne- →İnd

şeklinde gösterilebilir. Yük maddenin yükseltgenmiş İnd indirgenmiş halini gösterir. Polorografik dalga veren böyle bir reaksiyonun tersinir ve hızlı olması gerekir. Açıklamayı kolaylaştırmak için indirgenenin, indirgenme standart potansiyelinin Eo= -0,30 V olduğunu kabul edilirse, polarogram alınırken çok kısa bir zamanda, mikro civa elektrot etrafındaki çok ince tabakada meydana gelen, maddenin indirgenmiş haliyle bu ince tabakanın temasta bulunduğu çözeltideki maddenin indirgenmemiş hali arasında anlık dengeler kurulur. Böyle dengelere Nernst eşitliği uygulanabilir ve

$$E_u = -0{,}30 - \frac{0{,}0592}{n}\log\frac{[\dot{I}nd]_0}{[Y\ddot{u}k]_0}$$

olur. Parentez altındaki sıfırlar, dengenin çok kısa sürelerde meydana geldiğini gösterir.

Polarografik çalışmalarda anot standart bir kalomel elektrot ve

$$E_u = E_k - E_a$$

olduğundan,

$$E_u = -0{,}30 - \frac{0{,}0592}{n}\log\frac{[\dot{I}nd]_0}{[Y\ddot{u}k]_0} - E_{DKE}$$

$$\log\frac{[Y\ddot{u}k]_0}{[\dot{I}nd]_0} = \frac{n(E_u + E_{DKE} + 0{,}30)}{0{,}0592}$$

yazılabilir. Bu eşitlikten yararlanarak maddenin yükseltgenmiş halinin, indirgenmiş haline oranı hesaplanır. Örneğin eşitlikte,

n=1

E_u=-0,60V ise,

$$\log\frac{[Y\ddot{u}k]_0}{[\dot{I}nd]_0} = \frac{-0{,}60 + 0{,}242 + 0{,}30)}{0{,}0592} = 10^{-1}$$

bulunur. Bunun anlamı şudur: Katoda -0,60 V'luk bir potansiyel uygulandığında, katot etrafındaki mikro hacimde elektroliz olur ve bir anlık dengeler kurulur. Kurulan bu anlık dengeler süresinde mikro hacim içinde bulunan taneciklerin her on bir birimden on tanesi indirgenir. Bu indirgenmiş tanecikler çözeltinin iç kısımlarına, indirgenmemiş tanecikler de katot etrafındaki mikro hacme difüzlenirler. Böyle olmasaydı akım şiddeti hemen sıfıra düşerdi.

Katot potansiyeli artırıldığı sürece yukarıdaki gibi anlık dengeler kurulur ve katodun etrafındaki mikro hacimdeki indirgenmemiş taneciklerin, indirgenmiş taneciklere oranı şöyle olur;

-0,70 volt $2x10^{-3}$

-0,80 volt $1x10^{-6}$

-1,00 volt $2x10^{-8}$

Buna göre katot potansiyeli -1,00 V'a çıkarıldığı zaman, katot bölgesindeki mikro hacim içinde indirgenmemiş taneciklerin [yük]0 sayısı sıfıra yaklaşır. Bunun anlamı şudur: Katot bölgesine ne kadar tanecik difüzlenirse, o kadar (olduğu gibi) indirgenir. Bu anda geçen akım en yüksek değerini alır. Daha önce tanımlanan sınır akımı işte bu andaki akımdır (difüzyon akımı). Ana çözeltiden bu mikro bölgeye difüzlenen madde konsantrasyonu,

$$[Yük]_d = k_1 [Yük]_1 - [Yük]_O)$$

eşitliğiyle verilir.

[Yük}d, Katot etrafında mikro hacme difüzlenen madde konsantrasyonu.

[Yük]1, Ana çözeltideki madde konsantrasyonu.

[Yük]0, Katot etrafında mikro hacimdeki indirgenmemiş madde konsantrasyonu.

k1, Difüzlenme katsayısı.

Difüzlenme hızı maddenin ortamdaki konsantrasyonuna bağlıdır. Maddenin konsantrasyonu büyükse, difüzlenme hızı da büyüktür. Uygulanan potansiyelin büyüklüğü, difüzyon hızını etkilemez. Devreden geçen akım şiddeti, maddenin difüzlenme hızına, dolayısıyla konsantrasyona bağlı olduğundan, k2 bir katsayı olmak üzere,

$$i = k_2 [Yük]_d = k_1 k_2 ([Yük]_1 - [Yük]_0)$$

$$i = k ([Yük]_1 - [Yük]_0)$$

yazılabilir, (k = k1k2). Bu eşitlik bütün polarogram süresince geçerlidir. Belirli bir potansiyelden sonra [Yük]0 ün sıfıra yaklaşması demek, i'nin id'ye eşit olması demek olduğundan, eşitlik,

$$I_d = k\,[Yük]_l$$

şeklini alır. Difüzyon akımının, konsantrasyonla orantılı olduğu bu bağıntıyla kantitatif olarak ifade edilmiş olur. Polarografik kantitatif analiz bu gerçek üzerine kurulmuştur. Daha önce de söylendiği gibi difüzlenme akımı, sınır akımından artık akımın çıkarılmasına eşittir.

1.6.3. Katalitik akım

Katalitik Akımlar şu mekanizma üzerinden yürürler:

$$O + ne^- \rightleftharpoons R$$

$$R + Z \longrightarrow O$$

Burada O maddesi, elektro aktif bir türdür, Z, tek başına bulunduğunda geçerli potansiyelde indirgenemeyen bir maddedir, R, O maddesinin indirgenmesi sonucu oluşan bir üründür. Z maddesi R ürünü ile reaksiyona girerek tekrar başlangıç maddesi olan O'yu veya başka indirgenebilir maddeleri oluşturur ve böylece O tekrar tekrar indirgenerek bir akım artışına sebep olur.

Diğer bir deyişle; bu çeşit elektrot işlemlerinde başlangıç maddesi yük transfer basamağını takip eden bir kimyasal reaksiyon ile yeniden oluşturulur. Böylece elektro aktif madde birden fazla indirgenir ve başlangıç maddesi hem difüzyon hem de kimyasal basamak ile elektrot yüzeyinde oluşturulur.

Örneğin nitrat iyonu (Z), 0,1 M sülfürik asit ve 0,2 M sodyum sülfat içeren destek elektrolitte bir pik vermez. Mo(VI) ise bu ortamda iki pik verir. İlk pik Mo(V)'e ikinci pik Mo(III)'e indirgenmeyi gösterir. Mo(III) asidik çözelti içinde nitratla oldukça hızlı reaksiyona girerek Mo(V)'e dönüşür. Nitrat içeren bir çözeltide Mo(VI)'nın ikinci

pikinin potansiyelinde elektrotta oluşmuş Mo(III), nitrat tarafından kısmen yükseltgenir. Yükseltgenmiş Mo tekrar civa yüzeyinde indirgenir. Nitratın varlığından kaynaklanan akımın artışı –bu, pikin toplam yüksekliği ve nitrat yokluğundaki difüzyon akımı arasındaki fark- nitratın katalitik akımıdır.

$Mo\ (VI) + e^- \rightarrow Mo\ (V)$ ilk pik

$Mo\ (V) + 2e^- \rightarrow Mo\ (III)$ ikinci pik

$3Mo(III) + 2NO_3^- + 8H^+ \rightarrow 3Mo(V) + 2NO + 4H_2O$

Bu çeşit katalitik pikler, Tungsten, Vanadyum, Malibdat, ve Titanyum(IV) gibi geçiş metal iyonları ile indirgenmeleri için yüksek aşırı gerilim ihtiyaç gösteren nitrat, hidrojen peroksit, klorat, perklorat ve hidroksil amin karışımlarından oluşur.

Bu davranışın önemli bir uygulaması fazlasıyla düşük derişimdeki elektroaktif maddenin kalitatif ve kantitatif tayinine imkan vermesidir. Örneğin 0,007 M hidrojen peroksit içeren 0,1 M pH=4,9 olan fosfor tamponunda 8.10-7 M Vanadyum(V)'in damlayan civa elektrotta bulunan pikinin yüksekliği 18,6 μA'dır. Normalde Vanadyum(V)'in difüzyon akımı sadece mikroamperin binde biri kadardır. Tüm akım, elektrot yüzeyindeki Vanadyum(IV) ve hidrojen peroksit arasındaki reaksiyon ile yeniden oluşan Vanadyum(V)'in indirgenmesinden dolayıdır.

Her ne kadar katalitik akımlar diğer akımlar gibi pH, sıcaklık ve diğer deneysel şartlara bağlı olsa da, bir katalitik pikin analitik amaçlar için kullanılması yüksek duyarlılığın bulunabilmesinden dolayı çoğu zaman yararlı olmaktadır.

Katalitik Hidrojen Pikleri

Aşağıda gösterildiği gibi diğer önemli bir çeşit katalitik akım, çalışılan potansiyelde kendisi indirgenmeyen fakat protonun indirgenmesini katalizleyen bir B bazını içeren çözeltilerde görülür.

$$B + HA \rightarrow HB^{+} + A^{-}$$

$$HB^{+} + e^{-} \rightarrow HB$$

$$2HB \rightarrow H_2 + 2B$$

HA hidronyum iyonu veya başka bir proton verici olabilir. B başlangıç maddesi hidronyumla birleşerek elektroaktif bir tür haline gelir. Bu madde indirgendikten sonra bir hidrojen çıkışı olur. Böyle katalitik pikler, amin, amino asit, tiyol, disülfit, alkaloid ve fosfin içeren bir çok organik bileşik ile görülür. Katalitik hidrojen pikleri bazı inorganik maddelerde de görülür.Bazen (derişik karboksilik asitler ile Tungsten(VI)'nın kompleksleri ile olarak) bunlar bahsedildiği gibi bir mekanizmadan ortaya çıkarlar. Bazı durumlarda da (birçok platin metalinin iyonları ile) hidrojen çıkışının aşırı geriliminde metallerin depolanmasının etkisinden ortaya çıkarlar.

Katalitik hidrojen pikleri normalde tersinmezdir ve çok negatif indirgenme piki ihtiva eden hidrojen iyonları bir katalizleyicinin varlığından dolayı pikleri daha pozitif potansiyellere kaydırılır. Hidrojen iyonunun indirgenme pikinin sınır akımı katalizleyicinin bir fonksiyonudur. Böyle pikler oldukça sık D.C. polarografinin organik ve inorganik uygulamalarında kullanılmaktadır.

1.7. Voltamogramlar

Tipik bir voltamogram Şekil 13'de verilmiştir. Burada bir A maddesinin civa katot üzerinde indirgenerek bir B maddesini vermesi üzerine kuru1muş bir voltamogram verilmiştir. Voltamogramlarda, katodik akım pozitif, anodik akımsa negatif kabu1 edilir. Voltametride genellikle negatif yönde potansiyel uygulanır. Şekil 13'de verilen örnekte çözeltide 1x10-4 M A, 0,1 M B ve 0,1 M HCl olduğu kabu1 edilmiştir. Burada HCl destek elektrolitidir. Elektrotta cereyan eden yarı reaksiyon tersinir olduğundan,

$$A + ne^{-} \rightleftharpoons B \qquad E^{\circ} = -0{,}50\ V$$

yazılabilir. Burada işleri kolaylaştırmak için A ve B üzerindeki yükler gösterilmemiş

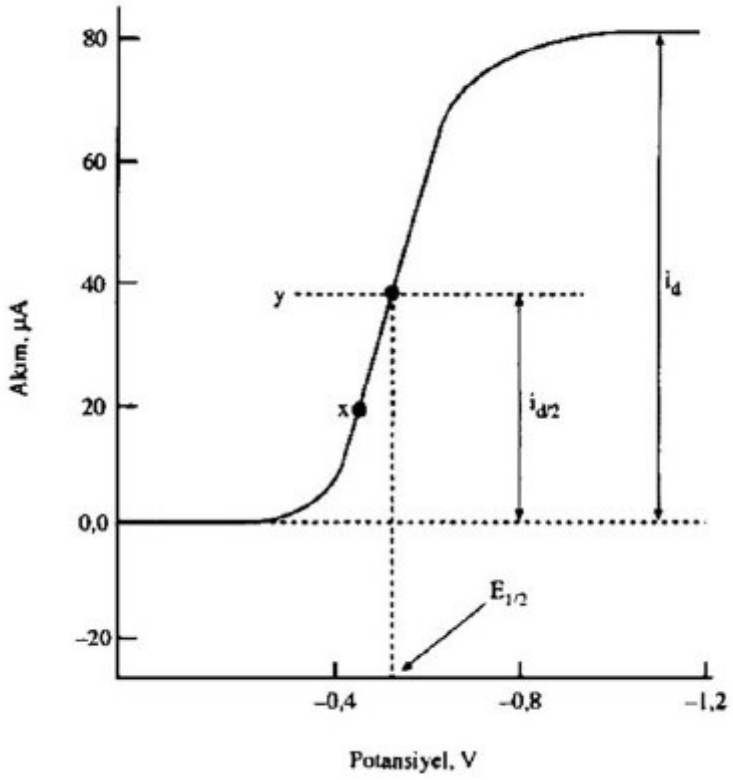
ayrıca standart yarı reaksiyonun potansiyelinde -0,50 V olduğu kabul edilmiştir.

Doğrusal tarama voltamogramları genel olarak bir sigmoittir (volümetri de olduğu gibi). Bu sigmoite voltametrik dalga denir. Voltametrik dalgada, dik yükselişten sonra gelen sabit akıma sınır akımı adı verilir ve is ile gösterilir. Sınır akımının (sabit) meydana gelmesinin nedeni analizi yapılan madde (analitin) taneciklerinin elektrot yüzeyine geldiği anda (difüzlenen) indirgenmesidir. Bu akım genel olarak maddenin konsantrasyonuyla orantılıdır ve

$$id = kcA$$

bağıntısıyla verilir. Burada cA, analizi yapılanın konsantrasyonu k da bir sabittir. Kantitatif doğrusal tarama voltametrisi bu bağıntıya dayanır. Sınır akımının yarısına karşılık olan potansiyele yarı dalga potansiyeli denir ve E1/2 sembolüyle gösterilir. Analizi yapılanın yarı dalga potansiyeli (E1/2) genel olarak standart elektrot potansiyeline (Eo) yakındır, ama ona eşit değildir.

Yarı dalga potansiyeli bir madde için fiziksel bir sabittir ve maddenin tanınmasında yardımcı olur.



Şekil 13 Bir A iyonunun B'ye indirgenmesinin doğrusal tarama voltamogramı

Bir Voltametri sisteminde bulunan elektrotlar, bu elektrotlara uygulan potansiyel sonucu oluşan akım, elektroaktif maddenin elektrot yüzeyine taşınma şekli, polarizasyon etkileri, elektrot yüzeyinde görülen konsantrasyon değişimi ve bunların sonucunda elde edilen voltamogramlar açıklandı. Böyle bir voltametri hücresinde potansiyel hesabı nasıl yapılır?

1.8. Hücre Potansiyelinin Hesabı

Hücre potansiyelini bulmak için şu eşitlikten yararlanılır:

E=EK-EA-Ej-IR-Ea

Buradaki değişkenlerin değerinin bilinmesi gerekir. Denklemdeki;

EK, EA : Katot ve anot potansiyelleri
Ej : Sıvı temas potansiyeli

IR düşüşü : Hücre içi direnç
Ea : Polarizasyon etkileri

a) Kinetik polarizasyon
b) Konsantrasyon polarizasyonu

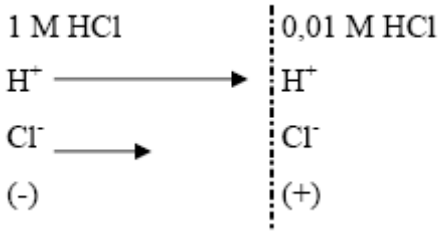
Gibs-Helmhotz eşitliğinin hücre potansiyeli ile ilişkisini veren denklem ise şu şekildedir:

$\Delta G=\Delta H-T\Delta S=-nFE$

$\Delta G=0$ ise denge $E=0$
$\Delta G<0$ ise reaksiyon kendiliğinden olur. $E>0$
$\Delta G>0$ ise reaksiyon kendiliğinden olmaz. $E<0$

Anot ve katot olarak kullanılan metal elektrotların belirlenmiş standart indirgenme potansiyelleri vardır. Elektrot olarak metal yerine bunun az çözünen bir tuzu kullanılmışsa potansiyeli eşitlikler yardımıyla bulunabilir.

İki çözelti arasında konsantrasyon farkı varsa maddeler konsantrasyonun az olduğu yöne doğru hareket ederler. Küçük olan iyonlar hızlı hareket ederken büyük iyonlar daha yavaş hareket ederler.



H+ 'lar daha hızlı hareket ettiğinden belli bir süre sonra çözeltinin sağ tarafı kısmen (+) sol tarafı kısmen (-) olur. Bu şekilde bir sıvı temas potansiyeli oluşur. Sıvı temas potansiyeli iki hücre birbirinden ayrılarak ve ortaya bir tuz köprüsü konularak engellenir.

E=IR. Elektrik akımının oluşmasını sağlayan iyonlar ilerlerken diğer iyonlarla etkileşirler. Beklenen iyon taşıma değişir. Bundan dolayı galvanik hücreden bir akım çekildiğinde elde edilen potansiyel düşecektir. Elektrolitik hücreden bir akım çekildiğinde verilmesi gereken potansiyelden daha fazla potansiyel verilmesi gerekecektir. Bu hatayı gidermek için sistemden akım çekmemek gerekir. Bu şekilde de çalışma yapılamaz. Bunun için sistemden çok çok küçük (nanoamper seviyesinde) akımlar çekilir. Bu şekilde hata 0'a yakın olur.

Yukarıda açıklanan değişkenlerin değerleri bulunduktan sonra Eş. 2.23'te yerine konularak hücre potansiyeli bulunabilir.

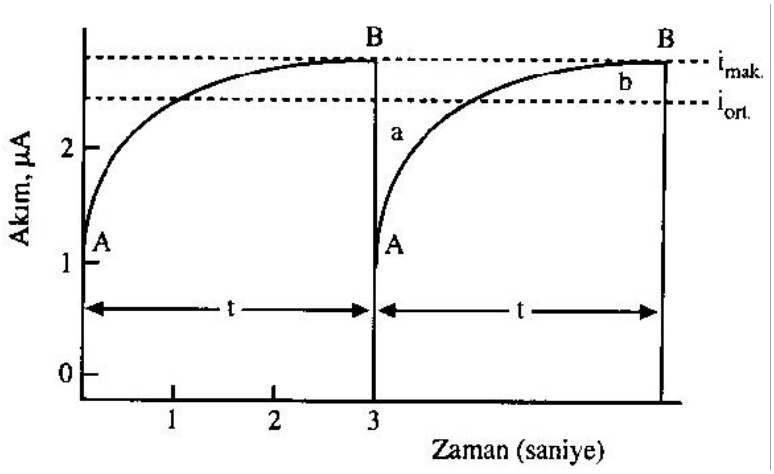
Buraya kadar bir voltametri sisteminde yer alan bazı parçalar, çözelti içinde meydana gelen olaylar, akım gibi bazı değişkenler anlatıldı. Voltametri bir çok uygulaması olan bir metottur. Bu metotların daha da geliştirilmesi için çalışmalar yapılmış ve damlayan civa elektrot kullanılarak yapılan polarografi bulunmuştur.

1.9. Polarografi

Polarografi hidrodinamik voltametriden iki yönden farklıdır. Bunlardan birincisi konveksiyonun önlenmiş olması, ikincisi ise çalışma elektrotu olarak damlayan civa elektrotu kullanılmasıdır. Polarografide konveksiyonun olmaması nedeniyle, sınır akımı, sadece difüzyon kontrollü hale gelir (difüzyondan ileri gelir). Bu nedenle polarografik sınır akımı, hidrodinamik sınır akımından onlarca defa daha küçük olur. Polarografi voltametrinin en eski ve en önemli bir dalıdır. Voltametri gibi polarografinin de dalları vardır.

1.9.1. Normal Polarografi (DC)

Polarografik akım damlayan elektrotta (çalışma elektrotu), damlanın meydana gelme ve çözelti içine düşme hızına bağlı olarak yükselir ve alçalır. Yükselip alçalma şöyle açıklanabilir. Damlayan elektrotun ucundan civa damlasının oluşmaya başlamasıyla, hücreden geçen akım artmaya başlar ve damla kapilerin ucundan koptuğu anda sıfır olur. Damlanın tekrar büyümeye başlamasıyla bir önceki hareket tekrarlanır ve böyle devam eder gider (Şekil 14).

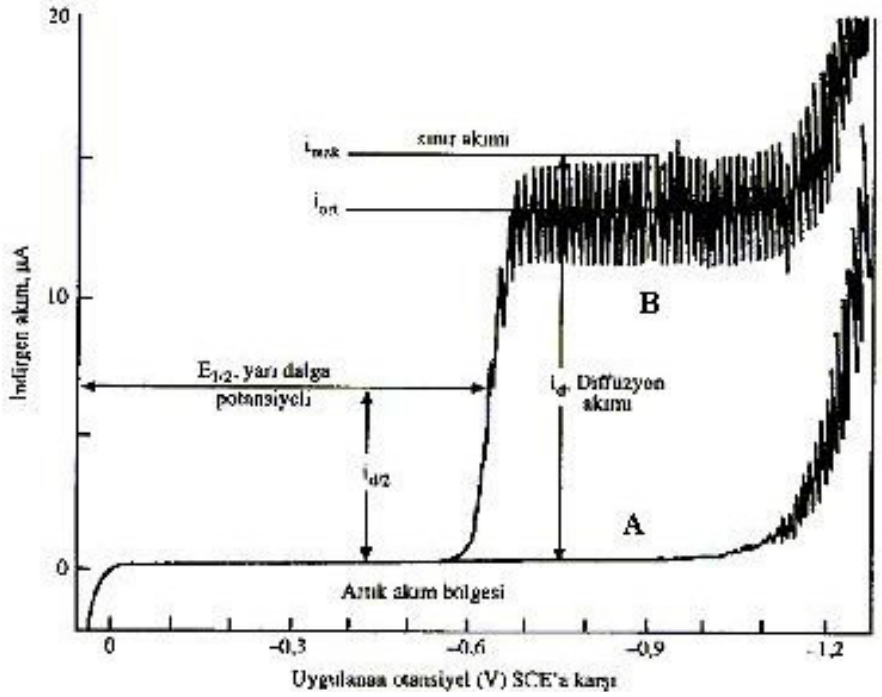


Şekil 14 Polarografik akıma damla büyümesinin etkisi.

Şekilde a alanı = b alanıdır, iort=6/7 imax

Elektrot yüzeyi büyüdükçe devreden geçen akım da büyür (AB arası). Çünkü, yüzey büyüyünce difüzlenme de büyür. Damlanın meydana gelmesi ve kopması arasında geçen akımın şekilde görüldüğü gibi ortalaması alınır. Buradaki ortalama alışık olunan bir ortalama değildir. Damlaların maksimum değerlerinin 6/7 sidir. Bu denel olarak bulunmuştur.

Bu arada bir hususun belirtilmesinde yarar vardır. Her damlanın kopması anında akım sıfır olur. Ancak akım ölçme cihazları bu hareketi takip edemezler. Ölçtükleri değerler hipotetik ortalama değerin etrafındaki değerlerdir. Cihazda elde edilen akım bir yazıcıya aktarıldığında Şekil 15'te verilen polarograma benzer şekiller elde edilir.



Şekil 15 Doğrusal tarama ile elde edilen bir polarogram
A) Sadece 1M HCl asit çözeltisinin polarogramı
B) 1x10-4M Cd2+ iyonunun 1M HCl asit çözeltisindeki polarogramı.

Ortalama akım, hipotetik sabit akımdır. Bu akım, damlanın t ömrü süresince geçen ortalama akımdır. Ortalama akımı tayin etmek için, akımın dalgalanmalarını

azaltmak gerekir. Bunun için özel filtreler kullanılır. Böyle özel bir filtreyle alınmış kadmiyum klorür polarogramı, Şekil 15.A'da verilmiştir. Bu şekilde bir polarogram almak için damlaların t zamanının tekrarlanabilir olması gerekir. Damlaların t zamanlarının farklı olmasına cihazdaki titreşimler neden olur. Bu olumsuz etki ortadan kaldırıldıktan sonra, ortalama akım ve maksimum akım kolayca bulunabilir.

1.9.1.1. Normal Polarografide damlayan elektrotta difüzyon akımı

Damlayan elektrotlarda polarografik difüzyon akımı denklemini yazabilmek için, yaklaşık küresel alanların büyüme hızlarını hesaba katmak gerekir. Bu hesaplama, bir damlanın düşme (kopma) zamanı t, kütlesi m olan civa damlasının kapiler içindeki hızına (saniyede mg olarak) ve analiz yapılanın difüzyon katsayısı D'ye (cm/s olarak) bağlıdır. Bunlar ilkoviç denkleminde yerine konduğunda, elde edilir. Burada:

$$(i_d)_{mak} = 706nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}c$$

(id)mak, maksimum akım (amper olarak), c, konsantrasyon, cm3 de mol sayısıdır. Bundan sonra ortalama akımı veren ilkoviç bağıntısı yazılmak istendiğinde yukarıda verilen 706 yerine 607 yazılır. Buna göre denklem,

$$(i_d)_{mak} = 607nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}c$$

olur. Hem maksimum, hem de ortalama akımlar, konsantrasyon hesaplanmasında kullanılabilir. Eşitlikteki $m^{2/3}\ t^{1/6}$ çarpımına kapiler sabiti denir. Bunlar damlayan elektrotun difüzyon akımı üzerine etkisini gösterir. Her iki terim de deneysel hesaplanabilir.

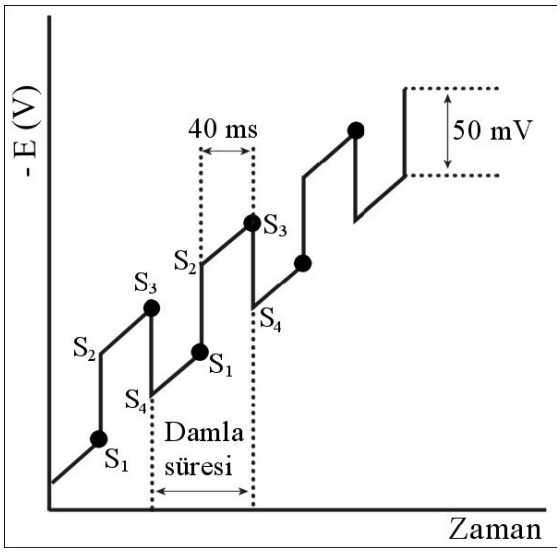
1.9.2. Diferansiyel Puls Polarografisi (DPP)

Yakın zamanlara kadar doğrusal tarama polarografısi çok kullanılan analitik bir metottu. Ancak, son yıllarda kullanımı azalmaya başladı. Bunun nedeni sadece daha pratik ve ucuz olan ve o yıllarda büyük gelişme gösteren spektroskopik metotlar değil, bu metodun pek pratik olmayan cihazlara ihtiyaç göstermesi, yavaş olması ve en önemlisi tayin sınırının düşük olmasıdır. Doğrusal tarama polarografısinin bu arzu edilmeyen özelliklerini bertaraf etmek üzere geniş çaplı araştırmalar yapılmış ve sonunda puls polarografı metotları bulunmuştur. Puls polarografilerinde kullanılan damlayan civa elektrot da büyük ölçüde değiştirilmiştir. Puls polarografileri genel olarak ikiye ayrılır. Bunlar:

1) Diferansiyel puls polarografisi,
2) Kare dalgalı puls polarografisi,

1.9.2.1. Pulslu diferansiyel Polarografi

Pulslu diferansiyel polarografide iki doğru akım potansiyeli uygulanır. Uygulanan potansiyellerden biri doğrusal olarak yükselen D.C. taraması, diğeri pulslu olarak bu potansiyelin üstüne binen sabit genlikte (25, 50, 100 mV) bir doğru akım potansiyeli şeklindedir (Şekil 16). Sı, noktasında uygulanan bir puls potansiyeli toplam potansiyeli S2 noktasına yükseltir ve belirli bir süre sonra, örneğin 40 ms sonra S3 noktasına gelinir. Bu noktada puls potansiyeli kesilir ve potansiyel S4 noktasına düşer. Puls potansiyelinin uygulandığı süre kadar (40 ms) puls potansiyeli uygulanmaz (bekleme süresi) ve ikinci S1, noktasına gelinir. S1 noktasında tekrar aynı süre puls potansiyeli uygulanır ve doğrusal potansiyelin üzerinde S2 ve S3 noktalarına gelinir. Burada puls potansiyeli gene kesilir ve S4 noktasına gelinir. Pulslar ve aralıklar böyle devam eder gider. Burada Sı ile S3, uygulanan puls potansiyelinin başını ve sonunu gösterir. Hem anolog hem de dijital cihazlarda puls potansiyeli uygulamaları birbirine çok benzer.



Şekil 16 Diferansiyel puls polarografisinde uyarma sinyalleri

Bu teknikte iki noktada akım okunur. Bunlardan biri puls potansiyeli uygulamasından hemen önce, diğeri de puls potansiyeli bitiminden hemen öncedir. Bu şekilde, iki akım arasındaki fark ölçülür ve Δi ile gösterilir (Δi = S3 – S1).

Diferansiyel puls polarografisinin iyi olan yanlarından birisi, yarıdalga potansiyelleri arasında 0,05 V luk bir fark olan iyonların bile yan yana polarogramlarının alınabilmesidir. Buna karşılık normal polarografide böyle iki iyonun yan yana polarogramlarının alınabilmesi için bunların yarı-dalga potansiyelleri arasındaki farkın 0,2 V olması gerekir. Ancak, bundan da önemlisi, bu polarografi dalı normal polarografi dalından yüzlerce kat daha hassastır. Kısaca söylemek gerekirse, diferansiyel puls polarografisi ile normal polarografiye göre çok daha düşük konsantrasyonlar (10-7 M kadar) tayin etmek mümkündür. Bu metotta ölçülen akım nanoamper (nA) veya 10-3 μA kadardır. Diferansiyel puls polarografisinin bu hassaslığı iki kaynaktan gelir. Puls damlanın en büyük olduğu noktada yani faradaik akımın en büyük ve kapasitif akımın en küçük olduğu noktada uygulandığından faradaik akım daha da artar.

Normal Polarografi ve Diferansiyel Puls Polarografisi ile yapılan çalışmaların değerlendirilebilmesi için cihazdan okunan akım değerlerinin bir yazıcı ile kağıda dökülmesi lazımdır. Her polarografi dalında okunan akımlar farklı şekillerde olduğundan elde edilen grafikler farklı farklıdır.

1.9.3. Polarogramlar

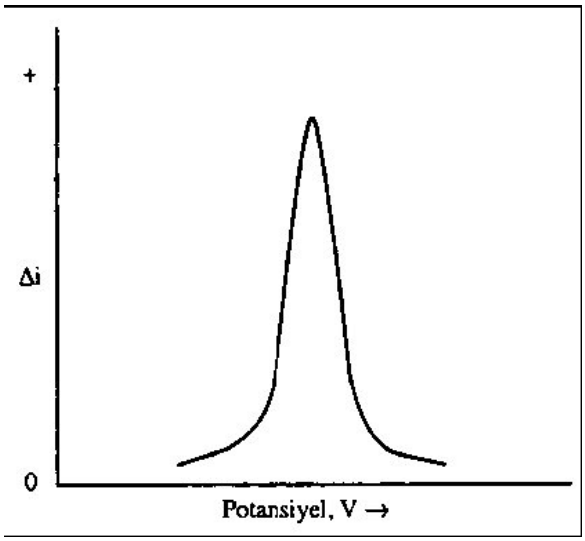
Hidrodinamik voltametride çeşitli mekanizmalarla elektrot yüzeyine taşınan türlerin, indirgenmesi sonucu meydana gelen akıma sınır akımı denir. Polarografideyse, tanecikler elektrot yüzeyine sadece difüzyonla gelirler. Bu nedenle de bunların meydana getirdiği sınır akımına genellikle difüzyon akımı adı verilir. Şekil 15'ten de görüldüğü gibi, difüzyon akımı, ortalama sınır akımıyla artık akım arasındaki farka eşittir. Bu akım analizi yapılanın konsantrasyonuyla doğrudan orantılıdır. Polarografi elde edilen akım bir yazıcıya aktarıldığında Şekil 15'kine benzer polarogramlar elde edilir. Normal Polarografi ve Diferansiyel Puls Polarografisi ile elde edilen polarogramlar farklı görünmektedir.

Normal Polarografi ile çalışılarak elde edilen polarogramlara bir örnek Şekil 15'te verilmiştir. Bu polarogramda üstteki (A) 1 M HCl asit içindeki 5x10-4 M kadmiyum klorürün (CdCl2) polarogramı, alttaki (B) ise sadece 1 M HCl çözeltisinin polarogramıdır. Şekil 15.A'da polarografik dalga,

$$Cd^{+2} + 2e^{-} + Hg \rightarrow Cd\,(Hg)$$

reaksiyonundan ileri gelir. Her iki polarogramda (A ve B) da yaklaşık -1,1 V'ta meydana gelen oldukça keskin artış, hidrojen iyonunun indirgenmesine (hidrojen gazı çıkmasına) aittir. Her iki polarogramın da ortak alt sınırını meydana getiren akıma artık akım denir. Artık akımın nedeni genelde destek elektrolitte bulunan safsızlıklardır (ağır metal katyonları ve O2).

Diferansiyel puls polarografisinde daha önceden açıklandığı gibi iki ayrı noktada akım okunur ve bu akımların farkı alınır. Puls başına akım farkı (Δi), uygulanan doğrusal potansiyele karşı grafiğe geçirilirse, Şekil 17'de verilen polarogramlar elde edilir.



Şekil 17 Diferansiyel puls polarografisinde elde edilen bir polarogram

3. MODERN ELEKTROANALİZDE KARBON PASTA ELEKTROTLAR

3.1 Karbon Pasta Elektrotun Tarihçesi

1958' de Profesör Jaroslav Heyrovsky' in elektrokimya için Nobel ödülü almıştır ve polarografik metodunun dünya çapında tanınmasından kısa süre önce, Adam yeni bir çeşit elektrod geliştirmiştir.(Adams, R.N. Anal.Chem. 1958) Bu sensör için uygun malzeme karbon tozu ve elektroaktif olmayan sıvı bir bağlayıcıdan oluşan karışım karbon pasta olarak adlandırılmıştır. Karbon pastanın icadı Heyrovsky' in polarografisi ve damlayan civa elektroduyla yakından alakalıdır.(Adams, R.N. 1969) Karbon pasta elektrodun icadından yıllar sonra, kendi fikrinin ''damlayan civa elektrodunu'' geliştirdiğini kabul edilmiştir. Böyle bir elektrot DME' a benzer şekilde sıvı içindeki karbon pasta süspansiyonun bir hazne ile kapilere bağlanmıştır, karbon elektrodun periyodik olarak yenilenebilir damlacıklar oluşumuyla yenilenebilir yüzeylerin oluşumuna izin verir. Yazar bu düzeneğin, DME (damlayan civa elektrot)' la benzerlik gösterdiğini; civa elektrodun uygulanamaz olduğu organik bileşiklerin anodik yükseltgenmesi için umut verici olduğunu belirtmiştir. Yukarıda belirtilen damlayan karbon elektroduyla yapılamayan çalışmalar için, karbon tozu ve bağlayıcı daha yoğun olarak hazırlanır ve iyi bir elektrot materyali olarak kullanıma sunulur. Perspektifleri ile ilgili konular öncü raporda belirtilmiş (Adams, R.N. Anal.Chem. 1958) ve elektrokimyasal sensörler alanında ilerleyen yükseliş bu tür beklentilerle pekiştirilmiştir. Karbon pasta elektrotlar ve sensörler ilginç gelişmelere yol açmıştır.

3.2 Karbon Pasta Elektrotlar

3.2.1 Modifiye Edilmemiş Karbon Pastalar

Farklı çeşitlerdeki modifiye karbon pastalardaki hızlı gelişmelerden dolayı, uygun bir sınıflandırma yapmak gerekir. Klasik olarak, bütün karbon pastalar karbon tozdan veya elektrolitik olmayan karakterdeki organik sıvının oluşturduğu iki maddeden

oluşan karışımlardır. Bu tür karışımlar temiz ya da modifiye edilmemiş karbon pasta sınıfına girerler.(Kalcher ve ark. 1995)

Karbon pasta elektrotların temel bileşenleri bütün elektrotlarda aynıdır ve yeni alternatif maddelerin aranmasına gerek yoktur. Spektroskopik grafit veya parafin yağından oluşan bilinen pasta karışımların yapısı genel uygulamaların çoğunda tatmin edici olduğu bulunmuştur. Bu alanda son yıllar bazı ilginç buluşlar geliştirilmiştir.

Karbon pastadaki uygun elektroaktif madde yüksek saflıktaki mikrometrik ve eşit dağılımdaki grafit tozudur. Bu maddeler Aldrich, Sigma, Fluka ya da Riedel-de-Haen gibi bilinen distribütörlerin katologlarından temin edilebilir. Bu konuda üretim yapan '' Sigradur'' grafit (Kalcher 1995) ve karbon materyallerin yapımında uzmanlaşmış fabrikalardır. Genellikle grafit tozlarının kullanımından önce herhangi bir önişleme gerek duyulmaz.(Lindquist 1973).Geçmişte ticari grafitlerin istenmeyen adsorpsiyonunun düşürmek için yapılan işlemler karmaşıktı. Fakat günümüzde bazı grafitlerin öne çıkan fazla adsorpsiyonunu bulmak için karbon pasta elektrotlarla bazı test deneyleri yapılmaktadır. (Svancara 1996).Kabul edilebilir adsorpsiyon değerlerine sahip ticari olarak bulunan tozların seçilmesi daha uygundur. (Svancara ve ark.1996).

Elektrolitik olmayan bağlayıcı olarak, spektroskopik parafin yağlarının marka olan iki ürünü daha çok kullanılmaktadır. Najol (Aldrich) ve Uvasol (Merch) son yayınlanan makalelerin deneysel bölümlerinde belirtilmektedir.(Kalcher ve ark. 1995, Gorton 1995). Bu polar olmayan pasta sıvıları tüm önemli özellikleri ihtiva etmektedir. Her ikisi de kimyasal olarak inerttir, izole edicidir, uçucu değildir, suyu geçirgendir, uygun kıvamda pasta karışımları oluştururlar. Fakat ortamdaki organik çözücülerde dayanımının az olması gibi istenmeyen özelliklere sahiptir.(Marcoux ve ark 1965, Svancara ve ark. 1992/93). Silikon yağı temelli karbon pastalar daha iyi sonuç vermesine rağmen çok sıklıkta kullanılan bir elektrot malzemesi değildir.(Kalcher ve ark. 1995, Svancara ve ark. 1999). Diğer bir grup bağlayıcı ise sıvı organofosfatlardır.

Bu polar maddeler daha önceleri karbon pasta modifiye edici olarak kullanılmasına rağmen (Kalcher 1990, Kalcher ve ark. 1995), bağlayıcı sıvı olarak kullanımı oldukça yenidir.(Svancara ve ark. 1993). Günümüzde pratik Electroanalysisde bu pastaların bazı ilginç uygulamaları vardır.(Svancara ve ark. 1993, Svancara ve ark.) Bunların en ilgi çekici özelliği yüksek iyon çifti oluşturma özelliğidir. Bunların düşük kararlılığı ve sinyal gürültü oranı özellikleri bazı önişlemler yapılmasını gerektirir.

Karbon pastaların hazırlanması ile ilgili uygun bileşiklerin seçimi ve bu maddelerin oranı ve yeni hazırlanan CPE' in temel kullanım kuralları ile ilgili son yıllarda makaleler yapılmıştır.(Svancara ve ark. 1999).
Ticari olarak kullanıma hazır pastalar bulunmasına rağmen, modifiye edilmiş karbon pastaların da çalışmalarda tercih edildiği bu makalede belirtilmiştir. Karbon pastaların laboratuarda hazırlanması yaygındır ve nasıl hazırlandığı bu derlemede belirtilmiştir. Karbon pastaların laborotuvar ortamında karıştırılarak hazırlanması avantajdır çünkü bileşikleri ve oranlarını araştırmacı kendi seçebilir. Modifiye karbon pastaların hazırlanması için bu kısmen uygundur.

3.2.2. Modifiye Karbon Pastalar

Modifiye karbon pastaların temelli genellikle grafit toz ve elektrolitik olmayan bir bağlayıcıdan oluşan karışımdır.(Kalcher 1990, Kalcher ve ark. 1990,1997). Karışım içinde ayrıca modifiye edici bulunur. Modifiye ajan genellikle tek maddeden oluşur, fakat bu pastalar bazen iki ya da daha fazla madde ile modifiye edilebilir.(Zhang ve ark. 1996). Uygun bir aracı ile hazırlanan karbon pasta temelli enzim içeren biyosensörler, bu elektrotlara örnek verilebilir. Pasta içindeki modifiye edicinin miktarı % 10 ile % 30 (w/w) arasında modifiye ajanın özelliğine bağlı olarak ve modifiye pasta içindeki yeterli aktif sitenin oluşum kapasitesine bağlı olarak değişim gösterir.(Svancara ve ark. 1996,1998).

Bir elektrodu modifiye etmenin temel sebebi istenen ve daha önceden tanımlanan özelliklere sahip kalitatif yeni sensör elde etmektir. Karbon pasta elektrotlar şüphesiz modifiye elektrot hazırlamada bu amaçla kullanılan en uygun materyallerden biridir. (Kalcher 1990). Katı substratların karmaşık modifikasyonlarının aksine CMCPE' lar daha basit ve çeşitli alternatif prosedürlerle hazırlanabilir.(Kalcher ve ark.1995, Zhang ve ark.. 1996, Huang ve ark.. 1998, Metelka ve ark.. 2000, Martinez, ve ark.. 1998)

Modifiye edici doğrudan bağlayıcı içinde çözülür ya da homojenasyonu sırasında pastaya karıştırılır. (Ravinchandran ve ark. 1981, Chi, Q. J ve ark.. 1997). Modifiye ediciden oluşan çözelti ile grafit parçacıkları ıslatılabilir ve çözücü buharlaştırıldıktan sonra empreyelenmiş karbon tozu kullanılabilir. Sonuç olarak daha önceden hazırlanmış pastaların yerinde modifiye edilebilir. Fakat direkt modifikasyonlar tek amaçlı kullanımlar için özel sensörler yapılmasını sağlarken bazı uygulamalar aynı karbon pastayı tekrarlanabilir modifikasyonlar için farklı ajanlarla kullanma fırsatı verir.

Klacher (Kalcher 1990) modifiye edicilerin mümkün olan dört görevinin sınıflandırmasını yapmış ve şu şekilde özetlemiştir:

- İstenilen ürünlerin tercihli tutuklanması (sıyırma analizinde önderiştirme)
- İmmobilize moleküllerin veya bunların bazı kısımlarının elektrot reaksiyonlarında aracılık etmesi
- Katalitik olaylarda rol alması (katalitik elektrokimyasal cevaplar)
- CPE' ın yüzey özelliklerinin değiştirilmesi.

Karbon pasta elektrotların hazırlanmasında ki bu kolaylıklardan dolayı ve yukarıdaki olasılıkların birleştirilmesi ile gelecek yüzyılda birçok farklı madde CMCPE' ların hazırlanmasında kullanılacaktır. Modifiye edici olarak tek bileşikler(Metelka ve ark.. 2000), gelişmiş kimyasal ajanlar, özel inorganik materyaller ve matrisler, ya da canlı organizmalar kullanılmaktadır. (Zhang ve ark.. 1996, Qui, D.-F ve ark.. 1997, Viana ve ark.. 1999)

Modifiye ediciler çeşitli gruplara ayrılabilir.

Kimyasal Bileşikler ve Analitik Reaktifler.

Tozlaştırılmış HgO(sarı) modifiye edici olarak ağır metallerin anodik sıyırma voltametrisinde karbon pastada üretilen civa filminin yenilenebilir kaynağı olarak başarıyla uygulanmaktadır.(Metelka ve ark.. 2000) Bilinen analitik reaktifler dimetilgloksim(Qui, D.-F ve ark.. 1997), 8-hidroksikuonilin (Zhang ve ark.. 1996, Cai, Q.-T ve ark.. 1995) ya da 2-naftolün (Khan ve ark.. 1998,Khoo ve ark. 1997)türevleriseçimli modifiye ediciler olarak seçilen iyonların adsorptif birikimi için CPE yapımında kullanılmaktadır.(şit bazı bileşikleri içeren pastalar su da kısmen çözünürler ve bu yüzden çözünmesini engellemek için ek adhesyon ajanları ile sabitlenirler.

İyon Değiştiriciler.

İyon çifti özelliği olan bir grup madde CMPE (kimyasal olarak modifiye edilmiş pasta elektrotlar) arasında önemli yere sahiptirler. Son zamanlarda, CTBA (ketiltrimetilamonyum bromür), daha az bilinen metal türlerini önderiştirmede ve tespit etmede güvenilir bir modifiye edici olarak sunulmaktadır. (Stadlober, ve ark.. 1996, Stadlober ve ark.. 1997, Viana ve ark.. 1999)

Kil Mineralleri: (Zeolitler).

Doğal ve sentetik temelli hidratlanmış kristal alumina silikat maddeler iyon değiştirici ve iyon kapanı olarak kullanılabilirler. Ayrıca zeolirler ve bu tür maddeler (montmoorilonit ya da vermikült) adsorpsiyon ve katalitik kabiliyetlerini gösterir. Bu etkilerinden dolayı zeolitler son yıllarda sıkça kullanılan ve Walcarius' ın makalesinde belirtildiği gibi sıkça kullanılmaktadır. Zeolit içerikli karbon pasta(% 50 zeolit) elektrot doğal çevreden alınan gerçek numunelerdeki birçok inorganik iyonun davranışının incelenmesinde kullanılmaktadır.(Kalcher ve ark.. 1995 ,Kula ve ark.. 1996,Raber ve ark.. 1997,Svegl Grabec ve ark.. 1998,Walcarius, ve ark.. 1999 ,Walcarius ve ark.. 1999 ,Navratilova ve ark.. 2000)

Humik Maddeler.

Humik asit ve humatlar doğal orijinli etkili iyon değiştiriciler olarak olarak bilinmektedir. Humat ile modifiye edilen CPE' ler metal iyonlarının tespitinde uygundur. (Ivan Švancara ve ark. 2001)

Silika ve Silika İçeren Matrisler.

Sentetik saf ve graftlanmış silikaların üretimindeki olanaklar bu maddeleri içeren CMCPE nin gelişiminde etkili olmuştur. Silika temelli karbon pasta elektrotlara immobilize edilen inorganik filmler ya da organik fonksiyonel gruplarla çeşitli türlerin seçimli önderiştirmesi ya da katalitik cevapla elde edilir. Silika modifiye edilmiş karbon pasta elektrotların uygulamaları ve prensipleri Walcarius tarafından yayında belirtilmiştir. (Karel Vytrasve ark. 2001)

Canlı Organizmalardan Substratlar.

Karbon pastalar biokütlelerin modifiyesinde uygun elektrot malzemeleri olarak belirtilmiştir.

Pasta içeriğinde bulunan ürünler alışılmış modifiye ediciler gibi davranmamasına rağmen; CPEE (karbon pasta elektroaktif elektrotlar) bir çeşit özel modifiye sensör olarak gösterilir. CPEE' ın pastaları grafit parçacıkları ve kuvvetli elektrolitden (2 M H_2SO_4 ya da KOH) oluşmuştur. Yeni yaklaşımlarda, geleneksel kullanımı olan bu çözeltilerin pastadaki karışımdaki maddeleri bozduğu için kullanılmayacagı vardır.

Sonuç olarak karbon pastalar modifiye edildiği için modifiye elektrotlar sınıfına dahil edilirler. Bu sınıfın ilk pasta çeşitlerinden biri olan pasta, fenonthyren den hazırlanmıştır. Fenanthyren eritilir, grafitle karıştırılır ve bu karışım sertleşmeye bırakılır. Bir kalıpta şekil alır ve yerinde uygulamalarda kullanılır. Bu tür katı gibi pastalar, normal karbon pastalar ile kompozit katı elektrotlar arasında geçiş elementi olarak ifade edilir. (Jiri Barek ve ark. 2001)

3.3 Karbon Pasta Elektrodlarla Elektrokimyasal Araştırmalar

3.3.1. Karbon Pasta Elektrotların Yapılışı

Bilinen yumuşak karbon pastalar uygun elektrot gövdelerine sarılır. Yapılışı tabiki ölçümün özelliğine, kullanılacak olan hücreye, elektrodun çeşidine bağlıdır (makro ya da mikro olması). Karbon pasta elektrot gövdesi çeşitli cam, PVC ve teflon dan yapılan silindir şeklinde ve bir uçları karbonu doldurmak için açık cisimlerdir. Metrohm' un ticari olarak bulunan ürünlerinde pastayı itmek için basit bir piston düzeneği vardır. CPE' dun çapı 2-1o mm arasındadır ve elektrokimyasal işlemler için uygundur. CPE' ların yukarı da belirtilen hazırlama kolaylıklarının yanı sıra kolay ve çabuk yüzey yenilemesine, ya da gerektiğinde pasta değiştirilmesine izin vermektedir. Bu yöntem yeni bir yüzey elde etmede mekanik temizlemeye göre daha az vakit gerektirdiğinden daha uygundur. (Jiri Zima ve ark. 2001)

CPE' ların daha farklı tasarımlarının, karbon pasta temelli hücrelerde, amperometrik ve potansiyometrik sensörlerde, ya da eş zamanlı özel ölçüm yapan duyarlı cihazlarda kullanıdığı bilinmektedir. Karbon pasta elektrotlar yeni yüzey eldesinde başarılı olduğu için organik ve biyolojik maddelerin analizinde çok etkilidir. Bu tür ortamlarda elektrot yüzeyi matriks bileşenleri ya da elektrot reaksiyon ürünleri ile zehirlenebilir. (Svancarave ark. 2001)

20 mm gibi oldukça yüksek yüzey çapına sahip karbon pasta elektro kulometrik ölçümler için uygundur. Yazara göre bu elektrot pratik uygulamar için kullanılan en büyük aktif yüzeye sahip elektrotdur. Bunun aksine, bazı yazarlar mikrometre çapa sahip CPE' lar tanımlamışlardır. Bu mikro elektrotlar 1980 lerde Adam tarafından beyin elektrokimyasının incelenmesi gibi gerçek uygulamalarda kullanılmıştır. Bunların günümüzde uygulamaları CPUME (karbon pasta temelli ultramikroelektrot)' ların benzerleridir. CP-UME' lar mikrometrik gözenekli membranın karbon pastayla doldurulması ile tasarlananır ve bu elektrotlar mikroelektrot dizinler için tipik olan sigmoidal I-E eğrileri verirler. Bunun aksine sıradan CPE normal şekilde dönüşümlü voltamogramlar verir. CP-UME' lar membran gözeneklerinde ayrılmalarından dolayı bir

grup izole karbon aktif siteleri verir ve referans karbon pastadaki karbon pastaların çevresindeki uygun aktif siteler büyük bir yüzey bölgesinde birleşerek bilinen katı makro elektrotlar gibi davranır. Bağlayıcıyı izole ederek karbon pasta elektrotların davranışını aydınlattığı için günümüzde pratik olarak unutulmasına rağmen bu katkısı üzerinde durulmaya değerdir.CPE nin tanımlanmasında ve önemli yönlerini belirtmede yardımcı olan bazı yeni kavramlar aşağıda özetlenmiştir. (Vytras ve ark. 2001)

3.3.2 Karbon Pastaların Özelliklerindeki Gelişmeler

A. Fizikokimyasal ve Elektrokimyasal Özellikleri

Bilinen karbon pastaların yapısı ve davranışı aşağıdaki fiziko-kimyasal özelliklerle tasvir edilmiştir. Bu özellikler karbon pastaların özel mikro yapıları ile birleştirilebilir. Son zamanlarda elektron tarama ve optik mikroskop görüntüleriyle karbon pasta yapılar sunulmuştur.

- Heterojenliği (kompozit özellik)
- Lipofliklik (hirofobiklik)
- Düşük ohmik resistans (yüksek iletkenlik)
- Susuz ortamlarda kararsızlık (parçalanma)
- Yıpranma etkileri (sınırlı ömrünün olması)

Bu özellikler karbon pastaların özel mikro yapısı ile yakından ilişkilidir. Karbon pasta elektrodun bazı yeni elde edilen elektron tarama ve optik mikroskop görüntüleri verilmiştir. Bu görüntüler daha önceki çalışmaların sonucunu doğrulamaktadır. Bu çalışmalar, bağlayıcıyı ince bir filmle kaplanan grafit parçacıklardan oluşan karışımlardan meydana gelen karbon pastaların daha zayıf bir yapısının olduğunu göstermektedir. Bireysel grafit parçacıklarının bağlayıcı tabakanın altında bazı fiziksel temaslar oluşturması bazı karbon pastaların çok düşük ohmik direnç göstermesiyle açıklanabilir. yarı iletkenler için bilinen tünel etkisine benzer bir davranış sergilenmesinden dolayı bunların yüksek iletkenlik gösterdiği tahmin edilmektedir. (Barekve ark. 2001)

Karbon temelli elektrotların en belirgin özelliği hidrofobik olmasıdır. CPE' lerin ve CMCPE' lerin lipoflik özelliği organik redoks sistemindeki birçok elektrot reaksiyonunun özel reaksiyon kinetiğinden kaynaklanır. Katı karbon elektrotlarda olduğu gibi, reaksiyon kinetiği grafitin niteliğinden etkilenir. Karbonun sıvı pasta oranı bu konuda önemli rol oynar. Bu olayın ve sonucunun yorumu bu makalenin konusu dışındadır ve Adams ve arkadaşlarının temel raporunda ve bazı yeni makalelerde bulunabilir.

Karbon pasta karışımlar zamanla önemli değişikliklere uğrayabilir (CPE' lerin yıpranması). Bu özellik çok az belirtilmekle birlikte orgonofosfatlar gibi uçucu olan bağlayıcılardan yapılan pastalarda daha karakteristik olduğu bulunmuştur. Bu tür istemnmeyen davranıslar mantıklı kabulleri doğrular ve karbon elektrotların yıpranması bağlayıcının yapısından kaynaklanır. Şimdiye kadar grafitin benzer bir olaya sebep olduğu bildirilmemiştir.(Zima ve ark. 2001)

B. Karbon Pastaya Özgü Özellikler

Karbon pastaların fizikokimyasal özellikleri CPE' nin elektrokimyasal davranışı içinde belirtilmiştir ve bazı özellikler ve yararlı sonuçlar belirtilmiştir.

- Zemin akımının çok düşük olması (uygun sinyal/gürültü oranı),
- Bireysel polarizasyon olma kabiliyeti (uygun potansiyel penceresi ile),
- Özel reaksiyon kinetiği (karbon pasta bileşenlerinden etkilenmesi),
- Karbon pasta içinde ve karbon pasta yüzeyinde elektrot aktivitesi,
- CPE' larda ve CMCPE' larda çeşitli etkileşimlerden ve bunların etkilerinden yararlanılmadaki çeşitlilik (elektroliz, kataliz, adsorpsiyon, ekstraksiyon, iyon-çifti ve bunların birleştirilmesi)

Karbon pasta elektrotlarla ilgili temel makalelerde bireysel özellikler tartışılmıştır. Burada sadece seçilen konular üzerinde durulmuştur ve detayları incelenmiştir.

C. Karbon Pasta Yüzeyde ve İçindeki Prosesler ve Etkileşimler

CPE' larda elektrot yöntemi kütle ve yük transferi ile birleştirilerek genellikle ara yüzeyde bağlayıcı tabaka ile grafit parçacıkları(çözelti /elektrot) arasında etkileşimlerle açıklanır. Elektrolitik etkileşimler faradayik, faradayik olmayan akım sinyalleri için voltametrik, kulometrik ve amperometrik olarak ya da potansiyometrik ölçümlerde kimyasal denge sayesinde gözlenir. Bazı modeller kütle ve yük transferini özel taşıma durumlarıyla birleştirirler. Bu durum membran modeli olarak adlandırılmaktadır ve lipofilik moleküllerin sıvı bağlayıcı katmandan geçişi (ekstraksiyonu) varsayılır.(Vytras ve ark. 2001)

a. Karbon Elektrotlarda Elektrolitik Olay

Temiz Karbon Pastaların Polarizasyonu. Voltametride, karbon pastanın polarizasyon kabiliyeti grafitin pozisyonuna bağlı olduğuna inanılmaktadır ve pasta sıvısının rolü çok azdır sadece zemin seviyesini pozitif olarak etkilemektedir. Aynı grafitle fakat farklı sıvılarla hazırlanan CPE' lerin karşılaştırmalarının yapıldığı son çalışmalar gösteriyor ki bağlayıcının seçimi ile CPE' ların polarizasyon limitleri etkili bir şekilde kontrol edilebilmektedir. Mesela trikresil fosfat temelli karbon pastanın yüksek polarizasyon limiti gösterdiği bulunmuştur ve -2 ile +2 V arasında polarize olabilmektedir. Böyle bir aralık najolden ve silikon yağından yapılan CPE' larla elde edilemez ve bu aralık sulu ortamda herhangi bir elektrot için daha geniştir. Çok geniş bir potansiyel penceresinde, özellikle negatif potansiyel aralığında lipofilik fitalat içeren karbon pastalarla elde edilebilmektedir. Böylece bu yapının genel geçerliliğe sahip olduğu önerilmekte ve bu karbon pastaların katodik indirgenme için çalışma elektrodu olarak uygulamasının kullanışlı olduğu görülmektedir. Bu yüzden parafin ve silikon yağı içeren CPE' lar çok iyi performans vermekte ve anodik potansiyelde yapılan çalışmalar için nadiren tavsiye edilmektedir. Bilinen CPE' larla katodik polarizasyonda hidrojenin sınır akımını ve yüksek zemin akımını ve pastada bulunan oksijenin istenmeyen tepkisi olduğundan dolayı kalitesi düşmektedir. Lipolik ester içeren karbon pastalar katodik polarizasyon sırasında oksijen için düşük sinyal verdiği bulunmuştur. Bu düşük içerik

özel karbon pasta yapısının içeriğine bağlanmaktadır. Bu tür pastaların negatif potansiyelde ölçümler için uygunluk gösterdiği bulunmuştur. (Svancara ve ark. 2001)

Elektrolitik Aktivasyon. Uç potansiyellerde gerçekleştirilen anodik ve katodik polarizasyonlar ya da anodik-katodik döngüler karbon elektrotların yüzeyine ön işlem uygulamada yaygın işlemlerdir. Karbon pastaların pozitif potansiyelde aktivasyon prosesi; grafit parçacıklarının çözelti ile etkileştiği yüzeyde kısmi yükseltgenme ile gerçekleşmektedir. Aktivasyonları sırasında, oksijen içeren birçok fonksiyonel grup oluşur ve anlık protonlanır.

Bu yuzden bu yapılar hidrofilik olmakta ve bağlayıcının hidrofobik moleküllerini itmektedir. Böylelikle, anodizasyon pasta sıvısının lipofilik tabakasının uzaklaştırılmasına sebep olmakta ve CPE' larda temel değişikliklere neden olmaktadır. Yüzeyi hidrofilik hale gelir ve aşağı yukarı katı grafit gibi davranır.

Komşu katodik aktivasyonlar daha az sıklıkta kullanılmakta ve bunların uygulanabilirlikleri hakkında çok az sayıda makale vardır. Buna rağmen elde edilen sonuçlar katodizasyon etkisinin yüksek olduğunu ispatlamaktadır. Mesela istenilen potansiyel aralıktaki istenmeyen zemin akımını baskılamaktadır. CPE' daki elektrokimyasal reaksiyonların alternatif tasviri ve elektrolitik aktivasyondan etkilenmeleri pinhole mekanizmasına dayanır. Çapları karbon pasta bileşiminden bağımsızdır, karbon pasta yüzeyin aktivasyonundan dolayı değişmektedir. Yapılan son çalışmalar göstermektedir ki pinhole mekanizmasının uygulanabilirliği sınırlıdır ve sadece bazı yüksek hidrofilik ürünlere uygulanabilir. Fakat daha hidrofobik maddeler; yukarıda belirtilen modeline göre; sıvı pasta fazının düzenli tabakasından geçerler.

Karbon Pastalarda Elektrolitik Önderiştirmeler. CPE' lar seçilen ağır metallerin ve metaloidlerin potansiyostatik sıyırma analizlerinde birikimi için kullanılır. Bu tür durumlarda; karbon pastaları Hg ya da Au filmlerle kaplayarak destekleyici olarak düzenlemek avantajlıdır. Bu elektrotlar altın yüzeye ilgisi sayesinde metal iyonları indirgenir ve civayla etkili amalgamlaştırma teknikleriyle elemental halde biriktirilir.

Biriktirilen türlerin tayini anodik voltametri ve potansiyometrik sıyırma yöntemiyle yükseltgenme ile gerçekleştirilir. Son yayınlarda belirtildiği gibi; Hg ve Au filmlerle kaplanan CPE' lar elektrolitik biriktirmeler için kullanılan diğer karbon ya da metalik elektrotlarla (camsı karbon, damlayan civa, platin ya da altın disk) benzer performans sağlar.

b. Elektrolitik Yapıda Olmayan Etkileşimler:

Adsorpsiyon, Ektraksiyon, İyon Paylasım ve Bunların Kombinasyonu. Yük transferi ile birleştirilmiş elektrolitik prosesler ilke olarak elektroaktif sitelerin varlığını (karbon parçacıklarının) elektrolitik olmayan etkileşimlerin gerçekleşmesini-grafitin bağımsızca görevlendirilmesinde-sıvı pasta fazı ya da özel modifiye ajanla ilişkisini gerektirir. Elektrolitik olmayan olaylarda bağlayıcının rolü, adsorpsiyon etkileşimleri düşünüldüğünde biraz önemsiz kalıyor. Karbon pasta yüzeylerde adsorpsiyon, modifiye edicilerle ya da uygun karbon maddelerle kolaylaştırılır. Karbon pastalar diğer elektrotlarla karşılaştırıldığında burada olduğu gibi özel adsorpsiyon yeteneğinde değillerdir.

Bunun tersine, elektrot üstünde polar olmayan maddelerin ekstraksiyonu bazı özel yapım membran sensörlerin göz ardı edilirse CPE' un tipik ve eşsiz özelliğidir. Karbon pastalarda ekstraksiyon işlemi sıvı bağlayıcıdaki ve elektrolit çözeltisindeki ekstrakte edilmiş türlerin çözünürlük farkından yararlanılarak yapılır. Sonuçlanan dağılım oranı ekstraksiyonun tüm etkinliğini tanımlar ve karbon pasta bileşimiyle kontrol edilir ve deneysel verilerle (elektrolit pH' ı ve deney sonunda nihai değişimi) ve maddenin kendi kimyasal yapısı ile tanımlanır.

CPE' larda ekstraksiyon adsorpsiyonla ve genellikle iyon-çift oluşumu ile birleştirilir. Sıradan parafin ve silikon yağ içeren karbon pastaların iyon çifti oluşturma kabiliyetleri oldukça sınırlıdır. Yukarıda belirtilen triKresil fosfat (TCP-CPE) dan yapılan karbon pasta karışımlar daha uygundur. Asidik ortamda CPE'un polar

molekülleri protonlanır ve tetra kloro aurat gibi çeşitli anyonlarla iyon çiftleri oluşturur. Kısmen kararlı bu iyon grupları TCP-CPE üzerinde ekstrakte edilebilir böylece onların etkili biriktirilmesine yol açar ve elektroaktif parça içinde seçimli tespitini sağlar. CMCPE' lara gelince, uzun lipofilik zincirli yüzey aktif maddeler iyon çifti oluşumuna dayanan birikimler için uygun modifiye ediciler olarak tavsiye edilmektedir. Şekil 2 bu modifikasyonların iki tipik çeşidini gösterirler.

Ketrilmetilamonyok bromür gibi katyonik yüzey aktif maddeler böylelikle I^-, $Ti^{IV}O(C_2O_4)_2^{2-}$ya da MoO_4^{2-} gibi çeşitli anyonlarla yakalanırlar fakat n-alkali sülfanat (anyonik yüzey aktif maddeler) bazı organik katyonlara ya da Ag^+ iyonlarına etkili olarak bağlanabilmektedir. Çünkü kuaternal amonyum tuzları ve alkali sülfonatlar suda çözünürler, yerinde modifikasyonlar da uygulanması gereklidir. Karbon pasta temelli elektrotlarda iyon çifti ve ekstraksiyonu metodları kullanılarak voltametrik sıyırma analizi, akış öloçümleri ya da potansiyometri için düzenlenmiştir. Karbon pastalarda proseslerin çeşitliliği ve etkileşimleri hem teorik hem de uygulamalı elektrokimya da son derece kullanışlı ve seçicidir ve karmaşık analitik tespitler gibi özel ölçümlerede izin verir. İleriki bölümlerde anlatılan son işlemler bunu desteklemektedir. (Zima ve ark. 2001)

3.3.3. Elektrokimyasal Çalışmalarda kullanılan Karbon Pasta Elektrotların Kullanıldığı Temel Akımlar

Elektrokimyasal araştırmaların büyük bir kısmı karbon pasta elektrotlarla gerçekleştirilmektedir ve son yıllarda yapılan gelişmeleri kavramak oldukça güçtür. CMCPE' la yapılan çalışmalar modifiye edicinin çeşidine, modifikasyon metoduna ve amacına odaklanmaktadır. Fakat bu çalışmaların temel eğilimleri örneklerle açıklanmaktadır.

Birçok çalışma fulerenler, kalikserenler, metallotionlar, ya da Ru-$(bipridinil)_3^{2+}$ temelli maddelerle modifiye edilmiş sensörlerin nitelendirilmesi üzerine odaklanmıştır. Karbon pasta elektrotlarda yapılan çalışmaların % 50' sini karbon pasta temelli elektrotlar oluşturmaktadır. Bu alanda özel bir derlemenin yapılması beklenmektedir.

CPEE (karbon pasta elektroaktif elektrot)' larla katı hal elektrokimyasında mineraller ve üreler üzerine çeşitli çalışmalar mesela pirit hamurları (eser Ag ve Hg ile), manganez cevheri, galenit ve sfaleritlerin incelenmesi vardır. Tanımlanan elektrokimyasal davranış, daha etkili işletim ve stratejik önemi olan cevherlerin teknoljik işletimi için kullanışli bilgiler sağlar.

Çevre kirleticileri, yüzey aktif maddeler, gıda katkı maddeleri, biyolojik önemi olan maddeler, ya da sayısız farmastatik formüller gibi çeşitli organik maddelerin elektrokimyasal araştırmaları etkileyici uygulamalarla sonuçlanmıştır. Bu metodlarla tespiti bölüm IV' de incelenmiştir.

Sonuç olarak bazı modifiye karbon pastalar bilinmeyen uygulamalar için substrat olarak seçilmiştir. Mesela Ru- bileşikleri katalizör olarak kullanılarak modifiye edilmiş CPE ile sulu çözeltilerdeki persülfatın elektrokemilüminesans reaksiyonları çalışılmıştır. diğer bir CPE ise eklenen klorin-fuleren ile bazı foto akım üretimine eğilimlidir ve güneş hücresi yapımına olanak sağlar. (Vytrasve ark. 2001)

3.4 Modifiye Edilmiş ve Edilmemiş Karbon Pasta Elektrotlarda Elekroanalitik Uygulamalar

3.4.1 İnorganik Analizler

Ölçüm teknikleri içinde sıyırma voltametrisinin modern çeşitleri daha üstündür, bunlar genellikle analizi bilgisayar kontrolü ile gerçekleştiren cihazlardır. Karbon pasta temelli tespit sistemleri ile bunların etkili bileşimleri mükemmel tespit kapasitesiyle analitik prosedürler sunmaya izin vermektedir.

Basılmış olan yayınlarda CMCPE' ların tüm uygulamar içinde % 90 ı oluşturduğu için baskın bir rol oynadığı gozlenmiştir. Organik reaktantlarla ya da seçimli iyon değişimiyle kompleks reaksiyonlara olanak veren modifikasyonların ilgi çekici olduğu bulunmuştur. Bazı diğer metodlar ise elektroanalitik aktivitenin ölçümü temeline dayanır. CPE ve CMCPE'ların uygulamaları biyolojik dokularda, teknolojik ve ticari ürünlerden gaz, sıvı ve katı fazdaki çeşitli çevresel numunelere varıncaya dek geniş bir aralıktaki maddenin analizine izin verir. Karbon pasta elektrotları kullanarak, ıspanak

gibi zararsız maddelerin yanı sıra kurşun azid gibi son derece tehlikeli maddeler de analiz edilebilir. Hızlı ve ucuz olarak kompleks matriksli numunelerin eser analizleri minimum önişlemle karbon pasta elektrotla birlikte bilgisayar kontrollü sıyırma analizi yapılarak açıklanabilir. Bu nadir bir uygulamadır çünkü potansiyometrik sıyırma istasyonları bilinen katı elektrotlarla techiz edilir ve bunların inorganik uygulamalarda kullanımı oldukça sınırlıdır(genellikle metal iyonlarının tespitinde kullanılır). Böylelikle, CPE' lar sayısız alternatif yöntem sunar, elektrolitik olmayan biriktirme ya da elektrokatalitik etkileşme temeline dayanan özel prosedürler içerir. Bir seri değişik metod adapte edilebilirler. Gerçek numunelerin analizinde potansiyometrik sıyırma analizi, sıyırma voltametrisinden daha üstündür. Böyle bir yaklaşımla karbon pasta elektrot temelli elektrotların kullanımı gelecekteki uygulamaları göstermektedir. CDE ile inorganik iyonların ve moleküllerin modern Electroanalysisi hala önemli bir yer tutmaktadır. CMCPE alanındaki gelişmeler ağır metallerin ve bunların çevreye olan etkisin incelenmesi için kil modifiye karbon pastalar ile analizler ilginç prosedürlerin yanı sıra bir seri yeni metod sunmaktadır. Sayısız madde modifiye edici olarak inorganik analizde kullanılabilir ve bu yeni bin yılın başlangıcında CMCPE' ların farklı çeşitlerinin kullanımının artacağı tahmin edilmektedir. (Zima ve ark. 2001)

3.4.2 Organik Analizler.

Organik analizler, karbon pasta bileşiminde farklı modifiye ediciler kullanılarak, çözeltide ise meydana gelen redoks reaksiyonları sırasında elektron transferinin farklı araçlarla, redoks polimerleriyle kaplama kullanılarak enzim,doku veya hücre modifikasyonları ya da CPE' ların üzerinde immobilizasyonlarına göre sınıflandırılabilir.

Organik analizde karbon pastanın geniş kullanımına imkan veren çeşitli sebepler belirtilmiştir. Kimyasal açıdan bakılacak olursa, kullanılan analite göre tespitin hassasiyetini artırmak için ya da girişimleri azalmak ya da yok etmek için yani tespitin seçimliliğini sağlamak için karbon pasta elektrodun bileşiminin seçimi çok geniştir. Bunun yanı sıra halen modifiye edilmemiş CPE' ların organik analizde geniş kullanımı

vardır, özellikle farmastatiklerin yükseltgenmesinin doğrudan tespitinde ya da bazı kolay yükseltgenebilen fenoller, aroit amino türevleri ya da benzer bileşiklerin tespitinde. Modifiye edilmemiş CPE' larla doğrudan analizde tespit limiti $1x10^{-6}$-$1x10^{-7}$ M' dır. Analitin çalışma elektrodunda biriktirilmesi ile tespit limiti $1x10^{-8}$ M' a düşürülmüştür. Uygun önderiştirme yöntemlerinin seçimiyle, tespit limitinde daha fazla düşüş gözlenebilir. $1x10^{-6}$ M konsantrasyon seviyesi genellikle DNA ya da RNA da adenin ve ya guanin' in yükseltgenmesi adsorptif biriktirme ile potansiyometrik sıyırma analizi kullanılarak elde edilir. Aynı tespit limiti triptofan, tirosin ve sistein' in yükseltgenmesi temeline dayanan peptitlerin analizi için uygundur. Girişim sinyalleri, düşük üretim ya da ölçülen sinyalin kararlılığında bazı problemlerle karşılaşılmasına rağmen böyle muhteşem bir duyarlılık çok umut vericidir. Nükleik asit hasarlarının izlenmesi için tek kullanımlık sensörlerin yapımında kullanılır. İnsan serumunda, klinik numunelerde ya da gıda numunelerinde amino asit için tespit limiti biraz yüksektir. Genellikle $1x10^{-6}$-$1x10^{-7}$ M' civarındadır. İlaç tabletlerinin içeriğinin kontrolü aşı ya da diğer formülasyonlar da bu metod elektrokimyasal yöntemlerin seçimliliğinin bu ürünlerin içeriğinin belirlenmesinde çok engelleyici değildir. Üredeki ilaçların ya da ilaç metabolitlerinin tespitinde modifiye edilmemiş CPE' lar uyum gösterir çünkü üre matriksi karmaşık değildir ve aranan maddeler uygun potansiyel aralığında tespit edilebilir. İnsan vücudundaki metabolik ilaç dönüşüm ürünleri yükseltgenebilir olduğu için orijinal ilaç için ya da metabolit için araştırmada kullanılabilir.

Farklı enzimlerin kullanımı ile ilgili birçok makale vardır. Karbon pasta yüzeyinde enzimin önceden immobilizasyonu ile pastaya doğrudan enzim karıştırılması yaygın bir yöntemdir. Enzimlerden biri olan laktatın tekrar hidrojenasyonu, alkolün hidrejasyonu vs. için oksidazlar glukoz, laktat oksidaz ve peroksidazlar ve horsedish peroksidaz daha yaygın olarak kullanılır.

Gıda numunelerindeki ve serumdaki şekerin analizi ile ilgili birçok makale vardır. Glukoz analizinin tespit limitini düşürmek için enzimin indirgenmiş şeklindeki elektronların hareketi ya da pastanın modifikasyonu ya da glukoz oksidaz içeren hücrenin immobilizasyonu ile bu tespit limiti $2x10^{-5}$ M' a düşürülebilir.

Glukoz tespiti; katalitik döngüde yükseltgenme ajanı olarak moleküler oksijenin ve glukoz oksidazın kullanımı temeline dayanır ve son ürün ya sudur ya da hidrojen peroksittir. Çok farklı elektron transfer aracıları hala glukoz için yaygın bir aracı değildir. Son makalelerin birinde glukoz için 1,5 g/mol tespit limiti bulunduğu açıklanmıştır. (Ivan ve ark. 2001). Peroksidaz-ferrosen modifiye CPE elektroduna karşı doygun KCl elektrodu ile 100 mV' da hidrojen peroksitin biyokatalitik indirgenmesi ile da oksidaz' ın benzer şekilde davranışı ile hidrojen peroksin oluşur ve glukoz için tespit limiti 1,5 g/mol olarak bulunduğu son yıllarda açıklanmıştır. Daha önce yapılan glukoz tespitine benzer şekilde gıda numunelerinin analizinde fruktoz tespiti $5x10^{-5}$ M olarak bulunmuştur. Fruktoz hidrajenasyonunda ya da pinolo kuonilin hidrajenasyonunda yer alan fruktoz yükseltgeyici enzimler bulunur. İkincisinde elektron transfer aracısına gerek yoktur. CPE' larla analizi yapılan organik analit gruplarından bir diğeri ise karboksilik asitlerdir. Gıda analizlerinde fermantasyon işleminin ve klinik analizlerin izlenmesinde laktat önemlidir ve çok çalışılan bir analittir. D-laktat hidrojenaz polimer iskeletine bir redoks aracısı ile coimmobilize olur ve NAD(+) kofaktörü ve L-laktat oksidaz ve horsedish peroksidaz grafit üzerine koadsorb edilerek D- ve L-laktat' ın analizi gerçekleştirilir. Akış enjeksiyon şartlarında saatte 40 numuneye kadar tespit yapılabilir ve tespit limiti $1\text{-}10x10^{-5}$ M aralığındadır.(Karel ve ark. 2001)

Askorbik asit için model örneklerde tespit limiti $1x10^{-8}$ M' dır. Metilen yeşili ile modifiye edilmiş CPE asidin yükseltgenmesinde yükseltgenme potansiyelini 400 mV düşürerek, yüksek katalitik aktivite göstermiştir. Gerçek analizlerde askorbik asit için tespit limiti $1x10^{-5}$ M' dır. Alkoller içinde en baskın olarak tespiti yapılan alkol etil alkoldür ve farklı içeceklerde tespiti yapılabilir. Etil alkol için tespit limiti $8x10^{-13}$ M olmasına rağmen, pratik uygulamalar için daha yüksek tespit limiti bulunmuştur. Bu tespitlerin prensibi NADH' nin elektrokatalitik yükseltgenmesi ile ilişkilidir. Aminoasitler, peptitler ve heterosiklik bileşikler değerlendirildiğinde, en iyi sonuçlar peptitler niçin bulunmuştur. Immunoglobin G' nin analizinin temel prensibi; α-Naftol antibadiye bağlanan baz fosfatlı enzimle analitin karbon pastaya bağlanmasında, kolaylıkla yükseltgenebilen enziimatik ürün, LOD' la oldukça hassas $2x10^{-2}$ M civarında tespiti ve iki immunoelektrokimyasal cihaz geliştirilmesi ile sağlanır.

DNA ya da RNA'nın tespiti ile ilgili makaleler göstermektedir ki modifiye edilmemiş CPE' lerde bile yüksek hassasiyet göstermektedir ve analizlerin çoğu potansiyometrik sıyırma analizi kullanılarak analitin CPE' ye adsorpsiyonuyla ve sinuolin orjinli guonin oksidaz temeline dayanır. CPE' nin modifikasyonu çok önemlidir ve bazen çok önemli rol oynar. PSA' nın hassasiyeti DPV ya da SWV ile karşılaştırıldığında birçok kez daha fazladır. Bu PSA' nın yüksek duyarlılığının önderiştirme basamağı olarak analitlerin CPE' ye kuvvetli adsorpsiyonuyla birleştirilmesi nükleik asidin teşhis ve biyolojik uygulamalardaki gelecekteki nicel tayininde umut vericidir. Böyle bir DNA hibridizasyon biyosensörü yapılmıştır, CP transducer' a inosine-le yer değiştiren (guanin yok) prob temeline dayanır, hedefin guanin oksidaz pikinin varoluşu ile duplex oluşumu gözlenir. Akış enjeksiyon amperometrisi kullanılarak düşük konsantrasyondaki nükleik asitlerin tespitinin iyi üretkenlik verdiği gözlenmiştir.

Pestisitlerin analizine baktığımızda CPE' lerin başarısı oldukça iyidir. Silika modifiye CPE' nin üzerine analitin adsorptif biriktirilmesi ile duyarlılıkta artış sağlanmıştır. Bu kompleksler toprak ya da doğal sulardaki seçilen pestisitlerin 10^{-9} M ya da daha düşük konsantrasyon aralığında tespitine izin verir. CPE' lerle çalışıldığında fenolik ve biyojenik aminlerin tespiti sağlanır.

Guinone' nun tespiti $5x10^{-8}$ M' la oldukça iyidir. Tayrozinaz enzimi içeren bakır; orto-kinon türevlerinin oluşumuyla fenol tespiti için çok sıklıkla kullanılmaktadır. Tayrosinin fenolikler karşısında enzimatik aktivitesi farklı monofenolik bileşiklerin tespitine ve ayrıca tyrosinosese' in düşük seçimliliğine yol açar. Biyokatalitik biriktirme, ekstraktif biriktirme, ya da ortam değiştirme stratejisi gibi farklı biriktirme yöntemleriyle çevre, klinik ve gıda numunelerinin tespiti ve tespit limitinin düşürülmesi ile sağlanır.

Farmastatik gruplar, CPE kullanılarak yapılan analizlere son derece uyumludur. Sadece farklı farmastatik formülasyonların içeriğinde sınırlı taleplerin olması aktif içeriğin elektrokimyasal olarak aktif olmasındandır.(Ivan ve ark. 2001)

Bu sadece farmastatikler için değil ayrıca farmastatiklerin analizi için ve üre ve serum gibi vücut sıvılarındaki metabolitesleri içinde bir avantajdır. En hassas metodlar Clentouterol, Poxozosin' in CPE yüzeyinde biriktirilmesi ile gerçekleştirilir. 3 dakika

biriktirme süresinden sonra DPV ve SWV gibi çözünme teknikleri kullanılarak insan üresinde çok az miktarda bulunan Doxazosinin miktarının tayinine izin verir. Üre içindeki duyarlı Prozosin tespiti ve formülasyonu CPE' ın C-8 modifikasyonuyla birleştirilir ve analitin daha verimli biriktirilmesine yol açar. Son ölçümler Prozosine' nin amin gruplarının yükseltgenmesi temeline dayanır. (Svancara ve ark. 2001)

Peroksitlerin tespiti, örnek amaçlı çalışmaları içerir. Bu durumda inorganik maddeler CPE' ler ile tespit edilsede, hidrojen peroksit, horsedish peroksidazla metodların son ürünüdür. Burada ilgili analit glukoz ve laktoz' dur.

Iyonik olmayan yüzey aktif maddeler mantıklı tespit limitiyle yapılabilmektedir. Roxansone' ın yükseltgenmesi mümkün olmasına rağmen duyarlılığı düşük olduğundan, büyüme düzenleyicisi, Roxarsone' nın tespiti analitin nitro grubunun indirgenmesi temeline dayanır.

Genellikle CPE' lar kullanılarak organik bileşiklerin yükseltgenme ve indirgenme olanağı avantajdır, gerçi şimdiye kadar olağan üstü başarı göstermemiştir. Özellikle anodik olarak polarize edildiğinde CPE' ler kabul edilebilir sinyal/gürültü oranı verirler. Anodik aralıkta çok düşük zemin akımı verdiklerinden; karbon pastalar organik bileşiklerin yükseltgenmesi için en uygun elektrot malzemelerinden biridir. Myriad elektrotları kullanılarak bu ifadenin günümüz elektrokimyasına uygulanabilir olduğu gözükmektedir. Aromatik aminler gibi sayısız organik bileşikler, fenoller ya da bazı nitro türevleriyle sistematik elektrokimyasal çalışmalar yapılmış ve Adams zamanında CPE' ın muhteşem anodik polarizasyon kabiliyeti üzerinde durulmuştur. Günümüz elektrokimyasında da bu tür çalışmaların sonuçları kullanışlıdır mesela organik maddelerin ve kirliliklerin tespit metodlarının gelişiminde CPE' ın seçilen uygulamalarda ve organik elektrokimyasalara uygulanmasında farklı imkanlar ve yaklaşımlar sunar. Modifiye edilmiş karbon pastalar yukarıda belirtilen indirgenme ve yükseltgenmeler için kullanışlıdır ayrıca bunlar tek ekstraksiyon biriktirmeleri için seçilebilir. Eğer CPE' ın yüzeyi elektrolitiksel olarak aktive edilirse, elektrot reaksiyon potansiyelinin düşürülmesinden dolayı kinetik özellilkleri önemli ölçüde geliştirilir. Özel karbon pasta karışımları organik çözelti içeren ortamlarda da çalışırlar.(Vytras ve ark. 2001)

Bu tür uygulamalar CPE' in kullanımı ile bileşiklerin spektrumlarında dikkat çeker şekilde genişleme olmasına sebep olmuştur. CPE' ın benzer uygulamaları kimyasal ve biyolojik olarak modifiye edilmiş karbon pasta elektrotlarla özellikle yeni modifiye edicilerin seçimi, elektron transfer aracıları ve enzimleri ile birleştirilerek gösterilirler. Uygun olarak seçilen modifiye ajanlar bazı reaksiyonları ya inhibe eder ya da katalizlerler. Modifiye ediciler, adsorpsiyon veya iyon-çifti ile bazı seçimli biriktirmelere katılırlar. Sonuç olarak, CPE ve CMCPE duyarlı ve umut verici uygulamalarla sonuçlanır. Bu karbon pasta temelli elektrotlarla gelecekteki uygulamalara ve bu uygulamaların nasıl modelden gerçek uygulamalara geçireleceği konusunda çalışmalar devam etmektedir.(Jiri Barekve ark. 2001)

4. ORGANİK MADDELERİN YÜKSELTGENME VE İNDİRGENME TEPKİMELERİ

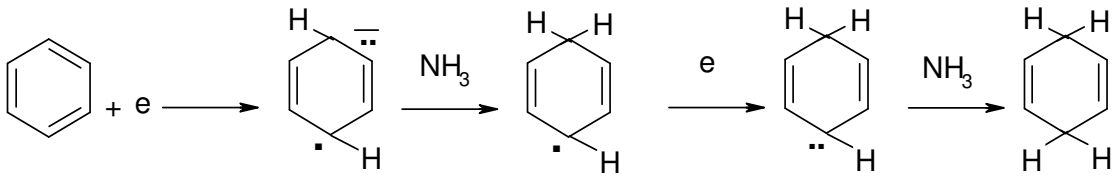
Organik bileşiklerin çoğu yükseltgenebilir yada indirgenebilir.Ancak bu bileşiklerin yükseltgenme ve indirgenmesiinorganik maddelerin yüksetgenip indirgenmesi gibi değildir.İnorganik kimyada yüksetgenme elektron vererek yüksetgenme basamağını artırma, indirgenme ise elektron alarak yüksetgenme basamağını azaltmadiye tanımlanabilir.Oysa organik kimyada,aynı olaylar meydana gelmekle birlikte,bu tanımı tam olarak uygulamak çoğu kez kolay değildir. Bazı organik bileşiklerin yükseltgenme ve inidirgenme tepkimelerinde elektron alışveşinin açıkça görülebilmesine karşın, pek çok tepkimede bu alışveriş çok açık değildir.Çünkü çoğu organik bileşiğin yükseltgenme basamağını saptamak kolay değildir.Sözgelimi, metanda karbonun yükseltgenme basamağı propanda sayı olarak hesaplanabilmektedir.Örneğin, karbonun yükseltgenme basamağı propanda -2,67, butanda -2,5 tir.Bu sonuca göre, aynı yükseltgenme basamağındaki karbonların sankifarklı yükseltgenme basamaklarınasahip oldukları yanılgısıyla karşılaşabiliriz.

Organik bileşiklerdeki atomların yükseltgenme basamaklarını inorganik bileşiklerin yükseltgenme basamaklarınınki gibi kolay hesaplayamadığımız için, organik kimyacılar, aynı molekülde bulunan aynı atomların yükseltgenme basamaklarını ayrı ayrı hesaplama yolunu tutmuşlardır.Örneğin, asetik asitteki karbonların yükseltgenme basamaklarını

ayrı ayrı hesaplamaktadırlar.Bu durum ise bir karmaşa doğurmaktadır.Bu karmaşayı önlemek ve uygulamada kolaylık sağlamak için, moleküldeki bütün karbonların, ortalama yükseltgenme basamağını almak yerine, tepkime sırasında değişime uğrayan işlevsel gruptaki karbonu ele alarak ilk ve son yükseltgenme basamaklarınıgözönüne almak daha uygun olacaktır.Sözgelimi, etil alkolun asetik asite yükseltgenmesinde değişime uğrayan yalnızca C-1 karbonudur ve bu nedenle, etil alkoldeki C-1 karbonu ile asetik asitteki C-1 karbonun yükseltgenme basamaklarını karşılaştırmak yeterlidir.
Organik bileşiklerin yükseltgenme ve indirgenme tepkimeleri için genel bir mekanizma öngörmek hemen hemen olanaksızdır.Bununla birlikte, tepkimelerin türüne ve tepkimeye giren maddelerin niteliğine göre 5 ayrı mekanizma ileri sürülebilir.

4.1 Doğrudan Elektron Aktarımı Mekanizması

Organik bileşiklerin bazı yükseltgenme ve indirgenme tepkimelerinde ya doğrudan elektron yitirilerek ya da elektron alınarak indirgenme meydana gelir.Bu olaya en iyi örneklerden biri, aromatik halkanın indirgenmesini içeren *Birch* tepkimesidir.Eğer aromatik halkalar sıvı amonyak içinde Na, K ve Li gibi bir alkali metalle tepkimeye sokulursa, 1,4- konumuna hidrojen bağlanır ve konjuge olmayan siklohekzadienler elde edilir:

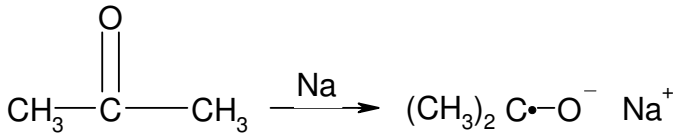


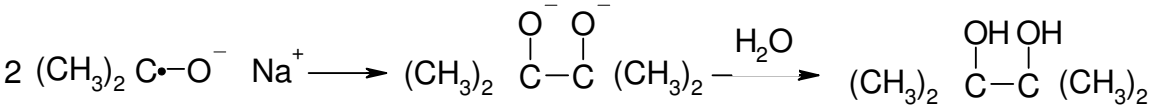
Bu indirgenme tepkimesinde metalden halkaya doğrudan elektron aktarılmaktadır.Alkali metal halkaya bir elektron vererek M+ iyonuna dönüşürken, aromatik halka bir radikal iyon durumuna gelmektedir.Bu radikal iyon da ortamdaki amonyaktan bir proton alarak radikale dönüşmekte, radikalde metalden yeniden elektron almakta ve karbanyon

durumuna gelmektedir.Amonyak karbanyona bir proton daha vererek , konjuge olmayan siklohekzadieni oluşturmaktadır.(Uyar ,organik tepkimeler).

Aromatik halka üzerinde elektron çekici gruplar varsa tepkimenin hızı artar.Elektron sağlayıcı gruplar bulunduğu zaman ise tepkime ya yavaştır yada yürüyemez.Alkil yada alkoksi gruplarından birini taşıyan aromatik halkalar 1-alkil ya da 1-alkoksi – 1,4 sikloheksadienleri verirler.1-alkil ya da 1- alkoksi - 2,5 – sikloheksadienler oluşmaz.

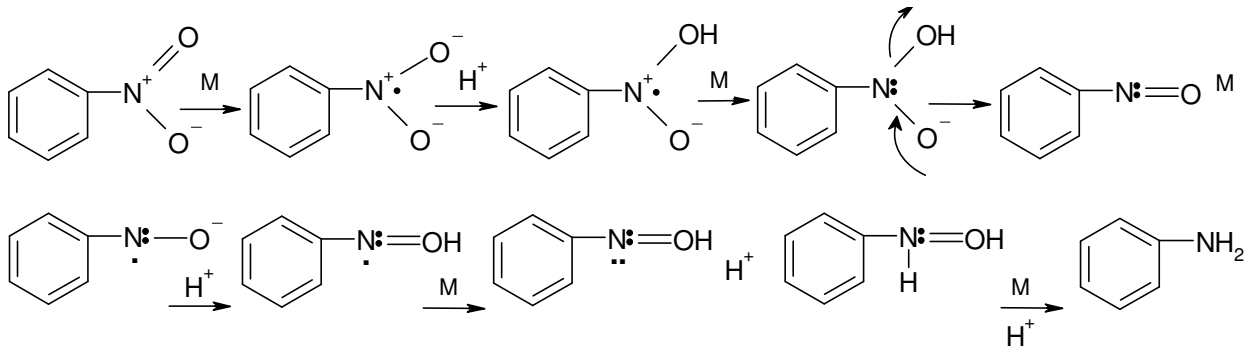
Doğrudan elektron aktarımı içerendiğer bir tepkime de karbonil bileşiklerinin bimoleküler indirgenmesidir.Burada da bir karbonil grubuna yine bir metalden elektron aktarımı vardır:



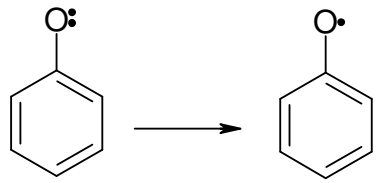


Pinakol

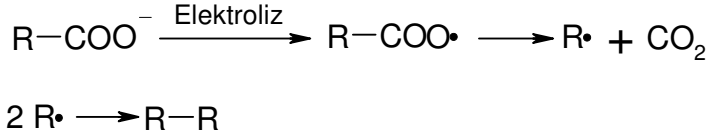
Nitro gruplarının bir metal yardımıyla amino gruplarına indirgenmesi de doğrudan elektron aktarımını içerir.



Doğrudan elektron aktarımı mekanizması belli başlı üç tür tepkime de görülür.Birincisi serbest radikallerin anyona indirgenmesi ya da katyona yükseltgenmesidir.İkincisi,birinici tür tepkimelerin tersi olup, bir anyon radikale yükseltgenir ya da bir katyon radikale indirgenir.İkinci tip tepkimelerde en iyi örnek aminlerin ve fenoksit iyonlarının yükseltgenmesidir.

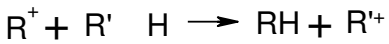


Üçüncü tip tepkimeler ise elektroliz ile gerçekleşen yüksletgenme ve indirgenme tepkimeleridir.Sözgelimi, *Kolbe* tepkimesi bunlardan biridir:

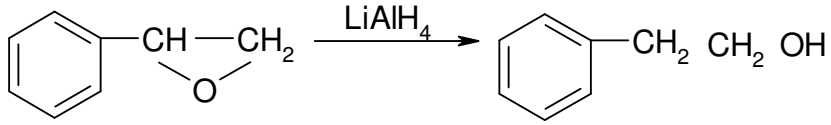


4.2 Hidrür Aktarımı Mekanizması

Bazi yükseltgenme ve inidrgenme tepkimeleri hidrür iyonu aktarımı ile yürürler.Hidrür iyonu veren bileşik yükseltgenirken, alan bileşik indirgenir.

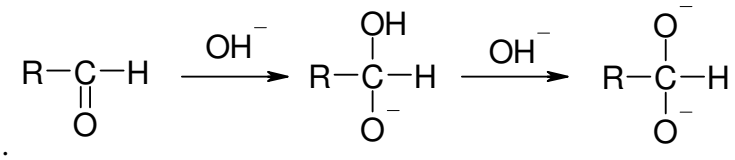


Epoksilerin LiAlH4 ile indirgenmesi bu tür tepkimelere iyi bir örnektir.



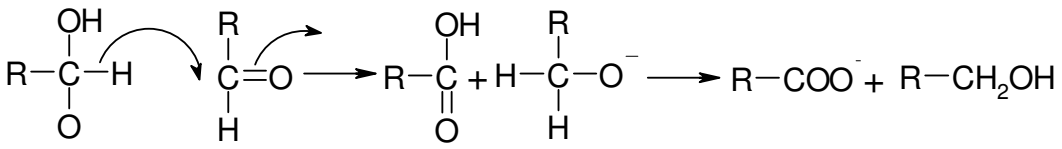
Hidrür aktarımı için kullanılan inorganik bileşikler LiAlH4, NaBH4 gibi bileşiklerdir.Bu tür tepkimelerde esterler, asit klorürleri, asit anhidritleri ve diğer karbonil bileşikleri alkollere; oksimler birincil aminlere indirgenir.

Cannizzaro tepkimesi de hidrür aktarımlı bir yükseltgenme ve indirgenme olayıdır.Bu tepkimeyi aromatik aldehitler ve ..... hidrojeni taşımayan alifatik aldehitler verir.Aldehit moleküllerinden biri hidrür iyonu vererek yükseltgenirken, diğer biri hidrür iyonu alarak indirgenir:



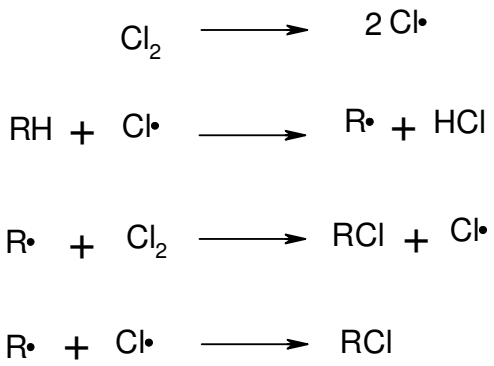
.

Güçlü bir baz etkisiyle oluşan monoiyon ve diiyon hidrür iyonu verebilir.



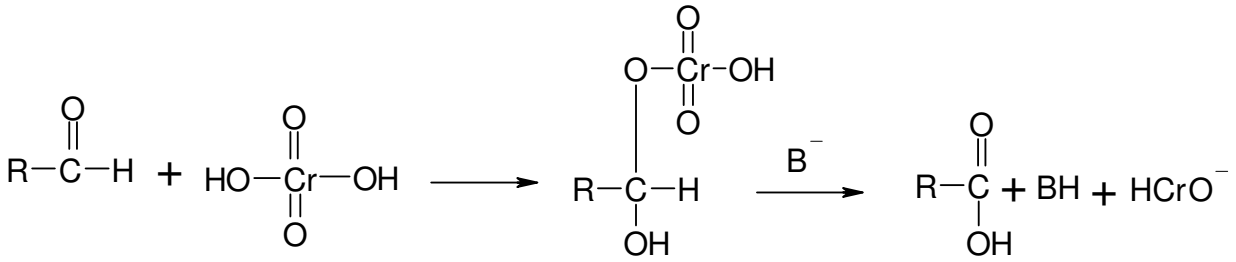
4.3 Hidrojen iyonu Aktarımlı Mekanizma

Serbest radikal üzerinden yürüyen pek çok indirgenme ve yükseltgenme tepkimesi hidrojen atomu aktarımı içerir.Örneğin, alkanların verdiği yerdeğiştirme tepkimelerinin gelişme basamağında hidrojen iyonu aktarımı vardır:

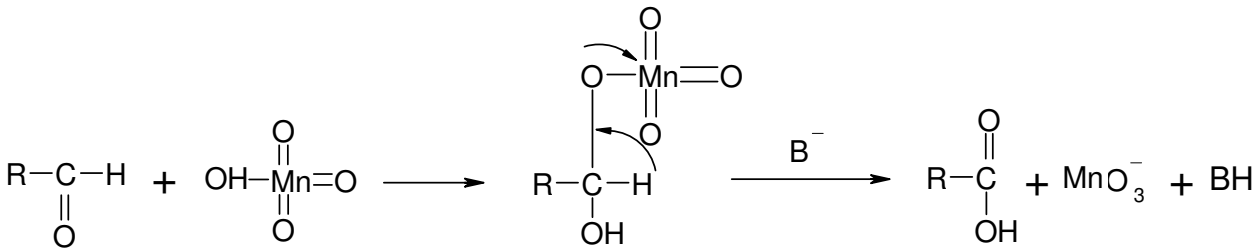


4.4 Ester Araürünlü Yükseltgenme Mekanizması

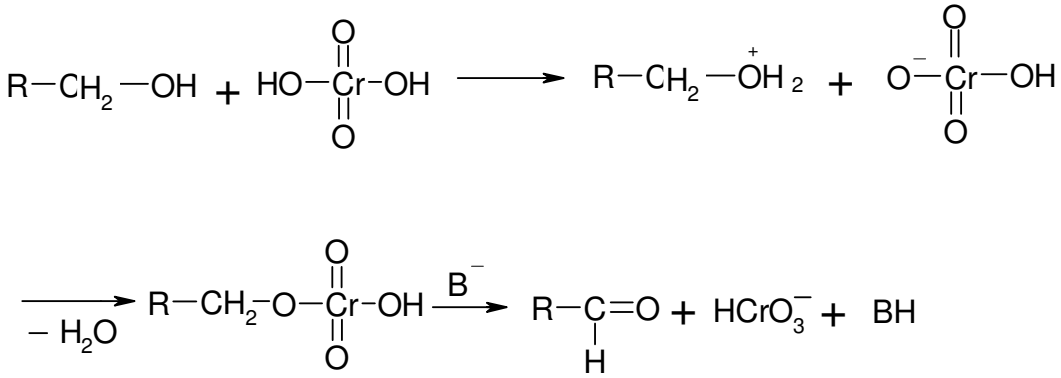
Organik kimyada gerçeklenen yükseltgenme tepkimelerinin çoğu bir ester araürünü üzerinden yürür.Sözgelimi, aldehit ve alkollerin yükseltgenmesi böyle bir mekanizma içerir.Bu tepkimelerde kullanılan yükseltgen permanganat asidi ya da kromik asit gibi bir inorganik asittir.Örneğin, aldehitlerin bikromatla yükseltgenmesi bir kromat üzerinden yürür.Ancak bu tepkimenin mekanizması tam olarak aydınlatılabilmiş değildir.İyonik ve radikalik olmak üzere iki yol ileri sürülmüştür.İyonik mekanizma ester araürünü içerir.Bu mekanizmada yükseltgen asit aldehit grubuna katılır:

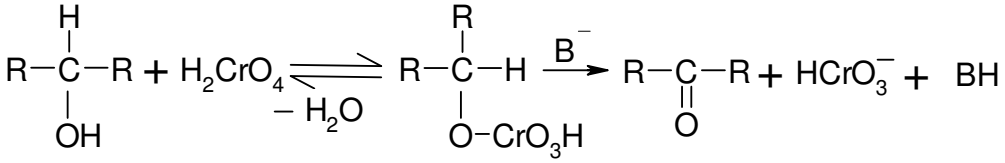


Aldehitlerin permanganatla iyonik yükseltgenmesinde de yine bir ester araürünü vardır:

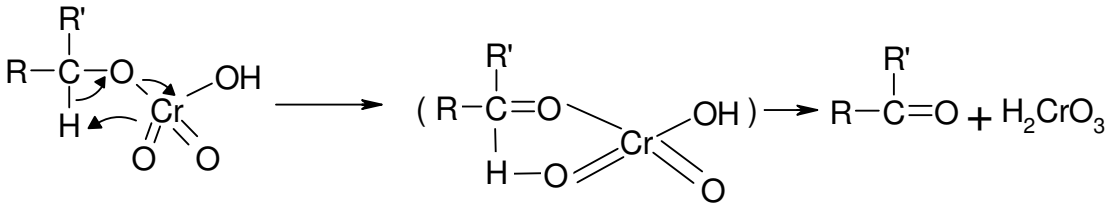


Birinci alkollerin aldehitlere, ikincil alkollerin ketonlara iyonik yükseltgenmesi de ester araürünü üzerinden yürür:

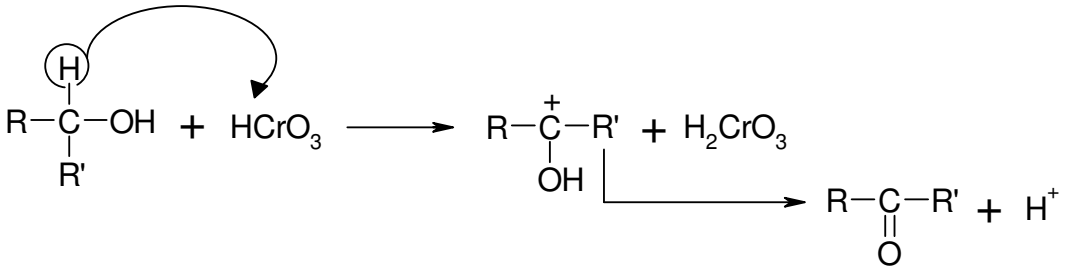




Burada B- ile simgelediğimiz baz çoğu kez su molekülüdür.İnorganik asit esterlerinin bozunma basamağı ile ilgili başka görüşler de vardır.Bunlardan birine göre, proton ayrı bir baz yardımıyla değil, krom üzerindeki bir oksijenin etkisiyle uzaklaşır.Yani halkalı bir yapı üzerinden geçer:



Alkolun R ve R' gruplarının elektron sağlama özelliği arttıkça tepkimenin daha hızlı yürüdüğü gözlenmiştir.Bu gözlem, tepkimenin bir ester araürünü üzerinden değil, bir hidrür aktarımı ile yürüdüğü düşüncesini doğurmuştur:

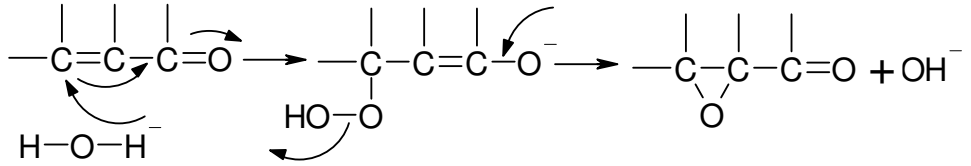


Bu mekanizmalardan hangisinin izlendiği henüz kesin olarak belirlenebilmiş değildir.Bununla birlikte kromik asitle olan yükseltgenmelerde daha çok ester araürünü

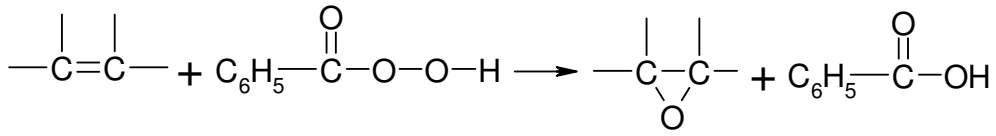
üzerinden yürüdüğü, diğer yükseltgenmelerde ise hem hidrür aktarımı, hem de radikalik mekanizmayı izleyebileceği sanılmaktadır.(Uyar Organik Tepkimeler)

4.5 Katılma-Ayrılma Mekanizması

α , β – doymamış ketonların peroksitler ile bazik ortamda verdikleri yükseltgenme tepkimeleri katılma-ayrılma mekanizmasına göre olur.Yükseltgen organik bileşiğe katılır ve sonra katılanın bir kısmı uzaklaşır:

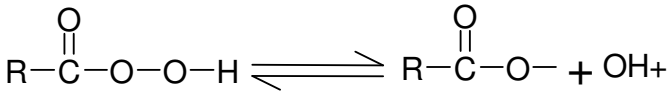


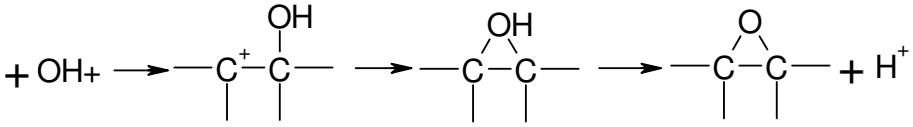
Sözgelim,, alkenlerin epoksitlere dönüşmesi böyle bir mekanizmadır:



Alkenlerin epoksitlere yükseltgenmesinde çeşitli perasitler kullanılabilirse de, en çok yararlanılanları perbenzoik asit, performik asit, triflorperasit ve perasetik asittir.Alkenlerin yapısında alkil, aril, hidroksil ve ester gibi pek çok grubun bulunması bu tepkimeyi engellemez.Ancak, amino grupları bulunduğu zaman, perasit amino grubuna etkir ve epoksitleşme gerçekleşmez.Elektron sağlayan gruplar tepkimeyi hızlandırır. Örneğin, tetraalkil alkenler çok hızlı tepkime verirler.

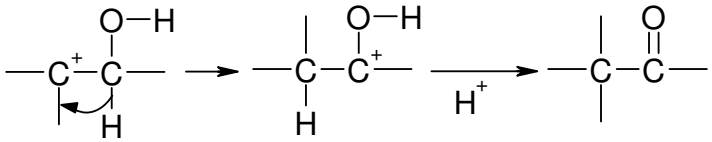
Bu tür tepkimeler için ileri sürülen mekanizmalardan birinde saldıran grup OH+ iyonudur.OH+ perasidin iyonlaşmasından oluşur:



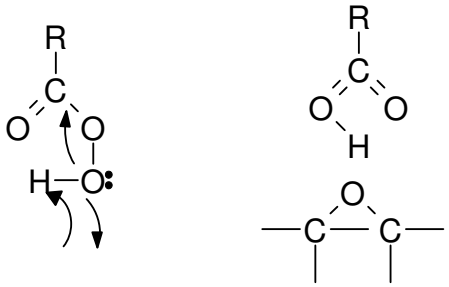


Burada alkene OH+ katılmış ve sonra H+ ayrılmıştır.

Bu tür tepkimelerde genellikle yan ürün olarak bir keton meydana gelebilir:

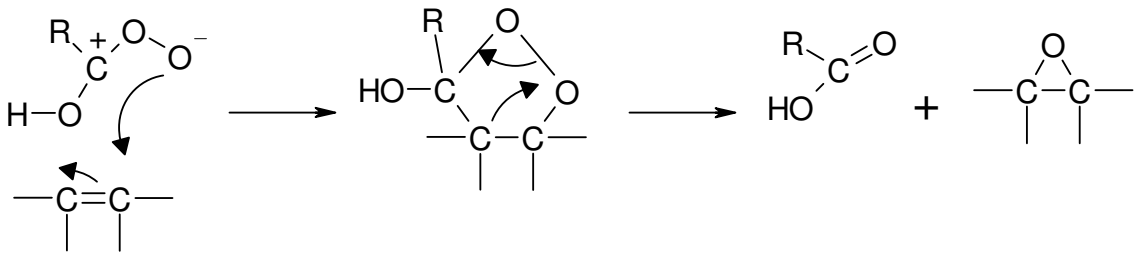


Alkenlerle perasitlerin verdiği yükseltgenme tepkimeleri için ileri sürülen ve daha çok benimsenen bir mekanizma yukardaki dört basamak aynı anda meydana geli:

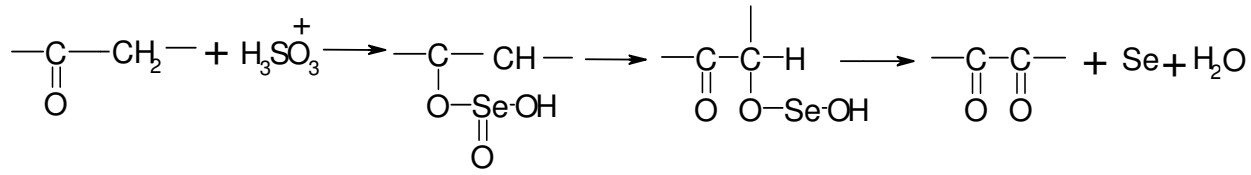


Tepkimenin spesifik ve ikinci mertebeden olması ve apolar çözücülerde daha kolay yürümesi verilen som mekanizmayıkanıtlar niteliktedir.cis- alkenin cis-epoksit, trans alkenin trans-epoksit vermesi, ...- bağını eksen kabul eden dönmenin olabileceği bir araürünün oluşmasını gösterir.

Son zamanlarda alkenlerden epoksit oluşumu için benzer bir mekanizma daha ileri sürülmüştür.Bu mekanizmaya göre, perasit alkene 1,3 şeklinde polar katılır.Oluşan halkalı katılma ürünü sonra epokside dönüşür.:



Katılma – ayrılma mekanizmasına diğer bir örnek de ketonların SeO2 ile yükseltgenmesidir.Ketonların karbonil grubuna komşu metilen grupları SeO2 etkiyle karbonil grubuna yükseltgenir ve ....-diketonlar elde edilir.Bu tür tepkimeler için ileri sürülen mekanizma şöyledir:



Bu tepkime N2O3 ve başka yükseltgenlerle de gerçekleşebilir.Metilen grubunu ikili bağ, üçlü bağ ve aromatik halkalar gibi doymamış başka gruplar da etkinleştirir.Ancak, aril alkanlarda yükseltgenme çoğu kez ...- karbonunda olur.Ayrıca, SeO2, karbonil ya da diğer gruplarca etkinleştirilmiş metil grubunu –CHO grubuna yükseltgeyebilir.Yükseltgenme aldehit basamağında kalır.

5.KAYNAK ARAŞTIRMASI

5.1 Çalışmanın Amacı

Voltametri, inorganik, fiziko ve biyokimyacılarca çeşitli ortamlarda meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme işlemlerinin incelenmesi, yüzeydeki adsorbsiyon işlemlerinin araştırılması ve kimyasal olrak modifiye edilmiş elektrot yüzeylerinde cereyan eden elektron aktarım mekanizmalarının aydınlatılması gibianalitik olmayan amaçlar için oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

1960 ların ortalarında ise, klasik voltametrik tekniklerde yapılan birkaç temel değişiklik sayesinde bu metotun duyarlılığı ve seçiciliği büyük oranda ratırıldı.Aynı zamanda düşük maliyetli işlemsel yükselteçelrin ortaya çıkması bu uygulamaların çoğunun gerçekleştirilebildiği ucuz cihazların yapılıp kimyacıların kullanımına sunulmasını sağladı.Bunun sonucunda voltametrinin özellikle farmosotik açıdan önemli olan türün tayininde kullanılması bu metoda olan ilgiyi yeniden artırdı.Ayrıca voltametrinin sıvı kromotografisi ile birleştirilmesi sonucu çeşitli kompleks karışımların analizinde kullanılabilecek güçlü sistemler geliştirildi.Modern voltametri hâlen yükseltgenme ve indirgenme işlemlerinin yanı sıra adsorbsiyon işlemleriylede ilgilenen çeşitli kimyacılar için son derece kullanışlı bir metot olmaya devam etmektedir.

Bu çalışmada voltametrinin organik maddeler üzerinde kullanılması incelenmiştir.Ayrıca voltametride kullanılan çalışma elekrotlarından karbon pastası elektrotunun da yaygın bir kullanım vardır.Literatür özetleri kısmında, voltametriden ziyade özellikle karbon pastasının kullanım süreci gösterilmiştir.

5.2 Literatür Özetleri

1959-1963: Karbon Pasta Elektrotların Başlangıcı ve İlk Uygulamaları.

CPE' deki ilk başlangıçları Adam' ın grubunun araştırmaları ile olmuştur. Karbon pastanın ilk temel özellikleri ve kullanımı ile ilgili bazı kuralları bildirmişlerdir. Başlangıç aşaması daha çok özel uygulama alanlarını kapsamaktadır. CPE (karbon pasta elektrot)' lar çeşitli organik bileşiklerin elektrot reaksiyonlarının çalışılmasında

kullanılmıştır.(Kissinger P.T. Electroanalysis.1999) Bu periyotta; çok fazla makale yayınlanmadığı Adam tarafından yapılan derlemede gözlenmiştir. (Adams, R.N. 1963)

1964-1965: Karbon Pastanın İlk Modifikasyonları. Karbon pastaların kompozit yapısı ve kolay hazırlanması karıştırılan diğer bileşik tarafından oluşan ikili karışımın özelliklerini değiştirmesi şüphesiz uyarıcı faktörlerdendir. Yine Adam' ın laboratuvarında (Kisinger P.T. Electroanalysis.1999, 11,292) bu tür iki elektrot yapılmıştır. Bağlayıcıda organik maddenin çözündüğü ve maddenin elektrot davranışının çalışılmasına kullanılan ilk tip elektrot (Kuwana ve ark. 1964) karbon pasta elektroaktif elektrot alanında öncülük ettiği göz önünde bulundurulmaktadır. İkinci tip (Marcaux ve ark. 1965) ise modifiye edicinin pasta ya eklenmesi ile yapılan elektrot gibi gözükürken aslında CPE'un direkt modifikasyonunun yapıldığı karbon pastalardır.

1974: Elektrolitik Bağlayıcılı Karbon Pastalar. Elektroaktif olmayan pasta sıvıları ile elektrolit çözeltilerin yer değiştirmesi ile karbon pasta elektroaktif elektrotların elektrokimyanın özel bir dalı için yeni bir alan açmıştır.(Bauner ve ark. 1974). Bu elektrot elektrolitte direkt olarak çözünen inorganik bileşiklerde redoks davranışının yanı sıra çeşitli yapısal ve morfolojik değişikliklerin incelenmesine izin verir. Günümüzde, bu tür çalışmalar katı hal elektrokimyası olarak adlandırılan dala aittir.(Scholz F. ve ark. 1994).

1981-1990: Kimyasal Modifiye Karbon Pastalar Devri. 1980' lerin başlarında yeni nesil sensörlerin hazırlanması için karbon pastaların elektrokimyasal ve uygun mekaniksel özelliklerinin kullanımıyla yapılan girişimler sonuçlandırılmıştır. CPE' ın tarihinde ki en önemli gelişmelerden biri ise karbon partikülleri ile dimetilgloksim' in metanollü çözeltisinin emprenye edilerek karbon pastaların modifikasyonunun yapılmasıdır.(Ravichandran ve ark. 1981). Bilinen analitik reaktifler seçimli modifiye edici olarak kullanılarak bu konudaki ilk adım adılmıştır. Bu tür kimyasal modifiye karbon elektrotların çok başarılı bir rol oynadığı bu zaman aralığı kapsayan derlemelerden görülmektedir.(Kalcherve ark. 1990). Bu zamandan sonra, kimyasal olarak modifiye edilmiş karbon pasta temelli elektrotlarla ilgili yayınların sayısında üstel bir artış gözlenmeye başlanmıştır ve bu eğilimin gelecek 10 yılda da devam ettiği diğer derleme makalelerde de gözlenmiştir.(Kalcher ve ark. 1990, Svancara ve ark. 1992/93).

1988: Enzimatik Biyosensörler Olan Biyolojik Modifiye Karbon Pastalar. CMCPE (kimyasal olarak modifiye edilmiş karbon pasta elektrot) lardaki hızlı gelişmelerle birlikte, biyolojik maddelerin reaksiyonlarını enzimatik olarak katalizleyerek izlenmesini sağlayan enzim içeren özel sensörlerin hazırlanması için karbon pastanın mekanik ve elektrokimyasal özellikleri test edilmiştir. Bu konuda öncelik Matuszewki ve Trojanowicz tarafından tanımlanan karbon pastaya arıştırılmış glukoz oksidaz ile modifiye edilmiş CPE' lara atfedilmiştir.(Matuszewski ve ark.1988) Bu yolla enzim elektrot materyaline tutuklanmış enzimatik biyosensörler hızla ilgi çekmektedir. Geçmişe bakılınca, CPE ailesinde çok önemli bir pozisyonu doldurmaktadır. Bu tür biyosensörlerle yapılan daha ayrıntılı çalışmaların özeti ise Gorton tarafından yapılmıştır. (Gorton 1995, Lobo Castanon ve ark.1997, Pandey 1998).

1991: Karbon Pasta ile Karbon Kompozitlerin Karşılaştırılması. Şimdiye dek yapılan kronoji göz önüne alındığında yumuşak karbon pastaların modifiye kolaylığı sağladığı için benzer özellikteki daha sağlam matristeki maddelerle yer değiştirme eğilimi önemli bir nokta olarak belirtilmektedir.(Wang ve ark.1991) Bu tür bir substrat, screen-printed elektrotların hazırlanmasında uygun olduğu elektrokimyada yeni bir akım getirmesiyle kendini kanıtlamıştır. (Wang 1994).

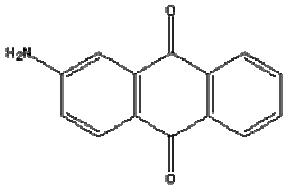
Karbon pasta elektronlarının(CPE) Adams (Adams, RN 1958) tarafından ilk icadından beri, CPE ler çok yoğun bir şekilde Electroanalysis ve biyosensor lar (Kalcher K ve ark.1995 , Gorton L 1995) üzerinde uygulandı. CPE lerin en geniş uygulamaları onların farklı avantajları üzerinde ortaya çıkar. Mesela düşük maliyet, kolay hazırlanması, ve değiştirelebilmesi ve gerekli modifikasyonların yapılabilmesi bunlardan bazılarıdır (Chi Q ve ark. 1997). Bunlar dışında CPE lerin değişik tekniklerle (Ravichandran K 1981) daha farklı kullanım alanları da mevcuttur (Takeuchi ES ve ark. 1985, Wring SA 1992). Bu kullanımlar biyosensorların hazırlanması (Chi Q ve ark. 1997, Garcia Mullor S 1995) elementlerin belli miktarlarının belirlenmesi (Cheek FT ve ark. 1978, Abdollahi S 1995), elektrokimyasal işlemlerin değerlendirilmesi (Takeuchi ES ve ark. 1985, Wring SA 1992, Castro MDL ve ark.1987, Cardero-Rando MM ve

ark. 1998), ve elektrokatalitik mekanizmanın incelenmesini içerir(Wring SA 1992,Geno PW ve ark. 1985, Golabi SM ve ark. 1996).

Doğal olarak oluşan quinone'lerin en büyük gurubu olarak bilinen 9,10-Anthraquinone (2- Aminoanthraquinone) türevleri endüstri(Thomson RH 1971,Luckner M 1984) ve ilaç sanayi (Bachur NR ve ark. 1978,C) içinde çok önemlidir.Çok çeşitli quinone' ler antikanser aktivitlerini önleyiciliği ile de bilinir(Tritton TR ve ark.1982,V). Farklı quinone türevlerinin elektrokimyasal davranışlarının yaygın çözüm çalışmalarının yanında(Blankespoor RL ve ark. 1987,Salimi S ve ark.1998), ciddi bir yoğunlaşmada elektrotların hazırlanması üzerinedir(Raoof DB ve ark.1995, Golabi SM ve ark.1996, Hoang PM ve ark.1985, Audebert P ve ark. 1987).

6.MATERYAL VE METOT

Kullanilan madde**: 2-Aminoanthraquinone**



Stok çözelti (2-Aminoanthraquinone maddesinin metanoldeki çözeltisi) :

: 5.10^{-4} $mol.L^{-1}$

:1.10^{-4} $mol.L^{-1}$

Çalışma : 2Aminoanthraquinone maddesinin yükseltgenmesi tepkimesinin voltametri metoduyla incelenmesi

Çözücü :metanol

Tampon :Britson Rabinson asit – baz tampon çözeltisi

Program :DPSV yükseltgenme 0-1200 mV

Destek çöz. : 5/5 oraninda Britson Rabinson tamponu / metanol

Numune : 1 ml stok cozelti* 4 ml metanol * 5 ml tampon

7. DENEYSEL BÖLÜM

Optimum şartlar için ilk başta ph belirlemeye çalışıldı.Bunun için de 5.10^{-4} $mol.L^{-1}$ lik stok çözeltisi kullanılarak karıştırma süresi bekletilmeden Ph tayini yapıldı.

Ph 4

Ph 5

Ph 6

Ph 7

Ph 8

Ph 9

Ph 10

Ph 11

Ph 12

Bu çalışma sonucunda uygun Ph değeri 11 olarak gözlendi.Ardından konsantrasyon çalışmasına geçildi.Konsantrasyon için 1.10^{-4} $mol.L^{-1}$lik ayrı bir stok çözeltisi hazırlandı.Bu stok çözelti kullanılarak konsantrasyon tayini yapıldı.

1.10^{-4} $mol.L^{-1}$

2.10^{-4} $mol.L^{-1}$

3.10^{-4} $mol.L^{-1}$

4.10^{-4} $mol.L^{-1}$

5.10^{-4} $mol.L^{-1}$

Ph 11 de karıştırma süresi bekletilmeden yukardaki konsantrasyon aralıklarına bakıldı. Tayin sınırının belirlenmesi için daha aşağı konsantrasyon değerleri incelendi.

10.10^{-6} $mol.L^{-1}$

8.10^{-6} $mol.L^{-1}$

6.10^{-6} $mol.L^{-1}$

4.10^{-6} $mol.L^{-1}$

2.10^{-6} $mol.L^{-1}$

.Fakat 2.10^{-6} $mol.L^{-1}$ den sonra hiç bir pik gözlenemedi. Bunun için 5.10^{-6} $mol.L^{-1}$

kullanılarak zaman tayini yapıldı ve bekleme süresine bakıldı.

0

60 sn

120 sn

180 sn

240 sn

300 sn

360 sn

420 sn

ph 11 de ve konsantrasyon 5.10^{-6} $mol.L^{-1}$

çalışıldı.Bu zaman çalışmasında iki pik daha ortaya çıktı.Birinci pik zaman artırıldıkça büyüdü.Daha uzun sürelerde ikinci pikten daha büyük oldu.Bunun nedeni olarak bekleme süresinin arttıkça elektrot yüzeyinin bloke olacağını ve ikinci pike ulaşana kadar birinci pikin daha net gözleneceğini söyleyebiliriz.Yapılan ölçümler sonucu 360 sn de ikinci pikin daha buyuk olduğu gözlendi.

Ardından tayin sınırını belirlemek için ph 11 de 360 sn bekleme suresiyle konsantrsyon çalışıldı.

5.10^{-5} $mol.L^{-1}$

4.10^{-5} $mol.L^{-1}$

3.10^{-5} $mol.L^{-1}$

2.10^{-5} $mol.L^{-1}$

1.10^{-5} $mol.L^{-1}$

8.10^{-6} $mol.L^{-1}$

6.10^{-6} $mol.L^{-1}$

4.10^{-6} $mol.L^{-1}$

2.10^{-6} $mol.L^{-1}$

1.10^{-6} $mol.L^{-1}$

İstenilen ikinci pik gene 2.10^{-6} $mol.L^{-1}$

civarında gözlenemedi.Bu sefer Ph lar tekrar gözden geçirildi. Ph 8 pikinin daha yüksek olduğu farkedildikten sonra,Ph 8 de bekleme süresine çalışıldı.300 sn ve 360 sn yakın çıktı.300 sn kullanılmaya başlandı.

0

60 sn

180 sn

240 sn

300 sn

360 sn

300 sn da 5.10^{-5} $mol.L^{-1}$lık çözelti ortamında Ph 8 de konsatrasyon çalışıldı.

5.10^{-5} $mol.L^{-1}$

4.10^{-5} $mol.L^{-1}$

3.10^{-5} $mol.L^{-1}$

2.10^{-5} $mol.L^{-1}$

1.10^{-5} $mol.L^{-1}$

8.10^{-6} $mol.L^{-1}$

6.10^{-6} $mol.L^{-1}$

4.10^{-6} $mol.L^{-1}$

2.10^{-6} $mol.L^{-1}$

8.10^{-6} $mol.L^{-1}$

6.10^{-6} $mol.L^{-1}$

4.10^{-6} $mol.L^{-1}$

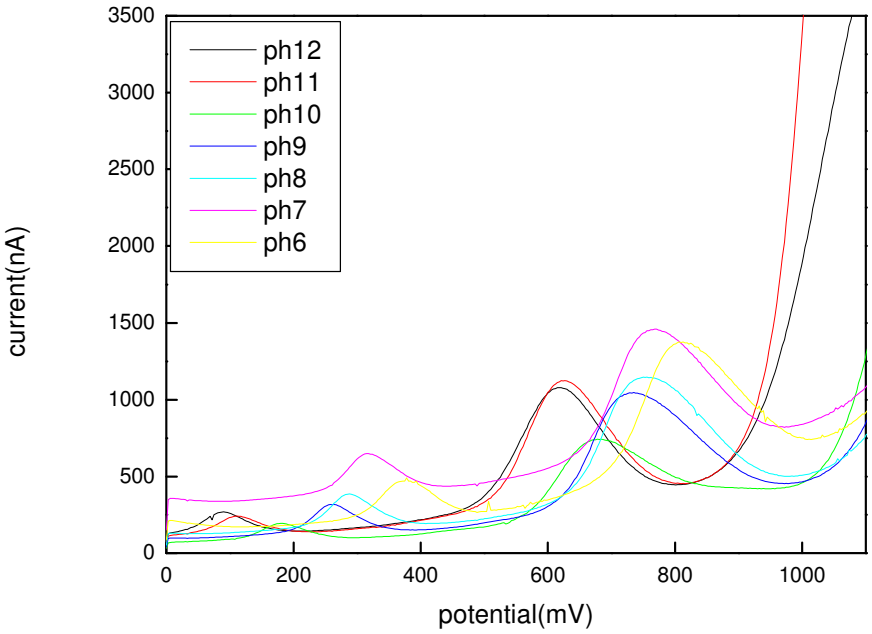
5.10^{-7} $mol.L^{-1}$

8. 2-AMİNOANTHRAQUİNONE' NİN YÜKSELTGENMESİNİN VOLTAMETRİK METOTLA İNCELENMESİ

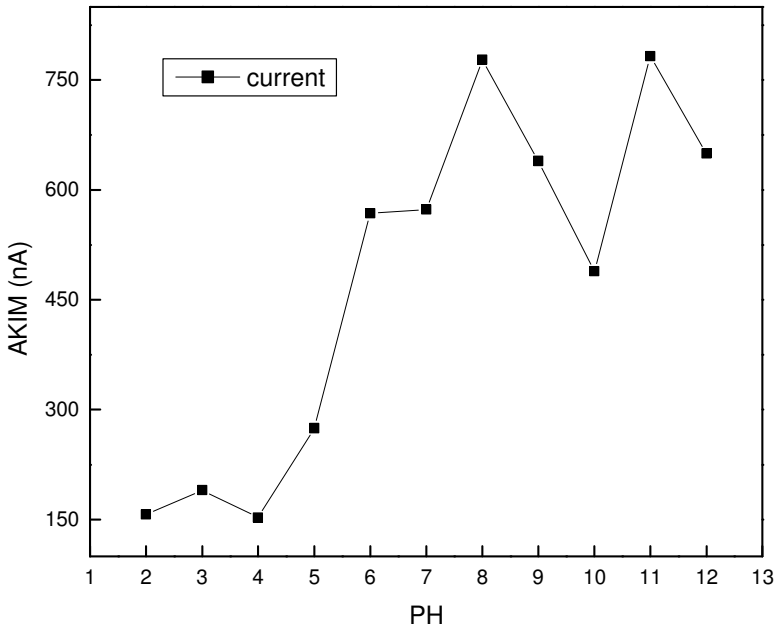
Ph değişimi

C 5e-4 M

Tacc 0 (karıştırma süresi)



Şekil 18 Akım-Potansiyel grafiği, Ph tayini



Şekil 19 Akım- Ph grafiği, c : 5e-5 M

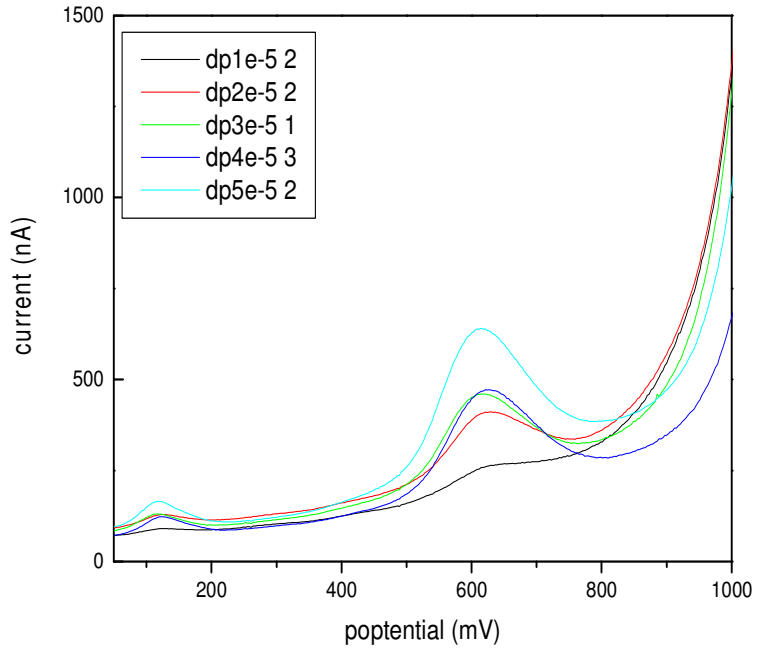
Ph	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Akım	157	190	153	275	568,3	573,4	777,8	639,5	489	782,55	649,7

Ph 11 ve Ph 8 de akım değerleri yakın çıktı.Ph 11 alarak, karıştırma süresini beklemeden konsantrasyon değişimine baktık. İlk olarak konsantrasyon 5e-5 M dan 1e-5 M ra inildi.

Ph 11

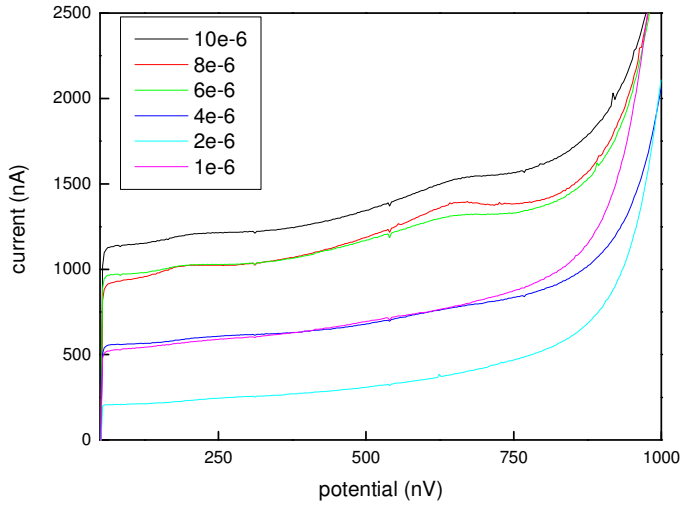
Tacc 0

C Değişimi



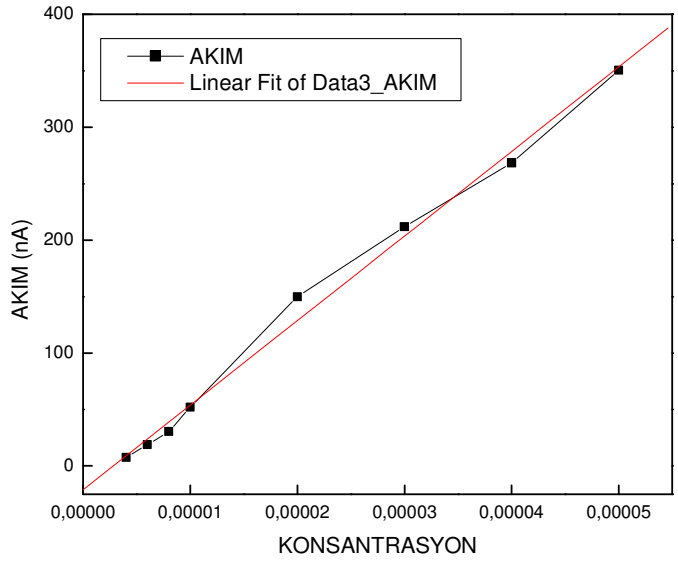
Şekil 20 Akım-Potansiyel Grafiği , konsantrasyon tayini

Pik gözlenebilen en düşük konsantrasyona ulaşmak için 1e-5 M dan 1e-6 M a kadar inildi.Sonuçlar beklenenildiği gibi olmadı.



Şekil 21 Akım- Potansiyel grafiği, daha düşük konsantrasyon

Ortalama değerler grafiğe geçirildiğinde şu sonuç ortaya çıktı:



Şekil 22 Akım-Konsantrasyon grafiği , Ph :1

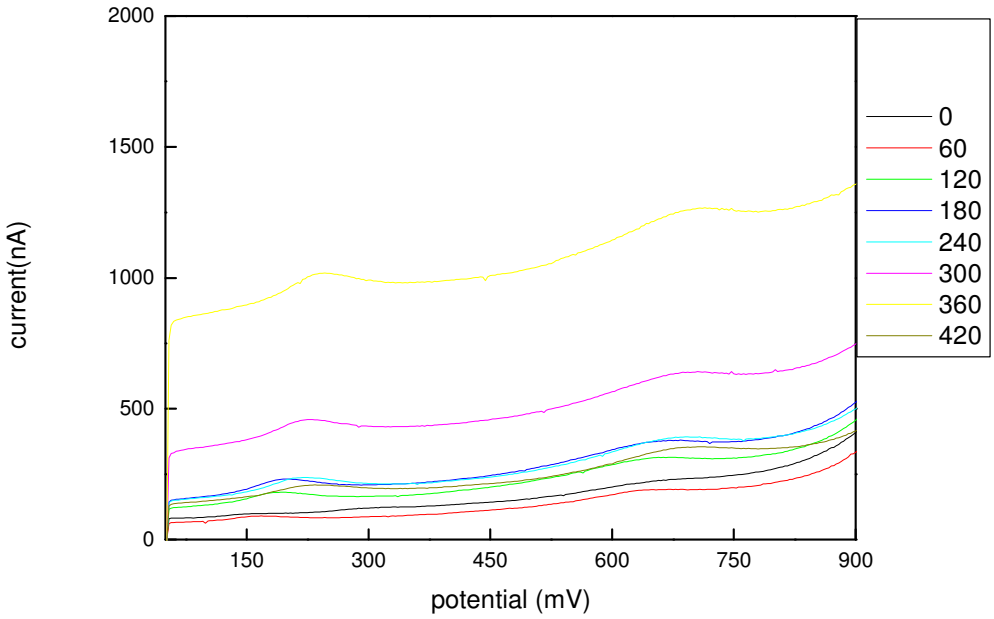
I (nA) = 1,328 c + 2,95177 (R =0,99658)

CON M	5,00E-05	4E-05	3E-05	2E-05	1,00E-05	8E-06	6E-06	4,00E-08
AKIM(nA)	350,5	268,5	211,8	150	52,03	30,46	18,78	7,4

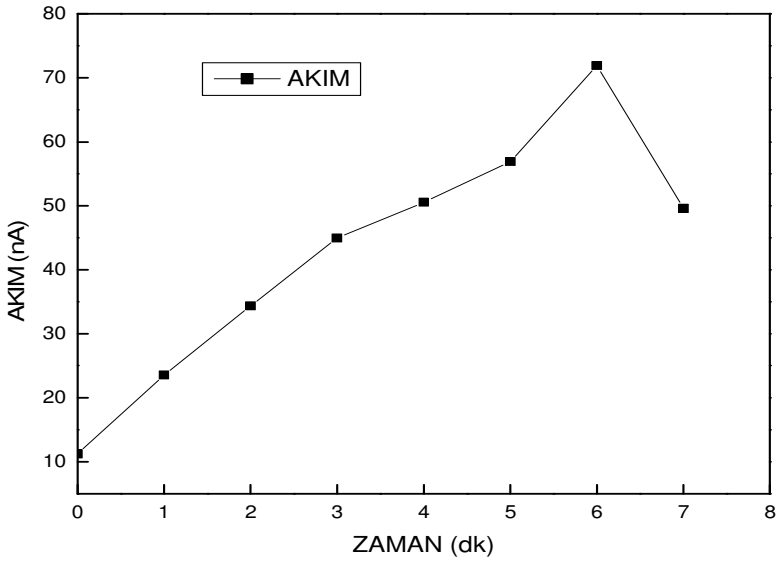
Ph 11

C 5e-6M

Tacc 0-420 sn



Şekil 23 Akım-Potansiyel grafiği, zaman tayini



Şekil 24 Akım- zaman grafiği, Ph: 11

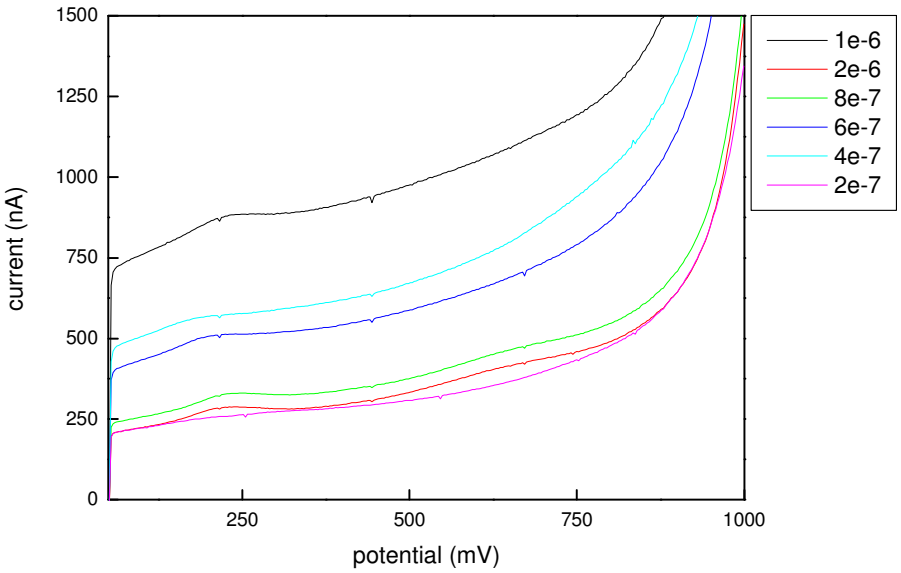
ZAMAN dk	0	1	2	3	4	5	6	7
AKIM	11,24	23,54	34,37	44,97	50,56	56,93	71,95	49,57

İstenilen en küçük konsantrasyona ulaşılmadığı için, 360 sn bekleme süresi ile tekrar konsantrasyon değişimi yapıldı.

PH 11

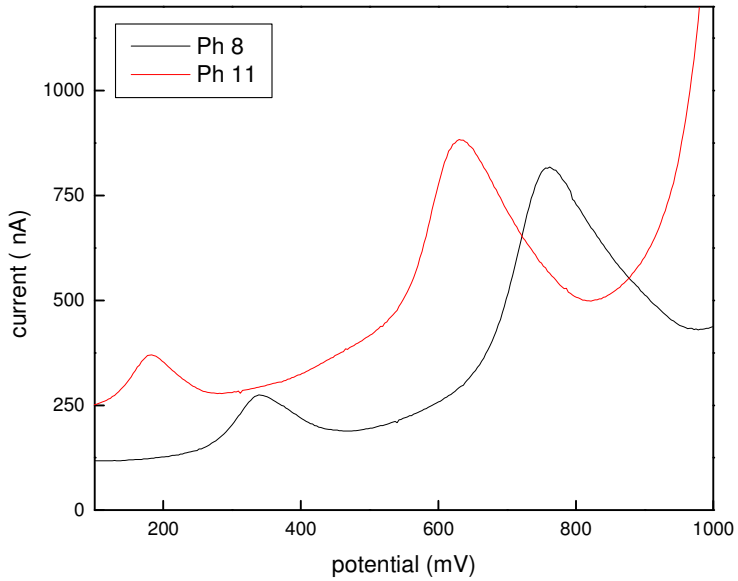
Tacc 360 sn

C Değişimi



Şekil 25 Akım- potansiyel Grafiği, Ph :8 ve Ph : 11 kıyaslaması

Bu deneyde sonuç gözlenemediği için, uygun Ph nın tesbitine geri dönülerek, 5e-5M konsantrasyonda karıştırma süresi beklenilmeden Ph 8 ile Ph 11 karşılaştırıldı.



Şekil 26 Akım-Potansiyel Grafiği, Ph8 ve Ph 11

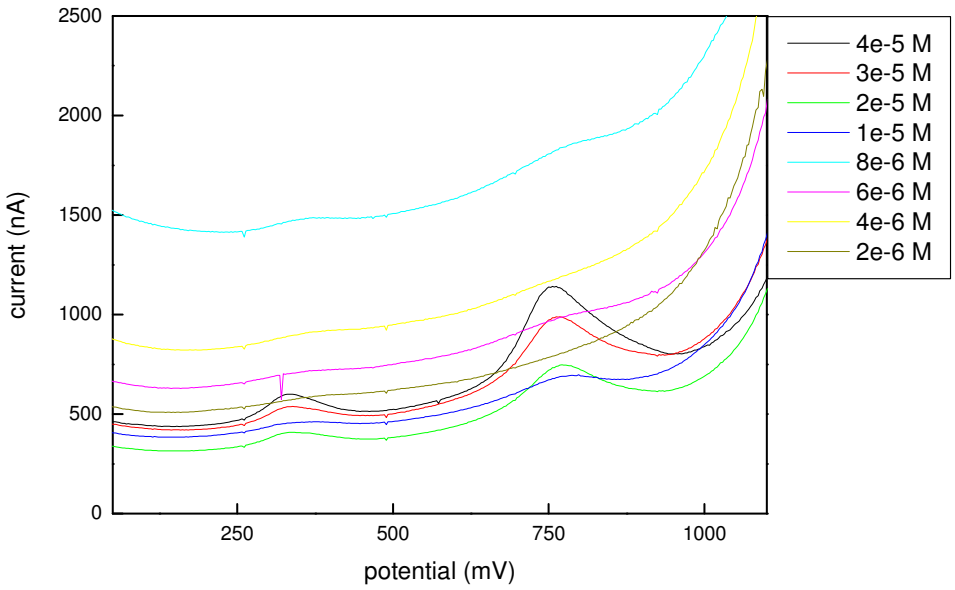
PH	Akım (nA)
8	**460,73**
11	**408**

Bundan sonraki deneylerde Ph 8 olarak alındı.

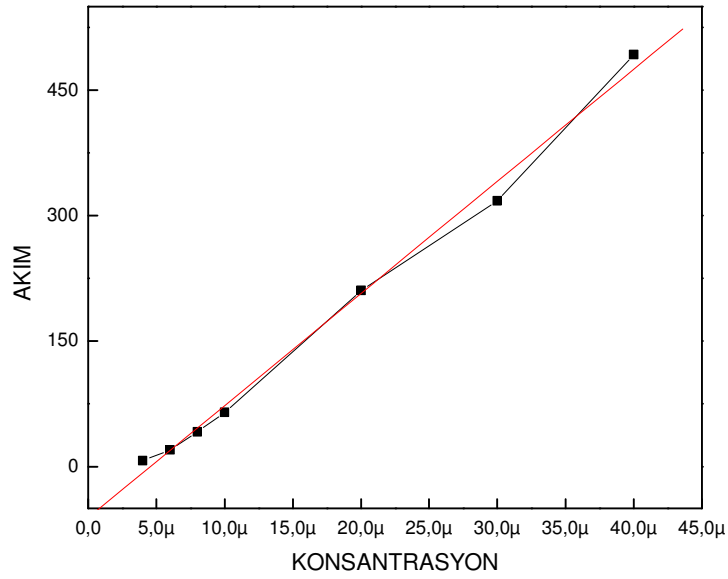
Ph 8

Tacc 0

C değişimi



Şekil 27 - Akım-Potansiyel Grafiği, Ph 8 de konsantrasyon değişimi



Şekil 28 Akım- Konsantrasyon Grafiği, Ph: 8

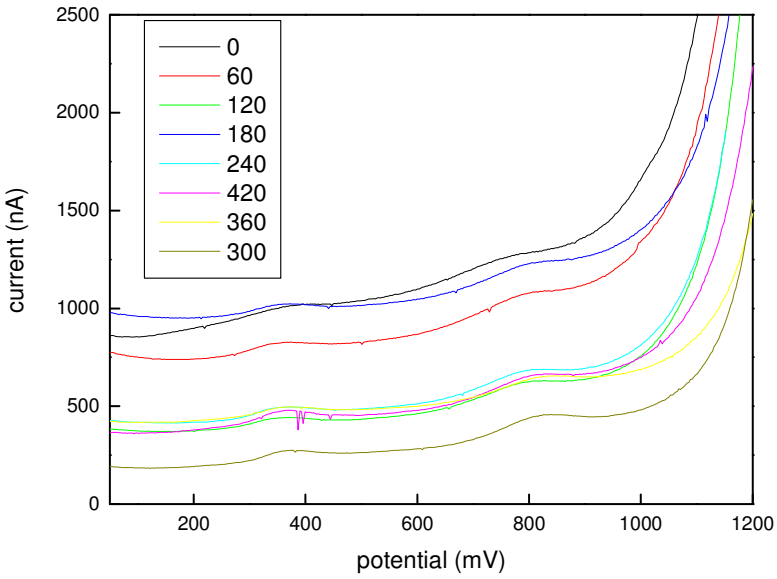
I (nA) = -61,008 c + 1,34 (R = 0,99714)

CON (M)	0,00004	0,00003	0,00002	0,00001	0,000008	0,000006	0,000004
AKIM (nA)	492,55	317,7	210,67	64,94	41,84	20,19	7,2

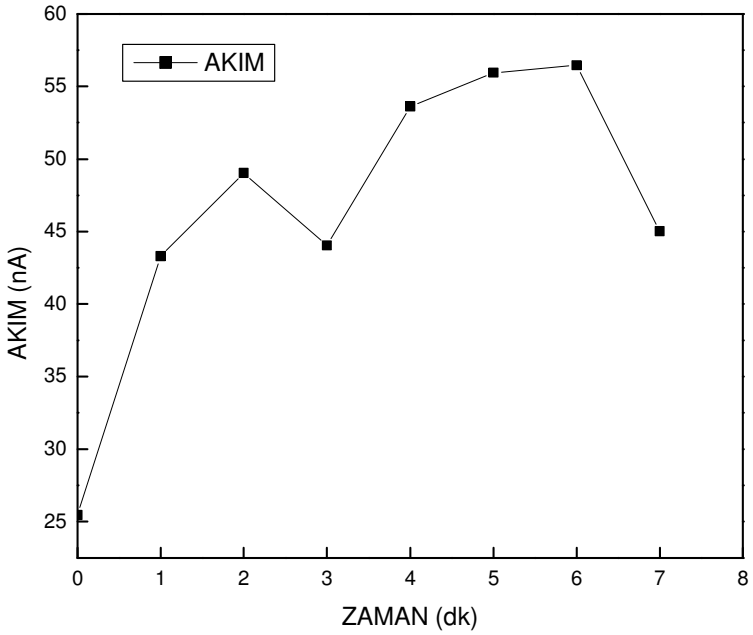
PH 8

C 5E-6 M

Tacc 0-420 sn



Şekil 29 Akım-Potansiyel,Ph:8;zaman değişimi



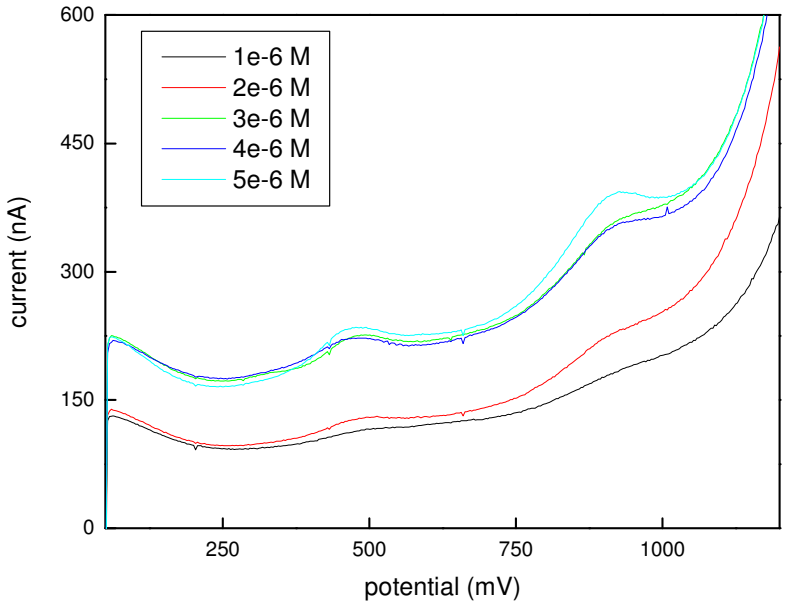
Şekil 30 Akım-Zaman grafiği, Ph:8

AKIM (nA)	0	1	2	3	4	5	6	7
ZAMAN (dk)	25,45	43,29	49,03	44,04	53,62	55,94	56,45	45,01

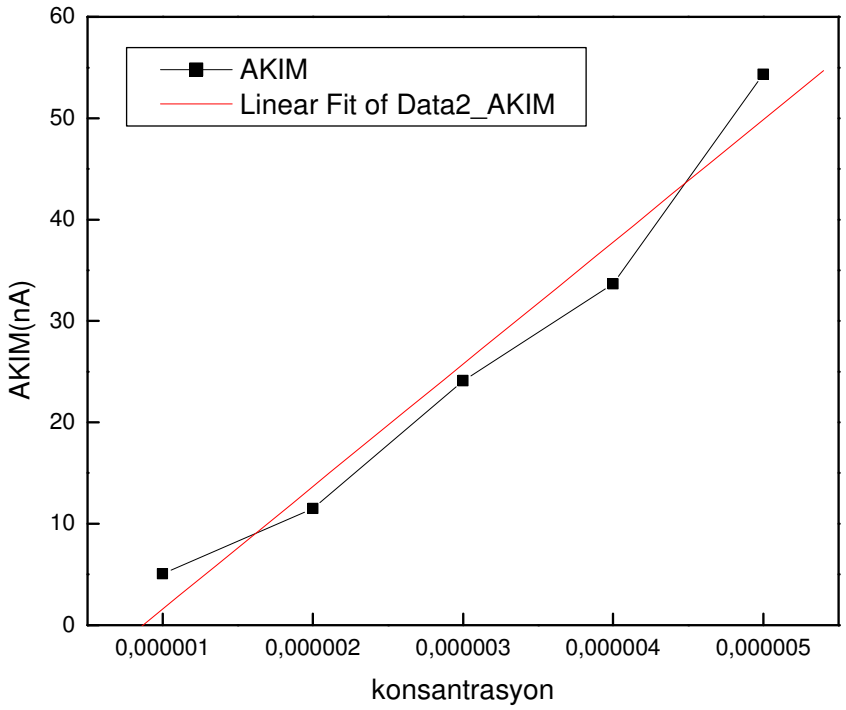
PH 8

Tacc 300

C DEĞİŞİMİ



Şekil 31 Akım-Potansiyel Grafiği, Ph:8, T:300 sn



Şekil 32 Akım-Konsantrasyon Grafiği,Ph:8,T:300 sn

I (nA) = 1,2072E7 c - 10,492 (R = 0,9812)

CON (M)	5,00E-06	4,00E-06	3,00E-06	2,00E-06	1,00E-06
AKIM (nA)	54,32	33,66	24,11	11,48	5,05

9. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Yapılan çalışmalarda 2-Aminoanthraquinone maddesinin yükseltgenmesi çok komplex olduğundan sağlıklı ve istenilen sonuca ulaşılamamıştır.Ayrıca kullanılan karbon pasta elektrotunun iyi doldurulamaması, hava alması, tampon çözeltilerin farklı zamanlarda hazırlanıp kullanılması da sonuçları negatif yönde etkilemiştir.Bu arada 2-aminoanthraquinone (2-AAQ) bileşiğinin yükseltgenmesi esnasında iki pik gözlenmiş hatta bazen pik sayısı üçe de çıkmıştır.Bu piklerden en belirgin olan ikici pik deney boyunca bu tezde sunulmuştur.Bu pikin, 2-AAQ bileşiğinin hangi yükseltgenme aşamasında olduğu ve yükseltgenme tepkimelerinin nasıl olduğu net olarak bilinmemektedir. Bu yüzden bu tezde tepkime den ziyade sadece voltametrik analizlerin sonuçları verilmiştir.Bu sonuçlara göre 2_Aminoanthraquinonenin yükseltgenmesi için gereken optimum şartlar Ph :8 Tacc : 300 sn ve c: 1.10^{-6}M olarak tesbit edilmiştir.

10. KAYNAKÇA

Adams, R.N. Anal.Chem. 1958, Carbon paste electrodes 30, p.1576

Adams, R. N. 1963 Rev. Polarog. (Japan) , 11, 71

Adams, R.N. Electrochemistry at Solid Electrodes.M.Dekker: New York, 1969

Adams RN, 1958 Carbon Paste Electrodes. Anal. Chem. 30: 1576

Audebert P, Bidan G, Lapkowski M 1987 Behaviour of some poly (pyrrole-anthraquinone)films in DMSO electrolytes. J Electroanal Chem 219:165

Abdollahi S 1995 Preconcentration and determination of Pb^{2+} at an $AlPO_4$ containing carbon paste electrode. Anal Chim Acta 304:381

Bachur NR, Gordon SL, Gee MV 1978 NADPH cytochrome P-450 reductase activation of quinone anticancer agents to free radicals.Cancer Res 38: 1745

Blankespoor RL, Schutt DL, Tubergen MB, De Jong RL 1987 Organic Reaction Mechanisms . J Org Chem 52: 2059

Bauer, D.; Gaillochet, M. P. 1974 Etude du comportement de la pate de carbone a compose electroactif incorpore Electrochim. Acta., 19, 597.

Chi Q, Göpel W, Ruzgas T, Gorton L, Heiduschka P 1997 Effects of pretreatments and modifiers on electrochemical properties of carbon paste electrodes. Electroanalysis 9: 357

Cheek FT, Nelson RF 1978 Application of chemically modified electrodes to analysis of metal ions. Anal Lett A11:393

Castro MDL, Valcarcel M, Albahadily FN, Mottola HA 1987 Electrochemical behavior of iron-1,10-phenanthroline complexes at a carbon paste electrode. Journal of Electroanal Chem 219: 139

Cordero-Rando MM, Naranjo-Rodriguez N, Hidalgo de Cisneros JLH 1998 Voltammetric study of 2-methyl-4,6-dinitrophenol at a modified carbon paste electrode. Anal Chim Acta 370: 231

Gündüz T, İnstrümental Analiz, Gazi Kitabevi 2004

Gorton L 1995 Carbon paste electrodes modified with enzymes, tissues, and cells. Electroanalysis 7:23

Garcia Mullor S, Sanchez-Cabezudo M, Miranda Ordires AJ, Lopez Ruiz B 1996 Alcohol biosensor based on alcohol dehydrogenase and Meldola Blue immobilized into a carbon paste electrode.Talanta 43:779

Geno PW, Ravichandran K, Baldwin RP 1985 Chemically modified carbon paste electrodes : Part IV. Electrostatic binding and electrocatalysis at poly(4-vinylpyridine)-containing electrodes. J Electroanal Chem 183:155

Golabi SM, Raoof JB 1996 Catalysis of dioxygen reduction to hydrogen peroxide at the surface of carbon paste electrodes modified by 1,4-naphthoquinone and some of its derivatives. J Electroanal Chem 416: 75

Holler S W, Analitik kimya**,** Bilim Yayıncılık 1996

Hoang PM, Holdcroft S, Funt BL 1985 Preparation and properties of electrodes modified by polymeric films with pendant anthraquinone groups. Journal of the Electrochemical Society 132:2129

Ivan Svancara, Karel Vytras, Jiri Barek, Jiri Zima 2001 Carbon Paste Electrodes in Modern Electroanalysis 31:311-345

Kalcher K, Kauffmann JM, Wang J, Svancara I, Vytras K, Neuhold C, Yang Z 1995. Sensors based on carbon paste in electrochemical analysis : a review with particular emphasis on the period 1990-1993. Electroanalysis 7:5-22

Kalcher, K. 1990 Chemically modified carbon paste electrodes in voltammetric analysis Electroanalysis. , 2, 419.

Kalcher, K.; Cai, X..-H.; Koelbl, G.; Svancara, I.; Vytras, K. Sb. Ved. Pr., Vys. Sk. 1994 Chemickotechnol., Pardubice. , 57, 5.

Kalcher, K.; Schachl, K.; Svancara, I.; Vytras, K.; Alemu, H. 1997 Sci. Pap. Univ. Pardubice, Ser. *A* , 3, 57.

Kappus H 1986 Overview of enzyme systems involved in bioreduction of drugs and in redoxcycling. Biochem Pharmacol 35: 1

Kissinger P.T. Electroanalysis.1999 Lessons from the Work of Professor Ralph N. Adams, 11,292

Kuwana T.; French, W. G. Electrooxidation or Reduction of Organic Compounds into Aqueous Solutions Using Carbon Paste Electrode. 1964 Anal. Chem., 36, 241.

Lindquist, J. 1973 arbon paste electrode with a wide anodic potential range. J. Anal. Chem., 45, 1006.

Luckner M 1984 Secondary metabolism in microorganisms, plants and animals. Springer, New York Berlin Heidelberg.

Lobo Castanon, M. J.; Alvarez Crespo, S. L.; Alvarez Gonzalez, M. I.; Saidman,

S.B.; Miranda Ordierez, A.J.; Tunon Blanco, P. 1997 Sci. Pap. Univ. Pardubice, Ser. A., 3, 17.

Marcoux, L.S.; Prater, K.G.; Prater, B.G.; Adams, R.N. 1965 A Nonaqueous Carbon Paste ElectrodeAnal. Chem., 37, 1446.

Matuszewski, W.; Trojanovicz, M. 1988 Graphite paste-based enzymatic glucose electrode for flow injection analysis Analyst., 113, 735.

Pandey, P. C. 1998 Methods Biotechnol., 6, 81.

Ravichandran, K.; Baldwin R. P. J. Electroanal. Chem. 1981, Chemically modified carbon paste electrodes 126, 293.

Raoof JB, Golabi SM 1995 Electrochemical properties of carbon-paste electrodes spiked with some 1,4- naph thoquinone derivatives.Bull Chem Soc Jpn 68: 2253

Svancara I, Vytras K, Barek J, Zima J 2001 Critical Reviews in Analytical Chemistry, Carbon Paste Electrodes in Modern Electroanalysis 31:311-345

Svancara, I.; Vytras, K.; Renger, F.; Smyth, M. R. Sb. Ved. Pr., Vys.Sk. 1992/93 Chemickotechnol., Pardubice., 56, 21.

Svancara, I.; Zima J.; Schachl, K. Sci. Pap. Univ. Pardubice, Ser. A. 1998, Critical Reviews in Analytical Chemistry, 4, 49.

Scholz, F.; Meyer B. Chem. Soc. Reviews. 1994, Scholz, F.; Meyer B. Chem. Soc. Reviews. 1994, 341.341.

Takeuchi ES, Murray RW 1985 Metalloporphyrin containing carbon past electrodes. Jouranl of Electroanal Chem 188:49

Thomson RH 1971 Naturally occuring quiones. Academic Press, New York

Tritton TR, Yee G 1982 The anticancer agent Adriamycin can be actively cytotoxic without entering the cells. Science 217: 248

Uyar T, Organik Tepkimeler, Okan Yayıncılık 1988

Ulakhovich, N. A. ; Medyantseva, E. P.; Budnikov, G. K. 1993 Zh. Anal. Khim. 48,980.

Wang, C.; Creasy, K.; Shaw, B. 1991 Ring-modified carbon fiber microelectrodes and ulti-microelectrode devices. Electroanal. Chem., 300, 365.

Wang, J. 1994 Deentralized electrochemical monitoring of trace metals: from isposable strips to remote electrodes. Plenary lecture Analyst., 119, 763.

Wring SA, Hart JP 1992 Chemically Modified, Carbon-based Electrodes and Their Application as Electrochemical Sensors for the Analysis of Biologically Important Compounds. A Review. Analyst 117:1215

11.ÖZGEÇMİŞ

1982 yılında Konya'nin Seydisehir ilcesinde doğan Habibe Arslan, ilk ve orta öğrenimini Seydişehir'de tamamladıktan sonra, 2000 yılında girdiği Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü`nden 2004 yılında mezun oldu. 2006 Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü`nde Yüksek Lisans Öğrenimine başladı.