



T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KALİKS[4]AREN VE NANOPARTİKÜL BAZLI MODİFİYE KATI ELEKTROT YÜZEYLERİ KULLANILARAK BAZI METALERİN VOLTAMETRİK TAYİNİ

Aygen DEMİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mart-2017
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Aygen DEMİR tarafından hazırlanan "**Kaliks[4]Aren ve Nanopartikül Bazlı Modifiye Katı Elektrot Yüzeyleri Kullanılarak Bazı Metalerin Voltametrik Tayini**" adlı tez çalışması 20/03/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANSTEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri	**İmza**
Başkan Doç.Dr.Ecir YILMAZ	.....
Danışman Doç.Dr.Semahat KÜÇÜKKOLBAŞI	.....
Üye Yrd.Doç.Dr.Fatih DURMAZ	.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Mustafa YILMAZ
FBE Müdürü

Bu tez çalışması BAP tarafından 16201004 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

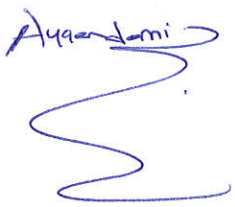
Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Aygen DEMİR

20.03.2017



ÖZET

YÜKSEK LİSANS
KALİKS[4]AREN VE NANOPARTİKÜL BAZLI MODİFİYE KATI ELEKTROT YÜZEYLERİ KULLANILARAK BAZI METALERİN VOLTAMETRİK TAYİNİ

AYGEN DEMİR

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
KİMYA Anabilim Dalı

Doç.Dr. SEMAHAT KÜÇÜKKOLBAŞI
2017,57

Jüri
Doç.Dr.Ecir YILMAZ
Doç.Dr Semahat KÜÇÜKKOLBAŞI
Yrd.Doç.Dr.Fatih DURMAZ

Ağır metal kirliliği insan sağlığı, canlı kaynaklara ve ekolojik sistemleri için ciddi bir tehdit haline gelmiştir. Bundan dolayı, su ve gıda numunelerinde ağır metal derişimlerinin belirlenmesi önem taşımaktadır. Bu projede; ağır metal iyonlarının kolayca tayin edilebilmesi için, nanopartikül temelli metal sensör elektrot hazırlanmıştır. Nanopartiküller sahip oldukları çeşitli özelliklerden (elektronik, optik, manyetik, yapısal ve mekanik özellikler) dolayı elektrot modifikasyonlarında kullanılırlar. Bu amaçla, nanopartikül olarak yeni sentezlenen kalikserenle fonksiyonlandırılmış çok duvarlı karbon nanotüp kullanılarak katı yüzey elektrotlar hazırlanmış, hazırlanan yüzeylerde metal tayinin yapılabilmesi için yeni bir yöntem geliştirilmiştir.

Hazırlanan CNT-Calix-Cra/GCE elektrodun tez çalışmasında analizi yapılması istenilen Cd(II) iyonuna karşı performansını belirlemek için belli aralıkta hazırlanan standart Cd (II) iyonuna karşı SWASV(kare dalda anodik sıyırma) voltamagram grafikleri elde edilmiştir. Duyarlılıkları ve çalışma aralıkları incelendiğinde modifiye edilmiş olan elektrodun Cd duyarlılığının daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Modifiye elektrot için optimum pH, kaliks[4]aren immobilize çok duvarlı karbon nanotüp miktarı, tampon derişimi ve çalışma potansiyeli sırasıyla; pH-5,00; 5µL; 0.1M ve -1.3 V olarak bulunmuştur. Modifiye elektrodun biriktirme süresi 120 s ve CNT-

Calix-Cra/GCE için doğrusal çalışma aralığı $3,23x10^{-7}$ - $4,81x10^{-5}$ M ve korelasyon sabiti 0,9905 olarak hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Diferansiyel puls anodik sıyırma voltametrisi, Kaliksaren, MCNT, Modifiye elektrot, Sensör,

ABSTRACT

MS THESIS

VOLTAMMETRIC DETERMINATION OF SOME METALS USİNG MODİFİED SOLİD ELECTRODE SURFACE BASED NANOPARTİCULE AND CALİX[4]ARENE

AYGEN DEMİR

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

Advisor: Assoc. Prof.Dr. Semahat KÜÇÜKKOLBAŞI

2017,60

Jury
Assoc.Prof.Dr. Ecir YILMAZ
Assoc.Prof.Dr. Semahat KÜÇÜKKOLBAŞI
Assist.Prof.Dr. Fatih DURMAZ

Heavy metal pollution for human health , living resources and ecological systems has become a serious threat Therefore, the determination of heavy metal concentration in water and food samples is important. In this project ; can be readily determined heavy metal ions , metal nanoparticles is based sensor was prepared. Nanoparticles of various properties they own (electronic, optical , magnetic, structural and mechanical properties) for the electrodes used in modifications . For this purpose, it kalikser newly synthesized nanoparticle functionalized multiwalled karbonnanotüp prepared solid surface electrodes using a new method in order to enable identification of metal prepared surface has been developed.

The prepared CNT- Calix -Cre / GCE electrode thesis done analysis work required Cd (II) certain range of standards prepared Cd to determine the performance against ion (II) ions against SWASV (square branches anodic stripping) voltamagra plots were obtained. When the sensitivity and operating range of the electrode modified examined

it was observed that a higher Cd sensitivity. Modified electrode for optimum pH, Calix [4] arene immobilized multi-walled carbon nanotube quantity, buffer concentration and work potential, respectively; pH-5,5µL, 0.1 M and -1.3 V found. Modified electrode deposition time 120 s and CNT- Calix -Cre / linear operating range for GCA 3,23x10-7 - 4,81x10-5 M and correlation coefficient was recorded as 0,9905.

Keywords: Calixarene, Modified electrodes,

ÖNSÖZ

Tez çalışmamın başlangıcından, tez konusunun belirlenmesine, deneysel çalışmaların koordinasyonundan tezin oluşturulmasına kadar yapmış olduğum çalışmalarımın her aşamasında hoşgörüsünü, bilgisini hiç esirgemeyen; ilgisiyle öz verisiyle her zaman yanımda olduğunu hissettiğim hocam ve değerli danışmanım Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü Ögretim Üyelerinden Doç.Dr.Semahat Küçükkolbaşı na,

Bilgi, birikim ve önerileriyle tez çalışmamda ki deneylerime tecrübesi ile katkıda bulunan sevgili Zehra Özden Erdoğan'a,

Maddi manevi destekleriyle her zaman yanımda hissettiğim canım ablam Nilay Gazel'e,

Sabrıyla her zaman örnek olmuş, anne şefkatini hiç esirgemeyen, bugünlere gelmemi sağlayan canım annem Vildan Demir'e,

Hayatımın her alanında başarılarımla gurur duyan, göstermiş olduğu emeği hiçbir zaman ödeyemeyecek olduğum, maddi manevi her ihtiyaç duyduğumda desteğini esirgemeyen canım babam Ali Demir'e sonsuz Teşekkürler.

AYGEN DEMİR

KONYA-2017

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **vi**

ÖNSÖZ ..... **viii**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **xi**

ŞEKİLLER VE ÇİZELGE LİSTESİ ..... **xii**

1. GİRİŞ **1**

1.1.1.Kadmiyum 3
1.2.Kalikseren Ve Nanotüpler 4
1.3.Voltametri 6
1.3.1. Voltametrik Hücrenin Bileşenleri 6
1.3.2. Elektrot Yüzeylerinin Modifikasyonunda Uygulanan Teknikler 13
1.4.Voltametrik Yöntemeler 14
1.4.1. Dönüşümlü voltametri 14
1.4.2. Kare Dalga voltametrisi 16
1.4.3.Sıyırma Voltametrisi 17

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI **22**

2.1. Kalikserenlerin Sentezi Ve Karakterizasyonu İle İlgili Yapılan Çalışmalar 22
2.2. Karbon Nanotüp Ve Modifiyeli Elektrotları Kullanılarak Yapılan Çalışmalar 24
2.3. Kadmiyum İle İlgili Yapılan Çalışmalar Yapılan Çalışmalar 26

3. MATERYAL VE YÖNTEM **27**

3.1. Kullanılan Cihazlar,Elektrotlar 27
3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler 28
3.3. Kullanılan Çözeltiler 30
3.3.1. Elektrolit Çözeltiler 30
3.3.2. Standart Metal Çözeltisi 30
3.3.3. Fosfat Tamponu Çözeltisi 30
3.3.4.Potasyumferrosiyanür Çözeltisi 30
3.3.5.Diğer Çözeltiler 30
3.4. Kaliks[4]Aren Immobilize Cok Duvarlı Karbonnanotüp Sentez Ve Karakterizasyonu 32
3.4.1. Kaliks[4]Aren Sentezi 31
3.4.2. CNT-Calix-CrA sentez ve karakterizasyonu 32
3.5. Camsı Karbon Elektrodun Temizlenmesi 33

3.6. Modifiye GCE'lerin Hazırlanması....33
3.7. Modifiye Elektrodun CV Ve EIS Ölçümleri....33
3.8. Anodik Sıyırma Voltametrisi Yönteminin Uygulanması....33
3.9. Modifiye Ve Sade Camsı Karbon Elektrodun Substrat Performaslarının Karşılaştırılması....34
3.10. Modifiyeli Elektrodun Optimum Çalışma Koşularının Belirlenmesi....35
3.10.1.Elektrolit Türü....35
3.10.2.Modifiye Madde Miktarı....35
3.10.3.pH....36
3.10.4.Biriktirme Potansiyeli....36
3.10.5.Biriktirme Süresi....36
3.11. Modifiyeli Elektrodun Performans Faktörlerinin Belirlenmesi....37
3.11.1. Çalışma Aralıgı Ve Duyarlılığın Belirlenmesi....37

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA....37

4.1. CNT-Calix-Cra Sentez Ve Karekterizasyonu....37
4.2. CNT-Calix-Cra/GCE elektrodunun Karekterizasyonu....40
4.3. Modifiye Ve Sade Camsı Karbon Elektrodun Substrat Performaslarının Karşılaştırılması....40
4.4. Modifiye elektrodun optimum çalışma koşullarının belirlenmesi....43
4.4.1. Elektrolit Türü....43
4.4.2. Modifiye Madde Miktarı....45
4.4.3. pH....45
4.4.4. Biriktirme Potansiyeli....45
4.4.5. Biriktirme Süresi....46
4.5. Modifiye Elektrodun Performans Faktörlerinin Değerlendirilmesi....47
4.5.1. Çalışma Aralığı ve gözlenebilme sınırı....47

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER....53

KAYNAKLAR....55
ÖZGEÇMİŞ....60

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)
SWV:	Kare dalga voltametri
ASV:	Anodik sıyırma voltametrisi
AdTSV:	Adsorptif aktarım (transfer) sıyırma voltametrisi
ACDE, HMDE:	Asılı civa damla elektrot
CNT-Calix-Cra/GCE	Modifiye edilmiş camsı karbon 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
GCE:	Camsı karbon elektrot
F:	Faraday sabiti
IR:	Omik potansiyeli
Ipa:	Anodik pik akımı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Ağır metallerin insan ile etkileşim yolları…….2
Şekil 1.2. Üç değişik tek duvarlı karbon nanotüp…… 5
Şekil 1.3. Kaliks[n]arenlerin Yapısı……..6
Şekil 1.4. p-tert -Bütilkaliks[4]arenin farklı gösterimleri…….6
Şekil 1.5. Voltametrik hücre bileşeni; voltametrik kap……8
Şekil 1.6. Camsı karbon elektrotlar……..…11
Şekil 1.7. Referans Elektrodu…….13
Şekil 1.8. Karşıt Elektrot……..…13
Şekil 1.9. Dönüşümlü voltamogram örneği……16
Sekil 1.10. Voltametrik calışmalarda yaygın olarak kullanılan potansiyel ve akım işaret ve yönlerinin isimlendirilme sistemleri……...17
Sekil 1.11. SWV'de kullanılan dalga formu ve yöntem parametreleri…….18
Şekil 1.12. Sıyırma tekniklerinde Potansiyel -Zaman Profili…….20
Şekil 3.1. Elektrokimyasal analiz cihazı ve elektrokimyasal hücre standı……29
Şekil 4.1. CNT-Calix-CrA bileşiğinin reaksiyon koşulları……39
Şekil 4.2. 4 Bileşiğinin H-NMR spektrumu……...40
Şekil 4.3. Calix-CrA bileğinin FTIR sonuçları……..40
Şekil 4.4. 0.05 M $K_3Fe\ CN_6$ / K_4FeCN_6 0.10 M KNO_3 pH=7.0 ortamda modifiye edilmiş (MGCE)ve sade camsı karbon (GCE) elektrotlarına ait dönüşümlü voltamogramları……...41
Şekil 4.5. Modifiye edilmemiş yüzeyin Cd(II) iyonuna karşı farklı derişimlerdeki voltamogramları……..42
Sekil 4.6. Modifiye edilmemiş elektrodun Cd(II) duyarlılığı…….43
Şekil 4.7. Modifiye edilmiş yüzeyin Cd(II) iyonuna karşı farklı derişimlerdeki voltamogramları……..43
Şekil 4.8. Modifiye edilmiş elektrodun Cd(II) duyarlılığı……..44
Şekil 4.9. $2{,}04\times10^{-5}$ mol L^{-1} Cd(II) iyonları için farklı elektrolit türünün elektrot cevabına etkisi…….45
Şekil 4.10. Cd(II) iyonu için farklı elektrot bileşiminin etkisi……..46

Şekil 4.11. $2{,}04\times10^{-5}$ mol L^{-1} Cd(II)iyonu için farklı pH'ların elektrot cevabına etkisi……47
Şekil 4.12. $2{,}04\times10^{-5}$ mol L^{-1} Cd(II) iyonu için biriktirme potansiyelinin elektrot cevabına etkisi……..……...48
Şekil 4.13. Cd(II) iyou için biriktirme süresinin elektrot cevabına ……...49
Şekil 4.14. Modifiye edilmiş yüzeyin Cd(II) iyonuna karşı $3{,}23.10^{-7}$-$4{,}81.10^{-5}$ aralığındaki voltamogramları…….50
Şekil 4.15. Modifiye edilmiş elektrodun $3{,}23.10^{-7}$-$4{,}81.10^{-5}$aralığında Cd(II) duyarlılığı.....51
Şekil 4.16. Modifiye edilmiş elektrodun $3{,}06.10^{-5}$- $4{,}81.10^{-5}$ aralığında Cd(II) duyarlılığı…….52
Şekil 4.17. Modifiye edilmiş elektrodun $3{,}23.10^{-7}$- $4{,}9.10^{-7}$aralığında Cd(II) duyarlılığı.....53

ÇİZELGE DİZİNİ

Çizelge 3.1 Kullanılan kimyasal maddeler…….30
Çizelge 4.1. Calix-CrA GC ile Cd(II) Tayin Yöntemi için Kalibrasyon grafiği validasyon verileri.....50
Çizelge 4.2. CNT-Calix-CrA GC ile Cd(II) Tayin Yöntemi için Kalibrasyon grafiği validasyon verileri……...52
Çizelge 4.3. CNT-Calix-CrA GC ile Cd(II) Tayin Yöntemi için Kalibrasyon grafiği validasyon verileri……...53

1. GİRİŞ

Ağır metaller; çevresel önemleri bakımından pestisidlerden sonra ikinci sırayı alırlar. Çevresel şartlar göz önüne alındığında metaller en tehlikeli çevre kirleticileridir. Çünkü fiziksel yöntemle ayrılmamakta ve uzun süre mevcudiyetleri devam etmektedir (Kasassi, Rakimbei et al. 2008). Ağır metaller birçok yollarla metabolizmaya dahil olurlar. Başta kanser olmak üzere davranış bozukluklarıda dahil bir çok hastalığın tetikleyicisi rolündedirler (Devi, Yadav et al. 2011). Nanopartiküller boyutlarından dolayı, elektronik, optik, manyetik, yapısal ve mekanik ve özelliklerinde farklılık gösterirler. Nanopartiküller; metal, yarı-iletken, seramik, organik moleküler topluluk, polimerik ya da kompozit madde olabilir. 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 nano partikülle daha yüksek verimde ya da hızda kimyasal reaksiyonların katalizlenmesi gerçekleştirilebilir. Modifiye camsı karbon elektrotlar suyla karışmayan çeşitli organik bağlayıcılarla grafit tozunun karıştırılmasıyla hazırlanırlar. Bu sayede kolayca yenilenebilir modifiye yüzeyler elde edilebilir.

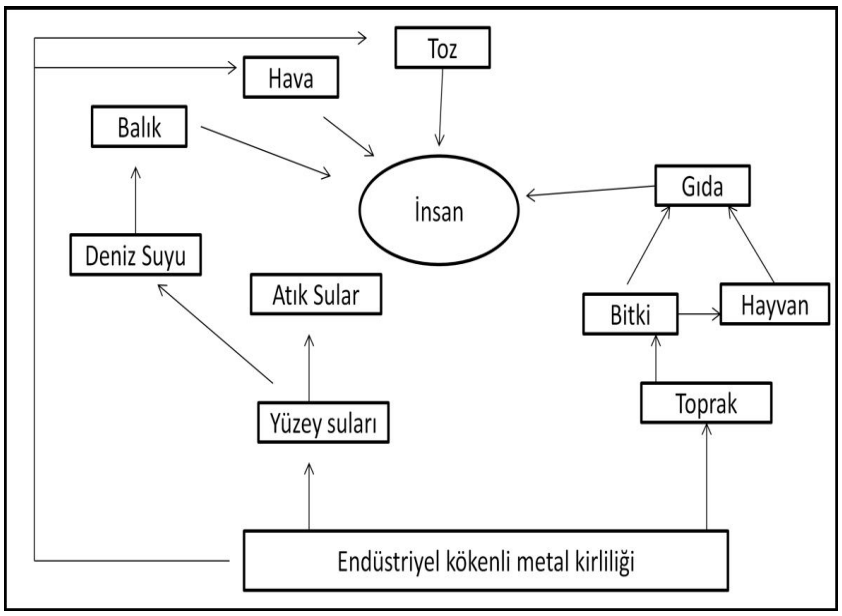
Ağır metal kirliliği insan sağlığı, canlı kaynaklara ve ekolojik sistemleri için ciddi bir tehdit haline gelmiştir. Bundan dolayı, su ve gıda numunelerinde ağır metal derişimlerinin belirlenmesi önem taşımaktadır. Bu projede; ağır metal iyonlarının kolayca tayin edilebilmesi için, nanopartikül temelli metal sensör hazırlanması planlanmıştır. Nanopartiküller sahip oldukları çeşitli özelliklerden (elektronik, optik, manyetik, yapısal ve mekanik özellikler) dolayı elektrot modifikasyonlarında kullanılırlar.

Bu tez çalışmasında nanopartikül olarak yeni sentezlenen kalikserenle fonksiyonlandırılmış çok duvarlı karbon nanotüp kullanılarak katı yüzey elektrotlar hazırlanması ve hazırlanan yüzeylerde metal tayinin yapılabilmesi için yeni bir yöntem geliştirilmesi amaçlanmaktadır.

1.1.Ağır Metaller Ve Önemleri

İçinde bulunduğumuz yüzyılda, su ve gıda numunelerindeki fark edilir ağır metal kirliliği tarım, trafik, endüstri prosesleri vb. gibi insan faaliyetlerinin bir sonucu olarak düşünülmektedir. Zaman geçtikçe büyük bir risk haline gelen bu metaller

insanlar, hayvanlar ve bitkiler tarafından çevreden besin yoluyla kolaylıkla alınabilir. Eser elementlerin vücuttaki işlevleri çok yönlüdür. Bir kısmı enzimleri aktiflerken bir kısmı da enzimlerin yapısında bulunur. Bazı eser elementler hormon ve vitaminlerin yapı taşlarıdır. Hatta bazıları bağışıklık sistemi için çok gereklidir. Vücuda bir eser elementin çok alınması bir diğerinin az alınması doğrudan veya dolaylı olarak çeşitli hastalıklara neden olabilmektedir. Canlılar için hayati öneme sahip bir eser element çevre kirlenmesi sonucu biraz yüksek dozda alındığı takdirde organizma üzerinde zehir etkisi yapmaktadır. Bu nedenle birçok alanda sistematik eser element tayinleri yapılmış olup, günümüzde de çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir. 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. Eser 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)(Wang 1994).



Şekil 1.1. Ağır metallerin insan ile etkileşim yolları

1.1.1.Kadmiyum

Kısmen uçucu özellikte olan kadmiyum ve kadmiyum bileşikleri doğada çinko bileşenleri ile birlikte bulunur. Diğer mineral filizleri de değişen miktarlarda kadmiyum içerirler (Dunnick 1988).

Diğer ağır metallerden farklı olarak kadmiyum bileşikleri suda çözünür, bivalent iyonlar olarak bulunur ve toksikolojik yönden önemi olan alkil veya diğer organik bileşikleri yoktur (Merian 1990).

Kadmiyum, madencilik, maden işleme ve endüstriyel atık gibi nedenlerle konsantre olduğu yerlerin dışında, çevrede yüksek konsantrasyonlarda bulunmaz. Kirlenmemiş doğal sulardaki kadmiyum konsantrasyonu 1 ng/mL^{-1}'den azdır. Deniz sularında ise 0,04-0,30 ng/mL^{-1} dolaylarında olduğu rapor edilmiştir. Toprakta ise 1 mg/kg^{-1}'dan daha düşük düzeylerdedir (Dunnick 1988).

Kadmiyum zehirlenmesinin etkilerinden biri çok şiddetli kemik ağrılarıdır. Buna Japonlar Of Of hastalığı adını vermişlerdir. Bu hastalık Japonya'da çinko madeni ile karışmış suların kullanıldığı çeltik tarlalarında yetişen pirinci yiyen kişilerde görülmüştür.

Kadmiyum zehirlenmesi, karaciğerin tahribi, böbrek yetmezliği, hipertansiyon ve akciğer hastalıklarına neden olur. Bu hastalıkların nedeni, enzimlerde çinko yerine kadmiyumun geçmesidir. Çinko kullanımı arttıkça zehirlenmeler de artmaktadır.

Farklı gıdalardaki Cd düzeylerinin rapor edildiği kaynaklara göre; bazı mantar çeşitleri, kakao tozu, haşhaş tohumu ve deniz midyesi 200 mg/kg^{-1}'dan daha yüksek düzeylerde Cd içermektedir. Buğday, pirinç, patates, kök ve yapraklı sebzeler ve karideste 20-40 mg/kg^{-1} düzeylerindedir. Çavdar, fasulye, domates, meyveler, yumurta, taze su balıkları 5-20 $\mu g/kg^{-1}$ et, deniz balıkları, şarap, bira ve meyve suları 1-5 µg/kg-1 Cd içermektedir. Süt ve süt ürünlerinde 1 mg/kg-1'dan daha az düzeylerde Cd bulunmaktadır (Merian 1990).

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. Yapılan çalışmalar; kadmiyumun birçok sanayi dalında kullanılmasının, bu toksik metalin toprak, hava ve su yoluyla gıda maddelerine bulaşma riskini artırdığını ve bazı gıdalarda yüksek düzeyde kirlilik olduğunu göstermektedir (Belıles 1970, Concon 1988). (El Nabavvi ve Ark 1987).

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 (Yiğit 1982, Concon 1988).

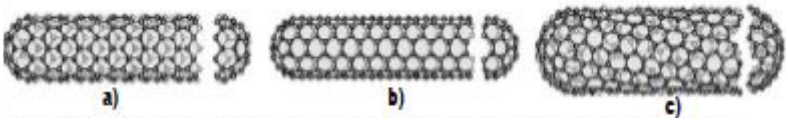
Gıda maddelerinde kadmiyum inorganik tuzlar şeklinde bulunabilir. Kadmiyumun en önemli etkisi hipertansiyona neden olmasıdır. Ağız yoluyla 15 mg kadmiyumun alınması insanlarda ani mide bulantısı ve kusmaya neden olur. En fazla etkilenen organ böbreklerdir (Belıles 1970).

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).

1.2.Kalikseren ve Nanotüpler

Karbon nanotüpler (CNTs); kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrotların geliştirilmesi, birçok bileşiğin elektron transfer reaksiyonlarını desteklemek, yüksek potansiyeli düşürmek ve birkaç elektroaktif maddenin reaksiyon hızını artırmak ve/veya elektrot cevap süresini düşürmek, böylece sensörlerin ve biyosensörlerin hassasiyet kapasitelerini artırmak için yaygın olarak kullanılırlar (Wildgoose 2006, Ghica 2009). Karbon nanotüpler, elektrot materyali olarak büyük bir ilgi görmüştür, çünkü iyi elektrokatalitik özelliklere sahiptir,yarıiletkendir, üstün iletken elektronları taşır ve konak molekülleri depolar (Niu 1999). Karbon nanotüplerin bu eşsiz özellikleri, kimyasal sensörler için, özellikle elektrokimyasal sensörler için, onu fazlasıyla ilgi çekici yapar (Devi ve Ark.2011). Bu projede metallerin kısa sürede, doğru ve ekonomik olarak tayin edilebilmesi için metal sensör geliştirilmesi hedeflenmiştir. Ayrıca bu proje

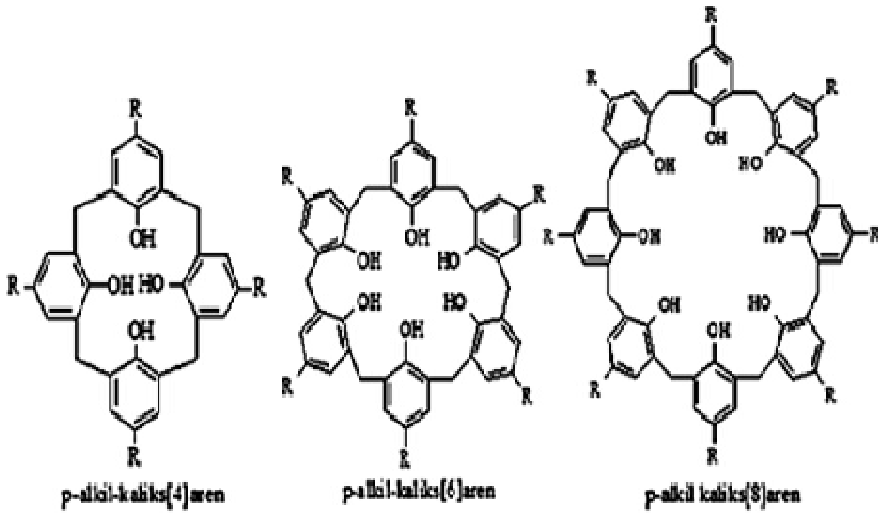
kapsamında temin edilecek sarf malzeme ve teçhizat, yapılacak diğer çalışmalar ve yöntem geliştirmek açısından oldukça yararlı olacaktır. Yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar SCI kapsamındaki bilimsel dergilerde yayınlanma imkânı bulacaktır.



Şekil 1.2. Üç değişik tek duvarlı karbon nanotüp tipi: a)zig-zag b) koltuk tipi c) helisel (chrial) tip

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 1.2 ve Şekil 1.3).

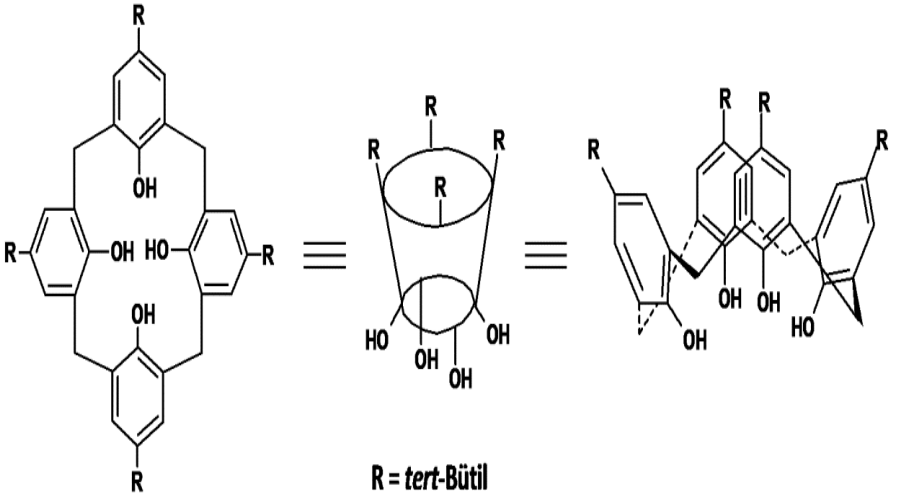
Kaliksaren moleküllerin kompleks olmayan ve kompleks durumlarının etkili bir dipol momentini bulmak amacıyla sulu bakır (Cu^{2+}) ve lityum (Li^{+}) iyonları ve Langmuir tek katmanlarını ve Langmuir-Blodgett (LB) çok katmanlı arasındaki bağlanma etkileşimleri yüzey basınç alanı (Π-A) izotermleri ve yüzey potansiyel alan (ΔV-A) davranışı üzerinde çalışılmış ve incelenmiştir (Supian ve Ark. 2010).



Şekil 1.3. Kaliks[n]arenlerin Yapısı

Kaliksarenler halkalı yapıda bulundukları için metal katyonlarını taşıma özelliğine sahiptirler. 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 ve ark.1999)



Şekil 1.4. p-tert -Bütilkaliks[4]arenin farklı gösterimleri

1.3 Voltametri

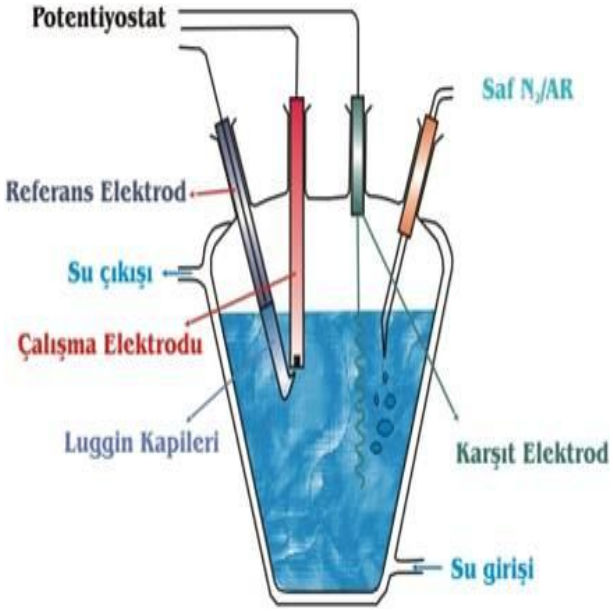
1.3.1 Voltametrik Hücrenin Bileşenleri

Voltametri, potansiyel, akım, elektrik yük miktarı ile madde miktarı arasındaki ilişkiye dayanan elektroanalitik bir yöntemdir. Voltametrik yöntemlerin bir kısmında potansiyelsabit tutulur veya çeşitli şekillerde değiştirilerek madde miktarına bağlı olarak oluşan akım miktarı incelenir. Bu elektroanalitik tekniklerle maddelerin, nitel ve nicelanalizleri yapılabileceği gibi elektrot reaksiyonlarının mekanizmaları da incelenebilir.Ayrıca maddelerin çözeltilerdeki kararlılıkları ve çeşitli fizikokimyasal sabitlerinin detayinini yapmak mümkündür. Voltametride, çalışma elektrodunun potansiyeli zamanla değiştirilirken akım ölçülür. Elektroda, zamanın bir fonksiyonu olarak farklı potansiyellerin uygulanmasıyla oluşan farklı şekillerdeki potansiyel-zaman fonksiyonlarına uyarma sinyali denir.

1.3.1.1 Voltametrik Hücre

Voltametrik analizler cam, kuartz veya teflon kaplarda gerçekleştirilir. Kabın yapıldığı malzeme kirlenme ve adsorpsiyon olaylarının en az gözlendiği maddelerden seçilir. 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 (Şekil 1.3.1.1).



Şekil 1.5 Voltametrik hücre bileşeni;voltametrik kap

1.3.1.2. Destek Elektrolit

Hücre içindeki çözeltilerde tayini yapılacak maddeden başka bir madde daha bulunur. Buna destek maddesi yada destek elektrolidi denir. Destek elektrolit deney şartlarında elektroaktif olmayan (elektrolizlenmeyen) maddedir. Hidrodinamik voltametride iyonların elektrik çekim etkisiyle elektrotlara göç etmelerini en aza indirmek için destek elektroliti ilave edilir. Destek elektrolitin konsantrasyonu,tayini yapılan maddenin konsantrasyonunun en az 100 katı olması gerekir. Bu şartlarda tayini yapılanın elektrik etkisiyle elektroda doğru göçü ve dolayısıyla taşıdıkları elektrik

miktarı ihmal edilecek seviyeye gelir. Bu da tayini yapılacak iyonun,zıt yüklü elektroda doğru çekiminin veya göçünün elektroda uygulanan potansiyelden artık bağımsız hale geldiğini gösterir.

Voltametride destek elektrolit, analit çözeltisine fazla miktarda ilave edilen bir tuzdur. En yaygın tuzlar analit tayininde kullanılan potansiyelde mikro elektrotta reaksiyona girmeyen alkali metal tuzlarıdır.Bu amaçla ortama KCI, KNO_3 gibi bir inorganik tuz,bir mineral asidi veya baz katılabilir. pH kontrolünün gerektiği durumlarda ise sitrik asit/sitrat veya asetik asit/asetat, fosfat, Britton-Robinson (BR) gibi tampon sistemleri destek elektrolit olarak kullanılabilir. Destek elektrolitin konsantrasyonu genellikle 0,1M dolayındadır. Bu seviye minimum kirlilik ile yüksek iletkenlik arasında bir değerdir. Çalışmalardaki destek elektrolit konsantrasyonu 0,01-1,0 M arasında değişir. Ohmik düşmelerdeki değişmelerden sakınmak için,destek elektrolit konsantrasyonu örnekten örneğe hep aynı şekilde olmalıdır. Destek elektrolit hazırlanmasında kullanılan reaktifler çok yüksek saflıkta olmalıdır

1.3.1.3.Çalışma Elektrodu

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 konsantrasyonlar da 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 (Jorge ve ark 2010, Nosek ve ark 2012).

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 (Jain ve Rather 2011, Kul ve ark 2013).

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 1994). Kullanılan karbonun cinsi analitik performans ve yöntem üzerinde büyük etki yapar. Karbon esaslı elektrotlara camsı karbon, karbon fiber, karbon nanotüp, elek baskı (screen printed) karbon şeritler, karbon filmler ve diğer karbon kompozitler örnek verilebilir.

Camsı Karbon Elektrotlar:



Şekil 1.6 Camsı karbon elektrotlar

İlk defa Yamada ve Sato tarafından 1962 yılında geliştirilmiştir. Bu metaryeli inert bi gaz içerisinde fenol formaldehit reçinesini çok dikkatli bir şekilde ısıtma sonucunda elde etmişlerdir (Şekil 1.3.1.3). Camsı karbon, diğer karbon yapılarından farklı fiziksel özellikler taşır. Yüzeyinde daha ufak gözenekler bulundurması nedeniyle diğer karbon türlerine göre daha çok kullanılır. Camsı karbon yapısının, rastgele yerleşmiş ve karışık aromatik moleküllerden oluştuğu belirlenmiştir. Diğer katı elektrotlarda olduğu gibi camsı karbon elektrotlada aktivasyonu sağlamak ve tekrar edilebilir sonuçları elde edebilmek için çeşitli ön işlemler geliştirilmiştir. Bu işlemler parlatma, kimyasal ve elektrokimyasal, radyofrekans düşük basınç altında sıcaklık uygulaması ,vakum-sıcaklık uygulaması, laser ışını ile uyarılma ve metal oksit filmlerinin elektrot yüzeyinde kaplanması olarak sınıflandırılabilir. Standart bir aktivasyon işlemi henüz saptanamamıştır. Çünkü aktivasyon işlemi kullanılan çözeltiye ve incelenecek maddeye bağlı olarak değişmektedir. Elektron transferi açısından aktivasyon işleminin amacı, yüzey kirliliklerinin uzaklaştırılması, yüzeydeki fonksiyonel grupların oluşturulması ve yüzey alanının büyütülmesi serbest keskin uçlar oluşturulması ve mikropartikul oluşumunu sağlamaktır. Yüzeydeki fonksiyonel gruplar oksidasyon derecesine göre değişir, az oksitlenirse hidroksil, kuvvetli oksitlenirse karboksil veya kinolik yapılar oluşabilir.

1.3.1.4.Referans Elektrodu

Elektrokimyasal uygulamalar sırasında potansiyeli dış ortamdan etkilenmeyen, sabit kalan ve çalışılan çözeltinin bileşiminden etkilenmeyen elektrotlardır (Şekil 1.4). 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.

1.3.1.5.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 (Şekil 1.5). Bu elektrot inert olup ölçülen sonuçlar üzerinde etkiye sahip değildir.



Şekil 1.7 Referans Elektrodu



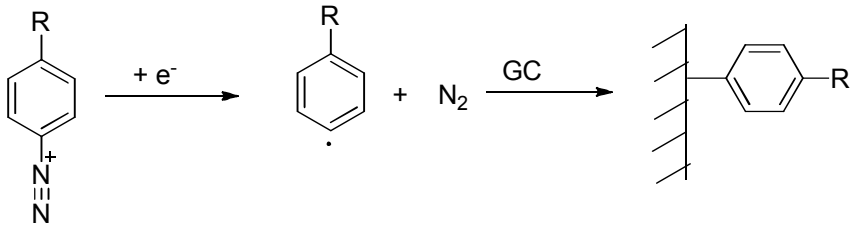
Şekil 1.8 Karşıt Elektrot

1.3.2 Elektrot Yüzeylerinin Modifikasyonunda Uygulanan Teknikler

Kovalent bağlama, silinisazyon ve direkt bağlanma şekilde olur.

Silanizasyon, tarihsel olarak kullanılan ilk yüzey modifikasyon tekniğidir. Bu teknik, trialkoksi yada triklorosilanlar ile reaksiyona girecek olan yüzey hidroksil ya da oksit gruplarının oluşumunu içermektedir. Silanizasyon reaksiyonları için kullanılan elektrot materyallerinin aralığı çok geniştir. Camsı karbon, pirolitik karbon, platin, altın, metal oksitler ve yarı iletkenler kullanılabilir. Bu tekniğe bir alternatif yaklaşım , elektrot yüzeyinde termal ön işlemler ile karboksilik asit gruplarının oluşturulmasıdır. Böyle reaktif gruplar asit klorürlerine dönüşüm sonrası yada direkt olarak modifiye elektrotların hazırlanması için yararlı sentetik geciş yolları sunarlar.

Direkt bağlama, çeşitli karbon elektrotlar ve platin elektrot bu yöntem ile kaplanabilir. Örneğin, karbon elektrotların modifikasyonunda en çok başvurulan metot,bir diazonyum tuzunun aprotik bir çözücü ortamında indirgenmesiyle çözeltide bir aril radikali oluşturulması ve bu radikallerin karbon elektrot yüzeyine kovalent bağlarla bağlanmasıdır. Bu reaksiyonlarda diazonyum tuzu indirgendiğinde, aşağıdaki mekanizmadan görülebileceği gibi bir aril radikali ve azot molekülü meydana gelir. Oluşan bu aril radikali, camsı karbon elektrot yüzeyindeki grafitik π elektronları ile etkileşerek elektrot yüzeyine kovalent bağlarla bağlanır.



Farklı diazonyum tuzları kullanılarak istenen özellikte elektrot yüzeyleri oluşturulabilir. GC elektrot, yüzey modifikasyonuna çok uygun olması sebebiyle bu sahada en çok kullanılan elektrotlar arasındadır. Bunun yanında elde edilen bir modifiye elektrodun yüzeyine, çeşitli kimyasal reaksiyonlarla çok çeşitli maddeler de tutturulabilir. Böylelikle çok geniş bir elektrot modifikasyon alanı elde edilir.

Adsorpsiyon, bu sistem birkaç bağlanma formu ile gerçekleşir. Subsratın yapısı türler için hareket etme açısından çözeltiye göre daha uygun olduğu için pek çok bileşen genellikle çözeltiden subsratın yüzeyine adsorbe olur. Örneğin, sülfür içeren türler, cıva altın ve diğer metal yüzeylerine kuvvetlice tutunur. Çünkü kuvvetli metal-sülfür

etkileşimi vardır. Böylece bir cıva elektrot çok miktarda sistin, sülfür ve protein içeren bir çözelti ile etkileşirse, Hg yüzeyinde bir tek tabaka oluşur. Yüzeye tutunan türlerin elektrokimyasal olarak yükseltgenme ve indirgenmesi gözlenebilir. Bazı iyonların(örneğin, halojenler, SCN-, CN-) ve özellikle aromatik halkalar, çift bağlar ve uzun hidrakarbon zincirleri içeren pek çok organik bileşiğin sulu çözeltilerinin metal veya karbon yüzeylerine kuvvetli adsorpsiyonu önemlidir.

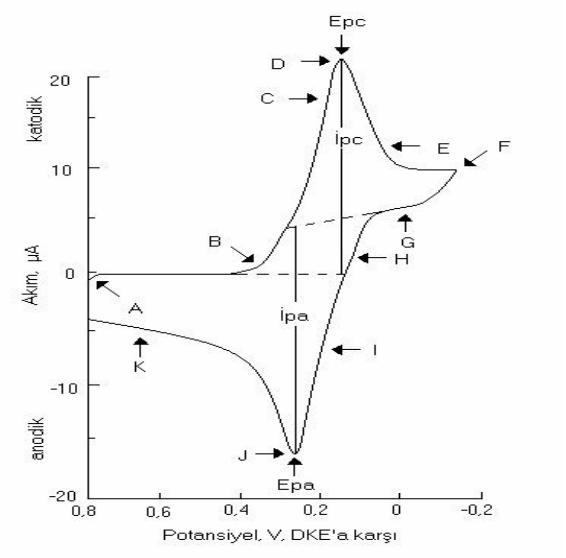
1.4.Voltametrik Yöntemeler

Voltametri, potansiyel, akım, elektrik yük miktarı ile madde miktarı arasındaki ilişkiye dayanan elektroanalitik bir yöntemdir. Voltametrik yöntemlerin bir kısmında potansiyel sabit tutulur veya çeşitli şekillerde değiştirilerek madde miktarına bağlı olarak oluşan akım miktarı incelenir. Bu elektroanalitik tekniklerle maddelerin, nitel ve nicel analizleri yapılabileceği gibi elektrot reaksiyonlarının mekanizmaları da incelenebilir. Ayrıca maddelerin çözeltilerdeki kararlılıkları ve çeşitli fizikokimyasal sabitlerinin de tayinini yapmak mümkündür. Voltametride, çalışma elektrodunun potansiyeli zamanla değiştirilirken akım ölçülür. Elektroda, zamanın bir fonksiyonu olarak farklı potansiyellerin uygulanmasıyla oluşan farklı şekillerdeki potansiyel-zaman fonksiyonlarına uyarma sinyali denir. Aşağıda, voltametride yaygın olarak kullanılan uyarma sinyallerinden ve kimyasal sistemlerin incelenmesinde uygulanan çeşitli elektrokimyasal yöntemlerden bu tez çalışmasında kullanılanlar kısaca anlatılmaktadır.

1.4.1 Dönüşümlü voltametri

Dönüşümlü voltametri; durgun bir çözelti ortamındaki çalışma elektroduna uygulanan üçgen seklindeki potansiyel uyarma (polarizasyon) dalgasının düzenli bir şekilde değiştirilmesi sonucu oluşan akım-potansiyel davranışının incelenmesine dayanan elektrokimyasal yöntemdir (Brett ve ark 1994) (Wang 2000).Bu yöntemde çalışma elektroduna uygulanan potansiyel başlangıç ve bitiş potansiyelleri arasında zamanla düzenli bir şekilde degiştirilerek tarama yapılır. Araştırılması düşünülen özelliklere göre potansiyel taraması başlangıç potansiyelinde sonlandırılabileceği gibi başka bir potansiyel değerinde sonlandırılabilir. Yine araştırılması planlanan özelliğe göre dönüşümlü voltametride tek dönüşüm alınabileceği gibi istenilen sayıda dönüşüm de alınabilir. Bütün bu taramalarda çalışma elektroduna uygulanan potansiyele karşı

sistemden geçen akım incelenir. Elektrokimyasal çalışmaların mekanizma aydınlatma kısmında, çözelti/elektrot arayüzeyinde gerçekleşen değişimlerin kinetiği ve termodinamiği ile ilgili nitelikli bilgilerin elde edilmesinde ve olası kimyasal/elektrokimyasal dönüşümler ile bu dönüşümlere eşlik eden birtakım elektrokimyasal parametrelerin belirlenmesinde en sık başvurulan deneysel yöntemlerden birisi dönüşümlü voltametridir.

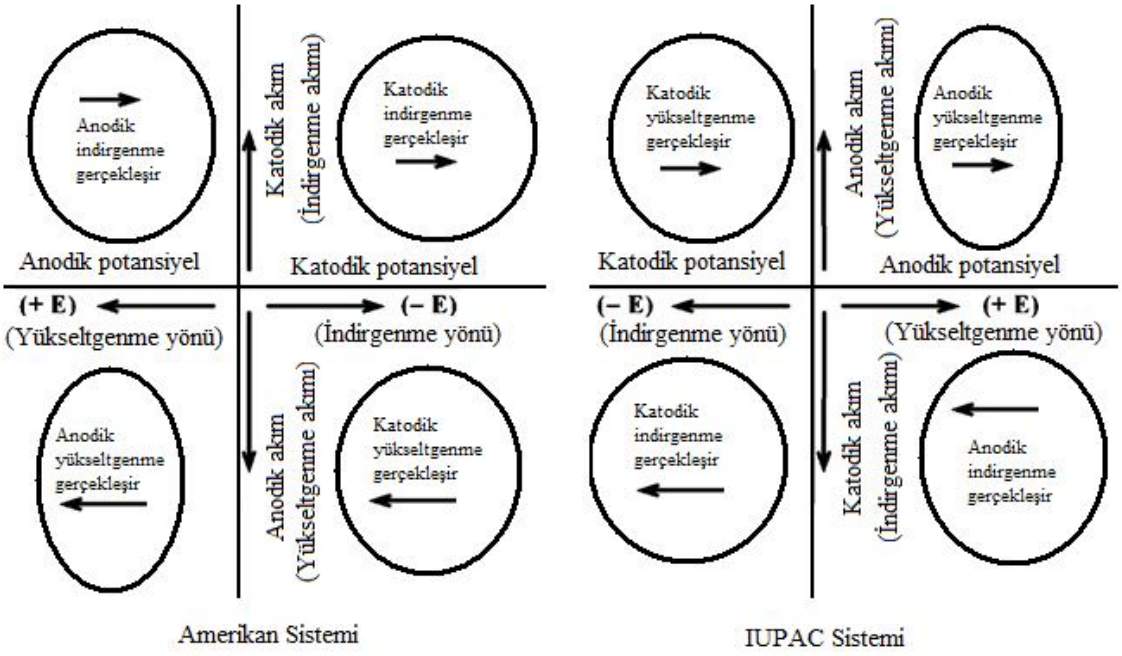


Şekil 1.9 Dönüşümlü voltamogram örneği (Skoog 1998)

Bir dönüşümlü voltamogramın önemli parametreleri, katodik pik potansiyeli Epc, anodik pik potansiyeli Epa, katodik pik akımı İpc ve anodik pik akımı İpa‘ dır. Tersinir bir elektrot reaksiyonu için anodik ve katodik pik akımları mutlak değer olarak yaklaşık eşittir. Fakat zıt işaretlidir ve pik potansiyellerinin farkı 0,0592/n’dir. Burada n, yarı reaksiyonda yer alan elektron sayısıdır.

Dönüşümlü voltametrinin yaygın olarak tercih edilmesi bu yöntemin redoks tepkimelerinin termodinamiği, heterojen elektron transferinin kinetiği ve incelenen tepkimeye adsorpsiyon-difuzyon gibi taşınım ve tutunma olaylarının etkisiyle ilgili hızlı, doğru ve önemli bilgiler vermesinden kaynaklanmaktadır (Brett, Brett et al. 1994Gosser 1994, Wang 2000, Bard 2001). Dönüşümlü voltametride negatif potansiyel yönündeki potansiyel taramalarına katodik, pozitif potansiyel yönündeki taramalara ise anodik tarama denilmesinde sağlanmış birlik varken, potansiyel eksenin hangi tarafının negatif hangi tarafının pozitif alınması konusunda ve indirgenme-yükseltgenme akımının polaritesi(işareti) konusunda henüz birlik sağlanmış degildir. Sekil 1.10’da

voltametrik çalışmalarda yaygın olarak kullanılan potansiyel ve akım işaret ve yönlerinin isimlendirilme sistemleri verilmiştir (Bard 2001, Zoski 2007).

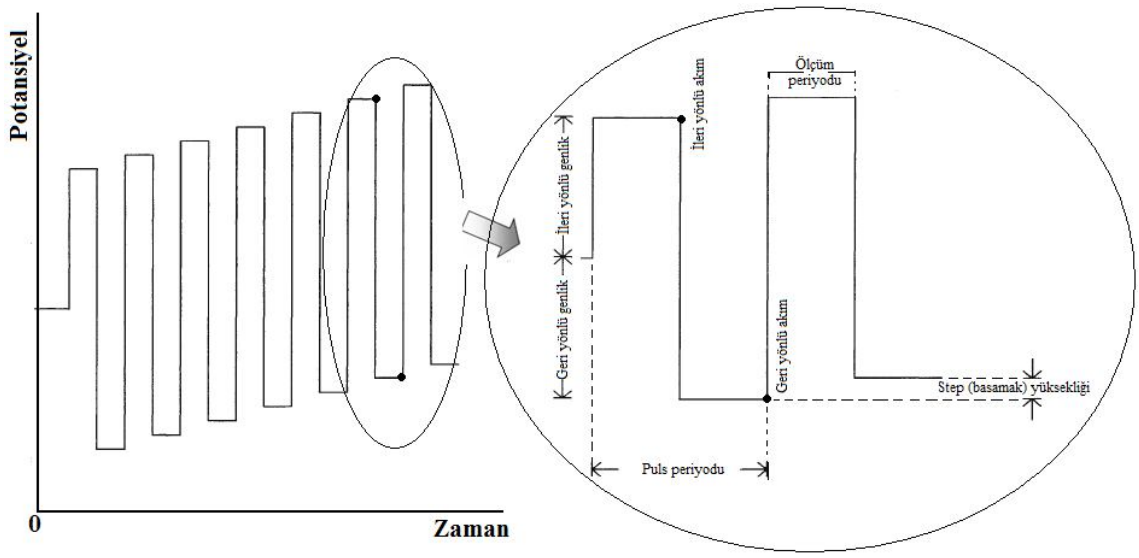


Sekil 1.10 Voltametrik calısmalarda yaygın olarak kullanılan potansiyel ve akım isaret ve yonlerinin isimlendirilme sistemleri

1.4.2. Kare Dalga voltametrisi

Kare dalga voltametrisi (SWV) , basamak şekilli yüksek genlikteki simetrik kare-dalga formunun üst-üste getirilmesiyle oluşan potansiyel pulslarının çalışma elektroduna uygulandığı bir diferansiyel puls teknigidir. Bu yöntemde de DPV yönteminde olduğu gibi her bir pulsdöngüsünde iki defa akım ölçülmektedir. DPV yönteminden ana farkları ise geri yönde de puls uygulanması sonucu, akımın ileri yönde uygulanan pulsun bitişi ile geri yönde uygulanan pulsun bitişinde ölçülmesi ve net akım olarak iki akım arasındaki farkın alınmasıdır. Bu durumda hesaplanan net akım hem ileri yönde uygulanan pulsun akımından hem de geri yönde uygulanan pulsun akımından daha büyük olacaktır. Çünkü ileri yönde uygulanan pulsun akımı pozitif, geri yönlü pulsun akımı ise negatiftir. Bu durumda elde edilen potansiyel-akım eğrisi (voltamogram) yarı pik potansiyeline göre simetrik ve akımı elektro aktif turun derişimi ile doğrusal degişen bir grafiktir (Wang 2000, Bard 2001). SWV'yi DPV'den ayıran en önemli iki özellik SWV'de yöntemin tarama hızının (Y =VEf) ve akımın

daha yüksek olmasıdır. Hızın yüksek olması rutin analizlerde zaman tasarrufunun yanında çalışma elektrodu olarak damlayan cıva kullanıldığında bir tek damlada ölçüm yapılabilmesi sağlarken akımın yüksek olması daha yüksek duyarlığa ve daha düşük alt tayin sınırına sahip tayin yöntemlerin geliştirilmesini sağlamaktadır ve değerinin 0 olduğu durumda SWV yönteminde tarama hızı faktörü elemine edilmiş olur ve yöntem verileri DPV yöntemi kullanılarak elde edilen verilere yaklaşır.



Sekil 1.11 SWV'de kullanılan dalga formu ve yöntem parametreleri

1.4.3.Sıyırma Voltametrisi

1931 yılında ilk olarak bakırın miktar ölçümünde kullanılan sıyırma voltametrisi; 1950'lere kadar yaygın kullanım alanına sahip değildi. Ancak 1950'li yıllarda 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 ve ark 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.

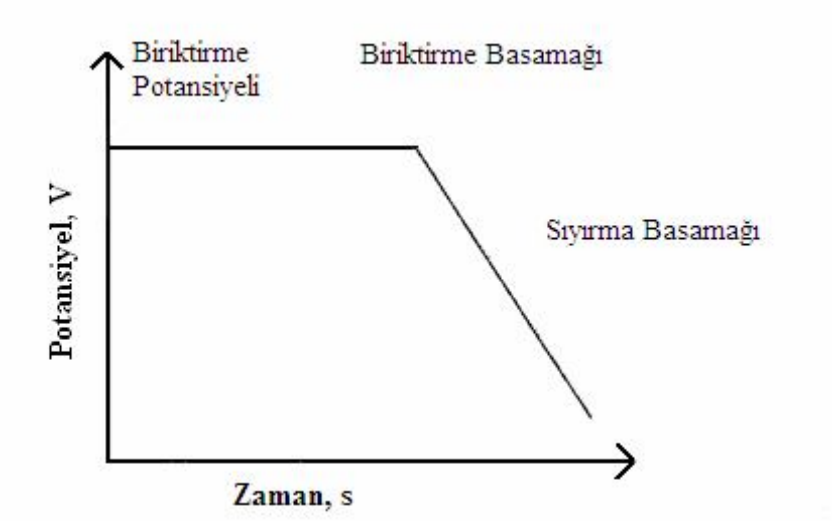
Yöntemin olağanüstü duyarlılığı, çalışma elektrodu üzerinde hedef analitin biriktirildiği ön-deriştirme basamağına bağlıdır. Etkili bir ön-deriştirme basamağının ileri elektrokimyasal ölçümleriyle (kare dalga ve diferansiyel puls) birleştirilmesi, düşük artık akım özellikleri sağlar ve bu sayede çok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

Tayin yöntemine (voltametrik, potansiyometrik) ve biriktirme basamağının yapılışına (elektrolitik, adsorptif) göre farklı tipte sıyırma analizleri vardır (Fogg and 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 1974). Çok sayıda ileri proje ve ileri ölçüm teknikleri sıyırma analizinin gücünü ve çalışma alanını daha da arttırmıştır (Esteban and Casassas 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 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 sağlamıştır (Johnson 1973). 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 1976).



Şekil 1.12 Sıyırma Tekniklerinde Potansiyel -Zaman Profili

Anodik Sıyırma Voltametrisi (ASV)

Anodik sıyırma voltametrisi en eski ve halen en yaygın şekilde kullanılan sıyırma voltametrisi tekniğidir (Copeland ve ark 1974).

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:

$Mx^{++}xe^{-} \rightarrow M0$

(Biriktirme basamağı)

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

$M0 \rightarrow Mx^{++}xe^{-}$

(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:

$$Mn^{+}ne^{-} + Hg \rightarrow M\,(Hg) \qquad (1)$$

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).

$$M(Hg) \rightarrow Mn^{++}\,ne^{-} + Hg \qquad (2)$$

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.

Adsorptif sıyırma voltametrisi (AdSV).

Adsorptif sıyırma voltametrisi, maddelerin analizlerinde son bir kaç yıldır önemli derecede ilgi çekmiş yöntemlerden biridir. Bu ilginin nedeni yöntemin mükemmel duyarlılığı, doğruluğu, hızı ve düşük maliyetidir. Ayrıca bu yöntemle hem inorganik hem de organik maddelerin tayini yapılabilmektedir. Voltammetrik yöntemlerde adsorpsiyon genel olarak iyon ya da moleküllerin elektrot yüzeyine tutunmasını ifade eder. Bu tutunma olayı voltammetrik ölçüm sonuçlarını etkiler ve genelde ASV'de bu olaya istenmeyen durum gözüyle bakılır ve olmaması istenir. Son yıllarda yapılan çalışmalar, türlerin elektrot yüzeyine kontrollü adsorpsiyonunun bir avantaj olarak kullanılabileceğini göstermiştir. Adsorptif sıyırma voltametrisinde, önderiştirme, karıştırılan bir çözeltiden elektrot yüzeyine fiziksel adsorpsiyonla sağlanır. Bu yöntem ile elektroaktif ve yüzey aktif özellikte birçok önemli madde hassas olarak tayin edilebilmektedir. Ayrıca çalışma elektrodunun yüzeyi modifiye edilerek, kimi bileşikler için adsorpsiyon daha seçimli hale getirilebilir. Çalışma koşulları optimize edilerek uygun çözücü, pH, iyon şiddeti, karıştırma hızı ve sıcaklıkta çalışılır.Kalibrasyon grafiğinin doğrusal aralığı önderiştirilen bileşiğin büyüklüğüne, hidrofobik özelliğine ve elektrot yüzeyine yönelimine göre değişir. Genellikle de seyreltik çözeltilerde ve kısa sürelerde biriktirme uygulanır. Bu da analizler için tercih edilir bir durumdur (Wang 2000).

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Kalikserenlerin Sentezi ve Karakterizasyonu İle İlgili Yapılan Çalışmalar

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

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 (Tomapatanaget B. 2001).

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 kullanıldı. 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. Karbon nanotüp modifiyeli elektrot kullanılarak serumlarda da analiz yapılmıştır (Supian F. L. 2010).

3- (4 - metoksibenzilideneamino) - 2 - thioxothiazolodin - 4- yeni sentezlenen Schiff bazı ve Çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNTs) bazlı bir modifiye camsı karbon 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, $9{,}0\times10^{-4}$ 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 A. 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 hazırlanmışlardır. Elektrot, camsı karbonsı 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. Etanol ortam içinde çeşitli metal katyonları ile ligand komplekslerinin stabilite sabitleri belirlemişlerdir. Metal iyonlarının aynı anda belirlenmesi farklı katyon ve anyon etkileri araştırıldı ve hazırlanan elektrot yüksek oranda seçici oldugu bulmuşlardır. Önerilen kimyasal olarak modifiye elektrot çeşitli gıda ve su örneklerinde kurşun ve kadmiyum tayini için kullanılmıştır (Afkhami ve ark 2012).

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 Pb(II) ve Cd(II) iyonları için sırasıyla 0,7 nM ve 10 nM olarak bulunmuştur. Modifiye elektrot doğal su ve musluk suyunda kurşun tayini için kullanılmıştır (Buica ve ark 2013).

Atık sularda, diferansiyel puls anodik sıyırma voltametrisi (DPASV) kullanarak Pb(II) iyonlarının tayini için, yeni kitosan nanopartikül-schiff bazı ile modifiye edilmiş camsı karbon 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 kararkterize etmişlerdir. Daha sonra, yeni, basit ve etkili CNSB ile kimyasal olarak modifiye edilmiş camsı karbon elektrodu hazırlamış ve taramalı elektron mikroskobu

(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, $7{,}24\times10^{-7}$ mol L^{-1} tayin limiti ile $1{,}10^{-6}$- $1{,}10^{-4}$ mol L^{-1} aralığında Pb(II) için mükemmel doğrusal cevap göstermiştir (Küçükkolbaşı ve ark 2013).

2.2. Karbon Nanotüp Ve Modifiyeli Elektrotları Kullanılarak Yapılan Çalışmalar

Karbon nanotüp modifiyeli elektrotlar kullanılarak çeşitli ilaç etken maddelerin analizleri yapılmıştır.

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 202 mekanizmasında geri dönüşü olmayan bir pH-bağlı bir süreç olduğunu ortaya çıkardı. Operasyonel parametreleri optimize edilmiştir. Kalibrasyon eğrisi olan bir konsantrasyon aralığında doğrusaldır $1{,}52\text{x}10^{-9}$ M, algılama sınırı ile $7{,}50\text{x}10^{-9}$ -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 (Dogan-Topal ve ark 2013).

3- (4 - metoksibenzilideneamino) - 2 - thioxothiazolodin - 4- yeni sentezlenen Schiff bazı ve çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNTs) bazlı bir modifiye camsı karbon 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, $9{,}0\times10^{-4}$ ve $6{,}0\times10^{-4}$ 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 A. 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, camsı karbonsu 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. 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 (Afkhami A. 2012).

Son derece seçici ve hassas bir 4- [1 - (4-metoksifenil) metiliden]-3- metil-5-izoksazolon ve çok duvarlı karbon nanotüp bazlı bir modifiye edilmiş camsı karbon elektrot ayırıcı kullanılarak bizmut eser miktarda birikmesi ve belirlenmesi için diferansiyel puls anodik sıyırma voltametrik yöntemi kullanılmıştır. Analitik yöntem modifiye edilmiş camsı karbon 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 (Fathirad ve ark 2013).

Eser miktardaki kurşunun tayini için, yeni bir camsı karbon iyon seçici elektrot hazırlamışlardır. Çok duvarlı karbon nanotüpü (MWCNT) ve nanosilikayı, elektrodun cevabını geliştirmek için kullanmışlardır. MWCNT, camsı karbon 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.de kat-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 (Ganjali ve ark 2010).

2.3. Kadmiyum İle İlgili Yapılan Çalışmalar Yapılan Çalışmalar

Sulu çözeltilerde, deniz suyu ve mineral su örneklerinde bulunan kadmiyum, bakır ve kurşunun alevli atomik absorpsiyon spektrometri ile tayini için bir alüminyum hidroksitle birlikte çöktürme metodu araştırılmıştır. Çalışılan elementler için, pH'ın etkisi, taşıyıcı element miktarı, santrifüjleme zamanı, asit konsantrasyonu ve olası matriks iyonların etkisi gibi birlikte çöktürme parametreleri detaylı bir şekilde incelenmiştir. Kadmiyum, kurşun ve bakırın alüminyum hidroksitle pH 7,0'de % 2-3 civarında bağıl standart sapmalar ile kantitatif bir şekilde (61619; %95) birlikte çöktüğü bulunmuştur. Tayin sınırları (361540;), kadmiyum için 6 ng ml^{-1}, bakır için 3 ng ml^{-1} ve kurşun için 16 ng/ml^{-1}'dır. Önerilen bu metodun doğruluğu, CRM-SW 312205 deniz suyu standart referans materyali ve standart ekleme yapılmış deniz suyu ve mineral su örneklerinin analizi ile test edilmiştir.

Günümüzde kullanılan biyolojik örnekler arasında idrar, kan, saç, tırnak ve anne sütü yer almaktadır. İdrardaki Cd derişimi böbrek Cd düzeyi ile orantılıdır. Kan ve idrar Cd düzeyleri arasında yüksek derecede ilişki vardır. Cd vücut yükünün tahmininde her iki biyolojik materyalinde kullanışlı olduğu düşünülmektedir (Omarova ve Phillips 2007).

Kan Cd düzeyi son 3-4 aydaki Cd temasının en iyi göstergedir. Kadmiyumun neden olduğu renal tubuler disfonksiyonun erken belirtisi düşük molekül ağırlıklı proteinlerin (β2-mikroglobuin, α1-mikroglobulin, retinol bağlayan protein) atılımının artmasıdır (Jarup 2009). Bu nedenle idrarda bu proteinlerin ölçümü kronik temasın göstergesi olarak kullanılmaktadır (Mortada ve ark 2004).

Basılı yayınlarda ortalama bebek saçı Cd düzeyi 0,22-0,94 µg/g aralığında bildirilmektedir. Cd temasında en önemli risk faktörü sigara temasıdır (Ozden ve ark 2007).

Okulu ana caddeye yakın olan ve kaloriferli evde yaşayan çocuklarda saç Cd düzeyini yüksek bulmuşlardır. Ayrıca evde sigara içenlerin sayısı arttıkça saç Cd düzeyini saptama oranının arttığını bildirmişlerdir (Serdar ve ark 2012).

Organize Sanayi Bölgesi otoyolu ve Karaman'a bağlı bazı köylerden olmak üzere 3 grup olarak toplanan 2011 yılı mahsülü buğdaylar laboratuar değirmeninde kırılarak tam buğday unu haline getirildi. Tam buğday ununda 250 mikron elekte elenerek buğday unu haline getirildi. Mikrodalga fırında 10 mL %98'lik H_2SO_4 +10 mL %35'lik HNO_3 + 10 mL %30'luk H_2O_2 kombinasyonu ile eritiş yapıldıktan sonra 3 grup numune hazırlandı. Anodik sıyırma voltametrisi metodu için optimum şartlar tespit edildi. Aranacak olan Zn(II), Pb(II), Cd(II) ve Cu(II) metalleri için kalibrasyon grafikleri çizildi. Optimum şartlar kullanılarak Zn(II), Pb(II), Cd(II) ve Cu(II) için, hazırlanan tam buğday unu ve elenmiş un numunelerinde ölçümler yapıldı. Daha sonra standart ekleme yöntemi ile tam buğday unu ve elenmiş un numunelerine hazırlanan standart metal çözeltisi karışımı eklenerek ölçümler yapıldı. Sonuçlara göre numunelerde Pb(II) ve Cd(II) tespit edilemedi, Zn(II) ve Cu(II) insan sağlığı için tehlike sınırının altında bulundu (Karaman 2014).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Kullanılan Cihazlar, Elektrotlar

Elektrokimyasal çalışmalar, Şekil 3.1'de gösterilen IVIUM marka elektrokimyasal analiz cihazı ve BAS marka 5 girişli hücre standı kullanılarak yapıldı. Voltametrik çalışmalarda, çalışma elektrodu olarak camsı karbon elektrot (GCE) (BAS–MF–2012); karşıt elektrot olarak Pt tel (BAS–MW–1032); referans elektrot olarak ise, Ag/AgCl elektrot (BAS–MF–2052 RE–3M KCl) kullanılmıştır.



Şekil 3.1 (a) Elektrokimyasal analiz cihazı ve (b) elektrokimyasal hücre standı

pH ölçümleri pH–iyon metre VMR pH enomenal ve kombine cam pH elektrodu(pH enomanal 111) kullanılarak yapıldı. Kombine cam elektrot kullanılmadığı zaman saf suda saklandı.

Ultrasonik banyo (Ultrosonic–LC30H) hazırlanan karışımların homojen hale gelmesi ve elektrotların temizleme aşamlarında kullanıldı.

Çözeltiler, IsoLab Laborgerate model manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Kimyasal maddelerin tartımları, 0,1 mg duyarlıkla tartım yapan analitik terazi (Acculab) kullanılarak yapıldı.

Çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan ultra saf su ELGA Purelab Options Ultra Pure Water System cihazı yardımıyla elde edildi. Çözelti ilaveleri için Eppendorf Research plus marka farklı hacimlerde mikro pipetler kullanıldı.

3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çözelti ortamında bulunan oksijeni uzaklaştırmak için inert gaz olarak yüksek saflıktaki azot gazı kullanıldı. Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler, edildikler firma ve saflık dereceleri Çizelge 3.1 ’de gösterilmiştir. Çalışmada kullanılan modifiyer madde kaliksaren bazlı karbon nanotüp (CNT-Calix-CrA) Bölümümüz Organik Kimya Laboratuarında Serkan Sayın tarafından sentezlenmiştir.

Çizelge 3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Kimyasal Madde Adı	**Saflık Derecesi**	**Temin Edildiği Firma**
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
Cd(II) standartı		Merck
Metanol	Pure	Merck

3.3 Kullanılan Çözeltiler

3.3.1. Elektrolit Çözeltiler

0,1 M pH=5,00 Potasyum Nitrat (KNO_3) çözeltisi

Potasyum nitrat derişimi 0,10 M olacak şekilde uygun miktarda tartıldı ve ultra saf suda çözüldü.Hazırlanan tampon çözeltinin pH' sı 0,100 M NaOH ve 0,100 HCI kullanılarak 5,00 ayarlandı.

3.3.2. Standart Metal Çözeltisi

$1,0x10^{-3}$ M Cd(II) standart çözeltisi: 1000 ppm standart kadmiyum stok çözeltisinden 5,62 mL alınarak ultra saf suyla 50,00 mL'ye tamamlanmıştır.

3.3.3. Fosfat Tamponu Çözeltisi

İstenilen pH da tampon çözeltisi hazırlamak için hesaplanan miktarda sodyum di hidrojen-2-hidrat ve sodyum mona hidrojen fosfat-7-hidrat tartılarak ultra saf suda çözüldü ve toplam fosfat derişimi 0,10 M olacak şekilde hazırlandı. pH ı 0,10 M NaOH ile ayarlanıp seyreltildi. Tampon çözeltiler kullanılmadıkları zaman buzdolabında +4 ºC de saklandı.

3.3.4.Potasyum ferrosiyanür 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 KNO_3çözüldü. Çözelti kullanılmadığı zamanlarda +4 ^oC de buzdolabında saklandı.

3.3.5.Diğer Çözeltiler

(CNT-Calix-CrA) Çözeltisi: 1mg/ml olacak şekilde (CNT-Calix-CrA) tartılıp %99 saflıktaki metanol içinde ultrasonik banyoda oda koşullarında 30 dakika boyunca karıştırıldı.

BR (Britton Robinson) Çözeltisi: Litrelik balonjojeye, 2,47 g H_3BO_3 konularak bir miktar deiyonize suda çözülür. Üzerine 2,3 ml derişik CH_3COOH ve 2,71 ml derişik H_3PO_4 ilave edildi ve hacim deiyonize su ile litreye tamamlandı.

3.4. Kaliks[4]Aren Immobilize Çok Duvarlı Karbonnanotüp Sentez Ve Karakterizasyonu

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

3.4.1. Kaliks[4]Aren Sentezi

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

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 ^oC 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, 1:1 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 ^oC (lit: 344-346 ^oC) olan 1 elde edilir (Gutsche ve ark 1999).

Kaliks[4]aren (2)

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 (Gutsche ve ark 1999).

25,27-Di[(metoksikarbonil)metoksi]-26,28-dihidroksikaliks[4]aren (3)

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 (Unob ve ark1998).

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.

3.4.2. CNT-Calix-CrA sentez ve karakterizasyonu

CNT- COOH (0,4 g) , DCC (0,25 g , 1,21 mmol) ve HOBt (0,16 g, 1,21 mmol) nın karışımı 15 mL DMF içinde 15 dakika boyunca oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Daha sonra , kaliks [4]aren türevi 4 (0,615 mmol , 0,4 g) karışımına ilave edildi ve 3 gün daha karışmaya bırakıldı. Karışım, filtre süzüldü ve 3 türevi , fazla kaliksaren çıkarmak için CH_2CI_2 ile yıkandı ve pH 7,00 ayarlamak için su ile yıkandı , ve kalan katı madde daha sonra vakumla kurutuldu verim 0,57 gram CNT- Calix -CrA dır.

3.5. Camsı Karbon Elektrodun Temizlenmesi

Deneylerde iyi sonuç alabilmek için temizleme işlemi her ölçümden önce tekrar edildi. 0,05 μm boyutundaki küçük alümina tozları ile hazırlanmış çözeltiden birkaç damla temizleme pedine damlatıldı ve GCE yüzeyini temizlemek için dairesel hareketlerle elektrot temizlendi. Temizleme işlemi bittikten sonra elektrot yüzeyinde kalan alümina tozlarını uzaklaştırmak için elektrot saf su ile yıkanıp, sırası ile asetonitril ve saf su da 3 dakika boyunca sonikatörde bekletildi.

3.6. Modifiye GCE'lerin Hazırlanması

CNT-Calix-CrA/GCE modifiye elektrot: 0,001gram CNT-Calix-CrA, 1 mL metanol içerisinde yarım saat ultrasonik banyoda dağıtılır. Daha sonra temizlenmiş GCE yüzeyine damlatıldı ve kuruması için oda sıcaklığında bekletildi.

3.7. Modifiye Elektrodun CV ve EIS Ölçümleri

Bölüm 3.6. da hazırlanan elektrodun 0,100 KCI içeren 0,100 M $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ redoks probunda dönüşümlü voltomagramı 50 mV/s tarama hızında alındı ayrıca bu elektrodun impedance ölçümü, açık devre koşulları altında 100000/0,05 Hz frekans aralığında nyquist eğrisi çizilerek yapıldı.

3.8. Anodik Sıyırma Voltametrisi Yönteminin Uygulanması

Hazırladığımız modifiye elektrot ile Cd metalinin kantitatif analiz için daha hassas ve düşük tayin sınırlarına ulaşabilen kare dalga anodik sıyırma voltametrisi tekniği kullanılmıştır. Yapılan anodik sıyırma voltametrisi çalışmalarında çalışma elektrodu olarak CNT-Calix-CrA ile modifiye edilmiş camsı karbon 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. $1{,}25\times10^{-4}$ mol L^{-1} Cd(II) konsantrasyondaki metal çözeltisine CNT-Calix-CrA ile modifiye edilmiş camsı karbon 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 kare dalga voltamogramları anodik (yani pozitif) yöne doğru alınmıştır. Elektrot yüzeyindeki meydana gelebilecek muhtemel basamaklar aşağıdaki gibidir.

$Cd^{2+}_{(çözelti)}$ + (CNT-Calix-CrA) $_{(yüzey)}$ $\rightarrow$ $[Cd^{2+}$– (CNT-C Cdalix-CrA)$]_{(yüzey)}$ (biriktirme basamağı)

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

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

'yüzey' elektrot yüzeyini, 'çözelti' elektrokimyasal hücre içindeki sulu çözelti anlamına gelmektedir.

3.9. Modifiye ve Sade Camsı Karbon Elektrodun Substrat Performaslarının Karşılaştırılması

CNT-Calix-CrA ile modifiye edilmiş ve sade camsı karbon elektrotların Cd iyonuna karşı duyarlılığını belirlemek için üç elektrotlu hücre sisteminde önce modifiye elektrot sonra bare elektrotla aşağıdaki işlemler yapıldı:

- Hücreye 0,10 M PBS tamponundan 6 ml konuldu.
- Bölüm 3.3.2 de anlatıldığı gibi hazırlanan Cd stok çözeltisinden uygun miktarlarda deney hücresine eklendi.
- Çözeltiden N_2 geçirilip bölüm 3.8 de anlatıldığı gibi optimum şartlarda kare dalga anodik sıyırma voltamogramları alınarak akımlar kaydedildi.
- Her iki elektrot için de Cd (II) derişimine karşı akım değerleri grafiğe geçirilerek duyarlılıkları belirlendi.

3.10. Modifiyeli Elektrodun Optimum Çalışma Koşularının Belirlenmesi

Cd metalinin kantitatif analizli için daha hassas ve düşük tayin sınırlarına ulaşabilen kare dalga sıyırma voltametrisi tekniği kullanılarak elektrokimyasal cevabın optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Bunlar elektrolit türü, modifiye madde miktarı, elektrolit pH'sı, biriktirme potansiyeli, biriktirme süresi yapılmıştır.

3.10.1.Elektrolit Türü

Çalışmada hazırlanan modifiye camsı karbon 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 0,1 M ve pH 5,00 olan Fosfat tamponu, BR çözeltisi , KNO_3 çözeltiler hazırlanmış, tarama hızı 0,1 V s^{-1}, karıştırma hızı 300 rpm, biriktirme potansiyeli -1,0V, biriktirme süresi 120 s olacak şekilde kare dalga sıyırma voltamogramları elde edilmiştir. Optimizasyon deneyleri $2{,}04\times10^{-5}$ mol L^{-1} Cd(II) iyon derişimleri içeren çözeltilerde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sıyırma voltamogramlarındaki pik akımları dikkate alınarak en uygun destek elektrolit çözelti belirlenmiştir.

3.10.2. Modifiye Madde Miktarı

Bölüm 3.6 da hazırlanan modifiye GCE nda en uygun modifiye madde miktarını belirlemek için sırasıyla 2,5; 5,0 ;10,0 ;20,0 ; 30,0 mikro litre CNT-Calix-CrA nın metanoldeki çözeltisi(1,0 mg/ml) elektrot yüzeyine damlatılmıştır. Bu hazırlanan beş ayrı modifiye GCE nin metal iyonuna $2{,}04\times10^{-5}$ mol L^{-1} Cd(II) içeren 0,1M fosfat tampon çözeltisinde voltamogramları alındı ve akım -modifiye madde miktarı grafiğe geçirilerek, optimum miktar belirlendi.

3.10.3. pH

Cd(II) iyonu içeren numunede modifiye elektrodun cevabına pH değerinin etkisini incelemek için; pH'sı 4,00-8,00 aralığında olan beş ayrı fosfat tamponu çözeltisi hazırlandı. $2{,}04\times10^{-5}$ mol L^{-1} içeren çözeltileri hazırlanan farklı pH'lardaki çözeltilerin her biri için, biriktirme potansiyeli -1,0V, karıştırma hızı 300 rpm, biriktirme potansiyeli -1,0V, biriktirme süresi 120 s olacak şekilde ilave edildi. pH'nın Cd(II) iyonuna etkisi incelendi. Elde edilen akım değerinden kararlı hal akım değeri çıkarıldı ve akım farkı bulundu. Aynı işlemler her bir potasyum fosfat çözeltisi için üçer kez tekrarlandı ve elde edilen akım farkı değerleri karşılaştırılarak en iyi pH değeri belirlendi.

3.10.4. Biriktirme Potansiyeli

CNT-Calix-CrA ile modifiye edilmiş camsı karbon 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 0.1 mol L^{-1} fosfat çözeltisi ile pH=5,0'de çalışılmıştır. Tarama hızı 0,1 V s^{-1}, karıştırma hızı 300 rpm, biriktirme süresi 120 s'de $2{,}04\times10^{-5}$ mol L^{-1} mol L^{-1} Cd(II) olacak şekilde ilave edildi. Potansiyel değerlerinin Cd(II) iyonuna etkisi incelendi. Çalışmalarda kullanılacak en uygun potansiyel değeri belirlendi.

3.10.5. Biriktirme Süresi

CNT-Calix-CrA ile modifiye edilmiş camsı karbon elektrot için en uygun biriktirme süresinin belirlenmesi için; 30, 60, 120, 180, 240, 300 s sürede akım değerleri elde edildi. Her bir süre için 0,1 mol L^{-1}fosfat tampon çözeltisinde pH=5,0'de çalışılmıştır. Biriktirme potansiyeli -0,100 V, karıştırma hızı 300 rpm' de, $2{,}04\times10^{-5}$ mol L^{-1} mol L^{-1} Cd(II) olacak şekilde ilave edildi. Biriktirme süresinin Cd(II) iyonuna etkisi incelendi. Çalışmalarda kullanılacak en uygun biriktirme süresi belirlendi.

3.11. Modifiyeli Elektrodun Performans Faktörlerinin Belirlenmesi

3.11.1. Çalışma Aralıgı ve Duyarlılığın Belirlenmesi

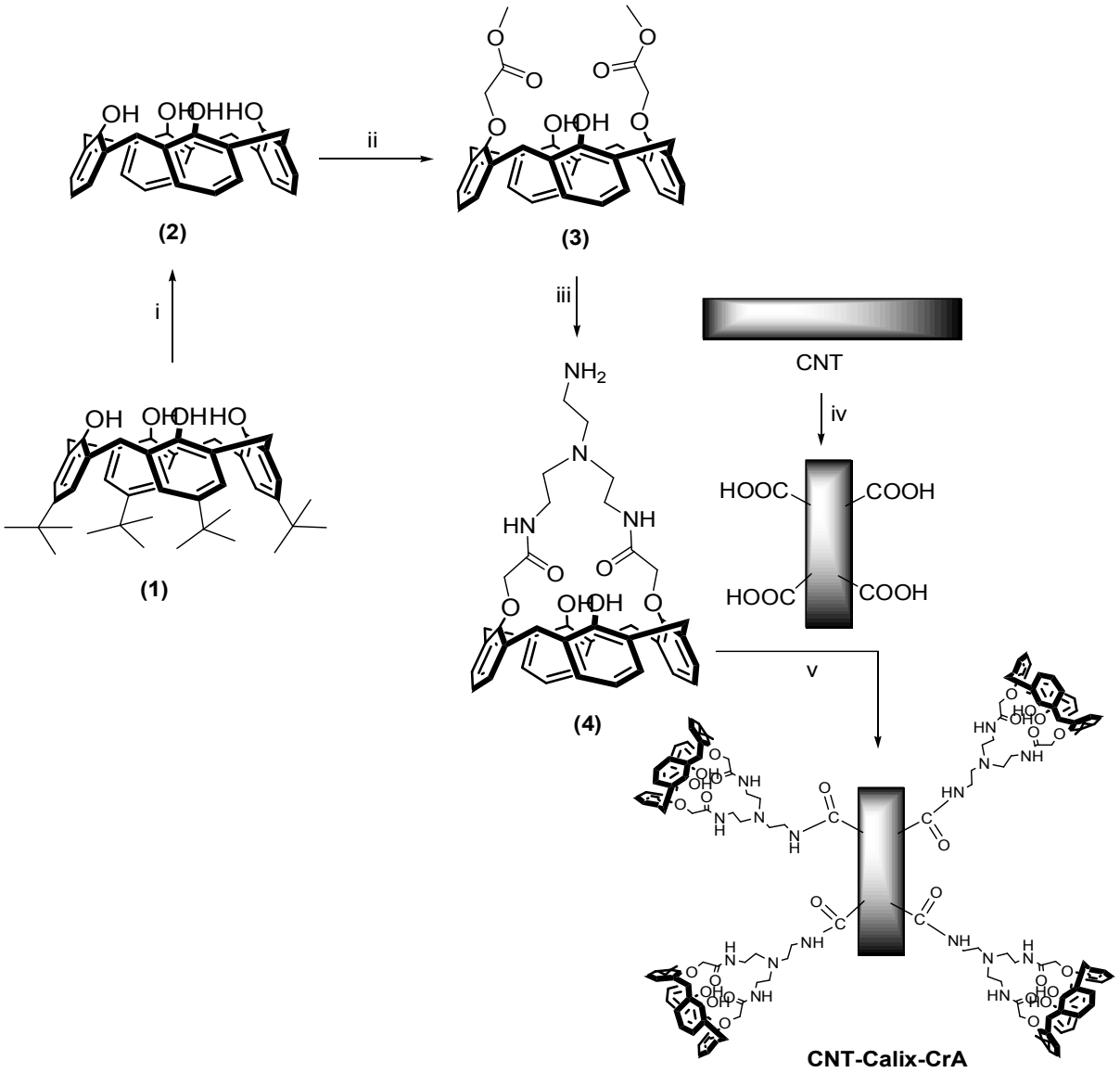
Bölüm 3.6 da ki gibi hazırlanan modifiye elektrodun dogrusal çalışma aralığı ve duyarlılıgın belirlenmesi amacı ile optimum çalışma koşulları altında analit derişimi değiştirilerek akım-potansiyel grafikleri çizilde ve grafikler yardımıyla doğrusal çalışma aralığı ve doğrusal kısmın eğiminden de duyarlılığı belirlendi.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında kadmiyum (II) tayini için modifiye camsı karbon elektrodun hazırlanması düşünüldü bu amaçla bölümümüz organik kimya araştırma laboratuarında sentezlenen çok duvarlı karbon nanotüp immobilize kaliskeren kullanıldı. Bu maddenin metanolde dagıtılıp GCE yüzeyine modifiye edilmsiyle çeşitli elektrotlar hazırlandı. Ayrıca Fe_3O_4 jelatin ve chitosan gibi malzemelerinde ilavesiyle akım cevabı araştırıldı. Ancak cok duvarlı karbonnanotüp içrene kalikseren ile modifiye ettiğimiz GCE en iyi cevabı verdi. Bu tez çalışmasında elde edilen arastırma bulguları ve yorumları aşagıda ayrıntılı olarak verildi.

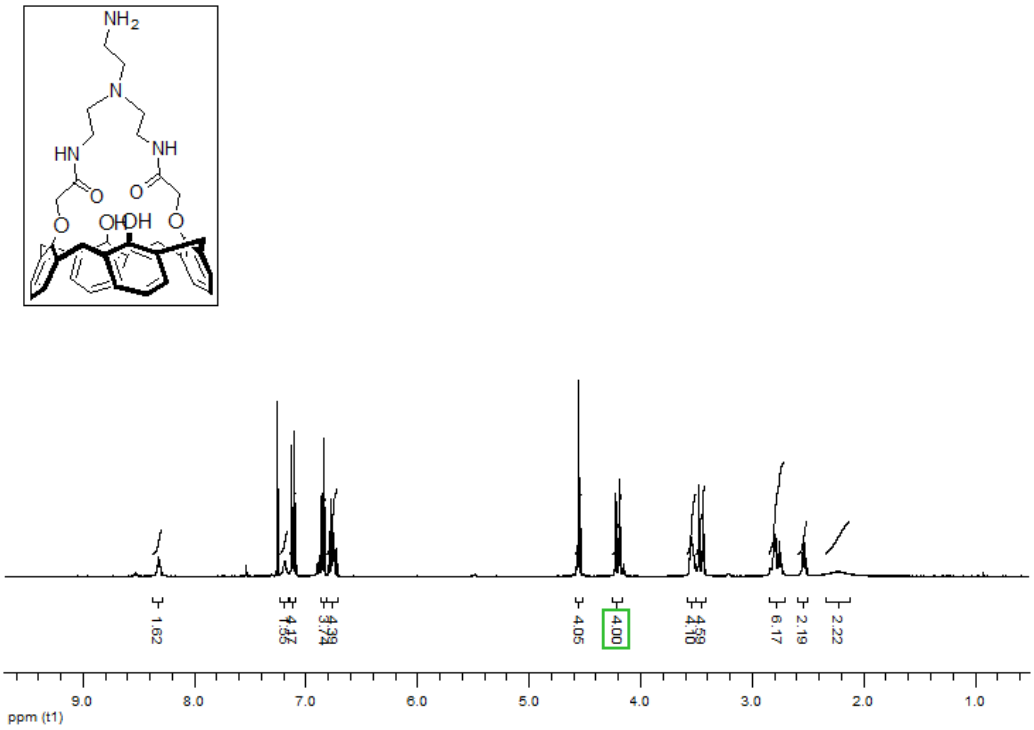
4.1. CNT-Calix-Cra Sentez Ve Karekterizasyonu

Bu çalışmada çıkış maddesi olarak *p-tert*-butylcalix[4]arene secilmiş ve önce 2 türevine sonra diester türevi 3 e dönüştürülmüştür (Şekil 4.1). 3 bileşiği metanol /toluen varlığında tris(2-aminometil)amine ile reaksiyonundan 4 bileşiği sentezlenmiştir (Van Loon ve ark 1990). Mono amin le olan bu bileşik oksitlenmiş karbonnanotüp yüzeyine immobilize edilmiştir (Zhang ve ark 2008). Yeni sentezlenen kalikseren immobilize karbon nanotüp (CNT-Calix-CrA) karakterizasyonu için FTIR, NMR teknikleri kullanılmıştır.



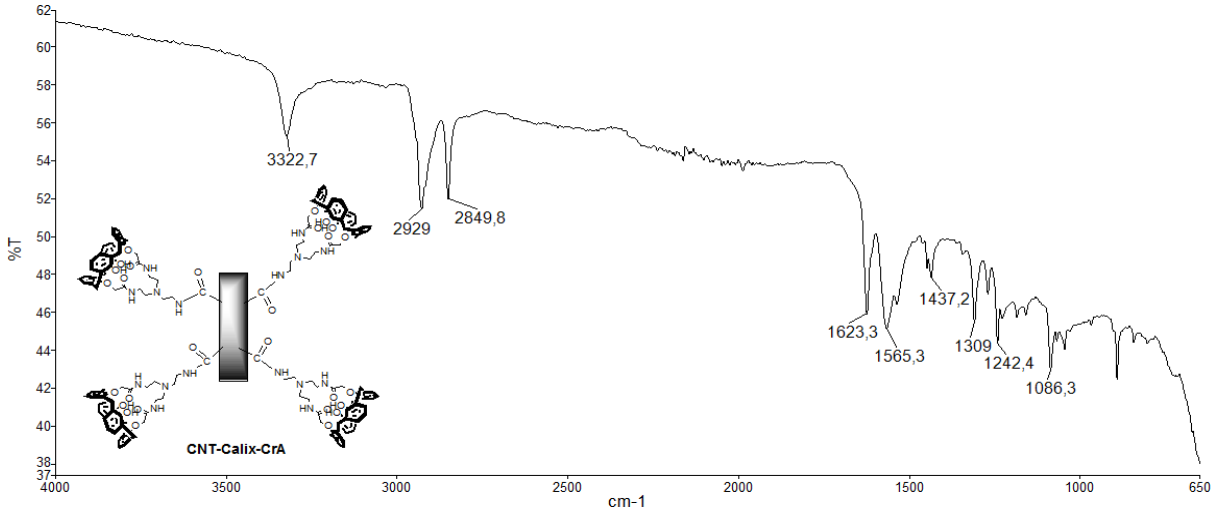
Şekil 4.1 CNT-Calix-CrA Bileşiğinin Reaksiyon Koşulları

4 bileşiği için FTIR spektrumunda 1678 cm^{-1}de (C=O)karekteristik piki görünmekte ve ^{1}H NMR spektrumunda tris(2-aminoethyl)amine ait δ 2.13-2.33 (m, 2H, -N**H**$_2$), 2.53 (t, 2H, *J*= 5.6 Hz, -C**H**$_2$-N), 2.74-2.81 (m, 6H, -C**H**$_2$-), 3.53-3.56 (m, 4H, -C**H**$_2$-) ve 8.32 ppm (t, 2H, *J*= 5.6 Hz, -N**H**)pikleri bu bileeşiği doğrulamaktadır. (şekil 4.2)



Şekil 4.2 4 Bileşiğinin H-NMR Spektrumu

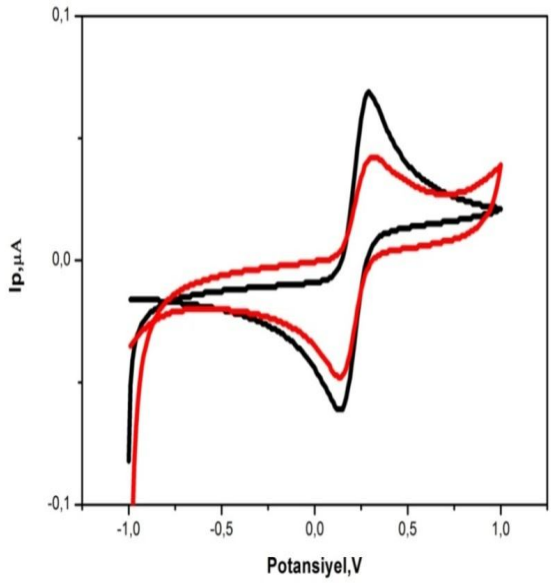
CNT-Calix-CrA bileşiğinde de CNT-COOH için 1700 cm^{-1} (C=O karboksilik grup) amit karbonil grupları için 1623 cm^{-1},görülmektedir. Aynı zamanda calix[4]arene in aromatik c-c bağları 1565 ve 1437 cm^{-1} de karekterize edilmiştir (şekil 4.3.).



Şekil 4.3 CNT-Calix-CrA Bileğinin FTIR Sonuçları

4.2. CNT-Calix-Cra/GCE elektrodunun Karekterizasyonu

Hazırlanan modifiye camsı karbon elektrodun karekterizasyonu araştırılması için dönüşümlü voltametri tekniği kullanıldı. Elde edilen sonuçlar sade camsı karbon elektrodun aynı şartlardaki dönüşümlü voltametri sonuçları ile karşılaştırıldı. Bunun için; 0,05 M $K_3[Fe(CN)_6]$ ve 0,10 M KNO_3 içeren 0,10 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 camsı karbon elektrot için -0,2/+1,0 V potansiyel aralığında dönüşümlü voltamogramları kaydedildi. Şekil 4.2 de görüldügü gibi modifiye camsı karbon elektrodun dönüşümlü voltamagramında akım degerinin düşmesi yüzeyinin modifiye olduğunu göstermektedir.



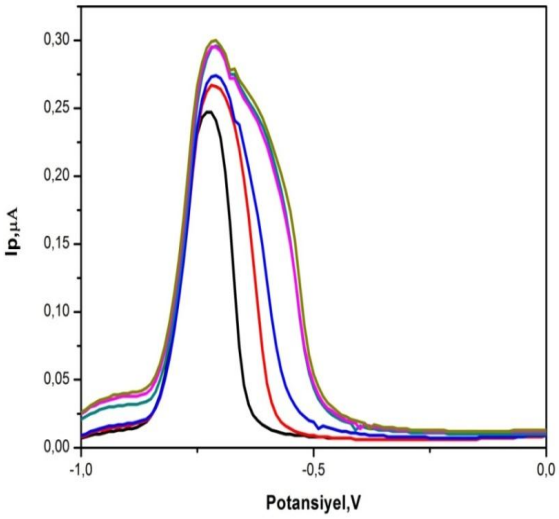
Şekil 4.4 . 0,05 M $K_3Fe(CN)_6$ / $K_4Fe(CN)_6$ 0,10 M KNO_3 pH=7,00 ortamda Modifiye edilmiş (kırmızı)(MGCE)ve bare camsı karbon (siyah)(GCE) elektrotlarına ait dönüşümlü voltamogramlar.

4.3. Modifiye Ve Sade Camsı Karbon Elektrodun Substrat Performaslarının Karşılaştırılması

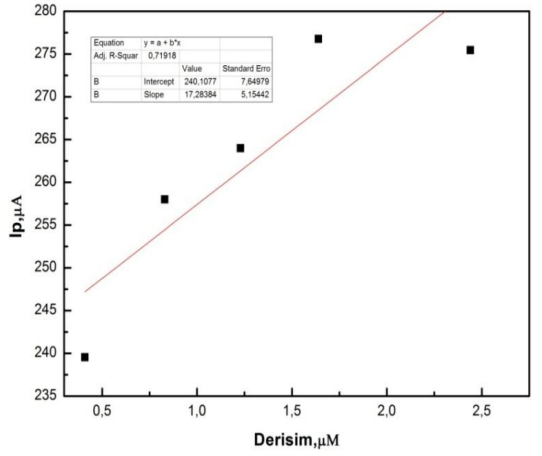
Hazırlanan CNT-Calix-Cra/GCE elektrodun tez çalışmasında analizi yapılması istenilen Cd(II) iyonuna karşı performansını belirlemek için $4,15x10^{-6}$-$2,44x10^{-5}$ aralığında hazırlanan standart Cd (II) iyonuna karşı SWASV(kare dalda anodik sıyırma)

voltamagram grafikleri elde edildi(Şekil 4.3). Aynı işlem sade camsı karbon elektrot içinde yapıldı (Şekil 4.4).

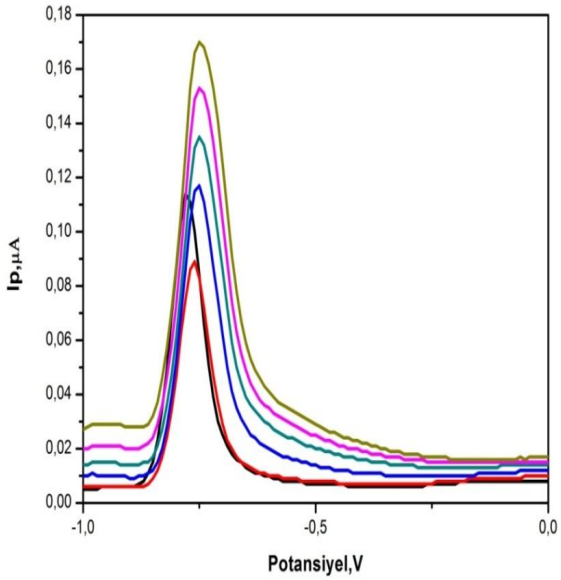
Şekillerden görüleceği gibi sade camsı karbon elektrot için akım degerleri yüksek gibi görünmesine karşın voltamogram için elde edilen pikler simetrik değildir. Karşılaştırma yapabilmek için modifiye edilmemiş GCE nın substrat duyarlılığı Şekil 4.5. de oluşturulan kalibrasyon grafiğinden modifiye edilmiş CNT-Calix-CrA/GCE nin duyarlılığı ise Şekil 4.6 da verilen kalibrasyon grafiğinden hesaplandı. Şekillerde elde edilen eğrilerin duyarlılıkları ve çalışma aralıkları incelendiğinde modifiye edilmiş olan elektrodun Cd duyarlılığının daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir.



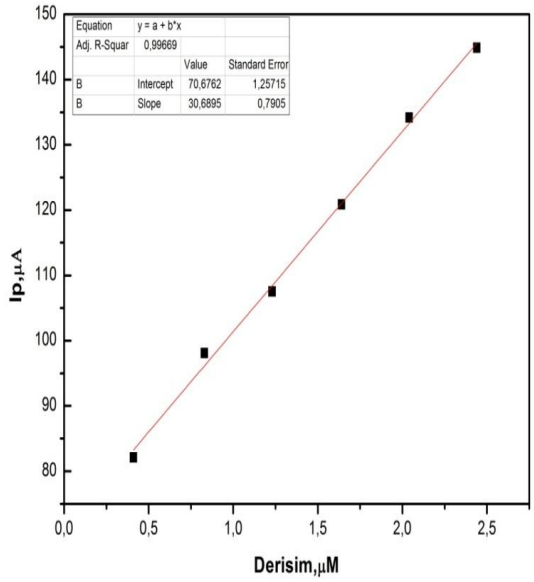
Şekil 4.5. Modifiye Edilmemiş Yüzeyin Cd(II) İyonuna Karşı farklı derişimlerdeki Voltamogramları



Şekil 4.6. Modifiye Edilmemiş Elektrodun Cd(II) Duyarlılığı



Şekil 4.7 Modifiye Edilmiş Yüzeyin Cd(II) İyonuna Karşı Farklı Derişimlerdeki Voltamogramları



Şekil 4.8 Modifiye Edilmiş Elektrodun Cd(II) Duyarlılığı

4.4. Modifiye elektrodun optimum çalışma koşullarının belirlenmesi

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

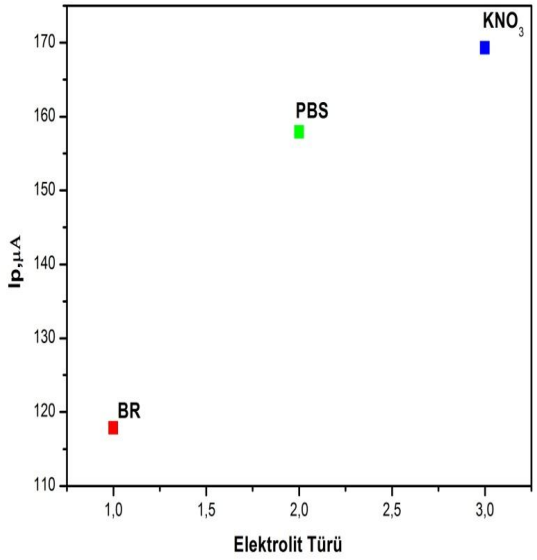
4.4.1. Elektrolit Türü

Çalışmada hazırlanan modifiye CNT-Calix-Cra/GCE un 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 Cd(II) nin sıyırma pik sinyallerine elektrolit türünün etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla 0,1 M ve pH 5,00 olan

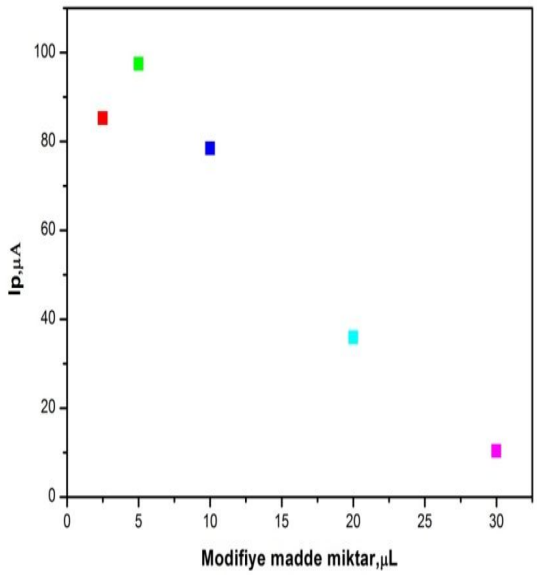
PBS (Fosfat tamponu), BR (Britton-Robinson), 0,1 M KNO_3 çözeltiler hazırlanmış, tarama hızı 0,1 V s^{-1}, karıştırma hızı 300 rpm, biriktirme süresi 120 s olacak şekilde sıyırma voltamogramları elde edilmiştir. Optimizasyon deneyleri $2{,}04\times10^{-5}$ Cd(II) iyon derişimlerini içeren çözeltilerde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sıyırma voltamogramlarındaki pik akımları dikkate alınarak en uygun destek elektrolit çözelti PBS(Fosfat tamponu), olarak belirlenmiştir (Şekil 4.9.)

4.4.2. Modifiye Madde Miktarı

CNT-Calix-Cra/GCE modifiye edilmiş camsı karbon elektrot hazırlamak için için en uygun CNT-Calix-CrA miktarının belirlenmesi amacıyla; camsı karbon elektroda Bölüm 3.6 da hazırlanan CNT-Calix-CrA çözeltisinden : 2,5 µL / 5 µL /10 µL /20 µL /30µL lık kısımlar damlatıldı ve dört elektrot hazırlandı. Her bir elektrot karıştırma hızı 300 rpm, biriktirme potansiyeli -1.3V, biriktirme süresi 120s'de 0,100 M PBS pH=5,00 çözeltisine $2{,}04\times10^{-5}$ Cd(II) olacak şekilde ilave edildi. Her bir modifiye camsı karbon elektrodun Cd(II) iyonuna cevabı ölçüldü. Elde edilen sıyırma voltamogramlarında ki pik akımları dikkate alınarak en uygun modifiye madde miktarı 5µL olarak belirlenmiştir. (Şekil 4.10).



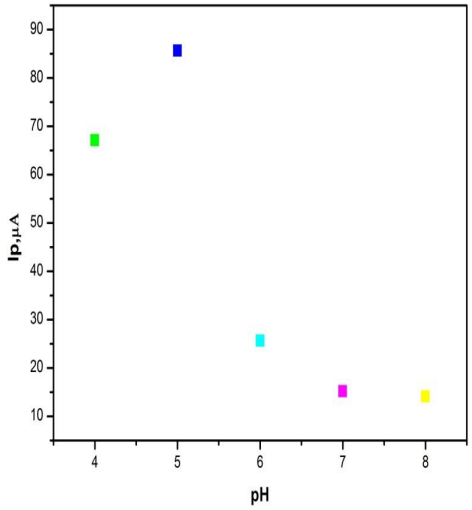
Şekil 4.9. $2{,}04\times10^{-5}$ mol L^{-1} Cd(II) iyonları için farklı elektrolit türünün elektrot cevabına etkisi 0,1 mol L^{-1} KNO_3; pH=5,00 0,1 M PBS; 0,1 M BR, biriktirme potansiyeli: −1,3 V vs. Ag/AgCl, biriktirme süresi: 120 s, karıştırma hızı: 300 rpm)



Şekil 4.10. 2,5 µL / 5 µL /10 µL /20 µL /30µL Cd(II) iyonu için farklı elektrot bileşiminin etkisi (0,1 mol L^{-1} (pH=5,00) PBS, biriktirme potansiyeli: −1,3 V vs. Ag/AgCl, biriktirme süresi:120 s, karıştırma hızı: 300 rpm)

4.4.3 pH

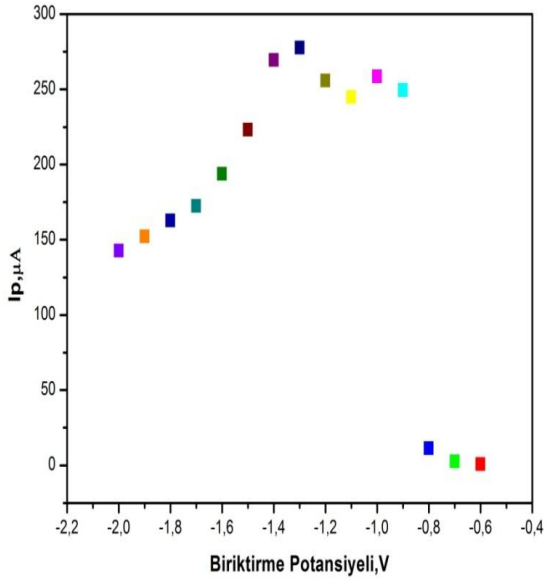
Cd(II) iyonu içeren numunede Elektrolit çözeltinin pH'sının modifiye camsı karbon elektrodun elektrokimyasal cevap üzerine etkisini incelemek için; pH'sı 4,00; 5,00; 6,00; 7,00; 8,00 olan 0,1 M PBS içeren çözeltiler hazırlandı. $2{,}04\times10^{-5}$ mol L^{-1} Cd(II) içeren çözeltilerin hazırlanan farklı pH'lardaki çözeltilerin her biri için tarama hızı 0,1 Vs^{-1}, karıştırma hızı 300 rpm, biriktirme potansiyeli -1,3V, biriktirme süresi 120 s olacak şekilde ilave edildi. pH'nın Cd(II) iyonuna etkisi incelendi. Parametre incelendiğinde enyüksek akım cevabı pH 5,00 olarak ölçüldü ve bu değer optimum pH olarak kabul edildi. Bu nedenle çalışmalarımız optimum pH değerinde yapıldı (Şekil 4.11.)



Şekil 4.11. $2{,}04\text{x}10^{-5}$ mol L^{-1} Cd(II)iyonu için farklı pH'ların elektrot cevabına etkisi (0,1 mol L^{-1} pH= 4 ; 5 ; 6 ; 7 ; 8 PBS, biriktirme potansiyeli: −1,3 V vs. Ag/AgCl, biriktirme süresi: 300 s, , karıştırma hızı: 300 rpm)

4.4.4. Biriktirme Potansiyeli

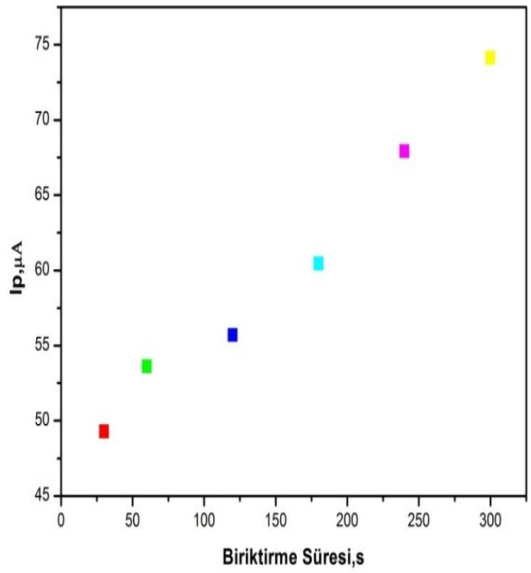
CNT-Calix-CrA ile modifiye edilmiş camsı karbon elektrot için en uygun biriktirme potansiyelinin belirlemek amacıyla elektrodu Cd(II) cevabı 0,1 mol L^{-1} PBS pH=5,00'de Karıştırma hızı 300 rpm, biriktirme süresi 120 s'de incelendi. -0,5; -0,6; -0,7; -0,8; -0,9; -1,0; -1,1; -1,2; -1,3 V potansiyel değerlerinde akım değerleri elde edildi. (Şekil 4.12.) de görüldüğü gibi en yüksek akım cevabı veren potansiyel -1,3 V belirlendi ve bundan sonraki çalışmalarda bu potansiyel değerinde biriktirme yapıldı.



Şekil 4.12. 2,04x10^{-5} mol L^{-1} Cd(II) iyonu için biriktirme potansiyelinin elektrot cevabına etkisi
(-0,5; -0,6 ; -0,7; -0,8; -0,9; -1,0; -1,1; -1,2; -1,3; -1,4; -1,5; -1,6; -1,7; -1,8; -1,9; -2,0) V 0,1 mol L^{-1} PBS (pH=5,0) Ag/AgCl, biriktirme süresi: 120 s, karıştırma hızı: 300 rpm,)

4.4.5 Biriktirme Süresi

CNT-Calix-CrA ile modifiye edilmiş camsı karbon elektrot için en uygun biriktirme süresinin belirlenmesi için; 30, 60, 120, 180, 240, 300 sn sürede akım değerleri elde edildi. her bir süre için 0,1 mol L^{-1} PBS pH=5,0'de çalışılmıştır. Biriktirme potansiyeli -1,3 V, karıştırma hızı 300 rpm' de, 2,04x10^{-5} mol L^{-1} Cd(II) olacak şekilde ilave edildi. Biriktirme süresinin Cd(II) iyonuna etkisi incelendi (Şekil 4.13.) de görüldüğü gibi biriktirme süresi ile akım cevabı artmaktadır. Fakat uzun analiz süresi dezavantaj olacağından çalışmalarda kullanılacak en uygun biriktirme süresi 120 s olarak belirlendi.



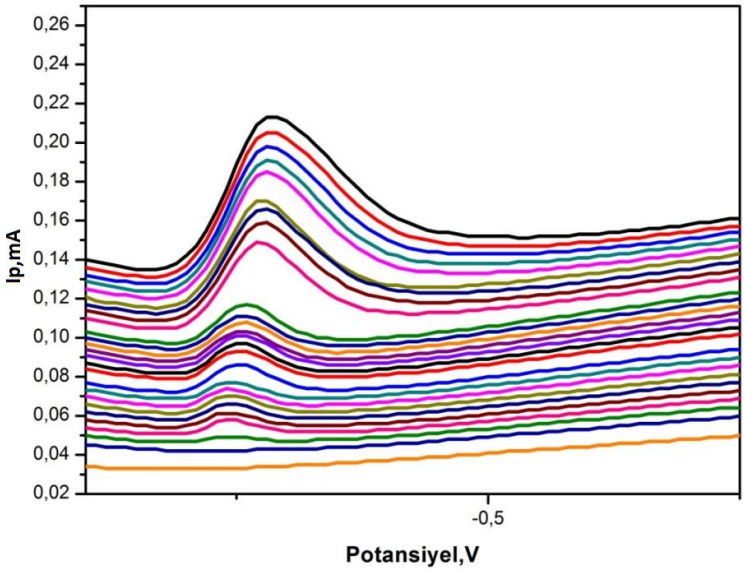
Şekil 4.13. $2{,}04\times10^{-5}$ mol L^{-1} Cd(II) iyou için biriktirme süresinin elektrot cevabına etkisi
(30; 60; 120; 180; 240; 300 s 0,1 mol L^{-1} PBS(pH=5,0) , biriktirme potansiyeli: −1,3 V vs. Ag/AgCl, karıştırma hızı: 300 rpm)

4.5. Modifiye Elektrodun Performans Faktörlerinin Değerlendirilmesi

Hazırlanan CNT-Calix-Cra/GCE un optimum çalışma koşulları belirlendikten sonra, bu koşulllarda çalışma aralığı ve duyarlılığı, tekrarlanabilirlik gibi performans faktörleri incelendi.

4.5.1. Çalışma Aralığı ve Gözlenebilme sınırı

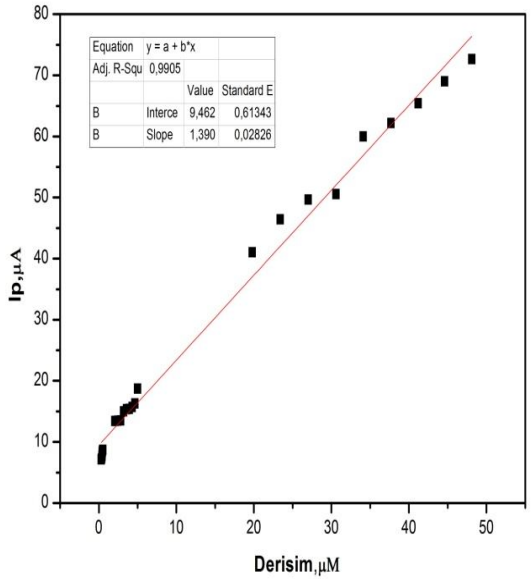
Optimum çalışma koşullarında modifiye elektrodun Cd(II) cevabı bölüm 3 .11.1 de anlatıldıgı gibi belirlendi bu amaçla akım değerleri Cd(II) derişimine karşı grafige geçirilerek Şekil 4.15 Şekil 4.16 da verildi. Bu eğrilerden yararlanılarak elektrodun dogrusal çalışma aralığı,duyarlılığı ve validasyon verileri kalibrasyon eğrileri çizilerek bulundu. CNT-Calix-Cra/GCE için doğrusal çalışma aralığı $3{,}23\text{x}10^{-7}$ - $4{,}81\text{x}10^{-5}$ ve korelasyon sabiti 0,9905 tir.



Şekil 4.14. Modifiye Edilmiş Yüzeyin Cd(II) İyonuna Karşı $3{,}23x10^{-7}$ - $4{,}81x10^{-5}$ Aralığındaki Voltamogramları

Çizelge 4.1. CNT-Calix-CrA GC ile Cd(II) Tayin Yöntemi için Kalibrasyon grafiği validasyon verileri

Parameter	**Cd(II)**
Lineer Aralık (M)	$3{,}23x10^{-7}$ - $4{,}81x10^{-5}$
Denklem	y=a+bx
Eğim (µA L μg^{-1})	1,390±0,028
Kesim noktası (µA)	-9,462±0,613
Koralasyon sabiti(R^2)	0,9905



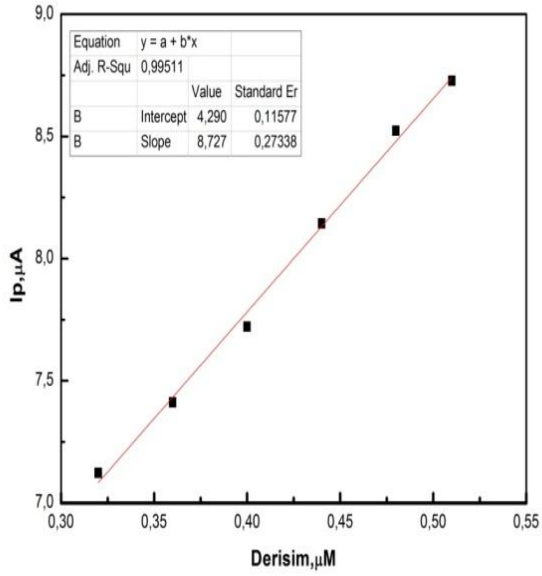
Şekil 4.15. Modifiye Edilmiş Elektrodun $3{,}23x10^{-7}$ - $4{,}81x10^{-5}$Aralığında Cd(II) Duyarlılığı

gözlenebilme ve tayin sınırını hesaplayabilmek için Cd(II) için akım cevabı alabildiğimiz (0,3 - 48)10^{-6} µM aralığında elde ettiğimiz kalibrasyon egrisinden faydalanıldı.(Şekil 5.3). 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) .

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

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

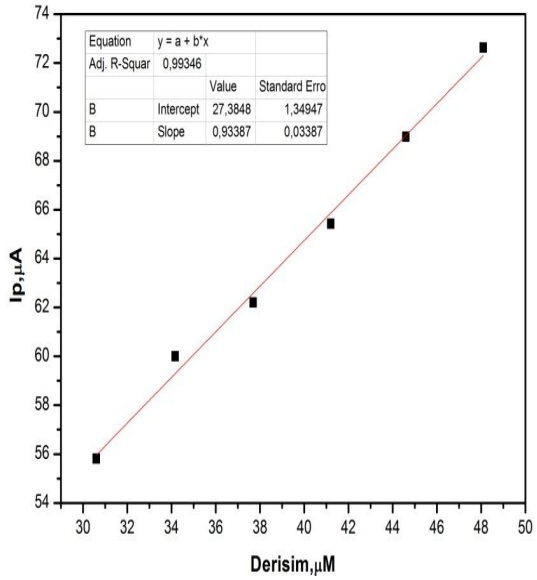
En düşük kalitatif ve kantitatif derişimler(LOD ve LOQ) Cd(II) için $4{,}37x10^{-8}$ ve$1{,}3x10^{-7}$ mol/L olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.16. Modifiye edilmiş elektrodun $3{,}006x10^{-5}$- $4{,}81x10^{-5}$ aralığında Cd(II) duyarlılığı

Çizelge 4.2. CNT-Calix-CrA GC ile Cd(II) Tayin Yöntemi için Kalibrasyon grafiği validasyonu

Parameter	**Cd(II)**
Lineer aralık (M)	$3{,}006x10^{-5}$- $4{,}81x10^{-5}$
Denklem	y=a+bx
Eğim (µA L μg^{-1})	8,727±0.273
Kesim noktası (µA)	4,290±0,1157
Koralasyon sabiti(R^2)	0,99511



Şekil 4.17. Modifiye edilmiş elektrodun 3,23x10^{-7}- 4,9x10 $^{-7}$aralığında Cd(II) duyarlılığı

Çizelge 4.3. CNT-Calix-CrA GC ile Cd(II) Tayin Yöntemi için Kalibrasyon grafiği validasyon

Parameter	**Cd(II)**
Lineer aralık (M)	3,23x10^{-7}- 4,9x10 $^{-7}$
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

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada Cd(II) tayini için CNT-Calix-Cra/GCE modifiye elektrot hazırlandı ve bu elektrot için elde edilen sonuçlar aşagıda kısaca özetlendi;

- Modifikasyon işlemi kolay ve kısa zaman içinde yapılabilmektedir.
- Cd(II) tayininde geniş bir derişim aralığında (3,23x10^{-7}-4,81x10^{-5}) çalışabilmektedir.
- Gözlenebime sınırı çok düşüktür. (4,37x10^{-8})

Bizim çalışmamızda hazırladığımız modifiye camsı karbon elektrodun, yukarıda sayılan avantajlar göz önünde bulundurularak gerçek numunelerde 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. ."

Adeloju, S. B., A. Ohanessian and N. N. Duc (2005). "Electrosynthesis and characterization of composite polypyrrole-dextran-sulfite oxidase films." Synthetic Metals **153**(1-3): 17-20.

Afkhami A., B. 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., G. 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.

Balazs, B. T., G.; Horvath, G.; Grün, A.; Csokai, V.; Töke, L.; Bitter, I. Eur. J. (2001). "Synthesis and Structure Elucidation of Chromogenic Calix(4)arene Indophenels Capped by Carboxamide Bridges".Eur. J.Org. Chem. : 61-71.

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

Bard, A. J., Faulkner, L.R. (2001). "Electrochemical Methods, Fundamentals and Application,."

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

Belıles, R. V. (1970) "Metals, in Toxicology.The Basic Science of Posions".L.j. Caserett &..1.Ditil (Eds.V MacmiUun Publ. Co,Inc., New York

Bernnsteiner, A. (1991). "Electrochemical Study and Characterization of Novel Microelectrode Materials " New Mexico State University.

Brett, C. M. A., A. M. O. Brett and L. C. Mitoseriu (1994). "Amperometric and Voltammetric Detection in Batch Injection-Analysis." Analytical Chemistry **66**(19): 3145-3150.

Buica, G. O., E. M. Ungureanu, L. Birzan, A. C. Razus and L. R. Mandoc (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.

Cirugeda Delgado, C. Ş. D. A., 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). "Food Toxicology." Part B: Contaminants and Additives.

Copeland, T. R., Skogerboe, R.K., (1974). "Anodic stripping voltammetry." **46**: 1257A- 1268A.

D, G. (2005). Deniz suyu ve mineral sulardaki bazi eser elementlerin $Al(OH)_3$ ile birlikte çöktürülerek ayrilmasi ve faas ile tayini

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

Devi, R., S. Yadav and C. S. Pundir (2011). "Electrochemical detection of xanthine in fish meat by xanthine oxidase immobilized on carboxylated multiwalled carbon nanotubes/polyaniline composite film." Biochemical Engineering Journal **58-59**: 148-153.

Dogan-Topal B., B.-P. 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-Chemical **177**: 841– 847.

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

Dunnick, J. K., Fowler, B., A., (1988). "Cadmium in Handbook on Toxicity of Inorganic Compounds."

El Nabavvi, A., Heınzow, B.. Kruse, H. (1987). As, Cd. Ctı, Pb, Hg and Zn in fish fronı." Alexandria Region ,Bull. Environ, Contom. Toxical., Egypt.39, 889-897.

Esteban, M. and E. Casassas (1994). "Stripping Electroanalytical Techniques in Environmental-Analysis." Trac-Trends in Analytical Chemistry **13**(3): 110-117.

Fathirad F., A. 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. ." **97**: 219-236.

Fogg, A. G. and J. Wang (1999). "Terminology and convention for electrochemical stripping analysis." Pure and Applied Chemistry **71**(5): 891-897.

Ganjali, M. R. K., N. M.; Faridbod, F.; Khoee, S.; Norouzi, P., (2010). "Determination of Pb2+ ions by a modified carbon paste electrode based on multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) and nanosilica, Journal of Hazardous Materials." **175**: 415-419.

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, S. 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." **36**: 102-107.

Gosser, J. D. K. (1994). "Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms."

Gutsche, C. D., D. E. Johnston and D. R. Stewart (1999). "Calixarenes paper 53 - Pathways for the reversion of p-tert-butylcalix[8]arene to p-tert-butylcalix[4]arene." Journal of Organic Chemistry **64**(10): 3747-3750.

Jagner, D., Granelli, A., (1976). "Potentiometric stripping analysis. ." **83**: 19-26.

Jain, R. and J. A. Rather (2011). "Voltammetric determination of antibacterial drug gemifloxacin in solubilized systems at multi-walled carbon nanotubes modified glassy carbon electrode." Colloids and Surfaces B-Biointerfaces **83**(2): 340-346.

Jarup, L., ve Akesson, A. 2 (2009). " Current status of cadmium as an environmental health problem." Toxicol Appl Pharmacol **1**: 238(233):201-238.

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

Jorge, E. O., M. M. Rocha, I. T. E. Fonseca and M. M. M. Neto (2010). "Studies on the stripping voltammetric determination and speciation of chromium at a rotating-disc bismuth film electrode." Talanta **81**(1-2): 556-564.

Kachoosangi, R. T. and R. G. Compton (2013). "Voltammetric determination of Chromium(VI) using a gold film modified carbon composite electrode." Sensors and Actuators B-Chemical **178**: 555-562.
Kalvado, R. (1984). "Adsorptive stripping voltammetry of electroactive organic compounds." **162**: 197-205.

Karaman, Y. (2014). "Investigation of electrochemical behavior of Calmagite at a glassy carbon electrode." Dyes and Pigments **106**: 39-44.

Kasassi, A., P. Rakimbei, A. Karagiannidis, A. Zabaniotou, K. Tsiouvaras, A. Nastis and K. Tzafeiropoulou (2008). "Soil contamination by heavy metals: Measurements from a closed unlined landfill." Bioresource Technology **99**(18): 8578-8584.

Kokkinos, C., Economou, A., (2008). "Stripping analysis at bismuth- based electrodes." **2008**: 183-190.

Kul D, P. 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., P. S. Sharma and B. B. Prasad (2007). "Imprinted polymer-modified hanging mercury drop electrode for differential pulse cathodic stripping voltammetric analysis of creatine." Biosensors & Bioelectronics **22**(12): 3302-3308.

Levent, A., A. Altun, Y. Yardim and Z. Senturk (2014). "Sensitive voltammetric determination of testosterone in pharmaceuticals and human urine using a glassy carbon electrode in the presence of cationic surfactant." Electrochimica Acta **128**: 54-60.

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.

Merian, E. (1990). "Environmental Chemistry and Biological Effects of Cadmium Compounds." Toxicological and Environmental Chemistry **26**(1-4): 27-44.

Mortada, W. I., M. A. Sobh and M. M. El-Defrawy (2004). "The exposure to cadmium, lead and mercury from smoking and its impact on renal integrity." Medical Science Monitor **10**(3): Cr112-Cr116.

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., P. Weronski, P. Nowak and J. Barbasz (2012). "Voltammetric studies of colloidal particle monolayer on a gold rotating disk electrode." Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects **403**: 62-68.

Omarova, A. and C. J. C. Phillips (2007). "A meta-analysis of literature data relating to the relationships between cadmium intake and toxicity indicators in humans." Environmental Research **103**(3): 432-440.

Ozden, T. A., G. Gokcay, H. V. Ertem, O. D. Suoglu, A. Kilic, S. Sokucu and G. Saner (2007). "Elevated hair levels of cadmium and lead in school children exposed to smoking and in highways near schools." Clinical Biochemistry **40**(1-2): 52-56.

Palecek, E. (1992). "Adsorptive Transfer Stripping Voltammetry - Effect of Electrode Potential on the Structure of DNA Adsorbed at the Mercury Surface." Bioelectrochemistry and Bioenergetics **28**(1-2): 71-83.

Piech R, B. 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.".

Serdar, M. A., B. S. Akin, C. Razi, O. Akin, S. Tokgoz, L. Kenar and O. Aykut (2012). "The Correlation Between Smoking Status of Family Members and Concentrations of Toxic Trace Elements in the Hair of Children." Biological Trace Element Research **148**(1): 11-17.

Supian F. L., R. 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." **26(13)**: 10906–10912.

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

Unob, F. A., Z.; Vicens, J., (1998)."An Anthracence -Based Flourescent Sensor for Transition Metals Ions Derived From Tetrahedron Lett., **39**: 2951-2954.

Van Den Berg, C. M. G. (1991). "Potentials and Potentialities of Cathodic Stripping Voltammetry of Trace-Elements in Natural-Waters." Analytica Chimica Acta **250**(1): 265-276.

Van Loon, J. D. A., A.; Coppi, L.; Verboom, W.; Pochini, A.; Ungaro, R.; Harkema, S.; Reinhoudt, D. N. J. (1990). "Selective functionalization ofcalix[4]arenes at the upperrim" Org. Chem **55**: 5639-5646.

Wang, J. (1994). "Decentralized Electrochemical Monitoring of Trace-Metals - from Disposable Strips to Remote Electrodes - Plenary Lecture." Analyst **119**(5): 763-766.

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

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

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, .

Zhang, T. X., M.; He, L.; Xi, K.; Gu, M.; Jiang, Z. (2008). "Synthesis, characterization and cytotoxicity of phosphorly choline -grafted water-soluble carbon nonotubes" **46**: 1782-1791.

Zoski, C. (2007). "Handbook of Electrochemistry."

ÖZ GEÇMiŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı	**:**	Aygen DEMİR
Uyruğu	**:**	T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi	**:**	Osmangazi/BURSA
Telefon	**:**	05457964869
Faks	**:**	
e-mail	**:**	aygendemir1@gmail.com

EĞİTİM

Derece		**Adı, İlçe, İl**	**Bitirme Yılı**
Lise	:	Süleyman Çelebi Lisesi,Osmangazi,Bursa	2008
Üniversite	:	Selçuk Üniversitesi,Fen Fakültesi,Kimya Bölümü, Selçuklu, Konya	2013
Yüksek Lisans	:	Selçuk Üniversitesi, Fen Fen Bilimleri Enstitüsü,Kimya Anabilim Dalı, Selçuklu, Konya	Devam ediyor
Doktora	:	**-**	

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	**Kurum**	**Görevi**
2016	Feza OSGB	İş Güvenliği Uzmanı
2016	INDEC	

UZMANLIK ALANI

Spektrokimyasal Metotlar ile Analiz

BİLİMSEL ÇALIŞMALAR

YABANCI DİLLER

İngilizce