



T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KALİKS[4]AREN İMMOBİLİZE ÇOK DUVARLI KARBON NANOTÜP BAZLI BİR MODİFİYE KARBON PASTA ELEKTROT KULLANILARAK BAZI METALLERİN EŞ ZAMANLI TAYİNİ

Havvanur ALTUN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Ocak-2015
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KALİKS[4]AREN İMMOBİLİZE ÇOK DUVARLI KARBON NANOTÜP BAZLI BİR MODİFİYE KARBON PASTA ELEKTROT KULLANILARAK BAZI METALLERİN EŞ ZAMANLI TAYİNİ

Havvanur ALTUN

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Semahat KÜÇÜKKOLBAŞI
2015, 84 Sayfa

Jüri
Prof. Dr. Erol PEHLİVAN
Doç. Dr. Gülşin ARSLAN
Doç. Dr. Semahat KÜÇÜKKOLBAŞI

Bu çalışmada ağır metal tayini için, yeni sentezlenen kaliksaren ve çok duvarlı karbon nanotüp bazlı bir modifiye karbon pasta elektrot hazırlandı. Çeşitli ağır metaller denendi. Uygun görülen Cd(II) ve Pb(II), kaliks[4]aren immobilize çok duvarlı karbon nanotüp immobilize edildi. Hazırlanan modifiye elektrot için optimum çalışma koşulları ve performans faktörleri incelendi. Modifiye elektrot için optimum pH, kaliks[4]aren immobilize çok duvarlı karbon nanotüp miktarı, tampon derişimi ve çalışma potansiyeli sırasıyla; 3.0 mg, 0.15 M ve -0.900 V olarak bulundu. Modifiye elektrodun biriktirme süresi 180 s, karıştırma hızı 400 RPM ve tekrarlanabilirliğinin hesaplanması sırasında ölçülen akım farkı değerlerinin bağıl standart sapması Pb(II) için % 1.86 ve Cd(II) için % 0.83' dür. Modifiye elektrodun cevabına girişim etkisi yapan diğer türlerin etkisi incelendi.

Anahtar Kelimeler: Kaliks[4]aren, Karbon nanotüp, Modifiye elektrot, Cd(II), Pb(II)

ABSTRACT

MS THESIS

CALIX[4]ARENE IMMOBILIZED ON MULTI-WALLED CARBON NANOTUBE BASED ON A MODIFIED CARBON PASTE ELECTRODE USING SOME OF THE METALS SIMULTANEOUS DETERMINATION

Havvanur ALTUN

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELCUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE IN CHEMISTRY

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Semahat KÜÇÜKKOLBAŞI
2015, 84 Pages

Jury

Prof. Dr. Erol PEHLİVAN
Assoc. Prof. Dr. Gülşin ARSLAN
Assoc. Prof. Dr. Semahat KÜÇÜKKOLBAŞI

In this study for the determination of heavy metals, the new synthesized calixarene and multi walled carbon nanotube-based modified carbon paste electrode prepared. A variety of heavy metals was attempted. Eligible Cd(II) and Pb(II), Calix [4] arene was so immobilized-walled carbon nanotubes immobilized. Prepared by modified electrode for optimum working conditions and performance factors were examined. Modified electrode for optimum pH, Calix [4] arene immobilized multi-walled carbon nanotube quantity, buffer concentration and work potential, respectively; 3.0 mg, 0.15 M and -0.900 V found. Modified electrode deposition time 180 s, mixing speed of 400 RPM and relative standart deviation of current differences of reproducibility were 1.86 % for Pb(II) and 0.83 % for Cd(II). Modified the response electrode the interference effect of other types of effects were examined.

Keywords: Calix[4]arene, Carbon nanotube, Modified electrode, Pb(II), Cd(II)

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans eğitimimim süresince çalışmalarıma yön veren, her türlü imkânı bana sağlayan, maddi ve manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen danışman hocam Sayın Doç. Dr. Semahat KÜÇÜKKOLBAŞI'na,

Tez çalışmamda gerekli maddeyi emek verip sentezleyen sayın Serkan SAYIN'a ve sayın hocam Prof. Dr. Mustafa YILMAZ'a,

Çalışmalarım boyunca bilgisi ve tecrübesiyle bana yol gösteren, her konuda yardımını esirgemeyen canım arkadaşım Zehra Özden ERDOĞAN'a

Ailem kadar değerli olan, 2. AİLEM olarak bildiğim canım dayım SELAHATTİN GÜRSOY'a, 2. annem yerinde olan biricik yengem Mümine GÜRSOY'a, kardeş kadar değerli olan Melike GÜRSOY'a, Abidin GÜRSOY'a,

Hayatım boyunca beni maddi ve manevi olarak destekleyen, değerli fikirleri ile hayatıma yön vermeme yardımcı olan, kariyer yapmam konusunda her zaman beni destekleyen canım AİLEM'e göstermiş oldukları sabır ve yaptıkları fedakârlıklardan dolayı teşekkür ederim.

Havvanur ALTUN
KONYA-2015

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **x**

ŞEKİLLER LİSTESİ ..... **xi**

ÇİZELGE LİSTESİ ..... **xiii**

1.GİRİŞ **1**

2. GENEL KISIMLAR **4**

2.1. Eser Elementler ve Önemleri 4
2.1.1. Kurşun 4
2.1.2. Kadmiyum 5
2.2. Metal Analiz Yöntemleri 6
2.3. Kaliksaren ve Karbon Nanotüpler 7
2.3.1. Kaliksaren 7
2.3.2. Karbon nanotüpler 9
2.4. Elektroanalitik Yöntemler ve Voltametri 9
2.4.1. Voltametride kullanılan hücre ve elektrotlar 13
2.4.2. Voltametrinin çalışma ilkeleri 19
2.4.3. Voltametride uyarma sinyalleri 21
2.4.4. Sıyırma teknikleri 23
2.5. Elektrokimyasal Cevap Üzerine Etki Eden Bazı Faktörler 27
2.5.1. Destek elektrolit çözeltileri 27
2.5.2. Çözeltinin pH'sı 28
2.5.3. Destek elektrolit çözeltisinin konsantrasyonu veya iyonik gücü 28
2.5.4. Biriktirme potansiyeli ve biriktirme süresi 29

3. KAYNAK ARAŞTIRMASI **30**

3.1. Kaliksarenlerin Sentezi, Karekterizasyonuyla İlgili Yapılan Çalışmalar 30
3.2. Karbon Nanotüp Modifiyeli Elektrotlar Kullanılarak Yapılan Çalışmalar 30
3.3. Metal Tayini İçin Elektrokimyasal Yöntemlerle Yapılan Çalışmalar 33

4. MATERYAL VE YÖNTEM **37**

4.1. Kullanılan Cihazlar, Elektrotlar 37
4.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler 37
4.3. Kullanılan Çözeltiler 39

4.3.1. Elektrolit çözeltiler....39
4.3.2. Potasyum Ferri Siyanür (K3[Fe(CN)6]) çözeltisi....39
4.3.3. Standart çözeltiler....39
4.4. Kaliks[4]aren İmmobilize Çok Duvarlı Karbon Nanotüp Sentez ve Karakterizasyonu....40
4.4.1. Kaliks[4]aren sentezi....40
4.4.2. CNT-Calix-DE sentez ve karakterizasyonu....41
4.6. CNT-Calix-DE Elektrodunun Karakterizasyonun Araştırılması....42
4.6.1. Dönüşümlü voltametri....42
4.6.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)....43
4.7. Anodik Sıyırma Voltametrisi Yönteminin Uygulanması....43
4.8. Parametrelerin Etkisi....44
4.8.1. Elektrolit türü....44
4.8.2. Elektrot bileşimi....45
4.8.3. pH....45
4.8.4. Elektrolit derişimi....45
4.8.5. Biriktirme potansiyeli....46
4.8.6. Biriktirme süresi....46
4.8.7. Karıştırma hızı....46
4.9. Performans Faktörlerinin İncelenmesi....47
4.9.1. Kalibrasyon grafiklerinin oluşturulması....47
4.9.2. Tekrarlanabilirliğinin incelenmesi....47
4.9.3. Girişim etkisinin incelenmesi....47

5. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA....49

5.1. Kaliks[4]aren İmmobilize Çok Duvarlı Karbon Nanotüp Sentez ve Karakterizasyonu....49
5.1.1. Kaliks[4]aren sentezi....49
5.1.2. CNT-Calix-DE sentez ve karakterizasyonu....53
5.2. CNT-Calix-DE Elektrodunun Karakterizasyonun Değerlendirilmesi....54
5.2.1. Dönüşümlü voltametri....54
5.2.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)....55
5.3. Anodik Sıyırma Voltametrisi Yönteminin Uygulanması....56
5.4. Parametrelerin etkisi....57
5.4.1. Elektrolit türü....57
5.4.2. Elektrot bileşimi....58
5.4.3. pH....59
5.4.4. Elektrolit derişimi....61
5.4.5. Biriktirme potansiyeli....62
5.4.6. Biriktirme süresi....63
5.4.7. Karıştırma hızı....65
5.6. Performans Faktörlerinin İncelenmesi....65
5.6.1. Kalibrasyon grafiklerinin oluşturulması....65
5.6.2. Tekrarlanabilirlik....72
5.6.3. Girişim etkisi....74
5.7. Geri Kazanım Çalışmaları....74

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER....76

6.1. Sonuçlar....76

6.2. Öneriler 76

KAYNAKLAR 77

ÖZGEÇMİŞ.....84

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

AgCl:	Gümüş klorür
Cd(II):	Kadmiyum iyonu
$NaCH_3COO$:	Sodyum Asetat
KCl:	Potasyum klorür
KNO_3:	Potasyom nitrat
$K_3[Fe(CN)_6]$:	Potasyum ferrisiyanür
$NaH_2PO_4.H_2O$:	Sodyum dihidrojenfosfat monohidrat
$Na_2HPO_4.2H_2O$:	Disodyum hidrojenfosfatdihidrat
Pb(II):	Kurşun iyonu

Kısaltmalar

AE:	Karşıt elektrot)
ASV:	Anodik sıyırma voltametrisi
AdTSV:	Adsorptif aktarım (transfer) sıyırma voltametrisi
ACDE, HMDE:	Asılı civa damla elektrot
CSV:	Katodik sıyırma voltametrisi
CFE, MFE:	Civafilm elektrot
C_A:	Analizi yapılan maddenin konsantrasyonu
CPE:	Karbon pasta elektrot
CNT-Calix-DE:	Kaliks[4]aren İmmobilize Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
DPASV:	Diferansiyel puls anodik sıyırma voltametresi
$E_{½}$:	Yarı dalga potansiyeli
E^o:	Standart elektrot potansiyeli
Epa:	Anodik pik potansiyeli
Epc:	Katodik pik potansiyeli
F:	Faraday sabiti
IR:	Omik potansiyeli
Ipa:	Anodik pik akımı
Ipc:	Katodik pik akımı
i_d:	Sınır akımı
k:	Bir sabit
MCPE:	Modifiye karbon pasta elektrot
n:	Alınıp verilen elektron sayısı
R:	İdeal gaz sabiti
RE:	Referans elektrot
T:	Mutlak sıcaklık (K)

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Ağır metallerin insan ile etkileşim yolları 1
Şekil 2.1. Kaliks[n]arenlerin Yapısı.....8
Şekil 2.2. p-tert -Bütilkaliks[4]arenin farklı gösterimleri.....8
Şekil 2.3. Üç değişik tek duvarlı karbon nanotüp tipi: a)zig-zag b) koltuk tipi c) helisel (chrial) tip(Dresselhaus ve ark., 1995).....9
Şekil 2.4. Karbon pastası elektrodunun şematik gösterimi 19
Şekil 2.5. Üç Elektrot Sistemi (CPE: karbon pasta elektrot, RE: referans elektrot, AE: karşıt elektrot).....20
Şekil 2.6. Voltametride kullanılan uyarma sinyalleri.....22
Şekil 2.7. Dönüşümlü voltametri için potansiyel – zaman eğrisi (Skoog ve ark., 1998).....23
Şekil 2.8. Dönüşümlü voltamogram örneği (Skoog ve ark., 1998.....23
Şekil 2.9. Anodik sıyırma voltametrisinde biriktirme ve sıyırma basamağı.....27
Şekil 4.1. Ölçümlerde kullanılan elektrokimyasal sistem.....37
Şekil 5.1. Karboksil karbon nanotüp üzerine diester-aminokaliksaren immobilizasyon basamakları (CNT-COOH). Reaksiyon Şartları: (i) $AlCl_3$, fenol, toluen (ii) metilbromasetat, K_2CO_3, CH_3CN (iii) HNO_3, DCM (iv) Raney-Ni, hidrazin, MeOH (v) HNO_3, H_2SO_4; (vi) DCC, HOBt, DMF.....49
Şekil 5.2. 25,27-Di[(metoksikarbonil)metoksi]-26,28-dihidroksikaliks[4]aren maddenin 1H NMR ve FTIR (KBr) sonuçları.....51
Şekil 5.3. 5,17-dinitro-25,27-bis[(metoksikarbonil)metoksi]-26,28-dihidroksi-kaliks[4]aren maddenin ^1H NMR sonuçları.....52
Şekil 5.4. 5,17-Diamin-25,27-bis[(metoksikarbonil)metoksi]kaliks[4]aren maddenin ^1H NMR sonuçları.....53
Şekil 5.5. CNT-Calix-DE maddenin FTIR (KBr) sonuçları.....54
Şekil 5.6. 0.05M $K_3Fe\ CN_6$ / K_4FeCN_6 1M KCl 0.15M KNO_3 pH=5 ortamda Modifiye edilmiş (MCPE) ve sade karbon pasta (CPE) elektrotlarına ait dönüşümlü voltamogramları.....55
Şekil 5.7. (A) sade karbon pasta elektrot, (B) CNT-Calix-DE modifiye karbon pasta elektrot.....56
Şekil 5.8. 1.5×10^{-4} mol L^{-1} Pb(II), 1.5×10^{-4} mol L^{-1} Cd(II) iyonları için farklı elektrolit türünün elektrot cevabına etkisi.....58
Şekil 5.9. 5.0×10^{-6} mol L−1 Pb(II), 5.0×10^{-5} mol L^{-1} Cd(II) iyonları için farklı elektrot bileşiminin etkisi 59
Şekil 5.10. 5.0×10^{-6} mol L^{-1} Pb(II), 5.0×10^{-5} mol L^{-1} Cd(II)iyonları için farklı pH'ların elektrot cevabına etkisi.....60
Şekil 5.11. 5.0×10^{-6} mol L^{-1} Pb(II), 5.0×10^{-5} mol L^{-1} Cd(II) iyonları için farklı pH'lardakiVoltamogramları.....60
Şekil 5.12. 5.0×10^{-6} mol L^{-1} Pb(II), 5.0×10^{-5} mol L^{-1} Cd(II) iyonları için elektrolit çözeltinin farklı derişimlerinin elektrot cevabına etkisi 61
Şekil 5.13. 5.0×10^{-6} mol L^{-1} Pb(II), 5.0×10^{-5} mol L^{-1} Cd(II) iyonları için farklı derişimlerdeki Voltamogramları.....62
Şekil 5.14. 5.0×10^{-6} mol L^{-1} Pb(II), 5.0×10^{-5} mol L^{-1} Cd(II) iyonları için biriktirme potansiyelinin elektrot cevabına etkisi 63

Şekil 5.15. 5.0×10^{-6} mol L^{-1} Pb(II), 5.0×10^{-5} mol L^{-1} Cd(II) iyonları için biriktirme süresinin elektrot cevabına etkisi……..…….…..64
Şekil 5.16. 5.0×10^{-6} mol L^{-1} Pb(II), 5.0×10^{-5} mol L^{-1} Cd(II) iyonları için farklı biriktirme süresindeki voltamogramları 64
Şekil 5.17. 5.0×10^{-6} mol L^{-1} Pb(II), 5.0×10^{-5} mol L^{-1} Cd(II) iyonları için karıştırma hızının elektrot cevabına etkisi 65
Şekil 5.18. 4, 10, 20, 40, 100, 200, 400, 1000 ng/L Pb(II) kalıbrasyon grafiği……..…67
Şekil 5.19. 4-400 ng/L Pb(II) kalibrasyon ve hata çubuğu grafiği 68
Şekil 5.20. 4; 8; 12; 20; 30; 40; 50; 100; 200; 300; 400 ng/L Pb(II) , 10; 20; 40; 60; 80, 100; 200; 400; 600; 800; 1000 ng/L Cd (II) artan kalibrasyonları……..69
Şekil 5.21. 10-1000ng/L Cd(II) artan kalibrasyon ve hata çubuğu grafiği ……...70
Şekil 5.22. 4-400ng/L Pb(II) artan kalibrasyon ve hata çubuğu grafiği.…….…. 71
Şekil 5.23. 40ng/L Cd(II) sabit 10; 20; 40; 100; 200; 400; 1000 ng/L Pb(II) artan kalibrasyon voltamogramı……..……73
Şekil 5.24. 10-1000 ng/L Pb(II) kalibrasyon grafiği ……..……73
Şekil 5.25. 4ng/L Pb(II) sabit 20; 40; 60; 100; 200; 400; 600; 1000 ng/L Cd(II) artan kalibrasyon voltamogramı……..……73
Şekil 5.26. 4ng/L Pb(II) sabit 20-1000 ng/L Cd(II) kalibrasyon grafiği..…….....74
Şekil 5.27. 5.0×10^{-6} mol L^{-1} Pb(II), 5.0×10^{-5} mol L^{-1} Cd(II) iyonları için tekrarlanabilirliğin elektrot cevabına etkisi…….....75
Şekil 5.28. 5.0×10^{-6} mol L^{-1} Pb(II), 5.0×10^{-5} mol L^{-1} Cd(II) iyonları için tekrarlanabilirliğin voltamogramları……..…….75

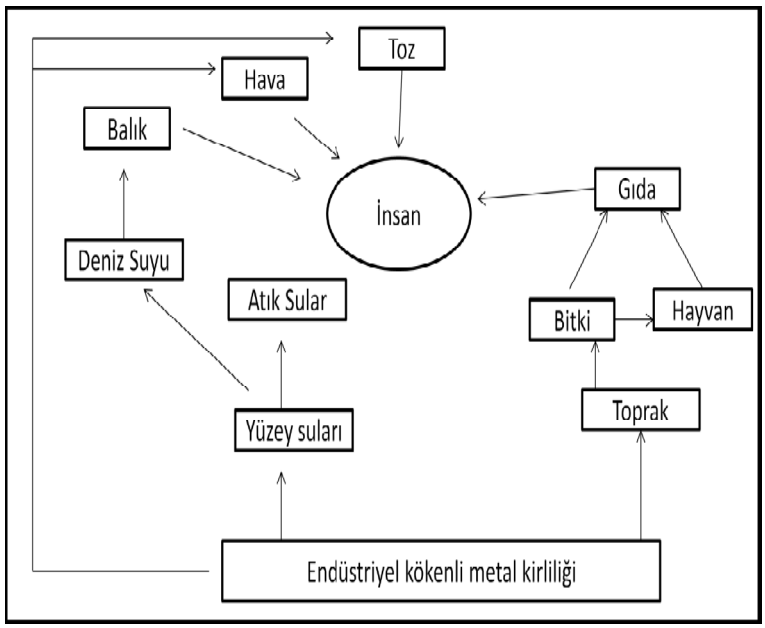
ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1. Elektroanalitik Yöntemlerin Sınıflandırılması.....10
Çizelge 2.2. Elektrotlar ve Çalışma Aralıkları……17
Çizelge 3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler 38
Çizelge 5.1. CNT-Calix-DE element analiz sonucu……54
Çizelge 5.2. Kullanılan Parametreler 57
Çizelge 5.3. CNT-Calix-DE CPE ile Pb(II) Tayin Yöntemi için Kalibrasyon grafiği validasyon verileri..……..……...…66
Çizelge 5.4. CNT-Calix-DE CPE ile Pb(II) ve Cd(II) Tayin Yöntemi için Kalibrasyon grafiği validasyon verileri……..……...71
Çizelge 5.5. Pb(II) geri kazanım tablosu. 77

1.GİRİŞ

Endüstriyel atıklar sonucu çevreye yayılan ağır metallerin hem çevresel sorunlar hemde sağlık sorunlarına neden olması çalışılması gereken bir araştırma konusu olmuştur.

Vücudumuzda bulunan bazı metaller canlılığın devamı için zorunlu iken, bir kısmı ise çok düşük derişimler de bile ciddi sağlık sorunlarına neden olmaktadır. Çünkü; proteinlerin moleküler yapısındaki değişiklikler, hidrojen bağlarının kırılması veya enzimlerin faaliyetine engel olması olarak ortaya çıkabilir (Duffus ve Worth, 1996). Küçük miktarlarda vücudumuza gıdalar, içme suyu ve hava yolu ile girerler. Solunum, beslenme ve deri emilimi yoluyla vücuda nüfuz ederek dokularda birikmeye başlarlar. Bu metaller vücuttan uzaklaştırılamaz ve zaman içinde toksik değere ulaşırlar. Bununla birlikte yüksek konsantrasyonlarda toksik olabilirler (Şekil 1.1).



Şekil 1.1. Ağır metallerin insan ile etkileşim yolları.

Nanopartiküller; metal, yarı-iletken, seramik, organik moleküler topluluk, polimerik ya da kompozit madde olabilir. Nanopartiküller boyutlarından dolayı, elektronik, optik, manyetik, yapısal ve mekanik özelliklerinde farklılık gösterirler. Bu farklılığın nedenleri ise; yüksek yüzey-hacim oranları ve nano boyutlu yapılarda ortaya çıkan kuantum alan etkileridir. Bir maddenin, nanopartikülerin sahip oldukları bu

özellikleri gösterebilmeleri için genellikle 100 nm ya da daha küçük boyutta olması gerekmektedir. Nanopartiküllerin sahip olduğu özelliklerden biri, yüzey-hacim oranlarının boyut olarak kendinden büyük olan materyallere göre daha büyük olmasıdır. Bu özelliği sayesinde katalizör olarak kullanılmaları halinde daha az miktarda nanopartikülle daha yüksek verimde ya da hızda kimyasal reaksiyonların katalizlenmesi gerçekleştirilebilir.

Karbon nanotüpler, elektrot materyali olarak büyük bir ilgi görmüştür. Çünkü iyi elektrokatalitik özelliklere sahiptir (Niu ve Lee, 1999), yarıiletkendir, üstün iletken elektronları taşır ve konak moleküleri depolar. Karbon nanotüplerin bu eşsiz özellikleri, kimyasal sensörler için, özellikle elektrokimyasal sensörler için, onu fazlasıyla ilgi çekici yapar (Devi ve ark., 2011). Karbon nanotüpler; Kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrotların geliştirilmesi, birçok bileşiğin elektron transfer reaksiyonlarını desteklemek, yüksek potansiyeli düşürmek ve birkaç elektroaktif maddenin reaksiyon hızını artırmak, elektrot cevap süresini düşürmek, böylece sensörlerin ve biyosensörlerin hassasiyet kapasitelerini artırmak için yaygın olarak kullanılırlar (Kavan ve ark., 2004; Zhao ve ark., 2012; Wildgoose ve ark., 2006; Ghica ve ark., 2009).

Karbon pasta elektrotlar ilk olarak Adams (1958) tarafından ortaya atılmıştır. Modifiye karbon pasta elektrotlar suyla karışmayan çeşitli organik bağlayıcılarla grafit tozunun karıştırılmasıyla hazırlanırlar. Bu sayede kolayca yenilenebilir modifiye yüzeyler elde edilebilir. Modifiye edici madde genellikle tek bir maddeden oluşurken pasta iki ya da daha fazla bileşen içerebilir. Modifiye edici madde basitçe grafit ve pasta karışımıdır.

Çeşitli numunelerde eser element tayininde karbon nanotüp ile modifiye edilmiş elektrotlar kullanılmıştır. Eser element analizlerinde, eser elementin numuneden ayrılması ve zenginleştirilmesi önemli bir işlemdir. Bazı tayin yöntemlerinde analiz edilecek tür ortamdan ayrılırken bazen diğer türler de ortamdan uzaklaştırılırlar. Eser elementlerin numuneden ayrılması ve zenginleştirilmesi için, çöktürme, birlikte çöktürme, özütleme, kromatografi, kompleksleştirme, elektroliz gibi yöntemlerin biri veya birkaçı bir arada kullanılırlar. Eser element tayininde kullanılan bazı metotlar sadece bazı grup eser elementlerin analizine imkân verir. Mevcut metotlarla doğrudan analiz edilemeyen eser elementlerin tayininin dolaylı olarak yapılması önem kazanmaktadır. Genelde doğrudan tayin edilemeyen eser element başka bir bileşiğe dönüştürülmek suretiyle dönüşümde kullanılan türün tayini yoluna gidilmektedir.

Nicel analizlerde numunede çok olan bileşenin yanında az miktardaki bileşenlerin tayini de önemlidir. Eser element analizi terimi, büyük miktardaki bileşenlerden oluşan ortam içinde çok küçük miktarlardaki elementlerin tayini için kullanılmaktadır. Yaygın olarak kütlece $\%10^{-2}$ - $\%10^{-6}$ derişim aralığı eser, $\%10^{-6}$'nın altındaki derişimler ise ultra eser olarak bilinmektedir (Minczewski ve ark., 1982).

Literatürde elektroanalitik yöntemler uygulanarak ve çeşitli modifiye elektrotlar kullanılarak çok düşük tayin sınırlarına inebilecek yöntemlerin geliştirilebileceği görülebilmektedir. Bu nedenle yapılan tez çalışmasında ağır metallerin nanopartikül esaslı modifiye karbon pasta elektrotlar üzerindeki indirgenmesine dayalı elektroanalitik davranışları DPASV (Diferansiyel puls anodik sıyırma voltametresi) ile incelenmesi amaçlanmıştır. pH'nın, tarama hızının, ortamın ve indirgenme potansiyelinin pik akımı üzerine etkileri araştırılmış ve pik akımı ile derişimin doğrusal olduğu tespit edilen eser metallerin miktar tayini için yeni sentezlenen kaliksaren (Prof. Dr. Mustafa YILMAZ hocamızın Bölümümüz Organik Kimya Laboratuarında Serkan SAYIN tarafından sentezlenen CNT-Calix-DE) bazlı karbon nanotüp modifiyeli karbon pasta elektrot kullanılarak bir voltametrik yöntem geliştirilmeye çalışılmıştır. Geliştirilen bu yöntem ile ağır metallerin analizi için sentetik/gerçek numunelere uygulanarak, elde edilen sonuçların istatistiksel değerlendirilmesi amaçlanmıştır.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. Eser Elementler ve Önemleri

Bu kısımda, zenginleştirme çalışmaları yapılan eser elementler (Cd ve Pb) hakkında; genel bilgi, tabiatta bulunuşu, kullanılma alanları, canlılardaki rolü, kimyası ve bazı örneklerdeki tayin edilmiş düzeyleri gibi bilgiler verilmiştir.

2.1.1. Kurşun

Kurşun; akü, petrol, boya sanayinde, pillerde, elektrik kablolarında, seramiklerin renklendirilmesinde, plastiklerde stabilizör (dengeleyici) olarak, alaşımlar, cam ve insektisit (böcek öldürücü ilaç) sanayi ile boru ve kapların parlatılması gibi bir çok alanda kullanılmaktadır (Beliles, 1970; Bonfil ve ark., 1999; Yiğit ve ark., 1982; Tincer, 1985). Çevre kirliliğine neden olan kurşunun büyük bölümü motorlu araçlarda kullanılan benzinin yanması sonucu ortaya çıkan tetraetilkurşundan kaynaklanmaktadır. Günümüzde kurşunsuz benzin kullanımı ile atmosfere kurşun yayınımı azalmaktadır. Endüstriyel atıkların su yoluyla taşınması sonucu denizlerde ve buradaki canlılarda da kurşun bulaşımına rastlanmaktadır (Abu-Hilal ve ark., 1990; Yiğit ve ark., 1979; Barak ve Mason., 1990; Topçuoğlu ve ark., 1990; Güneş, 1984). Kurşun, rafineri yakınlarındaki topraklarda 1000 mg/kg düzeyinde saptanmıştır. Yapısında kurşun bulunan borulardan geçen su gıdaların taşınması ve saklanması için kullanılan kaplardaki kurşun lehimleri de gıdalarda kirliliğe neden olmaktadır. Boyaların yapısında bulunan kurşun da bir diğer kirlilik nedenidir. Otomobillerden çevreye yayılan kurşun, boyalardan yayılanın yaklaşık üçte biridir (Concon, 1988).

Spierenburg ve arkadaşlarının (1988) yaptığı çalışmada, çinko rafinerisi tarafından kirletilen bölgelerde (20 km) sığırların karaciğer ve böbreklerinde, kirlenmemiş bölgelere göre yaklaşık 1.5 kat yüksek oranda kurşun saptanmıştır. Sularda yapılan bir başka çalışmada; örneklerin % 6.5'unda WHO limitlerinin (0.05 mg L^{-1}) üzerinde kurşun saptanmıştır . Kurşunun vücutta toksik etki yaratabilmesi için kanda veya yumuşak dokularda belli bir düzeye kadar birikmesi gerekir. Yaş, beslenme ve fizyolojik durumlar gibi bir çok faktöre bağlı olarak etkisi değişmektedir. Çocuklar için 40-80 μg Pb/100 mL toksik belirtilerin görülebileceği, 80 μg Pb/100 mL kurşun zehirlenmelerinin görüldüğü düzeydir. Saçlar, kemikler ve dişlerdeki kurşun miktarı

muhtemel kurşun zehirlenmeleri hakkında bilgi vermektedir. İnsanlarda, kirli gıda ve sulardan kaynaklanan kurşun zehirlenmelerine nadiren rastlanmaktadır. Deney hayvanları üzerinde yapılan çalışmalar kurşunun sinir sistemi, kan, mide, bağırsak ve böbrekler üzerinde olumsuz etkilere neden olduğunu göstermiştir. Üreme ve akciğerler de etkilenen organlardır. Kurşunun akut belirtileri kalp yetmezliği, koma ve ölümdür. Deney hayvanların da kansere neden olduğu da saptanmıştır (Beliles, 1970).

2.1.2. Kadmiyum

Kadmiyum ve bileşikleri; boya (boyar madde ve mürekkep üretimi), cam, tekstil, elektrik, pil, fungusit (mantar(küf) öldürücü madde), insektisit ve metal alaşımlar ile sentetik polimerlerin üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır (Beliles, 1970; Concon, 1988). Yapılan çalışmalar; kadmiyumun bir çok sanayi dalında kullanılmasının, bu toksik metalin toprak, hava ve su yoluyla gıda maddelerine bulaşma riskini artırdığını ve bazı gıdalarda yüksek düzeyde kirlilik olduğunu göstermektedir (Abu-Hilal ve Badran, 1990; El Nabavvi ve ark., 1987; Marcovecchio ve ark., 1988; Barak ve Mason, 1990; Topçuoğlu ve ark., 1990; Cirugeda Delgado ve ark., 1988; Schmtot ve ark., 1988). Yapılan çalışmalar hububat, patates, yapraklı ve köklü sebzeler, meyveler, sıvı-katı yağlar, et ve süt ürünlerinin kadmiyumla kirlendiğini göstermektedir. Kadmiyumun çinko ile birlikte galvanize çinko kaplı ambalajlarda kullanılması, bu tür ambalaj materyallerinin asitliği yüksek gıdalarda zehirlenme olayı oluşturduğu saptanmıştır. Gıdalarda bulunan organik asitlerin ambalaj duvarının yapısında bulunan kadmiyumun çözünürlüğünü artırdığı düşünülmektedir (Concon, 1988). Kadmiyumun vücuda alınma yollarından biride içme sularıdır. Sanayi artıklarının boşaltıldığı nehirlerle yüksek düzeyde kadmiyum saptanmıştır (Concon, 1988; Yiğit ve ark., 1982). Spierenburg ve arkadaşlarının (1988) yaptığı çalışmada, çinko rafinerisi tarafından kirletilen bölgelerde (20 km) sığır karaciğer ve böbreklerinde, kirlenmemiş bölgelere göre yüksek oranda (yaklaşık 2.5 kat) kadmiyum saptanmıştır. Gıda maddelerinde kadmiyum inorganik tuzlar şeklinde bulunabilir. Kadmiyumun en önemli etkisi hipertansiyona neden olmasıdır. Ağız yoluyla 15 mg kadmiyumun alınması insanlarda derhal mide bulantısı ve kusmaya neden olur. En fazla etkilenen organ böbreklerdir (Beliles, 1970). Kadmiyumun en önemli kronik zehirlenmesi Japonya'da görülmüştür. İtai-İtai olarak adlandırılan bu vaka, maden atıkları ile kirlenmiş nehir sularıyla sulanmış kadmiyum içeriği yüksek pirinçle beslenen insanlarda görülmüştür. 35 yıl içinde yaklaşık 100

kişinin bu nedenle öldüğü belirtilmiştir. Bu hastalığın belirtileri bel ve kas ağrıları şeklinde başlamakta, hastalığın ileri aşamalarında kemik yumuşaması ve deformasyonu, vücut ağırlığının sürekli azalması, kemik kırılmaları, görme bozuklukları görülmektedir. Kadmiyumun hayvanlarda kanserojenik etki gösterdiği saptanmasına karşın, insanlarda bugüne kadar bu tür bir etkisi belirlenmemiştir (Concon, 1988).

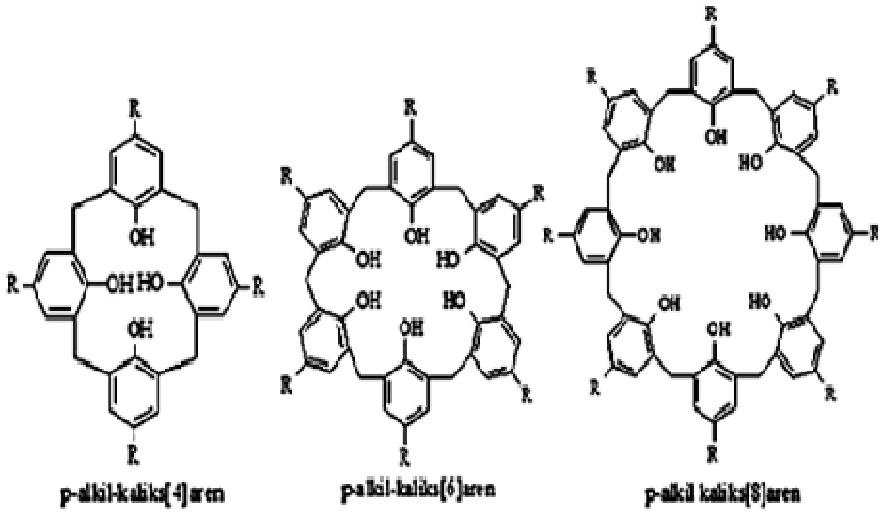
2.2. Metal Analiz Yöntemleri

Hızlı nüfus artışı ve hızlı endüstrileşmeye bağlı olarak artan çevre kirliliğinin en önemli kaynaklarından biri olan eser elementlerin özellikle ağır metallerin, kimyasal ya da biyolojik bozunmaya uğramamaları ve toksik yapıları nedeniyle canlıların yaşam aktiviteleri ve ekolojik kalite üzerine olumsuz etkileri çok büyüktür. Doğrudan sağlık ve çevre sorunlarının yanı sıra su ve kara kirliliği, ekonomik açıdan da ciddi kayıplara yol açmaktadır. Bu nedenle endüstriyel ürünler ve doğal sular ile tarımsal, kentsel ve endüstriyel alanlardaki değişik noktalarda ağır metallerin miktarlarının izlenmesinin önemi yadsınamaz. Eser metal analizlerinde en uygun analitik tekniğin seçimi; duyarlık, seçicilik, örnek hazırlanması, analiz zamanı ve kullanılan sistemin maliyeti gibi değişkenlere bağlıdır. Çevre ve biyolojik örneklerden ağır metallerin analizi, araştırma laboratuarlarında geleneksel olarak duyarlı ve doğru sonuç veren spektrometrik tekniklerle (AAS, ICP-AES, ICP-MS vb) gerçekleştirilmektedir. Ancak bu yöntemlerin hemen hepsi; ölçüleri, maliyetleri, uzun zaman alan analiz sonuçları açısından laboratuar dışında gerçek örneklerin yerinde ve günlük analiz taraması için uygun değildir (Locatelli ve ark., 1999). Son yıllarda kullanılmaya başlanan tek kullanımlık elektrotlu ve cep-tipi taşınabilir elektrokimyasal analizörler sayesinde bu analitik gereksinimi karşılayan elektroanalitik uygulamaların önemli örnekleri, çevre kirliliğinin izlenmesi ve endüstriyel ürün ve atıkların kontrolü üzerinedir (Mikkelsen ve Schroder, 2003). Elektroanalitik teknikler içerisinde spektroskopik yöntemlere alternatif olarak kabul edilen sıyırma voltametrisi; ucuzluğu, basitliği, hızı, duyarlılığı, aynı anda çoklu ve mikro hacim analit tayinine olanak tanıması ve gerektiğinde taşınabilir ölçülere de sahip olması açısından özellikle sulu örneklerdeki eser ve ultra eser ağır metallerin analizinde en çok kullanılan ve geleceği en parlak olan iki adımlı (önderiştirilme ve tayin) bir tekniktir (Wang, 1985; Achterberg ve Braungard, 1999; Fogg ve Wang, 1999).

2.3. Kaliksaren ve Karbon Nanotüpler

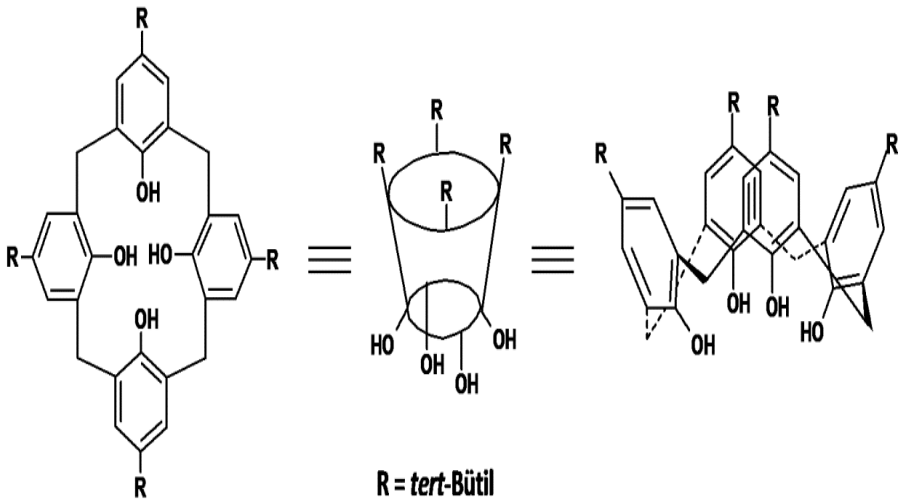
2.3.1. Kaliksaren

Kaliksarenler, fenol ve formaldehitin bazik ortamda kondensasyonu ile oluşturulan halkalı esnek yapıda makrosiklik bileşiklerdir. Fenolik reçinelerin oluşturulması oldukça eskilere dayanmaktadır. 1872 yılında Adolph von Baeyer sulu formaldehit ve fenolü ısıtarak oldukça sert reçinemsi ve kristallenmeyen bir ürün elde etmiş fakat bu ticari ve teknik olarak kullanılmamıştır. 1905 -1909 yılları arasında Leo Hendrick Baekland fenol- formaldehitten ticari öneme sahip "bakalit" olarak bilinen plastiği elde etmeyi başarmıştır. 1909'de piyasaya çıkan bu reçineler, ilk geniş çaptaki sentetik plastik üretiminin temelini oluşturmuş fakat bu reçinelerin yapıları hala aydınlatılmamıştır. Kimya Profesörü Alois Zinke'nin çalışma arkadaşı Erich Zeigler 1944'de *p-ter* -bütilfenol ve formaldehitin bazik ortamdaki kondensasyon ürünü olan bir halkalı tetramerik yapı önermiştir (Zinke ve ark., 1944). 1970'lerde C. David Gutsche'nin öncülüğünü yaptığı çalışma ise, fenol-formaldehit ürünlerinin kimyası üzerindeki ilginin yenilenmesine yol açmış ve bu ürünler kaliksarenler (calixarenes) olarak isimlendirilmiştir (Gutsche ve Norm, 1988). Farklı molekül büyüklüğünde sentezlenmiş olan kaliksarenlerde 'calix' kelimesi Yunanca 'vazo' anlamına gelirken 'arene' kelimesi ise aromatik halkaların varlığına göstermektedir. Kaliks (calix) ve aren (arene) arasında parantez içindeki rakam ise molekül boşluğunu oluşturan metilen köprüleriyle birbirine bağlı fenolik birimlerin sayısını göstermektedir. Aromatik halkalara bağlı substitüentler, uygun örneklerle açık bir şekilde belirtilmektedir (Şekil 2.1 ve Şekil 2.2).



Şekil 2.1. Kaliks[n]arenlerin Yapısı

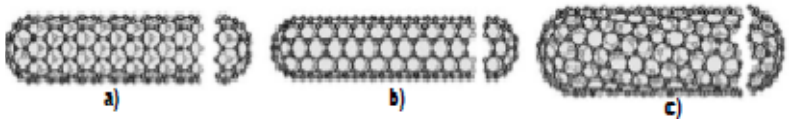
Kaliksarenler halkalı yapıda bulundukları için metal katyonlarını taşıma özelliğine sahiptirler (Gutsche 1989a). Ayrıca boşluklu yapılarında nötral organik (toluen, kloroform, metanol, v.b.) bileşikleri tutabilmekte, metal (alkali, toprak alkali ve geçiş) katyonları ile kompleks yapabilmektedir. Bu özellikleriyle kaliksarenler birçok araştırmacının dikkatini üzerinde toplamış ve son otuz yılda yüzlerce makale yayınlanmıştır (Gutsche 1990a, Gutsche 1989b).



Şekil 2.2. p-tert -Bütilkaliks[4]arenin farklı gösterimleri

2.3.2. Karbon nanotüpler

Nanotüpler ilk olarak 1991 yılında ortaya çıkmıştır. Grafen düzlemi dediğimiz örülü yapının bir silindir şekline sarılması ve uçlarının küresel bir silindir kapağı şeklinde kapatılmasıyla oluşturulur. Koltuk tipi nanotüp, zikzak yapan nanotüp ve her iki tür nanotüpten farklı yapıya sahip chiral tip nanotüp olmak üzere üç şekilde oluşum gösterirler (Şekil 2.3.).



Şekil 2.3. Üç değişik tek duvarlı karbon nanotüp tipi: a)zig-zag b) koltuk tipi c) helisel (chrial) tip (Dresselhaus ve ark., 1995).

Ayrıca mukavemet artışı amacıyla birden fazla sarım üst üste yapılarak çok duvarlı nanotüp yapılar da elde edilebilir. Çok duvarlı karbon nanotüplerin çekme dayanımlarının tek duvarlılardan daha düşük olduğu bilinmektedir. Bunun temel sebebi, her bir nanotüp katmanının karbon birbiri üzerinden kayarak sıyrılma (pull-out) olarak bilinen özelliğin görülmesidir. Karbon nanotüpler, karbonun muazzam elektriksel ve optik özelliklerini gösteren ince, içi boş silindirik yapılardır. Çok hafif olması, yüksek elastiklik modülüne sahip olması ve bilinen en dayanıklı fiber olması ihtimalleri, karbon nanotüplerin en önemli özelliklerindendir (Gogotsi, 2006). Karbon nanotüplerin elastik modülleri 1 TPa (elastik modülü en yüksek malzeme olan elmasın 1.2 TPa olduğu bilinmektedir) ve aynı ağırlıktaki çelikten 100 kat daha mukavemetlidir. Karbon nanotüplerin bir diğer en önemli özelliği akım taşıma kapasitesidir ki bu bakır ve gümüşünkinden 1000 kat daha fazladır. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda malzeme özelliklerini diğer malzemelere nazaran daha iyi muhazafa edebilmektedir. Bu muazzam özelliklerinden dolayı endüstride karbon nanotüpler diğer malzemelerin yerini yavaş yavaş almaktadırlar (Seunghun ve Myung, 2007).

2.4. Elektroanalitik Yöntemler ve Voltametri

Elektroanalitik kimya; bir elektrokimyasal hücredeki analit çözeltisinin elektrokimyasal özelliklerine dayanan bir grup nitel ve nicel yöntemleri kapsamaktadır. Elektroanalitik yöntemler ile elektrot-elektrolit ara yüzeyinde oluşan yük aktarımının

stokiyometrisi ve hızı, kütle aktarım hızı, adsorpsiyon derecesi, kimyasal tepkimelerin hızı ve denge sabitleri gibi bilgilere ulaşılabilir.

Elektroanalitik yöntemler, diğer yöntemlere göre bazı üstünlüklere sahiptir:

(i) Elektrokimyasal ölçümler, çoğu kez bir elementin yükseltgenme basamağı için özeldir.

(ii) Elektroanalitik yöntemlerde kullanılan cihazlar diğerlerine göre daha ucuzdur.

(iii) Elektrokimyasal yöntemler, kimyasal türlerin derişimlerinden çok aktiflikleri hakkında bilgi verir.

Çizelge 2.1. Elektroanalitik Yöntemlerin Sınıflandırılması



Elektrokimya yükseltgenme/indirgenme reaksiyonlarına dayanan birkaç analitik metodu kapsamaktadır. Bu metotlar yükseltgenme/indirgenme Titrimetrisini, Potansiyometriyi, Kulometriyi, Elektrogravimetriyi ve Voltametriyi içerir.

Voltametri; bir çalışma (indikatör) elektrodunun polarize olduğu koşullar altında elektroda uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak akımın ölçülmesinden yararlanılarak analit hakkında bilgi edinilen elektrokimyasal yönteme verilen isimdir. Uygulanan potansiyelin ölçülen akım değerine karşı çizilen grafiğine ise "voltamogram" adı verilir. Genel olarak, voltametride kullanılan çalışma elektrotları, polarizasyonu artırmak için, yüzey alanları çoğunlukla birkaç milimetrekare, birkaç mikrometrekare veya daha küçük olan mikro elektrotlardır.

Voltametride herhangi bir maddenin elektrokimyasal davranışını incelemek için elektroda uygulanabilecek potansiyel aralığının sınırları, kullanılacak çalışma elektrodu, kullanılan çözelti ve elektrolitin türleri belirlenmelidir. Voltametride, çalışma elektrodu ile referans elektrot arasına uygulanan ve değeri zamanla değiştirilen potansiyel farkına karşı, çalışma elektrodu ile yardımcı elektrotlar arasındaki akım ölçülür (Emre, 2007).

Voltametrinin tarihsel gelişim süreci, 1920'lerin başında Çekoslavak Kimyacı Jaroslav Heyrovsky'nin "polarografi" tekniği üzerine yaptığı çalışmalarla başlamıştır. Voltametrinin önemli bir dalı olan polarografinin diğer voltametrik yöntemlerden farkı, çalışma elektrodu olarak damlayan civa elektrodu kullanılmasıdır.

Voltametri; çeşitli ortamlarda oluşan yükseltgenme-indirgenme olaylarının, yüzeydeki adsorpsiyon olaylarının ve kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrot yüzeylerindeki elektron aktarım mekanizmalarının temel çalışmalarını kapsayan ve analitik olmayan amaçlarla da (anorganik kimya, fizikokimya, biyokimya, vb alanında) yaygın olarak kullanılmaktadır. Voltametri özellikle eczacılık, tıp, çevre ve biyoloji açısından önemli türlerin tayini için kullanılmaktadır (Skoog ve ark., 1998).

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. Voltametri özellikle farmasötik açıdan önemli olan çok sayıda türün tayininde kullanılması bu metoda olan ilgiyi artırmıştır. Ayrıca voltametrinin sıvı kromatografisi ile birleştirilmesi sonucu, çeşitli kompleks karışımların analizinde kullanılabilecek güçlü sistemler geliştirilmiştir. 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.

Gelişmiş voltametrik tekniklerin çalışma ilkesini anlayabilmek için öncelikle klasik yöntemlerin ilkelerini vermek yerinde olur. Polarize elektrotlarla çalışılırken çözeltide bulunan yükseltgenmiş tür (O) elektrot yüzeyinde aşağıdaki tepkimeye göre;

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

n sayıda elektron alarak yüzeyde indirgenmiş türü (R) oluştururken, uygulanan potansiyel (E), elektroaktif türlerin derişimi ile Nersnt eşitliğine göre bağıntılı olacaktır.

$$E = E^{o} + \frac{RT}{nF}\log\frac{C_{O}^{o}}{C_{R}^{o}}$$

Bu eşitlikte;

R = İdeal gaz sabiti (8.314 J $mol^{-1}K^{-1}$)

T = Mutlak sıcaklık (K)

F = Faraday sabiti (96487 kulon)

n = Alınıp verilen elektron sayısı

E^{o} = İlgili redoks çiftinin standart elektrot potansiyelidir.

Yukarıdaki redoks tepkimesi sonucu oluşan akıma Faraday yasalarına uyumlu olduğu için faradaik akım da denir. Faraday yasası 1 mol maddenin n sayıda elektron alarak indirgenmesi sırasında n x 96487 kulon luk yük geçişini öngörmektedir. Bu faradaik akım redoks tepkimesinin hızının bir ölçüsüdür. Elde edilen akım-potansiyel grafiğine voltamogram denir. Toplam akım ise faradaik akım ile kapasitif akımın toplamıdır.

Basit indirgenme tepkimelerinde yalnızca elektroaktif türün çözelti içinden elektrot yüzeyine taşınımı, elektrot-çözelti ara yüzeyinde elektron aktarımı ve oluşan ürünün çözelti içine geri difüzyonu basamakları yer alır. Kimi tepkimelerde ise elektron aktarımı öncesi ve sonrası oluşan kimyasal olaylar yer alabilir. Tepkimenin net hızı ve ölçülen akım şiddeti kütle ya da elektron aktarımı basamaklarından yavaş olan tarafından belirlenecektir.

Elektrot yüzeyine kütle aktarımı çözelti içinde üç yolla gerçekleştirilir.

Diffüzyon: Derişimin yüksek olduğu yerden (ana çözelti) elektrot tepkimesi nedeniyle derişimin düşük olduğu elektrot yüzeyine elektroaktif maddenin kendiliğinden taşınması olayıdır. Derişime olan bağımlılığı analitik açıdan önem taşımaktadır. Elektrot yüzeyine ulaşan madde hemen indirgenir veya yükseltgenir. Bunun sonucunda da akım oluşur.

Konveksiyon: Türlerin çözeltiyi karıştırma veya elektrodu döndürme gibi fiziksel bir hareketle taşınımıdır. Diffüzyon akımının izlendiği yöntemlerde genellikle çözelti karıştırılmaz. Böylelikle yalnızca derişim farkından kaynaklanan bir hareket türüne ilişkin akım izlenebilir.

Migrasyon(Göç): Yüklü taneciklerin elektriksel alanın etkisi ile zıt yüklü kutba doğru çekilmesinden kaynaklanan bir hareket türüdür. Elektoaktif tür yüklü olduğu sürece zıt yüklü elektrot tarafından çekilecektir. Ancak derişime bağımlı olmadığı için, ilgilenilen türün bu yolla aktarımını tümüyle sıfırlayamazsak da en aza indirebilmek için ortama destek elektrolit adı verilen tuz veya asit çözeltileri eklenir. Bu çözeltilerdeki iyonlar iyonik göçü önemli ölçüde üstleneceğinden, analitin çok az bir kesimi migrasyonla taşınır hale gelecektir.

2.4.1. Voltametride kullanılan hücre ve elektrotlar

2.4.1.1. Voltametrik hücre

Voltametrik hücreler, voltametrik kap ve elektrot sistemini içinde barındıran sistemlerdir. Voltametrik analizlerin gerçekleştirilmesi, yani ölçüm yapılabilmesi için elektrolit çözeltisine daldırılmış ikili veya üçlü elektrot sistemine ve bunların hepsini içine alan bir voltametrik kaba ihtiyaç vardır. Voltametrik kap, adsorpsiyon özelliği oldukça düşük ve tayin edilmek istenen maddenin analizini bozmayacak yapıda olmalıdır. Bunun için analitle asla reaksiyona girmeyecek, deneyde tayin edilecek maddeye ve kullanılan yöntemlere göre seçim yapabilme olanağını tanıyacak cam, kuvartz ve polietilen gibi çeşitli maddelerden yapılmış olması gerekir.

Elektrotların çeşitliliği gün geçtikçe artmakta ve mevcut elektrotlar ise geliştirilmeye çalışılmaktadır. Böylece yapılan analizlerin çok daha kısa sürede ve doğru sonuçlarla sonlandırılmaları sağlanmaktadır. Voltametrik analizlerde kullanılan hücrelerde genellikle çalışma elektrodu, referans elektrot ve yardımcı elektrottan oluşan üçlü elektrot sistemi kullanılmaktadır.

2.4.1.2. Elektrotlar

Referans elektrotlar

Elektrokimyasal uygulamalar sırasında potansiyeli dış ortamdan etkilenmeyen, sabit kalan ve çalışılan çözeltinin bileşiminden etkilenmeyen elektrotlardır. Bir referans elektrot kolayca hazırlanabilmeli, potansiyelinin sıcaklıkla değişim katsayısı çok düşük olmalı, belli bir akım aralığında tersinir davranmalı yani içinden küçük akımlar geçtiğinde dahi gerilimi sabit kalmalıdır. Bu koşullar dikkate alındığında, civa ve gümüş

gibi bir metal ile o metalin az çözünen bir tuzundan yapılmış elektrotların referans elektrot olarak kullanılabildiği görülmüştür.

Gümüş-gümüş klorür referans elektrot (Ag/ AgCl): Gümüş bir telin, elektrolitik yoldan Gümüş klorür (AgCl) ile kaplanarak klor iyonu içeren bir çözeltiye daldırılmasıyla elde edilen bir elektrottur. Bu elektrodun yarı tepkimesi aşağıda verildiği gibidir.

$AgCl_{(k)} + e \rightarrow Ag_{(k)} + Cl$

Doygun potasyum klorür (KCl) çözeltisi kullanıldığı zaman, bu elektrodun standart hidrojen elektroduna göre potansiyeli, +0.222 V'dur.

Karşıt/ yardımcı elektrotlar

Karşıt elektrodun görevi çalışma elektrodu ile referans elektrodu arasına uygulanan gerilim farkının güvenceye alınmasıdır. Potansiyel, referans ve çalışma elektrotları arasına uygulanmakta ve yardımcı elektrodun varlığı ile sabit kalmaktadır. Akım çalışma elektrodundan yardımcı elektroda doğru akmaktadır.

Yardımcı elektrot helezon şeklinde kıvrılmış platin bir tel veya bir civa havuzu şeklinde olan ve elektriğin çözelti içinden çalışma elektroduna aktarılmasını sağlayan karşıt elektrottur. Bu elektrot inert olup ölçülen sonuçlar üzerinde etkiye sahip değildir.

Çalışma Elektrodu (İndikatör Elektrot)

Çalışma elektrodu, yüzeyinde deney süresinde yükseltgenme/indirgenme reaksiyonlarının gerçekleştiği elektrottur. Voltametride kullanılan elektrotlar için elektrot yüzeyinin aktif olması çok önemlidir. Elektrot yüzeyi ne kadar aktifse o kadar duyarlı ve doğru ölçüm yapılabilir.

Çalışma elektrotlarının çeşitliliği gün geçtikçe artmaktadır ve mevcut üretilmiş elektrotlar geliştirilmektedir. Bunun nedeni, çok daha düşük konsantrasyonlarda doğru ölçümlerin yapılabilmesinin ve elde edilen voltamogramlardaki pik şekillerinin hep daha belirgin ve düzgün çıkmasının istenmesidir.

Çalışma elektrotlarının çok çeşitli olması ve modifikasyon işlemlerine tabi tutulabilmeleri, aynı zamanda çalışılacak maddeler açısından da çok geniş bir kullanım alanı yaratmaktadır. Yapılacak analizin türüne ve şartlarına göre seçilecek çalışma elektrodu analizin çok daha başarılı sonuç vermesini sağlayacaktır.

Çalışma elektrotları genel olarak civa kökenli elektrotlar, katı elektrotlar ve modifiye elektrotlar olmak üzere üçe ayrılır:

Civa Kökenli Elektrotlar: Civa kökenli elektrotlar voltametride oldukça sık kullanılan elektrotlardır. Bunun en önemli nedeni, bu elektrotların çok yüksek potansiyellere çıkabilmesi ve yapılan analiz için çok geniş katodik çalışma aralığı sunabilmesidir (Lakshmi ve ark., 2007; Piech ve ark., 2012).

Civa elektrotların damlayan, asılı ve civa film elektrot gibi farklı özelliklere sahip çeşitleri vardır. Bunların arasında yapılacak seçim, deneyde kullanılan madde ve tekniklerle, deney şartlarına göre değişir.

Voltametride kullanılan elektrotlar içinde geniş aralık sağlaması ve metallerle amalgam oluşturabilmesi açısından önemli bir yere sahip olan civa elektrotların bazı dezavantajları da vardır. Bunlardan en önemlisi civanın genel olarak toksik olması sebebiyle çevre kirliliğine sebep olup insan sağlığını tehdit etmesidir. Bunun dışında, özellikle damlayan civa elektrotta her seferinde damla miktarının tamamıyla aynı olmaması durumunda deneysel çalışmalarda elde edilen verilerin güvenirliğinde sorunlar ortaya çıkabilmektedir.

Katı Elektrotlar: Katı elektrotlar, platin, altın, dönen disk ve karbon kökenli elektrotlar olarak sınıflandırılabilir.

Metal elektrotlar yüksek iletkenliklerinden dolayı oldukça etkin olmalarına karşın, bu elektrotların maliyetinin diğer katı elektrotlara göre yüksek olmasından dolayı kullanımları sınırlıdır.

Platin elektrotların kullanımı iletkenliklerinden dolayı voltametrik analizlerde oldukça yaygındır. Platin elektrotların oksitlenebilir olması, deneylerde uzun süre kullanılamamasına neden olabileceğinden dezavantaj olarak gösterilebilir. Altın, iletkenliği oldukça yüksek bir maddedir ve platin elektrotta söz konusu olan oksitlenme sorunu altın elektrotlarda çok daha az miktarda olmaktadır. Tekrar edilebilirliği oldukça iyi olan altın elektrotlar yüksek iletkenliklerinden dolayı voltametrik analizlerde sıklıkla tercih edilmektedir (Wei ve ark., 2014).

Dönen disk elektrotlar belli maddelerle yapılan kaplama işlemleriyle oluşturulurlar. Bunun için civa, platin, altın gibi maddeler kullanılabilir. Ayrıca bu elektrotların en önemli özelliği akım yoğunluğunu artırmaları ve böylece daha duyarlı analizlere olanak sağlamalarıdır (Nosek ve ark., 2012; Jorge ve ark., 2010).

Karbon kökenli elektrotlar voltametride çeşitli avantajlarından dolayı yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu avantajlardan en önemlileri maliyetlerinin düşük olması, kullanımlarının kolay olması ve modifikasyon işlemlerine elverişli olmalarıdır. Karbon

kökenli elektrotlardan en çok kullanılanlardan biri camsı karbon elektrottur. Bu elektrot, yüzeyinde modifikasyon işlemi yapılmamış olması durumunda analiz sonrasında kolaylıkla temizlenebilmektedir ve bu nedenle tekrar edilebilirlik özelliği iyidir (Karaman, 2014; Levent ve ark., 2014).

Modifiye Elektrotlar: Gün geçtikçe analiz çeşitleri, yöntemleri ve uygulamaları değişmektedir. Elde bulunan elektrotların bazı açılardan dezavantajlı olması, bu elektrotların özelliklerinin iyileştirilmesi ihtiyacını doğurmuştur. Böylece elektrotların modifikasyon işlemleri önem kazanmaya başlamıştır. Modifiye işlemleri her geçen gün değişmekte, analiz sonuçlarının hep daha duyarlı ve hassas bir şekilde alınabilmesi için çalışmalar yapılmaktadır (Kul ve ark., 2013; Gholivand ve ark., 2014).

Modifiye elektrotlar kompozit ya da kimyasal modifikasyon ile elde edilebilirler. Kompozit elektrotlarda modifiye edilecek madde elektroda katılarak karıştırılır ve elektrot öyle hazırlanır. Bu durumda modifiye işlemi elektrodun içinde yapılmıştır (Kachoosangi ve Compton, 2013).

Kimyasal modifikasyonda ise mevcut elektrot yüzeyine modifikasyon işlemi uygulanır. Bunun için karbon nanotüp gibi yüzeye tutunması sağlanabilecek bir madde seçilir. Elektrodun yüzeyine adsorpsiyon ya da kimyasal bağlarla tutturulan madde sayesinde elektrodun yüzey alanı genişler ve daha düşük konsantrasyonlarda çalışma imkanı sağlanarak daha duyarlı sonuçlar elde edilir (Kul ve ark., 2013; Jain ve Rother, 2011).

Karbon Esaslı Elektrotlar: Karbon günümüzde elektrotların hazırlanmasında analitik çalışmalar için son derece önemli bir elektrot malzemesi haline gelmiştir. Karbon esaslı elektrotlar; geniş bir potansiyel aralığına (-1600 ile 1700 mV arası), düşük zemin akımına, etkin bir yüzeye sahip olması, kimyasal olarak inert ve ucuz olması gibi avantajlarından dolayı elektro analizlerde yaygın olarak kullanılmaktadırlar (Bernnsteiner, 1991). Farklı uygulamalar için seçici ve uygundurlar. Metal elektrotlarla karşılaştırıldıklarında, karbon yüzeydeki elektron transfer hızı daha küçüktür. Bu özellik elektron transfer etkinliğini önemli bir şekilde etkiler. Bu açıdan elektrotların elektron-transfer hızlarının yüksek olması istenir (Freiha, 1986; Wang, 2000). Kullanılan karbonun cinsi analitik performans ve yöntem üzerinde büyük etki yapar. Karbon esaslı elektrotlara camsı karbon, karbon pasta, karbon fiber, karbon nanotüp, elek baskı (screen printed) karbon şeritler, karbon filmler ve diğer karbon kompozitler örnek verilebilir.

Grafit Elektrotlar: Grafit son derece yüksek iletkenliği ve hidrofobik oluşu nedeniyle elektrot malzemesi olarak kullanılması oldukça uygundur. Voltametride ilk kez Rogers ve Lord grafiti çalışma elektrodu olarak kullanmışlardır (Gaylor ve ark., 1953). Spektroskopik saflıktaki grafit çubuğun vaks ile kaplanması ile spektroskopik grafit elektrotlar hazırlanabilir. Ancak bu elektrot, oksijenin ya da çözeltinin elektroda nüfuz etmesi nedeniyle yinelenemeyen artık akım verir. Spektroskopik grafitten kaynaklanan bu problemleri gidermek için Morris ve Schempf (1959) vaks ile emperye edilmiş grafit elektrodu önermişlerdir. Bu elektrotta; grafitin gözenekleri, grafit çubuğun sıvılaştırılmış vaksa daldırılması ile doldurulur (Aycan, 1994). Gözeneklerin doldurulması, artık akımı azaltır, elektrodun yinelenebilirliğini arttırır. Grafitin vakum altında emperye edilmesi daha iyi sonuçlar verir. Son yıllarda ise grafit tozunun mineral yağı ile karıştırılmasıyla hazırlanan karbon pasta elektrotlar ile yapılan analitik çalışmalar giderek artmaktadır (Wang, 2000). Bu elektrotlar son derece düşük artık akım verirler (Çizelge 2.2).

Çizelge 2.2. Elektrotlar ve çalışma aralıkları

Elektrot Materyali	Çalışma Aralığı (Ag/AgCl)	Artık Akım	Susuz Ortamda Stabilite
Spektroskopik Grafit	-1350 ile +1600 mV	Çok yüksek	Evet
Vaks ile Emperye edilmiş grafit	-1430 ile +1310 mV	Yüksek	Hayır
Karbon pasta	-1650 ile +1660 mV	Düşük	Hayır
Camsı karbon	-850 ile +1160 mV	Orta	Evet
Karbon fiber	-650 ile +1160 mV	Düşük	Evet

Modifiye Karbon Pasta Elektrotlar: Karbon pasta elektrotlar ilk olarak Adams (1958) tarafından ortaya atılmıştır. Modifiye karbon pasta elektrotlar suyla karışmayan çeşitli organik bağlayıcılarla grafit tozunun karıştırılmasıyla hazırlanırlar. Bu sayede kolayca yenilenebilir modifiye yüzeyler elde edilebilir. Modifiye edici madde genellikle tek bir maddeden oluşurken pasta iki ya da daha fazla bileşen içerebilir. Modifiye edici madde basitçe grafit ve pasta karışımıdır. Modifiye edicinin pasta içersindeki bileşimi genellikle % 10.0 ile 30.0 arasında değişmektedir. Bu durum modifiye edici maddenin pasta yüzeyindeki aktif kısımlarının kapasitesine bağlıdır. Modifiye karbon pasta elektrotların hazırlanması oldukça kolaydır ve modifiye elektrodun hazırlanması için

birden çok yöntem bulunmaktadır (Svancara ve ark., 2001; Canpolat ve ark., 2007). Modifiye edicilerin fonksiyonu 4 farklı sınıfta toplanabilir.

- Arzu edilen türlerin seçimli tuzaklaması
- Bazı moleküllerin immobilizasyonu ile elektrot reaksiyonuna aracılık kazandırılması
- Katalitik reaksiyonda rol oynaması
- Karbon pasta elektrodun yüzey özelliklerinin değişimi

Modifiye karbon pasta elektrotların hazırlanmasında en büyük kolaylık pasta bileşiminin istenildiği gibi kontrol edilebiliyor olmasıdır. Tipik bir karbon pasta bileşimi % 2-15 modifiye edici ajan, % 63-50 grafit tozu ve % 35 mineral yağından oluşur.

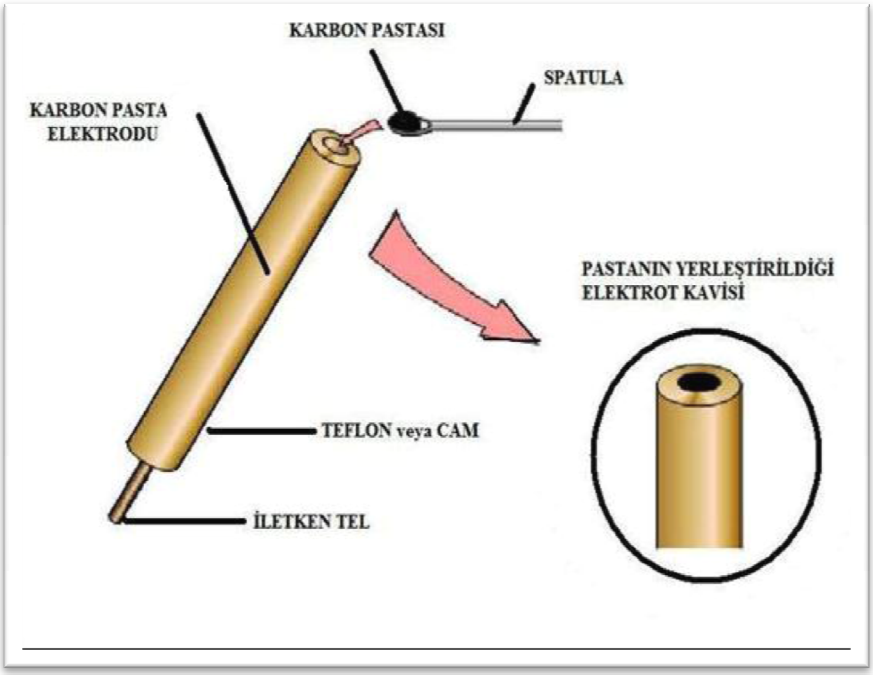
Karbon pastada kullanılan bağlayıcı sıvının seçiminde de düşük uçuculuk, saflık ve ekonomik olma özellikleri belirleyici olur ve bu nedenle sınırlı sayıda bağlayıcı kullanılabilir. Bunlar nujol (mineral yağ), parafin, silikon yağı ve bromonaftalen gibi organik bağlayıcılardır. Pastadaki sıvı içeriğinin yükselmesine bağlı olarak elektron-transfer hızının düşmesiyle birlikte elektrodun etkinliği azalabilir. Pasta kompozisyonundaki sıvının azalması ile birlikte kuru grafit elektrodun elektron-transfer hızı hızlı bir şekilde yükselir (metalik yüzey özelliklerine yaklaşır). Ancak bu durumda elektrodun mekanik dayanıklılığı azalır. Elektrodun performansı ticari olarak satılan farklı tipteki karbon/grafitlere bağlı olarak da değişmektedir. Elektroaktif zerreler tarafından bağlayıcı sıvı tabakasında sızmalar (solvent ekstraksiyonu) olabilmektedir. Karbon pasta modifiye kısımların bir arada tutulması için oldukça uygun bir bileşimdir (Svancara ve ark., 2001).

Modifiye karbon pasta elektrotlar yüzeyi modifiye edilen elektrotlar ile karşılaştırıldıklarında özellikle hazırlanmasının kolay oluşu ve istenilen analit molekülüne karşı seçici olarak modifiye edilebilmeleri açısından oldukça avantajlıdırlar (Svancara ve ark., 2001). Genel olarak modifiye karbon pasta elektrotların avantajları şöyle sıralanabilir.

- Elektrodun yüzeyi pastanın küçük bir kısmının sıyrılması ile periyodik olarak yenilenebilir.
- Düşük maliyet ve çok düşük zemin akım özellikleri vardır.
- Düşük direnç göstermelerinden dolayı son derece yüksek iletkenliğe sahiptirler.

- Yüzey yenileme işlemi gerektirmeden uzun süre seçici ve tekrarlanabilir sonuçlar alınabilir.

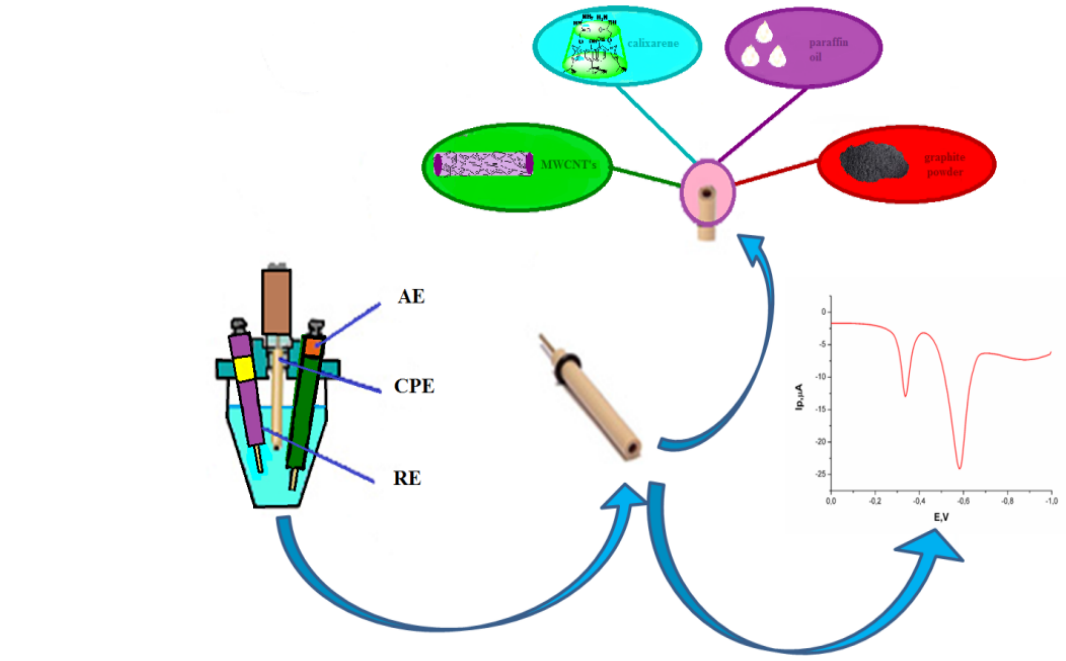
Karbon pasta elektrotlara son yıllarda artan ilgiye rağmen davranışları tam anlamıyla anlaşılmış değildir. Karbon pastanın bir dezavantajı da organik bağlayıcının organik çözeltilerde çözünme eğilimi göstermesidir (Guadaloupe, 1984). Bu nedenle elektrot ile sulu ortamda iyi sonuç alınmasına karşın, susuz çözücülerde pasta dağılıp bozulabilir (Wang, 2000). Son yıllarda modifiye karbon pasta elektrotlar ile analit çözeltisi içersinde ön deriştirme yapılarak herhangi bir akım uygulanmadan biriktirme işlemi yapılabilmektedir.



Şekil 2.4. Karbon pastası elektrodunun şematik gösterimi

2.4.2. Voltametrinin çalışma ilkeleri

Voltametrik analizde kullanılacak cihazların elektrokimyasal hücre kısmı, analit ve destek elektrolitini içeren bir çözeltiye daldırılmış üç elektrottan yapılmıştır. Üç elektrottan biri, zamanla potansiyeli doğrusal olarak değişen çalışma elektrotudur. İkinci elektrot, potansiyeli ölçüm süresince sabit kalan karşılaştırma (referans) elektrotudur. Üçüncü elektrot ise elektriğin, sinyal kaynağından çözeltinin içinden geçerek çalışma elektroduna aktarılmasını sağlayan yardımcı (karşıt) elektrottur. Şekil 2.5'de modern voltametrik cihazlardaki potansiyostatik sistem diyagramı gösterilmiştir.



Şekil 2.5. Üç Elektrot Sistemi (CPE: karbon pasta elektrot, RE: referans elektrot, AE: karşıt elektrot)

Mikroelektrotlardaki hızlı ilerlemeler ve özellikle elektroanalitik cihazlara kullanıma hazır amplifikatörlerin (cihazlardan çıkan ses sinyallerini güçlendirerek hoparlörlere gönderme işlevi) yerleştirilmesi ile bu alandaki araştırmalarda önemli değişiklikler meydana gelmiştir. Bu tür aletler iki akımdan oluşurlar; hücreye gerilim uygulayan bir polarize akım ve hücre akımının izlenmesi ile ölçülen akım. Modern voltametrik analizlerin karakteristiği, hücre direncinden kaynaklanan hataları en aza indirgeyen çalışma elektrodunun potansiyostatik kontrolüdür. Potansiyostatik kontrollü üç elektrot sistemi ile hücre direncinin büyük bir bölümü ortadan kaldırılmıştır. Burada karşılaştırma elektrodu çalışma elektroduna olabildiğince yakındır. Yardımcı elektrot ise akım yolunun tamamlanması için çözeltiye yerleştirilmiş akım taşıyıcı elektrottur. Böylece akım, yardımcı elektrot ve çalışma elektrot arasında çözelti boyunca akar. Çalışma elektrodundaki bütün noktalarda akım yolunun eşit olması için bu elektrotların simetrik olarak hücreye yerleştirilmesi önemlidir. Karşılaştırma elektrodunun çalışma elektroduna çok yakın olması nedeniyle karşılaştırma elektrotundan hiçbir akım geçmez; bu da hücre direncinin dolayısıyla omik potansiyelin (IR) en aza inmesini sağlar. Yalnız tüm çalışmalara karşın hücre direnci tam olarak yok edilemediğinden ölçülen potansiyellerde IR'nin de katkısı bulunmaktadır. Bilgisayar kontrollü aletler tüm analiz cihazlarında olduğu gibi

voltametrik cihazlarda da vazgeçilmez bir unsur olmuştur. Bilgisayar kontrollü cihazlar ile analizlerde kesinlik, hız, kolaylık artmıştır (Skoog ve ark., 1998; Wang, 2000).

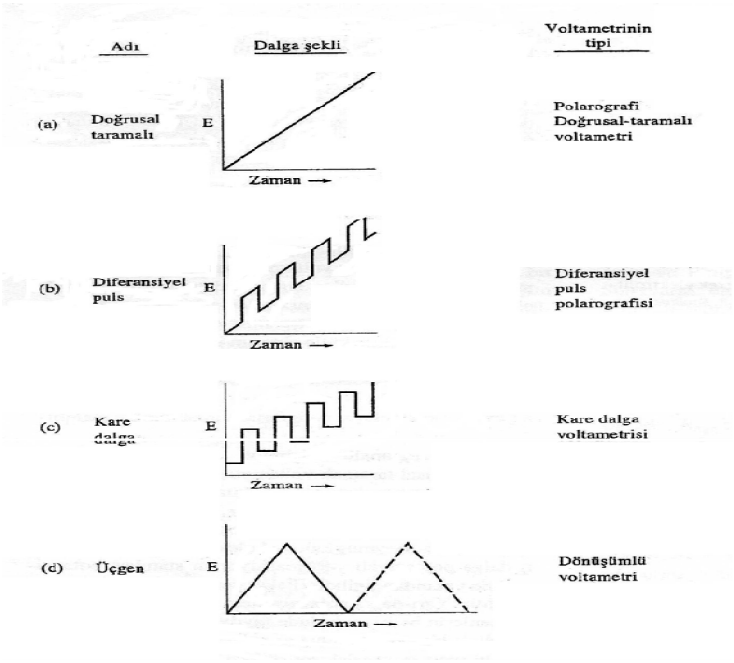
2.4.3. Voltametride uyarma sinyalleri

Voltametride, bir mikroelektrot içeren elektrokimyasal hücreye değiştirilebilir bir potansiyel uyarma sinyali uygulanır. Bu uyarma sinyali yöntemin dayandığı karakteristik bir cevap akımı oluşturur (Skoog ve ark., 1998). Uyarma sinyalinin çeşidine göre voltametrik yöntemler dört başlık altında incelenebilir:

***Doğrusal taramalı voltametri (DTV)*:** Elektrokimyasal hücreye uygulanan doğru akım (dc) potansiyeli zamanın fonksiyonu olarak doğrusal bir şekilde arttırılır. Bu sırada hücrede oluşan akım, zamanın (dolayısıyla uygulanan potansiyelin) bir fonksiyonu olarak kaydedilir ve voltamogram denilen grafikler elde edilir.

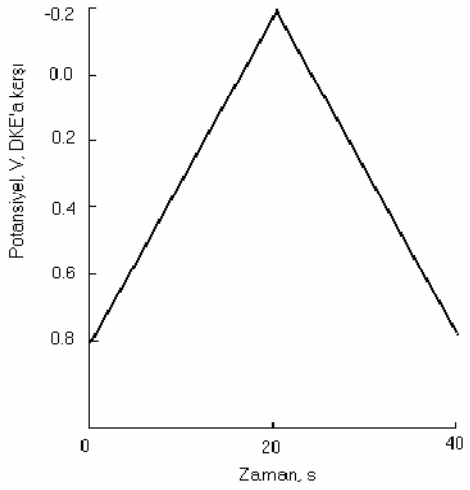
***Diferansiyel puls voltametrisi (DPV)*:** Bu yöntemde uyarma sinyali, periyodik bir darbenin doğrusal bir tarama sırasında oluşturulmasıyla elde edilir. Bu yöntemin önemli bir avantajı, yarı-dalga potansiyelleri arasında yaklaşık 0.005 V fark olan maddeler için bile özgün pik maksimumunun elde edilmesidir. Buna karşın DTV' de yarı-dalga potansiyel farkı en az 0.2 V olmalıdır, eğer bu farka ulaşılamazsa voltamogramlarda iyi pik maksimumları elde edilemez. DPV ' nin tayin sınırı, DTV' nin tayin sınırından 100-1000 kat daha düşük olup 10^{-7}-10^{-8} M aralığındadır. DPV' nin tayin duyarlılığının daha yüksek olmasının nedeni *faradayik akımın* en yüksek, *faradayik olmayan kapasitif akımın* en düşük olduğu anda ölçüm yapmasıdır.

***Kare dalga voltametrisi (KDV)*:** Hızlı ve duyarlı olma üstünlüğü taşıyan bir darbe voltametri yöntemidir. Bu yöntemde voltamogramın tamamı 10 milisaniyeden daha kısa sürede elde edilir. KDV asılı civa damla elektrodu, katı elektrotlar veya kromatografik detektörler ile kullanılabilmektedir. Uyarma sinyali, darbenin basamak sinyali üzerine bindirilmesi ile elde edilir. Basamaklı sinyalde, her basamağın boyu ve darbe periyodu eşit olup yaklaşık 5 ms' dir. Kare dalga voltamogramları elde etmek için, ileri darbe akım ve geri darbe akımın farkı, potansiyele karşı grafiğe geçirilir. Tayin sınırı 10^{-7} 10^{-8} M aralığındadır. Voltametride yaygın olarak kullanılan uyarma sinyallerinden birkaçı Şekil 2.6.'de gösterilmiştir.



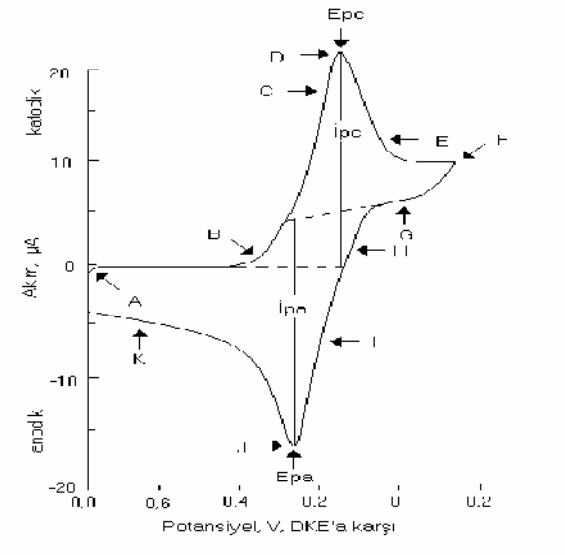
Şekil 2.6. Voltametride kullanılan uyarma sinyalleri

Dönüşümlü voltametri (CV): Dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal tepkimeler hakkında bilgi edinmek için ilk akla gelen ve en yaygın kullanılan yöntemdir. Bu yöntemde, potansiyel sabit bir hızla belli bir değere kadar çıkarılır sonra aynı ya da değişik bir hızla ilk potansiyel değerine ya da başka bir değere döndürülür; oluşan akım potansiyele karşı ölçülür. Dönüşümlü voltametride, karıştırılmayan bir çözeltide küçük bir durgun elektrodun akım cevabı Şekil 2.7'de gösterildiği gibi bir üçgen dalga şeklinde potansiyel ile uyarılır.



Şekil 2.7. Dönüşümlü voltametri için potansiyel – zaman eğrisi (Skoog ve ark., 1998)

Bir dönüşümlü voltamogramın önemli parametreleri, katodik pik potansiyeli Epc, anodik pik potansiyeli Epa, katodik pik akımı İpc ve anodik pik akımı İpa‘ dır. Bu parametrelerin nasıl bulunacağı Şekil 2.8’de gösterilmiştir. Tersinir bir elektrot reaksiyonu için anodik ve katodik pik akımları mutlak değer olarak yaklaşık eşittir. fakat zıt işaretlidir ve pik potansiyellerinin farkı 0.00592/n’dir. Burada n, yarı reaksiyonda yer alan elektron sayısıdır.



Şekil 2.8. Dönüşümlü voltamogram örneği (Skoog ve ark., 1998)

Dönüşümlü voltametrinin bir araç olarak başlıca kullanım alanı, çeşitli şartlar altında elektrokimyasal işlemler hakkında kantitatif bilgiler sağlayan temel ve teşhise ait çalışmalardır. Dönüşümlü voltametri, rutin kantitatif analizlerde kullanılmadığı halde, özellikle organik ve metalorganik sistemlerde yükseltgenme/indirgenme işlemlerinin mekanizması ve hız çalışmaları için önemli bir araçtır. Bu yöntem, normal olarak elektrokimyasal olarak belirtilebilen bir sistemin araştırılması için seçilen ilk tekniktir.

2.4.4. Sıyırma teknikleri

Zbinden (1931) tarafından ilk olarak bakırın miktar ölçümünde kullanılan sıyırma voltametrisi; 1950’lere kadar yaygın kullanım alanına sahip değildi. Ancak 1950’li yıllarda Kemula tarafından damlayan civa elektrodun kullanılmaya başlanması ile birlikte doğal sularda ve diğer örneklerde ağır metal tayinlerinde sıklıkla

uygulanmaya başlanmıştır. Ağır metal analizlerinde yaygın kullanılan sıyırma teknikleri işlemleri üç temel basamakta yapılmaktadır (Adeloju, 2005).

Tayin edilecek olan metal ya çözelti bir magnetle karıştırılarak ya da elektrot döndürülerek çalışma elektrodu üzerinde biriktirilir. Bu basamak genelde biriktirme ya da önderiştirme basamağı olarak isimlendirilir. Çözeltinin karışıyor olması bu basamak açısından çok önemlidir çünkü analitin elektrot yüzeyine gidişini normalden 10.000 kat daha hızlı hale getirir. Sıyırma işleminin duyarlılığını belirleyen önemli bir basamaktır.

Sıyırma basamağından önceki bekleme süresi işlemin ikinci basamağıdır, Çözeltiyi dengeye getirmek için bu basamakta karıştırma işlemi durdurulur ve 10- 30 saniye arasında değişen sürelerde beklenir, bu basamak karıştırma işleminden kaynaklanan olumsuz etkilerin sıyırma işlemini etkilememesi için gereklidir.

Üçüncü basamak sıyırma basamağıdır; bu basamakta elektrot yüzeyine biriktirilen analit yüzeyden sıyrılır ve ileri bir voltametrik teknikle (genellikle kare dalga ve diferansiyel puls) tayin edilir (Wang, 1994). Bu basamakta uygulanacak potansiyel, biriktirme işleminin yapıldığı potansiyele göre pozitif ya da negatif olabilir.

Yöntemin olağanüstü duyarlılığı, çalışma elektrodu üzerinde hedef analitin biriktirildiği ön-deriştirme basamağına bağlıdır. Etkili bir ön-deriştirme basamağının ileri elektrokimyasal ölçümleriyle (kare dalga ve diferansiyel puls) birleştirilmesi, düşük artık akım özellikleri sağlar ve bu sayede çok düşük derişim değerlerine inilebilir.

Tayin yöntemine (voltametrik, potansiyometrik) ve biriktirme basamağının yapılışına (elektrolitik, adsorptif) göre farklı tipte sıyırma analizleri vardır (Fogg ve Wang, 1999).

Orijinal sıyırma analizi yöntemi; asılı damlayan civa çalışma elektrodu üzerinde civayla amalgam oluşturmuş metallerin pozitif potansiyele doğru anodik voltametrik sıyırma işleminin takip ettiği katodik elektrokimyasal biriktirmesini içerir (Copeland ve Skogerboe, 1974). Çok sayıda ileri proje ve ileri ölçüm teknikleri sıyırma analizinin gücünü ve çalışma alanını daha da arttırmıştır (Esteban ve Cassasas, 1994). Sonuç olarak biriktirme ve ölçüm yöntemlerindeki farklılıklardan dolayı çok sayıda sıyırma tekniği bulunmaktadır.

Anodik sıyırma voltametrisi (ASV) terimi ilk olarak metallerin amalgamları halinde katodik biriktirilip sonrasında anodik sıyrılması işlemi için kullanılmıştır (Barker ve Jenkins, 1952). Katodik sıyırma voltametrisi terimi de (CSV) civanın anodik olarak yükseltgenmesi ve daha sonra katodik olarak civa iyonlarına indirgenmesiyle organik maddelerin civa tuzu halinde dolaylı olarak tayini için kullanılmıştır (Florence,

1979). Adsorbe olmuş bir kompleksin katodik indirgenmesiyle metal iyonlarının doğrudan tayini genellikle katodik sıyırma voltametrisi olarak, ancak bazen adsorptif katodik sıyırma voltametrisi olarak da isimlendirilmiştir (Kalvado, 1984). Katalitik sıyırma voltametrisi terimi, adsorbe olmuş bir metal kompleksinin içindeki metal iyonu çiftinin çözelti ortamında bulunan bir kimyasal indirgen ile indirgenmesine dayalı uygulamalar için kullanılan yöntemi içerir (Van den Berg, 1991).

Adsorptif aktarım (transfer) sıyırma voltametrisi (AdTSV) ise, genellikle büyük biyomoleküllerin çalışmalarını içerir. Bu yöntemde çalışma elektrodunun biriktirmeden sonra ve sıyırmadan önce farklı bir elektrolit ortamına aktarılmasını içerir (Palecek, 1992). Johnson ve Allen, sıyırma voltametrisini döner disk elektrodu kullandıkları bir teknikle isimlendirmişlerdir. Bu teknikte anodik sıyırma tekniğinde olduğu gibi metalin ya da çözünmemiş metal tuzunun disk elektrot üzerinde biriktirilmesi ya da sıyrılması sağlanmıştır; ancak sıyrılan metal iyonunun tekrar edilebilir bir oranı daha sonra sabit bir uygun potansiyele ayarlanmış olan halka elektrot üzerinde biriktirilmiştir. Bu durum artık akımı, değeri analiz süresince değişen geleneksel anodik sıyırma tekniğine göre daha düşük kılmayı ve dolayısıyla duyarlılığı artırmayı (Johnson ve Allen, 1973) sağlamıştır. Potansiyometrik sıyırma analizi terimi, biriktirilen metalin kimyasal yükseltgenmesi boyunca oluşan potansiyelin zamanla değişiminin izleyerek civa elektrot üzerinde biriktirilmiş olan metalin tayiniyle ilgilenen bir teknik için kullanılmıştır (Jagner ve Granelli, 1976).

Anodik sıyırma voltametrisi (ASV)

Anodik sıyırma voltametrisi en eski (Copeland ve Skogerboe, 1974) ve halen en yaygın şekilde kullanılan (Dai ve ark., 2004; Kokkinos ve Economou, 2008; Domínguez- Dominguez-Renedo ve ark., 2009) sıyırma voltametrisi tekniğidir.

Bu teknik, metallerin en düşük tayin edilebilme sınırını ppb düzeylerinde hatta daha da altında bir düzeyde tayin edebilme olanağını sağlar. Bu deneysel işlem belirli zaman aralıklarına ayarlanmış bir indirgeme potansiyelinin uygulanmasıyla çalışma elektrodu üzerinde indirgenmiş metal türlerinin biriktirilmesini içerir:

$M^{x+} + xe^- \rightarrow M^0$ (Biriktirme basamağı)

Daha sonra biriken bu metal elektrot yüzeyinden bir yükseltgeme potansiyeli ile sıyrılır:

$M^0 \rightarrow M^{x+} + xe^-$ (Sıyırma basamağı)

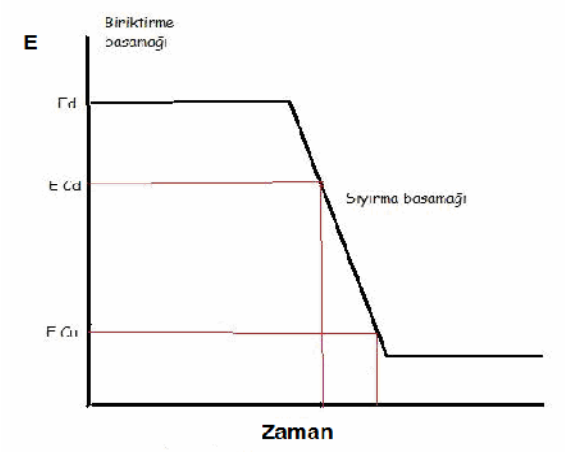
Bu teknik özellikle civada çözünebilen ve bir elektrot üzerinde biriktirilebilen metaller için kullanılmaktadır. Burada metaller potansiyostatik bir biriktirmeyle ince bir civa filmi ya da bir asılı civa damlası üzerinde ya da civa olmayan bir yüzeyde biriktirilmektedir. Bu kontrollü bir zaman ve potansiyelde, katodik biriktirmeyle sağlanmıştır. Amalgam formunun oluştuğu biriktirme basamağı aşağıdaki eşitlikle (1) verilmiştir:

$M^{n+} + ne^- + Hg \rightarrow M(Hg)$ (1)

Biriktirme potansiyeli analiz edilecek metalin indirgendiği potansiyelden 0.3-0.4 V daha negatif olmalıdır. Biriktirme işleminin duyarlılığı biriktirme zamanına bağlı olduğundan biriktirme zamanı hedef metalin derişimine göre seçilmelidir (0.5 dakikada 10^{-7} M düzeyi için, 10 dakika ise 10^{-9}-10^{-10} M düzeyi için). Biriktirme basamağı genellikle analitin çalışma elektrodunun yüzeyine konveksiyonel aktarımıyla kolaylaştırılır. Bu işlem, karıştırmayla ya da döner bir elektrotla ya da akışkan çözeltiyle sağlanır. Biriktirme aşamasından sonra konveksiyon durdurulur ve civayla karışmış olan metal indirgenip, elektrodun yüzeyinden sıyrılmasını sağlayacak pozitif yönde ilerleyen bir potansiyel başlatılır: Bu durumda aşağıdaki eşitlikte (2) verilmiştir. Sıyırma süresince kullanılan keskin sinyaller genellikle puls-voltametrik dalga şekilleridir (yüklenmiş artık akıma karşı).

$M(Hg) \rightarrow Mn_+ + ne_- + Hg$ (2)

Şekil. 2.9'de anodik sıyırma voltametrisinde biriktirme ve sıyırma basamağı görülmektedir.



Şekil 2.9. Anodik sıyırma voltametrisinde biriktirme ve sıyırma basamağı

Günümüzde 0.01- 1.0 mL hacminde mikro hücreleri de kullanılmakta, ancak genellikle içinde üç tane elektrodun bulunduğu 10-20 mL hacminde hücre kullanılmaktadır. Çalışmamızda ikinci tip hücreden yararlanılmıştır. Anodik sıyırma voltametrisinde biriktirme koşulları oldukça önemlidir; bu koşullar kontrol edilebilir olmalı ve her örnek için standart bir şekilde uygulanabilmelidir.

Anodik sıyırma voltametrisinin üstünlükleri ise genel olarak aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Sulu ortamda bulunan ağır metal iyonlarının analizi için çok duyarlı ve tekrar edilebilirliği yüksek bir yöntemdir.
- Birçok metal için tayin edilebilme derişim sınırları çok düşük ppb düzeyi ile yüksek ppt düzeyini içeren bir aralıkta olup kolaylıkla AAS ya da ICP-MS analizleriyle kıyaslanabilir.
- Anodik sıyırma yönteminin uygulandığı cihazlar ucuzdur.
- Yaklaşık 12- 15 metal iyonu bu yöntemle tayin edilebilmektedir.

2.5. Elektrokimyasal Cevap Üzerine Etki Eden Bazı Faktörler

2.5.1. Destek elektrolit çözeltileri

Elektrokimyasal bir reaksiyonun yürütülebilmesi için çözelti ortamının yeteri kadar iletken olması gerekir. Sulu çözeltilerde iletkenlik asitler, bazlar veya tuzlar gibi

birçok iyonik maddenin suda çözünmesiyle sağlanabilir. Fakat bu maddelerin çoğu organik çözücülerde çözünmezler veya reaktiflikleri nedeniyle organik substratın elektrokimyasal reaksiyonunu engeller veya yönünü değiştirirler.

Destek elektroliti olarak adlandırılan bu tuzların elektrokimyasal olarak dayanıklı, reaktif olmayan ve kolaylıkla temin edilebilen ucuz maddeler olmaları istenir. Bu amaçlara uygun değişik anyon ve katyonların kombinasyonundan oluşan tuzlar destek elektroliti olarak kullanılırlar. En önemli şart ilgili maddenin çözücü içinde mutlaka çözünmesi gerektiğidir (en az 0.1 M olacak şekilde). Ayrıca destek elektrolit çözeltileri aranan katodik veya anodik limit sınırlarına uymalı ve hedef maddeden önce indirgenip yükseltgenmemelidir. Destek elektrolit çözeltilerinde aranan bir diğer özellik ise kolay saflaştırılabilir olmasıdır.

Destek elektrolit maddesinin yapıldığı çözücünün de büyük önemi vardır. Çözücülerin dielektrik sabitlerinin büyük olması istenir. Dielektrik sabiti çözücü polaritesini yaklaşık olarak veren bir niceliktir, bir başka deyişle dielektrik sabiti, çözücünün zıt yükleri birbirinden ayırma yeteneğinin bir ölçüsüdür. Dielektrik sabitinin yüksek olması polarlığın da yüksek olduğuna işaret eder. Suyun dielektrik sabiti yaklaşık 80' dir ve en iyi polar çözücü sudur. Çözücünün polar olması iyonik bileşikleri kolayca çözmesini sağlar, iletkenliğini arttırır ve direncin yüksek olmasını sağlar.

2.5.2. Çözeltinin pH'sı

Destek elektrolit çözeltinin pH'sı çözeltideki metal iyonlarının çözünürlüğünü etkilediği için önem taşır. Hidrojen iyonlarını tüketen veya üreten bir elektrot olayında, çözelti iyi bir şekilde tamponlanmadıkça elektrot yüzeyindeki çözeltinin pH' sını önemli ölçüde değiştirebileceği vurgulanmalıdır. Bu değişmeler reaksiyonun indirgenme potansiyeline etki eder ve yayvan, zayıf olarak tanımlanmış dalgalara neden olur.

2.5.3. Destek elektrolit çözeltisinin konsantrasyonu veya iyonik gücü

Voltametri çalışmalarında ortamın iletkenliği ve elektroaktif maddenin elektrot yüzeyine sadece difüzyonla aktarımı destek elektrolit çözeltisi ile sağlanır. Destek elektrolit bu göreve ek olarak bazı uygulamalarda ortamın pH' sını ayarlayabilen bir tampon veya ortamda bazı iyonları kompleksleştiren bir ligand olarak görev yapar.

Kullanılan çözeltinin iyonik gücü, çözeltinin iletkenliği, direnci ve dolayısıyla analit maddelerin adsorpsiyonu üzerinde etkiye sahiptir. Yüksek konsantrasyondaki çözeltilerdeki destek elektrolit madde miktarının fazla olması sebebi ile çözünen iyonlar ve analit madde arasında doğabilecek bir yüzeye tutunma yarışından dolayı elektrokimyasal cevap üzerinde negatif bir etkiye neden olabilir. Diğer şekilde ise iyi tamponlanmış düşük iyonik güce sahip bir çözelti herhangi bir yarışmaya neden olmayacağı gibi, elektrokimyasal hücredeki direnci sabitler ve elektron göçünün olmasını engelleyerek statik bir çalışma ortamı oluşturur.

2.5.4. Biriktirme potansiyeli ve biriktirme süresi

Elektrot yüzeyine tutunan metallerin indirgenmesi veya çökmesi için uygulanan potansiyele biriktirme veya çöktürme potansiyeli; metallerin metalik formlarına indirgenmeleri sırasında harcanan süreye ise biriktirme süresi denir.

3. KAYNAK ARAŞTIRMASI

3.1. Kaliksarenlerin Sentezi, Karekterizasyonuyla İlgili Yapılan Çalışmalar

Kaliksarenlerin sentezi, optimizasyonuyla ilgili çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalardan bazıları şöyledir;

Tomapatanaget ve Tuntulani (2001) çalışmalarında; Üst ucunda ferrosen amid bulunan ve alt ucunda metoksi ya da etoksikarbonilmetoksi (etil ester) grupları (5a, 5b ve 5c) içeren Kaliks [4] arenler sentezlemişlerdir. Bu tetrametoksi 5a ve dimetoksi dietil ester 5c konformasyonal şekilde kararsız olduğu ve çözelti içinde koni ve kısmi koni yapı her ikisi de var olduğu bulunmuşlardır. $CDCl_3$ 1H NMR titrasyonu ile anyon-bağlama çalışmalarında yüksek kararlılık ile 5b bağlı Cl^- seçici olduğunu göstermiştir. 5c bileşiğin Cl^- ve $H_2PO_4^-$ ile oluşturulan kompleksler burada önceki daha kararlı olduğunu tespit etmişlerdir. Bir polar çözücü içinde kısmi koni konformasyonunun koni oranı Bileşik 5a da, bağlayıcı Cl^- ve $H_2PO_4^-$ üzerine azalttığı bulunmuşlardır.

Supian ve arkadaşları (2010) bu çalışmada; kaliksaren moleküllerin kompleks olmayan ve kompleks durumlarının etkili bir dipol momentini bulmak amacıyla sulu bakır (Cu^{2+}) ve lityum (Li^+) iyonları ve Langmuir tek katmanlarını ve Langmuir-Blodgett (LB) çok katmanlı arasındaki bağlanma etkileşimleri yüzey basınç alanı (Π-A) izotermleri ve yüzey potansiyel alan (ΔV-A) davranışı üzerinde çalışılmış, incelenmiştir. Her iki kaliks [4] aren yönü, kaliks halkanın düzlemine yüzey arasında iyon içeriği ne olursa olsun, su yüzeyinin düzlemi ile paralel olacak şekildedir. Gibbs denklemi konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak hem de kaliks [4] aren ile iyonların adsorpsiyon yorumlamak için kullanılmıştır. Etkili dipol anlar Helmholtz denklemi kullanarak yüzey potansiyeli değerlerinden hesaplanmıştır. Bu çalışmada, yeni LB filmlerin iki yeni amfifilik kaliks farklı üst kenarı sübstitüent taşıyan [4] aren türevleri kullanılarak hazırlanmıştır. Bu nedenle, üst kenarının modifiye etkisi gözlenmiştir. Sonuçlar, bu Kaliksarenler iyon sensörlerin yararlı bileşenleri olabileceğini göstermiştir.

3.2. Karbon Nanotüp Modifiyeli Elektrotlar Kullanılarak Yapılan Çalışmalar

Karbon nanotüp modifiyeli elektrotlar kullanılarak çeşitli ilaç etken maddelerin analizleri yapılmıştır. Dogan-Topal ve arkadaşları (2013); Valgansiklovir

hidroklorür(VAL) sitomegalovirüs enfeksiyonların tedavisinde kullanılan bir antiviral ilaç etkendir. VAL ın voltammetrik oksidasyonu geniş bir pH aralığında döngüsel ve diferansiyel puls voltametri kullanılarak çok duvarlı karbon nanotüp bazlı modifiye camsı karbon elektrot ile araştırıldı. Sonuçlar, VAL'ın oksidasyonunun bir adsorpsiyon kontrollü mekanizmasında geri dönüşü olmayan bir pH-bağlı bir süreç olduğunu ortaya çıkardı. Sonuçlar oksidasyon sinyalinin oldukça ultra eser seviyelere elde etmek için geliştirilmiş olduğunu göstermektedir. Operasyonel parametreleri optimize edilmiştir. Kalibrasyon eğrisi olan bir konsantrasyon aralığında doğrusaldır $1.52x10^{-9}$ M, algılama sınırı ile $7.50x10^{-9}$ -$1.00x\ 10^{-6}$ M. Modifiye elektrot için tepe akımının pH 4.0 Britton - Robinson(BR) tampon tekrarlanabilirliği bağıl standart sapma(RSD) değer %2.07 (n=5) bulunmuştur. Modifiye edilmiş elektrot iyi bir stabilite ve tekrarlanabilirlik göstermiştir ve aynı zamanda bu başarılı bir şekilde dozaj formlarında, hassas ve seçici tespit uygulandı.

Çeşitli numunelerde eser element tayininde karbon nanotüp ile modifiye edilmiş elektrotlar kullanılmıştır. Afkhami ve arkadaşları (2012); 3- (4 - metoksibenzilideneamino) - 2 - thioxothiazolodin - 4- yeni sentezlenen Schiff bazı ve çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNTs) bazlı bir modifiye karbon pasta elektrot eser miktarda Hg(II) ve Pb(II) aynı anda belirlenmesi (kare dalga anodik sıyırma voltametri ile) için hazırlamışlardır. Modifiye edilmiş elektrot Hg(II) ve Pb(II) tayini için ve elektrot ve analitler arasındaki hızlandırılmış elektron transferi için mükemmel bir seçicilik ve stabilite göstermiştir. Elektrokimyasal özellikleri ve modifiye edilmiş elektrot uygulamaları incelenmiştir. pH, çökelme potansiyeli ve biriktirme süresi gibi uygulama parametreleri, metal iyonlarının belirlenmesi amacı için optimize edilmiştir. En uygun koşullar altında üç kez arka plan gürültü dayalı tayin sınırları Hg(II) ve Pb(II) için sırasıyla, 9.0×10^{-4} ve 6.0×10^{-4} μmol L^{-1} idi (90 s önderiştirme ile). Buna ek olarak, modifiye elektrot deniz suyu, atık su, tütün, deniz ve insan diş örnekleri gibi gerçek örneklerde Hg(II) ve Pb(II) aynı anda tayini yapılmıştır. İyi bir tekrarlanabilirlik ve seçicilik göstermiştir.

Afkhami ve arkadaşları (2013); kurşun ve kadmiyum aynı anda belirlenmesi için kare dalga anodik sıyırma (SWASV) kullanarak hızlı, basit, doğru, seçici ve çok hassas yeni bir kimyasal olarak modifiye elektrot hazırlamışlardır. Elektrot, karbon pastası yeni sentezlenen Schiff bazlı ve çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) ile elde edilmiştir. Tespit limiti Cd^{2+} ve Pb^{2+} için sırasıyla 0.25 $ngmL^{-1}$ ve 0.74 $ngmL^{-1}$ olarak saptanmıştır. Etanol ortam içinde çeşitli metal katyonları ile ligand komplekslerinin

stabilite sabitleri belirlemişlerdir. Metal iyonlarının aynı anda belirlenmesi farklı katyon ve anyon etkileri araştırılmış ve hazırlanan elektrot yüksek oranda seçici olduğu bulmuşlardır. Önerilen kimyasal olarak modifiye elektrot çeşitli gıda ve su örneklerinde kurşun ve kadmiyum tayini için kullanmışlardır.

Fathirad ve arkadaşları (2013); son derece seçici ve hassas bir 4- [1 - (4-metoksifenil) metiliden]-3- metil-5- izoksazolon ve çok duvarlı karbon nanotüp bazlı bir modifiye edilmiş karbon pasta elektrot ayırıcı kullanılarak bizmut eser miktarda birikmesi ve belirlenmesi için diferansiyel puls anodik sıyırma voltametrik yöntemi kullanılmıştır. Analitik yöntem modifiye edilmiş karbon pasta elektrot üzerine bir kapalı devre birikimi adım oluşturulmuştur. Elektrot yüzeyinde biriken Bi(0) 'nin oksidasyonu ile ilgili bir anodik tepe -0.05 V yaklaşık kalibrasyon eğrisi 1-400 μgL^{-1}aralığında lineer olduğu gözlenmiştir. Tayin sınırı 0.2 μgL^{-1} ve 30, 100 ve 300 μgL^{-1} yedi kez tekrarlanmış tayini için bağıl standart sapma Bizmut sırasıyla % 3.6, % 2.4 ve % 1.6 idi. Bizmut belirlenmesi için ilaç, biyolojik ve çeşitli su örneklerinde modifiye edilmiş elektrot uygulandı. Sonuçların doğruluğu ve hassasiyet grafit fırın atomik absorpsiyon spektroskopisi yöntemi ile elde edilen karşılaştırıldı.

Ganjali ve arkadaşları (2010), eser miktardaki kurşunun tayini için, yeni bir karbon pasta iyon seçici elektrot hazırlamışlardır. Çok duvarlı karbon nanotüpü (MWCNT) ve nanosilikayı, elektrodun cevabını geliştirmek için kullanmışlardır. MWCNT, karbon pasta elektrotta sinyal dönüşüme yardımcı olan iyi bir iletkenliğe sahiptir. %20 parafin yağı, % 57 grafit tozu, % 15 iyonofer, % 5 MWCNTs ve % 3 nanosilika elektrot bileşiminde, 10^{-7} – 10^{-2} mol L^{-1} geniş konsantrasyon aralığında 29.8(±0.2) $mV.dekat^{-1}$ Nernstian eğimi ile Pb^{2+}'e sabit potansiyel cevabı göstermiştir. Elektrot, hızlı cevap zamanına ve uzun süreli kararlılığa (2 haftadan daha fazla) sahiptir. Hazırlanan elektrot, atık su ve siyah çay örneklerinde kurşun iyon konsatrasyon tayininde kullanılmıştır.

Hamid Ashkenani ve Taher (2012) Yuksek oranda secici bakır iyonu baskılı polimerleri 1- (2-piridilazo)-2- naftol kompleksini voltametrik siyrilma ile bakırın belirlenmesi icin hazırlamışlardır. Polimerilizasyon, etilen glikol dimetilasinilat ile gerçekleştirilmiştir. Kütle polimerizasyonu icin 2,20-azobis (isobutironitril) in varlığında tetikleyici olarak kullanmışlardır. Elektrokimyasal metot, Cu-IIP-CNT ile modifiye edilmiş karbon pasta elektrodun yüzeyinde -0.6 V da karbon geçirgen yüzeylerde bakır iyonlarının akumilasyonuna dayalıdır. Konsantrasyon öncesi işlemden sonra, voltametrik tarama yoluyla -0.25 V den +0.1 V ye Cu dan kapalı sistem elektroliz

akumilize edilerek ölçümler yapmışlardır. Optimize edilmiş koşullar altında doğrusal yanıt aralığı 2 - 120 μg L^{-1} olarak değerlendirmişlerdir. Algılama limitleri Cu(II) için 0.34 μg L^{-1} iken RSD icin 50.0 μg L^{-1} le birlikte % ± 2.4 yanılma payı vardır. Modifiye edilmiş elektrot yüksek oranda seçicilik, hassasiyet ve kararlılık göstermiştir. Bununla birlikte kuvvetlendirme ve elektrokimyasal olarak eser miktarda tayini için bakır iyonları gerçek numunelerde kullanılmıştır.

3.3. Metal Tayini İçin Elektrokimyasal Yöntemlerle Yapılan Çalışmalar

Metal tayini için çeşitli elektrotlar kullanılarak sensörler geliştirilmiş ve bunlardan bazıları şu şekildedir;

Shamsipur ve arkadaşları (2003), Ag^{+}, Cu^{2+}, Hg^{2+} e karşı modifiye edilmemiş karbon pasta elektrodun cevap karakteristiğini ve seçiciliğini değerlendirmişlerdir. Elektrodu, standart tiyosiyanat çözeltisi ile potansiyometrik titrasyon yoluyla bu karışımlarda 3 metal iyonunun eş zamanlı tayini için indikatör elektrot olarak kullanmışlardır. 3 katmanlı ileri beslemeli yapay sinir ağlarının geri yayılım öğrenim algoritması ile eğitiminde, değişik karışımlarındaki bakır, civa ve gümüş konsantrasyonlarının ve farklı hacimlerde eklenen titrantın çözelti potansiyeli arasındaki kompleks liner olmayan ilişki modeli kullanılmıştır. Ağ yapıları ve parametleri düşük hata tahminlerini vermek için optimize edilmiştir. Optimize ağlar, sentetik karışımlarda bu üç katyonun konsantrasyonlarını tam olarak tahmin edebilmektedir.

Gismera ve arkadaşları (2004), tetraetil tiuram disülfit, bakır (II) ve civa (II) nin potansiyometrik tayini için karbon pasta elektrotta kimyasal değiştirici olarak seçmişlerdir. Elektrodun, yaygın doğrusal cevap aralıklarına ve hızlı cevap zamanına sahip olduğunu bulmuşlardır. Potansiyometrik cevaba pH etkisini incelemişlerdir. Bakır (II) ve civa (II) aktivitesi için tespit sınırları sırasıyla $10^{-7.4}$ ve $10^{-7.6}$ M dır. Elektrodu, gerçek örneklerin analizlerinde ve potansiyometrik titrasyonda kullanmışlardır. Bu elektrot, humik asitlerin potansiyometrik titrasyonu için bu asitlerin kompleks özellikleri hakkında bilgi edinebilmek amacıyla başarılı bir şekilde kullanılmıştır.

Shahrokhian ve arkadaşları (2005), kobalt-5-nitro salophen ile modifiye edilmiş karbon pasta elektrot yüzeyinde kaptoprilin elektrokimyasal davranışını tanımlamışlardır. Hazırlanan elektrot, kaptopril oksidasyonuna karşı mükemmel elektrokatalitik aktivite göstermiştir. Modifiye edilmemeiş elektrot yüzeyinde kaptopril için elektrokimyasal aktivite elde edilememesinin aksine, hazırlanan modifiye karbon

elektrot kullanımıyla yaklaşık 650 mV anodik pik potansiyeli ile büyük keskin bir anodik pik elde etmişlerdir. Bu katalitik dalgalanma, kaptoprilin anodik oksidasyonunda Co(III)/Co(II) redoks çiftinin arabuluculuğuyla ayrılmıştır. Aşırı gerilimdeki önemli azalma ve kaptopril için anaodil pikteki önemli iyileşme, modifiye karbon pasta elektrot matriksinde yüksek kararlılıktaki CoNSal ile bağlantılıdır; kaptopril tayini için yüksek hassasiyette voltametrik sensör geliştirilmesine izin vermektedir. Hazırlanan elektrodu, ilaç ve klinik hazırlıklarında kaptoprilin voltametrik tayini için kullanmışlardır. Sonuçlar çok iyi bir kesinlik (R.S.D. < 2.5%) ve kaptoprile karşı yüksek sabit voltametrik cevap göstermiştir.

Ghiaci ve arkadaşları (2009), bakır (II) nin yüksek hassasiyette voltametrik tayini için, SiO_2–Al_2O_3 üzerine kovalent bağlı schiff base ligandının yeni bir değiştirici olduğu karbon pasta elektrodu geliştirmişlerdir. Bu aynı zamanda bakır (II) için ucuz ve kolay bir yoldur. Ön tarama amacı için, schiff baz ligandını SiO_2–Al_2O_3 karışım oksidin modifikasyonuyla yapmışlar ve TGA, CHN elementel analiz ve FT-IR spektrosopisi ile karakterize etmişlerdir. Bakır (II) nin doğrusal cevabını; 3.4×10^{-10} - 3.3×10^{-7} mol L^{-1} konsantrasyon aralığında, tahminen 1.8×10^{-10} mol L^{-1} algılama sınırı ile bulmuşlardır. 5.0×10^{-4}, 1.8×10^{-5}, $2{,}0 \times 10^{-7}$ ve 1.0×10^{-8} mol L^{-1} konsantrasyonlardaki bakırın çoklu tayininde % 1.07'den daha düşük bir bağıl standart sapma gözlemlemişlerdir ve geliştirilen sensörün, musluk sularında ve doğal örneklerde bakır (II) tayini için kullanılabileceğini söylemişlerdir.

Gomez ve arkadaşları (2011), diferansiyel puls voltametrisi ile ev sularında kurşun (II) nin analitik tespiti için kaolinit modifiye karbon pasta elektrot kullanımını rapor etmişlerdir. Kaolinit kili, aşılama yöntemiyle tripolifosfat (TPP) ile modifiye etmişlerdir. Sonuçlarda, modifiye elektrot yüzeyinde kurşun (II) biriktirme prosesinde kaolinite kildeki TPP nin önemli rol oynadığını görmüşlerdir. Kurşun (II) tayini için elektroanalitik prosedürü iki adımdan oluşmuştur: Açık devre şartları altında analiti kimyasal biriktirme, diferansiyel puls voltametrisi kullanılarak düşük konsantrasyondaki türlerin elektrokimyasal tespitiyle takip etme. Bu sistemin analitik performansını, diğer iyonlardan dolayı girişim etkisinin yanı sıra destek elektrolit konsantrasyonu, pH, karbon pasta bileşimi, biriktirme zamanının etkilerinin incelemesiyle araştırmışlardır. 10 ölçüm için blank çözeltisinin değişkenliğine dayalı hesaplanan tespit sınırı 8.4×10^{-8} mol L^{-1} ve kalibrasyon grafiğinin eğiminde hesaplanan hassaslık 0.910 mol L^{-1} dır. Tekrarlanan beş ölçüm için tekrarlanabilirlik 1.0 mg L^{-1}

kurşun seviyesinde %1.6'dır. Bu elektrotta belirtilen sonuçların kurşun (2) tayini için hassas ve etkilidir.

Li ve arkadaşları (2012), kalay ile modifiye edilmiş karbon pasta elektrodu, anodik sıyırma voltametrisi kullanarak eser seviyedeki kadmiyumun (Cd(II)) tayini için kullanmışlardır. Kalay kaplı karbon pasta elektrodun (Sn-CPE), Cd(II) tayini için elektroanalitik performansı, karbon pasta elektroda göre daha iyidir. Çalışma şartları optimize edilmiştir. SnF-CPE eser seviyedeki kadmiyumun ölçümünde, 0.10 mol L^{-1}, asetat tampon çözeltisi (pH 3.9), 3.5 mg L^{-1} Sn (II), -1.40 V biriktirme potansiyelinde ve 150 s biriktirme zamanı çalışma şartlarında en iyi cevabı vermiştir. SnF-CPE, Cd(II) için, 1.13 μg L^{-1} tayin limiti ile 2.0-90.0 μg L^{-1} konsantrasyon aralığında yüksek doğrusal davranış göstermiştir. Geliştirilen sensör, gerçek su örneklerinde Cd(II) tayini için kullanılmaktadır.

Buica ve arkadaşları (2013), kompleksleştirilmiş polimer kaplı elektortlar, 4-azulen-1-yl-2.6-bis(2-tienil) piridinin (monomer L) oksidatif elektropolimerizasyonu ile sentezlemişlerdir. Yeni şelatla kimyasal olarak modifiye elektrotlar, kimyasal ön deriştirme-anodik sıyırma tekniği ile Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının elektrokimyasal tayini için kullanılmıştır. Elektrot materyali, kurşun iyonlarına karşı, aşırı miktarda diğer metal katyonları varlığında, özel seçicilik göstermiştir. Elektrodun tayin limiti kurşun (II) ve kadmiyum (II) iyonları için sırasıyla 0.7 nM ve 10 nM olarak bulunmuştur. Modifiye elektrot doğal su ve musluk suyunda kurşun tayini için kullanılmıştır.

Küçükkolbaşı ve arkadaşları (2013); atık sularda, diferansiyel puls anodik sıyırma voltametrisi (DPASV) kullanarak Pb(II) iyonlarının tayini için, yeni kitosan nanopartikül-schiff bazı ile modifiye edilmiş karbon pasta elektrodun hazırlanması ve elektrokimyasal uygulamasını tarif etmişlerdir. İlk olarak, kitosan nanopartikül- schiff bazını (CNSB); kitosan nanopartikülünün 2,4-dihidroksibenzaldehit ile reaksiyonu ile sentezlemişlerdir. CNSB yapısını, FT-IR spektroskopisi, elemantal analiz, partikül büyüklüğü ve zeta potansiyeli ile karakterize etmişlerdir. Daha sonra, yeni, basit ve etkili CNSB ile kimyasal olarak modifiye edilmiş karbon pasta elektrodu hazırlamış ve taramalı elektron mikroskopu (SEM-EDX) ve anodik sıyırma voltametrisi ile karakterize etmişlerdir. Modifiye elektrot -0.35 V'da (vs. Ag/AgCl) Pb(II) oksidasyonu için sadece tek oksidasyon piki göstermiştir. pH, destek elektrolit, önderiştirme zamanı, indirgenme potansiyeli ve zamanı ve modifier yüzdesini içeren modifiye elektrodun elektrokimyasal özellikleri ve uygulamaları incelenmiştir. Elektrot en iyi voltametrik cevabı, destek elektrolit olarak pH 6.0 0.2 mol L^{-1} NaAc çözeltisi, 600 s ön deriştirme

zamanı, 0.1 V indirgenme potansiyeli ve 10 s indirgenme süresi ile % 73.7 (w/w) grafit tozu, % 5.3 kitosan ve % 21 parafin yağı pasta kompozisyonu için göstermiştir. Yeni elektrot, 7.24×10^{-7} mol L^{-1} tayin limiti ile 1×10^{-6}- 1×10^{-4} mol L^{-1} aralığında Pb(II) için mükemmel doğrusal cevap göstermiştir.

4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1. Kullanılan Cihazlar, Elektrotlar

Elektrokimyasal ölçümler, BAP projesinden (Proje No: 14401123) temin edilen bilgisayar kontrollü CHI 6032 D elektrokimyasal analizör, C4 cell stand kullanıldı (Şekil 4.1). Çalışma elektrodu olarak karbon pasta elektrot (BAS 002210), karşıt elektrot olarak platin tel (CHI 115) ve referans elektrot olarak da Ag/AgCl referans elektrodu (CHI 111) kullanıldı. Deneyler için kullanılacak çözeltilerin hazırlanması sırasında tartım işlemlerinde ACCULAB marka terazi kullanıldı. Çözelti hazırlamada kullanılan bazı maddeleri çözmek için ELMA LC 30 H marka sonikatör kullanıldı. Hazırlanan çözeltilerin pH'sı Thermo Orion model 520 A pH-iyon metre kullanılarak ayarlandı. Çözeltilerin hazırlanmasında ELGA marka saf su cihazından elde edilen ultra saf su kullanıldı.



Şekil 4.1. Ölçümlerde kullanılan elektrokimyasal sistem

4.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çözelti ortamında bulunan oksijeni uzaklaştırmak için inert gaz olarak yüksek saflıktaki azot gazı kullanıldı. Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler

Çizelge 3.1'de gösterilmiştir. Çalışmada kullanılan modifiyer madde kaliksaren bazlı karbon nanotüp (CNT-Calix-DE) Bölümümüz Organik Kimya Laboratuarında Serkan SAYIN tarafından sentezlenmiştir.

Çizelge 3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Kimyasal Madde Adı	**Saflık Derecesi**	**Temin Edildiği Firma**
Parafin yağı	IR Spektr. İçin	Fluka
Potasyum klorür (KCl)	99%	Panreac
Potasyum ferrisiyanür	99%	Merck
Sodyum dihidrojenfosfat monohidrat ($NaH_2PO_4.H_2O$)	99.5%	Merck
Disodyum hidrojenfosfatdihidrat ($Na_2HPO_4.2H_2O$)	99.5%	Merck
Potasyum Nitrat (KNO_3)	99%	Merck
Sodyum Asetat ($NaCH_3COO$)	99%	Merck
Grafit tozu		Merck
Cd(II) standartı		Merck
Pb(II) standartı		Merck

Grafit tozu

Karbon pasta elektrot yapımında kullanılmak üzere her bir elektrot karışımı için uygun miktarda tartılmıştır.

Parafin yağı

Karbon pasta elektrodun hazırlanmasında grafit toz örneklerini homojen bir karışım haline getirilmesinde yapıştırıcı, bağlayıcı olarak kullanılmıştır. Tüm karışımlarda 9.0 µL olarak alınmıştır.

4.3. Kullanılan Çözeltiler

4.3.1. Elektrolit çözeltiler

0.2 M pH=5.5 Potasyum nitrat (KNO_3) çözeltisi

Potasyum nitrat derişimi 0.150 M olacak şekilde uygun miktarda tartıldı ve ultra saf suda çözüldü. Hazırlanan tampon çözeltinin pH'sı 0.100 M NaOH ve 0.100 M HCl kullanılarak 5.5'e ayarlandı. Değişik derişim ve pH değerlerindeki potasyum nitrat çözeltileri benzer şekilde hazırlandı.

0.2 M pH=5.5 Fosfat tampon çözeltisi

Fosfat derişimi 0.20 M olacak şekilde monosodyum dihidrojenfosfatmonohidrat ve disodyum hidrojenfosfatdihidrattan uygun miktarlarda tartıldı ve ultra saf suda çözüldü. Hazırlanan tampon çözeltinin pH'sı 0.100 M NaOH ve 0.100 M HCl kullanılarak 5.5'a ayarlandı.

0.2 M pH=5.5 Sodyum asetat ($NaCH_3COO$) çözeltisi

Sodyum Asetat 0.20 M olacak şekilde uygun miktarda tartıldı ve ultra saf suda çözüldü. Hazırlanan çözeltinin pH'sı 0.100 M NaOH ve 0.100 M HCl kullanılarak 5.5'a ayarlandı.

4.3.2. Potasyum Ferri Siyanür ($K_3[Fe(CN)_6]$) çözeltisi

0.050 M 100 mL $K_3[Fe(CN)_6]$ çözeltisi hazırlamak için katı $K_3[Fe(CN)_6]$ belirli bir miktar tartıldı ve 0.10 M KCl içeren 0.5 M pH 7.00 fosfat tamponunda çözüldü. Çözelti kullanılmadığı zamanlarda +4 ^oC de buzdolabında saklandı.

4.3.3. Standart çözeltiler

1.10^{-3} M Pb(II) standart çözeltisi: 1000 ppm standart kurşun stok çözeltisinden 10.36 mL alınarak ultra saf suyla 50 mL'ye tamamlanmıştır.

1.10^{-3} M Cd(II) standart çözeltisi: 1000 ppm standart kadmiyum stok çözeltisinden 5.62 mL alınarak ultra saf suyla 50 mL'ye tamamlanmıştır.

4.4. Kaliks[4]aren İmmobilize Çok Duvarlı Karbon Nanotüp Sentez ve Karakterizasyonu

Bu çalışmada sentezlenen bileşiklerden bazıları literatürdeki metodlara göre hazırlanmış diğerleri yeni geliştirilen metotlara göre sentezlenmiştir.

4.4.1. Kaliks[4]aren sentezi

5,11,17,23-Tetra-*ter*-bütil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren(1) (Gutsche 1990)

1.0 L'lik bir balona, 100 g (0.665 mol) *p-ter*-bütilfenol, 62.3 mL (0.83 mol) %37'lik formaldehit ve 1.2 g (0.03 mol) NaOH alınır. Reaksiyon karışımı banyonun (yağ banyosu) sıcaklığı 110-120 ^{o}C da sabit tutularak ksilol cihazı takılı bir geri soğutucu sisteminde azot gazı altında 1.5-2 saat ısıtılır. Bu esnada reaksiyon karışımı viskoz bir halden önce turuncu renge daha sonra katı sarı bir kütleye dönüşür. Bu noktada karışım oda sıcaklığına kadar soğutulur ve 800-1000 ml difenil eter ile süspanse edilip 1 saat oda sıcaklığında karıştırılır , azot girişi ve bir ksilol cihazı takılır, balon ısıtılarak suyun ortamdan uzaklaştırılması ve karışımın berraklaşması sağlanır. Su çıkışı tamamlandığında karışım bir geri soğutucu takılarak 1.5-2 saat kaynatılır. Daha sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulur, 1: l etil asetat ile muamele edilerek 1 saat karıştırılır ve sonra da çökmenin tamamlanması beklenir. Oluşan beyazımsı çökelek süzülüp iki kez 100 mL etil asetatla, bir kez 200 mL asetik asitle ve en son su ile yıkanır. Kurutulan 66.5 g (%62) ham ürün toluenden yeniden kristallendirilerek 61.6 g parlak, beyaz kristal yapıda, erime noktası 344 ^{o}C (lit: 344-346 ^{o}C) (Gutsche 1990) olan **1** elde edilir.

Kaliks[4]aren (2) (Gutsche 1990)

52,4 g (70.71 mmol) p-ter-bütilkaliks[4]aren 1, kuru toluende (675 mL) çözülür ve üzerine fenol (32 g; 340 mmol) ilave edilir. $AlCl_3$ (76 g; 570 mmol) 10 dakika ara ile üç kısımda ilave edilir. Son $AlCl_3$ ilavesinden sonra 4 saat azot atmosferinde oda sıcaklığında karıştırılır. Buz banyosu içerisindeki balona 0.2 M HCl ilave edilir. Organik ve sulu faz ayrılır ve nötralleştirilir. Organik faz $MgSO_4$ ile kurutulur. Oluşan sarı renkli çözelti distillenir ve üzerine 500 mL metanol ilave edilir. Metanol ilavesi ile çöken bej renkli madde süzülür, kurutulur. Kloroform–metanol sisteminde

kristallendirilir ve %78 verimle beyaz renkli kristaller halinde bileşik elde edilir. Erime noktası: 313-315^{o}C (Lit., 315-318^{o}C).

25,27-Di[(metoksikarbonil)metoksi]-26,28-dihidroksikaliks[4]aren (3) (Unob ve ark., 1998).

12.72 g (30 mmol) kaliks[4]aren, 4.45 g (32 mmol) K_2CO_3 ve 9.64 g (63 mmol) metilbromasetat' ın 600 mL asetondaki karışımı 24 saat geri soğutucu altında kaynatılır. Sonra çözücüler evaporatörde kuruluğa kadar uzaklaştırılır. Kalan katı ürün metanol ile etkileştirilerek diester **3** 12.36 g (%80) verimle elde edilir. E.n: 202-207 ^{o}C.

5,17-dinitro-25,27-bis[(metoksikarbonil)metoksi]-26,28-dihidroksi-kaliks[4]aren(4)

2.0 g (3.517 mmol) bileşik **3** ve 15 mL HNO_3 ün 40 mL CH_2Cl_2 deki çözeltisi oda sıcaklığında 1 saat karışır. Sonra bu karışıma 50 mL H_2O ilave edilir ve organik faz ayrılır. Organik faz nötral pH a kadar yıkanır ve $MgSO_4$ üzerinden kurutulur, süzülür ve evaporatörde konsantre edilir. Elde edilen çözelti sonra etanol ile etkileştirilerek bileşik 40.9 g (%) verimle elde edilir.

5,17-Diamin-25,27-bis[(metoksikarbonil)metoksi]kaliks[4]aren (5).

0.5 g (0.759 mmol) bileşik **4** ve 4 mL hidrazinin 180 mL metanoldeki karışımına 1.2 g Raney-Ni ilave edilir. Karışım 10 saat refluks edilir ve süzülür. Çözücü evaporatörde uzaklaştırılır ve kalan katı $CHCl_3$/MeOH karışımı ile etkileştirilerek saf bileşik **5** % 71 verimle elde edilir.

4.4.2. CNT-Calix-DE sentez ve karakterizasyonu

CNT-COOH (Zhang ve ark., 2008).

Ticari karbon nanotüp (CNT) (2.0 g) 25 mL HNO_3 ve 75 mL H_2SO_4 karışımı ile oda sıcaklığında 1 gün etkileştirilir. Karışım dikkatli bir şekilde Et_2O ile etkileştirilerek fazla asit uzaklaştırılır. Sonra su ile nötral pH a kadar yıkanır, vakum etüvünde 70 ^{o}C de kurutulur.

CNT-Calix-DE

CNT-COOH (0.4 g), DCC(Disiklohekzilkarbodimit) (0.25 g, 1.21 mmol) ve HOBt(1-hidroksibenzotriazol) (0.16 g, 1.21 mmol) nin 15 mL DMF(Dimetilformamit)

deki karışımına diamin **5** (0.4 g, 0.668 mmol) ilave edilerek karışım 3 gün oda sıcaklığında karıştırılır. Karışım sonra süzülür, CH_2Cl_2 ve distile su ile bir kaç kez yıkanır. Elde edilen katı vakum etüvünde kurutulur.

4.5. Karbon Pasta Elektrot Hazırlanması

Sade karbon pasta elektrodun (CPE) hazırlanması için, 30.0 mg grafit tozu tartıldı ve 9.0 μL sıvı parafin yağı eklenerek ile homojen bir karışım elde edilene kadar karıştırıldı. Hazırlanan homojen karışım ticari elektrot gövdesinin içine yerleştirildi ve elektrot yüzeyi pürüzsüz bir kâğıt üzerinde düzleştirildi.

Çalışmada modifiye karbon pasta elektrot (MCPE) yapımında uygun miktarda grafit tozu ve CNT-Calix-DE oranını tespit etmek için çeşitli elektrotlar hazırlanmış ve en uygun 3.0 mg CNT-Calix-DE ve 25.0 mg grafit tozu tartılıp 9.0 μL sıvı parafin yağı eklenerek ile homojen bir karışım elde edilene kadar karıştırıldı. Hazırlanan homojen karışım ticari elektrot gövdesinin içine yerleştirildi ve parafin kağıt kullanılarak yüzeyi düzleştirildi.

4.6. CNT-Calix-DE Elektrodunun Karakterizasyonun Araştırılması

4.6.1. Dönüşümlü voltametri

Hazırlanan modifiye karbon pasta elektrodun performansının araştırılması için dönüşümlü voltametri tekniği kullanıldı. Elde edilen sonuçlar sade karbon pasta elektrodun aynı şartlardaki dönüşümlü voltametri sonuçları ile karşılaştırıldı. Bunun için; 0.05 M $K_3[Fe(CN)_6]$ ve 0.10 M KCl içeren 0.50 M fosfat tampon çözeltisi (pH 7.00) elektrokimyasal hücreye alınarak hücreden 5dk boyunca saf azot gazı geçirilmiş ve çözelti içerisindeki çözünmüş gazların giderilmesi sağlanmıştır. Aynı koşullarda hazırlanan modifiye ve sade karbon pasta elektrot için -0.2/+1.0 V potansiyel aralığında dönüşümlü voltamogramları kaydedildi. Referans elektrot olarak Ag/AgCl ve karşıt elektrot olarak platin tel kullanılmıştır. Elektrodun performansı araştırılırken CNT-Calix-DE /grafit oranları değiştirilmiş, ikisini bağlayıcı görevi sağlayacak olan parafin yağ miktarı sabit tutulmuştur. Modifiye edilmiş karbon pasta elektrotların hazırlanmasında bağlayıcı olarak kullanılan parafin yağın miktarı, elektrodun

elektrokimyasal performansı üzerinde etkisi oldukça yüksektir. Parafin yağı az kullanıldığında pasta karışımı çözelti içersinde kolayca dağılmaktadır. Miktarı çok fazla kullanıldığında ise ölçümlerdeki piklerin sekli ve duyarlılığını maskelemekte ve bozmaktadır. Bu yüzden çalışmalarda parafin yağı miktarı tüm elektrot karışımları için sabit tutulmuştur.

4.6.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Dönüşümlü voltametri ile elde edilen elektrokimyasal sonuçları desteklemek ve hazırladığımız modifiye karbon pasta elektrot hakkında morfolojik bilgi edinmek için elementel analiz cihazı ile kombine edilmiş SEM cihazı kullanılmıştır. Hazırlanan sade karbon pasta ve modifiye karbon pasta karışımları diskler içine yerleştirilerek fotoğrafları alınmıştır.

4.7. Anodik Sıyırma Voltametrisi Yönteminin Uygulanması

Dönüşümlü voltametri tekniği ile hazırladığımız modifiye elektrodun performansını belirledikten sonra tayinini yapmak istediğimiz metallerin kantitatif analizleri için daha hassas ve düşük tayin sınırlarına ulaşabilen sıyırma voltametrisi tekniği kullanılarak elektrokimyasal cevabın optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Bunlar elektrolit türü, elektrot bileşimi, elektrolit pH'sı, elektrolit derişimi, biriktirme potansiyeli, biriktirme süresi, karıştırma hızı yapılmıştır. Yapılan anodik sıyırma voltametrisi çalışmalarında çalışma elektrodu olarak CNT-Calix-DE ile modifiye edilmiş karbon pasta elektrodu, referans elektrot olarak Ag/AgCl ve karşıt elektrot olarak platin tel kullanılmıştır. Ölçümlerden önce hücreden 5dk boyunca saf azot gazı geçirilmiş ve çözelti içerisindeki çözünmüş gazların giderilmesi sağlanmıştır.

Elektrokimyasal hücreye 6.0 mL destek elektrolit çözeltisi ilave edilerek elektrot metal iyonu içermeyen boş çözeltide tekrarlanabilir tanık ölçümleri alınana kadar potansiyel taraması yapılmıştır. 5.0×10^{-6} mol L^{-1} Pb(II), 5.0×10^{-5} mol L^{-1} Cd(II) konsantrasyondaki metal çözeltisine CNT-Calix-DE ile modifiye edilmiş karbon pasta elektrodu daldırılarak, analizi yapılacak metal iyonun yarı dalga potansiyelinden daha negatif potansiyel değerinde analit elektrot yüzeyinde belli bir süre boyunca biriktirilmiştir.

Bu esnada elektrot yüzeyinde biriken metal iyonlarının indirgenmesi sağlanmıştır. Biriktirme süresi boyunca analiti içeren çözelti belli bir hızda karıştırıldı ve bu sürenin sonunda çözelti ile elektrot 2 s. civarında bir dengeleme süresince karıştırılmadan bekletildi. Metal iyonlarını elektrot yüzeyinden sıyırmak için diferansiyel puls voltamogramları anodik (yani pozitif) yöne doğru alınmıştır. Elektrot yüzeyindeki meydana gelebilecek muhtemel basamaklar aşağıdaki gibidir.

$M^{2+}_{(çözelti)}$ + (CNT-Calix-DE) $_{(yüzey)} \rightarrow [M^{2+}-$ (CNT-Calix-DE)$]_{(yüzey)}$ (biriktirme basamağı)

$[M^{2+}-$ (CNT-Calix-DE)$]_{(yüzey)} + 2e^- \rightarrow [M^0 -$ (CNT-Calix-DE) $]_{(yüzey)}$ (indirgenme basamağı)

$[M^0 -$(CNT-Calix-DE) $]_{(yüzey)} \rightarrow M^{2+}_{(çözelti)}$ + (CNT-Calix-DE) $_{(yüzey)}$ + 2e- (sıyırma basamağı)

'yüzey' elektrot yüzeyini, 'çözelti' elektrokimyasal hücre içindeki sulu çözelti anlamına gelmektedir. M^{2+} ise çalışmamızda Pb(II) ve Cd(II) göstermektedir.

4.8. Parametrelerin Etkisi

Destek elektrotlit türü, pH, biriktirme potansiyeli, modifiye madde miktarı gibi deneysel şartları optimize etmek için aşağıda anlatılan işlemler yapılmıştır.

4.8.1. Elektrolit türü

Çalışmada hazırlanan modifiye karbon pasta elektrodun elektrokimyasal davranış performansını en iyi şekilde yansıtabilecek düzgün ve duyarlı pik akımlarının elde edilebileceği destek elektrolit seçimi oldukça önemlidir. Voltametrik sıyırma deneylerindeki uygun koşulların belirlenmesi amacıyla metallerin sıyırma pik sinyallerine elektrolit türünün etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla 0.2 M ve pH 5.5 olan Fosfat tamponu, CH_3COONa, KNO_3 çözeltiler hazırlanmış, tarama hızı 0.1 V s^{-1}, karıştırma hızı 300 rpm, biriktirme potansiyeli -1.0V, biriktirme süresi 300 s olacak şekilde sıyırma voltamogramları elde edilmiştir. Optimizasyon deneyleri 1.5×10^{-4} mol L^{-1} Pb(II), 1.5×10^{-4} mol L^{-1} Cd(II) iyon derişimlerini içeren çözeltilerde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sıyırma voltamogramlarındaki pik akımları dikkate alınarak en uygun destek elektrolit çözelti belirlenmiştir.

4.8.2. Elektrot bileşimi

CNT-Calix-DE modifiye edilmiş karbon pasta elektrot için en iyi CNT-Calix-DE miktarının belirlenmesi amacıyla; modifiye karbon pasta karışımları CNT-Calix-DE -grafit oranları: 1.MCPE için; 1.4 mg CNT-Calix-DE / 26.6 mg, 2.MCPE için; 1.96 mg CNT-Calix-DE / 26.04 mg grafit, 3.MCPE için; 3.08 mg CNT-Calix-DE / 24.9 mg grafit ve 4.MCPE için 4.2 mg CNT-Calix-DE / 23.8 mg olacak şekilde dört farklı modifiye karbon pasta elektrot (MCPE) hazırlandı. Her bir elektrot tarama hızı 0.1 V s^{-1}, karıştırma hızı 300 rpm, biriktirme potansiyeli -1.0V, biriktirme süresi 300 s'de 0.200 M KNO_3 pH=5.5 çözeltisine 5.0×10^{-6} mol L^{-1} Pb(II), 5.0×10^{-5} mol L^{-1} Cd(II) olacak şekilde ilave edildi. Her bir modifiye karbon pasta elektrodun Pb(II) ve Cd(II) iyonlarına cevabı ölçüldü. Elde edilen sıyırma voltamogramlarındaki pik akımları dikkate alınarak en uygun modifiye madde miktarı belirlenmiştir.

4.8.3. pH

Pb(II) ve Cd(II) iyonları içeren numunede elektrolit çözeltinin pH'sının modifiye karbon pasta elektrodun elektrokimyasal cevap üzerine etkisini incelemek için; pH'sı 2,5; 3.0; 3.5; 4.0; 4.5; 5.0; 5.5; 6.0; 6.5 olan 0.2 M KNO_3 destek elektrolit içeren çözeltiler hazırlandı. 5.0×10^{-6} mol L^{-1} Pb(II), 5.0×10^{-5} mol L^{-1} Cd(II) içeren çözeltileri hazırlanan farklı pH'lardaki çözeltilerin her biri için, biriktirme potansiyeli -1.0V, karıştırma hızı 300 rpm, biriktirme potansiyeli -1.0V, biriktirme süresi 300 s olacak şekilde ilave edildi. pH'nın Pb(II) ve Cd(II) iyonlarına etkisi incelendi. Elde edilen akım değerinden kararlı hal akım değeri çıkarıldı ve akım farkı bulundu. Aynı işlemler her bir potasyum nitrat çözeltisi için üçer kez tekrarlandı ve elde edilen akım farkı değerleri karşılaştırılarak en iyi pH değeri belirlendi.

4.8.4. Elektrolit derişimi

Elektrolit derişiminin modifiye karbon pasta elektrodun cevabına etkisini incelemek için; pH 5.00'de 0.05, 0.100, 0.150, 0.200 ve 0.250 M'lık potasyum nitrat çözeltileri hazırlandı. Hazırlanan farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerin her biri için, tarama hızı 0.1 V s^{-1}, karıştırma hızı 300 rpm, biriktirme potansiyeli -1.0 V, biriktirme

süresi 300 s'de 5.0×10^{-6} mol L^{-1} Pb(II), 5.0×10^{-5} mol L^{-1} Cd(II) olacak şekilde ilave edildi. Derişimin Pb(II) ve Cd(II) iyonlarına etkisi incelendi. Elde edilen akım değerinden kararlı hal akım değeri çıkarıldı ve akım farkı bulundu. Aynı işlemler her bir potasyum nitrat çözeltisi için üçer kez tekrarlandı ve elde edilen akım farkı değerleri karşılaştırılarak en iyi derişim belirlendi.

4.8.5. Biriktirme potansiyeli

CNT-Calix-DE ile modifiye edilmiş karbon pasta elektrot için en uygun çalışma potansiyelinin belirlenmesi için; -0.5, -0.6, -0.7, -0.8, -0.9, -1.0, -1.1. -1.2, -1.3 V potansiyel değerlerinde akım değerleri elde edildi. Her bir potansiyel için 0.15 mol L^{-1} KNO_3 pH=5.0'de çalışılmıştır. Tarama hızı 0.1 V s^{-1}, karıştırma hızı 300 rpm, biriktirme süresi 300 s'de 5.0×10^{-6} mol L^{-1} Pb(II), 5.0×10^{-5} mol L^{-1} Cd(II) olacak şekilde ilave edildi. Potansiyel değerlerinin Pb(II) ve Cd(II) iyonlarına etkisi incelendi. Çalışmalarda kullanılacak en uygun potansiyel değeri belirlendi.

4.8.6. Biriktirme süresi

CNT-Calix-DE ile modifiye edilmiş karbon pasta elektrot için en uygun biriktirme süresinin belirlenmesi için; 30, 60, 120, 180, 240, 300 s sürede akım değerleri elde edildi. Her bir süre için 0.15 mol L^{-1} KNO_3 pH=5.0'de çalışılmıştır. Biriktirme potansiyeli -0.900 V, tarama hızı 0.1 V s^{-1}, karıştırma hızı 300 rpm' de, 5.0×10^{-6} mol L^{-1} Pb(II), 5.0×10^{-5} mol L^{-1} Cd(II) olacak şekilde ilave edildi. Biriktirme süresinin Pb(II) ve Cd(II) iyonlarına etkisi incelendi. Çalışmalarda kullanılacak en uygun biriktirme süresi belirlendi.

4.8.7. Karıştırma hızı

CNT-Calix-DE ile modifiye edilmiş karbon pasta elektrot için en uygun karıştırma hızının belirlenmesi için; 200, 300, 400, 500 rpm'de akım değerleri elde edildi. her bir karıştırma hızı için 0.15 mol L^{-1} KNO_3 pH=5.0'de çalışılmıştır. Tarama hızı 0.1 V s^{-1}, biriktirme potansiyeli -0.900 V, biriktirme süresi 180s'de, 5.0×10^{-6} mol L^{-1} Pb(II), 5.0×10^{-5} mol L^{-1} Cd(II) olacak şekilde ilave edildi. Karıştırma hızının

Pb(II) ve Cd(II) iyonlarına etkisi incelendi. Çalışmalarda kullanılacak en uygun rpm değeri belirlendi.

4.9. Performans Faktörlerinin İncelenmesi

4.9.1. Kalibrasyon grafiklerinin oluşturulması

Tüm kalibrasyon eğrileri optimum deney koşulları altında, sıyırma voltametrisi tekniği kullanılarak elde edilmiştir. Belirlenen elektrokimyasal ve fizikokimyasal koşullar altında ilgili metal türleri için en düşük ve en yüksek tayin limitleri ortaya çıkarılmıştır. Kalibrasyon eğrileri en az 3 paralelli elektrokimyasal ölçümlerle elde edilmiştir.

4.9.2. Tekrarlanabilirliğinin incelenmesi

Yapılan çalışmalarda diferansiyel puls anodik sıyırma yöntemiyle alınan sıyırma voltamogramlarında pik akımlarının tekrarlanabilir olup olmadığını kontrol etmek amacıyla belirlenen optimum koşullarda hazırlanan çözeltilerde biriktirme yapıldıktan sonra aynı gün ardarda sıyırma voltamogramları alındı ve bu voltamogramlar birbiriyle çakıştırıldı. Ayrıca, farklı zamanlarda hazırlanan çözeltilerde elde edilen verilerin aynı olup olmadığını belirlemek için, bu çözeltilerin sıyırma voltamogramlarının çakışıp çakışmadığı kontrol edildi. Aynı çözeltide ve farklı çözeltilerde elde edilen pik akımları belirlenerek bunların standart sapmaları hesaplandı ve sıyırma piklerinin tekrarlanabilir olup olmadığı belirlendi.

4.9.3. Girişim etkisinin incelenmesi

Hedef maddelerin elektrokimyasal tayinine etkileyebilecek farklı metallerin etkileri, yukarıda bahsedilen parametrelerin her birinin optimum olduğu koşullarda, sıyırma voltametrisi tekniği ile araştırılmıştır. Yapılan çalışmalarda hedef maddenin tayini üzerinde, her bir metalin ayrı ayrı etkisi ve ortamda beraber bulunmaları durumundaki etkileri, farklı konsantrasyonlarda ağır metal içeren model çözeltiler hazırlanarak araştırılmıştır.

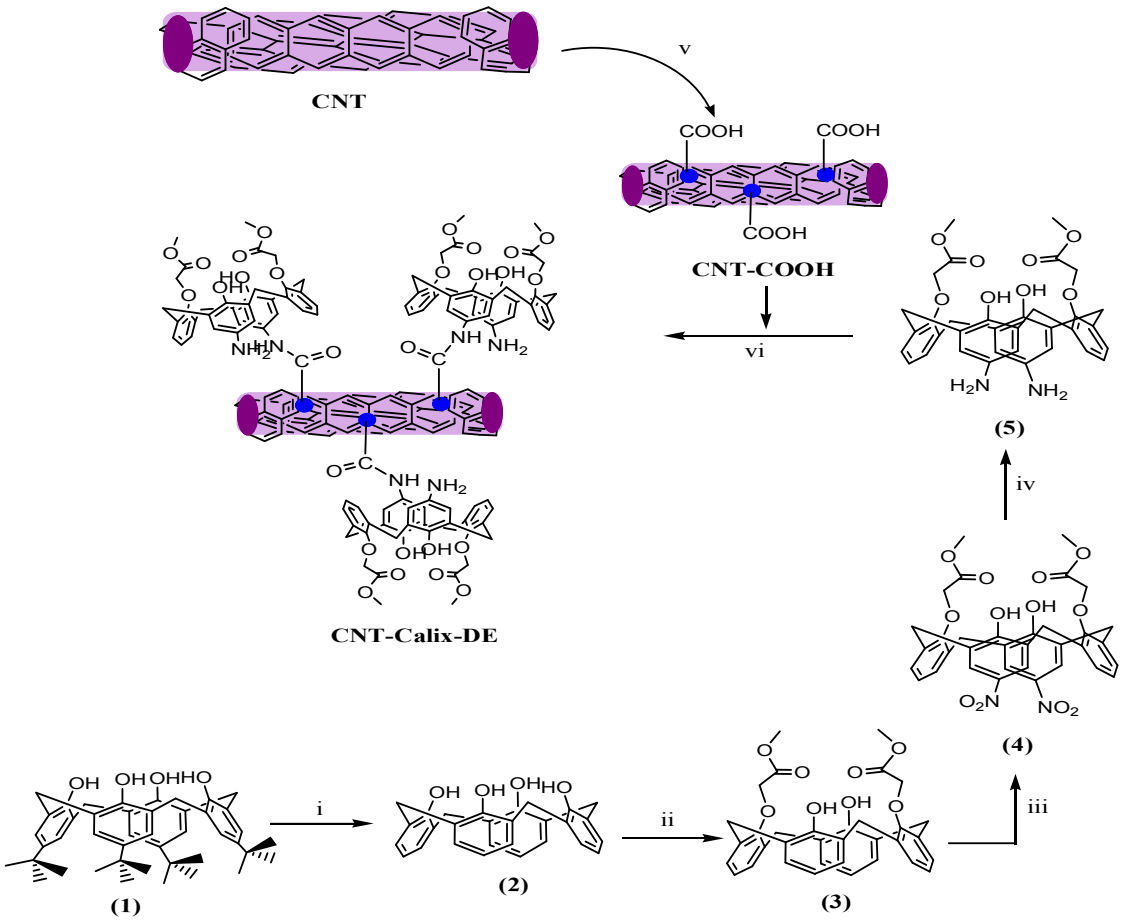
Metal iyonlarının girişimi elektrot yüzeyindeki aktif bölgelerin eser analizi yapılacak metal iyonuna ve diğer metal iyonlarına karşı göstereceği seçiciliğe bağlı olarak pik yüksekliklerine etki etmektedir. Çalışmada metal iyonlarının karışımlarında bu etkilerin belirlenmesine çalışılmıştır. Bunun için eser analizi yapılacak metal iyonun farklı konsantrasyon aralığındaki çözeltilerine 10 kat daha derişik sabit konsantrasyondaki diğer metal iyonları ilave edilmiştir. Böylelikle karışımda modifiye karbon pasta elektrodunun performansı ve elektrokimyasal davranışı da izlenmiştir.

Ortamda sabit konsantrasyonda 5.0×10^{-6} mol L^{-1} Pb(II), 5.0×10^{-5} mol L^{-1} Cd(II) varken, artan metal konsantrasyonlarının (1.0×10^{-6}– 1.0×10^{-4} M aralığında) Co(II) ve Zn(II)'un ayrı hücrelerde elektrokimyasal cevabı üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Her bir metal için bu etki ayrı ayrı araştırılarak hangi metalin ne derece etki ettiği ortaya çıkarılmıştır.

5. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

5.1. Kaliks[4]aren İmmobilize Çok Duvarlı Karbon Nanotüp Sentez ve Karakterizasyonu

Bu çalışmada sentezlenen bileşiklerden bazıları literatürdeki metodlara göre hazırlanmış diğerleri yeni geliştirilen metotlara göre sentezlenmiştir (Bölümümüz Organik Kimya Laboratuarı).



Şekil 5.1. karboksil karbon nanotüp üzerine diester-aminokaliksaren immobilizasyon basamakları (**CNT-COOH**). Reaksiyon Şartları: (i) $AlCl_3$, fenol, toluen (ii) metilbromasetat, K_2CO_3, CH_3CN (iii) HNO_3, DCM (iv) Raney-Ni, hidrazin, MeOH (v) HNO_3, H_2SO_4; (vi) DCC, HOBt, DMF

5.1.1. Kaliks[4]aren sentezi

5,11,17,23-Tetra-*ter*-bütil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren(1) (Gutsche 1990)

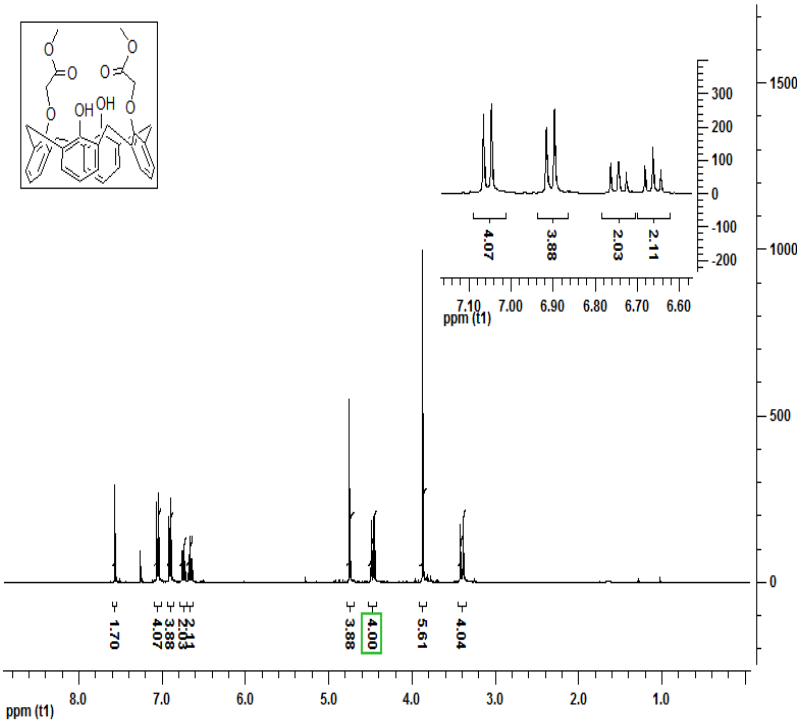
Bölüm 4.4.1. de anlatıldığı gibi sentezlenen 5,11,17,23-Tetra-*ter*-bütil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren maddenin ^{1}H NMR sonuçları verilmiştir. ^{1}H NMR ($CDCl_3$): δ 1.20 (s, 36H, Bu^t), 3.45 (d, 4H, $ArCH_2Ar$), 4.25 (d, 4H, $ArCH_2Ar$), 7.05 (s, 8H, ArH), 10.35 (s, 4H, OH). Anal. Hesapl. $C_{44}H_{56}O_4$: C, 81.44%; H, 8.70%. Bulunan: C, 81.56; H, 8.63%.

Kaliks[4]aren (2) (Gutsche 1990)

Bölüm 4.4.1. de anlatıldığı gibi sentezlenen Kaliks[4]aren maddenin ^{1}H NMR sonuçları verilmiştir. ^{1}H NMR ($CDCl_3$), δ (ppm): 3.35 (d, 4H, *J* = 13 Hz); 4.23 (d, 4H, *J* = 13 Hz, $ArCH_2Ar$); 6,67 (t, 4H, *J* = 7 Hz, ArH); 7,45 (d, 4H, *J* = 7 Hz, ArH); 10.16 (s, 4H, OH).

25,27-Di[(metoksikarbonil)metoksi]-26,28-dihidroksikaliks[4]aren (3) (Unob ve ark., 1998).

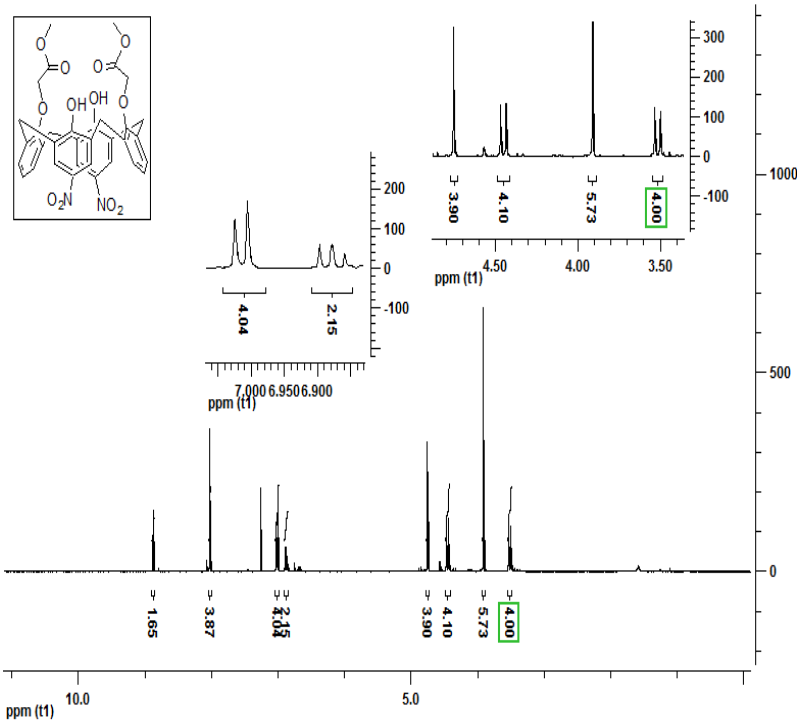
Bölüm 4.4.1. de anlatıldığı gibi sentezlenen 25,27-Di[(metoksikarbonil)metoksi]-26,28-dihidroksikaliks[4]aren maddenin 1H NMR ve FTIR (KBr) sonuçları verilmiştir. FTIR (KBr): 1750 cm-1 (C=O). 1H NMR (400 MHz, CDCl3): δ 0.97 (s, 18H, -C(CH3)3), 1.24 (s, 18H, -C(CH3)3), 3.35 (d, 4H, J = 12.6 Hz, ArCH2Ar), 3.85(s, 6H, -OCH3), 4.45 (d, 4H, J = 12.6, ArCH2Ar), 4.78 (s, 4H, -OCH2CO), 6.85 (s, 4H, ArH), 7.05 (s, 4H, ArH), 7.10 (s, 2H, OH).



Şekil 5.2. 25,27-Di[(metoksikarbonil)metoksi]-26,28-dihidroksikaliks[4]aren maddenin 1H NMR ve FTIR (KBr) sonuçları

5,17-dinitro-25,27-bis[(metoksikarbonil)metoksi]-26,28-dihidroksi-kaliks[4]aren (4).

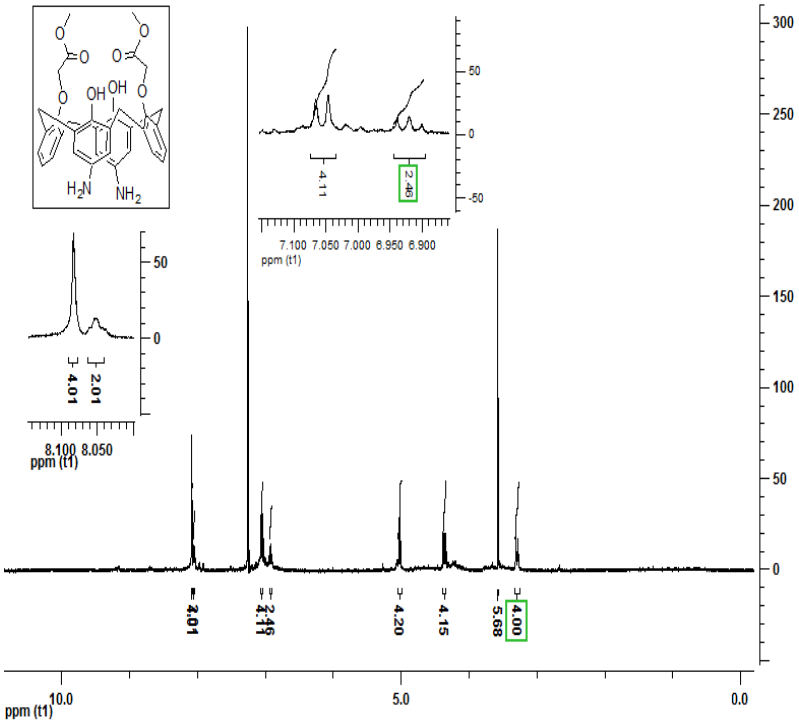
Bölüm 4.4.1. de anlatıldığı gibi sentezlenen 5,17-dinitro-25,27-bis[(metoksikarbonil)metoksi]-26,28-dihidroksi-kaliks[4]aren maddenin ^{1}H NMR sonuçları verilmiştir. ^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 3.52 (d, 4H, J= 13.6 Hz, $ArCH_2Ar$), 3.91(s, 6H, -OCH_3), 4.45 (d, 4H, J = 13.6, $ArCH_2Ar$), 4.75 (s, 4H, -OCH_2), 6.88 (t, 2H, J= 8.0 Hz, ArH), 7.01 (d, 4H, J= 7.6 Hz, ArH), 8.02 (s, 4H, ArH), 8.88 (s, 2H, OH). Anal. Hesapl. $C_{34}H_{30}N_2O_{12}$: C, 62.00; H, 4.59; N, 4.25%. Bulunan: C, 61.96; H, 4.63; N, 4.19%.



Şekil 5.3. 5,17-dinitro-25,27-bis[(metoksikarbonil)metoksi]-26,28-dihidroksi-kaliks[4]aren maddenin ^{1}H NMR sonuçları

5,17-Diamin-25,27-bis[(metoksikarbonil)metoksi]kaliks[4]aren (5).

Bölüm 4.4.1. de anlatıldığı gibi sentezlenen 5,17-Diamin-25,27-bis[(metoksikarbonil)metoksi]kaliks[4]aren maddenin ^{1}H NMR sonuçları verilmiştir. ^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 3.30 (d, 4H, J= 12.0 Hz, $ArCH_2Ar$), 3.57(s, 6H, -OCH_3), 4.11-4.30 (m, 4H, $ArNH_2$), 4.37 (d, 4H, J = 12.0, $ArCH_2Ar$), 5.02 (s, 4H, -OCH_2), 6.92 (t, 2H, J= 7.6 Hz, ArH), 7.06 (d, 4H, J= 8.0 Hz, ArH), 8.05 (brs, 2H, OH), 8.08 (s, 4H, ArH). Anal. Hesapl. $C_{34}H_{34}N_2O_8$: C, 68.21; H, 5.72; N, 4.68%. Bulunan: C, 68.36; H, 5.58; N, 4.61%.



Şekil 5.4. 5,17-Diamin-25,27-bis[(metoksikarbonil)metoksi]kaliks[4]aren maddenin ^{1}H NMR sonuçları

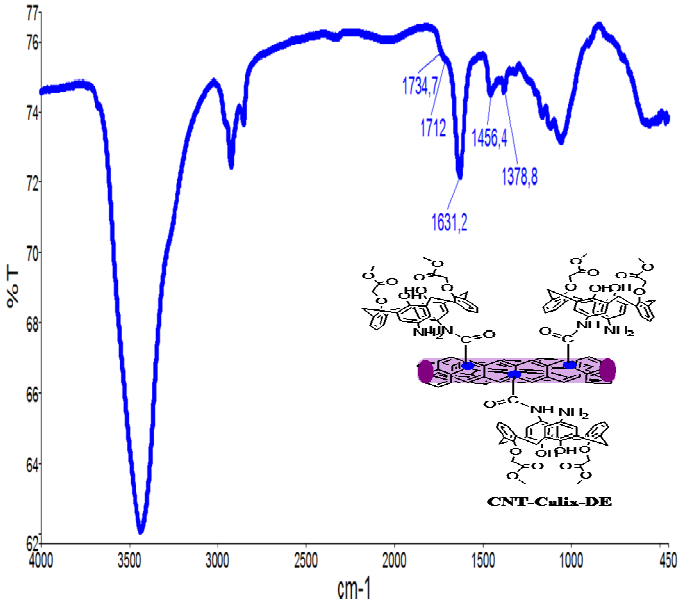
5.1.2. CNT-Calix-DE sentez ve karakterizasyonu

CNT-COOH (Zhang ve ark., 2008).

Bölüm 4.4.2. de anlatıldığı gibi ticari karbon nanotüp (CNT) karboksillendirilmiştir. Verim: 1.8 g. FTIR (KBr): 1691 cm^{-1} (C=O).

CNT-Calix-DE

Bölüm 4.4.2'de anlatıldığı gibi CNT-Calix-DE immobilizasyon işlemi sonuçları verilmiştir. Verim 0.7 g. FTIR (KBr): 1735, 1712 ve 1631 cm^{-1} (C=O), 1456 ve 1379 cm^{-1} (C=C). Element analiz: C, 64.97; H, 5.60; N, 9.34%.



Şekil 5.5. CNT-Calix-DE maddenin FTIR (KBr) sonuçları

Çizelge 5.1. CNT-Calix-DE' nin element analiz sonucu

	C(%)	H(%)	N(%)	Bağlanma miktarı (mmol/g)[a]
CNT-Calix-DE	64.97	5.60	9.34	13.34

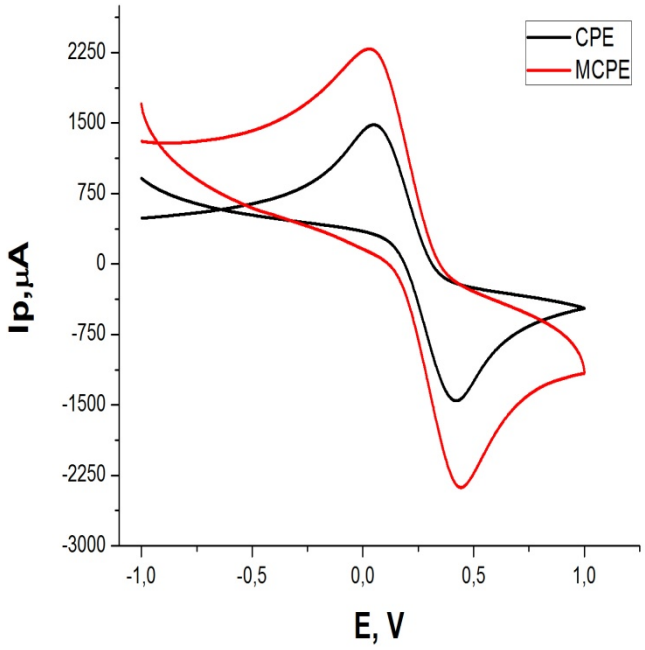
[a]Azot içeriğine göre hesaplandı.

5.2. CNT-Calix-DE Elektrodunun Karakterizasyonun Değerlendirilmesi

5.2.1. Dönüşümlü voltametri

Hazırlanan modifiye karbon pasta elektrodun performansının araştırılması için dönüşümlü voltametri tekniği kullanıldı. Elde edilen sonuçlar sade karbon pasta elektrodun aynı şartlardaki dönüşümlü voltametri sonuçları ile karşılaştırıldı. Bunun için; 0.05 M $K_3[Fe(CN)_6]$ ve 0.10 M KCl içeren 0.50 M fosfat tampon çözeltisi (pH 7.00) elektrokimyasal hücreye alınarak hücreden 5dk boyunca saf azot gazı geçirilmiş ve çözelti içerisindeki çözünmüş gazların giderilmesi sağlanmıştır. Aynı koşullarda hazırlanan modifiye ve sade karbon pasta elektrot için -0.2/ +1.0 V potansiyel aralığında dönüşümlü voltamogramları kaydedildi. Elektrodun performansı araştırılırken CNT-Calix-DE/grafit oranları değiştirilmiş, ikisini bağlayıcı görevi sağlayacak olan parafin yağ miktarı sabit tutulmuştur. Şekil 5.6'de Modifiye karbon

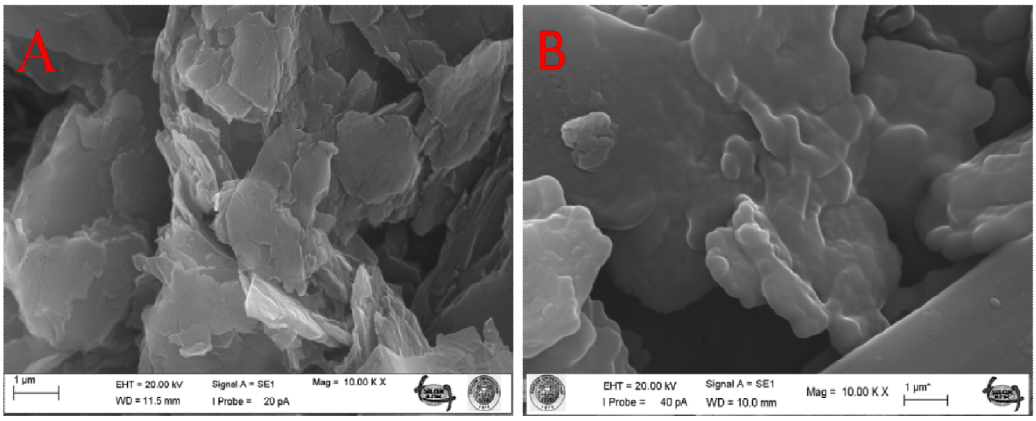
pasta elektrot ve sade karbon pasta elektrodun dönüşümlü voltamogramları gösterilmiştir.



Şekil 5.6. 0.05 M $K_3Fe\ CN_6$ / K_4FeCN_6 1.0 M KCl 0.15M KNO_3 pH=5.0 ortamda Modifiye edilmiş (MCPE) ve sade karbon pasta (CPE) elektrotlarına ait dönüşümlü voltamogramlar.

5.2.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Dönüşümlü voltametri ile elde edilen elektrokimyasal sonuçları desteklemek ve hazırladığımız modifiye karbon pasta elektrot hakkında morfolojik bilgi edinmek için elementel analiz cihazı ile kombine edilmiş SEM cihazı kullanılmıştır. Hazırlanan sade karbon pasta ve modifiye karbon pasta karışımları diskler içine yerleştirilerek fotoğrafları alınmıştır. Şekil 5.7'de modifiye karbon pasta elektrot ve sade karbon pasta elektrodun SEM görüntüleri verilmiştir. Sade karbon pasta elektrodunda düzensiz tabaka görünümleri varken karbon nanotüp karboksil modifiyeli elektrot görüntüsünde ise çok duvarlı karbon nanotüpün üç boyutlu özelliğinden dolayı demetleşme ve silindirik borular gözlemlenmektedir.



Şekil 5.7. (A) sade karbon pasta elektrot, (B) CNT-Calix-DE modifiye karbon pasta elektrot

5.3. Anodik Sıyırma Voltametrisi Yönteminin Uygulanması

Dönüşümlü voltametri tekniği ile hazırladığımız modifiye elektrodun performansını belirledikten sonra tayinini yapmak istediğimiz metallerin kantitatif analizleri için daha hassas ve düşük tayin sınırlarına ulaşabilen sıyırma voltametrisi tekniği kullanılarak elektrokimyasal cevabın optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Bunlar elektrolit türü, elektrot bileşimi, elektrolit pH'sı, elektrolit derişimi, biriktirme potansiyeli, biriktirme süresi, karıştırma hızı yapılmıştır. Ölçümlerden önce hücreden 5dk boyunca saf azot gazı geçirilmiş ve çözelti içerisindeki çözünmüş gazların giderilmesi sağlanmıştır. Elektrokimyasal hücreye 6.0 mL destek elektrolit çözeltisi ilave edilerek elektrot metal iyonu içermeyen boş çözeltide tekrarlanabilir tanık ölçümleri alınana kadar potansiyel taraması yapılmıştır. 5.0×10^{-6} mol L^{-1} Pb(II), 5.0×10^{-5} mol L^{-1} Cd(II) konsantrasyondaki metal çözeltisine CNT-Calix-DE ile modifiye edilmiş karbon pasta elektrodu daldırılarak biriktirme yapılarak elektrot yüzeyinde biriken metal iyonlarının indirgenmesi sağlanmıştır. Biriktirme süresi boyunca analiti içeren çözelti belli bir hızda karıştırıldı ve bu sürenin sonunda çözelti ile elektrot 2 s. civarında bir dengeleme süresince karıştırılmadan bekletildi. Metal iyonlarını elektrot yüzeyinden sıyırmak için diferansiyel puls voltamogramları anodik (yani pozitif) yöne doğru alınmıştır. Kullanılan parametreler Çizelge 5.2'de verilmiştir.

Çizelge 5.2. Kullanılan Parametreler

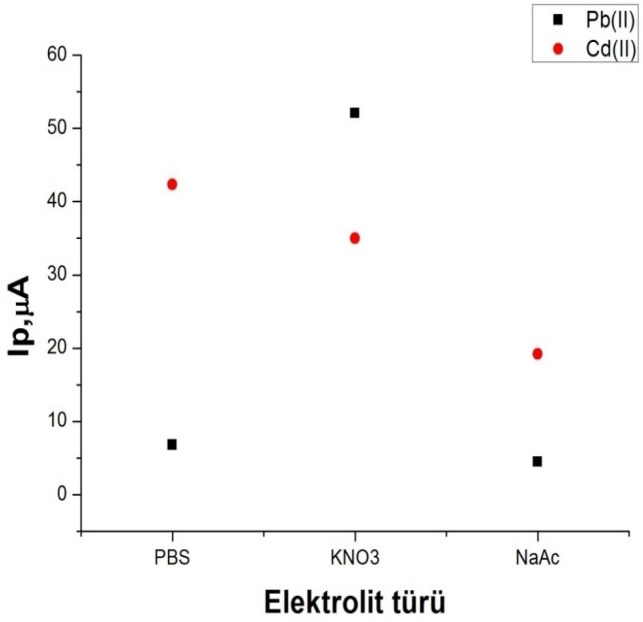
Parametreler	**Değerler**
Biriktirme Potansiyeli	-0.9V
Biriktirme Zamanı	180 s
Son Potansiyel	-0.3V
Basamak potansiyeli	0.004 V
Puls genlik	0.2s
Puls genişliği	0.0167 s
Puls periyodu	0.5s
Bekleme süresi	2 s
Karıştırma hızı	400 rpm

5.4. Parametrelerin etkisi

Destek elektrotlit türü, pH, biriktirme potansiyeli, modifiye madde miktarı gibi deneysel şartları optimize etmek için aşağıda anlatılan işlemler yapılmıştır.

5.4.1. Elektrolit türü

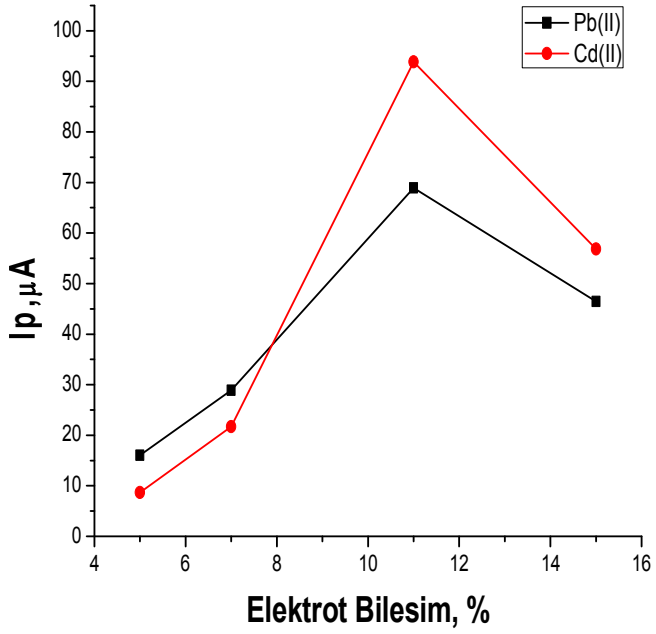
Çalışmada hazırlanan modifiye karbon pasta elektrodun elektrokimyasal davranış performansını en iyi şekilde yansıtabilecek düzgün ve duyarlı pik akımlarının elde edilebileceği destek elektrolit seçimi oldukça önemlidir. Voltametrik sıyırma deneylerindeki uygun koşulların belirlenmesi amacıyla metallerin sıyırma pik sinyallerine elektrolit türünün etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla 0.2 M ve pH 5.5 olan Fosfat tamponu, CH_3COONa, KNO_3 çözeltiler hazırlanmış, tarama hızı 0.1 V s^{-1}, karıştırma hızı 300 rpm, biriktirme süresi 300 s olacak şekilde sıyırma voltamogramları elde edilmiştir. Optimizasyon deneyleri 1.5×10^{-4} mol L^{-1} Pb(II), 1.5×10^{-4} mol L^{-1} Cd(II) iyon derişimlerini içeren çözeltilerde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sıyırma voltamogramlarındaki pik akımları dikkate alınarak en uygun destek elektrolit çözelti KNO_3 olarak belirlenmiştir. Şekil 5.8'de elektrolit türünün elektrot cevabına etkisi gösterilmiştir.



Şekil 5.8. 1.5×10^{-4} mol L^{-1} Pb(II), 1.5×10^{-4} mol L^{-1} Cd(II) iyonları için farklı elektrolit türünün elektrot cevabına etkisi
(0.2 mol L^{-1} (pH=5.5) KNO_3; PBS; NaAc, biriktirme potansiyeli: −1.0 V vs. Ag/AgCl, biriktirme süresi: 300 s, bekleme süresi: 2s, karıştırma hızı: 300 rpm, tarama hızı: 0.1 V s^{-1}.)

5.4.2. Elektrot bileşimi

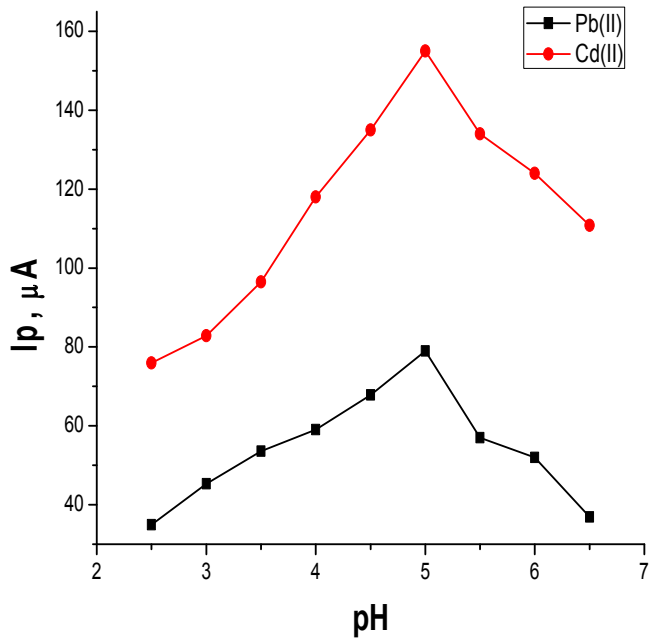
CNT-Calix-DE modifiye edilmiş karbon pasta elektrot için en iyi CNT-Calix-DE miktarının belirlenmesi amacıyla; modifiye karbon pasta karışımları CNT-Calix-DE -grafit oranları: 1.4 mg CNT-Calix-DE / 26.6 mg- % 5'lik, 1.96 mg CNT-Calix-DE / 26.04 mg grafit -% 7'lik, 3.1 mg CNT-Calix-DE / 24.9 mg grafit- % 11'lik ve 4.2 mg CNT-Calix-DE / 23.8 mg - % 15'lik olacak şekilde dört farklı modifiye karbon pasta elektrot hazırlandı. Her bir elektrot tarama hızı 0.1 Vs^{-1}, karıştırma hızı 300 rpm, biriktirme potansiyeli -1.0V, biriktirme süresi 300 s'de 0.200 M KNO_3 pH=5.5 çözeltisine 5.0×10^{-6} mol L^{-1} Pb(II), 5.0×10^{-5} mol L^{-1} Cd(II) olacak şekilde ilave edildi. Her bir modifiye karbon pasta elektrodun Pb(II) ve Cd(II) iyonlarına cevabı ölçüldü. Elde edilen sıyırmavoltamogramlarındaki pik akımları dikkate alınarak en uygun modifiye madde miktarı % 11'lik olarak belirlenmiştir. Şekil 5.9'de elektrot bileşiminin elektrot cevabına etkisi gösterilmiştir.



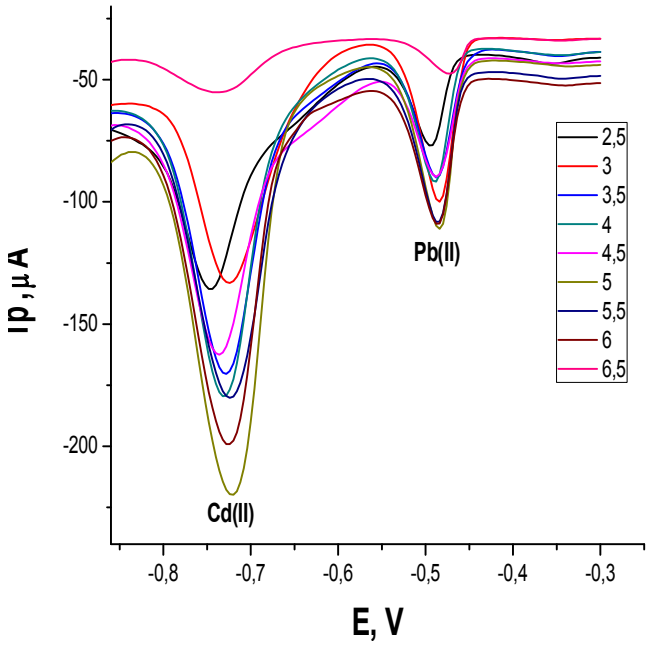
Şekil 5.9 . 5.0×10^{-6} mol L−1 Pb(II), 5.0×10^{-5} mol L^{-1} Cd(II) iyonları için farklı elektrot bileşiminin etkisi
(0.2 mol L^{-1} (pH=5.5) KNO_3, biriktirme potansiyeli: −1.0 V vs. Ag/AgCl, biriktirme süresi: 300 s, bekleme süresi: 2s, karıştırma hızı: 300 rpm, tarama hızı: 0.1 V s^{-1}.)

5.4.3. pH

Pb(II) ve Cd(II) iyonları içeren numunede Elektrolit çözeltinin pH'sının modifiye karbon pasta elektrodun elektrokimyasal cevap üzerine etkisini incelemek için; pH'sı 2.5; 3.0; 3.5; 4.0; 4.5; 5.0; 5.5; 6.0; 6.5 olan 0.2 M KNO_3 destek elektrolit içeren çözeltiler hazırlandı. 5.0×10^{-6} mol L^{-1} Pb(II), 5.0×10^{-5} mol L^{-1} Cd(II) içeren çözeltilerin Hazırlanan farklı pH'lardaki çözeltilerin her biri için tarama hızı 0.1 Vs^{-1}, karıştırma hızı 300 rpm, biriktirme potansiyeli -1.0V, biriktirme süresi 300 s olacak şekilde ilave edildi. pH'nın Pb(II) ve Cd(II) iyonlarına etkisi incelendi. Elde edilen akım değerinden kararlı hal akım değeri çıkarıldı ve akım farkı bulundu. Aynı işlemler her bir potasyum nitrat çözeltisi için üçer kez tekrarlandı ve elde edilen akım farkı değerleri karşılaştırılarak en iyi pH 5.0 olarak belirlenmiştir. Şekil 5.10-5.11'de elektrolit pH' sının elektrot cevabına etkisi gösterilmiştir. pH değerinin 5.0 'den az olması durumunda ligantın protonlanarak asidik çözeltide çözünmesi ve Cd(II) ve Pb(II) iyonlarıyla kompleks kabiliyetinin azaldığı yüksek pH larda ise metal katyonlarının hidrolizinden dolayı akım cevapları düşüktür.



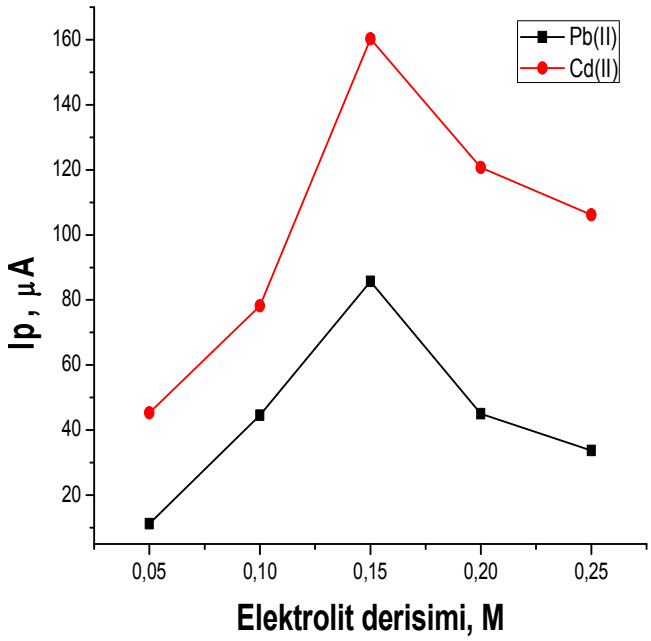
Şekil 5.10. 5.0×10^{-6} mol L^{-1} Pb(II), 5.0×10^{-5} mol L^{-1} Cd(II)iyonları için farklı pH'ların elektrot cevabına etkisi
(0.2 mol L^{-1} pH= 2.5; 3.0; 3.5; 4.0; 4.5; 5.0; 5.5; 6.0; 6.5, KNO_3, biriktirme potansiyeli: −1.0 V vs. Ag/AgCl, biriktirme süresi: 300 s, bekleme süresi: 2s, karıştırma hızı: 300 rpm, tarama hızı: 0.1 V s^{-1}.)



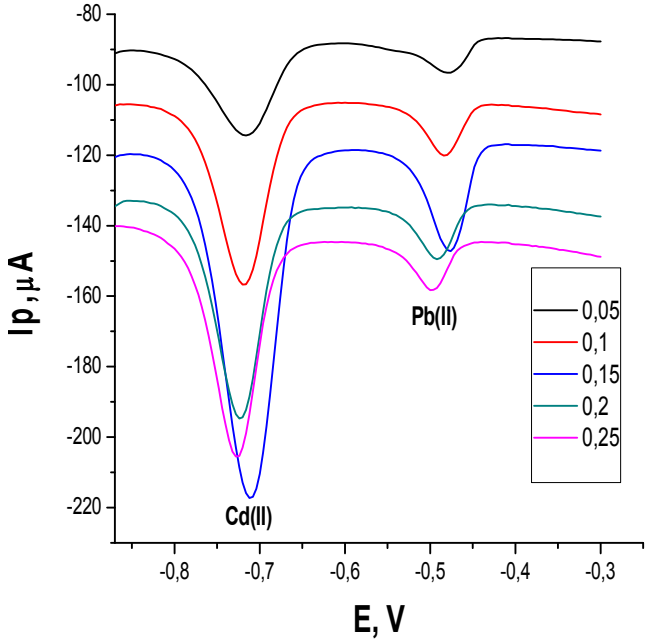
Şekil 5.11. 5.0×10^{-6} mol L^{-1} Pb(II), 5.0×10^{-5} mol L^{-1} Cd(II) iyonları için farklı pH'lardaki voltamogramları
(0.2 mol L^{-1} pH= 2.5; 3.0; 3.5; 4.0; 4.5; 5.0; 5.5; 6.0; 6.5. KNO_3, biriktirme potansiyeli: −1.0 V vs. Ag/AgCl, biriktirme süresi: 300 s, bekleme süresi: 2s, karıştırma hızı: 300 rpm, tarama hızı: 0.1 V s^{-1}.)

5.4.4. Elektrolit derişimi

Elektrolit derişiminin modifiye karbon pasta elektrodun cevabına etkisini incelemek için; pH 5.00'de 0.05, 0.100, 0.150, 0.200 ve 0.250 M'lık potasyum nitrat çözeltileri hazırlandı. Hazırlanan farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerin her biri için, tarama hızı 0.1 Vs^{-1}, karıştırma hızı 300 rpm, biriktirme süresi 300 s'de 5.0×10^{-6} mol L^{-1} Pb(II), 5.0×10^{-5} mol L^{-1} Cd(II) olacak şekilde ilave edildi. Derişimin Pb(II) ve Cd(II) iyonlarına etkisi incelendi. Elde edilen akım değerinden kararlı hal akım değeri çıkarıldı ve akım farkı bulundu. Aynı işlemler her bir potasyum nitrat çözeltisi için üçer kez tekrarlandı ve elde edilen akım farkı değerleri karşılaştırılarak en iyi derişim 0.15 M olarak belirlendi (Şekil 5.12-5.13).



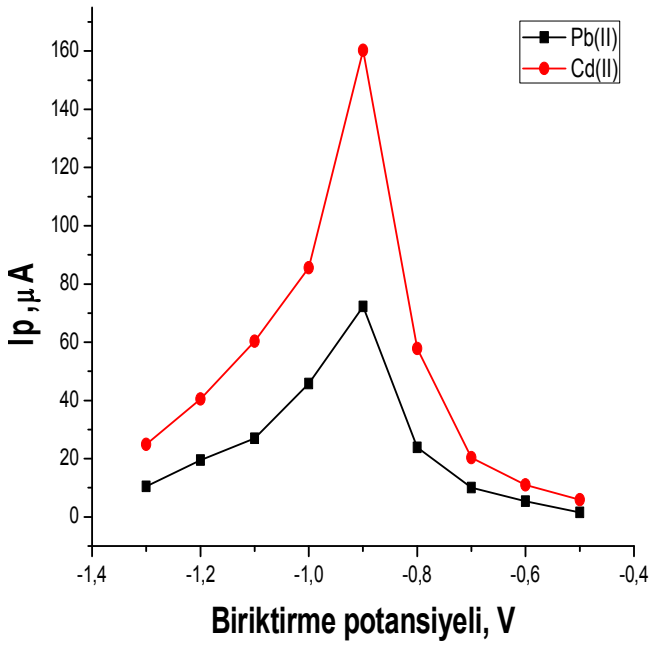
Şekil 5.12. 5.0×10^{-6} mol L^{-1} Pb(II), 5.0×10^{-5} mol L^{-1} Cd(II) iyonları için elektrolit çözeltinin farklı derişimlerinin elektrot cevabına etkisi
(0.05; 0.1; 0.15; 0.2; 0.25 mol L^{-1} KNO_3 (pH=5.0), biriktirme potansiyeli: −1.0 V vs. Ag/AgCl, biriktirme süresi: 300 s, bekleme süresi: 2s, karıştırma hızı: 300 rpm, tarama hızı: 0.1 V s^{-1}.)



Şekil 5.13. 5.0×10^{-6} mol L^{-1} Pb(II), 5.0×10^{-5} mol L^{-1} Cd(II) iyonları için farklı derişimlerdeki voltamogramları
(0.05; 0.1; 0.15; 0.2; 0.25 mol L^{-1} KNO_3 (pH=5.0), biriktirme potansiyeli: −1.0 V vs. Ag/AgCl, biriktirme süresi: 300 s, bekleme süresi: 2s, karıştırma hızı: 300 rpm, tarama hızı: 0.1 V s^{-1}.)

5.4.5. Biriktirme potansiyeli

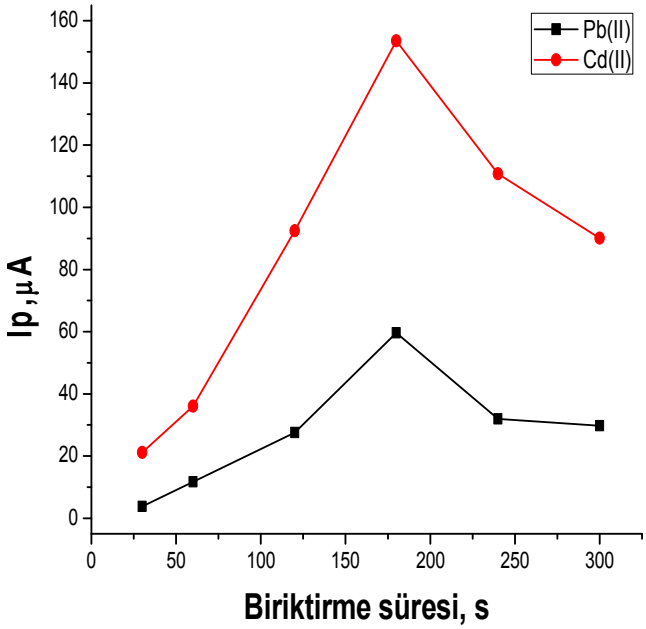
CNT-Calix-DE ile modifiye edilmiş karbon pasta elektrot için en uygun çalışma potansiyelinin belirlenmesi için; -0.5, -0.6, -0.7, -0.8, -0.9, -1.0, -1.1, -1.2, -1.3 V potansiyel değerlerinde akım değerleri elde edildi. Her bir potansiyel için 0.15 mol L^{-1} KNO_3 pH=5.0'de çalışılmıştır. Karıştırma hızı 300 rpm, biriktirme süresi 300 s'de 5.0×10^{-6} mol L^{-1} Pb(II), 5.0×10^{-5} mol L^{-1} Cd(II) olacak şekilde ilave edildi. Potansiyel değerlerinin Pb(II) ve Cd(II) iyonlarına etkisi incelendi. Çalışmalarda kullanılacak en uygun potansiyel değeri -0.9 V belirlendi (Şekil 5.14).



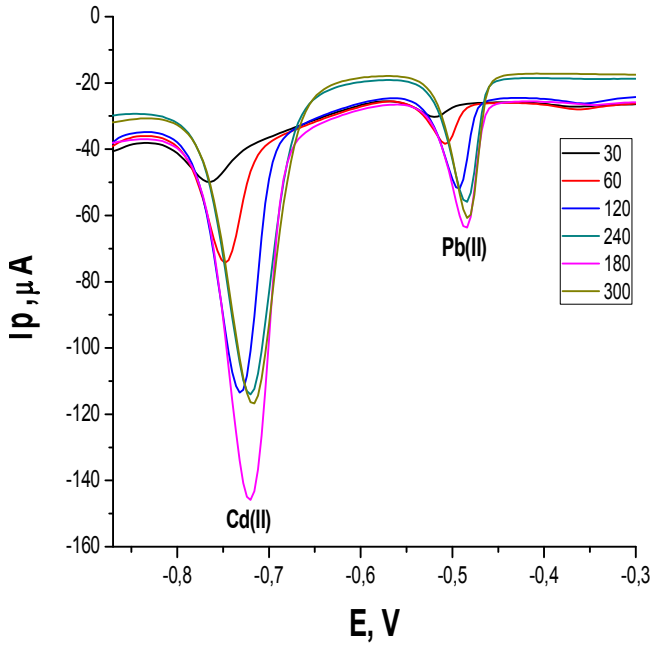
Şekil 5.14. 5.0×10^{-6} mol L^{-1} Pb(II), 5.0×10^{-5} mol L^{-1} Cd(II) iyonları için biriktirme potansiyelinin elektrot cevabına etkisi
(-0.5; -0.6 ; -0.7; -0.8; -0.9; -1.0; -1.1; -1.2; -1.3 V 0.15 mol L^{-1} KNO_3 (pH=5.0) Ag/AgCl, biriktirme süresi: 300 s, bekleme süresi: 2s, karıştırma hızı: 300 rpm, tarama hızı: 0.1 V s^{-1}.)

5.4.6. Biriktirme süresi

CNT-Calix-DE ile modifiye edilmiş karbon pasta elektrot için en uygun biriktirme süresinin belirlenmesi için; 30, 60, 120, 180, 240, 300 sn sürede akım değerleri elde edildi. her bir süre için 0.15 mol L^{-1} KNO_3 pH=5.0'de çalışılmıştır. tarama hızı 0.1 Vs^{-1},biriktirme potansiyeli -0.900 V, karıştırma hızı 300 rpm' de, 5.0×10^{-6} mol L^{-1} Pb(II), 5.0×10^{-5} mol L^{-1} Cd(II) olacak şekilde ilave edildi. Biriktirme süresinin Pb(II) ve Cd(II) iyonlarına etkisi incelendi. Çalışmalarda kullanılacak en uygun biriktirme süresi 180 s olarak belirlendi (Şekil 5.15- 5.16).



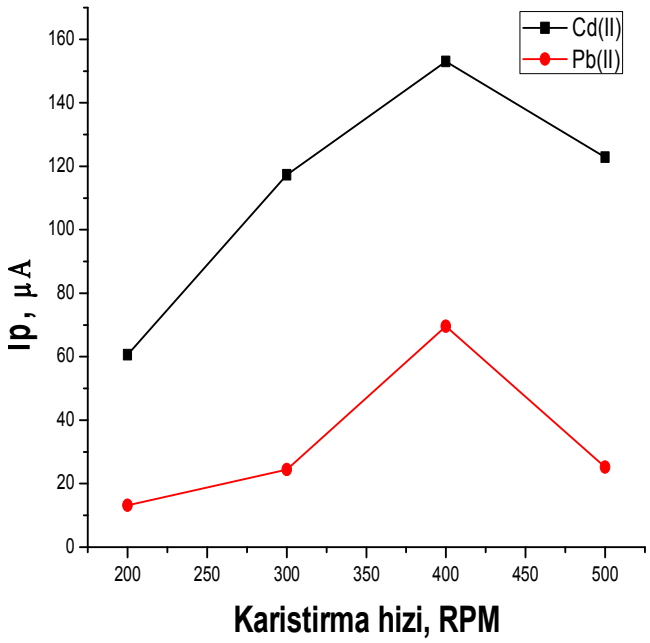
Şekil 5.15. 5.0×10^{-6} mol L^{-1} Pb(II), 5.0×10^{-5} mol L^{-1} Cd(II) iyonları için biriktirme süresinin elektrot cevabına etkisi
(30; 60; 120; 180; 240; 300 s 0.15 mol L^{-1} KNO_3 (pH=5.0) , biriktirme potansiyeli: −0.9 V vs. Ag/AgCl, bekleme süresi: 2s, karıştırma hızı: 300 rpm, tarama hızı: 0.1 V s^{-1}.)



Şekil 5.16. 5.0×10^{-6} mol L^{-1} Pb(II), 5.0×10^{-5} mol L^{-1} Cd(II) iyonları için farklı biriktirme süresindeki voltamogramları
(30; 60; 120; 180; 240; 300 s 0.15 mol L^{-1} KNO_3 (pH=5.0) , biriktirme potansiyeli: −0.9 V vs. Ag/AgCl, bekleme süresi: 2s, karıştırma hızı: 300 rpm, tarama hızı: 0.1 V s^{-1}.)

5.4.7. Karıştırma hızı

CNT-Calix-DE ile modifiye edilmiş karbon pasta elektrot için en uygun karıştırma hızının belirlenmesi için; 200, 300, 400, 500 rpm'de akım değerleri elde edildi. Her bir karıştırma hızı için 0.15 mol L^{-1} KNO_3 pH=5.0'de çalışılmıştır. Biriktirme potansiyeli -0.900 V, biriktirme süresi 180s' de, 5.0×10^{-6} mol L^{-1} Pb(II), 5.0×10^{-5} mol L^{-1} Cd(II) olacak şekilde ilave edildi. Karıştırma hızının Pb(II) ve Cd(II) iyonlarına etkisi incelendi. Çalışmalarda kullanılacak en uygun karıştırma hızı 400 rpm olarak belirlendi (Şekil 5.17).



Şekil 5.17. 5.0×10^{-6} mol L^{-1} Pb(II), 5.0×10^{-5} mol L^{-1} Cd(II) iyonları için karıştırma hızının elektrot cevabına etkisi
(200; 300; 400; 500; rpm 0.15 mol L^{-1} KNO_3 (pH=5.0) , biriktirme potansiyeli: −0.9 V vs. Ag/AgCl, bekleme süresi: 2s, tarama hızı: 0.1 V s^{-1}.)

5.6. Performans Faktörlerinin İncelenmesi

5.6.1. Kalibrasyon grafiklerinin oluşturulması

CNT-Calix-DE modifiyeli karbon pasta elektrot kullanılarak DPASV yöntemiyle metal içeren numunelerde numune derişimine karşı akım cevabı için kalibrasyon grafikleri oluşturulurken şu adımlar izlendi:

-Tek başına Pb(II) iyonu 4-1000 ng/L

-Cd(II) 10-1000 ng/L ve Pb(II) iyonu 4-400 ng/L

-Cd(II) 40 ng/L sabit ve Pb(II) iyonu 10-1000 ng/L

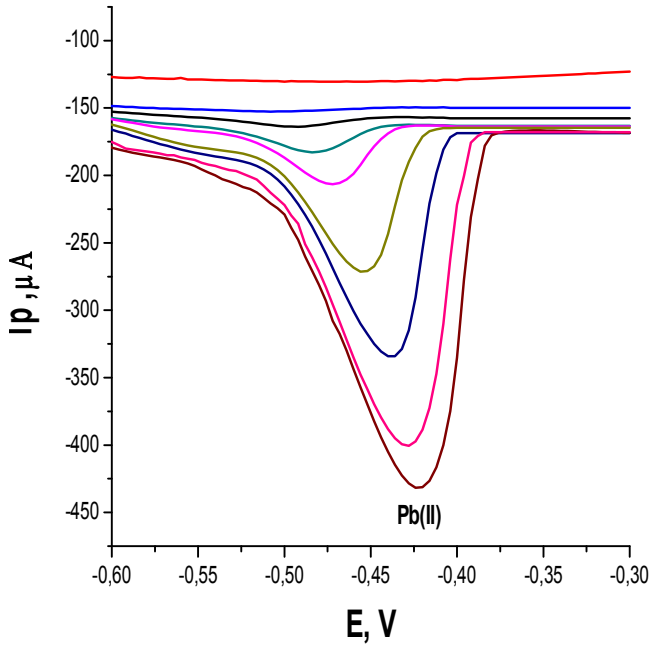
-Pb(II) iyonu 4 ng/L sabit ve Cd(II) 20-1000 ng/L derişim aralığında voltamogramları alındı.

Bölüm 4.3.3.'de anlatıldığı gibi hazırlanan çözeltiler kullanılarak Çizelge 5.2'de verilen optimum koşullarda −0.90 V'da biriktirme yaptıktan sonra, DPASV yöntemi ile sıyırma voltamogramları alındı ve Şekil 5.18'de çeşitli derişimlerde Pb(II) içeren çözeltiler için elde edilen voltamogramlar verildi.

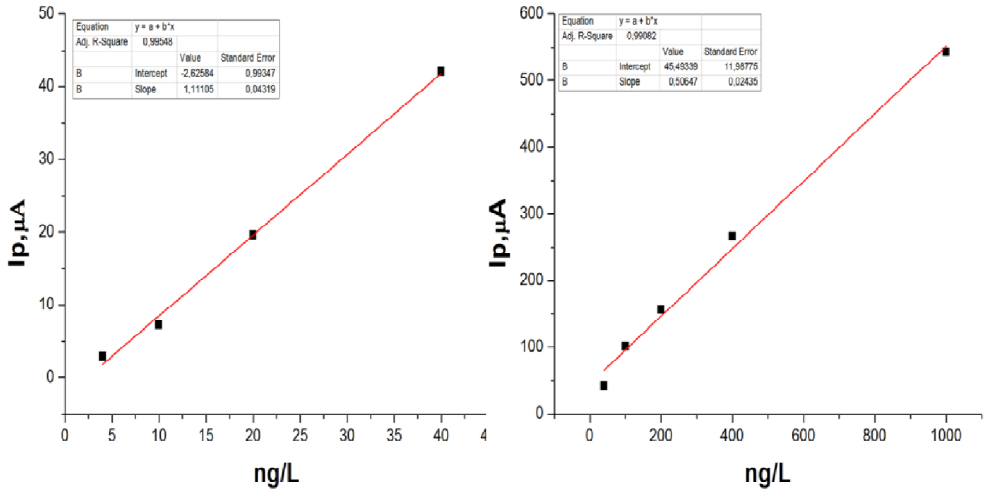
Artan kurşun(II) derişimlerine karşı elde edilen pik akımı grafiğe geçirilerek kalibrasyon grafiği çizildi (Şekil 5.19) ve doğrusal çalışma aralığı 4-1000ng/L olarak bulundu. Pb(II)'ye ait pik potansiyeli −0.40 ile -0.45 V aralığında gözlendi. Buradan elde edilen sonuçlara göre Pb(II) tayini için kalibrasyon eğrileri validasyon verileri çizelge 5.3'de verilmiştir. Kalibrasyon eğrileri en az 3 paralelli elektrokimyasal ölçümlerle elde edilmiştir.

Çizelge 5.3. CNT-Calix-DE CPE ile Pb(II) Tayin Yöntemi için Kalibrasyon grafiği validasyon verileri

Parameter	**Pb(II)**
Lineer aralık (ng L^{-1})	4-40
Denklem	y=a+bx
Eğim (µA L ng^{-1})	1,111±0.320
Kesim noktası (µA)	-2,626±0,9935
Koralasyon sabiti(R^2)	0.99548
LOD (ng L^{-1})	2.95
LOQ (ng L^{-1})	8.85

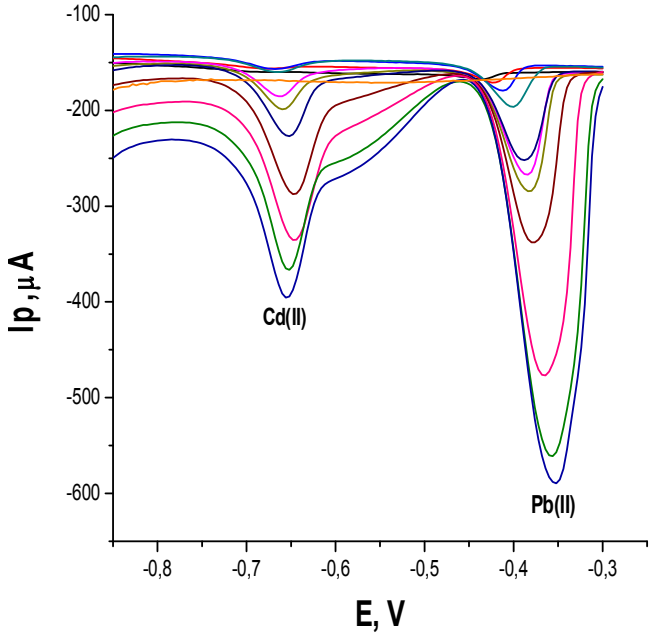


Şekil 5.18. 4, 10, 20, 40, 100, 200, 400, 1000 ng/L Pb(II) kalıbrasyon grafiği



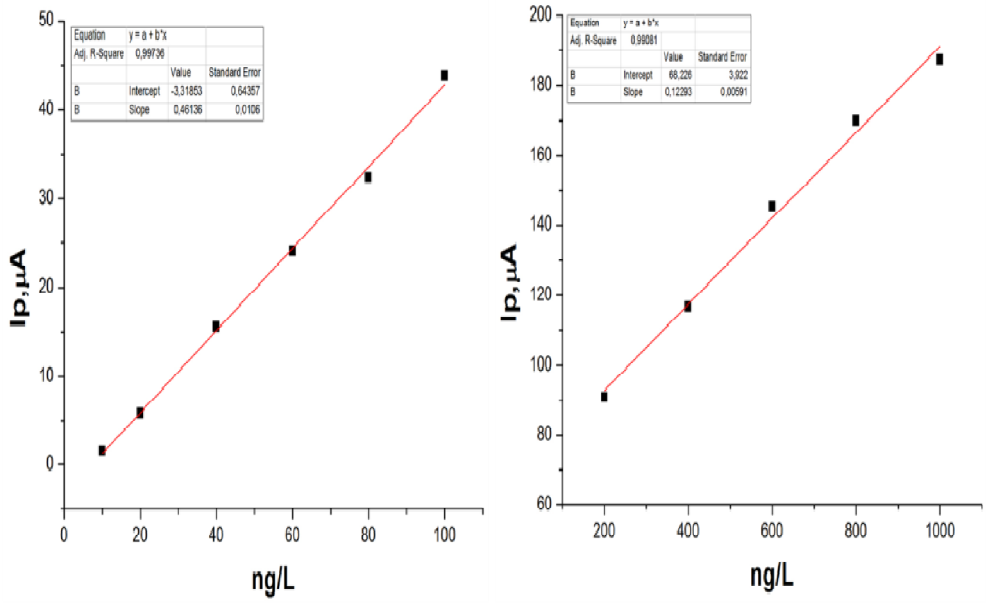
Şekil 5.19: 4.0-1000 ng/L Pb(II) kalibrasyon grafiği

Bölüm 4.3.3'de anlatıldığı gibi hazırlanan çözeltiler kullanılarak Çizelge 5.2'de verilen optimum koşullarda −0.90 V'da biriktirme yaptıktan sonra, DPASV yöntemi ile çeşitli derişimlerde Pb(II) ve Cd(II) içeren çözeltilerin sıyırma voltamogramları alındı ve Şekil 5.20'de için elde edilen voltamogramlar verildi.

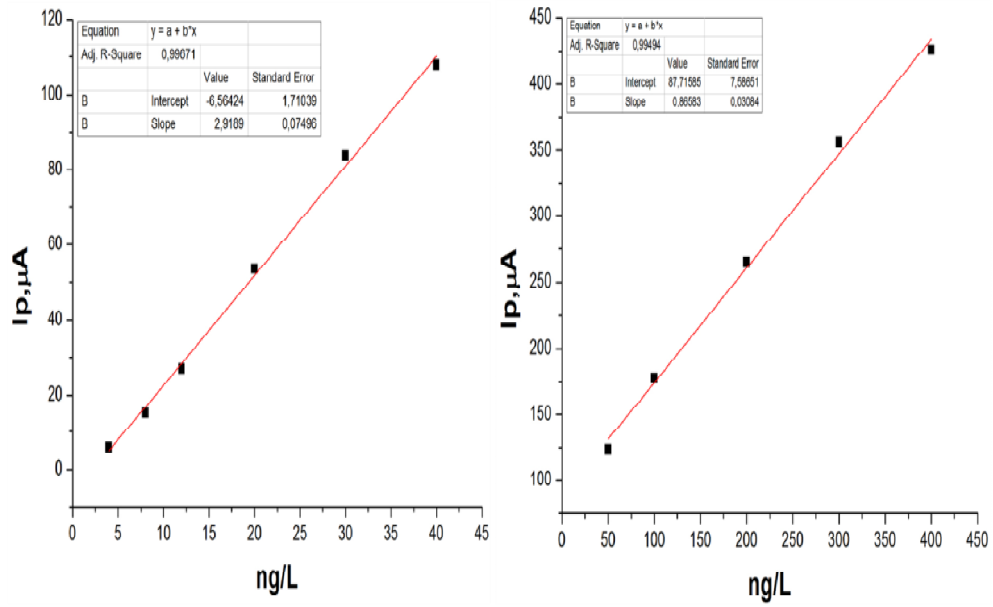


Şekil 5.20. 4; 8; 12; 20; 30; 40; 50; 100; 200; 300; 400 ng/L Pb(II) , 10; 20; 40; 60; 80, 100; 200; 400; 600; 800; 1000 ng/L Cd (II) artan kalibrasyonları

Artan Pb(II) ve Cd(II) derişimlerine karşı elde edilen pik akımı grafiğe geçirilerek kalibrasyon grafikleri çizildi (Şekil 5.21- 5.22).



Şekil 5.21: 10-1000 ng/L Cd(II) artan kalibrasyon ve hata çubuğu grafiği



Şekil 5.22. 4.0-400ng/L Pb(II) artan kalibrasyon ve hata çubuğu grafiği

Çizelge 5.4. CNT-Calix-DE CPE ile Pb(II) ve Cd(II) Tayin Yöntemi için Kalibrasyon grafiği validasyon verileri

Parameter	**Cd(II)**	**Pb(II)**
Lineear aralık (ng L^{-1})	10-100	4-40
Denklem	y=a+bx	y=a+bx
Eğim (µA ng^{-1} L)	0.461±0.011	2.919±0.075
Kesim noktası (µA)	-3.319±0.644	-6.564±1.710
Koralasyon sabiti (R^2)	0.9974	0.99671
LOD (ng L^{-1})	4.61	1.93
LOQ (ng L^{-1})	13.80	5.79

Pik akımları Cd(II) için 10-1000 ng/L, Pb(II) için4.0-400 ng/L lineer olarak artmaktadır. Kalibrasyon grafiğinin validasyon verileri çizelge 5.4'de verilmiştir. En düşük gözlenebilme(kalitatif) sınırı ve tayin (kantitatif) sınırı aşağıda verilen eşitlikler ile hesaplanmıştır. Eşitliklerde δ, tanık numunenin standart sapması ve s ise kalibrasyon grafiğinin eğimidir (Skoog ve ark., 1998) .

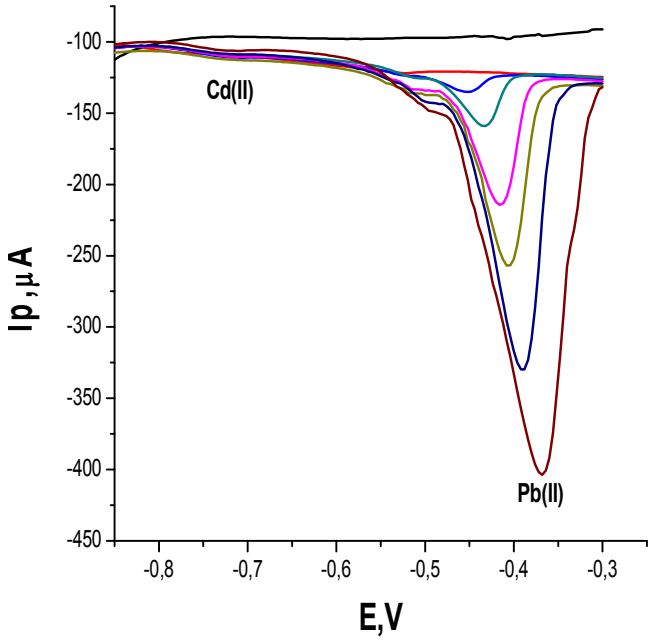
$$LOD = \frac{3{,}3\delta}{s}$$

$$LOQ = \frac{10\delta}{s}$$

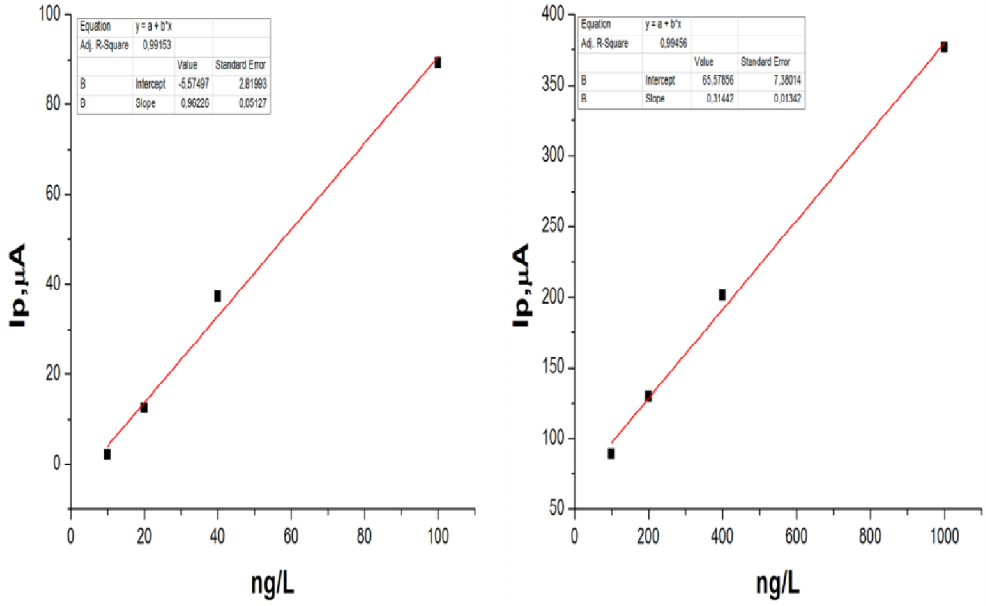
En düşük kalitatif ve kantitatif derişimler(LOD ve LOQ) Pb(II) için 1.93 ve 5.79 ngL^{-1}, Cd(II) için 4.61 ve 13.80 ngL^{-1} olarak hesaplanmıştır.

Bölüm 4.3.3.'de anlatıldığı gibi hazırlanan çözeltiler kullanılarak Çizelge 5.2'de verilen optimum koşullarda −0.90 V'da biriktirme yaptıktan sonra, DPASV yöntemi ile

önce Cd(II) 40ng/L olan çözeltiye artan derişimlerde Pb(II) çözeltisi ilave edilmiş ve akım cevapları şekil 5.23'de verilmiştir. 40 ng/L Cd(II) içeren çözeltide artan Pb(II) derişimine karşı akımın lineer olarak arttığı görülmüştür. Elde edilen kalibrasyon eğrisi Şekil 5.24'de görülmektedir.

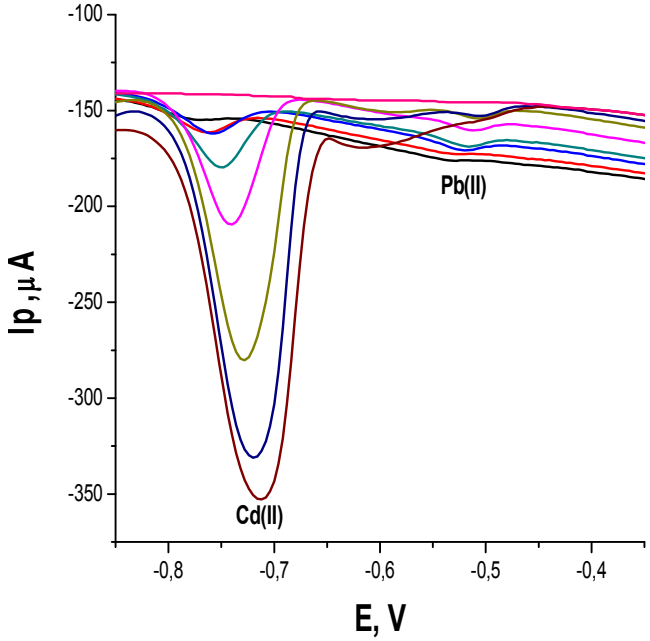


Şekil 5.23. 40 ng/L Cd(II) sabit 10; 20; 40; 100; 200; 400; 1000 ng/L Pb(II) artan kalibrasyon voltamogramı

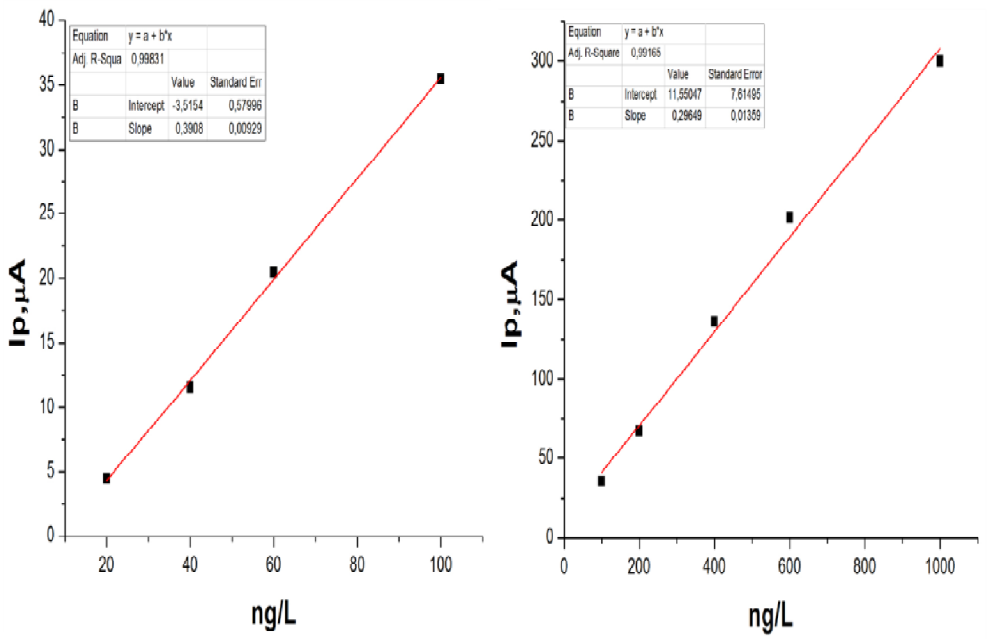


Şekil 5.24. 10-1000 ng/L Pb(II) kalibrasyon grafiği

Bölüm 4.3.3'de anlatıldığı gibi hazırlanan çözeltiler kullanılarak Çizelge 5.2'de verilen optimum koşullarda −0.90 V'da biriktirme yaptıktan sonra, DPASV yöntemi ile önce Pb(II) 4ng/L olan çözeltiye artan derişimlerde Cd(II) çözeltisi ilave edilmiş ve akım cevapları şekil 5.25'de verilmiştir. 4.0 ng/L Pb(II) içeren çözeltide artan Cd(II) derişimine karşı akımın lineer olarak arttığı görülmüştür. Elde edilen kalibrasyon eğrisi Şekil 5.26'de görülmektedir.



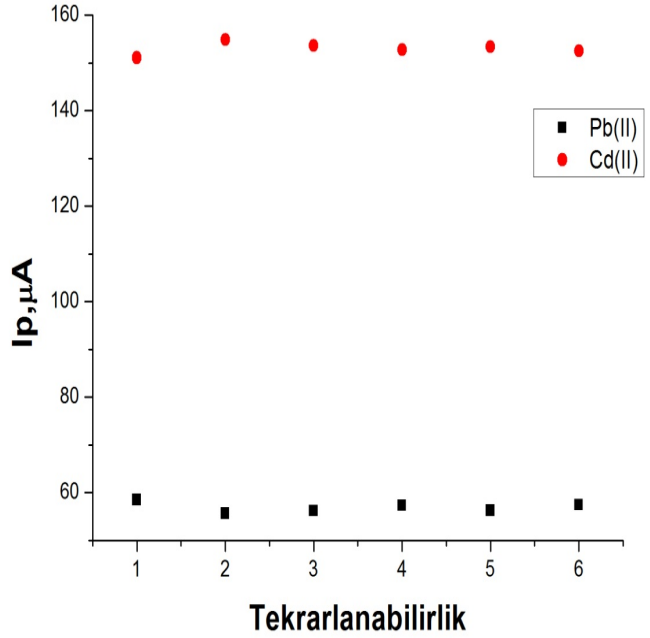
Şekil 5.25. 4.0 ng/L Pb(II) sabit 20; 40; 60; 100; 200; 400; 600; 1000 ng/L Cd(II) artan kalibrasyon voltamogramı



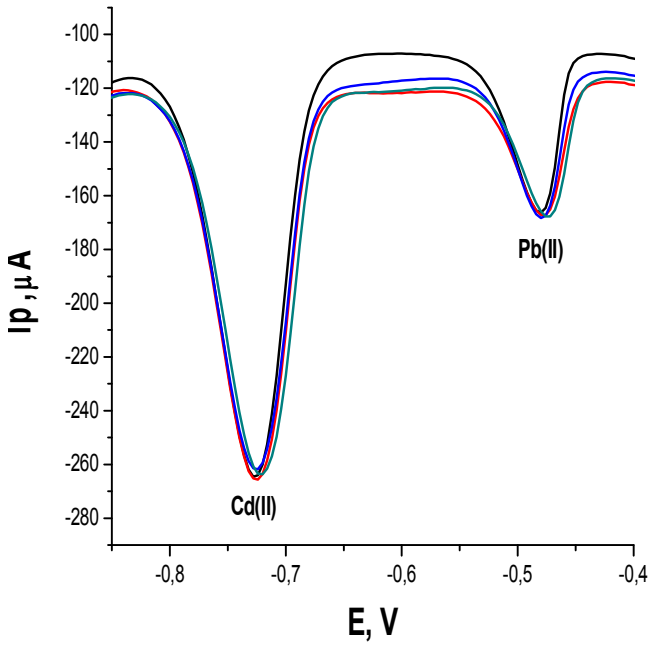
Şekil 5.26. 4.0 ng/L Pb(II) sabit 20-1000 ng/L Cd(II) kalibrasyon grafiği

5.6.2. Tekrarlanabilirlik

Yapılan çalışmalarda diferansiyel puls anodik sıyırma yöntemiyle alınan sıyırma voltamogramlarında pik akımlarının tekrarlanabilir olup olmadığını kontrol etmek amacıyla, belirlenen optimum koşullarda hazırlanan çözeltilerde biriktirme yapıldıktan sonra aynı gün ard arda sıyırma voltamogramları alındı ve bu voltamogramlar birbiriyle çakıştırıldı. Aynı çözeltide elde edilen pik akımları belirlenerek bunların standart sapmaları hesaplandı ve sıyırma piklerinin tekrarlanabilir olup olmadığı belirlendi (Şekil 5.27-5.28). Pb(II) için standart sapma değeri 1.06 Cd(II) için standart sapma değeri 1.27 olarak bulunmuştur. Bağıl standart sapma değerleri sırasıyla %1.86 ve %0.83 tür.



Şekil 5.27. 5.0×10^{-6} mol L^{-1} Pb(II), 5.0×10^{-5} mol L^{-1} Cd(II) iyonları için tekrarlanabilirliğin elektrot cevabına etkisi
(0.15 mol L^{-1} KNO_3 (pH=5.0) , biriktirme potansiyeli: −0.9 V vs. Ag/AgCl, bekleme süresi: 2s, karıştırma hızı: 400 rpm, tarama hızı: 0.1 V s^{-1}.)



Şekil 5.28. 5.0×10^{-6} mol L^{-1} Pb(II), 5.0×10^{-5} mol L^{-1} Cd(II) iyonları için tekrarlanabilirliğin voltamogramı
(0.15 mol L^{-1} KNO_3 (pH=5.0) , biriktirme potansiyeli: -0.9 V vs. Ag/AgCl, bekleme süresi: 2s, karıştırma hızı: 400 rpm, tarama hızı: 0.1 V s^{-1}.)

Ayrıca tekrarlanabilirlik değeri, % 95 güven seviyesinde r= t.s√2 eşitliğinden Pb(II) için 3.6 µA ve Cd(II) 4.4 µA olarak bulunmuştur.

5.6.3. Girişim etkisi

Hedef metallerin elektrokimyasal tayinine etki edebilecek ağır metal türlerinin etkileri, yukarıda bahsedilen parametrelerin her birinin optimum olduğu koşullarda, sıyırma voltametrisi tekniği ile araştırılmıştır. Yapılan çalışmalarda hedef maddenin tayini üzerinde, her bir metalin ayrı ayrı etkisi ve ortamda beraber bulunmaları durumundaki etkileri, farklı konsantrasyonlarda ağır metal içeren model çözeltiler hazırlanarak araştırılmıştır.

Metal iyonlarının girişimi elektrot yüzeyindeki aktif bölgelerin eser analizi yapılacak metal iyonuna ve diğer metal iyonlarına karşı göstereceği seçiciliğe bağlı olarak pik yüksekliklerine etki etmektedir. Çalışmada metal iyonlarının karışımlarında bu etkilerin belirlenmesine çalışılmıştır. Bunun için eser analizi yapılacak metal iyonun farklı konsantrasyon aralığındaki çözeltilerine 0.01; 01; 1.0 kat daha derişik sabit konsantrasyondaki diğer metal iyonları ilave edilmiştir. Böylelikle karışımda modifiye karbon pasta elektrodunun performansı ve elektrokimyasal davranışı da izlenmiştir.

Ortamda sabit konsantrasyonda 40 ng/L Pb(II), 80 ng/L Cd(II) varken, artan metal konsantrasyonlarının Cu(II) ve Zn(II)'un ayrı hücrelerde elektrokimyasal cevabı üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Her bir metal için bu etki ayrı ayrı araştırılarak hangi metalin ne derece etki ettiği ortaya çıkarılmıştır. Ortamda sabit konsantrasyonda 80 ng/L Cd(II) varken 0.01 kat Cu(II) için % 0.63; 0.1 kat Cu(II) için % 2.00; 1 kat Cu(II) için % 10.90 girişim etkisinde bulunurken 0.01 kat Zn(II) için % 0.59; 0.1 kat Zn(II) için % 3.02; 1 kat Zn(II) için % 3.95 girişim etkisinde bulunmuştur. Ortamda sabit konsantrasyonda 40 ng/L Pb(II) varken 0.01 kat Cu(II) için % 0.09; 0.1 kat Cu(II) için % 0.98; 1 kat Cu(II) için % 1.27 girişim etkisinde bulunurken 0.01 kat Zn(II) için % 0.62; 0.1 kat Zn(II) için % 2.75; 1 kat Zn(II) için % 7.10 girişim etkisinde bulunmuştur.

5.7. Geri Kazanım Çalışmaları

Laboratuar şartlarında yeni hazırlanan modifiye karbon pasta elektrotla metal tayini yöntemin doğruluğunun belirlenmesi için her iki metalide içeren sentetik numuneler hazırlandı ve yöntem uygulanarak geri kazanım değerleri hesaplandı. Bölüm 4.3.3'deki standart çözeltilerden hazırlanan stok çözeltilerinden iki farklı seri hazırlanmıştır. Bu hazırlanan serilerden birinde sabit miktarda Pb(II) üzerine değişen miktarlarda doğrusal derişim aralığında olacak şekilde Cd(II) ilave edilir. Hazırlanan

diğer seride ise sabit miktarda Cd(II) üzerine değişen miktarlarda doğrusal derişim aralığında olacak şekilde Pb(II) ilave edilerek sentetik ikili karışımlar elde edildi. Sentetik olarak hazırlanan bu karışımlarda DPASV yöntemi uygulandığında elde edilen sonuçlar Tablo 5.5 ve Tablo 5.6'da gösterilmiştir.

Çizelge 5.5. Pb(II) geri kazanım tablosu

Örnek	Alınan Pb(II), ng/L	Bulunan Pb(II), ng/L	Geri Kazanım %	Cd(II), ng/L
1	20.0	20.8	104.0	40.0
2	20.0	20.8	104.0	60.0
3	20.0	19.0	95.0	80.0
4	20.0	19.6	98.0	100.0
5	20.0	19.0	95.0	120.0
		n	4	
	Ortalama	x	99.2	
	Standart sapma	s	4.6	
	BSS	s/x.100	4.6	
	Güven aralığı	x±t.s/√n	5.7	

Çizelge 5.6. Cd(II) geri kazanım tablosu

Örnek	Alınan Cd(II), ng/L	Bulunan Cd(II), ng/L	Geri Kazanım %	Pb(II), ng/L
1	60.0	61.4	102.3	10.0
2	60.0	59.9	99.8	20.0
3	60.0	59.2	98.6	40.0
4	60.0	58.3	97.2	60.0
5	60.0	57.8	96.3	80.0
		n	4	
	Ortalama	x	98.8	
	Standart sapma	s	2.4	
	BSS	s/x.100	2.4	
	Güven aralığı	x±t.s/√n	%98.9±2.8	

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

6.1. Sonuçlar

Günümüzde, endüstriyel faaliyetler, motorlu taşıtların egzozları, maden yatakları ve işletmeleri, kentsel atıkların gübre olarak kullanımı, atık su ile yapılan sulamalar, kimyasal gübre ve pestisit uygulamaları gibi yapılan çalışmalar insan sağlığını olumsuz etkilemektedir. Ağır metaller cilt teması, solunum, yetiştirilen sebzelerin yenmesi yollarıyla insan bünyesine ulaşır. Endüstriyel atıklar sonucu çevreye yayılan ağır metallerin hem çevresel sorunlar hemde sağlık sorunlarına neden olması tercih edilen bir araştırma konusu olmuştur.

Bu çalışmada modifiye edilmiş karbon pasta elektrodu hazırlanarak iyonlarının diferansiyel puls anodik sıyırma voltametrisi ile eser analizleri yapılmıştır. Pb(II) ve Cd(II) tayini için hazırlanan elektrot, CNT-Calix-DE kullanılarak modifiye edilmiştir. Elektrolit türü, elektrolit derişimi, elektrolit çözeltinin pH'sı, biriktirme süresi, karıştırma hızı, biriktirme potansiyeli gibi temel parametreler optimize edilerek metal miktarları tespit edilmiştir. Pb(II) ve Cd(II) tayini için girişim etkisi yapabilecek olan bozucu türlerin etkisinin sınırları belirlenmiştir. Deneylerde diferansiyel puls anodik sıyırma voltametrisi kullanılıyor oluşunun yanında standart ekleme analiz metotları da tekrarlanabilirliliğini arttırmış ve doğruluğu yükseltmiştir.

Kaynak araştırmasından da görüleceği gibi Afkhami ve arkadaşları (2013); kurşun ve kadmiyum aynı anda tayini için kare dalga anodik sıyırma (SWASV) kullanmışlardır. Elektrot, karbon pastası yeni sentezlenen Schiff bazlı ve çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) ile elde edilmiştir. Tespit limiti Cd^{2+} ve Pb^{2+} için sırasıyla 0.25 ng mL^{-1} ve 0.74 ng mL^{-1} olarak saptanmıştır. Sonuç olarak diğer metotlarla kıyaslandığında (tespit limiti Cd^{2+} ve Pb^{2+} için sırasıyla 13.80 ng/L ve 5.79 ng/L) modifiye karbon pasta elektrodumuz hazırlama işleminin kısa sürmesi, pratik olması gibi üstünlüklerinin yanında düşük derişimlerde yüksek hassasiyetle cevap verebilen iyi bir elektrot özelliği taşımaktadır.

6.2. Öneriler

Bizim çalışmamızda hazırladığımız modifiye karbon elektrodun, yukarıda sayılan avantajlar göz önünde bulundurularak gerçek numunelerde Pb(II) ve Cd(II) tayini için rutin olarak tercih edilebileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

Abu-Hilal, A.H., Badran, M.M. 1990, Effect of pollution sources on metal concentration in sediment cores from the Gulf of Aqaba (Red Sea). Marine Pollution Bulletin. 21,4, 190-197.

Achterberg, E. P., & Braungard, C., 1999, Stripping voltammetry for the determination of trace metal speciation and in situ measurements of trace metal distributions in marine waters. *Analytica Chimica Acta*, 400(1–3), 381–397.

Adeloju, S.B., 2005, *Inorganic Substances, Encyclopedia, of Analytical Sciences*, 2nd Edition, Elsevier Science

Afkhami A., Bagheri H., Khoshsafar H., Saber-Tehrani M., Tabatabaee M., Shirzadmehr A., 2012, Simultaneous trace-levels determination of Hg(II) and Pb(II) ions in various samples using a modified carbon paste electrode based on multi-walled carbon nanotubes and a new synthesized Schiff base, *Analytica Chimica Acta*, 746, 98– 106.

Afkhami A., Ghaedi H., Madrakian T., Rezaeivala M., 2013, Highly sensitive simultaneous electrochemical determination of trace amounts of Pb(II) and Cd(II) using a carbon paste electrode modified with multi-walled carbon nanotubes and a newly synthesized Schiff base, *Electrochimica Acta*, 89, 377–386.

Ashkenani H., Taher M.A. 2012, Selective voltammetric determination of Cu(II) based on multiwalled carbon nanotube and nano-porous Cu-ion imprinted polymer. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 683 80–87

Aycan, S., 1994, Polarografik ve Voltametrik Teknikler, Yıldız *Teknik Üniversitesi Yayınları*, İstanbul.

Barak, N.A.E., Mason. C.F., 1990, Mercury, cadmium and lead in eels and roach: The effects ot size, season and loca- Uty on metal concentrations in tlesh and liver. *Science of The Total Environment*, 92, 249-256.

Barker, G.C., Jenkins, I.L., 1952, Square-wave polarography. *Analyst* 77: 685.

Belıles, R. V. 197.V Metals, in Toxicology. The Basic Science of Poisons. L.J. Casarett &..1. Ditil (Eds.V MacmiUun Publ. Co, Inc., New York.

Bernnsteiner, A., 1991, Electrochemical Study and Characterization of Novel Microelectrode Materials , Thesis, *New Mexico State University*, New Mexico

Bonfil, Y., Brand, M., Kirowa-Eisner, E., 1999, Determination of sub-µg L^{-1} concentration of copper by anodic stripping voltammetry at the gold electrode. *Anal. Chim.Acta*, 387: 85-95.

Buica, G.O., Ungureanu, E.M., Birazan, L., Razus, A.C., Mandoc, L.R., 2013, Voltammetric sensing of lead and cadmium using poly(4-azulen-1-yl-2,6-bis(2-thienyl)pyridine) complexing films, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 693, 67-72.

Canpolat, E. Çelik, Sar, E., Yılmaz, N. Coskun ve Cankurtaran, H., 2007, "Determination of Trace Amounts of Copper in Tap Water Samples with a Calix[4]arene Modified Carbon Paste Electrode by Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry", *Electroanalysis*, 19, 10, 1109.

Cirugeda Delgado, C.. Şantöz Dı Az, M.D., Cırugeda Delgado, M.E., 1988, ContenU of the toxic metals lead and cadnuıtn in chicken eggs from differenl Spanish regions. *Alimemaria*, No:191,21,23-24.

Concon, J.M. 1988, Marccl Dekker, Inc., New York. *Food Toxicology*. Part B: Contaminants and Additives.

Copeland, T.R., Skogerboe, R.K., 1974, Anodic stripping voltammetry. *Anal. Chem.,* 46:1257A- 1268A

Dai, X., Nekrassova, O., Hyde, M.E.,Compton, R.G., 2004.Anodic stripping voltammetry of arsenic(III) using gold nanoparticle-modified electrodes. *Anal. Chem.,* 76: 5924–5929.

Devi, R., Yadav, S., Pundir, C.S., 2011, Electrochemical detection of xanthine in fish meat by xanthine oxidase immobilized on carboxylated multiwalled carbon nanotıbes/polyaniline composite film, no:58-59, p.p. 148-153.

Dominguez-Renedo O., Jesus Gomez Gonzalez, M., Julia Arcos-Martınez, M., 2009, Determination of antimony (III) in real samples by anodic stripping voltammetry using a mercury film screen-printed electrode. *Sensors*, 9: 219-231.

Dogan-Topal B., Bozal-Palabıyık B., Uslu B., Ozkan S. A., 2013, Multi-walled carbon nanotube modified glassy carbon electrode as a voltammetric nanosensor for the sensitive determination of anti-viral drug valganciclovir in pharmaceuticals, *Sensors and Actuators B*, 177, 841– 847

El Nabavvi, A., Heınzow, B.. Kruse, H. 1987. As, Cd. Ctı, Pb, Hg and Zn in fish fronı Alexandria Rcgion, *Bull. Environ, Contam. Toxicol*., Egypt.39, 889-897.

Emons, H., Baade, A., Schöning, M.J., 2000, Voltammetric determination of heavy metals in microvolumes of rain water. *Electroanalysis*, 12: 1171-1176.

Emre, F.B., 2007, Kolestrol Biyosensörü Tasarımında Bazı Polimerik Materyallerin Enzim İmmobilizasyon Ortamı Olark Kullanımı, Doktora Tezi, *İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Malatya.

Esteban, M., Casassas, E., 1994, Stripping electroanalytical techniques in environmental analysis. Tr. *Anal. Chem*., 13: 110-117.

Fathirad F., Afzali D., Mostafavi A., Shamspur T., Fozooni S., 2013, Fabrication of a new carbon paste electrode modified with multi-walled carbon nanotube for stripping voltammetric determination of bismuth(III), *Electrochimica Acta,* 103, 206– 210

Florence, T.M., 1979, Cathodic stripping voltammetry, part I. Determination of organic sulfur compounds, flavins and porphyrins at the sub-micromolar level. *J. Electroanal. Chem.,* 97: 219-236

Fogg, A., Wang, J., 1999. Terminology and convention for electrochemical stripping analysis. *Pure Appl.Chem*., 71: 891-897.

Freiha, B. A., 1986, Ph. D. Dissertation, *New Mexico State University*, Las Cruces, New Mexico.

Ganjali,M. R.; Kazami, N. M.; Faridbod, F.; Khoee, S.; Norouzi, P., 2010, Determination of Pb^{2+} ions by a modified carbon paste electrode based on multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) and nanosilica, *Journal of Hazardous Materials*, 173, 415-419.

Gaylor, V. F., Elving, P. J., Conrad, A. L., 1953, Polarographic Oxidation of Phenolic Compound, *Anal. Chem.,* 25: 1078.

Ghiaci, M.; Rezaei, B.; Arshadi, M., 2009, Characterization of modified carbon paste electrode by using Salen Schiff base ligand immobilized on SiO_2–Al_2O_3 as a highly sensitive sensor for anodic stripping voltammetric determination of copper(II). *Sensors and Actuators B*, no:139; p.p. 494-500.

Ghica, M.E., Paulikaite, R., Fatibello-Filho, O., Brett, C.M.A, 2009, Application of functionalised carbon nanotubes immobilized into chitosan films in amperometric enzyme biosensors, *Sens. Actuators B*, no:142, p.p. 308-315.

Gholivand MB, Shamsipur M, Dehdashtian S, Rajabi HR., 2014, Development of a selective and sensitive voltammetric sensor for propylparaben based on a nanosized molecularly imprinted polymer–carbon paste electrode. *Mater Sci Eng* C 36: 102-107.

Gismera, M. J.; Hueso, D.; Procopio, J. R.; Sevilla, M. T., 2004, Ion-selective carbon paste electrode based on tetraethyl thiuram disulfide for copper(II) and mercury(II), *Analytica Chimica Acta*, 524, 347–353.

Gogotsi, Y. 2006, Nanotubes and Nanofibers, ISBN 0849393876, *CRC Press Taylor & Francis Group*, Boca Raton

Gomez, Y.; Fernandez, L.; Borras, C.; Mostany, J.; Scharifker, B., 2011, Characterization of a carbon paste electrode modified with tripolyphosphate-modified kaolinite clay for the detection of lead, *Talanta*, 85, 357–1363.

Guadaloupe, A.R. ve Abruña, H.D., 1984, Electroanalysis with Chemically Modified Electrodes, *Analytical Chemistry*, 57: 142.

Gutsche, C.D.; Nam, K.C. *J. Am. Chem. Soc.* 1988, *110*, 6153-6162

Gutsche, C.D.1989a Monograph in Supramoleculer Chemistry: Calixarenes , The Royal Society of Chemistry, *Cambridge*, 7:57-68 London

Gutsche, C.D. *1989b Topics in Calixarene Chemistry*, J. Inc. Phenom., 7:61-72

Gutsche, C.D. 1990a p-tert-Butylcalix[4]arene, *Organic Synthesis*. 68:234-237

Güneş, H.İ. 1984. İzmir Körfezi deniz suyunda ve su ürünlerinde ağır metal kontaminasyonun (Hg. Pb, Cd, As, Fe, Zn, Cu, Ni, Cr) araştırılması. TOK Bakanlığı Koruma Kontrol Genel Müdürlüğü, *İzmir Gıda Kontrol ve Araştırma Fıst. Md*. Genel Yayın No: 130

Jain R, Rather JA 2011, Voltammetric determination of antibacterial drug gemifloxacin in solubilized systems at multi-walled carbon nanotubes modified glassy carbon electrode. *Colloids Surf B* 83: 340-34.

Jagner, D., Granelli, A., 1976, Potentiometric stripping analysis. *Anal. Chim. Acta*, 83: 19-26.

Johnson, D.E., Allen, R.E., 1973, Stripping voltammetry with collection at rotating-disk electrode. *Talanta,* 20: 305-313.

Jorge EO, Rocha MM, Fonseca ITE, Neto MMM., 2010, Studies on the stripping voltammetric determination and speciation of chromium at a rotating-disc bismuth film electrode. *Talanta* 81: 556-564.

Kachoosangi RT, Compton RG., 2013, Voltammetric determination of chromium (VI) using a gold film modified carbon composite electrode. *Sens Actuators* B 178: 555-562.

Kalvado, R., 1984, Adsorptive stripping voltammetry of electroactive organic compounds. *Anal. Chim. Acta,* 162: 197-205.

Karaman Y., 2014, Investigation of electrochemical behavior of Calmagite at a glassy carbon electrode. *Dyes Pigm* 106: 39-44.

Kavan, L., Dunsch, L., Kataura, H., 2004, Electrochemical tuning of electronic structure of carbon nanotubes and fullerene peapods, Carbon, no:42, p.p 1011-1019

Kokkinos, C., Economou, A., 2008, Stripping analysis at bismuth- based electrodes, Curr. *Anal. Chem.,* 4: 183-190,

Kul D, Pauliukaite R, Brett CMA., 2013, Development of an amperometric sensor for ascorbic acid based on nile blue A and functionalised multi-walled carbon nanotube modified electrodes, *Talanta* 111: 76-84.

Küçükkolbaşı, S., Erdoğan, Z.Ö., Barek, J., Şahin, M., Koçak, N., 2013, A novel chitosan nanoparticle-schiff base modified carbon paste electrode as a sensor fort he determination of Pb(II) in waste water, 8, 2164-2118.

Lakshmi D, Sharma PS, Prasad BB., 2007, Imprinted polymer-modified hanging mercury drop electrode for differential pulse cathodic stripping voltammetric analysis of creatine. *Biosens Bioelectron* 22: 3302-3308.

Levent A, Altun A, Yardım Y, Şentürk Z., 2014, Sensitive voltammetric determination of testosterone in pharmaceuticals and human urine using a glassy carbon electrode in the presence of cationic surfactant. *Electrochim Acta* 128: 54-60.

Li, B.L., Wu, Z.L., Xiong, C.H., Luo, H.Q., Li, N.B., 2012, Anodic stripping voltammetric measurement of trace cadmium at tin-coated carbon paste electrode, *Talanta*, 88, 707-710.

Locatelli, C., Astra, A., Vasca, E., Campanella, V., 1999, Voltammetric and spectroscopic determination of toxic metals in sediments and sea water of Salerno Gulf. Environ.*Monitor.Assess*., 58: 23-37.

Marcovecchıo, . E., Moreno, V.J., Perez, A.. 1988, Determinatıon of heavy metal concentratıons in biota of bahia blanca, Argentina. *The Science of The Environment*, 75, 181- 190.

Mikkelsen, Q., Schroder, K.H., 2003, Amalgam electrodes for electroanalysis. *Electroanalysis,* 15: 679-687.

Minczewski, J., Chwatowska, J., and Dybezynski, R., 1982, Seperation and preconcentration methods in inorganic trace analysis, *Ellis Horwood*, New York**,** 12:453-455

Morris, J. B. ve Schempf, J. M., 1959, Voltammetric Studies at Graphite Electrode, *Anal. Chem.,* 31: 286

Niu,j., Lee, J.Y, 1999, Renewable-surface graphite-ceramic enzyme sensors fort he determination of hypoxanthine in fish meat. *Anal. Lett*., 36, 81-83.

Nosek M, Weroński P, Nowak P, Barbasz J., 2012, Voltammetric studies of colloidal particle monolayer on a gold rotating disk electrode. *Colloids Surf A* 403: 62-68.

Palecek, E., 1992, Adsorptive transfer stripping voltammetry effect of electrode potential on the structure of DNA adsorbed at the mercury surface. *Bioelectrochem. Bioenerg*., 28: 71-83.

Piech R, Baś B, Kubiak WW, Paczosa-Bator B., 2012, Fast cathodic stripping voltammetric determination of elemental sulfur in petroleum fuels using renewable mercury film silver based electrode. *Fuel* 97: 876-878.

Schmtot, H., Kleın, J., Dırschhrı. C.. Mhkk, H. W., 1988, Untersuchungen über den Cadmiumgehalt in Nierenvon Schlachtkühen aus Oberbavem. *Arehiv für Lebensmittelhygiene*, 39.2,47-48.

Seunghun, H., Myung, S. 2007, Nanotube Electronics: A Flexible Approach to Mobility, *Nature Nanotechnology*, vol. 2, p.207 - 208.

Shahrokhiana, S., Karimia, S., Khajehsharifib, H., 2005, Carbon-paste electrode modified with cobalt-5-nitrolsalophen as a sensitive voltammetric sensor for detection of captopril, *Sensors and Actuators* B ,109, 278–284.

Shamsipur, M., Tashkhourian, J., Hemmateenejad, B., Shargi, H., 2003, Application of artificial neural network to simultaneous potentiometric determination of silver(I), mercury(II) and copper(II) ions by an unmodified carbon paste electrode, *Talanta*, 64, 590–596.

Skoog, D. A., Holler, F. J., Nıeman, T. A., 1998, *Enstrümental Analiz ilkeleri, Bilim Yayıncılık,* Ankara, 975-55-041-6.

Spierenburg, T.J., Graff, O.J., Baars, A J., Brus. D.Hj., Tielen, Mj.M., Arts. B.J., 1988, Cadmium, zinc, lead and copper in livers and kidneys of caille in neigbourhood of zinc refineries. *Environmenıal Monitoring and Assesşmeni*, 112, 107-114.

Supian F. L., Richardson T. H., Deasy M., F. Kelleher, Ward J. P., McKee V., 2010, Interaction between Langmuir and Langmuir-Blodgett Films of Two Calix[4]arenes with Aqueous Copper and Lithium Ions, *Langmuir*, 26(13), 10906–10912.

Svancara, I., K. Vytras, Barek J. ve Zima J., 2001, Carbon Paste Electrodes in Modern Electroanalysis, Crit. Rev. *Anal. Chem.,* 31: 311

Tincer, S., 1985, İzmir ve Çandarlı (Aliağa Limanı) Körfezlerinde yaşayan bazı nıollusk, alg ve ortamlarındaki ağır metal kirlenmesi ile ilgili araştırmalar. *E.Ü. Hidrobiyoloji ve Su Ürünleri Araştırma-Uygulama Merkezi*, (DoktoraTezi).

Tomapatanaget B., Tuntulani T., 2001, Lower rim tetra-substituted and upper rim ferrocene amide calix[4]arenes: synthesis, conformation and anion-binding properties, *Tetrahedron Letters*, 42, 8105–8109.

Topçuoğlu, S.. Erentürk. N., Saygı, N., Kut. D., Esen. N., Başsarı, A. Seddıgh. E, 1990, Trace metal levels of fish from the Marmara and Black Sea. Toxic. *Environ, Chem.*, 29,95-99.

Unob, F.; Asfari, Z.; Vicens, J., 1998, *Tetrahedron Lett.*, *39*, 2951-2954.

Van Den Berg, C. M. G., 1991, Potentials and potentialities of cathodic stripping voltammetry of tarce elements in natural waters, *Anal. Chim. Acta*, 250: 265-276.

Yiğit, V., Özbal, H., Ceritoğlu, A., Müftügil, N., Akşiray, F. 1982, İzmit körfezindeki ağır metal kirliliğinin su ve dip çamuru ortamındaki dağılımı ile bazı canlılardaki birikimi. *TÜBİTAK. MBEAE*. Yayın No: 62.

Yiğit, V., Teke, İ., Yazar, O., Bozkurt, E., Ceritoğlu, A., Nas, C., Saygı, G., Gergin, Y. 1979, Bazı gıda maddelerinde kimyasal komaminantlar (ağır metaller) üzerinde araştırmalar. TÜBİTAK, MBEAE, *Beslenme ve Gıda Tekn. Ünitesi*, Yayın No: 37.

Zhang, T., Xu, M., He, L., Xi, K., Gu, M., Jiang, Z., 2008, *Carbon*, *46*, 1782-1791.

Zhao C., Liu H. and Wang L., 2012, *Anal. Methods*, 4, 3586-3592.

Zinke, A., Ziegler, E., Berlin, 1944, Zur Kenntnis Des Hartungs-Prozesses Von Phenol -Formaldehyd-Harzen, X. Mitteilung, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.,* 77, (B), 264.

Wang, J., 1985, Stripping analysis. *Deerfield Beach*: VCH Publishers

Wang, J., 1994. Decentralized electrochemical monitoring of trace metals: from disposable strips to remote electrodes. *Analyst*, 119: 763-766.

Wang, J., 2000, *Analytical Electrochemistry*, Second Edition, John Wiley & Sons Inc. Publication, New York.

Wei J, Yang D, Chen H, Gao Y, Li H., 2014, Stripping voltammetric determination of mercury(II) based on SWCNT-PhSH modified gold electrode. *Sens Actuators B* 190: 968-974.

Wildgoose, G.G., Banks, C.E., Leventis, H.C., Compton, R.G**.,** 2006, *Chemically modified carbon nanotubes for use in electroanalysis*, 152, 187-214.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Havvanur ALTUN
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Kazımkarabekir/KARAMAN-13.09.1990
Telefon : 05422099369
Faks :
e-mail : altunhavvanur@gmail.com

EĞİTİM

Derece		Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	:	Karaman Yabancı Dil Ağırlıklı Lise, Karaman	2008
Üniversite	:	Selçuk Üniversitesi,Fen Fakültesi,Kimya Bölümü, Selçuklu, Konya	2012
Yüksek Lisans	:	Selçuk Üniversitesi, Fen Fen Bilimleri Enstitüsü,Kimya Anabilim Dalı, Selçuklu, Konya	Devam ediyor
Doktora	:	-	

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi

UZMANLIK ALANI

Spektrokimyasal Metotlar ile Analiz

BİLİMSEL ÇALIŞMALAR

Altun H., Küçükkolbaşı S., Sayın S., Yılmaz M., 'Simultaneous Determination Of Cu(II) And Pb(II) Using A Modified Carbon Paste Electrode Based On Multi-Walled Carbon Nanotubes And A New Synthesized Calixarene' 10th International Electrochemistry Meeting, 4-8 September 2013 Konya,TURKEY

YABANCI DİLLER

İngilizce