



T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI AMİNLİ BİLEŞİKLERİN ELEKTROKİMYASAL MODİFİKASYONU,MODİFİYE YÜZEYLERİN KARAKTERİZASYONU VE UYGULAMALARI

Burcu KÖMÜRCÜ

YÜKSEK LİSANS

Kimya Anabilim Dalını

Temmuz - 2017
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

YÜKSEK LİSANS

BAZI AMİNLİ BİLEŞİKLERİN ELEKTROKİMYASAL MODİFİKASYONU,MODİFİYE YÜZEYLERİN KARAKTERİZASYONU VE UYGULAMALARI

Burcu KÖMÜRCÜ

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Zafer YAZICIGİL

2017, 73 Sayfa

Jüri
Prof. Dr. Zafer YAZICIGİL
Yrd. Doç. Dr. Melike BİLGİ
Yrd. Doç. Dr. Fatih DURMAZ

Bu çalışmada bazı aminli bileşiklerin elektrokimyasal davranışları, 0,1 M tetrabutil amonyum tetra-floroborat (TBATFB)'ın asetonitril içinde hazırlanmış çözeltilerinde ve camsı karbon(GC) elektrot yüzeyinde farklı elektrokimyasal metodlar kullanılarak sonuçlar araştırılmıştır. Bu incelemeler için öncelikle Potasyum Ferrisiyanid ($K_3Fe[CN]_6$ (HCF(III)) ve Ferrosen ile yalın GC elektrotta dönüşümlü voltametri(CV) tekniği ile çalışılmıştır. Daha sonra aminli bileşiklerin çalışma aralıklarını bulmak amacı ile farklı aralıklarda CV tekniği ile taramalar yapılmıştır. Böylece elektrotların optimum koşullarda modifiye edilmesi ve bu optimum koşulların CV tekniği ile kayda alınması amaçlanmıştır. Optimum koşullarda alınan voltamogramlar incelenmiş ve çalışmaya en uygun aminli bileşikler seçilmiştir. Seçilen bu aminli bileşikler ile elektrot yüzeyler modifiye edilerek, modifiye yüzeylerin çeşitli teknikler ile elektrokimyasal davranışları incelenmiştir. Daha sonra bu modifiye yüzeylerin metal tutma kapasitelerini test etmek amacı ile $CuCl_2.2H_2O$ bileşiğinin Britton Robinson (BR) tampon çözeltisi ile farklı pH'larda çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan bakırlı çözeltinin öncelikle yalın GC elektrotta Cu^{2+} için -0,3/+0,3 V potansiyel aralığında incelenmesine karar verilmiştir. Bu aralıkta yapılan testler 0,1 saniyede 2 kez olmak üzere ve 25 mV'luk puls uygulanarak Difarensiyel Puls Voltametri(DPV) yöntemi ile metal tutma kapasiteleri incelenmiştir. Bu çalışmalar sonucunda elde edilen veriler seçilen aminli bileşikler için kıyaslanmış ve aminli bileşiklerin metal tutma kapasiteleri tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Aminli Bileşikler, Dönüşümlü Voltametri (CV), Difarensiyel Puls Voltametri (DPV), Elektrokimyasal Modifikasyon, Metal Tutma Kapasitesi, Yüzey Karakterizasyonu

ABSTRACT

MS THESIS

ELECTROCHEMICAL MODIFICATION OF SOME AMINOUS COMPOUNDS, CHARACTERIZATION AND APPLICATIONS OF MODIFIED SURFACES

Burcu KÖMÜRCÜ

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

Advisor: Prof. Dr. Zafer YAZICIGIL

2017, 73 Pages

Jury
Advisor Prof. Dr. Zafer YAZICIGİL
Asst.Prof.Dr. Melike BİLGİ
Asst.Prof.Dr. Fatih DURMAZ

In this work, the elechtrochemical behavior of some amine compounds was investigated by using various elechtrochemical methods on the glassy carbon(GC) electrode surface and in the 0,1 M tetra-fluoroborate (TBATFB) which in aceyonitrile solutions. For this studies; firstly worked on bare GC electrode with Potassium ferricyanide $K_3Fe[CN]_6$ (HCF(III)) and Ferrose by using cycling voltametry(CV) technique. Afterwards, scans were performed with CV technique at different intervals in order to find the working ranges of the amine compounds. Thus, it is aimed to find modify the electrodes to optimum conditions and to record these optimum conditions with the CV technique. The voltamograms which were taken under optimum conditions were examined and the most suitable amine compounds were selected for the study. By modifying the electrode surfaces with these selected amine compounds, the electrochemical behaviors of the modified surfaces were investigated by various techniques. Then, to test the metal holding capacities of these modified surfaces, compound of $CuCl_2.2H_2O$ were prepared as solution with Britton Robinson(BR) buffer solution at different pH's. The prepared copper solution is primarily used on the bare GC electrode and the metal holding capacities were investigated by Differential Pulse Voltammetry(DPV) method to applying -0,3/+0,3V potantial range, 0,1 second, 2 times and 25mV puls for Cu^{2+}. As a result of these studies; the data obtained are compared for the selected aminie compounds and metal retention capacities of amine compounds have been determined.

Keywords: Amine Compounds, Cycle Voltametry(CV), Differential Pulse Voltammetry(DPV), Elechtrochemical Modification, Metal Holding Capacity, Surface Charactarization

ÖNSÖZ

Bu çalışma; Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyesi olan Prof. Dr. Zafer YAZICIGİL yönetiminde hazırlanmış ve Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne Yüksek Lisans tezi olarak sunulmuştur.

Yüksek lisans tezimi yürüten ve her daim desteğini esirgemeyen saygıdeğer hocam Prof. Dr. Zafer YAZICIGİL'e yardımlarından dolayı şükranlarımı sunar ve yüksek lisans eğitimim boyunca bana kattığı bilgi birikiminden dolayı teşekkür ederim.

Bana bu çalışmamda destek olan ve hayatım boyunca bana maddi manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, daima eğitimin önemli olduğunu hatırlatan ve bu eğitimi almamda başrol olan, beni her zaman doğru yönde ilerlemeye teşvik eden değerli aileme; annem Gülcan YAVUZ ve saygıdeğer babam Mehmet YAVUZ'a en derin teşekkürlerimi sunuyorum. Ayrıca her zaman yanımda olan ve bu tezi bitirmemde en büyük destekçilerimden olan eşim Kenan KÖMÜRCÜ'ye ve kardeşim İbrahim Furkan YAVUZ'a desteklerinden ötürü teşekkür ediyorum.

Burcu KÖMÜRCÜ
KONYA-2017

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iii**

ABSTRACT ..... **iv**

ÖNSÖZ ..... **v**

İÇİNDEKİLER ..... **vi**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **viii**

1.GİRİŞ…… 1

1.1. Elektrokimya……...…….……2
1.1.1. Redoks tepkimeleri …..…….……2
1.1.2. Redoks tepkimelerinin dengelenmesi ..…….……2
1.2. Elektrokimyasal Hücreler ……..…3
1.2.1 Elektrokimyasal teknikler ..…….…….3
1.3 Voltametri…….…….....5
1.3.1.Dönüşümlü voltametri (CV)……..5
1.3.2.CV tekniği ile elektron mekanizmasının belirlenmesi ……....7
1.3.3.Voltametrinin çalışma prensibi ……..……9
1.3.4.Voltametrik hücrenin bileşenleri …..…….……...9
1.3.4.1. Voltametrik kap……...…….……...9
1.3.4.2. Destek elektrolit…… ..……..……..……..9
1.3.4.3. Çalışma (indikatör) elektrodu ……....……..9
1.3.4.4. Karşılaştırma (referans) elektrodu ……....……11
1.3.4.5. Ag/AgCl referans elektrot …….……...12
1.3.4.6. Yardımcı (karşıt) elektrot ……..…..13
1.3.4.7. Karbon elektrot ……...……...14
1.3.5.Difarensiyel puls voltametrisi (DPV)……..14
1.4. Yüzey Modifikasyonu ve Modifiye Yüzeylerin Karakterizasyonu ……....15
1.4.1 Modifikasyon……..15
1.4.2 Yüzey modifikasyon metodları ……....16
1.4.3 Modifiye yüzeylerin karakterizasyonu …….. 19
1.5 Aminli Bileşikler……..…….....20
1.5.1 Alifatik aminler……...……...20
1.5.2 Aromatik aminler……....…21
1.6 Aminlerin Fiziksel Özellikleri……..21
1.6.1 Genel özellikler……..…….21

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI ..... ……23

3. MATERYAL VE YÖNTEM..... 27

3.1 Kullanılan Bileşikler ve Cihazlar……..…27
3.1.1 Kullanılan bileşikler ve genel özellikleri…….……27
3.1.2. Kullanılan cihazlar……..……28
3.1.2.1. Gamry reference 600……..,,…28

3.1.2.2. AND GR analytical balance……..……...28
3.1.2.3. Sonikatör…….……..28
3.1.2.4. pH metre ……..……...29
3.1.2.5. Üç elektrotlu hücre düzeneği……...29
3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Çözeltilerin Hazırlanması ……..…29
3.2.1. HCF(III) çözeltisinin hazırlanması…….....…29
3.2.2. TBATFB çözeltisinin hazırlanması……...….29
3.2.3. Ferrosen çözeltisinin hazırlanması…….….29
3.2.4. BR-2 tampon çözeltisinin hazırlanması…..…....30
3.2.5. Difenilamin çözeltisinin hazırlanması……...……..30
3.2.6. Trifenilamin çözeltisinin hazırlanması……....30
3.2.7. Trifenilfosfin çözeltisinin hazırlanması……...30
3.3. Çalışmada Kulllanılan GC Elektrot Yüzeyinin Temizlenmesi……..…30

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI ve TARTIŞMA…….32

4.1. Çalışmada Kullanılan Aminli Bileşiklerin Çalışma Potansiyel Aralıklarının Bulunması……..…….. 32
4.1.1. Difenilaminin çalışma potansiyel aralığının bulunması…….....……..32
4.1.2. Trifenilaminin çalışma potansiyel aralığının bulunması……..…..34
4.1.3. Trifenilfosfin çalışma potansiyel aralığının bulunması……..……37
4.2. GC Yüzeylerin Aminli Bileşikler ile Modifikasyonu ve CV Sonuçlarının Alınması.....…….……39
4.3. GC Yüzeylerin BR Tamponu Ortamındaki Aminli Bileşikler ile Modifikasyon Deneyleri ve Elektrokimyasal Karakterizasyonları…….....…42
4.3.1. pH=2 BR ortamında elde edilen difenilaminin voltamogramları...……...42
4.3.2. pH=5 BR ortamında elde edilen difenilaminin voltamogramları……..45
4.3.3. pH=7 BR ortamında elde edilen difenilaminin voltamogramları…….....46
4.3.4. pH=11 BR ortamında elde edilen difenilaminin voltamogramları...……48
4.3.5. pH=2 BR ortamında elde edilen trifenilaminin voltamogramları…….....50
4.3.6. pH=5 BR ortamında elde edilen trifenilaminin voltamogramları……...52
4.3.7. pH=7 BR ortamında elde edilen trifenilaminin voltamogramları……...54
4.3.8. pH=11 BR ortamında elde edilen trifenilaminin voltamogramları…….....56
4.3.9. pH=2 BR ortamında elde edilen trifenilfosfinin voltamogramları……58
4.3.10. pH=5 BR ortamında elde edilen trifenilfosfinin voltamogramları……..…60
4.3.11. pH=7 BR ortamında elde edilen trifenilfosfinin voltamogramları…….....62
4.3.12. pH=11 BR ortamında elde edilen trifenilfosfinin voltamogramları……64
4.4. Metal Uygulamaları…….....65

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER…….68

5.1. Sonuçlar……68
5.2. Öneriler……...…..70

EK-1. ŞEKİLLER DİZİNİ…….73

EK-2. TABLO DİZİNİ……...76

ÖZGEÇMİŞ 77

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

ACN	Asetonitril
BR	Britton-Robinson
BR-2/5/7/11	Britton-Robinson çözeltisinin pH=2/5/7/11 ortamındaki çözeltisi
CA	Kronoamperometri
CAM	Temas Açısı Ölçümü
CuGC	Bakır Kaplanmış Camsı Karbon
CV	Dönüşümlü Voltametri
DPV	Difarensiyel PulsVoltametri
EIS	Elektrokimyasal İmpedans Spektrokopisi
FTIR-ATR	Fourier Dönüşümlü Toplam Yansıması Azaltılmış IR Spektroskopisi
GC	Camsı Karbon
GC-AB	Azobenzen Camsı Karbon
GC-(AAB)n	Aminoazobenzen Camsı Karbon
GC-(AF)n	Aminofenil Camsı Karbon
GC-NAB	Nitrozobenzen Camsı Karbon
GC-NF	Nitrofenil Camsı Karbon
GFAAS	Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometri
HCF(III)	Potasyum Ferrisiyanid / $K_3Fe[CN]_6$
KDAdS	Kare Dalga Adsorptif Sıyırma
MUA	11- Merkaptoundekanoik Asit
PAdS	Diferansiyel Puls Adsorptif Sıyırma
R^2	Regrasyon Eğrisi
SAMS	Bir Araya Getirilmiş Mono Tabakalar
SHE	Standart Hidrojen Elektrot
SWV	Kare Dalga Voltametrisi
TBATFB	TetrabütilamonyumTetrafloroborat
XPS	X-ışınları Fotoelektron Spektroskopisi

Kısaltmalar

A	Elektrodun Yüzey Alanı, cm^2
Au	Altın
Difenilamin-GC	Difenilamin ile Modifiye Edilmiş Camsı Karbon Elektrot
E	Potansiyel
GC	Camsı Karbon Elektrot
I, i	Akım
İnd.	İndirgenmiş
mV	Milivolt
mV/s	Tarama Hızı
Pt	Platin
s	Saniye
Trifenilamin-GC	Trifenilamin ile Modifiye Edilmiş Camsı Karbon Elektrot
Trifenilfosfin-GC	Trifenilfosfin ile Modifiye Edilmiş Camsı Karbon Elektrot
V	Tarama Hızı, V/s

1. GİRİŞ

Analitik Kimya, tıbbın, fen bilimlerinin ve endüstrinin her alanında kullanılır. Kimyanın bütün dalları, analitik kimyanın kullandığı ilke ve tekniklerden yararlanır. Analiz metodları ve analitik kimya; madde sisteminin madde yapısını (yapı tayini) ve kimyasal bileşimini (nitel–nicel analiz) inceleyen iki uygulama alanında yöntemler geliştirir. Son yıllarda özellikle çevreyle ilgili sorunların ve sağlık sorunlarının çözümüne ağırlık verilen analitik kimya alanında yapılan araştırmalar, geleceğimizin şekillenmesine ve evrensel sorun ve hastalıklara çözüm bulunmasına yardımcı olmaktadır. Kan tahlilleri sırasında kandaki değerlerin tespiti, deniz, göl ve şehir sularındaki atıkların tespiti, hastalıkların vücutta oluşturduğu toksinlerin değerleri analitik kimya metodları kullanılarak belirlenmektedir.(vikipedi, 2001)

Modifikasyon ise yalın elektrot yüzeyinin daha iyi ve kalıcı deney sonuçları alabilmek amacıyla belirli bir madde ya da tabaka ile kaplanması halidir. Modifiye edilen elektrotlar, modifiye edilmemiş olan substrattan farklı özelliklere sahip olan ve iletken bir substratın hedeflenen doğrultuda özelliklerin kazandırıldığı elektrotlardır.(İnce, 2008)

Elektrotların kimyasal olarak modifiye edilmesiyle elektro-katalizlerde kullanılabilmesi, bu elektrotlara ilginin yoğunlaşmasına sebep olmuştur. Elektrot yüzeyindeki elektron aktarım hızlarını değiştirebilmek için bu elektrotların yüzeylerinin film veya tabakalar ile kaplanması gerekmektedir. Modifikasyon aynı zamanda, malzemeleri mekanik etkilere veya korozyona karşı koruma işlemlerinde de kullanılabilir. Modifiye işlemi için elektrotlar, genel olarak iletken bir substrata inorganik veya organik bileşiklerin bağlanması yoluyla hazırlanır. Böylece istenilen işlev ve özelliklere uygun ve modifiye edilmemiş bir substrata göre farklı özelliklere sahip elektrotlar elde edilir. Substrat yüzeyleri değişik şekillerde modifiye edilerek hazırlanabilirler. Substratın yüzeyi enerji bakımından bazı türlerde çözeltidekine göre daha uygundur. Böylelikle çözeltiden substratın yüzeyine adsorbe gerçekleşir. Örneğin, yapısında sülfür bulunan türler; altın, cıva ve diğer metal yüzeylerine kuvvetli bir şekilde tutunurlar. Çünkü kuvvetli olan sülfür-metal etkileşimi oluşur. Böylece bir cıva elektrot; fazla miktarda sülfür, sistin ve protein ihtiva eden bir çözelti ile etkileştirilirse, Hg yüzeyinde tek bir tabaka meydana gelir. Bu durumda elektrokimyasal olarak yükseltgenme ve indirgenme gözlenebilmesi için yüzeye tutunan bu türlerin elektro-aktif olması gerekmektedir. (İnce, 2008)

Bu çalışmada bazı aminli bileşiklerin camsı karbon (GC) elektrotların yüzeyine modifiye edilmesi amaçlanmıştır. Bu aminli bileşikler sırasıyla; difenilamin ($C_{12}H_{11}N$), trifenilamin ($C_{18}H_{15}N$) ve trifenilfosfin ($C_{18}H_{15}P$)'dir. Daha sonra optimum koşullarda modifiye ettiğimiz elektrotların metal tutma kapasitelerini karşılaştırılması hedeflenmiştir. Metal tutma kapasitelerini ölçmek için $CuCl_2.2H_2O$ bileşiği kullanılmıştır. Cu^{2+} iyonları için optimum pH ve optimum derişim tespit edilip,optimum şartlarda modifiye elektrotların metal tutma kapasiteleri kıyaslanmıştır. Buradaki asıl amaç çevre ve sanayide kullanılabilecek, metal tutma özelliği bulunan yeni bir elektrot elde etmektir.

1.1. Elektrokimya

Kimya biliminin bir dalı olan elektrokimya, elektronik bir iletken (grafit, metal veya yarı iletken) ile iyonik bir iletkenin (elektrolit) ara yüzeyinde gerçekleşen tepkimeleri incelemektedir. (vikipedi, 2001)

Pilde olduğu gibi bir kimyasal tepkimenin bir voltaja neden olması veya harici bir voltaj uygulanarak bir kimyasal tepkimenin meydana getirilmesi gibi tepkimeler birer elektrokimyasal tepkimedir. Ancak bir molekülden diğer bir moleküle doğrudan yük taşınımı, elektrokimyanın bir konusu değildir. (vikipedi, 2001)

1.1.1. Redoks tepkimeleri

Bir elektrik akımının kimyasal bir tepkimeye yol açtığı veya kendiliğinden meydana gelen ve elektrik üreten kimyasal tepkimelerin oluşturduğu prosesler 'Elektrokimyasal prosesler' olarak adlandırılırlar. Bir redoks tepkimesinde, bir iyon veya atomun yükseltgenme derecesi (elektrik yükü) elektron transferi sonucu değişir. (vikipedi, 2001)

1.1.2. Redoks tepkimelerinin dengelenmesi

Redoks tepkimelerinin iyon-elektron metodu kullanılarak dengelenmesi ile sulu çözeltilerdeki elektrokimyasal tepkimeler daha iyi bir şekilde anlaşılabilir. Bu metotta, yükseltgenme esnasındaki değişiklikleri dengelemek için hücrenin yarı-tepkimelerine H^+ , OH^- iyonları, H_2O ve elektronlar ilave edilirler. (Özgülen, 2015)

Asidik ortam; ortam asidik ise genel tepkimeyi dengelemek amacı ile H^+ iyonları ve su yarı-tepkimeye ilave edilir.

Alkali ortam; ortam alkali ise genel tepkimeyi dengelemek amacı ile, OH^- iyonları ve su yarı tepkimeye ilave edilir.

Nötr ortam; asidik ortamda kullanılan metot kullanılır. (Özgülen, 2015)

1.2. Elektrokimyasal Hücreler

Galvanik hücrelerde, her bir metal ile elektrolit arasında farklı bir elektrot potansiyeli oluşur. Bunun sebebi galvanik hücredeki metallerin farklı yarı-hücre tepkimelerine göre çözündüğü için farklı çözünme hızlarına sahip olmalarıdır. Eğer hücredeki iki metal arasında elektriksel bir bağlantı (örneğin, bir tel ile) kurulursa, metaller arasında elektrik akışı meydana gelir. (vikipedi, 2001)

Daniell hücresi; elektrotları çinko ve bakır olan ve sırasıyla çinko sülfat ve bakır sülfat çözeltilerine daldırılmış bir elektrokimyasal hücre olarak tanımlanır. Pozitif yüklerin anot kompartımanında birikmesini önlemek amacıyla, tuz köprüsü adı verilen ve bir elektrolit ile doldurulmuş bir U-tübü ters çevrilerek hücreye yerleştirilir. Böylece iyonların akışı ve elektrik akımı üretimi sağlanmış olur.

Anot ve katot arasındaki potansiyel, bir voltmetre vasıtası ile ölçülebilir. Elektrokimyasal hücre potansiyeli aynı zamanda elektromotor kuvvet veya emk olarak da adlandırılır.

Yanda verilen şekil; elektrokimya araştırmalarında kullanılan modern bir hücre düzeneği örneğidir. Bu çalışmada da şekildeki modern hücre düzeneği kullanılmıştır.



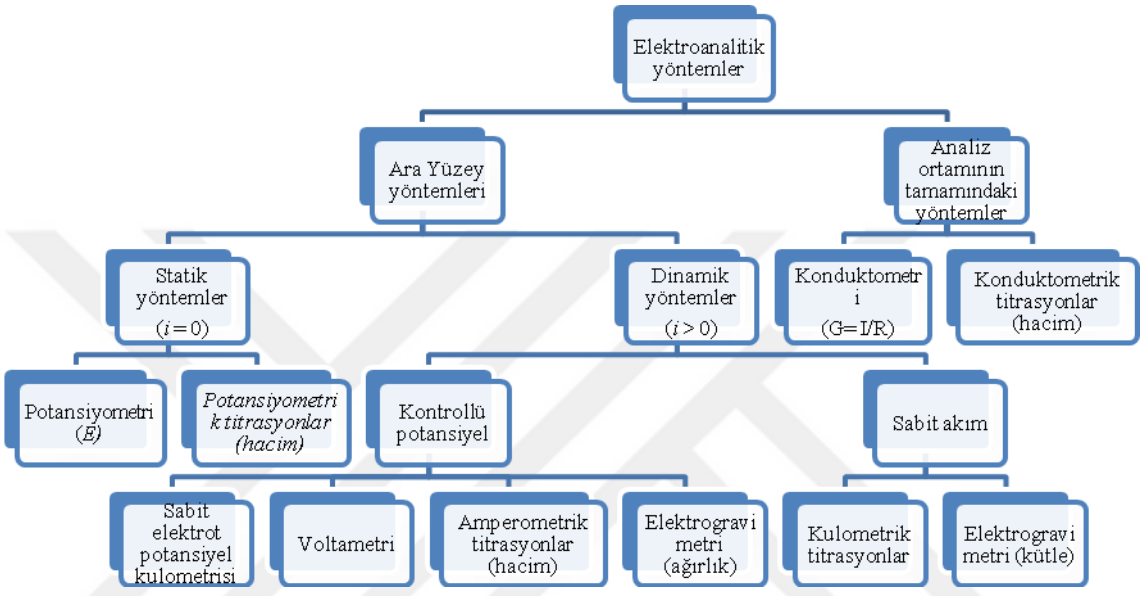
Şekil 1.1. Modern Hücre Düzeneği

1.2.1. Elektrokimyasal teknikler

Elektrokimya genel anlamda elektrik enerjisi üreten veya harcayan redoks (indirgenme-yükseltgenme) tepkimelerini inceler. Pratikte elektrokimya büyük öneme sahip bir konudur. (Öztekin, 2008) Yüzeylerin bir metal ile kaplanması veya bu metallerin saf elde edilmesi de elektrokimyasal yöntemler ile yapılır. Yapılan bu işlemlerde elektrik enerjisi kimyasal enerjiye dönüştürülür. Bu dönüşüm elektroliz olarak adlandırılır.

Elektrokimyasal tekniklerde, elektrot–çözelti sistemine bir elektriksel etki uygulanır ve sistemin bu etkiye verdiği cevap ölçülür. Bu cevap genellikle akım olarak ortaya çıkar. Cevap olarak ortaya çıkan akım sistemin özellikleri hakkında bilgi verir.

Neredeyse bütün elektrokimyasal tekniklerde akım, potansiyel ve zaman parametreleri mevcuttur. Tekniğin adında bu parametrelere yer verilir. Örneğin, voltametride; potansiyel-akım, kronoamperometride; zaman–akım, kronokulometride ise zaman–yük parametrelerinden teknik olarak kabaca bilgi edinilebilir. Elektroanalitik tekniklerde çok çeşitli sınıflandırılmalar mevcuttur. Yaygın olarak kabul görülen sınıflandırma tablo-1.1'de şematik olarak gösterilmiştir. (Öztekin, 2008)



Tablo 1.1. Elektroanalitik Tekniklerin Sınıflandırılması

Diğer analitik yöntemlere nazaran elektrokimyasal yöntemlerin bazı avantajları söz konusudur. Bu avantajları aşağıdaki gibi sıralayabiliriz;

♦ Diğer analitik yöntemlere göre daha ucuzdur,

♦ Seçicidir,

♦ Az miktarda numune ile çalışılabilinir,

♦ LOD olarak adlandırılan alt tayin sınırı düşüktür,

♦ Doğrusallık aralığı geniştir,

♦ Bu metodda birçok farklı elektrotlar ile çalışılabilinir. (Tekin, 2008)

1.3. Voltametri

Voltametri birçok alanda kullanılmaktadır. Bunlardan bazıları; farklı ortamlarda oluşan redoks tepkimelerinin incelenmesi, yüzeydeki adsorpsiyon olayının araştırılması, kimyasal olarak modifiye olmuş elektrot yüzeyinde meydana gelen elektron aktarım mekanizmalarının aydınlatılması ve elektroaktif maddelerin tayinleri gibidir. Voltametri, Jaroslav Heyrovsky adındaki bir Çek kimyacı tarafından 1920'li yılların başında geliştirilip uygulanmıştır. Voltametri, polarografi tekniğine dayalı bir yöntemdir. (Mülazımoğlu, 2008; Karabilgin, 2012)

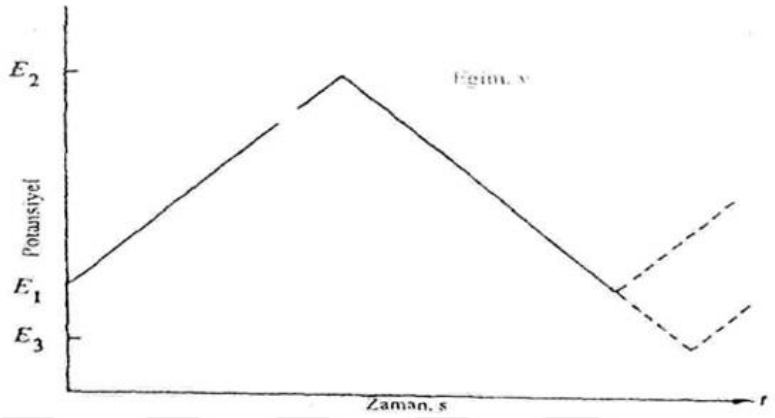
Voltametri, uygulanan potansiyele karşı akımın ölçülmesi işlemine dayanır. Voltametride yapılan çalışmalar üçlü elektrot sisteminde gerçekleştirilir. Potansiyeli değişen elektrot, çalışma elektrodu adını alır. Voltametride çok sayıda farklı çalışma elektrotları kullanılabilir. Bu elektrotlar; platin, camsı karbon, nikel, karbon pasta, altın, cıva, grafit gibi elektrotlardır. (Tekin, 2008)

Dengede olan bir elektrokimyasal hücreye dışarıdan bir potansiyel uygulanırsa bu potansiyelin denge potansiyelinden farklı olduğunu düşünelim, bu durumda sistem yeniden dengeye ulaşmaya çalışır. Dengeye ulaşmak için bir elektrot tepkimesi meydana gelir. Bu tepkime gerçekleşirken de devreden bir akım geçer.(Mülazımoğlu, 2008) Sonuçların incelenebilmesi için de bu akım ile potansiyel arasındaki değişim grafik olarak alınır. Bu potansiyele karşı akım grafiği voltamogram olarak adlandırılır. Voltamogramın elde edilmesi için referans elektrot ile çalışma elektrodu arasına zamanla değişen bir potansiyel uygulanır. Böylece hücrede bulunan karşıt elektrot ile çalışma elektrodu arasındaki akım değişimi incelenir. Potansiyele karşı akım grafiği yani voltamogram da bu şekilde elde edilmiş olur.(Karabilgin, 2012)

1.3.1. Dönüşümlü voltametri (CV)

Elektrokimyasal teknikler arasında en yaygın kullanılan teknik dönüşümlü voltametri tekniğidir. Bu teknikte potansiyel ile zaman doğrusal olarak değiştirilir. Bu değişim tarama hızı olarak adlandırılır. Zaman ile uygulanan potansiyelin değişim grafiği şekil 1.2'de verilmiştir. Potansiyel taraması bir başlangıç potansiyeli ($E_{1)}$ ve E_2 potansiyeli arasında yapılır ise metot doğrusal taramalı voltametri (LSV) olarak adlandırılır. Eğer E_2 potansiyeline ulaştıktan sonra; aynı tarama hızı ile ilk tarama yönüne göre ters yönde bir tarama yapılır ise metodun adı dönüşümlü voltametri olarak adlandırılır. Ters taramada potansiyel başlangıç potansiyeli olan E_1'de sonuçlanabilir ya da farklı bir E_3 potansiyeline götürülebilir. İleri taramada indirgenme meydana gelmiş

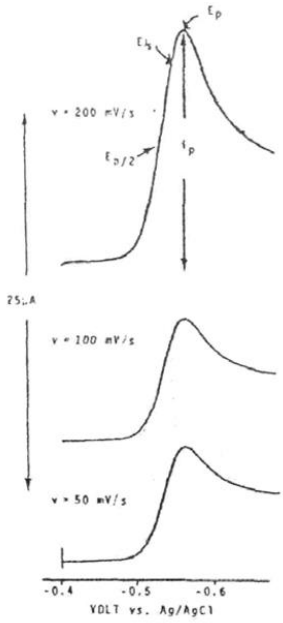
ise ters taramada yükseltgenme oluşur. Analitik çalışmalar için LSV uygun bir metotdur. Buna rağmen elektrot mekanizmalarının incelenmesinde, adsorpsiyon olayının araştırılmasında ya da kinetik çalışmalarda CV tekniği daha çok kullanılır.(Çekirdek, 2005; Göver, 2011)



Şekil 1.2. Dönüşümlü voltametri ve doğrusal taramalı tekniklerinde zamanla potansiyel taramanın değişimi

Elektroda hızlı bir potansiyel taraması uygulandığı zaman potansiyel; standart indirgenme potansiyeli değerine yaklaştığında madde indirgenmeye başlar. Elektrot yüzeyindeki maddenin indirgenme hızı potansiyel negatifleştikçe artmaktadır. Buna bağlı olarak akım da artmaktadır. İndirgenme hızı yeterince büyük ise akım, elektrot yüzeyine difüzyonla gelen madde miktarına bağlıdır. Zamanla difüzyon tabakası kalınlaşır. Bu sebeple difüzyon hızı azalır. Akım da azalmaya başlar.(Çekirdek, 2005; Göver, 2011)

Bu açıklamalar; asılı duran cıva elektrot ile alınan doğrusal taramalı voltamogramın pik şeklinde olacağını belirtmektedir (Şekil 1.3). 9 ^{o}C'de elde edilen pik akımının büyüklüğü elektroaktif maddenin derişimi, elektrot yüzey alanı, difüzyon katsayısı ve aktarılan elektron sayısı ile değişim göstermektedir. (Çekirdek, 2005)



Şekil 1.3. Doğrusal taramalı voltametride akım–potansiyel eğrileri ve akımın tarama hızıyla değişimi

1.3.2. CV tekniği ile elektron mekanizmasının belirlenmesi

CV metodu; elektron transferi sırasında meydana gelen kimyasal tepkimelerin varlığının tespitinde çok önemli bir metottur. Genellikle ilk mekanizma araştırmaları CV tekniği ile yapılır. CV ile mekanizma çalışmalarında olabildiğince geniş potansiyel tarama hızı aralıklarında çalışma yapılır. (Mülazımoğlu, 2008; Öztekin, 2008; Günaydın, 2012)

CE mekanizması: Bir elektrot tepkimesinde; elektron aktarım basamağından önce elektroaktif maddenin oluşmasına sebep olan bir kimyasal tepkimenin bulunması CE mekanizması olarak adlandırılır.

$$W \underset{k_b}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}} O \qquad (C)$$

$$O + ne^- \rightleftharpoons R \qquad (E)$$

Bu tip bir mekanizmada kimyasal basamağın (C) hızı çok yavaştır. Ayrıca elektron aktarım basamağı (E) tersinir ise dönüşümlü voltametride pik gözlenmez. Kararlı halde olduğu gibi DC polarogramına benzer bir voltamogram gözlenir. Burada gözlenen sınır akımından, kimyasal tepkimenin hız sabitleri aşağıda gösterilen eşitlik yardımı ile hesaplanır.(Mülazımoğlu, 2008; Öztekin, 2008; Günaydın, 2012)

$$I_l = -nFC_yD^{1/2}K(k_f+k_b)^{1/2}$$

Bu eşitlikte K, kimyasal basamağın denge sabitidir. Eğer kimyasal tepkimenin hızı çok yüksek olur ise CV voltamogramı, normal difüzyon kontrollü durum ile aynı olur. Bir elektrot tepkimesi CE mekanizmasına göre ilerliyorsa tarama hızı arttıkça $I_p^k/v^{1/2}$ azalır ve I_p^a/I_p^k oranı *v* ile artar ve bu oran ≥ 1'dir.

EC mekanizması: EC mekanizmasında; E basamağını bir C basamağı izler.

$$O + ne^- \rightarrow R \qquad \text{(E)}$$

$$R \underset{k_b}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}} W \qquad \text{(C)}$$

EC mekanizmasında E basamağı tamamen tersinmez olur ise kimyasal basamağın voltamogramda hiç bir etkisi bulunmaz. Böyle bir durumda kinetik veriler incelenemez. E basamağının tersinir olduğu durumlarda ise C basamağının hız sabiti büyük ise anodik pik yine gözlenemez. Eğer hız sabiti küçük ise anodik pik gözlemlenir.

$EC_{katalitik}$ mekanizması: Katalitik mekanizma; EC mekanizmasının özel bir halidir. Katalitik mekanizmada tepken (reaktif) indirgendikten (veya yükseltgendikten) sonra bir kimyasal tepkimeyle tekrar oluşur. (Mülazımoğlu, 2008; Öztekin, 2008; Günaydın, 2012)

$$O + ne^- \rightarrow R \qquad \text{(E)}$$

$$R + X \xrightarrow{k} O + W \qquad \text{(C)}$$

Bu mekanizma tarama hızının azalmasıyla $I_p^k/v^{1/2}$ oranı artan tek mekanizmadır. I_p^k değeri Randles–Sevcik eşitliğinden beklenenden daha büyüktür. Düşük tarama hızlarında sınır değere ulaşabilir.

ECE mekanizması: Bu mekanizmada ilk indirgenme sonucu oluşan R maddesi bir kimyasal tepkime ile tekrar indirgenebilen O' maddesine dönüşür.(Mülazımoğlu, 2008; Öztekin, 2008; Günaydın, 2012)

$$O + n_1e^- \rightarrow R \qquad (E)$$

$$R \xrightarrow{k} O' \qquad (C)$$

$$O' + n_2e^- \rightarrow R' \qquad (E)$$

1.3.3. Voltametrinin çalışma prensibi

Voltametrinin çalışma prensibi; elektrokimyasal hücrede karşılaştırma (referans) elektrodu ile polarize olabilen bir çalışma (indikatör) elektrodu arasına; değeri zamanla değiştirilen potansiyel uygulanması sonucu ortaya çıkan akımın ölçülmesi ilkesine dayanır. İki elektrotlu hücrelerde bu potansiye- akım ölçümü karşılaştırma elektrodu ile çalışma elektrodu arasında yapılır. Üç elektrotlu hücrelerde ise yardımcı (karşıt) elektrot ile çalışma elektrodu arasında gerçekleştirilir.(Skoog D..A. , 1981)

1.3.4. Voltametrik hücrenin bileşenleri

1.3.4.1. Voltametrik kap

Voltametrik kap, analiz edilecek örneğe ve seçilen voltametrik tekniğe bağlı olarak çeşitli maddelerden (cam, teflon, polietilen) yapılabilir. Önemli olan örnekle en az reaksiyona giren maddenin seçilmesidir. Kabın üretildiği maddenin kirlenmeyi ve adsorpsiyon yanılgılarını minimuma indirecek şekilde seçilmesi gerekir. (Baltaoğlu, 2009),

1.3.4.2. Destek elektrolit

Çözeltide elektrot ve analit arasındaki çekme ve itme kuvvetlerini sıfıra yakın bir değere kadar düşürmek için destek elektrolit kullanılır. Elektrokimyasal proses difüzyon kontrollüdür. Bu koşul destek elektroliti derişiminin reaktif maddelerden 50-100 kat fazla olmasıyla gerçekleşebilir. Böylece reaktif tanecikler tarafından taşınan yük, diğer iyonların çok fazla olması dolayısıyla, ihmal edilebilecek kadar küçük olur. Böylece sınır akım, elektrolit derişiminden bağımsız bir difüzyon akımı olur. (Skoog D..A. , 1981)

1.3.4.3. Çalışma (indikatör) elektrodu

Voltametride kullanılan elektrotların hem elektrokimyasal hem de kimyasal özelliklerinin önemli olması sebebiyle sınırlı sayıda polarlanabilen elektrot kullanılır.

Bunlar çeşitli karbon elektrotlar, soy metal elektrotlar ve modifiye elektrotlardır.(Gençdağ, 2013) Sabit ya da döndürülerek kullanılabilen bu elektrotların her birinin potansiyel çalışma aralığı farklıdır. Bu aralık elektrot türüne, pH'ya, kullanılan elektrolit türüne ve çözücüye bağlıdır. Katodik sınırı destek elektrolitin indirgenmesi ve ya hidrojenin oluşumu belirler. Anodik sınırı ise çözücünün ya da elektrot materyalinin yükseltgenmesi belirler. (Baycan, 2006)

Çalışma elektrodu üzerinde maddelerin indirgenmesi ile oluşan akıma kotodik akım, yükseltgenmesi ile oluşan akıma ise anodik akım denir. Çalışma elektrodu;

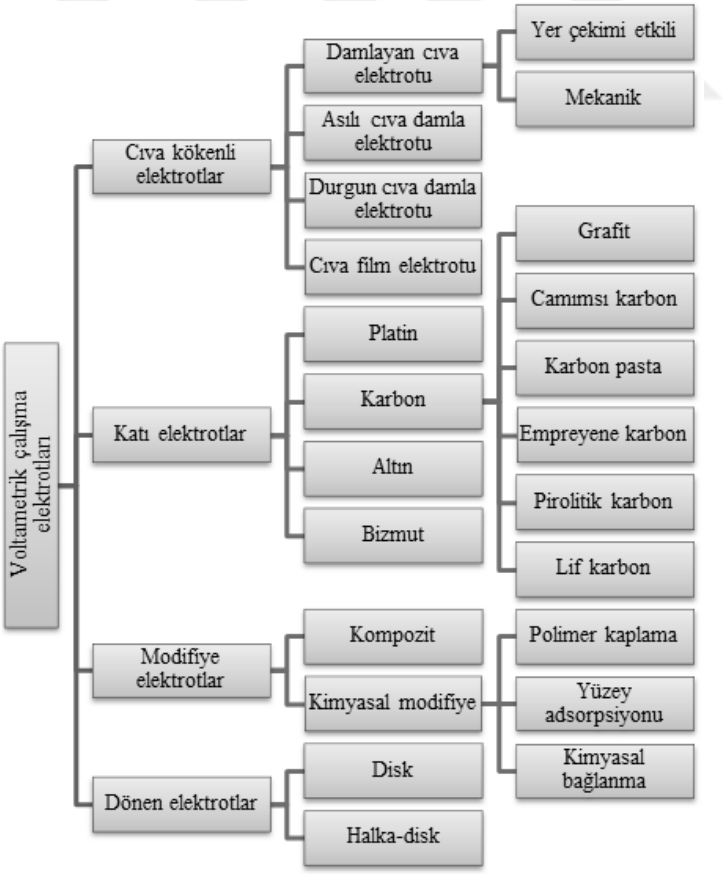
• İletken olmalıdır,

• Çalışılan potansiyel aralıkta inert özellik göstermelidir,

• Negatif potansiyel sınırı yüksek olmalıdır,

• İstenilen geometrik şekil kolaylıkla verilebilmeli ve kolay işlenebilir özellikte olmalıdır. (Öztekin, 2008)

Voltametride kullanılan çalışma elektrotlarının genel sınıflandırılması3'de şematize edildiği gibidir.



Tablo 1.2. Voltametride kullanılan çalışma elektrotlarının genel bir sınıflandırması (Gençdağ, 2013)

1.3.4.4. Karşılaştırma (referans) elektrodu

Elektroanalitik uygulamaların çoğunda, elektrotlardan birinin yarı-hücre potansiyelinin sabit olması istenir. Ayrıca çalışılan analitin bileşiminden bağımsız olması ve değerinin bilinmesi beklenir. Bu tanıma uyan elektrot referans elektrot olarak adlandırılır. İdeal bir referans elektrot: tersinir olmalıdır ve Nernst eşitliğine uymalıdır. Zamanla değişmeyen bir potansiyeli olmalı, ufak bir akıma maruz kaldıktan sonra orijinal potansiyeline dönmeli ve sıcaklık değişimi ile ufak bir histeri göstermelidir. Voltametride referans (karşılaştırma) elektrodu olarak ikinci sınıftan metal-metal iyonu elektrotlar kullanılır. (Holler, 2007)

En çok kullanılanlar Ag/AgCI ve kalomel elektrotlardır. Bu elektrotlardan anodik akım geçtiğinde metaller yükseltgenirler ve ortamdaki aşırı klorürle beraber çökeldiklerinden elektrot yüzeyindeki derişimleri değişmez. Böylece potansiyelleri ile akım bağımsız olur.(Şen, 2014) Bu elektrotlardan katodik bir akım geçtiğinde ise, çözünürlükten gelen metal iyonları indirgenirler, elektrot yüzeyinde çökelek ayrışarak tekrar aynı denge düzeyinde metal iyonu oluşturur.(Şen, 2014) Sudan başka bir çözücüde çalışıldığında ise uygun başka bir karşılaştırma elektrot seçilir. Örneğin, asetonitrilde çalışırken Ag/Ag^{+} ($Ag/AgNO_3$) elektrodu kullanılır.(Baycan, 2006) En çok tercih edilen referans elektrot sistemleri gümüş klorür ile doygun potasyum klorür çözeltisine bir gümüş telin daldırılması ile elde edilir.

Referans elektrodun potansiyeli deney süresince sabit kalır. Referans elektrot olarak genellikle doygun kalomel elektrot veya Ag/AgCl kullanılır. Ayrıca $Ag/AgNO_3$, Hg/HgO, $Hg/HgSO_4$ ve Tl/TlCl elektrotları da voltametride referans elektrot olarak kullan diğer elektrotlara örnektir. (Tekin, 2008)

İdeal bir referans elektrot;

- Tersinir özellik göstermelidir ve Nernst eşitliğine uymalıdır,
- Zamanla potansiyeli değişmemelidir,
- Potansiyelinde, az miktarda akım geçmesine bağlı olarak herhangi bir değişim gözlemlenmemelidir,
- Potansiyeli, sıcaklık değişimlerinden fazla etkilenmemelidir. (Tekin, 2008)

1.3.4.5. Ag/AgCl referans elektrot

Elektrik akımı, doku ve sıvılarda iyonlarla; metallerde ise elektronlarla taşınmaktadır. Dokudaki elektriksel etkileri ölçmek için dokudaki iyonik akımların ölçme devresindeki elektronik iletime aktarılmaları gerekmektedir. (MEGEP, 2007)

Bu aktarma, doku-elektrot ara yüzeyinde yapılmaktadır. Farklı iki metal, elektrolit içeren bir kaba daldırılırsa bu metaller arasında bir potansiyel farkı oluşabilir. Bu metallerden biri gümüş (Ag), diğeri bakır (Cu) ise bu potansiyele gümüş/bakır hücre (pil) potansiyeli denir ve 0.4 V büyüklüğündedir. Bu potansiyel cebirsel olarak toplanmış iki ayrı bileşeni içermektedir. Gümüş elektrodun yarı hücre potansiyeli ve bakır elektrodun yarı hücre potansiyeli her ne kadar ölçülmesi zorsa da bu yarı hücre potansiyelleri metal-elektrolit ara yüzeyinde oluşmaktadır. Bazı kimyasal faktörler ihmal edilirse ilk yaklaşımla, yarı hücre potansiyeli yaklaşık olarak ilgili elektrodun elektrot potansiyeline eşit olur. Böylece Ag ve Cu elektrotları arasında oluşan potansiyel farkı, yaklaşık olarak Ag ve Cu'ın elektrot potansiyellerinin farkına; yani yaklaşık olarak 0.80-0.34=0.46 V'a eşittir. Bu potansiyelin gerçek değeri birçok kimyasal faktörlere (Bunlardan en önemlileri elektrodun cinsi ve derişimidir) bağlıdır. Bununla birlikte verilen değer, muhtemelen fizyolojik ortamda ölçülen 100 mV'luk gerçek değer civarındadır. Bilinen metallerin elektrot potansiyellerinin listesi Tablo1.3'de verilmiştir. Bu listeye elektrokimyasal seri denir. (MEGEP, 2007)

METAL	İYONİK SİMGE	ELEKTROT POTANSİYELİ
ALÜMİNYUM	Al^{+++}	-1.66 V
ÇİNKO	Zn^{++}	-0.76 V
DEMİR	Fe^{++}	-0.44 V
KURŞUN	Pb^{++}	-0.12 V
HİDROJEN	H^{+}	0 V
BAKIR	Cu^{++}	+0.34 V
GÜMÜŞ	Ag^{+}	+0.80 V
PLATİN	Pt^{+}	+0.86 V
ALTIN	Au^{+}	+1.50 V

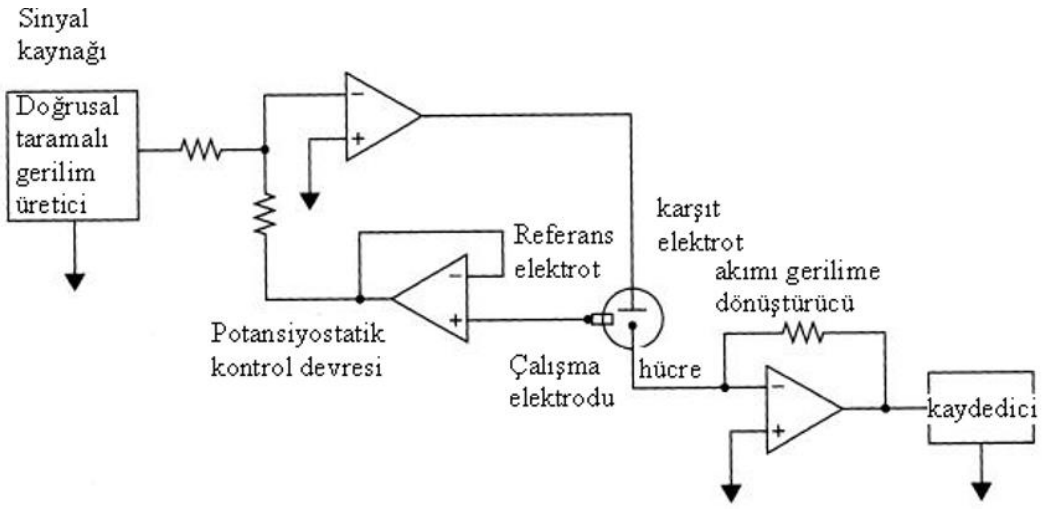
Tablo 1.3. Metallerin elektrot potansiyelleri, elektrokimyasal seri (MEGEP, 2007)

1.3.4.6. Yardımcı (karşıt) elektrot

İki elektrotlu sistemlerdeki polarlanmayan elektrot, üzerinden akım geçtiği için, yüksek akımlarda polarlanır. Ayrıca çözelti direnci yüksek ise bu direnci yenmek için gerekli olan potansiyel (IR) önemli bir düzeye çıkar. Bu iki nedenden dolayı çalışma elektrodunun polarizasyon potansiyeli hatalı okunabilir. Bunun sonucu olarak i = f (E) eğrileri yatıklaşır ve belirli bir noktadan sonra pikler kaybolur. Bu sorun, sistemde üçüncü bir elektrot kullanılarak çözümlenir. (Maraba, 2008; Gürler, 2012; Şen, 2014)

Akım, çalışma elektrodu ile yardımcı elektrot ikilisinden geçirilir ve çalışma elektrodunun potansiyeli karşılaştırma elektroduna karşı sıfır akım altında saptanır. Akım yardımcı elektrot üzerinden geçtiği için bu elektrotların soy metal olmaları gerekir. Bu nedenle daha çok platin, grafit, tantal ya da tungsten tel çubuklar kullanılır. (Maraba, 2008; Gürler, 2012) Bu elektrotların alanı çalışma elektrodu alanının en az 50 katı olmalıdır. Ayrıca çok küçük hacimlerle çalışıldığında yardımcı elektrotta oluşan ürünlerin, çalışma elektrodunda girişim yapmayacağı elektrot türü seçilmelidir. (Maraba, 2008)

Voltametride kullanılan üçüncü elekrot ise karşıt elektrottur. Üçlü elektrot sisteminde, çalışma elektrodu ile referans elektrot arasındaki potansiyel farkı ölçülürken, akımın referans elektrot yerine, karşıt elektrottan geçmesi sağlanır. Böylelikle, referans elektrodun potansiyelinin, devreden geçen akım tarafından etkilenmesi önlenmiş olur. Platin tel sıklıkla kullanılan karşıt elektrottur. Şekil 1.4'de üçlü elektrot sisteminde doğrusal taramalı voltametri sistemi gösterilmiştir. (Tekin, 2008)



Şekil 1.4. Üçlü elektrot sisteminde doğrusal taramalı voltametri sistemi (Maraba, 2008; Tekin, 2008)

1.3.4.7. Karbon elektrot

Karbon geniş bir anodik potansiyel aralığına, düşük elektriksel dirence, düşük artık akıma ve tekrarlanabilir yüzey yapısına sahip olması gibi pek çok özellikleri nedeniyle ideal bir elektrot malzemesidir. Karbon elektrotlarla yapılan voltametri hem yükseltgenme, hem de indirgenme bölgesinde geniş bir çalışma aralığına imkân tanımaktadır. (~ -1,8 V- +1,8 V (sulu ortamda)). Elektrokimyasal uygulamalarda karbon lif (fiber), camımsı karbon, karbon pasta ve karbon film gibi değişik şekilleri kullanılabilir. (Tuncel ve ark., 1996; Baycan, 2006; Maraba, 2008) Grafitin (karbonun) elektrot şekline getirilmiş hali şekil 1.4'de görüldüğü gibidir.



Şekil 1.5. Grafit (karbon) elektrot görünümü

1.3.5. Difarensiyel puls voltametrisi (DPV)

Bu yöntemde periyodik bir darbenin doğrusal bir tarama sırasında oluşturulmasıyla 'uyarma sinyali' elde edilir. Yarı dalga potansiyelleri arasında 0.005 V gibi bir fark olan maddeler için dahi özgün pik maksimumunun elde edilebilmesi bu yöntemin önemli bir avantajıdır. Örneğin; DTV'de yarı-dalga potansiyel farkı minimum 0,2 V olmalıdır. Bu farka ulaşılamazsa voltamogramlarda iyi pik maksimumları elde edilemez. DPV'nin tayin sınırı, DTV'nin tayin sınırından 100-1000 kat daha düşük olup 10^{-7}- 10^{-8} M aralığındadır. DPV'nin tayin duyarlılığının daha yüksek olmasının iki nedeni vardır. Bunlar; faradayik akımın en yüksek, faradayik olmayan kapasitif akımın en düşük olduğu anda ölçüm yapmasıdır. (Yüce, 2011)

1.4. Yüzey Modifikasyonu ve Modifiye Yüzeylerin Karakterizasyonu

1.4.1. Modifikasyon

Elektrot yüzeyini kaplayarak farklı özelliklere sahip yeni bir elektrot elde etme yöntemine *modifikasyon* denir. Modifikasyon sonucunda elde edilen elektroda ise, *modifiye elektrot* denir. Elektrot yüzeyine bilinçli olarak bazı kimyasal ajanların tutturulması ile elektrot yüzeyinin tutturulan ajanın kimyasal özelliklerine sahip olacağı düşünülmüştür. Böylece elektrokimyasal tepkimelerin hızlarının ve seçiciliklerinin kontrolü (elektrokataliz) sağlanacaktır; olumsuz adsorpsiyon engellenmiş ve bazı durumlarda istenen optik özellikler kazandırılmış olabilecektir.(Öztekin, 2008; Karabilgin, 2012) Modifiye edilmiş elektrotlar, iletken bir substratın modifikasyonu ile hedeflenen özellikler kazandırılmış, modifiye edilmemiş substrattan farklı özellikleri olan elektrotlardır.(Karabilgin, 2012)

Elektroanalitik kimyada elektrot/elektrolit ara yüzeyini geçen elektron sayısı ölçülerek gerçekleştirilen pek çok analitik yöntemin geniş bir uygulama alanına sahip olduğu bilinmektedir. Ancak, elektrotların elektron transfer edebilme yeteneği bazı özel olaylar sonucunda azalmakta ve bu tür elektrotların analitik uygulama alanları sınırlanmaktadır. Sözü edilen özel olaylar elektrot yüzeyinde istenmeyen çökelme veya adsorpsiyon ile bir aşırı gerilimin uygulanmasını gerektiren yavaş tepkime olaylarıdır. Bu olaylar elektrot yüzeyinin hazırlanması ile kısmen kontrol edilebilse de 1970'li yılların ortalarına kadar yaygın olarak kullanılan elektrot materyalleri C, Au, Pt, ve Hg ile sınırlı kalmıştır. Bu amaçla kullanılan substratın; elektriksel iletkenliği yüksek olmalıdır, korozyona ve etkileştiği çözeltiden gelen diğer etkilere karşı iyi bir direnç göstermelidir, elektrotlar mekanik olarak kararlı olmalıdır. Ayrıca kullanım süreci boyunca elektrot yüzeyinin değişmemesi mekanik ve kimyasal yönden kararlılığını gösterir. (Öztekin, 2008; Karabilgin, 2012)

Pt ve Au, inert ve kimyasal olarak kararlı oldukları için modifikasyon işlemlerinde çok kullanılırlar. Modifikasyon işleminden önce, metaller parlatılır. Bu parlatma işlemi uygulanırken elmas veya alümina tozu kullanılır. Parlatma işleminden sonra elektrot, nitrik asit ve su ile yıkanarak temizlenir. Son olarak da elektrotun etrafındaki parçacıkları elektrottan uzaklaştırmak amacıyla sonikasyon işlemine tabi tutulur.(İnce, 2008; Karabilgin, 2012)

1.4.2. Yüzey modifikasyon metodları

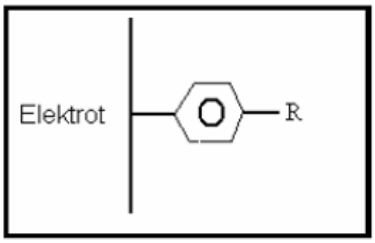
Seçici merkezler ile modifiye edilmiş elektrot yüzeyleri analitik ve sentetik uygulamalarda ilgi görmektedir. Bu seçici merkezler, taç eterler, kriptantlar, klorodekstrinler, diğer pek çok makrosiklik moleküller, yani özel şelat yapıcı ligandlar içerirler. Bunlardan pek çoğu elektrot yüzeyini modifiye etmek için kullanılmaktadırlar. (Erdoğru, 2006; İnce, 2008; Mülazımoğlu, 2008; Öztekin, 2008; Karabilgin, 2012)Örneğin; siklodekstrinlerle yüzey modifikasyonu ile ilgili pek çok makale mevcuttur. (Erdoğru, 2006; İnce, 2008; Mülazımoğlu, 2008; Karabilgin, 2012) Bunlar doğal polisakkaritlerdir ve yüksek saflıkta izole edilebilmektedirler. Aynı boşluk ölçüsüne sahip değişik yapılarda bulunurlar. Grafit elektrotun yüzeyine bağlanır veya adsorbe olurlar. Bunların elektrokimyasal sentezlerdeki uygulamaları anisolün –CD (siklodekstrin) tabakası ile kaplı elektrottaki p–kloroanisol/o–kloroanisolün oranı, modifiye edilmemiş elektrottaki orana göre daha büyüktür. Çünkü elektrot yüzeyindeki anisolün CD 'den dolayı özel bir orantısı vardır.(Erdoğru, 2006; İnce, 2008; Mülazımoğlu, 2008; Karabilgin, 2012)

Elektrotlar özel şelatlama bileşenleri ile de modifiye edilebilir. Örneğin, kuvaterner vinilpiridin ve vinil-ferrosinin kopolimer filmi, elektro-oksidasyon ile biriktirilebilir. Bu katyonik film, anyonik şelatlayıcı bileşen ile örneğin kükürt bağlı betakuprin ile iyon değişimi sayesinde meydana getirilebilir. İmmobilize edilmiş şelat daha sonra uygun metal iyonlarıyla etkileştirilir (Örneğin; Fe(II), Cu(I) gibi) ve dönüşümlü voltametri ile bu bileşik üzerinde çalışılır. Bu metotla ppm seviyesindeki metal–iyon derişimleri tespit edilir. Metal iyonları ve kompleksleri, poli (vinilpiridin) ve nafion gibi polimer filmlerine, kompleksleştirme veya iyon değiştirme etkisi ile bağlanır.(Erdoğru, 2006; İnce, 2008; Mülazımoğlu, 2008; Karabilgin, 2012)

Kendiliğinden oluşan tek tabaka (SAM) ve Langmuir–Blodgett (LB) yöntemleri ile katı substrat yüzeylerine uygun moleküller tek tabaka veya çoklu tabakalar şeklinde kolayca tutturulabilmektedir. SAM ve LB filmleri, organik bir maddenin çözeltisi içerisine katı bir substratın daldırılmasıyla basit bir şekilde oluşturulabilmektedir. Örneğin, altın elektrot yüzeyine alkan tiyollerin tutturulması gibi. Sülfürün, 20–35 kcal/mol aralığındaki bağlanma enerjisi sebebiyle altın substrata özel bir eğiliminin olduğu bilinmektedir. Ayrıca, alkil tiyollerin gümüş, bakır, paladyum ve platin gibi birçok metal yüzeyinde kolayca toplandığı bilinmektedir. Alkil karboksilatlar alüminyum ve mika gibi çeşitli yüzeylere karşı eğilimlidir. Çapan ve arkadaşları, nanometre mertebesinde organik LB ince filmlerin üretimi üzerine çalışmışlardır. Bis

1,11–(Dioktadesilaminostillbazolium brom) undekan, toktil calix oven tetra amin gibi maddeler ile, bu maddelerin su yüzeyi üzerindeki Langmuir özelliklerini incelemişlerdir. Bu maddelerin LB ince film tekniği kullanılarak su yüzeyi üzerinden düzenli bir ince film oluşturup oluşturmadığını AFM tekniği ile analiz etmişler ve oluşturulan LB ince filmin oldukça düzenli olduğunu görmüşlerdir. (Erdoğru, 2006; İnce, 2008; Mülazımoğlu, 2008; Öztekin, 2008; Karabilgin, 2012)

Diazonyum tuzu indirgenmesi modifikasyonunda, sübstitüent olarak amin grubu bağlı bir molekülün diazonyum tuzu hazırlanır. Diazonyum tuzu sentezinde en çok dikkat edilmesi gereken işlem, sıcaklığın 0°C'yi geçmesinin engellenmesidir. Bunun için, ekzotermik olan çıkış maddesi, tetrafloroborik asitte (HBF_4) çözünürse, diazonyum tuzunun tetrafloroborat anyonlu tuzu meydana gelir. Sentezlenen diazonyum tuzu, susuz ortamda dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak, çalışma elektroduna modifiye edilir ve şekil 1.5.'de görüldüğü gibi bir yüzey elde edilir. Modifikasyon, genellikle çok döngülü olacak şekilde yapılır. Çünkü ilk döngüde elektrot üzerinde pinhole oluşabilir ve tam olarak kaplanamayabilir. İlk taramada tam olarak kaplanamayan elektrot, ikinci ve daha sonraki taramalarda kaplanır ve modifiye elektrot adını alır. (Erdoğru, 2006; İnce, 2008; Mülazımoğlu, 2008; Günaydın, 2012; Karabilgin, 2012)

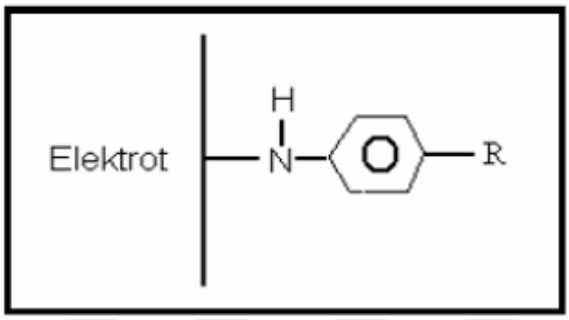


Şekil 1.6. Diazonyum tuzu indirgenmesi ile elde edilen yüzey

Diazonyum tuzu ile modifiye edilmiş elektrot, zımpara kâğıdı ve alümina tozu kullanılarak yüzeyindeki diazonyum tuzundan temizlenip, parlatılabilir. Daha sonra su ve asetonitril ile sonikasyona tâbi tutulan elektrot, yüzeyi en son N_2 gazı akımında temizlendikten sonra tekrar modifikasyona hazır hale getirilir. (Erdoğru, 2006; İnce, 2008; Mülazımoğlu, 2008; Günaydın, 2012; Karabilgin, 2012)

Amin oksidasyonu modifikasyonu, amin grubu bağlı bir molekülün sulu ortamda camsı karbon veya platin, altın gibi metal bir çalışma elektrotuna dönüşümlü voltametri yöntemi uygulanarak tutturulması ile gerçekleşmektedir ve oluşan yüzey şekil 1.6'da görüldüğü gibidir. Çoklu tarama yapılsa bile, molekül amin oksidasyonu yöntemi ile

elektrot yüzeyine genellikle ilk taramada bağlanır ve ondan sonraki döngülerde pik gözlenmez. Ancak pik gözlenmese bile, döngü sayısı arttıkça, elektrot üzerinde çoklu tabakalar da oluşabilir. Elektrot yüzeyindeki çoklu tabakalar, elektrot ile çözelti içerisindeki redoks probu arasındaki elektron alışverişini engellediği için pKa tayini için pek istenmeyen bir durumdur.(Erdoğru, 2006; İnce, 2008; Mülazımoğlu, 2008; Öztekin, 2008; Günaydın, 2012; Karabilgin, 2012)

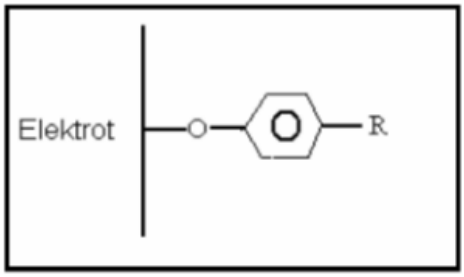


Şekil 1.7. Amin oksidasyonu yöntemi ile elde edilen yüzey

Amin oksidasyonu modifikasyonu ile kaplanan elektrot, diazonyum tuzu ile modifiye edilen elektrot kadar kararlı olmayabilir. Bu yüzden amin oksidasyonu ile modifiye edilen elektrotun, kaplandıktan hemen sonra kullanılması gerekmektedir, yani kullanım ömrü çok uzun değildir. Bu modifiye elektrotun temizliği, diazonyum tuzu modifikasyonu ile kaplanan elektrotun temizliği gibidir. (Erdoğru, 2006; İnce, 2008; Mülazımoğlu, 2008; Öztekin, 2008; Günaydın, 2012; Karabilgin, 2012)

Diazonyum tuzu sentezi ile, amin grubu içeren molekülün amin grubu, N^{2+} grubuna dönüşür ve modifikasyon sırasında, N^{2+} grubu ayrılır. Bu molekül elektroda karbon atomundan bağlanır. Ancak amin oksidasyonunda molekül elektroda azot atomundan bağlanır. Diazonyum tuzu modifikasyonu ile amin oksidasyonu modifikasyonu arasındaki bir başka fark ise, diazonyum tuzu modifikasyonunun susuz ortamda, amin oksidasyonu modifikasyonunun ise sulu ortamda gerçeklemesidir. (Erdoğru, 2006; İnce, 2008; Mülazımoğlu, 2008; Öztekin, 2008; Günaydın, 2012; Karabilgin, 2012)

Alkol oksidasyonu modifikasyonu, hidroksil grubu bağlı bir molekülün sulu ortamda camsı karbon veya platin, altın gibi metal bir çalışma elektrotuna dönüşümlü voltametri yöntemi uygulanarak tutturulması ile gerçekleşmekte ve şekil 1.7'de görüldüğü gibi bir yüzey elde edilmektedir.(Erdoğru, 2006; İnce, 2008; Mülazımoğlu, 2008; Öztekin, 2008; Günaydın, 2012; Karabilgin, 2012)



Şekil 1.8. Alkol oksidasyonu yöntemi ile elde edilen yüzey

Alkol oksidasyonu ile modifikasyonda da aynı amin oksidasyonunda olduğu gibi, sulu ortamda çalışılır. Modifiye edilen elektrotun temizliği, diazonyum tuzu indirgenmesi ile modifiye edilen elektrotun temizliğine benzer şekilde yapılır.(Erdoğru, 2006; İnce, 2008; Mülazımoğlu, 2008; Öztekin, 2008; Karabilgin, 2012)

1.4.3. Modifiye yüzeylerin karakterizasyonu

Modifiye yüzeyin, yüzeye gerçekten bağlanıp bağlanmadığını uygun teknikler kullanarak belirleme işlemine yüzey karakterizasyonu denir. Yüzey karakterizasyonu ile elektrodun yüzeyinde olduğu düşünülen molekülün varlığı ispat edilmiş olur. (Tekin, 2008)

Modifiye yüzeylerin karakterizasyonu iki şekilde yapılabilir. Bunlar;

→ Spektroskopik teknikler,

→ Elektrokimyasal tekniklerdir.

Modifiye elektrotların spektroskopik tekniklerle yüzey karakterizasyonunda kullanılan bazı teknikler; (Tekin, 2008)

- Atomik kuvvet mikroskopisi (AFM),
- Taramalı tünelleme mikroskopisi (STM),
- Taramalı elektron mikroskopisi (SEM),
- Infrared spektroskopisi (IR),
- Geçirmeli elektron mikroskopisi (TEM),
- X- ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS),
- Elipsometri,
- Taramalı elektrokimyasal mikroskopi (SECM),
- Raman spektroskopisi,
- Temas açısı olarak sıralanabilir.

Modifiye elektrotların elektrokimyasal tekniklerle yüzey karakterizasyonunda kullanılan bazı teknikler;

•Dönüşümlü voltametri (CV),

•Elektrokimyasal impedans spektroskopi (EIS),

•Kronoamperometri (CA),

•Kronokulometri (CC),

•Elektrokimyasal kuartz mikro balans (EQCM) olarak sıralanabilir. (Tekin, 2008)

Bu çalışmada modifiye yüzeylerin yüzey karakterizasyonu için elektrokimyasal tekniklerden yararlanılmıştır.

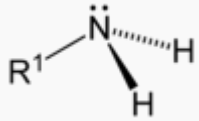
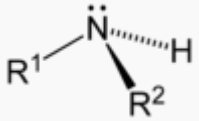
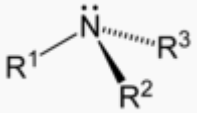
1.5. Aminli Bileşikler

Aminler, amonyaktaki bir veya daha fazla hidrojen atomunun organik radikaller ile değiştirilmesi yöntemiyle türetilmiş organik bileşikler ve fonksiyonel gruplardır. Yapısal olarak aminler amonyağa benzerler, ama bir veya daha fazla hidrojen atomu, alkil veya aril gibi organik ornatıklarla yer değiştirmiştir. Bu kuralın önemli bir istisnası $RC(O)NR_2$ tipi bileşiklerdir (C(O) karbonil grubuna karşılık gelir), bunlara amin yerine amid denir. Amidler ve aminlerin yapıları ve özellikleri farklı olduğu için bu ayrım kimyasal olarak önemlidir. Adlandırma açısından biraz akıl karıştırıcı olan bir nokta, bir aminin N-H grubunun N-M (M=metal) ile değişmesi halinde buna da amid denmesidir. Örneğin $(CH_3)_2NLi$, lityum dimetilamid'dir.(vikipedi, 2001)

1.5.1. Alifatik aminler

Aminli bileşikler yapılarında bulunan organik grup sayısına göre birincil, ikincil ve üçüncül amin olarak adlandırılırlar. Tablo 1.5'de de görüldüğü gibi amonyaktaki üç hidrojen atomundan biri organik bir sübstitüent (bir moleküle bağlı grup) ile yer değişirse bir **birincil amin** ortaya çıkar. **İkincil amin**lerde N'ye iki organik sübstitüent ve bir H bağlıdır. **Üçüncül amin**lerde üç hidrojenin de yerinde organik gruplar vardır. Bu terimler yerine sırasıyla primeramin, sekonder amin ve tersiyer amin de kullanılır. R gruplarının alttakileri organik ornatikları birbirinden ayırt etmek için kullanılır (bu amaçla üstteki kullanımı tercih edilir). Ancak, H atomlarındaki alttakiler o grupta kaç tane H atomu olduğunu belirtir. Bu bileşiklerdeki azot atomu yüklüdür, bunu

dengeleyen ters yüklerin varlığı nedeniyle bunlara dördüncül (kuaterner) amonyum tuzları da denir.(vikipedi, 2001)

Birincil amin	İkincil amin	Üçüncül amin
		

Tablo 1.4. Birincil amin, ikincil amin ve üçüncül aminlerin genel yapısı

Benzer şekilde, birden fazla amino grubuna sahip olan organik bileşiklere diamin, triamin, tetramin, v.b. adlandırılırlar.(vikipedi, 2001)

1.5.2. Aromatik aminler

Aromatik aminlerde azot atomu bir aromatik halkaya bağlıdır, anilin örneğinde olduğu gibi. Aromatik halka, üzerindeki diğer ornatiklere bağlı olarak, aminin bazlığını büyük oranda azaltır. İlginç bir şekilde, bir amin grubu, elektron verici özelliğinden dolayı, takılı olduğu aromatik halkanın reaktivitesini kuvvetle arttırır. Aromatik aminlerin rol oynadığı bir organik tepkime Goldberg tepkimesidir.(vikipedi, 2001)

1.6. Aminlerin Fiziksel Özellikleri

1.6.1. Genel özellikler

• Hidrojen bağlanması birincil ve ikincil aminlerin, ayrıca protonlanmış tüm aminlerin özelliklerine önemli ölçüde etki eder. Böylece aminlerin kaynama noktası benzer fosfinlerinkinden daha yüksek ama genelde benzer alkollerinkinden daha düşüktür. Alkoller, veya alkanoller, aminlere benzerler ama NR_2 yerine bir -OH grubuna sahiptirler. Oksijen azottan daha elektronegatif olduğundan RO-H kendisine benzeyen R_2N-H bileşiğine kıyasla daha asidiktir.(vikipedi, 2001)

• Metilamin, dimetilamin, trimetilamin ve etilamin standart şartlarda gaz halindedir, oysa dietilamin ve trietilamin sıvıdırlar. Çoğu diğer alkil aminler sıvıdırlar; yüksek molekül ağırlıklı aminler tabii katıdırlar.

• Gaz aminlerin karakteristik bir amonyak kokusu vardır. Sıvı aminlerin kendilerine has "balığımsı" bir kokuları vardır.

• Çoğu alifatik amin hidrojen bağı kurma yeteneğinden dolayı suda çözünebilir. Karbon atomu sayısı arttıkça çözünürlük azalır. (Özellikle 6- C'dan sonra).

• Alifatik aminler organik çözücülerde önemli derecede çözünürlüğe sahiptirler. Birincil aminler ketonlarla (aseton gibi) tepkirler ve çoğu amin kloroform ve karbontetraklorür ile uyumsuzdur.

• Anilin gibi aromatik aminlerdeki elektron çiftleri benzen halkası ile eşleniklenir, bu yüzden hidrojen bağı kurma yetenekleri azalmıştır.(vikipedi, 2001)

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

S. Jribi ve arkadaşları (Jribi, 2014) 2014'de yaptığı bir çalışmada, florokarbonil ile sınırlandırılmış ferrosen bazlı bir redoks probu sentezlemişler ve bunu IR ve NMR kullanarak karakterize etmişlerdir. Daha sonra çeşitli amorf karbon nitrür numunelerini (a-CNx) bu probun üzerine başarıyla tutturmuşlardır. Bu bağlanma; amin grupları ile a-CO-NH-tipi bağ yaparak a-CNx yüzeyinde kendiliğinden oluştuğunu tespit etmişlerdir. S. Jribi ve arkadaşları elde ettikleri probu CV (Dönüşümlü Voltametri) yöntemini kullanarak asidik sulu çözelti içerisinde elektrokimyasal davranışlarını belirlemeye çalışmışlardır. Bu çalışmalar sonunda yaptıkları karşılaştırmalarda; oluşan voltamogramların bozulmasına rağmen, aynı açık elektrolitik çözelti içindeki modifiye edilmiş a-CN_x elektrotlarında gerçekleştirilen CV deneylerinin elektroaktif bir alt-tek katmanın varlığını doğrulamıştır. Bu sonuçlar, S.Jribi ve arkadaşlarına a-CN_x materyallerinin elektrokimyasal aktivitesi üzerindeki atomik azot kütlesinin varlığının etkilerini yansıttığını gösterdiler.

Y. Öztekin ve arkadaşları (Oztekin ve Yazicigil, 2008) 2008 yılında yaptıkları bu çalışmada camsı bir karbon elektrot yüzeyine; 1,10 fenantrolin (P) molekülleri tutturmuşlardır. Bu modifikasyonu hem sulu hem de susuz ortamda yürütmüşlerdir. Öztekin ve arkadaşları sulu ortamda gerçekleştirdikleri deneylerde farklı pH'larda Britton Robinson (BR) tampon çözeltisini, susuz ortamdaki deneylerde ise 0,1 M ACN içinde hazırlanmış TBATFB çözeltisini kullanmışlardır. Yüzey modifikasyon deneylerini; +1,2 – 2,7 V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızında ve 30 döngü değerlerini alarak gerçekleştirmişlerdir. Öztekin ve arkadaşları GC yüzeyindeki ''P'' varlığını dönüşümlü voltametri (CV), elektrokimyasal impedans spektrokopisi (EIS), temas açısı ölçümü (CAM) ve elipsometri teknikleri ile karakterize etmişlerdir. Kompleksin yüzey modifikasyon kabiliyeti DPV ile araştırılmıştır.

Liu ve arkadaşlarının (Liu ve ark., 2013) 2013'de yaptıkları bu çalışmada kullandıkları karbondiimid; proteinlerin, nükleik asitlerin ve küçük moleküllü organik bileşiklerin kendiliğinden bir araya getirilmiş mono tabakalara (SAMS) kovalent bağlanmasında en popüler ve çok yönlü yöntemlerden birini sağlar. Bu çalışmada Liu ve arkadaşları CV kullanarak SAM'ler üzerindeki karbodiimid aracılı amin bağlanma tepkimelerini araştırmışlardır. Altın elektrotlar üzerindeki negatif yüklü 11-Merkaptoundekanoik asit (MUA) – SAM'ler $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ redoks probunun elektrot yüzeyine girmesini engellemiştir. MUA'nın karboksik grupları *Θ*-açil izoare ara

maddeleri oluşturmak için karbodiimid ile aktive edildiğinde, pozitif yüklü ara maddeler ile negatif yüklü $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ problar arasındaki elektrostatik etkileşim elektron transfer direncini düşürür. Buna bağlı olarak da probda indirgenme ve yükseltgenme tepkimeleri meydana gelir. Ara ürünlerin hidrolizi ve aminolizisi, pozitif yüklü karbodiimid parçalarının kaybedilmesine neden olmuştur ki bu da iletken olmayan SAM'lere neden olur. Dahası karboksil grupları amin reaktif NHSS ester ara ürünlerine dönüştürüldüğünde, negatif yüklü NHSS esteri, negatif yüklü $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ problarından ayrılmış ve elektron transferi için bir bariyer oluşturmuştur. Bir NHSS esteri ve etandiamin arasındaki amin bağlama tepkimesi yoluyla pozitif yüklü amin gruplarının tanınması elektron transferini kolaylaştıracaktır. Bu yöntemle karbodiimid aracılı aktivasyon ve asilasyon tepkimelerinin aktivitesi ve ortaya çıkan *Ѳ*-açil izoare/NHSS ester ara ürünlerinin bir sulu ortam sistemindeki kararlılığı ele alınmıştır. Liu ve arkadaşları tarafından, çözeltinin pH'ının ve amin derişiminin bu tepkimelere etkileri araştırılmıştır. Liu ve arkadaşlarının yaptığı bu çalışma sonuçlarının biyomoleküllerin immobilizasyonu ve biyosensörlerin üretimi için değerli olacağına inanılmaktadır.

A. Çiftçi (Çiftçi, 2009) bu çalışmada diazonyum tuzlarının indirgenmesi yöntemi ile camsı karbon elektrodu üç farklı şekilde modifiye etmiştir. Modifiye yüzeyler nitrozobenzen-camsı karbon (GC-NAB), nitrofenil camsı karbon (GC-NF) ve azobenzen camsı karbon (GC-AB)'dur. Ayrıca bu yüzeylerden nitro ($-NO_2$) grubu içerenlerin elektrokimyasal olarak amin ($-NH_2$) gruplarına indirgenmesi ile iki yüzey daha elde etmiştir. Sonuç olarak Çifçi elde ettiği bu beş farklı modifiye elektrodu dönüşümlü voltametri (CV), spektroskopik yöntemlerden X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS) ve fourier dönüşümlü toplam yansıması azaltılmış IR spektroskopisi (FTIR-ATR) yöntemlerini kullanarak karakterize etmiştir. Modifikasyon sırasında uyguladıkları CV çevrimi ile modifikasyondan sonra yapılan sonikasyon işlemi süresinin yüzey kalınlığına etkisini elipsometri yöntemi ile takip etmiştir. Sonikasyon işleminin yüzeylerin yapısını daha homojen hale getirdiğini ve bir nevi tavlama etkisi yarattığını gözlemiştir. Hazırlanan yüzeylerden GC-NAB, GC-AAB, GC-NF ve GC-AF'nin yüzeylerinin kalınlıklarının uygulanan CV döngü sayısı ile arttığı ve belli bir döngü sayısında sabitleştiğini gözlemlemiştir. Sonikasyon süresi ile film kalınlığının değişmediğini gözlemlemiştir. GC-AB yüzeyinin yapısı ise tüm diğer bu yüzeylerden farklı davranış gösterdiği ispatlamıştır. GC-AB'nin yüzeyinin de film kalınlığı CV döngü sayısı ile birlikte artmaktadır ancak diğer yüzeylere göre film

oluşum hızının yüksek olduğunu gözlemlemiştir. Diğer dört yüzeyin aksine GC-AB'nin yüzeyinin film kalınlığının sonikasyon süresi arttıkça inceldiğini gözlemlemiştir. Bu sonuçlarla Çiftçi GC-AB yüzeyinin kararlılığının diğer yüzeylere göre zayıf olduğunu ispatlamıştır.

P. Çekirdek'in (Çekirdek, 2005) 2005 yılında doktora tezi olarak yaptığı çalışmada; bazı ditiyofosfonat moleküllerinin elektrokimyasal indirgenme mekanizmasını dönüşümlü voltametri (CV), karedalga voltametrisi (SWV), diferansiyel puls voltametrisi (DPV) ve kronoamperometri (CA) tekniklerini kullanarak 0,1 M tetrabütilamonyum- tetrafloroborat (TBATFB) içeren asetonitril ortamında bakır kaplanmış camsı karbonu (CuGC), platin (Pt) ve altın (Au) (Ag/Ag^+ elektroduna karşı) çalışma elektrotlarında incelemiştir. Çekirdek; ditiyofosfonat bileşiklerinin CV voltamogramında yaklaşık olarak Cu-GC elektrotta –1,5 V'da, Pt elektrotta –1,1 V da, Au elektrotta ise –1,3 V da indirgenme piki gözlemiştir. Ultramikroelektrot kullanılarak aktarılan elektron sayısını bütün moleküllerde 2 olarak bulmuştur. Çekirdek'in yaptığı bu çalışmada; ditiyofosfonat bileşiklerinin Cu-GC, Pt ve Au elektrotta indirgenme mekanizmasının yarı tersinir elektron aktarım basamağı ile EC mekanizmasına göre yürüdüğü açıkça görülmüştür. Bu bileşikler için Çekirdek adsorpsiyon testi yapmış ve Cu-GC, Pt ,Au elektrotta bütün moleküllerin bahsedilen elektrot yüzeylerine adsorbe olmadığını görmüştür.

A. A. İsbir'in (İsbir, 2007) 2007'de doktora tezi için yaptığı çalışmada; bazı dibenzo-bis-imino podandların camsı karbon elektrotta ve asetonitril ortamındaki elektrokimyasal davranışlarını incelemiştir. İsbir; bu maddelerin elektrot tepkimelerini incelemiş, ultra mikro ve mikro camsı karbon elektrot kullanarak aktarılan elektron sayısı ile kinetik parametreleri hesaplamıştır. Sabit potansiyelli kulometri (bulk elektroliz) ve döner disk camsı karbon elektrot ile aktarılan elektron sayısını hesaplayan İsbir bu parametrelerin karşılaştırmasını yapmıştır. Ayrıca dönüşümlü voltametrik veriler için simülâsyon grafikleri hazırlanarak heterojen tepkimesinin hız sabiti ile homojen tepkimenin ileri ve geri tepkime hız sabitleri ve denge sabitleri hesaplamıştır. İsbir bu çalışmada söz konusu moleküllerin adsorplanma özellikleri incelemiş ve elektrot yüzeyine adsorbe olan madde miktarlarını hesaplamıştır. Bu çalışmada ayrıca camsı karbon elektrot benzo[c]sinnolin diazonyum tuzu ile modifiye edilmiştir. İsbir; Benzo[c]sinnolin modifiye karbon elektrot olarak adlandırılan modifiye elektrot yüzeyinin dönüşümlü voltametri (CV), elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS)

ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi kullanarak karakterizasyonunu yapmıştır. Modifiye elektrodun çalışma aralığı belirlemiş ve podandların modifiye yüzeydeki elektrokimyasal davranışları incelemiştir.

M. Yüce'nin (Yüce, 2011) doktora tezi olarak 2011'de hazırladığı çalışmada; Yüce öncelikli olarak Rhodotorula mucilaginosa, Rhizopus arrhizus ve Pseudomonas aeruginosa türlerini sıcaklıkla kurutulmuş ve/veya liyofilize edilmiş olmak üzere iki farklı formda ağır metal seçici biyosensör yapmak için kullanmıştır. Mikroorganizmaların ilgili ağır metal için verdikleri yanıtları Dönüşümlü Voltametri (CV) ve Sıyırma Voltametrisi (DPV) olarak bilinen elektrokimyasal yöntemler kullanarak belirlemiştir ve ağır metal tayini için optimum elektrokimyasal şartları elde etmek üzere; farklı elektrolit çözeltiler, pH, iyonik aralık, depozisyon potansiyeli, depozisyon süresi ve şartlandırma süresi gibi parametreleri araştırmıştır. Yüce; elektrokimyasal şartları optimize ettikten sonra, her bir mikroorganizma için artan analit derişimine karşı verdikleri akım cevabını gösteren kalibrasyon grafikleri elde etmiş ve geliştirilen sensörlerin ortamda başka metallerin olması durumunda verdikleri elektrokimyasal cevapların değişimini de model çözeltiler kullanılarak araştırmıştır.

S. Erden'in (Erden, 2009) 2009'da doktora tezi olarak hazırladığı bu çalışmada; atış artıklarında antimon, baryum ve kurşunun tayini için diferansiyel puls adsorptif sıyırma (DPAdS) ve kare dalga adsorptif sıyırma (KDAdS) voltametri yöntemlerini geliştirmiştir. Bu yöntemlerde kurşun(II) ve antimon(III)'ün rezorsinol ve katekol; baryumun diizooktilditiyofosfinik asit ile oluşturduğu kompleksin asılı cıva damla elektrot yüzeyinde adsorplanmasından yararlanmıştır. Erden bu çalışmada; her bir metal iyonu için optimum deney koşullarını; (pH, biriktirme potansiyeli, ligand derişimi, karıştırma hızı ve biriktirme süresi); oluşturulan kalibrasyon eğrilerinden yararlanarak analitik parametreleri (kalibrasyon doğrusunun eğimi, doğrusal çalışma aralığı ve gözlenebilme sınırı) belirlemiştir.

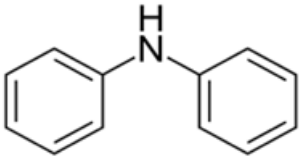
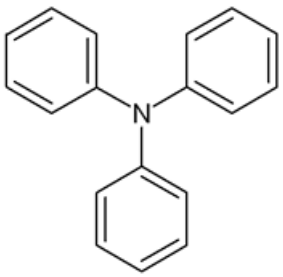
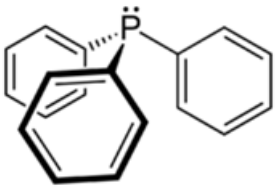
3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Kullanılan Bileşikler ve Cihazlar

3.1.1. Kullanılan bileşikler ve genel özellikleri

Amonyaktaki bir veya daha fazla hidrojen atomu ile organik radikallerin değiştirilmesi sonucu ortaya çıkan organik bileşik veya fonksiyonel gruplar amin olarak adlandırılır. Aminler, yapısal olarak amonyağa benzerler. Sadece amonyağa göre bir veya daha fazla hidrojen atomu, alkil ya da aril gibi organik substitent ile yer değiştirmiştir. (vikipedi, 2001)

Aşağıda bulunan tablo 3.1'de, elektrokimyasal davranışları incelenen aminli bileşiklerin moleküllerinin açık formülleri gösterilmiş ayrıca tam ve kısaltılmış adları ile bazı özellikleri verilmiştir.

Kullanılan Maddenin Adı:	Kapalı Formülü:	Açık Formülü:	Molekül Ağırlığı:
Difenilamin	$C_{12}H_{11}N$		169.23 g/mol
Trifenilamin	$C_{18}H_{15}N$		245.32 g/mol
Trifenilfosfin	$C_{18}H_{15}P$		262.29 g/mol

Tablo 3.1. Çalışmada kullanılan aminli bileşiklerin yapısı

3.1.2. Kullanılan cihazlar

3.1.2.1. Gamry reference 600

Elektrokimyasal ölçümlerde kullanılan dönüşümlü voltametri ve difarensiyel puls voltametrisi için tüm deneyleri Gamry Reference 600 ayrıca Series G750 potentiostat/galvanostat/ZRA cihazları kullanılmıştır. Dönüşümlü voltametri (CV) ve difarensiyelvoltametri (DPV) teknikleri Gamry Framework ve EchemAnalyst yazılımları eşliğinde kullanılmıştır.



Şekil 3.1. Gamry Reference 600 cihazı

3.1.2.2. AND GR analytical balance

Çözelti hazırlama işlemlerinde yapılan tartımların tümü, AND GR Analytical Balance marka tartım cihazı ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.2. AND GR Analytical Balance marka tartım cihazı

3.1.2.3. Sonikatör

GC elektrotları temizlemek amacı ile ve bazı maddelerin tamamen çözülmesini sağlamak için BANDELIN-RK100 model bir sonikatörden yararlanılmıştır.



Şekil 3.3. Bandelin marka sanikatör cihazı

3.1.2.4. pH metre

pH ölçüm ve ayarlamaları için Jenway marka pH metre cihazı kullanılmıştır.



Şekil 3.4. Jenway marka pH metre cihazı

3.1.2.5. Üç elektrotlu hücre düzeneği

Elektrokimyasal çalışmalarda yaygın olarak kullanılan geleneksel üç elektrotlu sistem kullanılmıştır. Bu sistemde çözelti içeren bir hücre içerisine daldırılmış referans elektrot (susuz ortamda Ag/Ag^+ 10,0 mM $AgNO_3$; sulu ortamda $Ag/AgCl/KCl_{doy}$), çalışma elektrodu, camsı karbon elektrot ve karşıt elektrot (Pt tel) bulunmaktadır. (Karabilgin, 2012)

3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Çözeltilerin Hazırlanması

3.2.1. HCF(III) çözeltisinin hazırlanması

Yapılacak olan çalışmalarda kullanmak üzere 1 mM ve 50 mL HCF(III) çözeltisi hazırlanmıştır. Bunun için öncelikle kaç gram HCF(III) almamız gerektiği gerekli işlemler yapılarak tespit edilmiş daha sonra BR-2 (pH=2 olan BR tamponu) tamponu ile 50 mL'ye tamamlanmıştır. Bu bağlamda hesaplanan miktarda $K_3Fe[CN]_6$ 50 mL'lik balon jojeye alınarak Br-2 tampon çözeltisi ile 50 mL'ye tamamlanmıştır.

3.2.2. TBATFB çözeltisinin hazırlanması

Çözelti hazırlanırken destek elektrolit olarak TBATFB çözeltisine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu sebeple 0,1 M, 150 mL TBATFB çözeltisi hazırlanmıştır. Bunun için hazırlanacak çözelti miktarına göre hesaplanan miktarda TBATFB ($C_{16}H_{36}BF_4N$) 150 mL'lik bir balon jojeye alınarak ACN ile tamamlanır. Gerekirse kolloidal yapı veya çökelek oluşmaması için 3 dakika sonike edilebilir.

3.2.3. Ferrosen çözeltisinin hazırlanması

Deneylerde kullanmak üzere 1 mM ve 50 mL ferrosen çözeltisi hazırlanmıştır. Yapılan hesaplamalar sonucunda miktarı belirlenen ferrosen 50 mL'lik bir balon jojeye alınarak daha önce hazırlanan TBATFB çözeltisi ile tamamlanmıştır.

3.2.4. BR-2 tampon çözeltisinin hazırlanması

Britton-Robinson tampon çözeltisi; diğer çözeltileri hazırlamak için kullanılan bir çözücüdür. Bu çözeltiyi hazırlamak için;

- 2,29 mL saf HAc
- 2,472 g H_3BO_3
- 2,69 mL % 85'lik H_3PO_4
- 1,46 g KCl (0,1 M, M_A= 74,6 gr/mol)

alınarak 1 L'ye saf su ile tamamlanmıştır.

3.2.5. Difenilamin çözeltisinin hazırlanması

Deneylere uygun olarak seçilen aminli bileşiklerin elektrokimyasal özelliklerinin incelenebilmesi için katı haldeki maddelerin uygun çözücü ortamındaki çözeltisi hazırlanmaktadır. Bu işlem için öncelikle difenilaminin TBATFB'deki 1 mM ve 50 mL çözeltisi hazırlanmış olup hesaplanan miktarda difenilamin [$(C_6H_5)_2NH_2$] alınarak TBATFB ile 50 mL'ye tamamlanmıştır.

3.2.6. Trifenilamin çözeltisinin hazırlanması

Trifenilamin ($C_{18}H_{15}N$) ile çalışmak için 1 mM ve 50 mL çözeltisi hazırlanmıştır.

3.2.7. Trifenilfosfin çözeltisinin hazırlanması

Diğer aminli bileşiklerin hazırlandığı şekilde (1 mM, 50mL) trifenilfosfin çözeltisi de hazırlanmaktadır; hesaplanan miktarda trifenilfosfin 50 mL'lik bir balon jojeye alınarak TBATFB ile tamamlanmaktadır.

3.3. Çalışmada Kullanılan GC Elektrot Yüzeyinin Temizlenmesi

Daha iyi sonuçlar alabilmek için, modifikasyon işlemine başlamadan önce çalışma elektrodunun temizlenmesi, elektrot yüzeyinin parlatılması ve düzgünleştirilmesi gerekmektedir. Bunun sebeple camsı karbon (GC) elektrot saf su ile yıkanır ve alümina tozları ile temizlenir. Bu işlemler sırasında Buehler P2400 ile P4000 zımpara kâğıtları kullanılmıştır. Alümina tozu olarak da 0,3 μm ve 0,05 μm tanecik boyutuna sahip Alfa Aesar marka süspansiyonlar kullanılmıştır. Alümina tozu ile yapılan her temizleme ve parlatma işleminden sonra elektrot yüzeyi saf su ile yıkanmıştır. Bunun nedeni farklı boyutlardaki toz taneciklerinin birbiri ile karışmasını önlemektir. Son olarak 0,05 μm

boyutundaki alümina tozu ile temizlenir ve saf su ile yıkanarak 3 dakika sonike edilir. Daha sonra elektrotlar ACN ile yıkanarak ACN tüpleri içinde 3 dakika tekrar sonike edilir. Bu işlem sonunda temizlenmiş olan ve parlatılmış GC elektrot elektroanalitik deneyler için kullanıma hazır hale getirilmiştir. (Mülazımoğlu, 2008; Karabilgin, 2012)

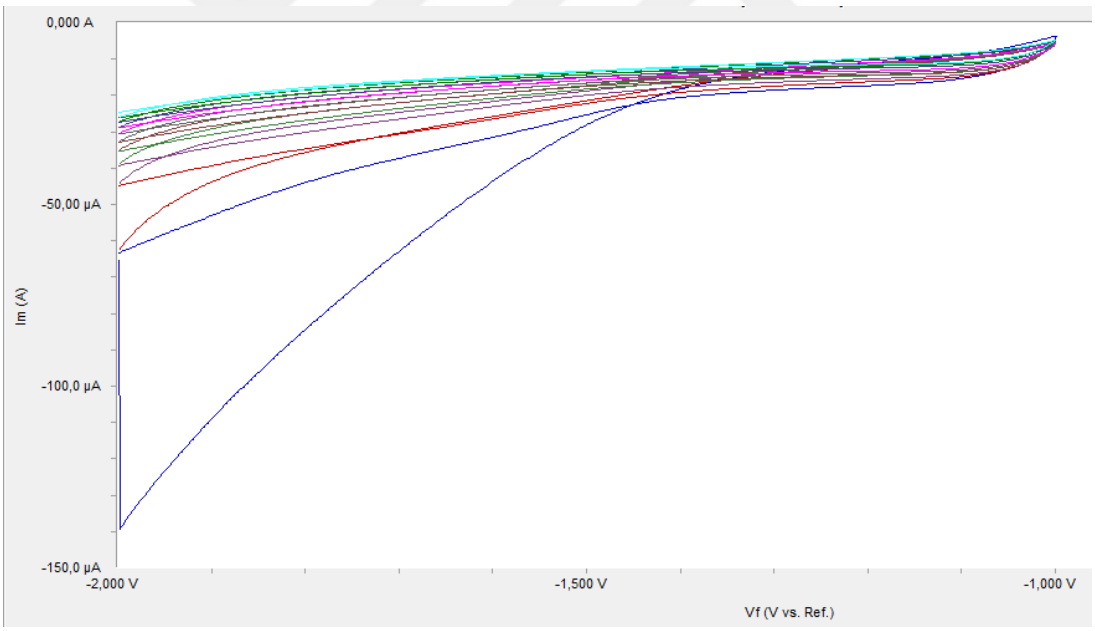
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI ve TARTIŞMA

4.1. Çalışmada Kullanılan Aminli Bileşiklerin Çalışma Potansiyel Aralıklarının Bulunması

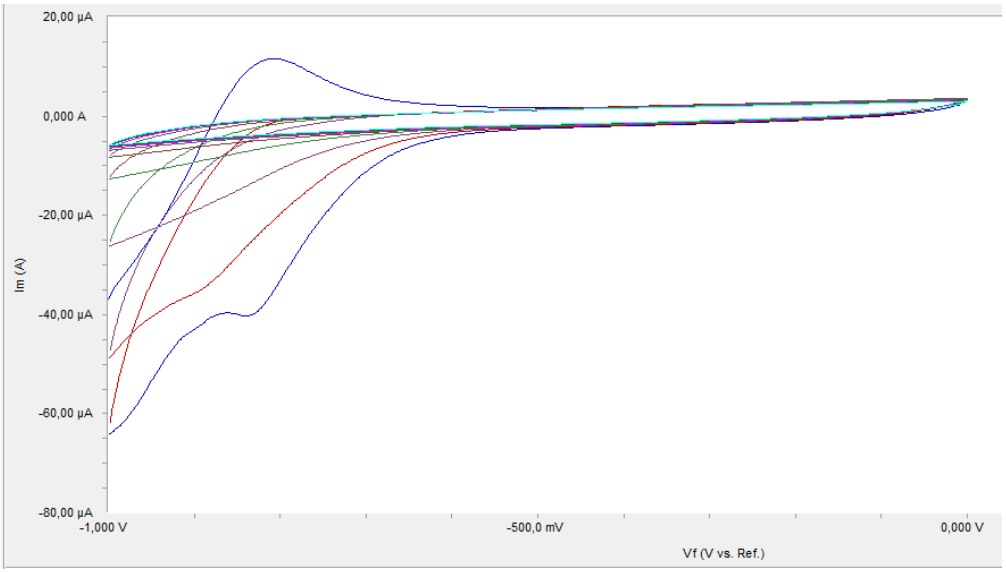
4.1.1. Difenilaminin çalışma potansiyel aralığının bulunması

Mevcut aminli bileşiğin çalışma potansiyel aralığını bulmak için -2 V/ +3 V aralığında dönüşümlü voltamogramları alınmıştır. Böylece deneyler için belirlenmiş olan koşullarda difenilaminin en iyi cevap verdiği potansiyel aralık tespit edilmiştir. Difenilamin ile -2 V/ +3 V arasında dönüşümlü voltamogramlar alınırken bu CV voltamogramları 1'er volt aralıklarla yani (-2, -1) V, (-1, 0) V, (0, 1) V, (1, 2) V ve (2, 3) V olacak şekilde voltamogramları alınmıştır. Şekil 4.1'de beş farklı voltamogramda difenilaminin potansiyel aralığını tespit etmek için yapılan dönüşümlü voltametri çalışmaları sonucu elde edilen voltamogramlar gösterilmiştir.

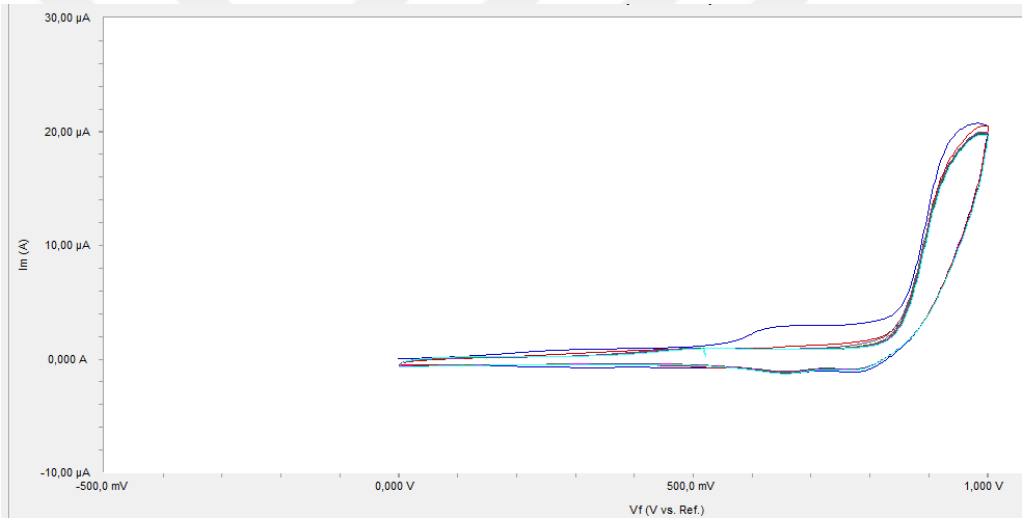
Şekil 4.1. Difenilaminin optimum potansiyel aralığını bulmak için farklı potansiyel aralıklarında alınan voltamogramları



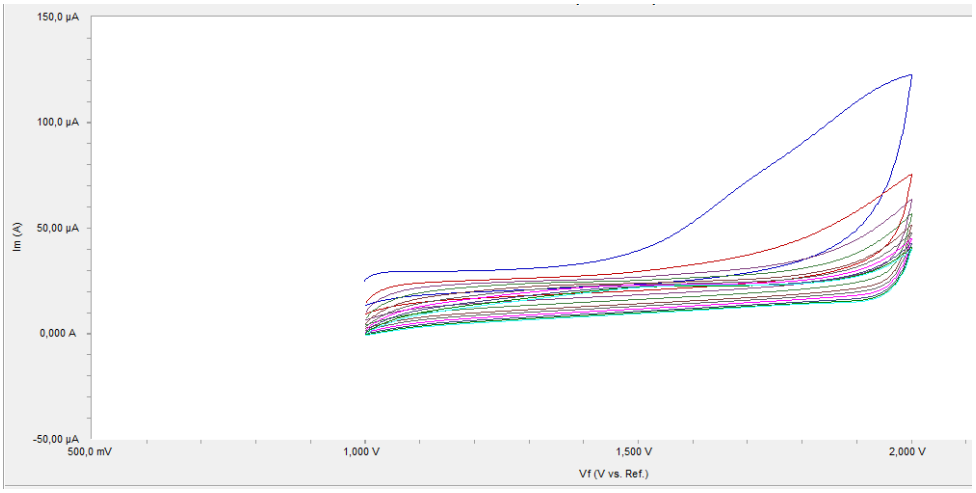
a. 1 mM difenilamin için (-2, -1) V potansiyel aralığında alınan voltamogram



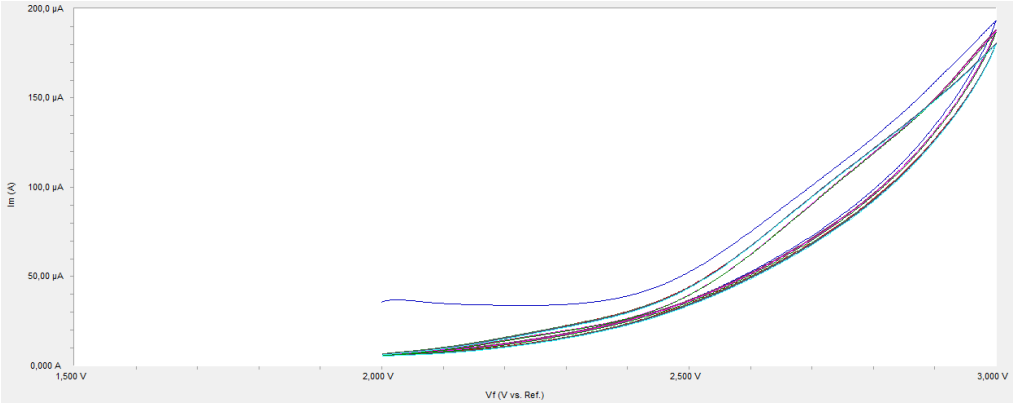
b. 1 mM difenilamin için (-1, 0) V potansiyel aralığında alınan voltamogram



c. 1 mM difenilamin için (0, 1) V potansiyel aralığında alınan voltamogram

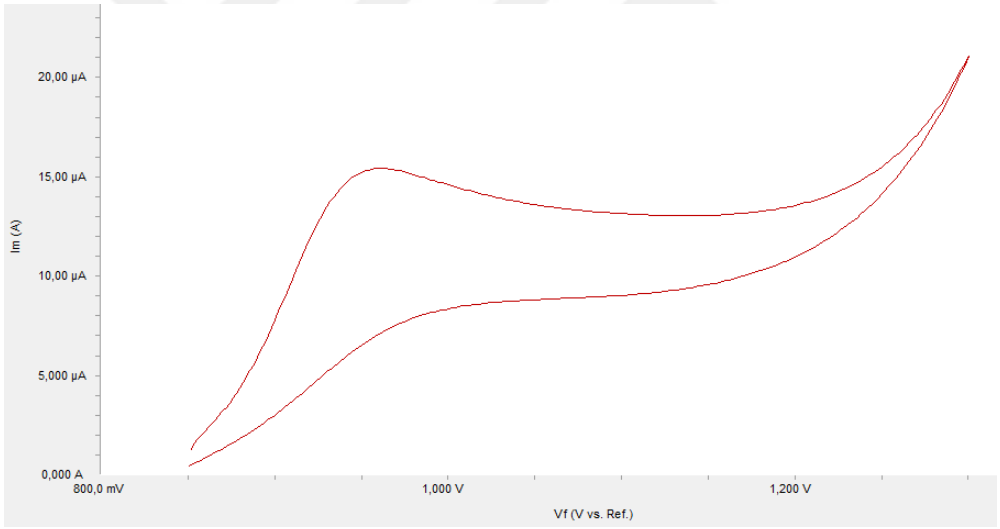


d. 1 mM difenilamin için (1, 2) V potansiyel aralığında alınan voltamogram



e. 1 mM difenilamin için (2, 3) V potansiyel aralığında alınan voltamogram

Elde edilen voltamogramlar neticesinde en iyi pik akımının elde edildiği potansiyel aralığı için daha dar aralıklarda dönüşümlü voltametri uygulanmıştır ve şekil 4.2'de görüldüğü gibi (0.85, 1.3) V aralığında alınan voltamogramın en iyi pik akımına sahip olduğu görülmüştür.

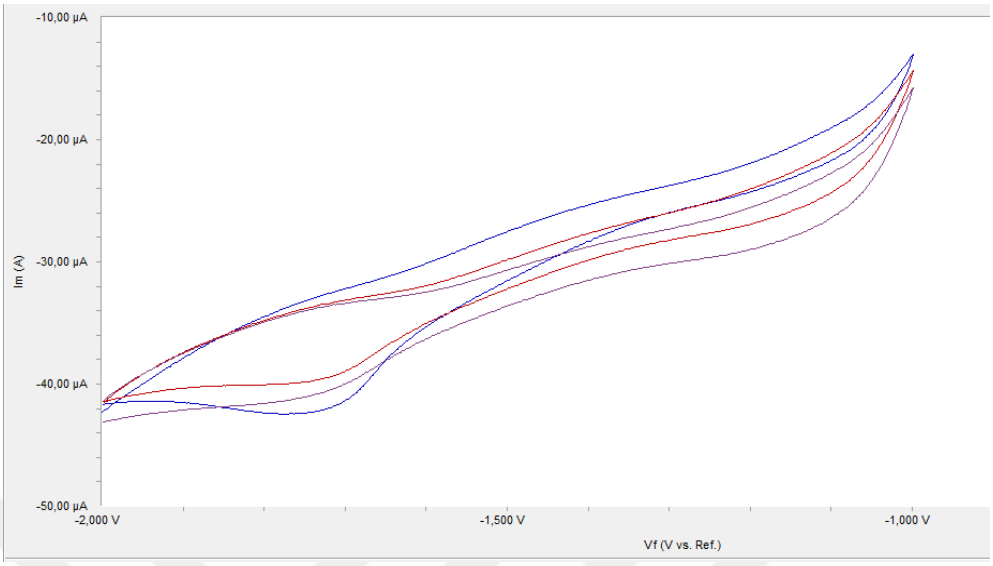


Şekil 4.2. (0.85, 1.3) V potansiyel aralığında alınan 1 mM difenilaminin voltamogramı

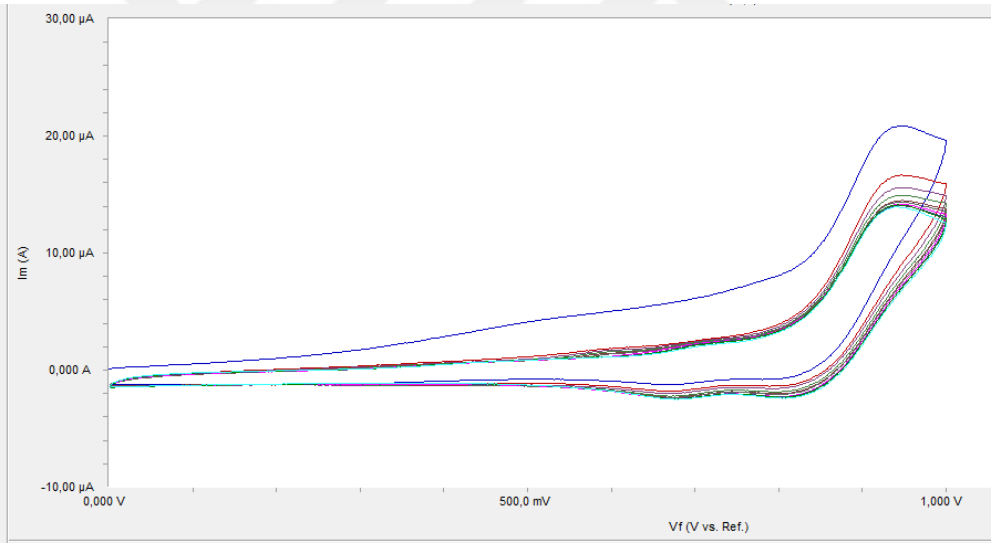
4.1.2. Trifenilaminin çalışma potansiyel aralığının bulunması

Trifenilaminin çalışma potansiyel aralığını bulmak için; (3, 2) V, (1, 2) V, (0, 1) V, (0.8, 1.2) V, (-2, -1) V potansiyel aralıklarında 100 mV/s tarama hızı ile ve 10'ar döngü olacak şekilde dönüşümlü voltamogramları alınmıştır. En iyi voltamogram sonucunun alındığı düşünülen potansiyel aralık; (0.85, 1.1) V potansiyel aralığı olmuştur. Trifenilamin için uygun potansiyel aralığı bulmak amacıyla farklı potansiyel aralıklarda yapılan dönüşümlü voltamogram sonuçları şekil 4.3'de gösterilmiştir.

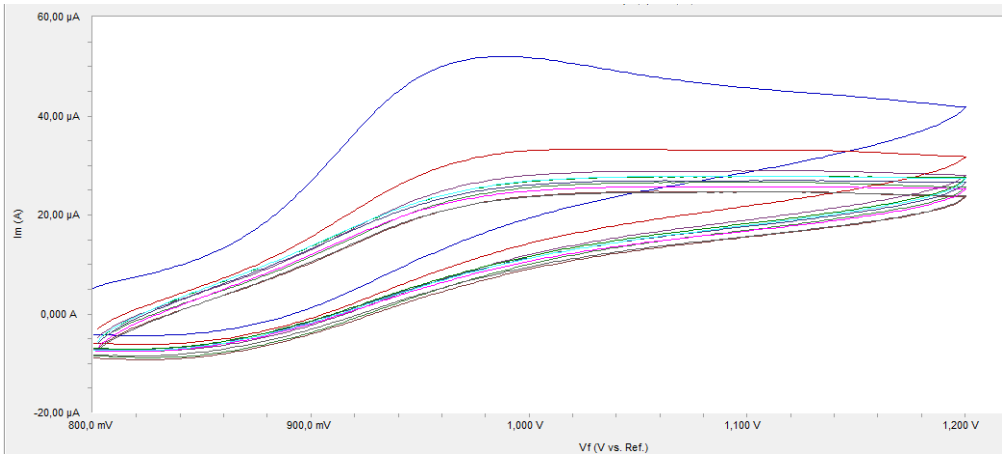
Şekil 4.3. Trifenilamin için farklı potansiyel aralıklarında alınan voltamogramlar



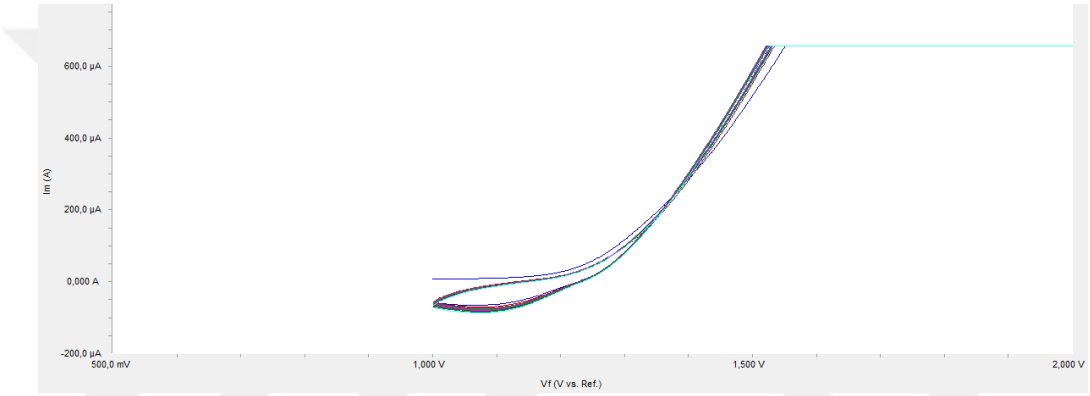
a. 1 mM trifenilamin için (-2, -1) V potansiyel aralığında alınan voltamogram



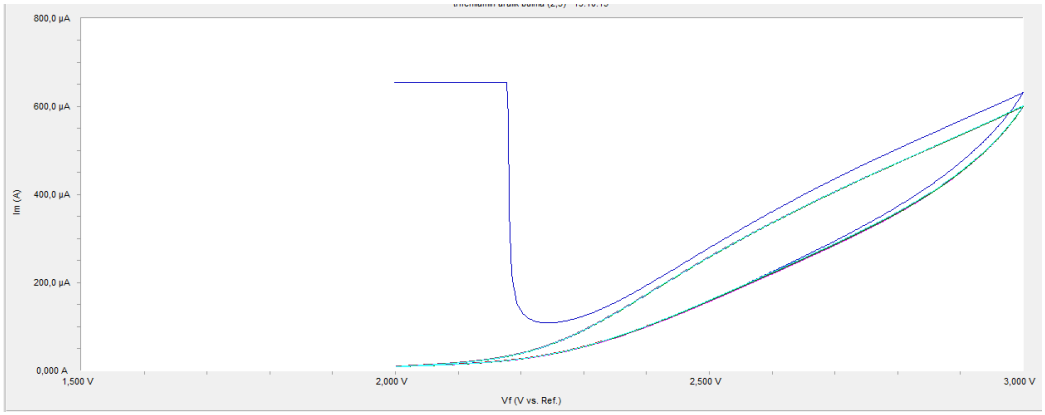
b. 1 mM trifenilamin için (0, 1) V potansiyel aralığında alınan voltamogram



c. 1 mM trifenilamin için (0.8, 1.2) V potansiyel aralığında alınan voltamogram

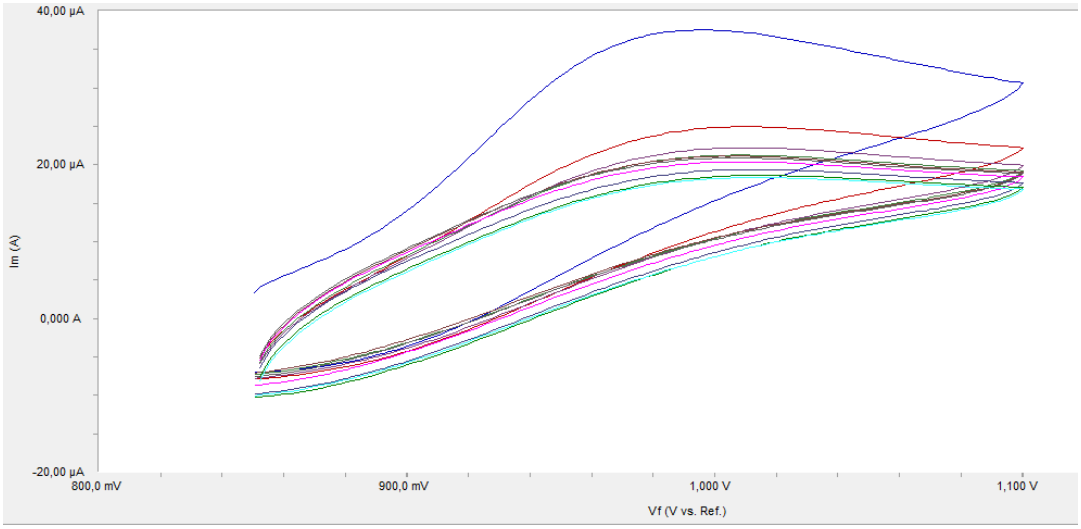


d. 1 mM trifenilamin için (1, 2) V potansiyel aralığında alınan voltamogram



e. 1 mM trifenilamin için (2, 3) V potansiyel aralıklarında alınan voltamogram

Optimum potansiyel aralığın (0.85, 1.1) V aralığı olduğu görülmüştür. Bu potansiyel aralıkta elde edilen voltamogram şekil 4.4'de görüldüğü gibidir.

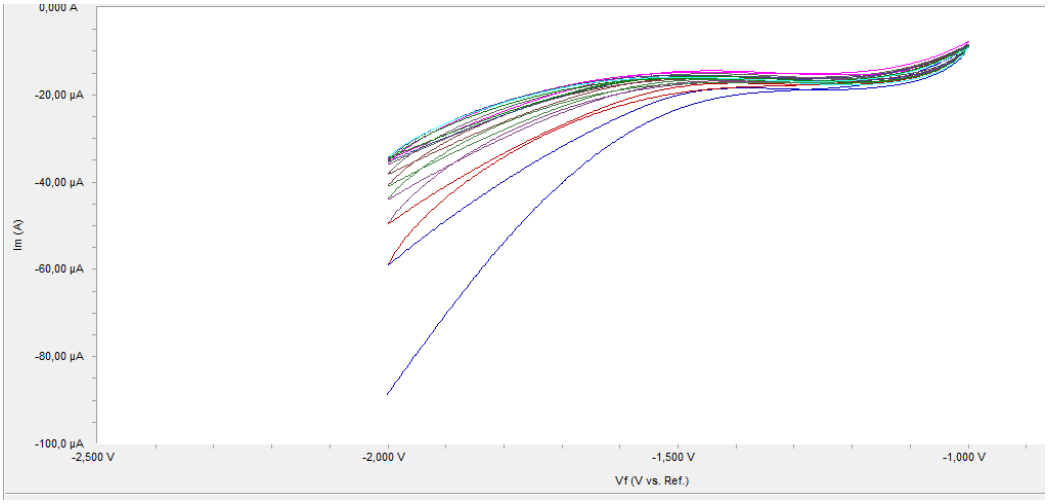


Şekil 4.4. 1 mM trifenilaminin (0.85, 1.1) V potansiyel aralığındaki voltamogramı

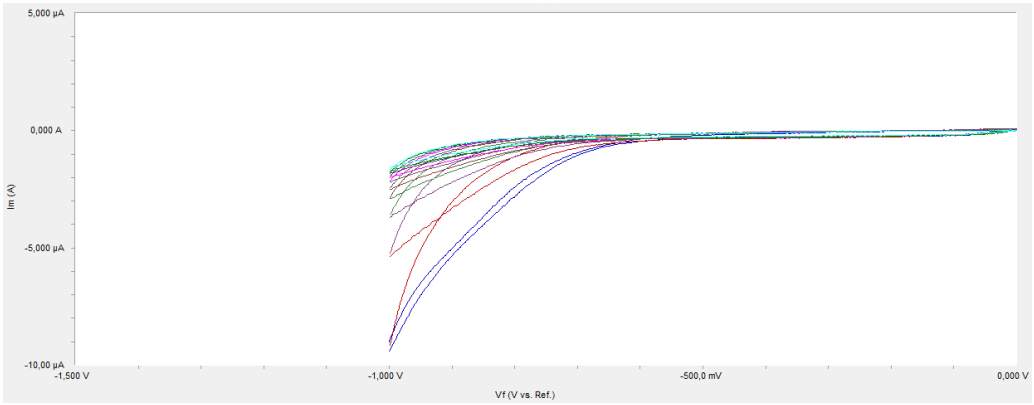
4.1.3. Trifenilfosfinin çalışma potansiyel aralığının bulunması

Trifenilfosfin maddesinin çalışma potansiyel aralığını bulmak için hazırlanan 1 mM'lık trifenilfosfin çözeltisinin (-2, -1) V, (-1, 0) V, (0, 1) V, (1, 2) V, (2, 3) V potansiyel aralıklarında optimum koşulları belirlemek amacıyla yapılan dönüşümlü voltametri uygulamalarında elde edilen voltamogramlar şekil 4.5'de görüldüğü gibidir;

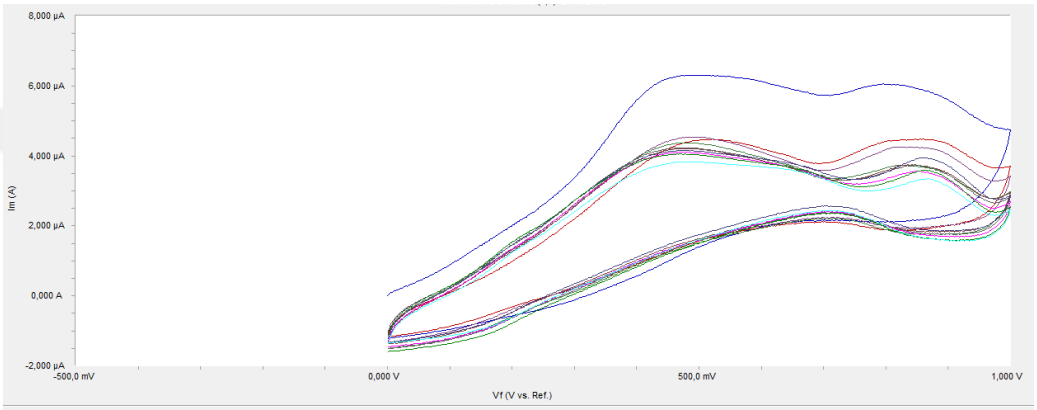
Şekil 4.5. Trifenilfosfin için (-2, 3) V genel potansiyel aralığında elde edilen voltamogramlar



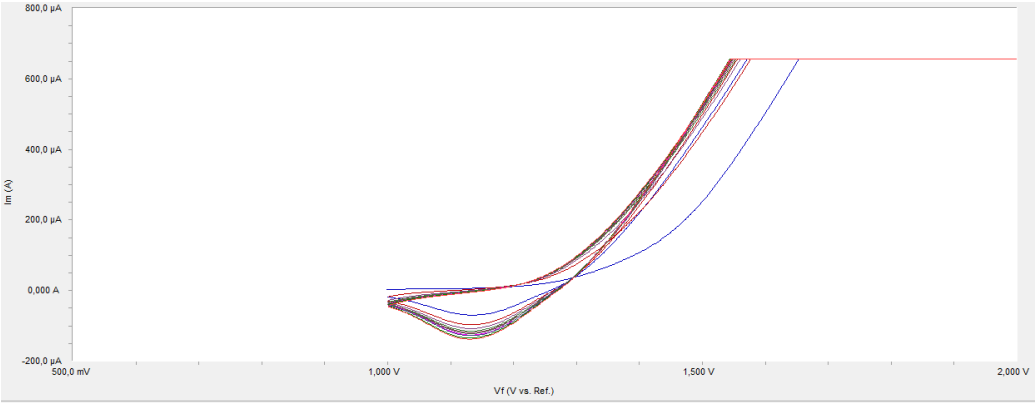
a. 1 mM trifenilfosfin ile (-2, -1) V potansiyel aralığında elde edilen voltamogram



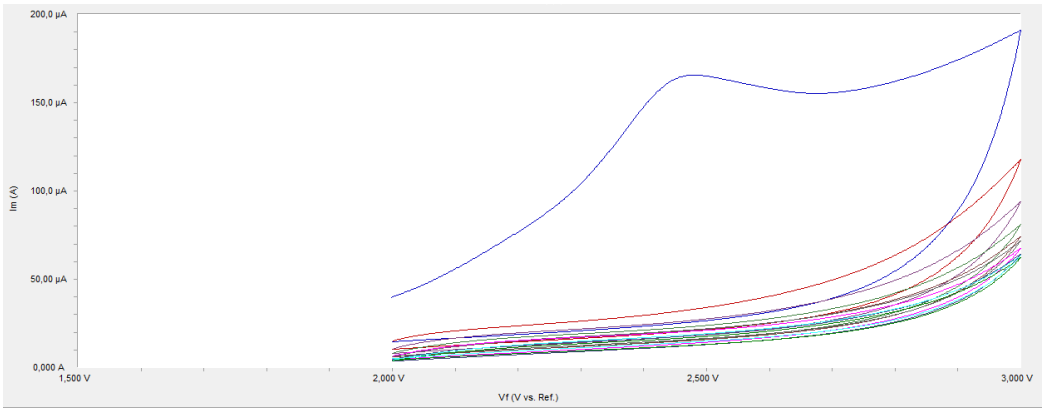
b. 1 mM trifenilfosfin ile (-1, 0) V potansiyel aralığında elde edilen voltamogram



c. 1 mM trifenilfosfin ile (0, 1) V potansiyel aralığında elde edilen voltamogram

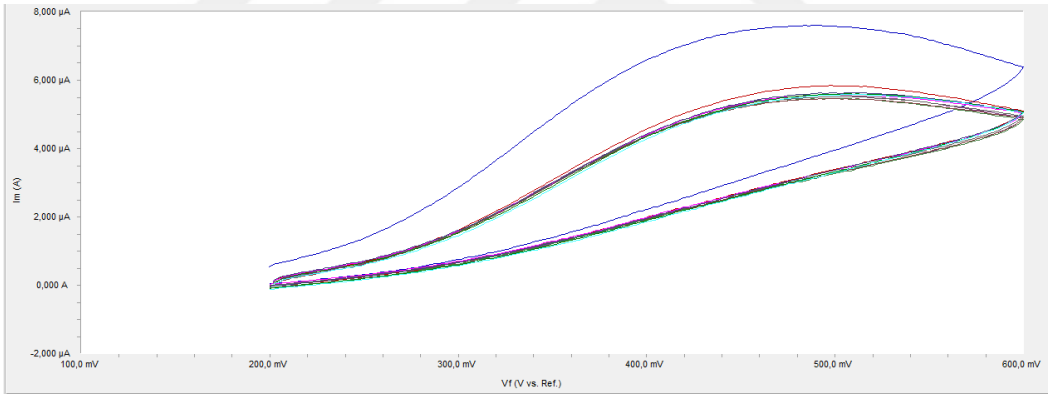


d. 1 mM trifenilfosfin ile (1, 2) V potansiyel aralığında elde edilen voltamogram



e. 1 mM trifenilfosfin ile (2, 3) V potansiyel aralığında elde edilen voltamogram

Gözlenebilir en iyi pik akımı (0, 1) V potansiyel aralığında gözlemlendiği için bu aralığa yoğunlaşarak en iyi pik akımının elde edilmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda (0, 1) V potasiyel aralığına yoğunlaşıldığında en iyi pik (0.2, 0.6) V potansiyel aralığında elde edilmiştir. Bu aralıktaki voltamogram sonucu da şekil 4.6'da gösterildiği gibidir.



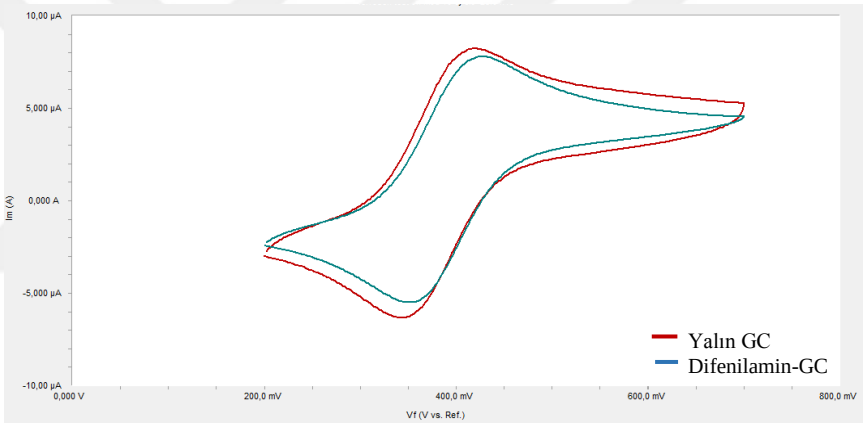
Şekil 4.6. 1 mM trifenilfosfin için en iyi voltamogramın elde edildiği potansiyel aralık (0.2, 0.6) V olarak belirlenmiştir

4.2. GC Yüzeylerin Aminli Bileşikler ile Modifikasyonu ve CV Sonuçlarının Alınması

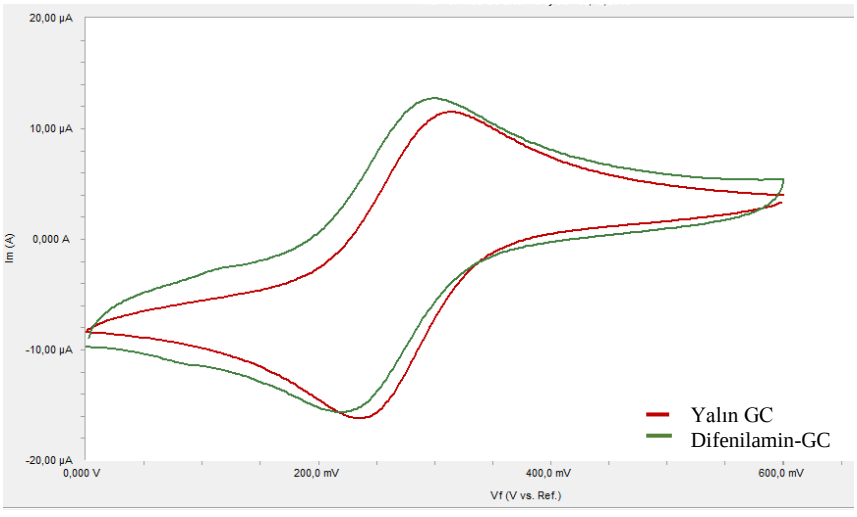
Bu bölümde, GC elektrot yüzeyi 1,0 mM difenilamin, 1,0 mM trifenilamin ve 1,0 mM trifenilfosfinle; referans elektrot olarak sulu ortamda $Ag/AgCl/KCl_{doy}$; susuz ortamda ise Ag/Ag^{+} (10,0 mM $AgNO_3$), karşıt elektrot olarak Pt tel varlığında, her madde için ayrı potansiyel aralıklarında, 100 mV/s tarama hızında, 10 döngü ile modifiye edilmiştir. Modifiye edilmiş yüzeylerin elektrokimyasal karakterizasyonları

CV tekniği ile yapılmıştır. Elde edilen yüzeylerin elektrotkimyasal davranışları yalın GC yüzeyi ile karşılaştırılmıştır.

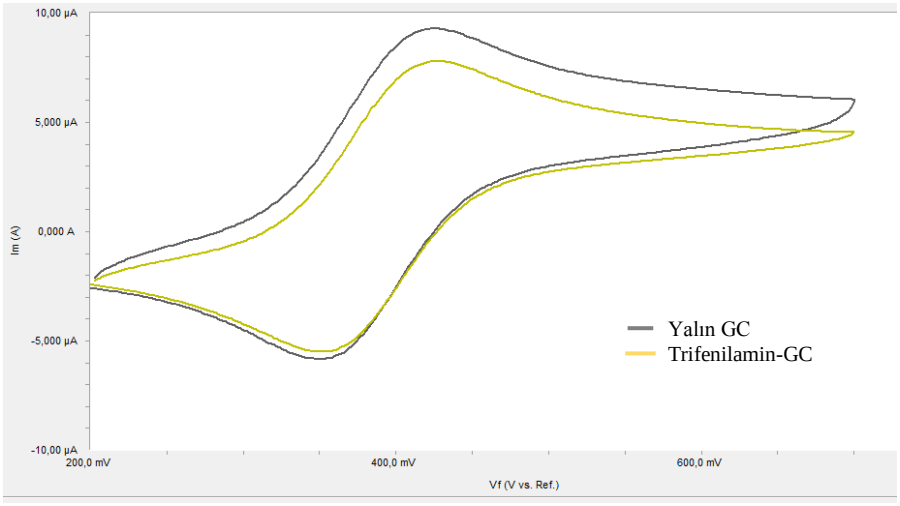
Kullanılan GC elektrotların mevcut aminli bileşikler ile modifiye olup olmadığını görmek için öncelikle yalın GC elektrotların; hazırlanan ferrosen ve HCF(III) çözeltileri ile CV voltamogramları alınmıştır. Daha sonra modifiye GC elektrotların aynı çözeltilerdeki CV voltamogramları alınarak karşılaştırmaları yapılmıştır. Trifenilamin ve trifenilfosfin ile GC yüzeyleri modifiye edilmiş, modifiye yüzeylerin voltamogramları alınmış ve bu voltamogramlar trifenilaminin susuz ortamda, trifenilfosfinin ise sulu/susuz ortamda modifiye olduğunu göstermiştir. Difenilamin ile kaplanan GC elektrot yüzeyinin voltamogramlarında ise yüzeyin modifiye olmadığı görülmüştür. Elde edilen dönüşümlü voltamogramlar şekil 4.7, şekil 4.8, şekil 4.9, şekil 4.10, şekil 4.11 ve şekil 4.12'de gösterilmiştir.



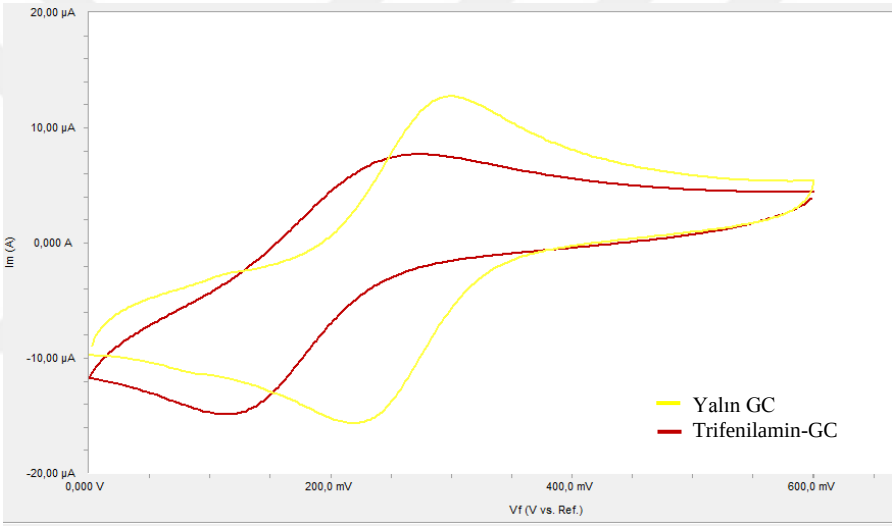
Şekil 4.7. Yalın GC ve Difenilamin-GC elektrodun Ferrosen çözeltisi içindeki dönüşümlü voltamogramı



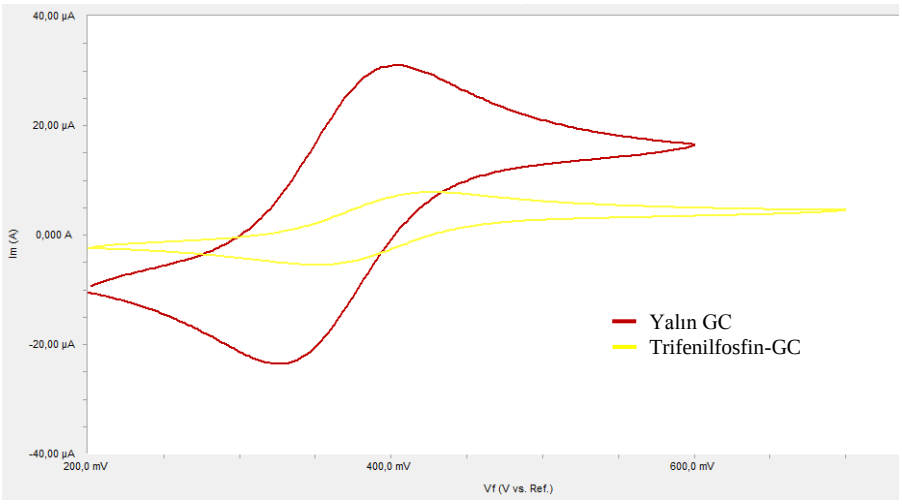
Şekil 4.8. Yalın GC ve Difenilamin-GC elektrodun HCF (III) çözeltisi içinde (0- 0,6) V potansiyel aralığındaki voltamogramları



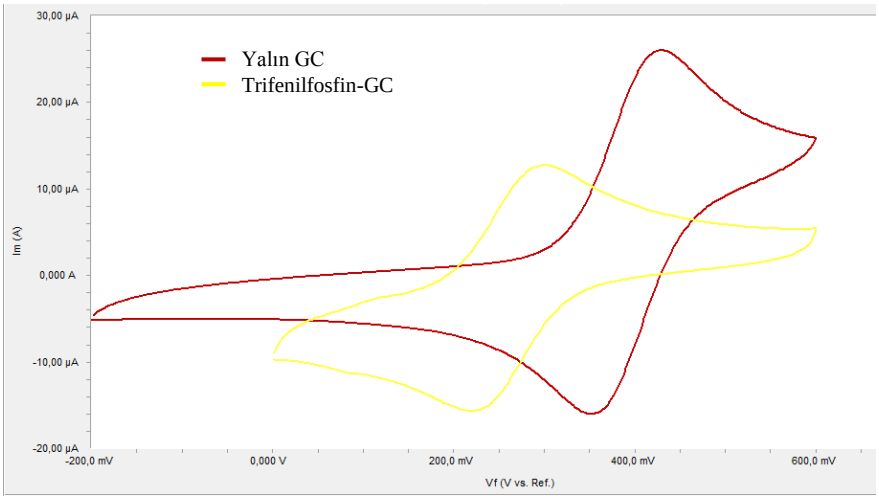
Şekil 4.9. Yalın GC ve Trifenilamin-GC elektrodun Ferrosen çözeltisindeki voltamogramları



Şekil 4.10. Yalın GC ve Trifenilamin-GC elektrodun HCF (III) çözeltisindeki voltamogramları



Şekil 4.11. Yalın GC ve Trifenilfosfin-GC elektrodun Ferrosen çözeltisindeki voltamogramları



Şekil 4.12. Yalın GC ve Trifenilfosfin-GC elektrodun HCF (III) çözeltisi içindeki voltamogramları

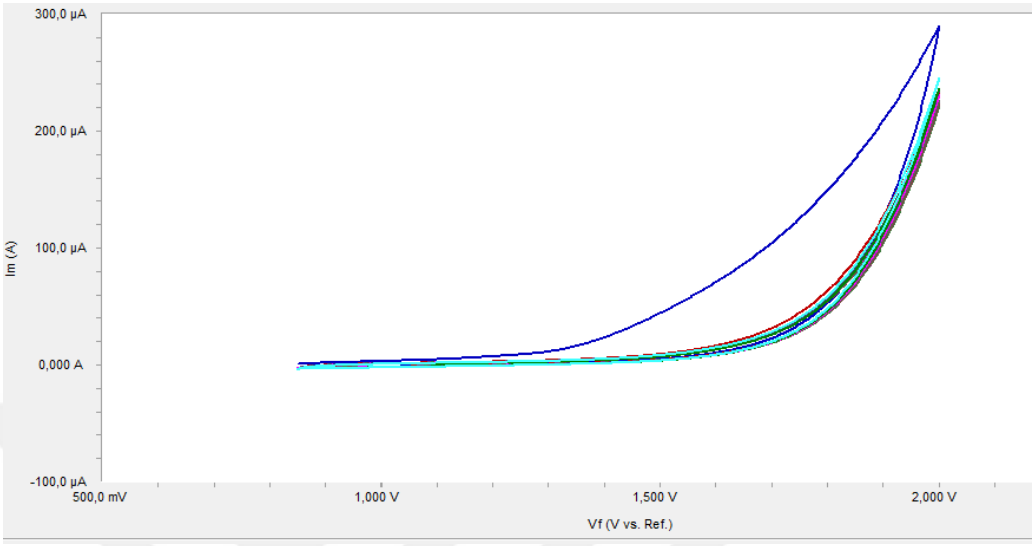
4.3. GC Yüzeylerin BR Tamponu Ortamındaki Aminli Bileşikler ile Modifikasyon Deneyleri ve Elektrokimyasal Karakterizasyonları

Bu bölümde; GC elektrot yüzeylerinin modifikasyonunun yüzey kontrollü mü yoksa difüzyon kontrollü mü olduğu incelenmiştir. Bunun tespiti için modifiye elektrotların BR tamponu ortamında farklı tarama hızları ve farklı potansiyel aralıklarındaki optimum koşullarda elde edilen voltamogramlar incelenerek pik akımına karşı tarama hızına ve pik akımına karşı tarama hızının logaritmasına ait grafikler elde edilmiş ve yorumlanmıştır. Daha sonra difenilamin, trifenilamin ve trifenilfosfin için GC yüzeyinde BR tamponu ortamında pH; 2, 5, 7 ve 11 olmak üzere 4 farklı pH'daki CV çalışmaları yapılmıştır. Ayrıca optimum pH belirlenmiş ve optimum pH'da BR tamponu ortamında her bir aminli bileşik için pik akımına karşı tarama hızının karekökü alınarak grafiğe aktarılmıştır. Böylece çalışılan aminli bileşiklerin modifikasyonunun yüzey kontrollü mü yoksa difüzyon kontrollü mü olduğu tespit edilmiştir. Her bir aminli bileşiğin farklı pH'larda BR tamponu ortamında elde edilen voltamogramları ile yalın GC yüzey voltamogramları kıyaslanmıştır.

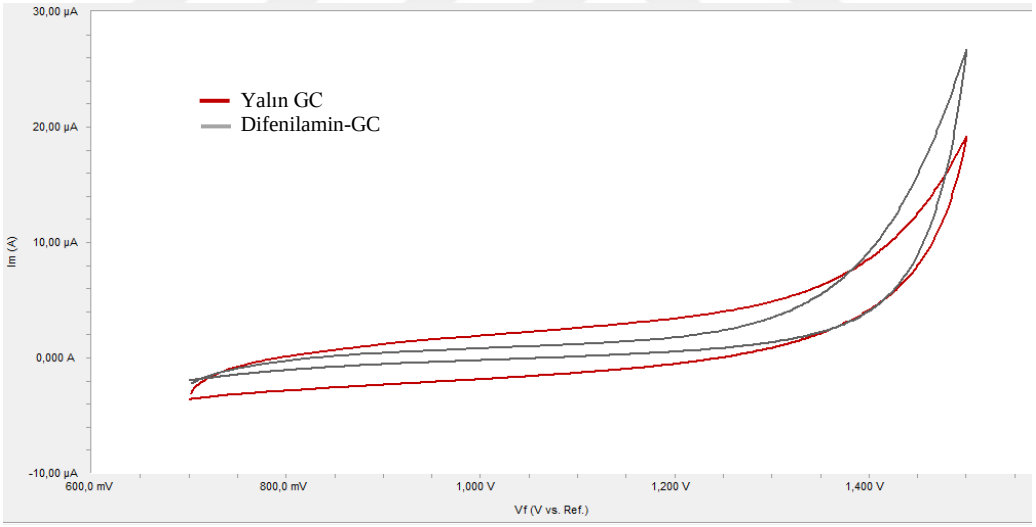
4.3.1. pH=2 BR ortamında elde edilen difenilaminin voltamogramları

Bu bölümde difenilaminin BR-2 ile çözeltileri hazırlanmış ve BR-2 ortamında 100 mV/s tarama hızında ve 10 döngü ile dönüşümlü voltamogramları alınmıştır. Daha sonra alınan voltamogramlar yalın GC yüzey voltamogramları ile kıyaslanmıştır. Difenilaminin sulu ve susuz ortamda elde edilen voltamogramlarını karşılaştırmak için Ferrosen ve HCF(III) çözeltileri ortamında voltamogramları alınmıştır. Bu voltamogramlar yalın GC elektrot yüzeyinin voltamogramları ile kıyaslanarak GC

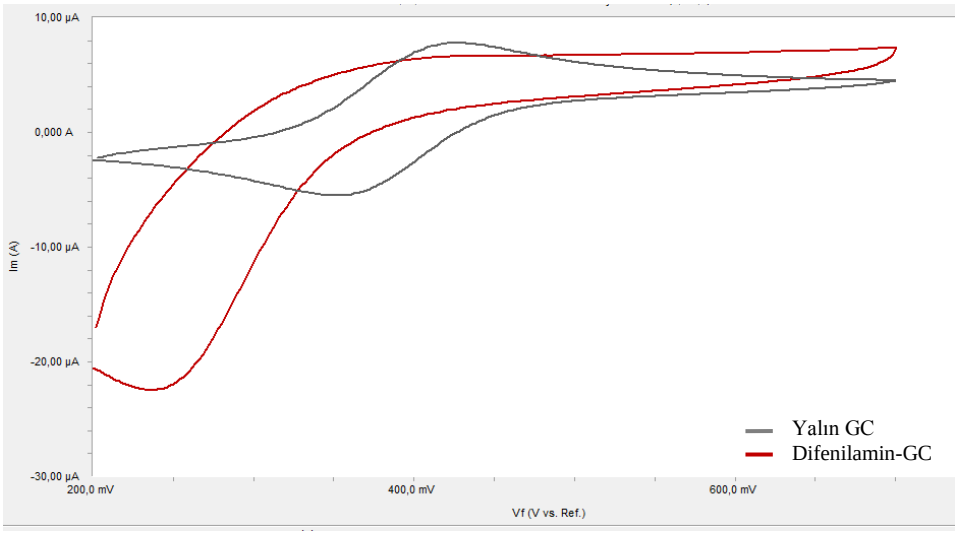
elektrodun difenilamin ile modifiye olup olmadığı incelenmiştir. Elde edilen bu voltamogramlar ile yalın GC yüzeyine ait voltamogramlar arasında yapılan kıyaslamalar şekil 4.13, şekil 4.14, şekil 4.15 ve şekil 4.16'da gösterildiği gibidir.



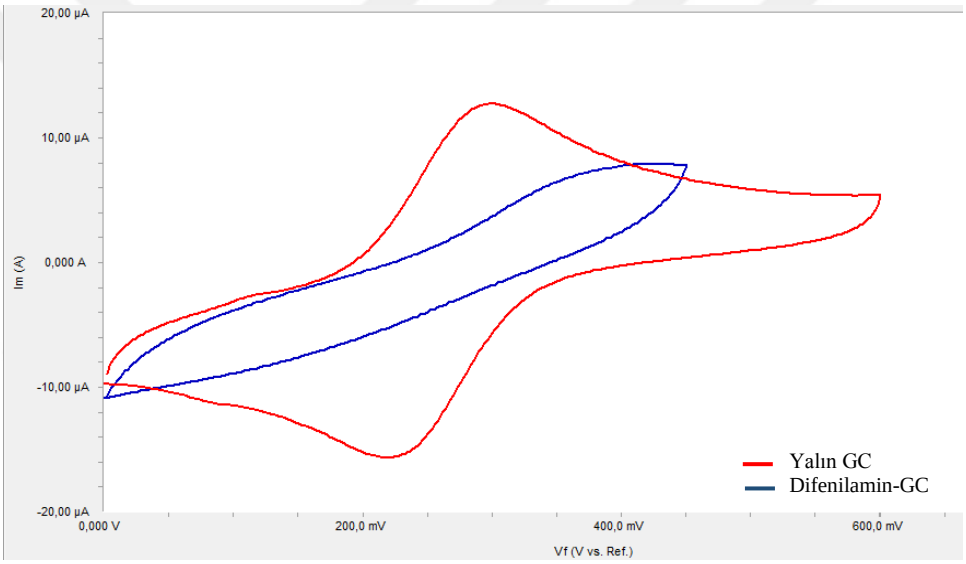
Şekil 4.13. Difenilaminin pH=2 BR ortamında GC elektrot yüzeyindeki 100 mV/s tarama hızında 10 döngülü voltamogramı



Şekil 4.14. GC'nin ve pH=2 BR ortamında elde edilen difenilaminin yüzey voltamogramı



Şekil 4.15. GC'nin ve pH=2 BR ortamında elde edilen difenilaminin Ferrosen ile yüzey testi

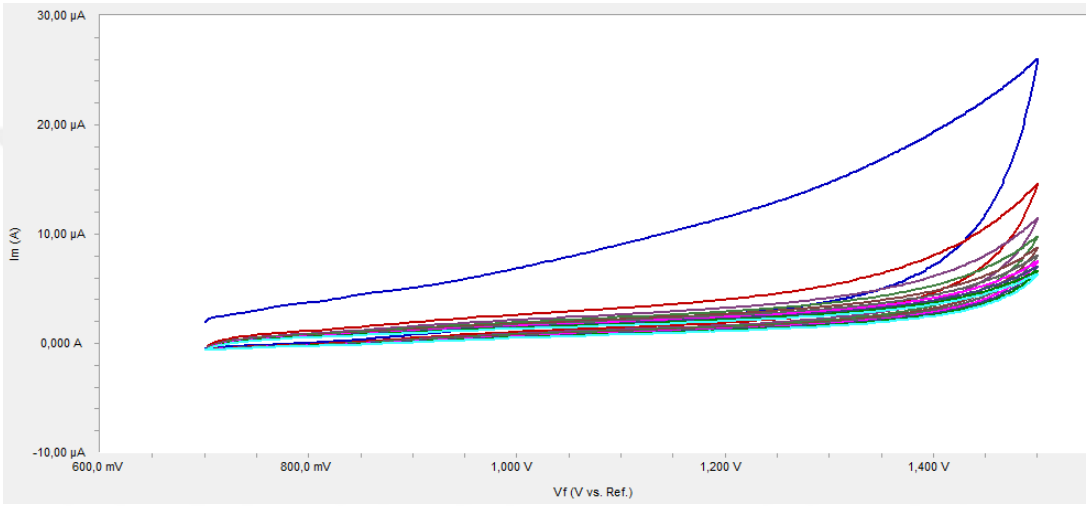


Şekil 4.16. GC'nin ve pH=2 BR ortamında elde edilen difenilaminin HCF (III) ile yüzey testi

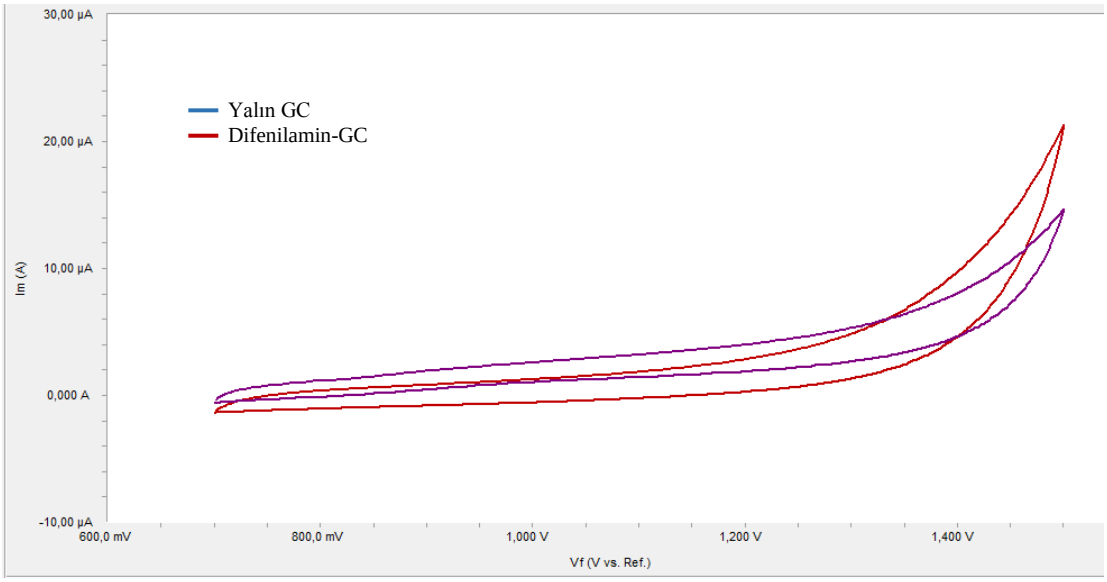
Difenilamin için pH=2 BR ortamında yaptığımız CV çalışmaları sonucu elde edilen voltamogramlara bakıldığında; şekil 4.14'de görüldüğü gibi GC elektrot yüzeyinin difenilamin ile modifiye olmadığı görülmüştür. Yalın GC elektrot yüzeyinin ve difenilamin-GC elektrot yüzeyi voltamogramları arasındaki fark da bunu göstermiştir. Şekil 4.15 ve şekil 4.16'da verilen voltamogramlarda görüldüğü gibi difenilamin için pH=2 BR ortamında hem sulu hem de susuz ortamda yalın GC elektrot yüzeyinin modifikasyonu mümkündür.

4.3.2. pH=5 BR ortamında elde edilen difenilaminin voltamogramları

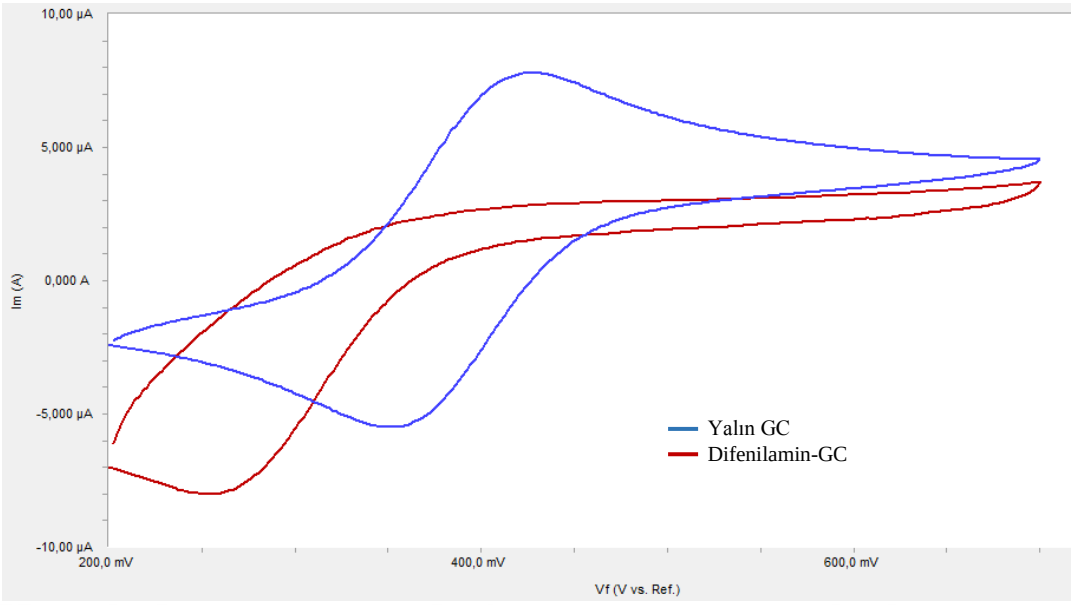
Difenilaminin pH=5 BR ortamında 100 mV/s tarama hızında ve 10 döngü ile dönüşümlü voltamogramları alınmış ve voltamogram şekil 4.17'de verilmiştir. Alınan bu voltamogramlar şekil 4.18'de görüldüğü gibi yalın GC elektrot yüzeyi voltamogramları ile kıyaslanmıştır. Bu işlemin ardından BR-5 varlığında Ferrosen ve HCF(III) çözeltilerinin bulunduğu ortamda elde edilen modifiye yüzey ve yalın GC elektrot yüzeyi voltamogramlarının kıyaslamaları yapılmıştır. Bu kıyaslamalar da şekil 4.19 ve 4.20'de verildiği gibidir.



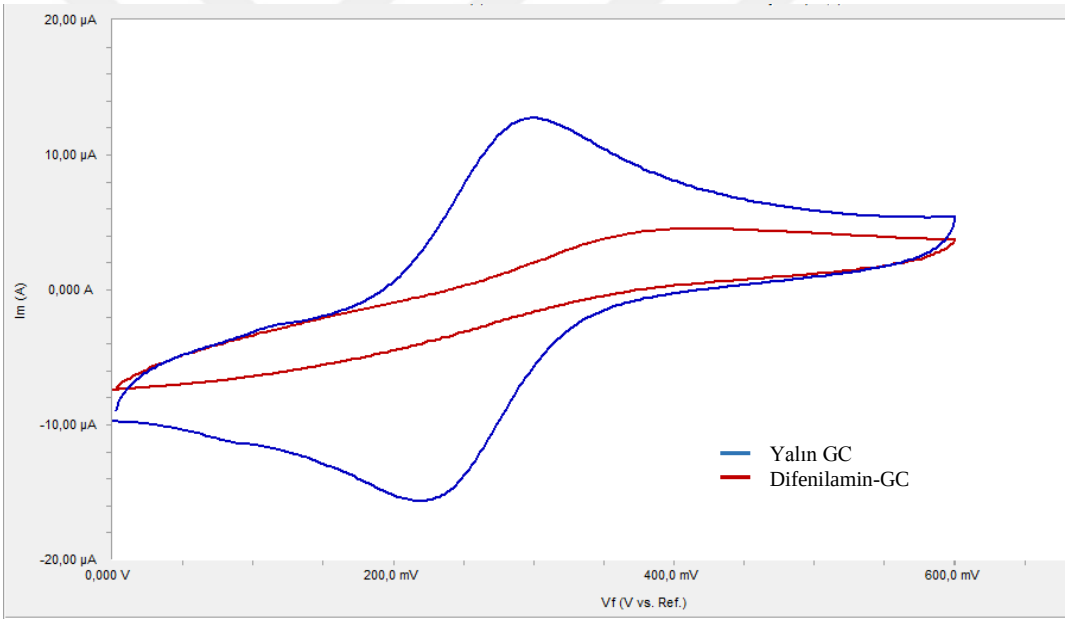
Şekil 4.17. Difenilaminin pH=5 BR ortamında GC elektrot yüzeyindeki 100 mV/s tarama hızında 10 döngülü voltamogramı



Şekil 4.18. GC'nin ve pH=5 BR ortamında elde edilen difenilaminin yüzey voltamogramı



Şekil 4.19. GC'nin ve pH=5 BR ortamında elde edilen difenilaminin Ferrosen ile yüzey testi



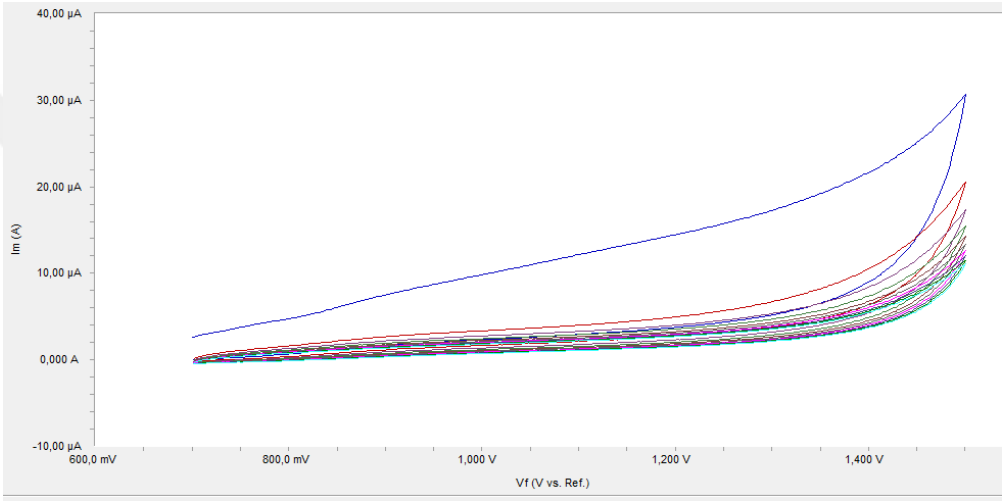
Şekil 4.20. GC'nin ve pH=5 BR ortamında elde edilen difenilaminin HCF (III) ile yüzey testi

Şekil 1.19 ve Şekil 1.20'de görüldüğü üzere yalın GC elektrot yüzeyinin pH=5 BR tamponu varlığında sulu/susuz ortamda difenilamin ile modifiye olduğu görülmüştür.

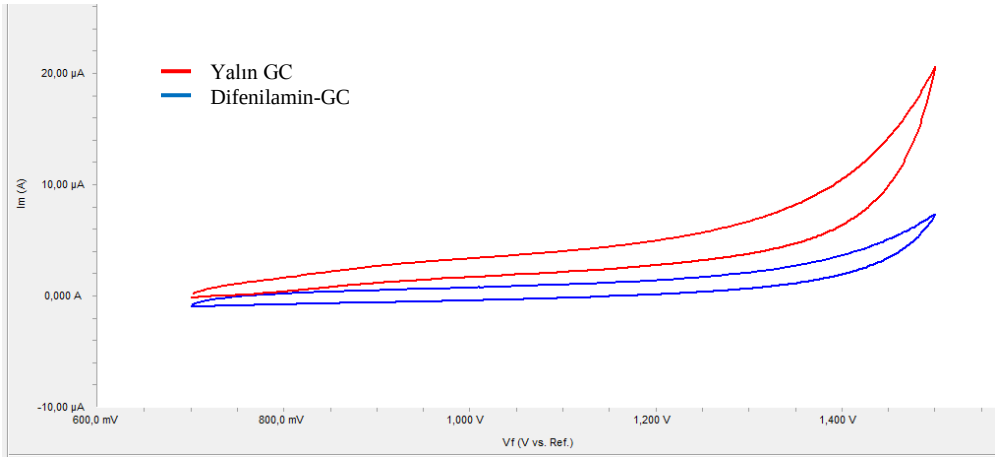
4.3.3. pH=7 BR ortamında elde edilen difenilaminin voltamogramları

Difenilaminin pH=7 BR tamponu ortamında dönüşümlü voltomogramı alınmıştır ve bu voltamogram şekil 4.21'de verilmiştir. Bu voltamogram yalın GC elektrot yüzeyi voltamogramı ile kıyaslanmıştır. Şekil 4.22'de görüldüğü gibi yalın GC

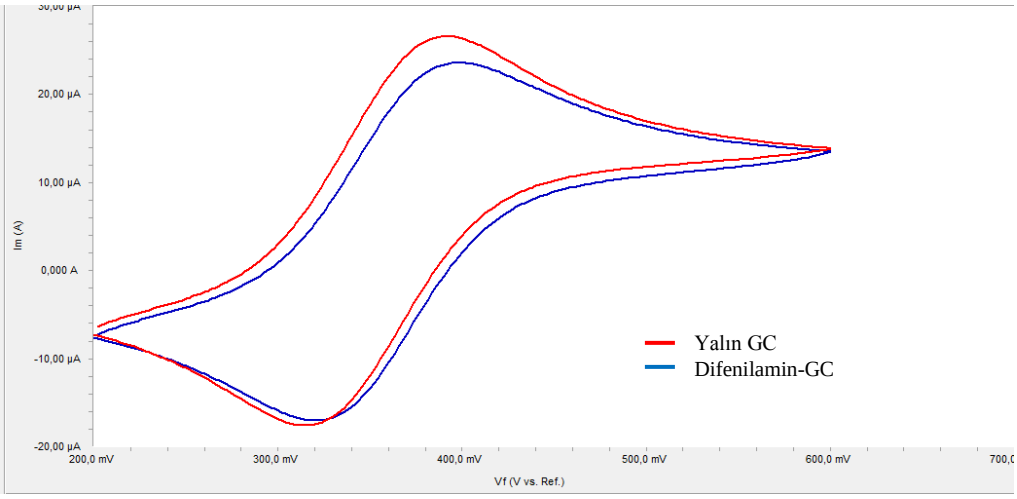
ile Difenilamin-GC voltamogramları arasında potansiyel farkı gözlenmektedir. Bu da bize yüzeyin difenilamin ile modifiye olduğunu göstermiştir. Modifiye yüzeyin Ferrosen ve HCF(III) ortamında dönüşümlü voltamogramları alınarak yalın yüzeyler ile kıyaslamaları yapılmış ve bu kıyaslamalar şekil 4.23 ve 4.24'de gösterilmiştir. Şekil 4.23'de verilen BR-7 tampon çözeltisi varlığında Ferrosen ortamındaki difenilamin-GC yüzey voltamogramı ile yalın GC yüzey voltamogramlarında gözlenen potansiyeller arasında belirgin bir fark olmaması modifikasyonun gerçekleşmediğini göstermektedir. Buna rağmen şekil 4.24'de görüldüğü gibi sulu ortamda elde edilen yalın ve modifiye yüzey voltamogramları incelendiğinde modifikasyonun gerçekleştiği görülmektedir.



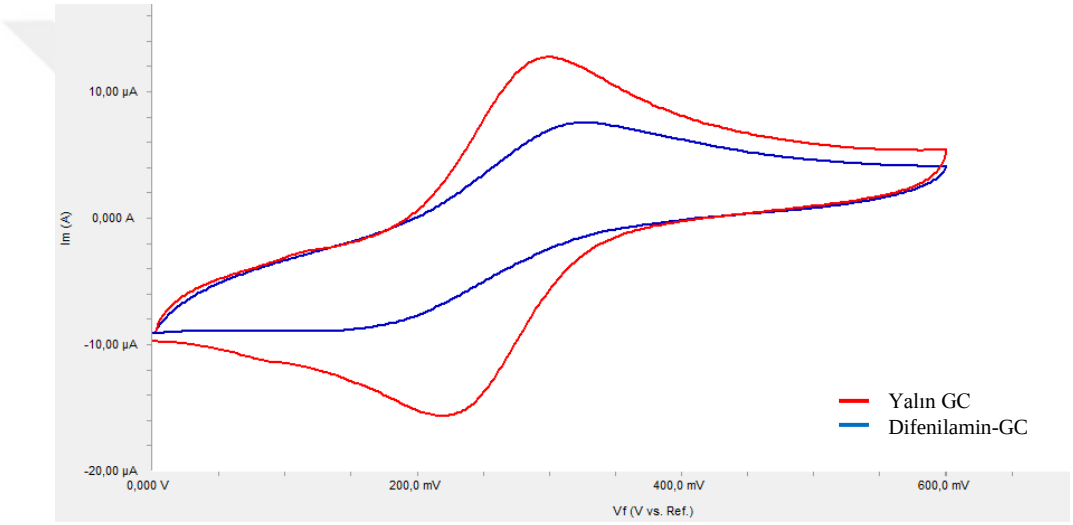
Şekil 4.21. Difenilaminin pH=7 BR ortamında GC elektrot yüzeyindeki 100 mV/s tarama hızında 10 döngülü voltamogramı



Şekil 4.22. Difenilamin ile kaplanan GC ve yalın GC ile pH=7 BR ortamında alınan voltamogramların kıyaslanması



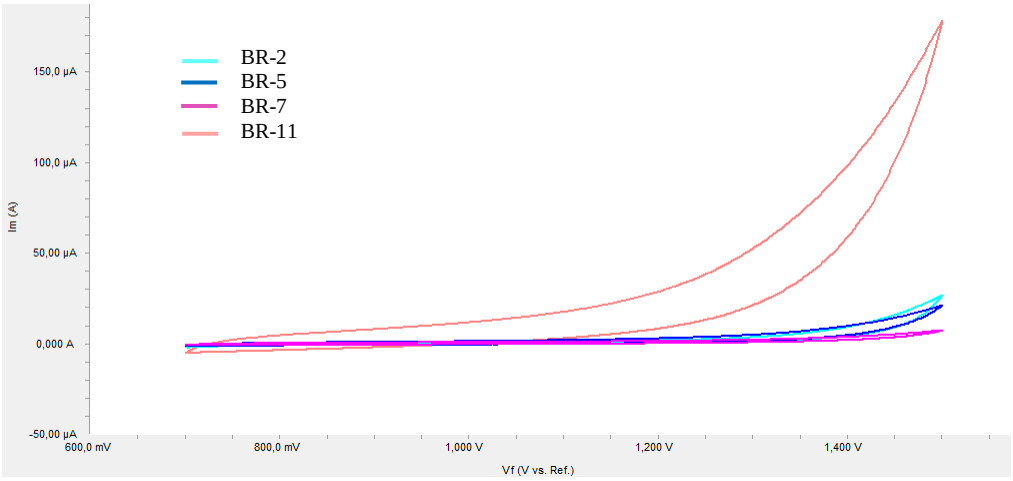
Şekil 4.23. GC'nin ve pH=7 BR ortamında elde edilen difenilaminin Ferrosen ile yüzey testi



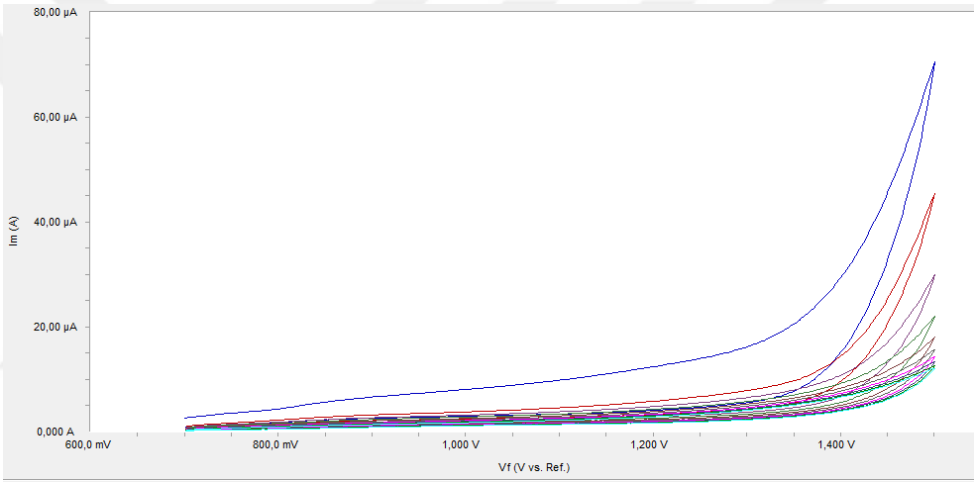
Şekil 4.24. GC'nin ve pH=7 BR ortamında elde edilen difenilaminin HCF (III) ile yüzey testi

4.3.4. pH=11 BR ortamında elde edilen difenilaminin voltamogramları

Difenilamin için pH=11 BR tamponu ortamında farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramlar alınmıştır. Bu voltamogramlar için pik akımına karşı tarama hızının karekökünün ve pik akımının logaritmasına karşı tarama hızının logaritması grafiğe aktarılmıştır. Bu işlemlerin pH=11 BR tamponu ortamında gerçekleştirilmesinin sebebi; bu pH'nın diğer pH değerleri ile yapılan kıyaslamalarda şekil 4.25'de de görüldüğü gibi optimum değer olarak belirlenmesidir.



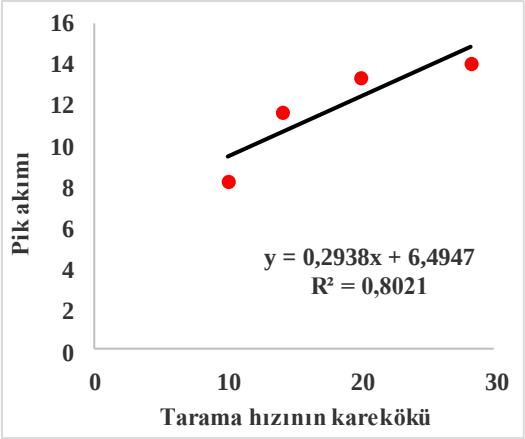
Şekil 4.25. Optimum pH'yı belirlemek amacıyla farklı pH'lardaki BR tamponlarının kıyaslanması



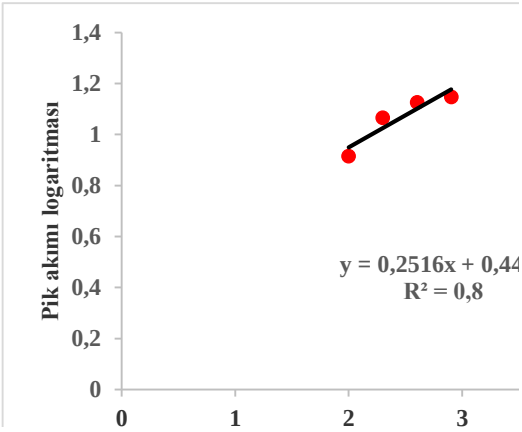
Şekil 4.26. Difenilaminin pH=11 BR ortamında GC elektrot yüzeyindeki 100 mV/s tarama hızında 10 döngülü voltamogramı

Tablo 4.1. Yalın GC'nin Difenilamin ile modifikasyonunda tarama hızı ile pik akımları arasındaki ilişki

Tarama Hızı (mV/s)	**Pik Akımı (µA)**
100	8.219
200	11.64
400	13.36
800	14.04



Şekil 4.27. Yalın GC'nin Difenilamin ile modifikasyonunda tarama hızı karekökünе karşı pik akım grafiği

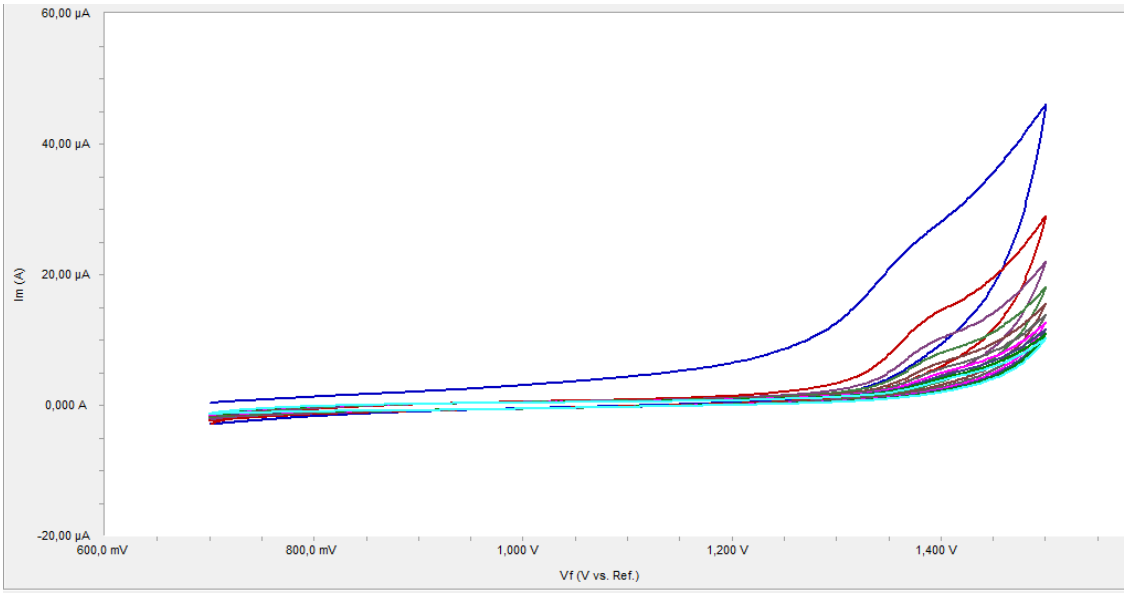


Şekil 4.28. Yalın GC'nin Difenilamin ile modifikasyonunda tarama hızı logaritmasına karşı pik akım logaritması grafiği

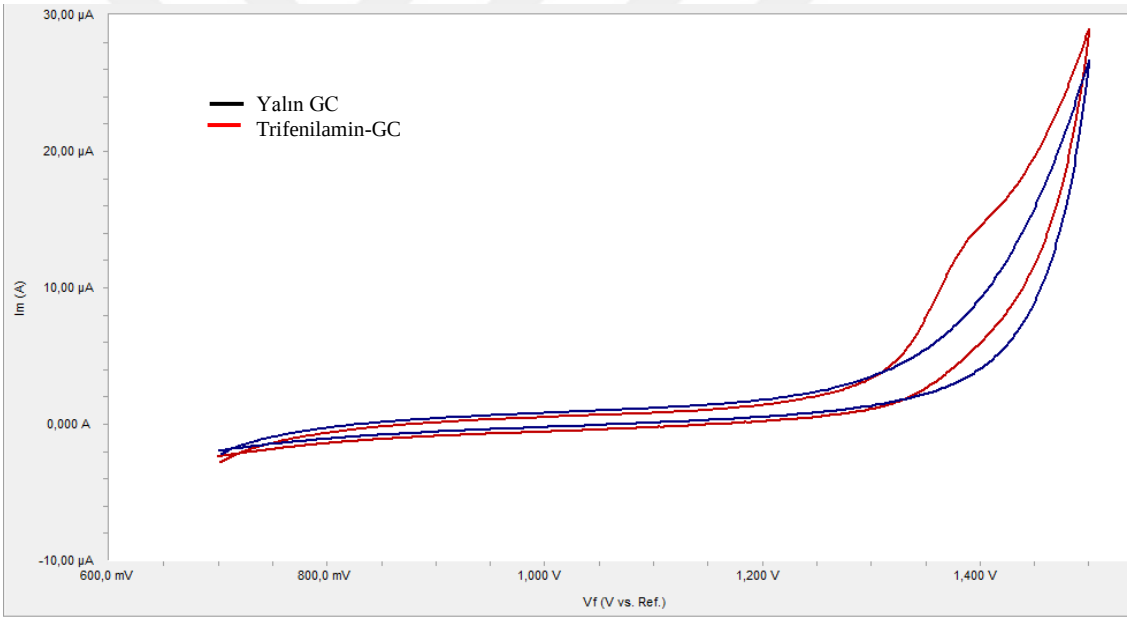
Difenilamin için pH=11 BR tamponu ortamında elde edilen verilerin pik akımına karşı tarama hızının karekökünе ait grafiğe geçirilmesi sonucunda doğrusal bir eğri elde edilir ise transferin difüzyon kontrollü ve sistemin tersinir olduğu kabul edilir. Aynı şartlardaki veriler pik akımının logaritmasına karşı tarama hızının logaritması şeklinde grafiğe aktarıldığında elde edilen doğrunun eğimi 0.5 olursa transferin difüzyon kontrollü olduğu söylenebilir. Difenilamin için elde edilen veriler grafiklere aktarıldığında şekil 4.27'de görüldüğü gibi R^2 değeri 1'e yakın çıkmıştır. Bu da elde edilen grafiğin lineer olduğunu gösterir. Aynı zamanda bu verilerin pik akımı logaritmasına karşı tarama hızının logaritmasına ait grafiğe geçirilmesiyle elde edilen şekil 4.28'deki grafikte görüldüğü gibi R^2 değerinin 0.5'den farklı ve 1'e yaklaşan bir değer olması transferin sadece difüzyon kontrollü olmadığını aynı zamanda adsorpsiyon kontrollü olduğunu göstermektedir.

4.3.5. pH=2 BR ortamında elde edilen trifenilaminin voltamogramları

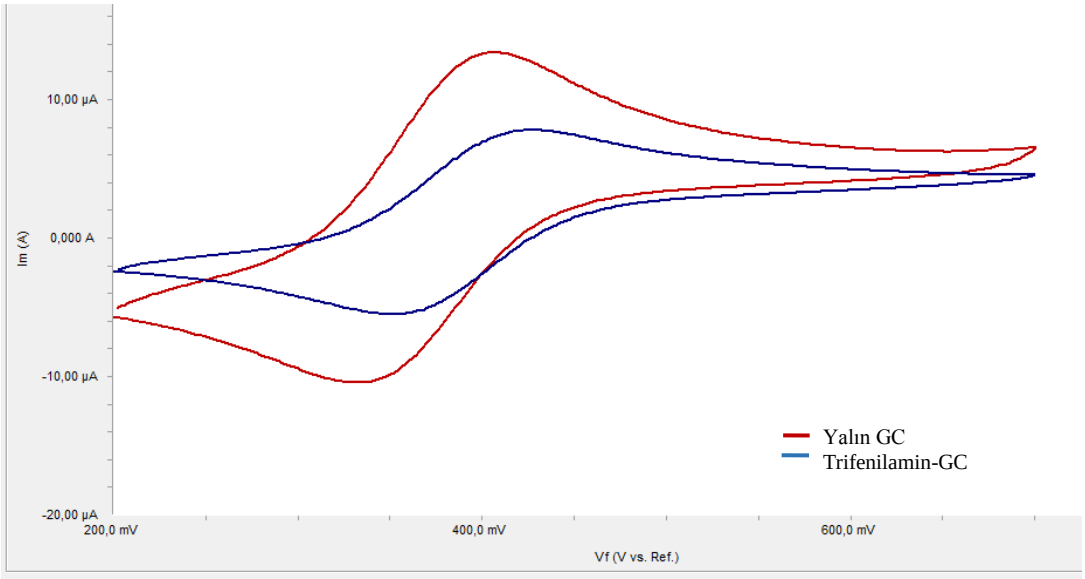
Trifenilaminin pH=2 BR tamponu ortamında 100 mV/s tarama hızında 10 döngülü voltamogramı alınmış ve şekil 4.29'de gösterilmiştir. Şekil 4.30'da görüldüğü gibi alınan bu voltamogram aynı şartlarda alınan yalın GC yüzey voltamogramı ile kıyaslanmıştır. Ayrıca pH=2 BR tamponu ortamında trifenilaminin sulu ve susuz ortamdaki voltamogramları alınarak aynı koşullardaki yalın GC elektrot voltamogramları ile kıyaslanmıştır ve bu kıyaslamalar şekil 4.31 ve 4.32'de verilmiştir.



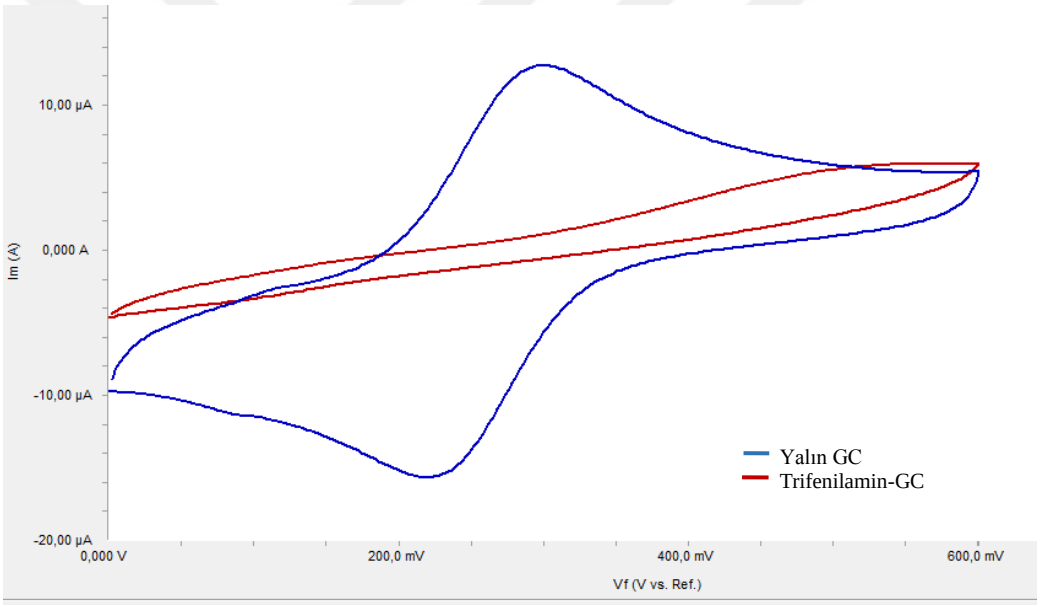
Şekil 4.29. Trifenilaminin pH=2 BR ortamında GC elektrot yüzeyindeki 100 mV/s tarama hızında 10 döngülü voltamogramı



Şekil 4.30. GC'nin ve pH=2 BR ortamında elde edilen trifenilaminin yüzey voltamogramı



Şekil 4.31. GC'nin ve pH=2 BR ortamında elde edilen trifenilaminin Ferrosen ile yüzey testi



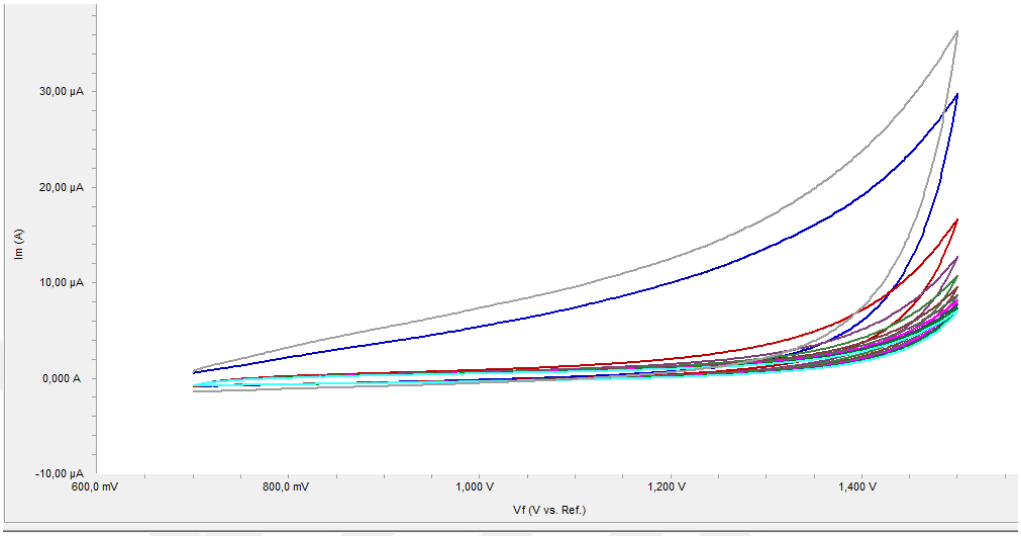
Şekil 4.32. GC'nin ve pH=2 BR ortamında elde edilen trifenilaminin HCF (III) ile yüzey testi

Trifenilaminin BR-2 varlığında sulu/susuz ortamda elde edilen voltamogramları incelendiğinde şekil 4.31 ve 4.32'de görüldüğü gibi yalın GC elektrot yüzeyi trifenilamin ile başarılı bir şekilde modifiye olmuştur.

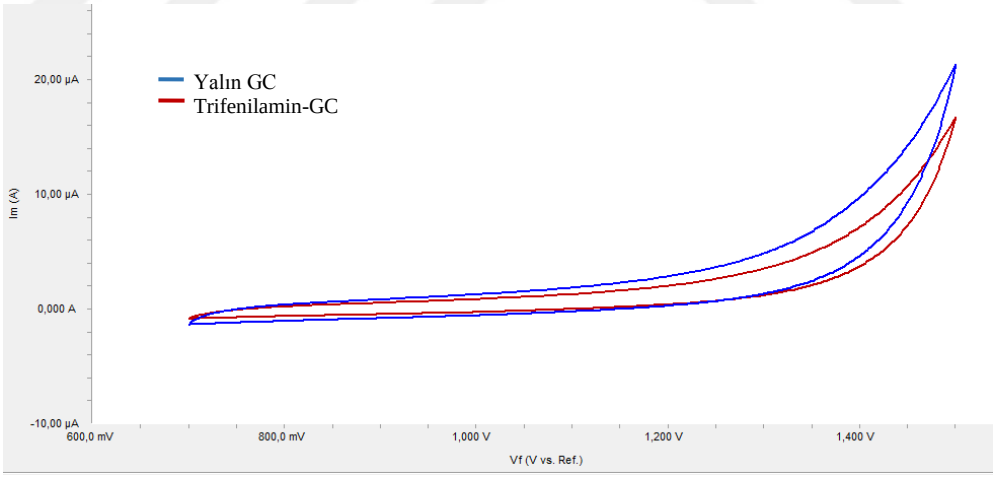
4.3.6. pH=5 BR ortamında elde edilen trifenilaminin voltamogramları

Trifenilaminin 100 mV/s tarama hızında, 10 döngüyle BR-5 ortamında dönüşümlü voltamogramları alınmıştır. Bu voltamogram aynı şartlardaki yalın GC elektrot voltamogramıyla kıyaslanmış ve bunlar şekil 4.33 ve şekil 2.34'de verilmiştir.

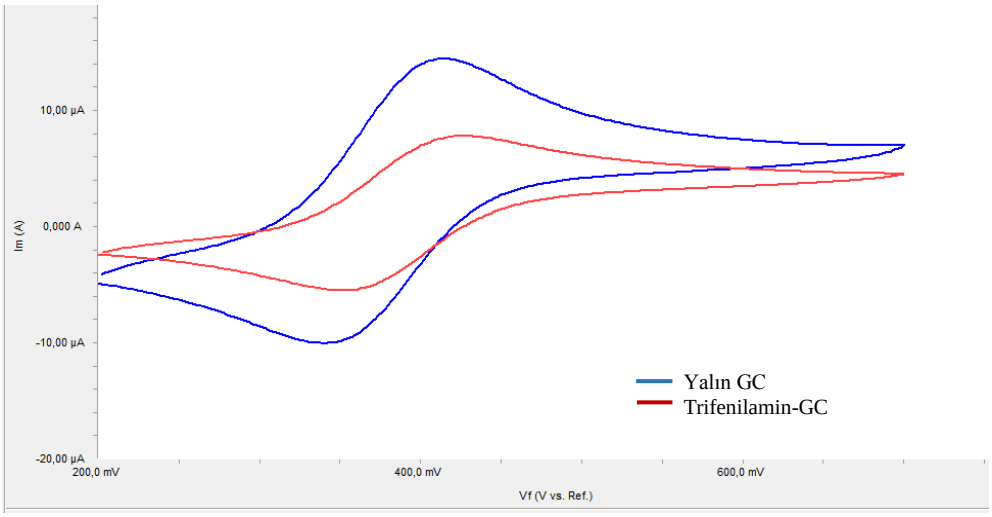
Daha önceki deneylerde olduğu gibi BR-5 ortamında trifenilamin için ferrosen ve HCF(III) voltamogramları alınmış ve bunlar aynı koşullardaki yalın GC elektrot voltamogramları ile kıyaslanmıştır. Bu kıyaslamalar da şekil 4.35 ve şekil 4.36'da görülmektedir.



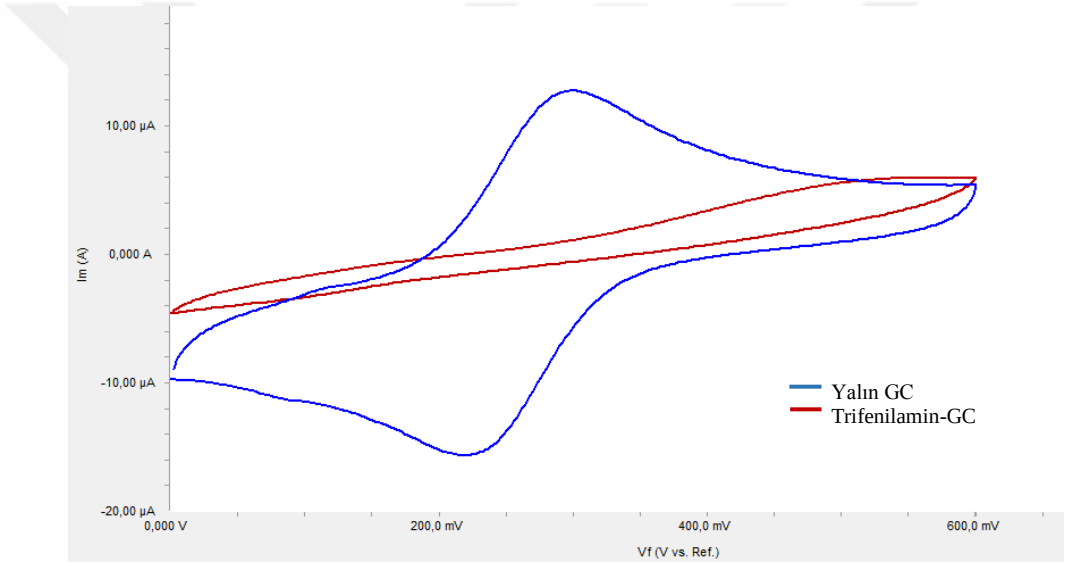
Şekil 4.33. Trifenilaminin pH=5 BR ortamında GC elektrot yüzeyindeki 100 mV/s tarama hızında 10 döngülü voltamogramı



Şekil 4.34. GC'nin ve pH=5 BR ortamında elde edilen trifenilaminin yüzey voltamogramı



Şekil 4.35. GC'nin ve pH=5 BR ortamında elde edilen trifenilaminin Ferrosen ile yüzey testi



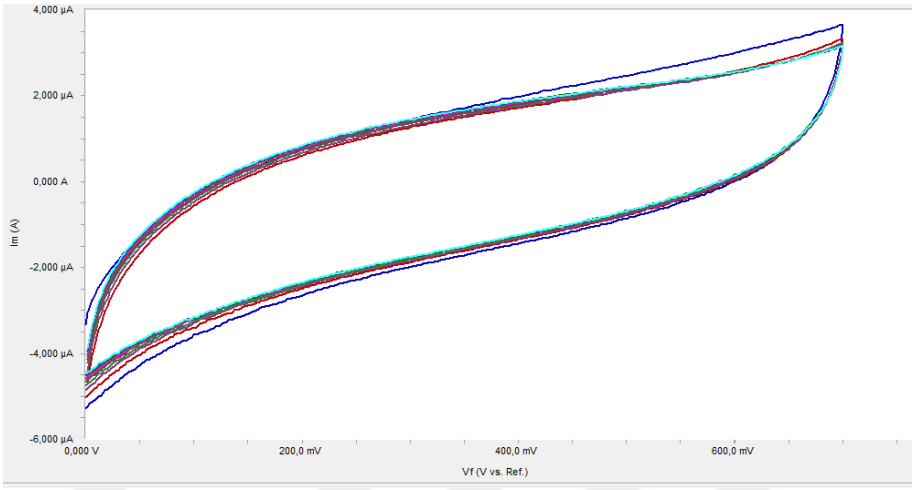
Şekil 4.36. GC'nin ve pH=5 BR ortamında elde edilen trifenilaminin HCF (III) ile yüzey testi

Yukarıda verilen şekil 4.35 ve şekil 4.36'da görülen voltamogramlar incelendiğinde trifenilamin ile modifiye edilmiş GC elektrot yüzeyinin voltamogramı ve yalın GC elektrot yüzeyinin voltamogramları incelendiğinde pik akımları arasında belirgin bir fark görülmektedir. Bu da bize tifenilaminin pH=5 BR tamponu varlığında ve sulu/susuz ortamda modifiye olabildiğini göstermektedir.

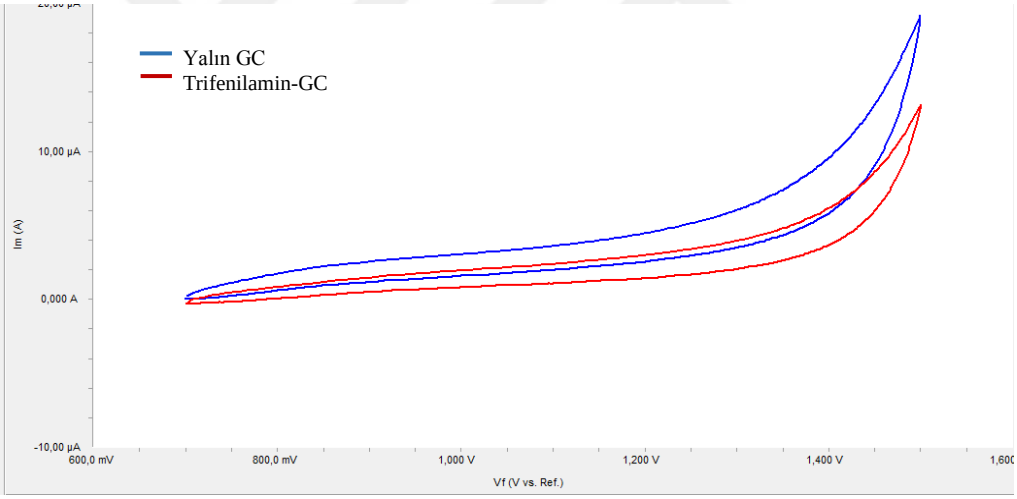
4.3.7. pH=7 BR ortamında elde edilen trifenilaminin voltamogramları

Trifenilaminin pH=7 BR tamponu ortamında dönüşümlü voltamogramları alınmış ve bu voltamogramlar şekil 4.37'de gösterilmiştir. Ayrıca trifenilamin ile modifiye edilmiş GC elektrot yüzey voltamogramı aynı koşullarda alınan yalın GC

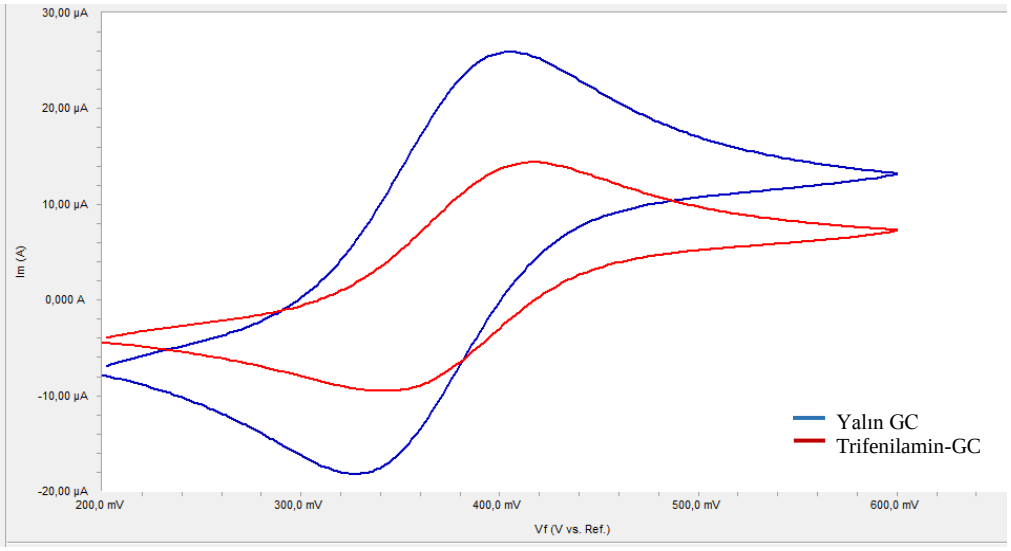
elektrot yüzey voltamogramı ile kıyaslanmıştır. Bu kıyaslama şekil 4.38'de verildiği gibidir.



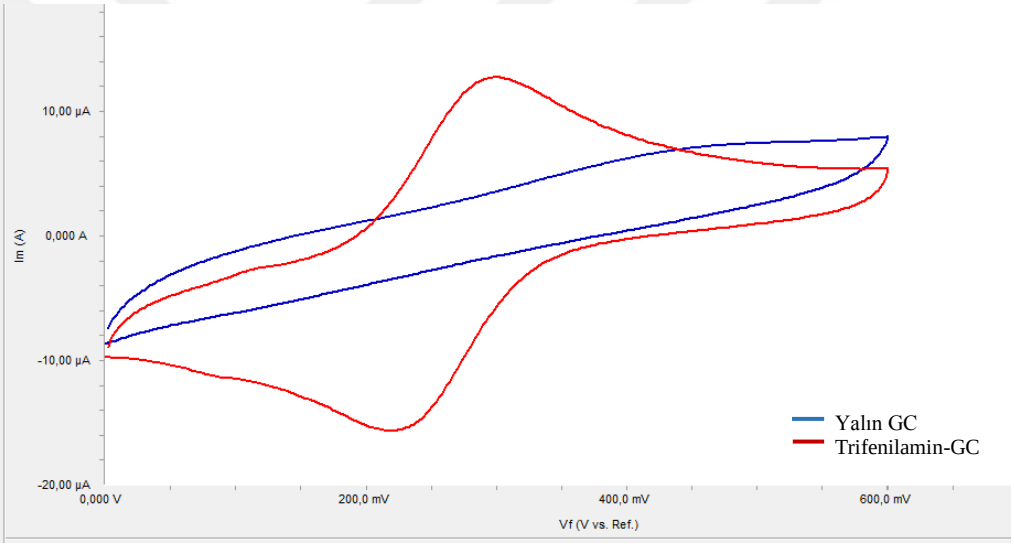
Şekil 4.37. Trifenilaminin pH=7 BR ortamında GC elektrot yüzeyindeki 100 mV/s tarama hızında 10 döngülü voltamogramı



Şekil 4.38. GC'nin ve pH=7 BR ortamında elde edilen trifenilaminin yüzey voltamogramı



Şekil 4.39. GC'nin ve pH=7 BR ortamında elde edilen trifenilaminin Ferrosen ile yüzey testi



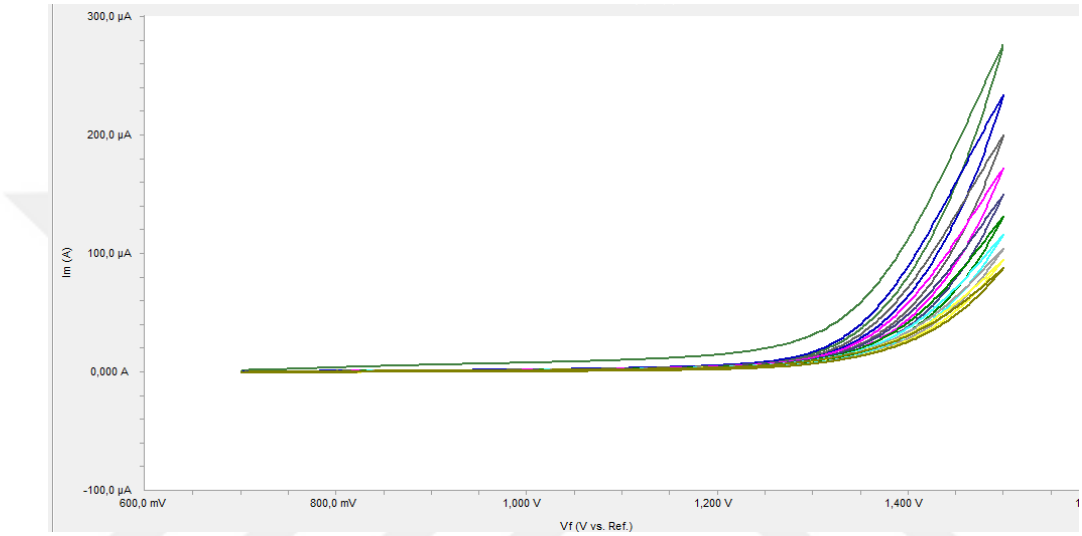
Şekil 4.40. GC'nin ve pH=7 BR ortamında elde edilen trifenilaminin HCF (III) ile yüzey testi

Trifenilamin ile pH=7 BR ortamında yapılan CV çalışmalarında şekil 4.38'de görüldüğü gibi modifikasyon gerçekleşmektedir. Ayrıca BR-7 varlığında sulu/susuz ortamda trifenilaminin yalın GC elektrot yüzeyine modifiye olduğu görülmüştür. Şekil 4.39 ve 4.40'da bulunan yalın GC ve modifiye GC elektrot yüzey voltamogramları arasındaki pik akım farkından da modifikasyonun gerçekleştiği görülmektedir.

4.3.8. pH=11 BR ortamında elde edilen trifenilaminin voltamogramları

Trifenilaminin pH=11 BR tamponu ortamında 100 mV/s tarama hızı ve 10 döngü ile dönüşümlü voltamogramı alınmış ve bu voltamogramlar şekil 4.30'da gösterilmiştir. Daha sonra optimum pH olarak belirlenen pH=11'deki yüzey

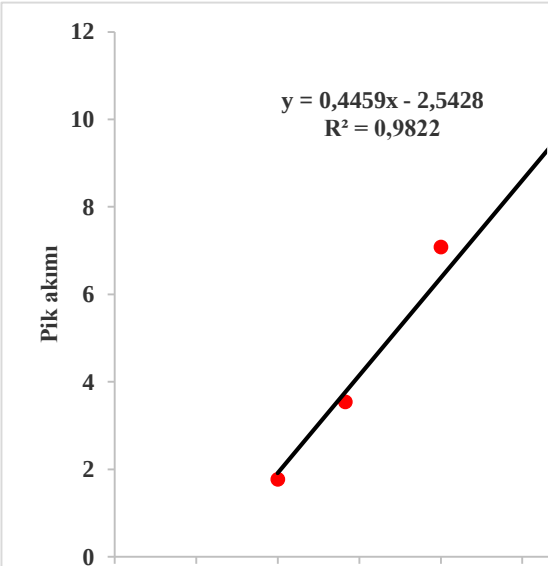
modifikasyonunun yüzey kontrollü mü yoksa difüzyon kontrollü mü olduğu araştırılmıştır. Bunu belirlemek içinde pH=11'de trifenilamin için elde edilen veriler pik akım hızına karşı tarama hızının karekökünе ait ve pik akım hızının logaritmasına karşı tarama hızının logaritmasına ait grafiklere aktarılmıştır ve regrasyon eğrileri bulunmuştur. Şekil 4.42 ve şekil 4.43'de görüldüğü gibi her iki grafik için bulunan R değerlerinin 1'e yakın çıkması bize bu şartlardaki çalışmaların tersinir, difüzyon kontrollü ve aynı zamanda adsorpsiyon kontrollü olduğunu göstermektedir.



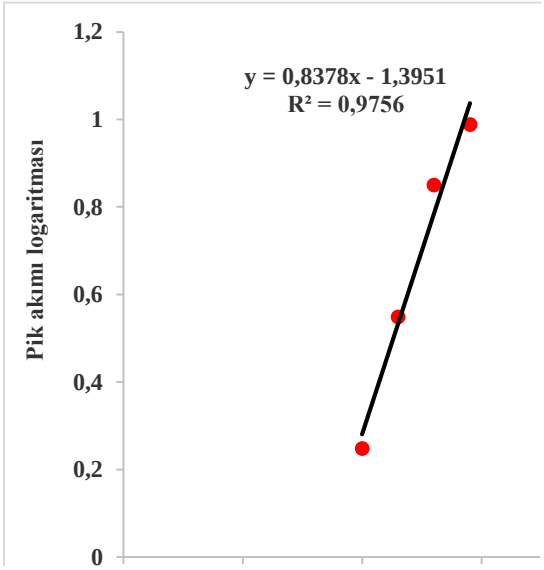
Şekil 4.41. Trifenilaminin pH=11 BR ortamında GC elektrot yüzeyindeki 100 mV/s tarama hızında 10 döngülü voltamogramı

Tablo 4.2. Yalın GC'nin Trifenilamin ile modifikasyonunda tarama hızı ile pik akımları arasındaki ilişki

Tarama Hızı (mV/s)	Pik Akımı (µA)
100	1,770
200	3,540
400	7,080
800	9,735



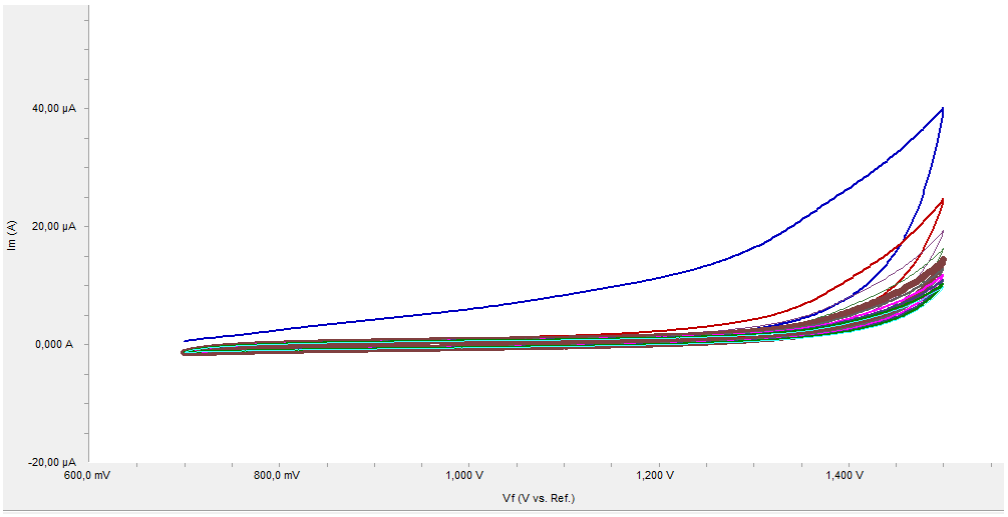
Şekil 4.42. Yalın GC'nin Trifenilamin ile modifikasyonunda tarama hızı kareköküne karşı pik akım grafiği



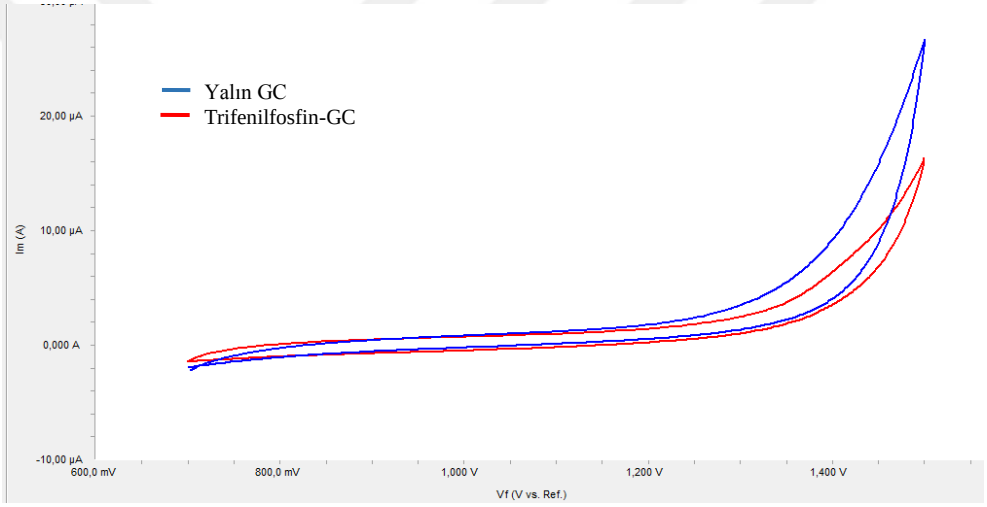
Şekil 4.43. Yalın GC'nin Trifenilamin ile modifikasyonunda tarama hızı logaritmasına karşı pik akım logaritması grafiği

4.3.9. pH=2 BR ortamında elde edilen trifenilfosfinin voltamogramları

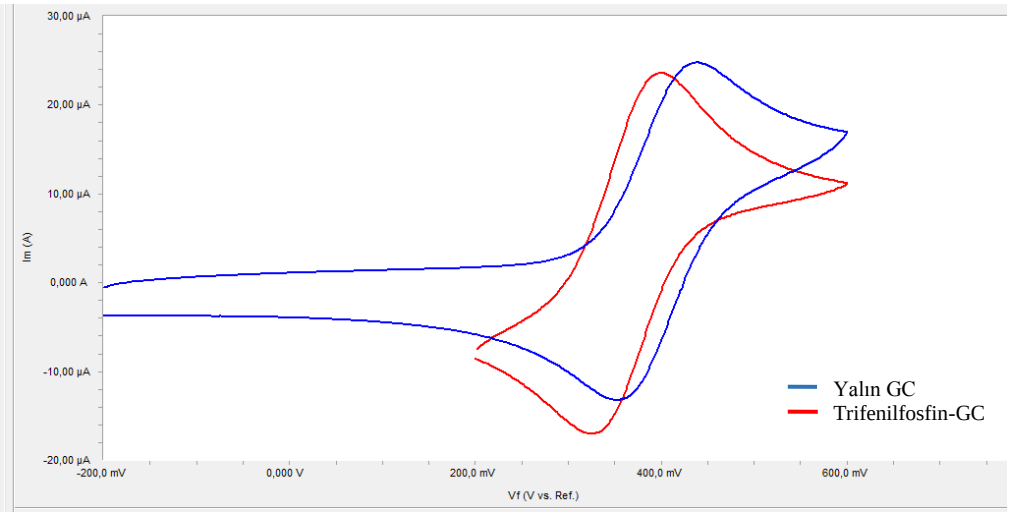
Tifenilfosfinin pH=2 BR tamponu ortamında, 100 mV/s tarama hızı ile 10 döngülü voltamogramı alınmış ve şekil 4.44'de gösterilmiştir. Trifenilfosfin ile pH=2 BR ortamında modifiye edilen GC elektrot yüzey voltamogramı, yalın GC elektrot yüzey voltamogramı ile karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırma şekil 4.45'de verildiği gibidir. Daha sonra trifenilfosfinin BR-2 varlığında sulu/susuz ortamda voltamogramları alınmış ve bunlar aynı koşullarda yalın GC elektrot yüzeyinden elde edilen voltamogramlar ile karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar şekil 4.46 ve şekil 4.47'de görüldüğü gibi trifenilfosfinin GC elektrot yüzeyine sulu ortamda modifikasyonunun gerçekleştiği susuz ortamda ise modifikasyonun gerçekleşmediğini göstermiştir.



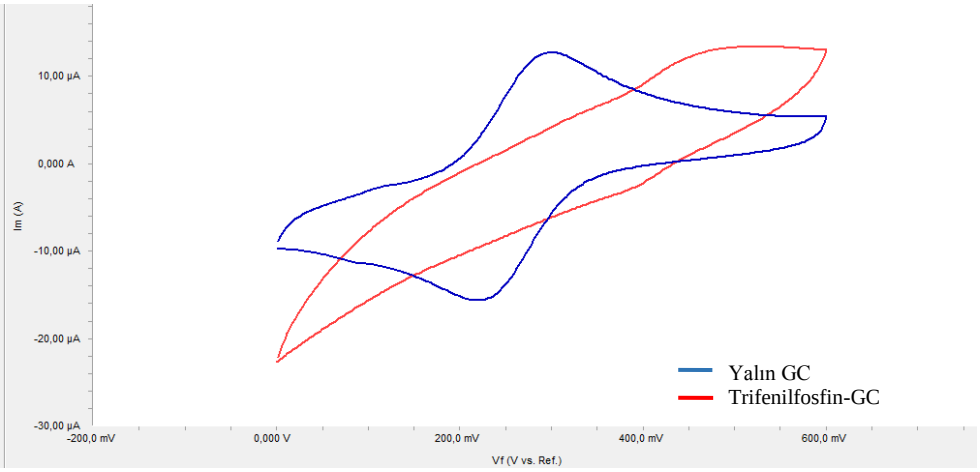
Şekil 4.44. Trifenilfosfinin pH=2 BR ortamında GC elektrot yüzeyindeki 100 mV/s tarama hızında 10 döngülü voltamogramı



Şekil 4.45. GC'nin ve pH=2 BR ortamında elde edilen trifenilfosfinin yüzey voltamogramı



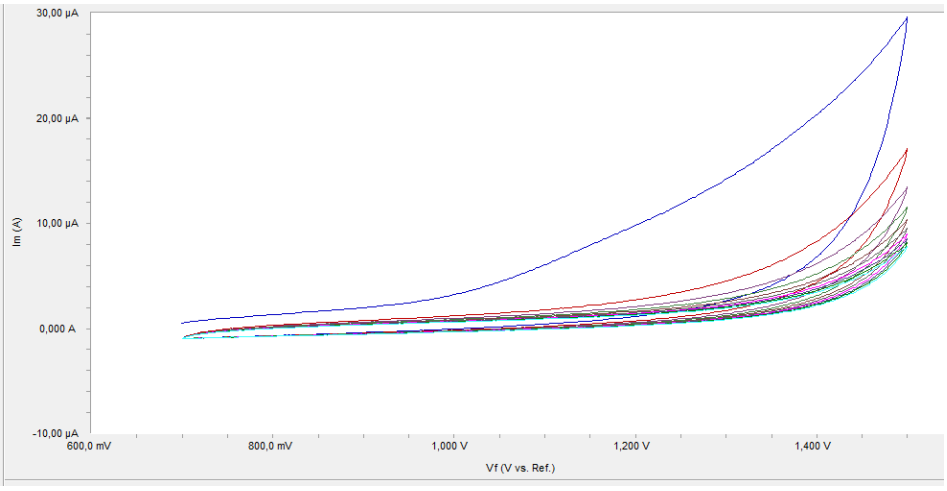
Şekil 4.46. GC'nin ve pH=2 BR ortamında elde edilen trifenilfosfin-GC'nin Ferrosen ile alınan voltamogramları



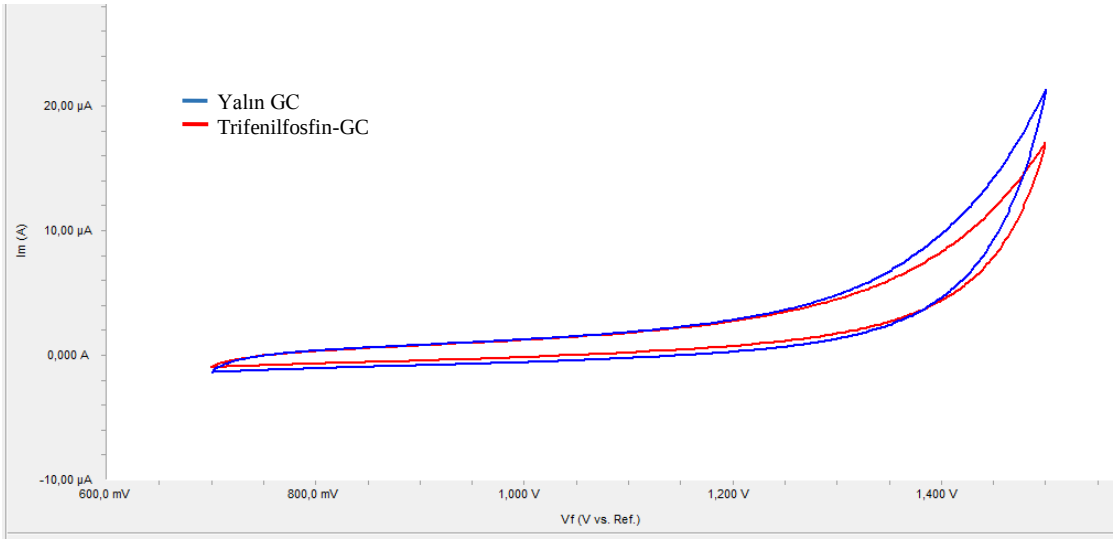
Şekil 4.47. GC'nin ve pH=2 BR ortamında elde edilen trifenilfosfin-GC'nin HCF (III) ile alınan voltamogramları

4.3.10. pH=5 BR ortamında elde edilen trifenilfosfinin voltamogramları

Trifenilfosfinin pH=5 BR tamponu ortamında, 100 mV/s tarama hızı ile 10 döngülü voltamogramı alınmıştır. Bu voltamogram, aynı şartlarda alınan yalın GC elektrot yüzey voltamogramı ile kıyaslanmıştır. Bu sonuçlar şekil 4.48 ve 4.49'da gösterilmiştir. Şekil 4.49'da görüldüğü gibi BR-5 tamponu ortamında trifenilfosfin-GC ile yalın GC elektrot yüzey voltamogramları arasında pik akım farkı bulunmamaktadır. Bu da bize bu koşullarda trifenilfosfinin yalın GC elektrot yüzeyine modifiye olmadığını göstermektedir.

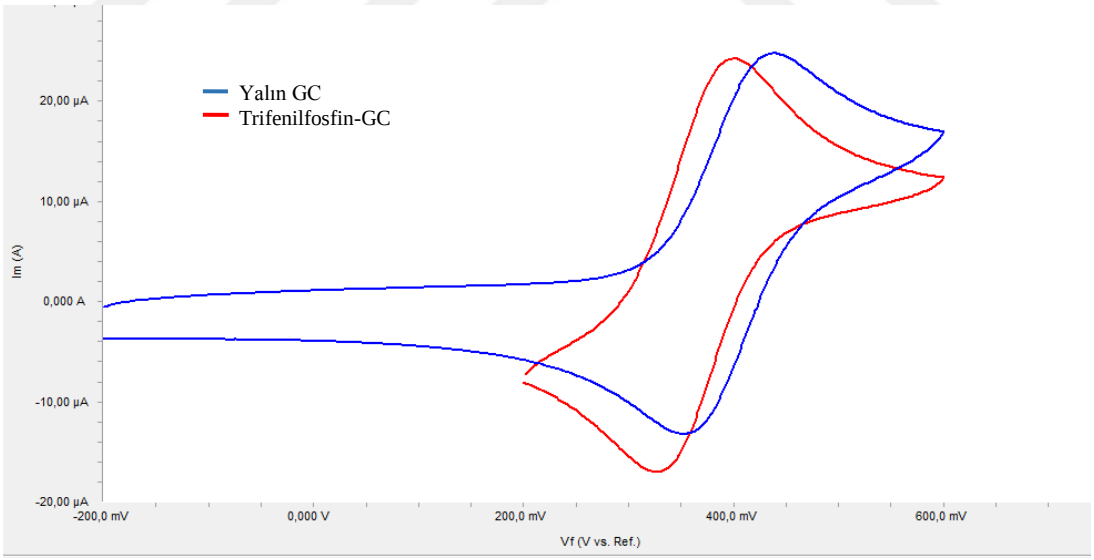


Şekil 4.48. Trifenilfosfinin pH=5 BR ortamında GC elektrot yüzeyindeki 100 mV/s tarama hızında 10 döngülü voltamogramı

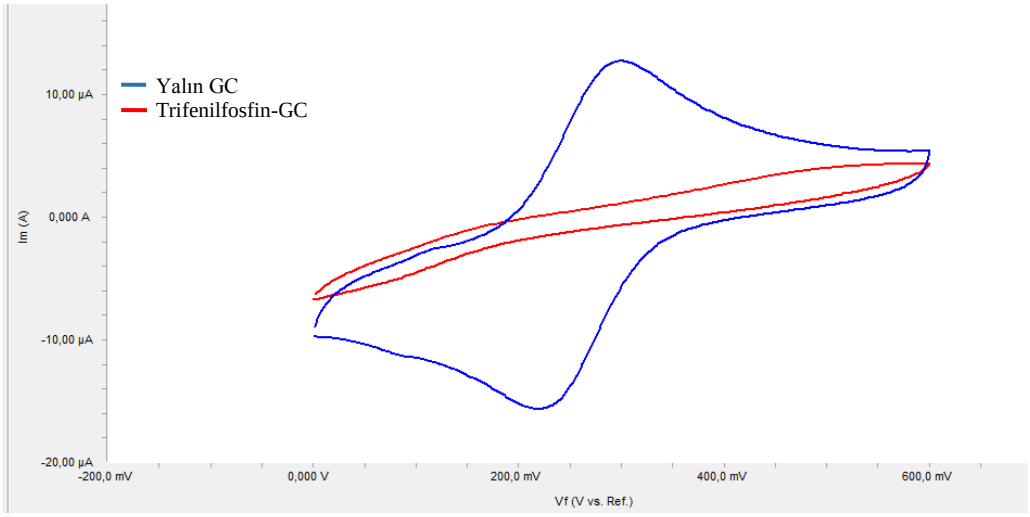


Şekil 4.49. GC'nin ve pH=5 BR ortamında elde edilen trifenilfosfinin yüzey voltamogramı

Trifenilfosfin için BR-5 varlığında sulu/susuz ortam voltamogramları alınmış ve bu voltamogramlar yalın GC elektrot yüzey voltamogramları ile kıyaslanmıştır. Yapılan bu kıyaslamalar sonucunda; trifenilfosfinin susuz ortamda modifiye olmadığı, sulu ortamda ise modifikasyonun gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Bu durum şekil 4.50 ve şekil 4.51'den de görülmektedir.



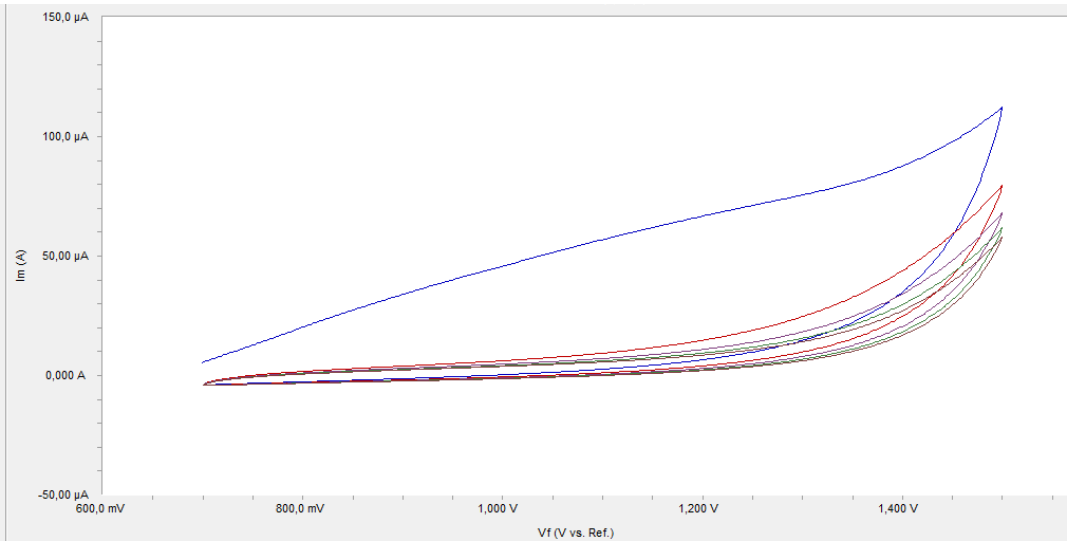
Şekil 4.50. GC'nin ve pH=5 BR ortamında elde edilen trifenilfosfin-GC'nin Ferrosen ile alınan voltamogramları



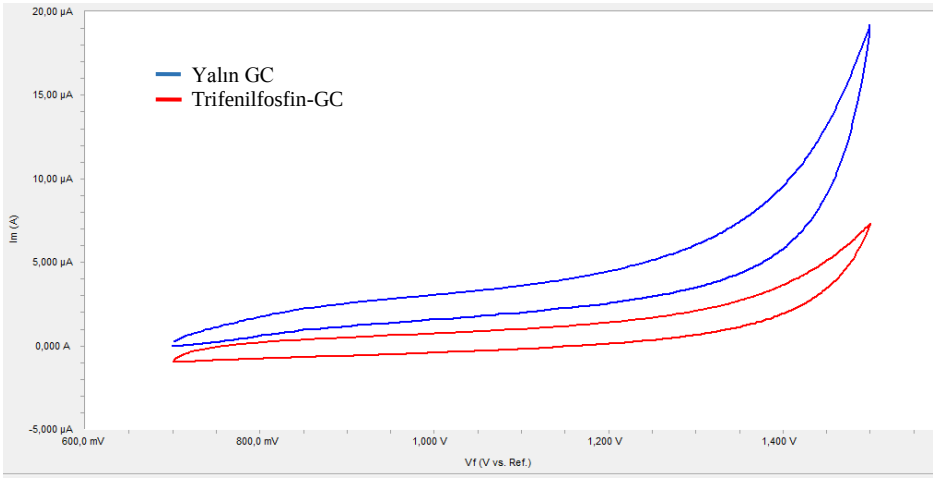
Şekil 4.51. GC'nin ve pH=5 BR ortamında elde edilen trifenilfosfin-GC'nin HCF (III) ile alınan voltamogramları

4.3.11. pH=7 BR ortamında elde edilen trifenilfosfinin voltamogramları

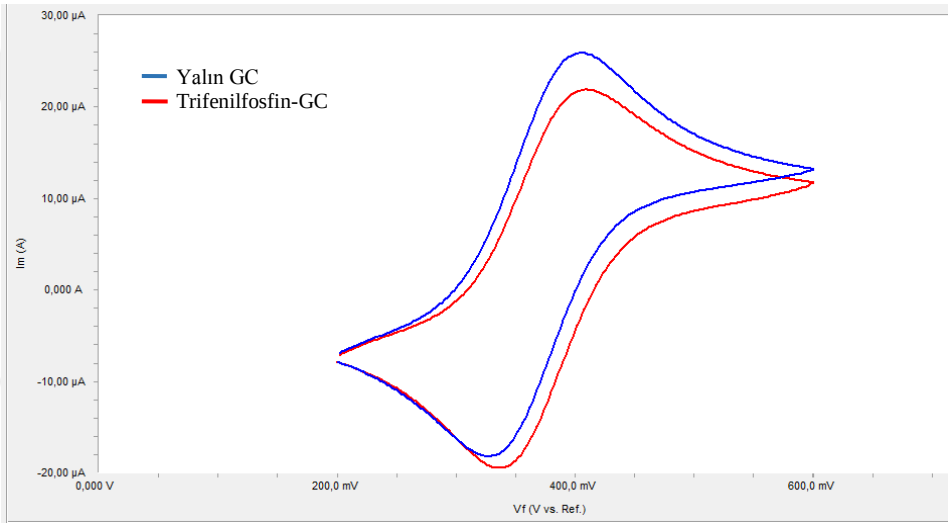
Trifenilfosfinin pH=7 BR ortamında, 100 mV/s tarama hızında 10 döngülü voltamogramı alınmıştır. Bu voltamogram aynı koşullardaki yalın GC elektrot yüzey voltamogramları ile kıyaslanmıştır. Aynı zamanda trifenilfosfinin BR-7 varlığında sulu/susuz ortamda voltamogramları alınmış ve bu voltamogramlar yine aynı şartlarda alınan yalın GC elektrot yüzey voltamogramları ile kıyaslanmıştır. Bu voltamogramlar şekil 4.53, 4.53, 4.54 ve 4.55'de verildiği gibidir.



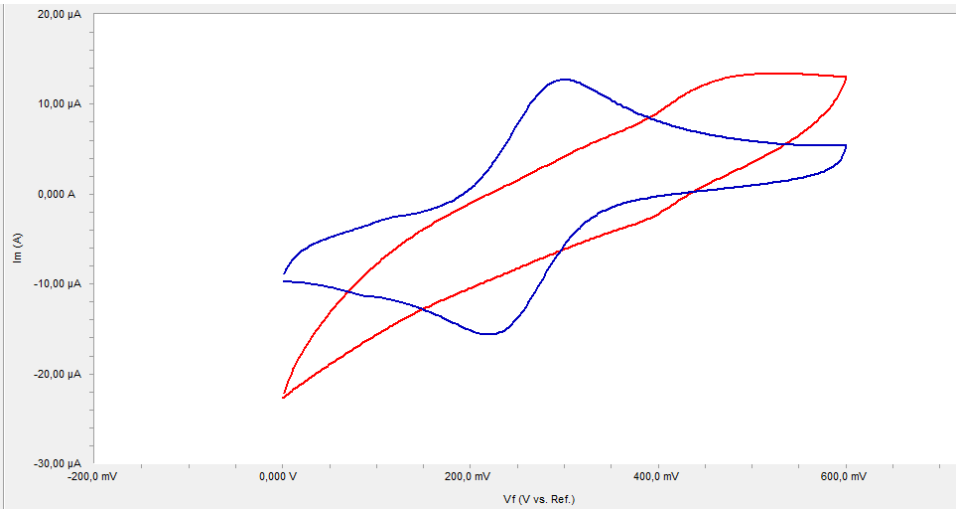
Şekil 4.52. Trifenilfosfinin pH=7 BR ortamında GC elektrot yüzeyindeki 100 mV/s tarama hızında 10 döngülü voltamogramı



Şekil 4.53. GC'nin ve pH=7 BR ortamında elde edilen trifenilfosfinin yüzey voltamogramı



Şekil 4.54. GC'nin ve pH=7 BR ortamında elde edilen trifenilfosfin-GC'nin Ferrosen ile alınan voltamogramları

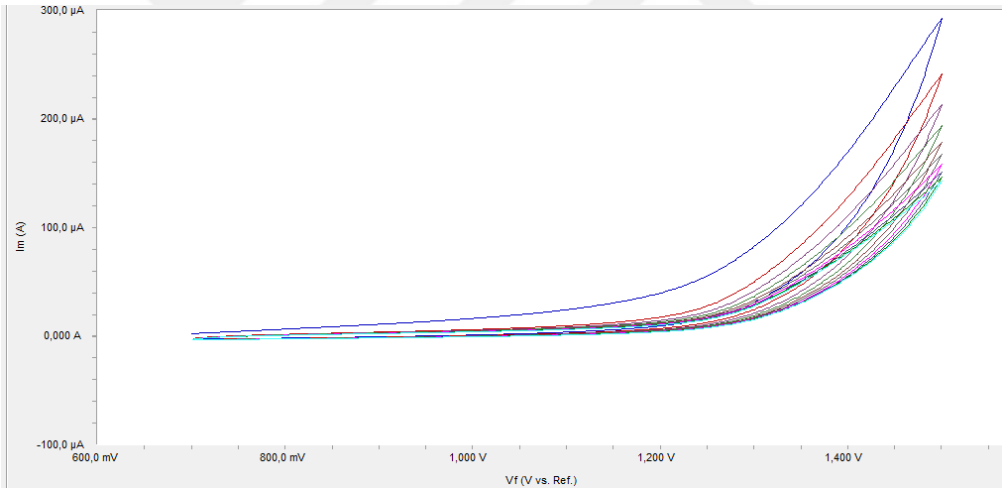


Şekil 4.55. GC'nin ve pH=7 BR ortamında elde edilen trifenilfosfin-GC'nin HCF (III) ile alınan voltamogramları

Elde edilen voltamogramları incelendiğinde şekil şekil 4.53 ve şekil 4.55'de görüldüğü gibi sulu ortamda trifenilfosfinin modifikasyonunun gerçekleştiği, susuz ortam da ise modifikasyonun gerçekleşmediği görülmüştür.

4.3.12. pH=11 BR ortamında elde edilen trifenilfosfinin voltamogramları

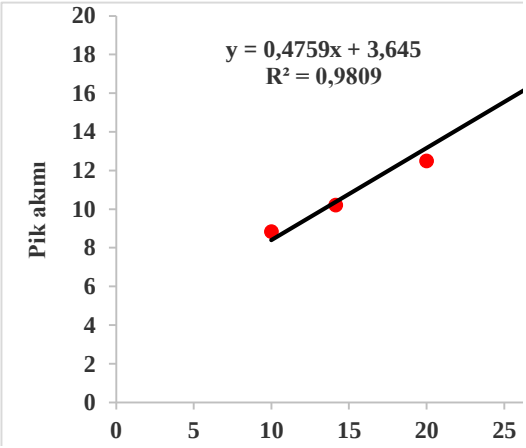
Trifenilfosfinin pH=11 BR tamponu ortamında 100 mV/s tarama hızında 10 döngü ile alınan voltamogramı şekil 4.56'de verilmiştir. Daha sonra trifenilfosfinin farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramları alınmıştır. Bu voltamogramlardan elde edilen veriler ışığında pik akımına karşı tarama hızının karekökünün ve pik akımının logaritmasına karşı tarama hızının logaritmasının grafiği çizilmiştir. Şekil 4.57 ve 4.58'deki grafiklerden trifenilfosfin ile yapılan modifikasyon çalışmalarında R^2 değerinin 1'e yaklaşmasından dolayı tersinir, difüzyon kontrollü ve aynı zamanda adsorpsiyon kontrollü olduğu görülmektedir.



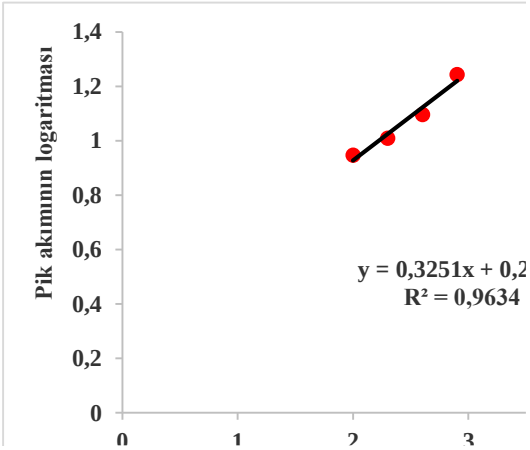
Şekil 4.56. Trifenilfosfinin pH=11 BR ortamında GC elektrot yüzeyindeki 100 mV/s tarama hızında 10 döngülü voltamogramı

Tablo 4.3. Yalın GC'nin Trifenilfosfin ile modifikasyonunda tarama hızı ile pik akımları arasındaki ilişki

Tarama Hızı (mV/s)	Pik Akımı (µA)
100	8,836
200	10,21
400	12,49
800	17,51



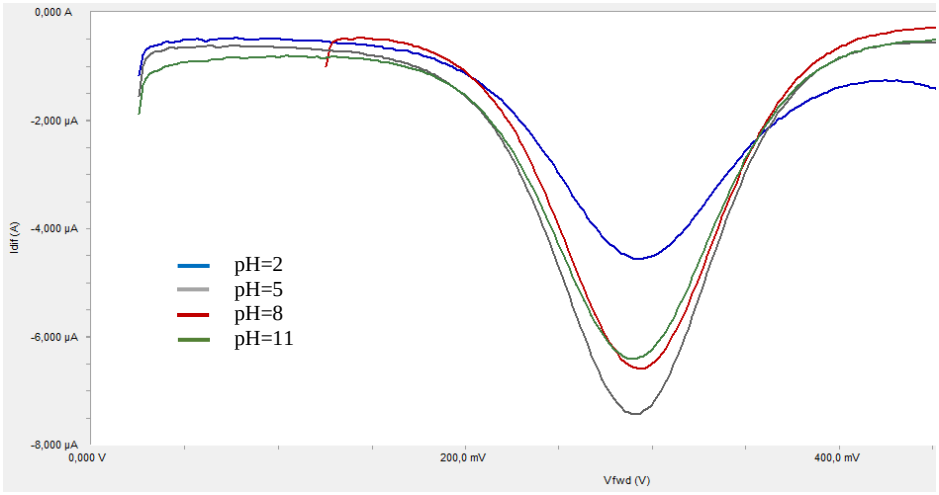
Şekil 4.57. Yalın GC'nin Trifenilfosfin ile modifikasyonunda tarama hızı kareköküne karşı pik akım grafiği



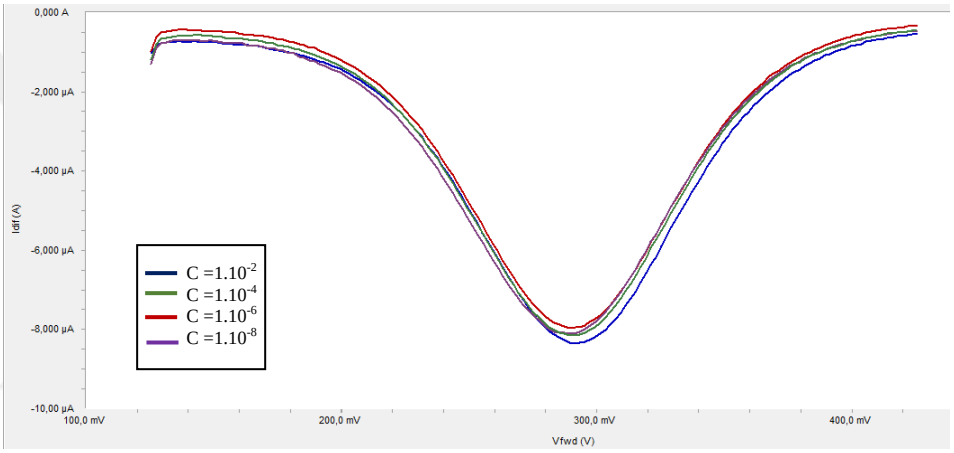
Şekil 4.58. Yalın GC'nin Trifenilfosfin ile modifikasyonunda tarama hızı logaritmasına karşı pik akım logaritması grafiği

4.4. Metal Uygulamaları

Modifiye edilen yüzeylerde metal uygulamalarını gerçekleştirmek için öncelikle metal çözeltisinin optimum pH değerinin belirlenmesi gerekmektedir. Bu nedenle pH'sı 2; 5; 8 ve 11 olan BR tamponu ortamında 1.10^{-2} M $CuCl_2.2H_2O$ çözeltisi hazırlanmıştır. Optimum pH'yı belirlemek ve bu farklı pH'larda metalin fiziksel olarak yüzeye tutunup tutunmadığını test etmek için yalın GC elektrotlar 1'er saat süre ile ayrı ayrı derişimlerdeki $CuCl_2.2H_2O$ çözeltileri içinde bekletilmiştir. Bu uygulamalarda; Cu^{2+} için -0,3/ +0,3 V potansiyel aralığında çalışılmıştır. Ayrıca 0,1 saniyede 2 kez olmak üzere 25 mV'luk puls uygulanarak DPV tekniği ile metal varlıkları incelenmiştir. Yapılan testler sonucu optimum pH=5 olarak tayin edilmiştir. Metal uygulamaları için optimum pH değerinin yanında optimum derişimin bulunması gerekmektedir. Bu optimum derişimin tespit edilebilmesi için pH=5'de farklı derişimlerdeki (1.10^{-2}, 1.10^{-4}, 1.10^{-6} ve 1.10^{-8}) $CuCl_2.2H_2O$ çözeltileri hazırlanmıştır. Bu derişimlerde $CuCl_2.2H_2O$ çözeltileri hazırlayabilmek için seri şeklinde seyreltme yöntemi ile seyreltme işlemi yapılmıştır ve optimum pH'yı bulma aşamasında olduğu gibi metal varlıkları test edilmiştir. Bu çalışmalar sonucunda şekil 4.59 ve şekil 4.60'da görüldüğü gibi Cu^{2+} için optimum pH=5 ve optimum derişimin ise 1.10^{-2} M olduğu tespit edilmiştir.

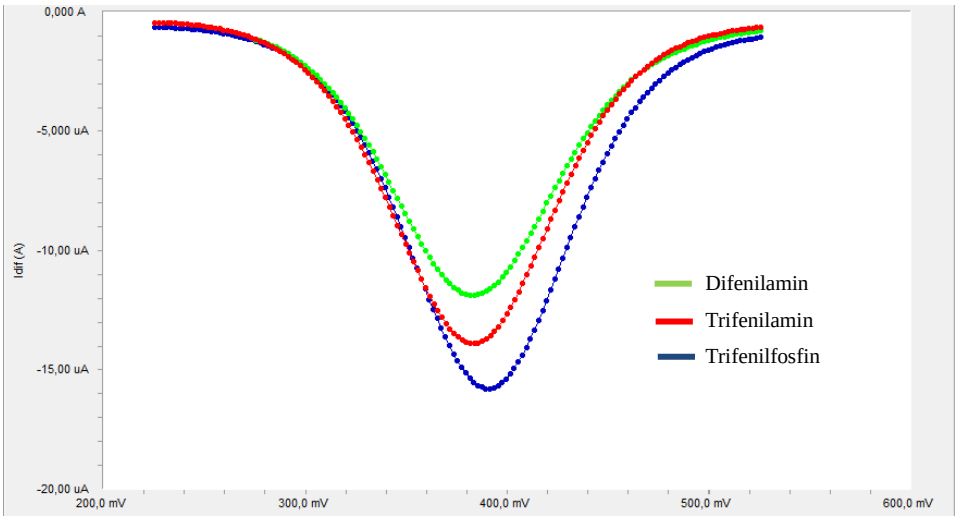


Şekil 4.59. Yalın GC'de farklı pH'larda tutulan 1.10^{-2} M Cu^{2+}'nin DPV ile sıyrılma voltagramları



Şekil 4.60. Yalın GC'de pH=5 olan farklı derişimlerde tutulan Cu^{2+}'nın DPV ile sıyrılma voltagramları

GC elektrotların optimum pH ve derişimde modifiye edilmesiyle elde edilen yüzeylere de aynı işlemler uygulanmıştır. 1.10^{-2} M'lık $CuCl_2.2H_2O$ çözeltisinin; pH=5 ortamında bekletildiğinde en iyi metal birikmesinin elde edildiği tespit edilmiştir. Optimum koşullarda; modifiye GC elektrotların DPV sıyırma voltamogramları da alınmış ve aminli bileşiklerin metal tutma kapasiteleri kıyaslanmıştır. Bunun için; 1 mM'lık amin türevleri, her biri için belirlenen potansiyel aralıklarda, 10 döngü ile 100 mV/s tarama hızında modifiye edilmiştir. Modifiye edilen GC elektrotların optimum koşullardaki Cu^{2+}'yi tutma kapasitesi incelenmiştir. Yapılan incelemeler ve DPV test sonuçlarında şekil 4.61'de görüldüğü gibi Cu^{2+}'yi en fazla tutma kapasitesi olan aminli bileşiğin trifenilfosfin olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.61. 1.10^{-2} M derişimde ve pH=5 ortamında aminli bileşiklerin metal tutma kapasitelerinin karşılaştırılması

Aminli bileşikler ile optimum koşullarda modifiye edilen GC yüzeyi; pH=5 ve 1.10^{-2} M derişimde Cu^{2+} karışımı içeren çözeltide 1 saat süre ile bekletilmiştir. Bir saat sonunda sabit potansiyel uygulaması ve +0,2/ +0,5 V potansiyel aralığında, 0,1 saniyede 2 kez olmak üzere 25 mV'luk puls uygulanarak DPV metodu ile metallerin yüzeyden kopup kopmayacağı test edilmiştir. Bu çalışmalardan elde edilen voltamogramlar sonucunda, difenilamin, trifenilamin ve trifenilfosfin arasında en çok sıyrılmanın trifenilfosfinde olduğu gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar ışığında söylenebilir ki; trifenilfosfinin metal tutma kapasitesi trifenilamin ve difenilamine göre daha yüksektir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Dönüşümlü voltametri tekniği hem modifikasyon hem de elektrokimyasal karakterizasyon işlemleri için en çok başvurulan metotlardan bir tanesidir. Bu çalışmada maddelerin GC elektrot yüzeyindeki modifikasyon ve karakterizasyon voltamogramları incelenmiştir. Elde edilen veriler ışığında GC elektrot yüzeyinde meydana gelen elektrokimyasal karakterizasyonlar ile ilgili yorumlar yapılmıştır. Bu çalışmada kullanılan aminli bileşiklerin, GC elektrot yüzeyindeki elektrokimyasal davranışları arasındaki benzerlik ve farklılıklar incelenmiş ve yorumlanmıştır. Bu incelemeler ve yorumlamalar; maddelere ait GC elektrot yüzeyindeki modifikasyon ve elektrokimyasal karakterizasyon çalışmalarından elde edilen veriler doğrultusunda yapılmıştır.

Bu çalışmada öncelikle seçtiğimiz aminli bileşikler için çalışma potansiyel aralıkları bulunmuştur. Daha sonra bu çalışma için optimum koşullar belirlenmiştir. Bu bağlamda difenilamin, trifenilamin ve trifenilfosfin ile faklı pH'larda BR tamponu ve TBATFB varlığında sulu/susuz ortamlarda CV çalışmalar yapılmıştır. Her bir madde için optimum koşullarda en iyi sonucu aldığımız potansiyel aralıkları kaydedilmiş ve çalışmalara bu potansiyel aralıklarında devam edilmiştir. Çalışmalarda CV tekniğinden faydalanılmıştır ve bu teknikte 100 mV/s tarama hızı, 10 döngü olarak çalışılmıştır. Difenilamin için (0.85, 1.3) V, trifenilamin için (0.85, 1.1) V ve trifenilfosfin için (0.2, 0.6) V potansiyel aralıkları en iyi pik akımlarının gözlendiği potansiyel aralıkları olarak kaydedilmiştir.

Difenilamin, trifenilamin ve trifenilfosfinin yalın GC elektrot yüzeyinde sulu/susuz ortamlarda voltamogramları alınmıştır. Sulu ortamda referans elektrot olarak $Ag/AgCl/KCl_{doy}$ elektrot, karşıt elektrot olarak Pt tel kullanılmış ve 100 mV/s tarama hızında, 10 döngü ile çalışılmıştır. Susuz ortamda ise referans elektrot olarak Ag/Ag^{+} (10,0 mM $AgNO_3$), karşıt elektrot olarak Pt tel ve 100 mV/s tarama hızında, 10 döngü ile çalışılmıştır. Yapılan çalışmalar için 0,1 M TBATFB, ACN içinde çözülmüştür ve daha sonra derişimleri 1.0 mM olacak şekilde günlük difenilamin, trifenilamin ve trifenilfosfin çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltilerin CV tekniği ile -0.2 V/ +0.3 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızında, 10 döngü ile voltamogramları alınmıştır. Alınan bu voltamogramlar yalın GC yüzey voltamogramları ile kıyaslanmış ve elektrotların aminli bileşikler ile modifiye olup olmadığı incelenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda TBATFB varlığında alınan voltamogramlar için trifenilaminin susuz ortamda, trifenilfosfinin ise hem sulu hem susuz ortamda yalın GC elektrot

yüzeyine modifiye olduğu görülmüştür. Difenilaminin sulu/susuz ortamdaki voltamogramları ve trifenilaminin sulu ortamdaki voltamogramları ile yalın GC elektrot yüzey voltamogramlarının karşılaştırılması sonucunda elde edilen voltamogramlar arasında pik akım farkı oluşmadığı için modifikasyonun gerçekleşmediği düşünülmüştür. BR tamponu varlığında yapılan CV çalışmalarında ise; pH=2 BR ortamında difenilaminin sulu/susuz ortamda, trifenilaminin sulu/susuz ortamda ve trifenilfosfinin sulu ortamda; pH=5 ortamında difenilaminin sulu/susuz ortamda, trifenilaminin sulu/susuz ortamda ve trifenilfosfinin sulu ortamda, pH=7'de ise difenilaminin sulu ortamda, trifenilaminin sulu/susuz ortamda ve trifenilfosfinin sulu ortamda modifikasyonlarının gerçekleştiği gözlemlenmiştir. pH=11 BR tamponu ortamında ise üç aminli bileşik için alınan voltamogramlardan elde edilen verilerin pik akımına karşı tarama hızının karekköküne ve pik akım logaritmasına karşı tarama hızı logaritmasına ait grafiklere aktarılması sonucunda modifikasyonların tersinir, difüzyon kontrollü ve aynı zamanda adsorpsiyon kontrollü olduğu kanaatine varılmıştır.

Çalışma için seçtiğimiz aminli bileşiklerden; difenilamin, trifenilamin ve trifenilfosfinin modifiye olduğu koşulları tespit edip, bu maddelerin GC elektrot yüzeyindeki elektrokimyasal davranışlarını tespit ettikten sonra, bu aminli bileşiklerin metal tutma kapasitelerinin test edilmesi hedeflenmiştir. Bunun için de metal kaynağı olarak $CuCl_2.2H_2O$ bileşiğini kullanarak bu üç farklı yapıdaki aminli bileşiklerin bakır tutma kapasiteleri araştırılmıştır. Yapılan çalışmalarda DPV tekniğinden yararlanılmıştır. $CuCl_2.2H_2O$ bileşiğinin BR tampon çözeltisi ile farklı pH'larda çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltiler içinde yalın GC elektrotlar birer saat bekletilmiş ve daha sonra DPV tekniği ile elektrot yüzeylerindeki metal varlıkları incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar değerlendirilerek optimum pH=5 olarak tespit edilmiştir. Aynı işlemler farklı derişimlerdeki bakır çözeltisinde de tekrar edilmiş bu sırada seri şeklinde seyreltme (dilution series) metodundan faydalanılmıştır ve optimum derişim 1.10^{-2} olarak bulunmuştur. Optimum koşullar tespit edildikten sonra yalın GC elektrotlar difenilamin, trifenilamin ve trifenilfosfin ile bu koşullarda modifiye edilmiştir. Daha sonra modifiye elektrotlar optimum pH ve derişimdeki bakır çözeltilerinde birer saat bekletilmiştir. Bir saat sonunda modifiye elektrotların DPV tekniği ile analizleri yapılmıştır. Yapılan analiz sonuçları çakıştırma yöntemi ile kıyaslanmıştır. Bu kıyaslama sonucu trifenilfosfin ile modifiye edilen elektrodun diğer modifiye elektrotlara göre daha fazla metal tuttuğu görülmüştür. Sonuç olarak kullanılan her üç aminli bileşiğin moleküler yapılarındaki farklılıklardan dolayı yalın GC elektrot

yüzeyine farklı ortam ve farklı şartlarda modifiye olabildiği görülmüştür. Bu aminli bileşiklerin DPV tekniği ile metal tutma kapasiteleri incelendiğinde trifenilfosfinin; difenilamin ve trifenilamine göre daha fazla bakır tuttuğu gözlemlenmiştir.

5.2. Öneriler

Yapılan çalışmalar sonucu elde edilen verilere göre, seçilen aminli bileşiklerin farklı ortamlarda ve farklı şartlarda GC elektrot yüzeyine modifiye olabildikleri tespit edilmiştir. Bu bağlamda GC elektrot yüzeyinin farklı aminli bileşikler ile farklı şartlarda modifiye olması yeni yüzey elde etme açısından bundan sonraki çalışmalara ışık tutacağı kanaatine varılmıştır. Yeni ve farklı elektrot yüzeyleri elde etmek uygulama açısından da yeni yollar açacaktır. Uygulama açısından yapılan çalışmalarda metal tutma kapasiteleri değerlendirilen modifiye elektrotların günümüz su arıtma tesislerinde sudan bakır ve diğer metallerin ayrıştırılması konusunda yapılacak çalışmalara ışık tutacak niteliktedir. Bu çalışma; yapılan elektrokimyasal karakterizasyon çalışmaları açısından da gelecekte yapılacak olan benzer yüzey karakterizasyonu ve elektrokimyasal çalışmalara kaynak olabilecek niteliktedir.

6. KAYNAKLAR

Baltaoğlu, E., 2009, Metronidazol'ün Elektrokimyasal Özelliklerinden Yararlanılarak İlaç Dozaj Formlarından Miktarının Belirlenmesi, Yüksek Lisans, *Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi*.

Baycan, F., 2006, Zopiklon'un Voltametrik Metotlar İle Elektrokimyasal Davranışının İncelenmesi Ve İlaçlarda Kantitatif Tayini, Yüksek Lisans, *Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi*, 49.

Çekirdek, P., 2005, Voltametrik Metotlarla Ditiyofosfonat Anyonlarının Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi*

Çiftçi, A., 2009, Diazonyum Tuzu İndirgemesi İle Hazırlanan Yüzeylerin Elipsometrik ve Elektrokimyasal Metotlarla İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi*.

Erden, S., 2009, Ateşli Silah Atış Artıklarında Voltametrik Sıyırma Yöntemleri İle Antimon, Baryum Ve Kurşunun Tayini Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi*.

Erdoğru, G., 2006, Elektrot Yüzeylerine Tutturulmuş Organik Moleküllerin Elektrokimyasal Tekniklerle pKa Değerlerinin Tayini, Yüksek Lisans, *Ankara Üniversitesi*, Ankara.

Gençdağ, K., 2013, Adsorptif Sıyırma Voltametrisi İle Bazı Eser Elementlerinin Miktar Tayini, Yüksek Lisans, *Adnan Menderes Üniversitesi*.

Göver, T., 2011, 6-(Ferrosenil)Hegzantiyol'ün Altın Elektrot Yüzeyindeki Elektrokimyasal Etkisinin Ve Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans, *Selçuk Üniversitesi*, 60.

Günaydın, H., 2012, 4-Nitro-1-Naftilamin Diazonyum Tuzunun Sentezlenmesi, Karakterizasyonu Ve Camsı Karbon Elektrot Yüzeyinde Elektrokimyasal İndirgenmesiyle Yeni Bir Elektrodun Hazırlanması, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi*.

Gürler, N., 2012, Valsartan'ın Elektrokimyasal Davranışının İncelenmesi Ve Tayini İçin Anodik Adsorptif Sıyırma Yönteminin Geliştirilmesi Yüksek Lisans, *Ankara Üniversitesi*, Ankara.

Holler, S. W., 2007, Analitik Kimya Temel İlkeler soruların Cevapları ve Problemlerin Çözümleri 1, BİLİM YAYINLARI SAHAF, p. 202.

İnce, A., 2008, Ferrosen Bulunduran Bazı Tiyofosfanat Türevlerinin Elektrokimyasal Davranışları ve Yüzey Adsorpsiyonlarının İncelenmesi, Yüksek Lisans, *Selçuk Üniversitesi*, 61.

İsbir, A. A., 2007, Bazı Dibenzo-Bis-İmino Podandların Camsı Karbon Ve Modifiye Camsı Karbon Elektrotta Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi, Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi*.

Jribi, S. d. T., SIC ; Augusto, T ; Cachet, H ; Debiemme-Chouvy, C ; Deslouis, C ; Pailleret, A 2014, Determination of surface amine groups on amorphous carbon nitride thin films using a one step covalent grafting of a redox probe, *Electrochimica Acta*, 136, 473-482.

Karabilgin, E. E., 2012, Camsı Karbon Elektrot Yüzeyinde 4-nitro-1-Naftilaminin Elektrokimyasal Oksidasyonuyla Yeni Bir Modifiye Elektrot Hazırlanması Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi*.

Liu, L., Deng, D., Xing, Y., Li, S., Yuan, B., Chen, J. ve Xia, N., 2013, Activity analysis of the carbodiimide-mediated amine coupling reaction on self-assembled monolayers by cyclic voltammetry, *Electrochimica Acta*, 89, 616-622.

Maraba, Y., 2008, Kuartz Kristal Mikrobalans İle Dna Hibridizasyon Tayini Ve Bazı Maddelerin Dna İle Etkileşiminin Biyosensörlerle Algılanması, Yüksek Lisans, *Ege Üniversitesi*, İzmir.

MEGEP, 2007, Biyomedikal Cihaz Teknolojileri - Elektrotlar, Ankara, http://www.cahilim.com/pdf/medikal/elektrotlar.pdf: [Ziyaret Tarihi: 21 Ocak 2017].

Mülazımoğlu, İ. E., 2008, Camsı Karbon Elektrot Yüzeyine Çeşitli Flavonoid Türevlerinin Modifikasyonu, Yüzey Karakterizasyonu, Elektrokimyasal Ve Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi*, 159.

Oztekin, Y. ve Yazicigil, Z., 2008, S.Ü. Fen Ed. Fak Fen Derg, 1,10-Fenantrolin Mono Hidrat'ın Elektrokimyasal Modifikasyonu ve Karakterizasyonu 1-8.

Özgülen, 2015, S. D., Elektrokimya, https://dozgulenwp.wordpress.com/elektro-kimya/, https://dozgulenwp.wordpress.com/elektro-kimya/: [Ziyaret Tarihi: 4 Eylül 2016].

Öztekin, Y., 2008, Camsı Karbon Elektrot Yüzeyine Çeşitli Fenantrolin Türevlerinin Modifikasyonu, Yüzey Karakterizasyonu, Elektrokimyasal ve Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi*.

Skoog D..A. , W. D. M., Holler, F. J. ,Nieman T. A. , 1981, Principles of Instrumental Analysis, *Ankara*, Bilim Yayıncılık, p.

Şen, S., 2014, Tetra Sodyum;3-[[4-[[4-[(6-Amino-1-Hidroksi-3-Sülfonato-2-Naftilazo)]-6-Sülfonato-1-Naftil]Azo]-1-Naftil]Azo] Naftalin-1,5 Disülfonat (Dırect Blue 71)' In Elektrokimyasal İndirgenme Davranışının Belirlenmesi, Yüksek Lisans, *Giresun Üniversitesi*.

Tekin, S., 2008, Platin Elektrot Yüzeylerine Tutturulmuş Organik Moleküllerin Elektrokimyasal Tekniklerle pKa Değerlerinin Tayini, Yüksek Lisans, *Ankara Üniversitesi*.

Tuncel, T., Bergisadi, N., Akin, L., Otuk, G. ve Kuscu, I., 1996, In vitro and in vivo studies on microcapsules and tabletted microcapsules of cephradine, *Pharmazie*, 51 (3), 168-171.

Uyar, İ. G., Özge ; Artıktay, Irmak, Biyolojik Sensörler, kisi.deu.edu.tr/bulent.cavas/ders/bok10.ppt, kisi.deu.edu.tr/bulent.cavas/ders/bok10.ppt [17.03.2016].

vikipedi, 2001, www.vikipedia.com, https://www.tr.wikipedia.org/: [[Ziyaret Tarihi: 15 Eylül 2015].

Yüce, M., 2011, Bazı Ağır Metallerin Tayininde Kullanılmak Üzere Mikrobiyal Biyosensör Geliştirilmesi Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi*.

EKLER

EK-1. ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Modern Hücre Düzeneği……..……3
Şekil 1.2. Dönüşümlü voltametri ve doğrusal taramalı tekniklerinde zamanla potansiyel taramanın değişimi…….....6
Şekil 1.3. Doğrusal taramalı voltametride akım–potansiyel eğrileri ve akımın tarama hızıyla değişimi……..…….……..7
Şekil 1.4. Üçlü elektrot sisteminde doğrusal taramalı voltametri sistemi……..……13
Şekil 1.5. Grafit (karbon) elektrot görünümü……..14
Şekil 1.6. Diazonyum tuzu indirgenmesi ile elde edilen yüzey……...17
Şekil 1.7. Amin oksidasyonu yöntemi ile elde edilen yüzey……..…….18
Şekil 1.8. Alkol oksidasyonu yöntemi ile elde edilen yüzey……..…….19
Şekil 3.1. Gamry Reference 600 cihazı……...28
Şekil 3.2. AND GR Analytical Balance marka tartım cihazı……..……28
Şekil 3.3. Bandelin marka sanikatör cihazı…….……28
Şekil 3.4. Jenway marka pH metre cihazı……...29
Şekil 4.1. Difenilaminin optimum potansiyel aralığını bulmak için farklı potansiyel aralıklarında alınan voltamogramları……..……32
Şekil 4.2. (0.85, 1.3) V potansiyel aralığında alınan 1 mM difenilaminin voltamogramı…….…34
Şekil 4.3. Trifenilamin için farklı potansiyel aralıklarında alınan voltamogramlar……35
Şekil 4.4. 1 mM trifenilaminin (0.85, 1.1) V potansiyel aralığındaki voltamogramı……37
Şekil 4.5. Trifenilfosfin için (-2, 3) V genel potansiyel aralığında elde edilen voltamogramlar……37
Şekil 4.6. 1 mM trifenilfosfin için en iyi voltamogramın elde edildiği potansiyel aralık (0.2, 0.6) V olarak belirlenmiştir……..……..39
Şekil 4.7. Yalın GC ve Difenilamin-GC elektrodun Ferrosen çözeltisi içindeki dönüşümlü voltamogramı……...……40
Şekil 4.8. Yalın GC ve Difenilamin-GC elektrodun HCF (III) çözeltisi içinde (0- 0,6) V potansiyel aralığındaki voltamogramları……..……..40
Şekil 4.9. Yalın GC ve Trifenilamin-GC elektrodun Ferrosen çözeltisindeki voltamogramları..……..……....41
Şekil 4.10. Yalın GC ve Trifenilamin-GC elektrodun HCF (III) çözeltisindeki voltamogramları……...……...41
Şekil 4.11. Yalın GC ve Trifenilfosfin-GC elektrodun Ferrosen çözeltisindeki voltamogramları…….....41
Şekil 4.12. Yalın GC ve Trifenilfosfin-GC elektrodun HCF (III) çözeltisi içindeki voltamogramları…….....42
Şekil 4.13. Difenilaminin pH=2 BR ortamında GC elektrot yüzeyindeki 100 mV/s tarama hızında 10 döngülü voltamogramı……..…43
Şekil 4.14. GC'nin ve pH=2 BR ortamında elde edilen difenilaminin yüzey voltamogramı……....43
Şekil 4.15. GC'nin ve pH=2 BR ortamında elde edilen difenilaminin Ferrosen ile yüzey testi…….…44
Şekil 4.16. GC'nin ve pH=2 BR ortamında elde edilen difenilaminin HCF (III) ile yüzey testi……44
Şekil 4.17. Difenilaminin pH=5 BR ortamında GC elektrot yüzeyindeki 100 mV/s tarama hızında 10 döngülü voltamogramı……...……45
Şekil 4.18. GC'nin ve pH=5 BR ortamında elde edilen difenilaminin

yüzey voltamogramı…….45
Şekil 4.19. GC'nin ve pH=5 BR ortamında elde edilen difenilaminin Ferrosen ile yüzey testi…….46
Şekil 4.20. GC'nin ve pH=5 BR ortamında elde edilen difenilaminin HCF (III) ile yüzey testi……...46
Şekil 4.21. Difenilaminin pH=7 BR ortamında GC elektrot yüzeyindeki 100 mV/s tarama hızında 10 döngülü voltamogramı……...…….....47
Şekil 4.22. Difenilamin ile kaplanan GC ve yalın GC ile pH=7 BR ortamında alınan voltamogramların kıyaslanması……...…….47
Şekil 4.23. GC'nin ve pH=7 BR ortamında elde edilen difenilaminin Ferrosen ile yüzey testi…….48
Şekil 4.24. GC'nin ve pH=7 BR ortamında elde edilen difenilaminin HCF (III) ile yüzey testi…….48
Şekil 4.25. Optimum pH'yı belirlemek amacıyla farklı pH'lardaki BR tamponlarının kıyaslanması…..……...49
Şekil 4.26. Difenilaminin pH=11 BR ortamında GC elektrot yüzeyindeki 100 mV/s tarama hızında 10 döngülü voltamogramı……..……..49
Şekil 4.27. Yalın GC'nin Difenilamin ile modifikasyonunda tarama hızı karekköküne karşı pik akım grafiği……50
Şekil 4.28. Yalın GC'nin Difenilamin ile modifikasyonunda tarama hızı Logaritmasına karşı pik akım logaritması grafiği……...……..50
Şekil 4.29. Trifenilaminin pH=2 BR ortamında GC elektrot yüzeyindeki 100 mV/s tarama hızında 10 döngülü voltamogramı……....51
Şekil 4.30. GC'nin ve pH=2 BR ortamında elde edilen trifenilaminin yüzey voltamogramı…….51
Şekil 4.31. GC'nin ve pH=2 BR ortamında elde edilen trifenilaminin Ferrosen ile yüzey testi…….…52
Şekil 4.32. GC'nin ve pH=2 BR ortamında elde edilen trifenilaminin HCF(III) ile yüzey testi……52
Şekil 4.33. Trifenilaminin pH=5 BR ortamında GC elektrot yüzeyindeki 100 mV/s tarama hızında 10 döngülü voltamogramı…….……...53
Şekil 4.34. GC'nin ve pH=5 BR ortamında elde edilen trifenilaminin yüzey voltamogramı……53
Şekil 4.35. GC'nin ve pH=5 BR ortamında elde edilen trifenilaminin Ferrosen ile yüzey testi…….……54
Şekil 4.36. GC'nin ve pH=5 BR ortamında elde edilen trifenilaminin HCF(III) ile yüzey testi……54
Şekil 4.37. Trifenilaminin pH=7 BR ortamında GC elektrot yüzeyindeki 100 mV/s tarama hızında 10 döngülü voltamogramı……...55
Şekil 4.38. GC'nin ve pH=7 BR ortamında elde edilen trifenilaminin yüzey voltamogramı……55
Şekil 4.39. GC'nin ve pH=7 BR ortamında elde edilen trifenilaminin Ferrosen ile yüzey testi…….……56
Şekil 4.40. GC'nin ve pH=7 BR ortamında elde edilen trifenilaminin HCF(III) ile yüzey testi……...56
Şekil 4.41. Trifenilaminin pH=11 BR ortamında GC elektrot yüzeyindeki 100 mV/s tarama hızında 10 döngülü voltamogramı……...57
Şekil 4.42. Yalın GC'nin Trifenilamin ile modifikasyonunda tarama hızı karekköküne karşı pik akım grafiği…...……58
Şekil 4.43. Yalın GC'nin Trifenilamin ile modifikasyonunda tarama hızı

Logaritmasına karşı pik akım logaritması grafiği……..……..58
Şekil 4.44. Trifenilfosfinin pH=2 BR ortamında GC elektrot yüzeyindeki
100 mV/s tarama hızında 10 döngülü voltamogramı…….……..59
Şekil 4.45. GC'nin ve pH=2 BR ortamında elde edilen trifenilfosfinin
yüzey voltamogramı…….…59
Şekil 4.46. GC'nin ve pH=2 BR ortamında elde edilen trifenilfosfin-GC'nin
Ferrosen ile alınan voltamogramları……..……...59
Şekil 4.47. GC'nin ve pH=2 BR ortamında elde edilen trifenilfosfin-GC'nin
HCF(III) ile alınan voltamogramları…….……...60
Şekil 4.48. Trifenilfosfinin pH=5 BR ortamında GC elektrot yüzeyindeki
100 mV/s tarama hızında 10 döngülü voltamogramı……..……....60
Şekil 4.49. GC'nin ve pH=5 BR ortamında elde edilen trifenilfosfinin
yüzey voltamogramı…….…61
Şekil 4.50. GC'nin ve pH=5 BR ortamında elde edilen trifenilfosfin-GC'nin
Ferrosen ile alınan voltamogramları…….……...61
Şekil 4.51. GC'nin ve pH=5 BR ortamında elde edilen trifenilfosfin-GC'nin
HCF (III) ile alınan voltamogramları……...62
Şekil 4.52. Trifenilfosfinin pH=7 BR ortamında GC elektrot yüzeyindeki
100 mV/s tarama hızında 10 döngülü voltamogramı……...62
Şekil 4.53. GC'nin ve pH=7 BR ortamında elde edilen trifenilfosfinin
yüzey voltamogramı…….63
Şekil 4.54. GC'nin ve pH=7 BR ortamında elde edilen trifenilfosfin-GC'nin
Ferrosen ile alınan voltamogramları……..……...63
Şekil 4.55. GC'nin ve pH=7 BR ortamında elde edilen trifenilfosfin-GC'nin
HCF(III) ile alınan voltamogramları…….……...63
Şekil 4.56. Trifenilfosfinin pH=11 BR ortamında GC elektrot yüzeyindeki
100 mV/s tarama hızında 10 döngülü voltamogramı…….……..64
Şekil 4.57. Yalın GC'nin Trifenilfosfin ile modifikasyonunda tarama hızı
karekköküne karşı pik akım grafiği……..……..65
Şekil 4.58. Yalın GC'nin Trifenilfosfin ile modifikasyonunda tarama hızı
Logaritmasına karşı pik akım logaritması grafiği…..……...65
Şekil 4.59. Yalın GC'de farklı pH'larda tutulan 1.10^{-2} M Cu^{2+}'nin DPV ile sıyrılma
voltagramları…….66
Şekil 4.60. Yalın GC'de pH=5 olan farklı derişimlerde tutulan Cu^{2+}'nın DPV ile
sıyrılma voltagramları……..……66
Şekil 4.61. 1.10^{-2} M derişimde ve pH=5 ortamında aminli bileşiklerin metal tutma
kapasitelerinin karşılaştırılması…….……...67

EK-2. TABLO DİZİNİ

Tablo 1.1. Elektroanalitik Tekniklerin Sınıflandırılması…….....……..4
Tablo 1.2. Voltametride kullanılan çalışma elektrotlarının genel bir sınıflandırması….10
Tablo 1.3. Metallerin elektrot potansiyelleri, elektrokimyasal seri…….……...12
Tablo 1.4. Birincil amin, ikincil amin ve üçüncül aminlerin genel yapısı……..21
Tablo 3.1. Çalışmada kullanılan aminli bileşiklerin yapısı…….…27
Tablo 4.1. Yalın GC'nin Difenilamin ile modifikasyonunda tarama hızı ile pik akımları arasındaki ilişki…….……..49
Tablo 4.2. Yalın GC'nin Trifenilamin ile modifikasyonunda tarama hızı ile pik akımları arasındaki ilişki……..…….57
Tablo 4.3. Yalın GC'nin Trifenilfosfin ile modifikasyonunda tarama hızı ile pik akımları arasındaki ilişki……..64

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Burcu Kömürcü
Uyruğu : T.C
Doğum Yeri ve Tarihi : Bilecik 24.08.1990
Telefon : 507 659 7824
Faks : -
e-mail : yavuz.brc@gmail.com

EĞİTİM

Derece		**Adı, İlçe, İl**	**Bitirme Yılı**
Lise	:	Bilecik Anadolu Lisesi, Merkez, Bilecik	2008
Üniversite	:	Selçuk Üniversitesi, Selçuklu, Konya	2012
Yüksek Lisans	:	Selçuk Üniversitesi, Selçuklu, Konya	2017

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	**Kurum**	**Görevi**
2016	MEB	Vekil Öğretmen
2014	Alpa NL Group	Kimyager

YABANCI DİLLER

İngilizce

YAYINLAR

International Conference: 10th Aegean Analytical Chemistry Days (Çanakkale)
Surface Characterization Applications And Comparisons Of Amine Compounds (Poster presentation)

Black Sea Basin Conference on Analytical Chemistry 7. BBCAC (Bulgaria)
Surface Characterization Applications And Comparisons Of Amine Compounds(Poster presentation)