T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

CeO_2 NANOPARÇACIKLARI VE NAFYON İLE MODİFİYE EDİLMİŞ CAMSI KARBON ELEKTROT KULLANARAK MALAHİT YEŞİLİ'NİN ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

ELİFE ÖZEN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Haziran-2019
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

YÜKSEK LİSANS

CeO_2 Nanoparçacıkları ve Nafyon ile Modifiye Edilmiş Camsı Karbon Elektrot Kullanarak Malahit Yeşili'nin Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi

ELİFE ÖZEN

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof.Dr. Zafer YAZICIGİL

2019, 64

Jüri
Prof.Dr. Zafer YAZICIGİL
Diğer Üyenin Unvanı Adı SOYADI
Diğer Üyenin Unvanı Adı SOYADI

Bu tez çalışmasında dönüşümlü voltametri tekniği ile CeO_2 nanopartikül ve nafyon ile modifiye edilmiş camsı karbon elektrot (GCE) kullanılarak Malahit Yeşili'nin elektrokimyasal davranışı incelenmiştir. Çalışmada sulu ortam için fosfat tampon çözeltisi $NaH_2PO_4.H_2O$ ve Na_2HPO_4 tuzlarıyla hazırlanmıştır. Çalışmalar pH=3,0 tampon çözeltisi ortamında gerçekleştirilmiş ve asitliği sağlamak için H_3PO_4 kullanılmıştır. Çalışmaya ait optimum şartlar Ag/Ag^+ referans elektroduna karşı, 10 döngü olacak şekilde 100 mV/s tarama hızında ve 0,3/+1,1 V potansiyel aralığında belirlenmiştir. Modifiye edilen GCE yüzeyinin özellikleri dönüşümlü voltametri, kare dalga voltametri, differansiyel puls voltametri, elektrokimyasal impedans spektroskopisi ve kronoamperometri teknikleriyle incelenmiştir. Elde edilen veriler yalın GCE yüzeyi ile karşılaştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: CeO_2 nanopartikül, Malahit Yeşili, Camsı karbon elektrot, Modifiye elektrot

ABSTRACT

MS THESIS

The Electrochemical Investigation Behaviours of Malachite Green using CeO_2 Nanoparticles and Nafion Modified Glassy Carbon Electrodes

ELİFE ÖZEN

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

Prof. Dr. Zafer Yazıcıgil

2019, 64

Jury
Prof.Dr. Zafer YAZICIGİL
Diğer Üyenin Unvanı Adı SOYADI
Diğer Üyenin Unvanı Adı SOYADI

In this study, the electrochemical behaviors of Malachite Green were investigated by using cyclic voltammetry technique and glassy carbon electrode (GCE) modified with CeO_2 nanoparticle and nafion. The phosphate buffer solution fort he aqueous medium was prepared with the $NaH_2PO_4.H_2O$ and Na_2HPO_4 salts. Studies were carried out in pH=3,0 environment using H_3PO_4 to provide acidity. The optimum conditions of operation were 0.3/+1.1 V potential range, 100 mV/s scan rate and 10 cycles for Ag/Ag+ referance electrode. The characteristics of the GCE surface treated in these conditions are cyclic voltammetry, square wave voltammetry, differantial pulse voltammetry, electrochemical impedanse and chronoamperometry techniques, and the data were compared with a simple GCE surface.

Keywords: CeO_2 nanoparticles, Glassy carbon electrode, Malachite Green, Modified electrodes

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum bu çalışmada tez konumu seçen, planlanmasında, yürütülmesinde ve hazırlanmasında ve her aşamadasında yardımcı olan, çalışmalarım sırasında desteğini, bilgisini, tecrübelerini benden esirgemeyen çalışmalarıma ışık tutan, Sayın Hocam, danışmanım Prof. Dr. Zafer YAZICIGİL'e teşekkürlerimi sunarım.

Teorik bilgisi deneysel bilgileri ile tezimin deneysel aşamalarında gece gündüz danıştığım tecrübeleriyle yardımlarını esirgemeyen, güleryüzlü, oldukça nazik Sayın Hocam, Dr. Tuğçe GÖVER'e teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamı 17201153 numaralı projeyle destekleyen Selçuk Üniveristesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğüne teşekkürlerimi sunarım.

Çalısmalarım süresince, deney aşamasında yardımını esirgemeyen, büyük emeği geçen, arkadaşım, İssa MALAM MAHAMADOU'ya teşekkürlerimi sunarım.

Değerli aileme teşekkürü bir borç bilirim. Çalışmam boyunca, maddi ve manevi desteğini esirgemeyen sevgili eşim, varlığımı anlamlaştıran beni hayata bağlayan biricik oğlum Yağız Mirza ve yeğenim Yağmur'a sonsuz teşekkürler iyiki varsınız.

Elife ÖZEN
KONYA-2019

İÇİNDEKİLER

TEZ BİLDİRİMİ ..... **iii**
ÖZET ..... **iv**
ABSTRACT ..... **v**
ÖNSÖZ ..... **vi**
İÇİNDEKİLER ..... **vii**
ŞEKİLLER DİZİNİ ..... **ix**
SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **xi**
1.GİRİŞ **1**
1.1. Elektrokimyasal Yöntemler ve Sınıflandırılması 4
1.2. Voltametri 5
1.3. Polarografik Yöntemler 6
1.4. Voltametrik Hücrenin Bileşenleri 6
1.5. Dönüşümlü Voltametri 10
1.5.1. Tersinir reaksiyonların dönüşümlü voltamogramı 12
1.5.2. Tersinmez reaksiyonlar 13
1.5.3. Yarı tersinir reaksiyonlar 13
1.6. CV ile Reaksiyon Mekanizmasının Belirlenmesi 14
1.6.1. EC mekanizması 14
1.6.2. CE mekanizması 15
1.6.3. EC mekanizması (katalitik) 15
1.6.4. ECE mekanizması 16
1.7. Kare Dalga Voltametrisi (SWV) 16
1.8. Diferansiyel Puls Voltametrisi 17
1.9. Sıyırma Teknikleri 18
1.9.1. Anodik sıyırma voltametrisi 19
1.9.2. Katodik sıyırma voltametrisi 20
1.9.3. Adsorptif sıyırma voltametrisi 20
1.10. Adsorpsiyonun CV ile İncelenmesi 20
1.11. Kronoamperometri (CA) 22
1.12. Kronokulometri (CC) 23
1.13. Amperometrik Yöntem 24
1.14. Voltametride Kullanılan Çözücüler ve Destek Elektrolitler 25
1.15. Modifiye Elektrotlar ve Genel Özellikleri 25

1.15.1. Elektrotların yüzey modifikasyonu ve karakterizasyonu 27
1.15.2. Modifikasyon yöntemleri 28
1.15.3. Modifiye yüzeylerin karakterizasyonu 31
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI 33
3. MATERYAL VE YÖNTEM 39
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Çözeltilerin Hazırlanması 39
3.2. Britton-Robinson (BR) Tamponunun Hazırlanması ve pH Ayarlamaları 39
3.3. Fosfat Tamponunun Hazırlanması ve pH Ayarlamaları 40
3.4. Deneyde Kullanılan Stok Çözeltilerinin Hazırlanması 40
3.5. Kullanılan Cihaz ve Malzemeler 40
3.6. Çalışmada Kullanılan GCE Yüzeylerinin Temizlenmesi 41
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA 43
4.1. Elektrokimyasal Modifikasyon 43
4.2. Modifiye Yüzeylerin Hazırlanması 43
4.3. Yalın GCE ve Modifiye GCE Yüzeylerin Elektrokimyasal Karakterizasyonu 45
4.4. Modifiye Yüzeylerde Optimum Derişim Belirleme Çalışmaları 46
4.5. Modifiye Yüzeylerde Optimum pH Belirleme Çalışmaları 47
4.6. Modifiye Yüzeylerde Optimum Tarama Hızı Belirleme Çalışmaları 48
4.7. Elektrot Yüzeylerinin Elektrokimyasal İmpedans Spektrokopisi Tekniği ile Karakterizasyonu 50
4.8. Modifiye Yüzeylerde Yüzey Karekterizasyonu Çalışmaları 52
4.9. Modifiye Yüzeylerde Metal Uygulaması Çalışmaları 54
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 56
5.1. Sonuçlar 56
5.2. Öneriler 57
KAYNAKLAR 58
ÖZGEÇMİŞ 61

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Elektroanalitik tekniklerin sınıflandırılması (Yılmaz, 2008) 5

Şekil 1.2. Üçlü elektrot sistemi ve voltametrik hücre (Karabudak ve Yılmaz).....7

Şekil 1.3. Voltametrik teknikler için potansiyel uyarı sinyalleri (Öztekin, 2008) 9

Şekil 1.4. (a) Çalışma elektroduna uygulanan doğrusal gerilim (b) Elde edilen yükseltgenmeye ait voltamogram 10

Şekil 1.5. (a) Çalışma elektroduna dönüşümlü voltametri tekniğiyle uygulanan gerilim (b) Elde edilen dönüşümlü voltamogram.....11

Şekil 1.6. Tersinir bir elektrot reaksiyonuna ait dönüşümlü voltamogram 12

Şekil 1.7. Pik akımının yarı tersinir elektrot reaksiyonu için potansiyel tarama hızının karekköküne karşı elde edilen grafiği 14

Şekil 1.8. Kare dalga voltametrisinde puls tipi uyarma sinyalinin dalga şekli 17

Şekil 1.9. DPV uyarma sinyali (Wang ve Zhang, 2000).....17

Şekil 1.10. DPV voltamogramı (Wang ve Zhang, 2000).....18

Şekil 1.11. Ürün kuvvetli adsorbe olduğunda görülen voltamogram.....21

Şekil 1.12. Kuvvetli adsorpsiyonda gözlemlenen arka pik 21

Şekil 1.13. (a) Kronoamperometride elektroda uygulanan potansiyel (b) Kronoamperometride oluşan akımın zamanla değişimi gösteren akım-zaman grafiği 22

Şekil 1.14. Kronokulometride Q - t ve Q – $t^{1/2}$ grafikleri 23

Şekil 1.15. Kronokulometri tekniğiyle elektrodun yüzeyine adsorbe olmuş madde miktarının

Hesaplanması 24

Şekil 1.16. Grafitin tabaka yapısı 27

Şekil 1.17. Diazonyum tuzu indirgenmesi ile elde edilen yüzey 29

Şekil 1.18. Amin oksidasyonu yöntemi ile elde edilen yüzey 30

Şekil 1.19. Alkol oksidasyonu yöntemi ile elde edilen yüzey 30

Şekil 1.20 SEM ve TEM çalışma prensibine ait resim 32

Şekil 4.1. Malahit Yeşili oksalat tuzu 43

Şekil 4.2. Nafyonun pH=3,0 PBS ortamında 0,3/1,1 V potansiyel aralığında ve 100 mV/s^{-1} tarama hızındaki voltamogramı 44

Şekil 4.3. CeO_2'nin pH= 3,0 PBS ortamında 0,3/1,1 V potansiyel aralığında ve 100 mV/s^{-1} tarama hızındaki voltamogramı 45

Şekil 4.4. pH=3,0 tampon çözeltisinde 0,3/1,1 V potansiyel aralığında ve 100 mV/s^{-1} tarama hızında yalın GCE karşı 10^{-3} M Malahit Yeşili'nin elektrokimyasal davranışına ait voltamogram 45

Şekil 4.5. Yalın GC ve pH=3,0 PBS ortamında modifiye edilmiş GCE yüzeyinin HCF(III) voltamogramı ile karşılaştırması.....46

Şekil 4.6. Yalın GC ve pH=3,0 PBS ortamında modifiye edilmiş GCE yüzeyinin ferrosen voltamogramı ile karşılaştırması 46

Şekil 4.8. 0,3-1,1 V potansiyel aralığında ve 100 mV/s^{-1} tarama hızında farklı derişimlerde alınan Malahit Yeşili'nin voltamogramı 47

Şekil 4.9. Nafyon/CeO_2/Malahit/GC $1,0\times10^{-3}$ M Malahit Yeşili çözeltisinin CV tekniğiyle 0,3-1,1 V potansiyel aralığındaki ve 100 mV/s^{-1} tarama hızındaki elektrokimyasal davranışı 47

Şekil 4.10. $1,0\times10^{-3}$ M Malahit Yeşilinin pH=2,0-8,0 arasında 0,3-1,1 V potansiyel aralığındaki ve 100 mV/s^{-1} tarama hızındaki elektrokimyasal davranışları 48

Şekil 4.11. Nafyon/ CeO_2/GC $1,0\times10^{-3}$ M Malahit Yeşili'nin pH=3,0 tampon çözeltisinde ve 0,3-1,1 V potansiyel aralığında CV tekniği ile 5–750 mV/s^{-1} arasındaki tarama hızlarındaki voltamogramı 49

Şekil 4.12. Tersinirlik çalışmasında, pik akımına karşılık tarama hızının karekökü grafiği 49

Şekil 4.13. Tersinirlik çalışmasında, pik akımının logaritmasına karşılık, tarama hızının logaritması

Grafiği 49

Şekil 4.14. a) pH=3,0 tampon çözelti ortamında elde edilen Nafyon/ CeO_2/Malahit/GC ve yalın GC Nyquist eğrisi çakıştırması 51

Şekil 4.15. Çalışmaya ait SEM görüntüleri 53

Şekil 4.16. Çalışmaya ait TEM görüntüleri 53

Şekil 4.17. Farklı sürelerde Cu^{2+} çözeltisinde bekletilen, Nafyon/CeO_2/Malahit/GC yüzeylerinin differansiyel puls sıyrılma voltamogramı 54

Şekil 4.18. pH=3,0 fosfat tampon çözeltisinde bekletilen Nafyon/CeO2/Malahit/GC yüzeyinin differansiyel puls sıyrılma voltamogramı 55

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 4.1. Farklı tarama hızlarına göre pik akımı yükseklikleri 49

Tablo 4.2. Yalın GC yüzeyine ait Warburg devresi ve Nafyon/ CeO_2/Malahit/GC yüzeyne ait CPE

Devresi 52

Tablo 4.3. Nyquist eğrilerinin simülasyon değerleri 52

Tablo 4.3. $CuCl_2.2H_2O$ ve fosfat pH=3,0 ortamında bekletilen Nafyon/CeO_2/Malahit/GC yüzeyinin

differansiyel puls voltamogramlarından elde edilen pik akımı yüksekliklerinin farkı 55

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

$İ_L$: Sınır akımı (A)

C : Analit derişimi (mol cm^{-3})

E : Uygulanan potansiyel (V)

E_i : Başlangıç potansiyeli (V)

V : Tarama hızı (mV s^{-1})

T : Zaman (s)

E_{pk} : Katodik pik potansiyeli (V)

E_{pa} : Anodik pik potansiyeli (V)

A : Elektrotun yüzey alanı (cm^2)

D_o : Difüzyon katsayısı (cm^2 s^{-1})

C_o : Elektroaktif maddenin derişimi (mol cm^{-3})

I_p : Pik akımı (A)

I_d : Ortalama difüzyon akımı

I_{pk} : Katodik pik akımı

I_{pg} : Geri tepkimeye ait pik akımı

I_{pa} : Anodik pik akımı

I_{pi} : İleri tepkimeye ait pik akımı

I_k : Katodik akım

I_a : Anodik akım

$E_{p/2}$: Yarı pik potansiyeli (V)

$E_{1/2}$: Yarı dalga potansiyeli (V)

E_p : Pik potansiyeli (V)

O : Yükseltgenmiş tür

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

F : Faraday sabiti (C/eg)

pH : pH değeri

T : Sıcaklık (K)

n : Aktarılan elektron sayısı (eg mol^{-1})

α : Elektrot reaksiyonunun transfer katsayısı

π : Pi sayısı (3,14)

E_o : Standart elektrot potansiyel (V)

i_d : Difüzyon sınır akımı (A)

r_o : Elektrot çapı

ν : Tarama hızı (mV/s)

Kısaltmalar

GC : Camsı karbon

GCE : Camsı karbon elektrot

BR : Britton Robinson tamponu

CA : Kronoamperometri

CC : Kronokulometri

DPV : Diferansiyel puls voltametri

CV : Dönüşümlü voltametri

MG : Malahit Yeşili

STEM : Taramalı geçirmeli elektron mikroskopisi

SAM : Kendiliğinden oluşan tek tabaka yöntemi

STM : Taramalı tünelleme mikroskopisi

SMDE : Statik civa damla elektrot

DME : Damlayan civa elektrot

SECM : Taramalı elektrokimyasal mikroskopisi

HMDE : Asılı civa damla elektrot

TBATFB : Tetrabütil amonyum tetrafloroborat

HMDE : Asılı civa damla elektrot

TEM : Geçirmeli elektron mikroskopisi

LB : Langmuir-Blodgett yöntemi

SEM : Taramalı elektron mikroskopisi

1.GİRİŞ

Bilim, içinde bir amaç barındıran, merak besleyen ve neden sonuç ilişkisine dayanarak geçmişten günümüze kadar hayatın her alanında yer almıştır. Bilim insanların yeni bilgiler öğrenmesini sağlayan, yaratıcılık ve sanatla beslenerek insanların hayat koşullarını daha üst seviyelere taşımak için yapılan çalışmalardır.

Bilim, çalışmalarla, denemelerle, hipotezler ve teorilerle bulunan, her zaman aynı koşullarda kesinlik ve geçerlilikle doğrulanan bunun yanındada yaşadığımız evrenin doğasını hareketlerini araştırıp insanlar ve gelecek nesiller için daha sürdürülebilir daha yüksek refah seviyelerine ulaşması için yapılan sistematik çalışmadır.

Bilimin her alanda büyümesi, kimyayı ve kimya biliminin genişlemesine olanak sağlamıştır. Böylece bilim, bilinen kimya bilgilerin artmasına ve kimyacılara olan ilgiyi beraberinde getirmiştir. Kimya bilimi, doğada varolan maddeleri inceleyen önemli bir bilim dalıdır. Çeşitli gelişim evreleri geçirerek geçmişten günümüze yöntemleri ve kavramları ile geniş bir araştırma ve uygulama alanının sahibi olmuştur. Yaşadığımız evrende bulunan maddeleri inceler ve madde ile enerji arasındaki ilişkiyle ilgilenir. Hayatımızın her alanını işgal eden önemli bir temel bilimdir. Sınırsız sayıda bileşik ve elementleri inceler bu yüzdende birçok alt dala ayrılır. Kimyanın önemli alt dallarından olan analitik kimya, kimyasal türleri ve bileşenlerini inceler. Hayatımızda büyük kolaylıklar sağlayan gelişmelerin temelindeki etkisi oldukça büyük yer kaplar. Tıp ve fen bilimlerinde yapılan araştırmalarda analitik kimyadan yararlanılmaktadır. Bu durum anatilik kimyanın ekonomik olma, çevremizde gördüğümüz yaşadığımız alanda insanların yaşam kalitesinin arttırılmasını sağlamak hem her türlü gelişmeye açık ve sonuçlarının da güvenilir olmasından dolayı önemli bir bilim haline gelmesini sağlamıştır.

Analitik kimya, maddenin bileşenlerinin veya bu bileşenlerin bir kısmının incelendiği bilim dalıdır. Yeni numunelere standart yöntemin uygulanmasını, yeni yöntemlerin geliştirilmesini ve bu yöntemlerin standartlaştırılması işlevini görür. Ayrıca yaşamsal süreçlerde bir analitin dönüşüm sürecini de inceleyerek çözüme katkıda bulunur. Analitik kimyacılar da, problemlerin çözümünü bulmak, bilimde yaşanan gelişmeler paralelinde yeni yöntemleri uygulamak, kimyasal türleri, sistemleri, miktarları bulmak ve belirlemek için çalışırlar (Skoog ve ark., 2013).

Kalitatif ve kantitatif olmak üzere kimyasal analiz iki şekilde yapılır. Kalitatif (nitel) analiz; karışımdaki maddelerin neler olduğunu anlamak için yapılan analiz türüdür. Karışım içerisindeki maddelerin miktarlarını ölçmek, bu bileşenlerin yüzdesini bulmaya yarayan analize kantitatif (nicel) analiz denir. Klasik ve modern metot olarak kantitatif analiz ikiye ayrılır. Maddenin ağırlık ve hacim özelliklerine göre yapılan metodlar klasik metotlardır. Bu metotda etüv, terazi, fırın gibi laboratuar cihazlarının kullanılmasıyla minör ve majör düzeyde bileşenler tayin edilir. Gravimerik analiz, kütlesine dayalı olarak bir analitin nicel tayininde kullanılan bir dizi metotdur. Hacim göz önüne alınarak analiz yapılıyor ise bu analiz türüne de volumetrik analiz denir. Volumetrik ve gravimetrik analizlerin ikisi de günümüzde yaygın olarak kullanır. Özellikle fen ve şehircilik gelişim açısından ilerledikçe, oluşan çevre sorunları ve bu sorunların çözülmesi metotların önemini arttırmıştır. Modern metotlara enstrümantal metotlarda denilir. Bu metotlar, radyoaktiflik, maddenin ışık absorbsiyonu, maddenin emisyonu ve magnetiklik gibi özelliklerine göre kurulmuştur. Enstrümantal analizi dörde ayırabiliriz. (Skoog ve ark., 2013).

- Termal analiz metotlar
- Kromatografik metotlar
- Elektrokimyasal metotlar
- Spektroskopik metotlar

Enstrümantal analizin klasik analize göre, yapımı daha kolaydır ve az zaman alır. Tarihte ilk kez 1860 yılında Gustav Kirchhoff ve Robert Bunsen tarafından kullanılmıştır.

Elektrokimya, kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüşümünü inceler ve maddenin elektrik enerjisiyle etkileşmesi sonucu oluşan fiziksel ve kimyasal dönüşümlerle ilgilenir. Elektrokimyasal ölçümler çevresel analizde, sanayi alanındaki analizlerde ve tıp alanındaki analizlerde yaygın olarak kullanılır. (Arikawa, 2002)

Yükseltgenme-indirgenme türü tepkimeler elektrokimyasal tepkimelerdir. Genel olarak elektrokimya; metal, yarı iletken, grafit gibi elektronik bir iletkenle elektrolitin ara yüzeyinde meydana gelen reaksiyonları inceler.

Elektrokimyasal işlemler, elektrokimyasal hücre adını alan bir düzenekte yürütülür ve elektrokimyasal özelliklerle yürütülen bir takım kantitatif (nicel) ve kalitatif (nitel) analitiksel metodu kapsar. Elektrokimyasal hücre, erimiş tuz veya içinde

incelenecek olan maddeden oluşan çözelti ile elektrotlardan ve elektron alışverişini sağlayacak dış devreden meydana gelir. İndirgenmenin gerçekleştiği elektroda katot, yükseltgenmenin gerçekleştiği elektroda da anot denir. Yükseltgenme ve indirgenme sonucu elektron aktarımı gerçekleşir ve elektrik akımı meydana gelir. Elektrik akımı amper olarak tanımlanır. Amper birim zamanda oluşan elektrik yük miktarıdır. Akımın oluşması için iki nokta arasındaki potansiyel farkın birimi volt olarak tanımlanır.

$$E = IR \qquad (1.1)$$

Yukarıdaki eşitlikte E = Volt I = Amper ve R= ohm olarak tanımlanır.

Elektrik enerjisi birimi olan joule = volt x coulomb (1.2)

Elektrokimyasal hücrelerde iki elektrot birleştirildiğinde dışarıdan elektrik enerjisi verilmeden kimyasal reaksiyon meydana geliyor ve akım oluşuyorsa bu tür hücreler *galvanik hücresidir*. Dışarıdan bir elektrik enerjisi verilip kimyasal reaksiyon meydana geliyorsa *elektrolitik hücre* adını alır ve bu olaya *elektroliz* denir. Elektroliz hücrelerinde, iki tane iletken elektrot bir elektrolit çözeltisine daldırılır ve bunların çözelti dışında kalan uçlarına bir akım/gerilim kaynağı bağlanır. Akım/gerilim kaynağının pozitif ucuna bağlanan elektrot anot olarak görev yapar negatif ucuna bağlanan elektrot ise katot olarak görev yapar (Palecek ve ark., 1998).

Elektrokimyasal hücrede, iyon veya molekül halindeki madde katot adı verilen elektrotta indirgenirken, anot olarak adlandırılan elektrotta yükseltgenme tepkimesi oluşur. Yükseltgenme tepkimesinde molekül ya da iyon halindeki madde elektron verir. Elektrot üzerinde oluşan reaksiyonlarda dış devreden elektron transferi başlar. Bu sırada, elektrik yükünün akışı nedeniyle elektrik akımı meydana gelir.

Elektrokimyasal hücrelerde tuz köprüsü bulunur. Tuz köprüleri elektrik yük dengesini sağlar ve sıvı bağlantı gerilimini azaltır. Bunun içinde tuz köprülerinde KNO_3, KCl ve NH_4NO_3 tuzları tercih edilir. Bu tuzların katyon ve anyonlarının hareket hızları biribirine yakındır.

Elektrokimyasal hücrelerde, elektriksel göç (migrasyon), konveksiyon (karıştırma) ve difüzyon olmak üzere madde üç şekilde transfer edilir. *Elektriksel Göç:* Anot ve katot arasında meydana gelen gerilim farkı elektriksel alan oluşturur. Oluşan elektriksel alan nedeniyle iyonlar ters yüklü elektroda göç etmeye başlar. Elektriksel alandaki iyonların göç hızları, çalışılan ortama, iyonun büyüklüğüne ve yüküne bağlıdır.

Difüzyon: Kütle aktarımıdır ve derişim farkından dolayı meydana gelir. ***Konveksiyon:*** Isı, sıvı ve gazlar konveksiyon yoluyla yayılırlar.

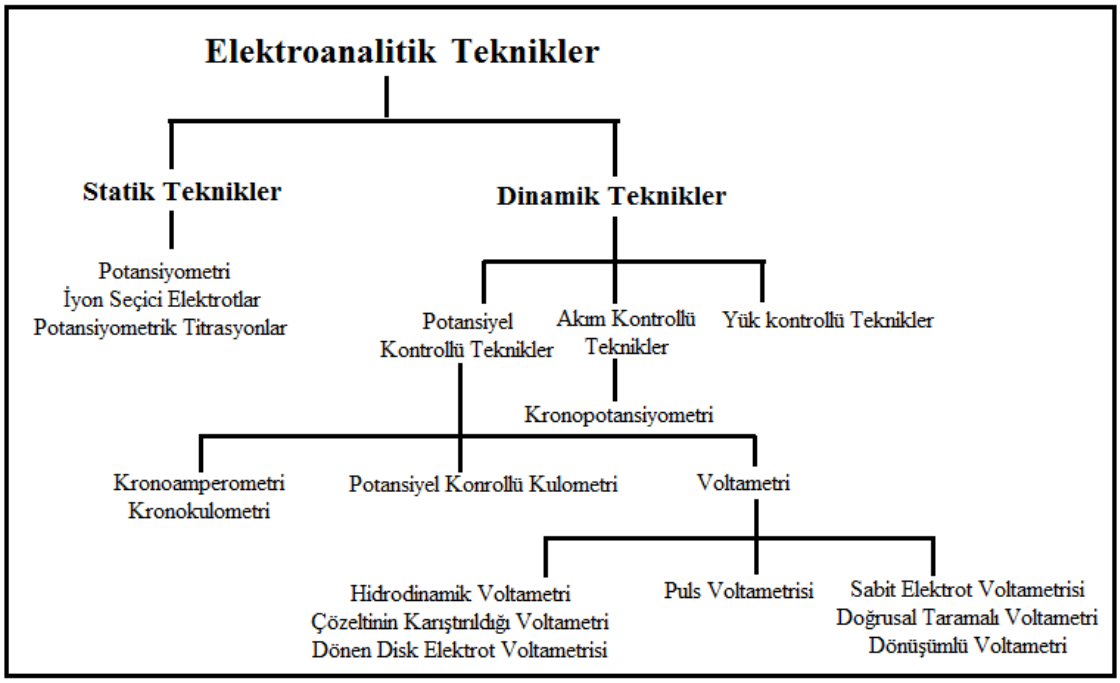
Elektrokimyasal teknikler, kimyasal enerjinin elektrik enerjisine çevrilmesini inceler. Elektrokimyasal yöntemler, kimyasal türlerin konsantrasyonundan ziyade aktiviteleriyle ilgili bilgi vermektedir. Elektroanalitik yöntemlerle oldukça düşük tayin sınırlarını elde edebiliriz ve birçok avantajları vardır. Elektrokimyasal teknikler, kemisorpsiyonun ve adsorpsiyonun derecesi, kimyasal reaksiyonların hız ve denge sabitleri, ara yüzeylerdeki kütle aktarım hızı, yük aktarımının stokiyometrisi ve hızı hakkında sistemi karakterize eden bilgiler vermektedir. Elektroanalitik tekniklerin bir başka özelliği ölçümlerin genellikle bir elementin farklı bir yükseltgenme basamağı için spesfik olması ve kullanılan cihazların başka cihazlara nazaran maliyetsiz olmasıdır (Skoog ve ark., 2013).

1.1. Elektrokimyasal Yöntemler ve Sınıflandırılması

Elektrokimya, sisteme dışarıdan bir etki yapıldığında sistemin verdiği cevaplardır. Organik ve inorganik maddenin kalitatif ve kantitatif tayinleri elektroanalitik yöntemlerle yapılabilir. Diğer yöntemlerle analizi yapılacak olan maddenin toplam miktarını bulabiliriz. Elektroanalitik teknikler iyonun ya da maddenin toplam miktarının bulunmasının yanı sıra yükseltgenme basamağınıda bulma imkanına sahiptir. Bu analiz yöntemine türlendirme denilmektedir. Bu alanda kullanılan cihazlar basit ve ekonomiktir özellikle kromatografik ve spektroskopik cihazlara oranla daha ekonomiktir. Bu tekniklerle genelde iyonun derişimini değil, aktivitesini ölçeriz ve böylece yüksek doğruluk, duyarlılık, seçiçilik ve kesinliğe sahip bilgiler elde edilir. Ayrıca analizde az miktarda numune ile çalışılabilir ve numune hazırlama işlemi oldukça kolaydır (Yılmaz, 2008).

Elektrokimyasal tekniklerde, sisteme dışarıdan elektriksel bir etki uygulanır bu etki sonucunda da sistemin verdiği cevaplar ölçülür. Elde ettiğimiz cevap genellikle bir akım değeri olup, bize sistem özellikleri hakkında bilgiler verir. Neredeyse tüm elektrokimyasal tekniklerde zaman, potansiyel ve akım parametreleri bulunmaktadır. Teknik isimlendirilirken bu parametrelerden yararlanılır. Örneğin, polografi, voltametri, kronoamperometri gibi tekniğin adlandırılmasında akım-zaman ve akım-potansiyel parametreleri teknik hakkında kısaca bilgiler verir. Elektroanalitik yöntemlerin

sınıflandırılmasında kullanılan birçok metot mevcuttur. Bu sınıflandırma tekniklerinden en sık kullanılan gruplandırma Şekil 1.1.' de şema halinde verilmiştir.



Şekil 1.1. Elektroanalitik tekniklerin sınıflandırılması (Yılmaz, 2008)

1.2. Voltametri

Polarografi ilk olarak 1922 tarihinde Çek kimyacı Jaroslav Heyrovsky tarafından bulunmuştur. Heyrovsky 1959 yılında, bu buluşundan ötürü Nobel Kimya Ödülü'nü kazanmıştır.

Polarografi, elektrokimyanın önemli bir dalıdır ve damlayan cıva elektrodun, çalışma elektrotu olarak kullanıldığı voltametrik bir yöntemdir.

Voltametri tekniğinde kullanılan çalışma elektrotlarının yüzey alanları birkaç mm2 ve µm2 dir. Kullanılan bu elektrotlar polarizasyonu sağlar.

Voltametri tekniği, çalışma elektrodunun polarize edildiği şartlarda akımın, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak ölçümesine dayanır. Voltametri tekniği, analit ile ilgili bilgi alınmasını sağlayan, indirgenebilen ve yükseltgenebilen elektroaktif inorganik veya organik maddelerin çeşitli ortamlardaki akım-potansiyel eğrilerini inceleyip bunları değerlendiren analitik bir yöntemdir.

Voltametrik ölçümlerde elektroliz hücresi analizi yapılacak çözelti ile doldurulur, potansiyel farklar arttırılarak uygulanır. Hücreden geçen akım değerleri

okunur. Elde edilen değerlerle potansiyel akıma karşı grafiğe geçirilir ve bir eğri elde edilmiş olur. Bu eğriye akım-potansiyel eğrisi denir. Elektrodun cinsine göre de voltamogram veya polarogram olarak adlandırılır. Civa elektrot kullanılıyorsa (civa ince film elektrot damlayan civa elektrot, durağan civa damla elektrot asılı damlayan civa elektrot) yönteme polarografi yöntemi denir. Deneyde kullanılan elektrot katı elektrotsa (karbon elektrot, metalik, membran), yönteme voltametri yöntemi denir.

1.3. Polarografik Yöntemler

Polarografi yönteminde kullanılan elektrotların, iç çapları 0,03 mm ve 0,05 mm arasında değişen cam kapiler borulardır. Bu kapiler borulardan civa damlası akarak büyür, belirli büyüklüğe ulaştığında ise koparak düşer. Bu teknikte elde edilen akım–gerilim eğrisine polarogram denir.

Civa haznesinin yüksekliğiyle civanın damlama hızı ayarlanabilir. Civa elektroda uygulanabilecek potansiyel 50–200 mV/dk aralığında olduğundan dolayı bir damla süresince sabit olarak kalır. Civa kolay yükseltgendiği için +0,4 V'dan daha pozitif olan potansiyellerde çalışılamaz. Yükseltgenme olayları bu değerden sonraki pozitif potansiyellerde incelenemez.

Elektroaktif maddenin elektrot yüzeyine difüzyonla aktarılması ve göç akımını en aza indirgemek için kullanılan destek elektrolit, iyonları maskeleyici olarak görev yapar veya tampon görevi görür.

Sistemden N2 gazının geçirilmesiyle artık akıma neden olan oksijen sistemden uzaklaştırılmış olur.

Üç elektrotlu bir sistemdir. Kalitatif ve kantitatif analizler için uygun ve yaygın bir yöntem şeklidir. Atomik absorpsiyon spektroskopisine (AAS) alternatif olarak kullanılabilir. Özellikle anodik, katodik ve potansiyometrik sıyırma teknikleriyle metallerin eser miktarları tayin edilebilmektedir. Puls polarografik yöntemlerin geliştirilmesiyle de yöntemin doğruluğu, duyarlılığı ve tayin limiti gibi önemli özellikleri iyileştirilmiştir.

1.4. Voltametrik Hücrenin Bileşenleri

Voltametrik kaplar, ölçümler için kullanılan kaplardır. 5-50 ml çözelti aralığında çalışılabilir. Voltametrik kaplar, adsorbsiyon ve kirlenmenin minimum olduğu cam malzemeden yapılır. Sistemden oksijeni uzaklaştırmak için ince bir boru yardımıyla

çözeltiden, Ar veya N_2 gazı geçirilir. Analizlerde cam kap dışında kuartz veya teflon kaplar tercih edilebilir.

Destek elektrolit, iyonik göçü engellemek ve difüzyon kontrollü akım için ortama destek elektrolit eklenir. Destek elektrolit olarak mineral asidi, baz ve inorganik tuzlar kullanılabilir. Asetik asit, sitrik asit pH kontrolünün sağlanması için destek elektrolit olarak tercih edilebilir.

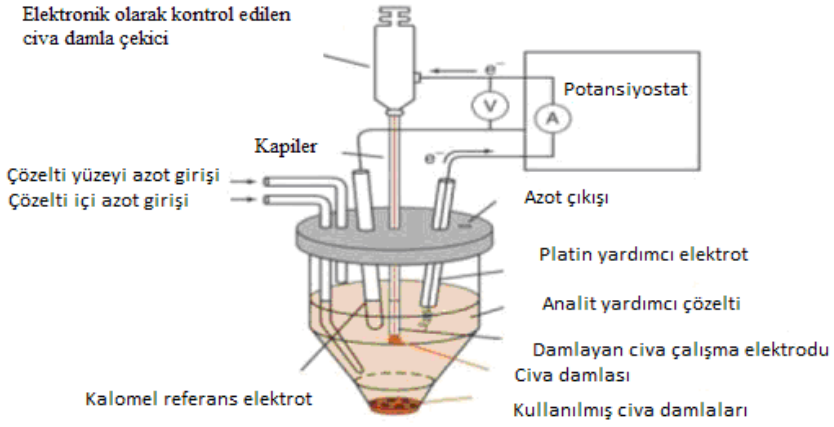
Elektrotlar, üçlü elektrot sistemi kullanılır. Elektrotlar karşıt elektrot, çalışma elektrodu ya da mikro elektrot ve referans elektrottur.

Çalışma elektrodu, istenilen reaksiyonun gerçekleştiği elektrottur. Analiz süresince elektrodun yüzey alanı aynı kalmalıdır. Kolayca polarize edilebilmelidir yani istenilen değerde gerilimi ayarlanabilmelidir. Birçok çalışma elektrodu kullanılabilir. Örneğin, platin elektrot, civa elektrot, altın elektrot, camsı karbon elektrot gibi istenilen elektrotlar kullanılabilir.

Referans elektrodu, deney süresince potansiyeli sabit olarak kalan elektrottur. Analiz süresince polarize olmaz. Böylelikle çalışma elektroduna istenilen potansiyelin uygulanmasını sağlar. Ag/Ag^+, Ag/AgCl ve SCE (doymuş kalomel elektrodu) referans elektrot olarak kullanılabilir.

Karşıt elektrot, elektriğin hücredeki çözeltiden geçip çalışma elektroduna transferini sağlar ve hücre direncinden gelen hataları azaltmak için kullanılır. En çok tercih edilen karşıt elektrotlar, helezon şeklinde platin tel ya da civa havuzudur.

Şekil 1.2.'de voltametrik hücre ve üçlü elektrot sistemi gösterilmiştir (Karabudak ve Yılmaz).



Şekil 1.2. Üçlü elektrot sistemi ve voltametrik hücre (Karabudak ve Yılmaz)

Voltametrik yöntemlerde, maddelerin elektrokimyasal davranışlarının incelenebilmesi için maddelerin elektroaktif olması gerekir. Çünkü elektroaktif olmayan maddeler elektrokimyasal davranışlar göstermez. Elektroda uygulanacak olan potansiyel aralığının sınırları elektrolitin, çalışma elektrodunun ve çözücünün türüne bağlıdır. Daha çok maddenin voltametrik analizini yapmak için bu gerilim aralığını olabildiğince geniş tutumak gerekir. Elektroda uygulanan potansiyel katodik veya anodik olayın gerçekleşmesine yani bir indirgenme veya yükseltgenme tepkimesinin oluşmasına neden olur. Yükseltgenmeden ötürü meydana gelen akıma anodik akım, indirgenmeden ötürü meydana gelen akımada katodik akım denir. Voltamogramda gözlemlenen her bir yükseltgenme ve indirgenme eğrisi pik olarak adlandırılır. Sahip oldukları akım değerleri yükseltgenme veya indirgenme pik akımı şeklinde, gerilim değerleriyse yükseltgenme veya indirgenme pik gerilimi şeklinde ifade edilir. Bu bilgiler doğrultusunda voltamogram değerlendirilerek incelenen maddenin elektrokimyasal davranışları hakkında yorumlar yapılabilir.

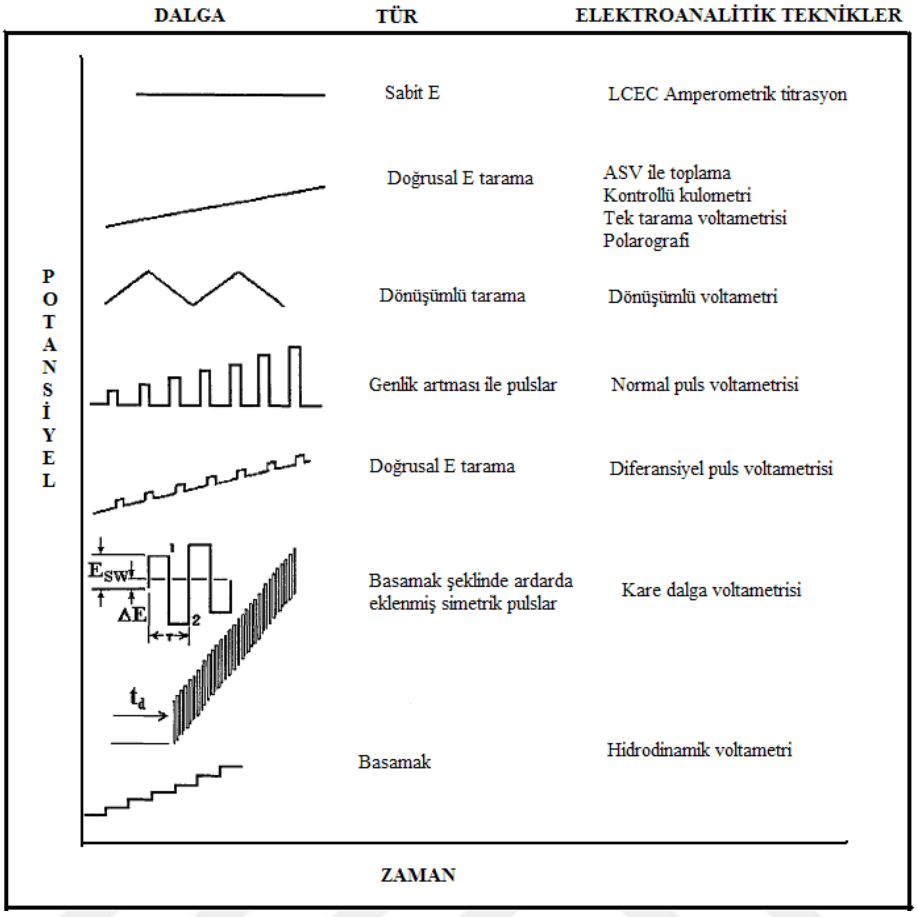
Üzerinde çalışma yapılan maddde elektrot üzerinde reaksiyona girdikten sonra, potansiyelde yapılan her değişiklik için akım değerlerindeki değişimler de hızlı bir şekilde gerçekleşecektir. Maddenin, elektrodun yüzeyine ulaşma hızı akımın büyüklüğü ile sınırlıdır. Bu sebepten dolayı belirli bir potansiyel değerinden sonra artış görülmez. Artışın görülmediği yerlerdeki akımın büyüklüğüne sınır akımı denilmektedir. Sınır akımı, analitin derişimiyle doğru orantılı olarak değişir.

Elektroaktif maddelerde, elektrot ile reaksiyona girmeden önce küçük bir akım gözlenir. Elektriksel çift tabakanın yüklenmesi ve çözeltideki safsızlıklar gibi nedenler dolayı meydana gelen akıma artık akım denilmektedir.

Sınır akımı ve artık akım arasındaki fark dalga yüksekliği olarak adlandırılır. Dalga yüksekliği, elektroaktif maddenin konsantrasyonuyla doğrusal olarak artar.

Voltametrik uygulamalarda en çok kullanılan teknikler, dönüşümlü voltametri, kronoamperometri ve kronokulometri teknikleridir. Bu tekniklerin yanı sıra, diferansiyel puls ve kare dalga voltametri teknikleri de birçok çalışmada yaygın olarak kullanılır.

Dalga şekillerinin oluşturduğu sinyallere göre teknikler isimlendirilir. Bu isimlendirmeler Şekil 1.3.'te verilmiştir (Öztekin, 2008)



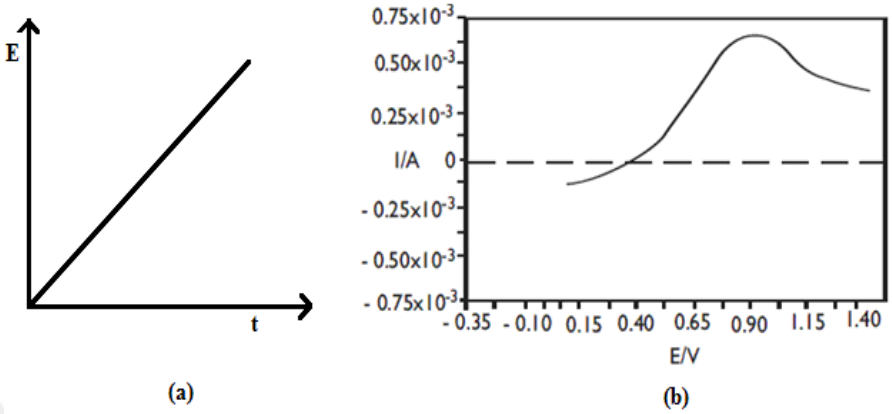
Şekil 1.3. Voltametrik teknikler için potansiyel uyarı sinyalleri (Öztekin, 2008)

Çalışma elektrodunun potansiyelinin zamanla doğrusal olarak değiştiği doğrusal tarama, en basit uyarma sinyalidir. Çalışma elektroduna zamanla doğrusal olarak değişen potansiyel uygulanarak çözeltideki maddelerin sadece indirgenme ya da yükseltgenme davranışları gözlenebilir. Elde edilen cevap eğrisine doğrusal voltamogram denir. Şekil 1.4.'te elektroda anodik bölgede uygulanan doğrusal gerilim programı ve elde edilen voltamogram gösterilmiştir. Şekildeki voltamogramda +0,90V civarında yükseltgenme piki görülmektedir. Doğrusal voltametride en yüksek pik değeri ip, Randles-Sevcik eşitliği ile verilir. Tersinir reaksiyonlar için eşitlik (1.3) 'te verilmiştir.

$$i_p = 2{,}69\ 10^5\ n^{3/2}\ A\ D^{1/2}\ C^{½} \qquad (1.3)$$

Burada ip pik akımı (A), A elektrot alanı (cm2), D difüzyon sabiti (cm2/s), C derişim (mol/cm3)'tür. Doğrusal voltametrinin nicel analizlerde kullanılabilirliği bu eşitlikte açıkça verilmektedir.

Pik akımı i_p, madde derişimi ile doğru orantılıdır (i_p α C) yani derişim arttıkça elde edilecek olan pik akımı da artar. Bu yöntemde nitel analiz, pik gerilim değerlerinden faydalanılarak yapılmaktadır.



Şekil 1.4. (a) Çalışma elektroduna uygulanan doğrusal gerilim (b) Elde edilen yükseltgenmeye ait voltamogram

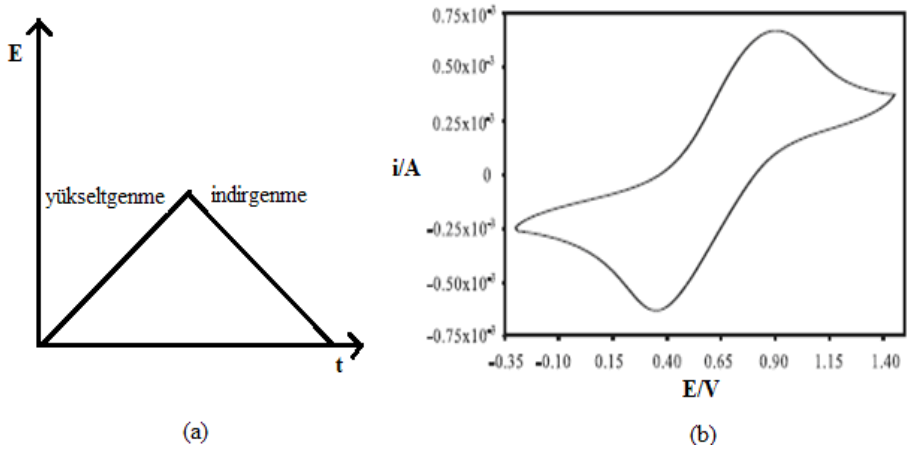
1.5. Dönüşümlü Voltametri

Elektrokimyasal uygulamalarda en çok tercih edilen yöntem dönüşümlü voltametridir. Dönüşümlü voltametride, zamanla potansiyel doğrusal olarak değişir. Uygulamada potansiyelin zamanla değişimi, tarama hızı olarak nitelendirilir.

Üç elektrotlu sistem olup, doğrusal voltametrinin tamamlayıcısı gibidir. İleri yönde zamanla doğrusal olarak değişen bir gerilim taraması yapılır daha sonra gerilim tersine doğru çevrilerek (doğrusal olarak azaltılarak) tekrar başlangıç noktasına doğru geri gelir. İleri ve geri yönde gerilim taraması yapıldığı için dönüşümlü voltametri adı verilir. Cevap eğrisi de dönüşümlü voltamogram adını alır. Doğrusal voltametride sadece yükseltgenme veya indirgenme incelenebilirken, dönüşümlü voltametri yönteminde yükseltgenme ve indirgenme beraber görülebilir. İleri yöndeki yapılan taramada yükseltgenme olmuşsa geriye doğru yapılan taramada indirgenme gözlemlenir. Böylelikle bir tepkimenin tersinir, yarı tersinir veya tersinmez olup olmadığı anlaşılabilmektedir. Tepkimelerin hangi gerilimlerde ve kaç basamakta yükseltgenip indirgendiği, yükseltgenme ve indirgenme ürünlerinin kararlılığı, elektrot tepkimesinin bir kimyasal reaksiyonla ilerlemesi, elektrot yüzeyinde madde birikip birikmediğini görmek bu teknikle kolaylıkla görülür.

Hem nicel hem de nitel analizler dönüşümlü voltametri tekniğiyle yapılabilmektedir. Nicel analiz pik akım değerleri ile derişim arasındaki ilişkiden, nitel

analiz ise pik gerilimlerinden faydalanılarak yapılmaktadır. Şekil 1.5.'te dönüşümlü voltametri tekniğine ait görsel yer almaktadır.



Şekil 1.5. (a) Çalışma elektroduna dönüşümlü voltametri tekniğiyle uygulanan gerilim (b) Elde edilen dönüşümlü voltamogram

Dönüşümlü voltametride önemli parametreler, anodik pik potansiyeli (Epa), katodik pik potansiyeli (Epc), anodik pik akımı (ipa) ve katodik pik akımı (ipc)'dır. Tersinir elektrot reaksiyonları için, katodik ve anodik pik akımları mutlak değer içinde yaklaşık olarak birbirine eşittir. Pik potansiyellerinin farkı 0,0592/n olarak bulunur ve n, yarı reaksiyondaki elektron sayısıdır.

Elektrot ile çözelti ara yüzeyinden akım iki şekilde iletilir. Elektrotların birinde indirgenme reaksiyonu gerçekleşirken, diğerinde yükseltgenme reaksiyonu gerçekleşir. Böylelikle doğrudan elektronların aktarılmasıyla akım iletilmiş olur. Elektroda uygulanan gerilim değeri, standart indirgenme değerine ulaşınca madde indirgenmeye başlar. Bu değer negatif alana kaymaya başlayınca elektrot yüzeyinde maddenin indirgenme hızı artar ve böylelikle akım artar. Meydana gelen indirgenmenin hızı yeterli büyüklükteyse, akımı difüzyonla elektrodun yüzeyine gelen madde miktarı kontrol eder. Difüzyon tabakası zamanla kalınlaşır ve difüzyonun hızı azalmaya başlar. Difüzyon hızı azaldıkça akım da azalmaya başlar. Bu tür işlemlere, faradaik işlemler ve oluşan akıma da faradaik akımlar denilmektedir (Skoog ve ark., 2013).

Bir reaksiyonun tersinir ya da tersinmez olma durumunun belirlenmesinde, dönüşümlü voltametri tekniğinden faydalanılır. Bunun için sistemin sahip olması gereken kriterler şu şekilde sıralandırılabilir:

1. i_p - $\nu^{1/2}$ grafiği doğrusal olmalıdır.

2. ip^a / ip^k = 1 olmalı ve tarama hızıyla değişmemelidir.

3. Ep'ten daha negatif potansiyellerde akım, $t^{-1/2}$ ile orantılı olmalıdır.

4. $Ep^k - Ep^a = 59/n$ mV veya $Ep - Ep/2 = 57/n$ mV olmalıdır.

5. Ep, tarama hızı ile değişken olmamalıdır (Greef, 1990).

Tersinir sistem için yukarıdaki kriterlerin hepsinin sağlanması gerekir.

Tersinir sistemlerde Nernst eşitliği geçerlidir. Çünkü bütün potansiyel değerlerinde elektronun aktarım hızı kütle aktarım hızından büyüktür.

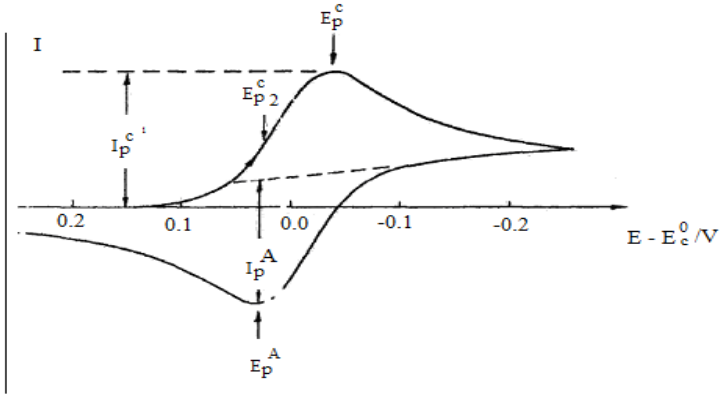
$$E=E^0-RT/nFln[R]/[O] \quad (1.4)$$

1.5.1. Tersinir reaksiyonların dönüşümlü voltamogramı

Elektrodun yüzeyinde meydana gelen reaksiyon,

$$O + ne = R \quad (1.5)$$

Başlangıçta sadece O maddesi varsa, elektron aktarımı dışında bir kimyasal reaksiyon yoksa ve adsorpsiyon elektrot yüzeyinde gerçekleşmiyorsa i–E grafiği pik şeklinde oluşur. Pikin yüksekliği taramanın hızıyla orantılı olarak artar. Akımın en yüksek olduğu noktadaki pik potansiyeli Ep dir. Geriye doğru potansiyel taraması yapıldığında, tarama hızlı bir şekilde oluyorsa elektrodun yüzeyinde yeterli R bulunacağından E_o değerinden daha pozitif potansiyellerde R oluşmaya yani yükseltgenmeye başlar. Ters taramada E_o değerine kadar O indirgenmeye R ise oluşmaya devam eder. Bu sebeplerden dolayı ters taramada anodik pik oluşur. Nernst eşitliğine göre ters taramada potansiyel arttıkça R yüzey konsantrasyonu azalır ve pozitif değerlerde sıfıra gider. Deney esnasında elektrot yüzeyinde meydana gelen R, çözeltiye doğru difüzlenir. Böylece ters tarama akımı katodik akımdan daha düşük olur.



Şekil 1.6. Tersinir bir elektrot reaksiyonuna ait dönüşümlü voltamogram

25°C sıcaklıkta tersinir elektrot reaksiyonuna ait pik akımı aşağıdaki eşitlikle gösterilir. Eşitliğe Randles–Sevcik eşitliği denir.

$$i_p = 2{,}69 \times 10^5 \, n^{3/2} A D_0^{1/2} C_0 \nu^{1/2} \quad (1.6)$$

ip: Pik akımı, Amper

D_0: O türüne ait difüzyon katsayısı, cm^2/s

C_0: O türünün ana çözeltideki konsantrasyonu, mol/cm^3

v: Tarama hızı, V/s

Tersinir reaksiyonlarda Ep taramanın hızına bağlı değildir. Tersinir reaksiyonlarda Ep ile $E_{1/2}$ arasında şu ilişki vardır:

$$E_P = E_{1/2} - RT/nF \quad (1.7)$$

1.5.2. Tersinmez reaksiyonlar

Tersinmez reaksiyonlarda elektronun aktarım hızı yeterli büyüklükte olmazsa Nernst eşitliği geçerli olmaz. Dönüşümlü voltamogramın şekli bu durumda, tersinir reaksiyonundaki voltamogramdan farklı olur. Tersinmez reaksiyonda tarama hızı düşük olursa, elektron aktarım hızı, kütle aktarım hızından yüksek olur ve sistem tersinir gibi gözlenir.

Elektron aktarım hızı ve kütle aktarım hızı, tarama hızı arttıkça aynı seviyeye gelir. Böyle bir durumda katodik ve anodik pik potansiyelleri tarama hızı arttıkça birbirinden uzaklaşır. Tersinmez reaksiyonlarında standart hız sabiti tersinir reaksiyonlardakine göre daha küçüktür. Anodik pik tersinmez sistemlerde görülmez. Anodik pikin görülmemesi sistemin her zaman tersinmez olduğunu ispatlamaz. Hızlı devam eden kimyasal bir reaksiyonda oluşan ürün, hızlıca başka maddeye dönüştüğünde anodik pik gözlenmeyebilir.

Tersinmez reaksiyonların dönüşümlü voltametri ile tanınma kriterleri şu şekildedir;

1. Ep^k kayması tarama hızındaki 10 kat artmada $30/\alpha_c n\alpha$ kadardır.

2. Anodik pik gözlenmez.

3. $|Ep - E_{p/2}| = 48/(\alpha_c n_\alpha)$ mV'dur.

4. ip^k, tarama hızının karekökü ile doğru orantılı olarak değişir (Greef, 1990).

1.5.3. Yarı tersinir reaksiyonlar

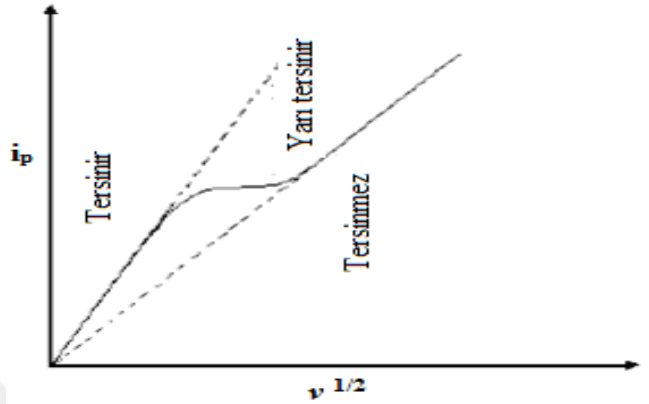
Yarı tersinir reaksiyonda elektron aktarım hızıyla akım difüzyon hızı birlikte kontrol edilir. Akım, tersinir, yarı tersinir ve tersinmez durumlarda tarama hızının karekköüne karşı grafiğe geçirilir. Dönüşümlü voltametride bir reaksiyona ait yarı tersinirlik kriterleri şu şekildedir;

1. E_p ^{k}, tarama hızı ile değişir. Tarama hızının artışıyla negatif değerlere kayma yönündedir.

2. i_p, $\nu^{1/2}$ ile artar ancak doğrusal değildir.

3. E_p^k–$E_{p/2}$ farkı düşük tarama hızlarında 59/n'e yaklaşmalıdır.

4. $i_p^a/i_p^k = 1$ olmalıdır ($\alpha = 0,5$ ise) (Greef, 1990).



Şekil 1.7. Pik akımının yarı tersinir elektrot reaksiyonu için potansiyel tarama hızının karekökünе karşı elde edilen grafiği

1.6. CV ile Reaksiyon Mekanizmasının Belirlenmesi

1.6.1. EC mekanizması

EC mekanizması şematik olarak şu şekilde gösterilir.

$$O + ne \xrightarrow{k_{het}} R$$

$$R \xrightarrow{k_f} Y$$

Heterojen hız sabiti k_{het} ile gösterilir ve reaksiyona ait hız sabitidir. k_f ise kimyasal reaksiyona ait hız sabitidir. Tarama hızının artmasıyla katodik pik akımı artar. Pik potansiyeli negatife doğru kayma gösterir. EC mekanizmasına göre R, kimyasal reaksiyonun hızından etkilenmektedir. Kimyasal reaksiyon hızlı gerçekleşiyor fakat tarama hızı düşükse, R hızlıca elektrodun yüzeyinde kimyasal reaksiyonla tüketilir. Bu sebepten dolayı anodik pik gözlenmez. Eğer tarama hızı arttırılırsa anodik pik görülür.

EC mekanizması için sistemin uyması gereken bazı kriterler aşağıdaki gibidir;

1. $|ip^a / ip^k| < 1$'dir. Ancak ν arttıkça bu değer 1'e yaklaşıyor olmalıdır.

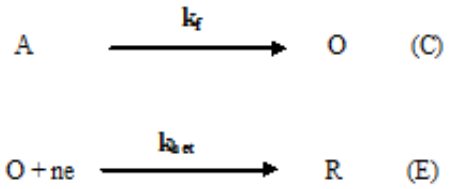
2. Artan ν ile Ep^k negatif bölgeye doğru kayar. Kinetik bölge için ν'deki 10 kat artış 30/nmV kaymaya neden olmalıdır. Reaksiyon ikinci dereceden ise kayma 19/nmV'dur.

3. $ip^k / \nu^{1/2}$ oranı ν artıkça az da olsa azalabilmelidir.

4. Ep^k, tersinir duruma göre pozitif olmalıdır (Greef, 1990).

1.6.2. CE mekanizması

Elektrot reaksiyonunda elektron aktarım basamağından önce bir elektroaktif maddenin oluşmasını sağlayan kimyasal reaksiyon CE mekanizmasıdır.



A eşitlikte, elektroaktif olmayan maddeyi göstermektedir. A maddesinin elektrodun yüzeyinde indirgenip yükseltgenmediği kabul edilir. O elektroaktif türü nitelemektedir. Elektroaktif türün indirgenmesiyle konsantrasyon azalır. Kimyasal reaksiyon sağa kaymaya başlar. CE mekanizmasında dönüşümlü voltametri tekniğinde C basamağının hızı çok yavaş ve E basamağı tersinirse pik gözlenmez. Onun yerine kararlı gibi görünen voltamogram gözlemlenir. Kimyasal reaksiyonun hız sabitleri gözlemlenen sınır akımından aşağıdaki eşitlikle hesaplanır;

$$I = -nFC_yD^{1/2}K(k_f+k_b)^{1/2} \quad (1.8)$$

Kimyasal reaksiyon hızının yüksek olması durumunda dönüşümlü voltametri voltamogramı, normal difüzyon kontrollü durumla aynı olur.

CE mekanizmasının sahip olması gereken birtakım kriterler şu şekildedir:

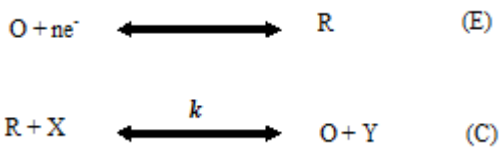
1. Tarama hızındaki artış ile $ip^k / \nu^{1/2}$ oranı azalır.

2.Tarama hızındaki artış Ep'yi anodik yöne doğru kaydırır.

3. ip^a/ip^k oranı her zaman 1'e eşit veya birden büyüktür ve tarama hızındaki artış ile artar (Greef, 1990).

1.6.3. EC mekanizması (katalitik)

Katalitik mekanizması EC mekanizmasının özel halidir. Katalitik mekanizmada elektroaktif tür elektrokimyasal değişikliğe uğrar sonrasında ise kimyasal bir reaksiyonla yeniden oluşur.



$I_p^k/\nu^{½}$ oranı $\nu^{½}$, nin azalmasıyla artar ve sadece $EC_{katalitik}$ mekanizmasına ait özel bir durumdur. Sistemin sahip olması gereken bazı kriterler aşağıdaki gibidir;

1. I_p^k, düşük tarama hızında sınır değere ulaşabilir.

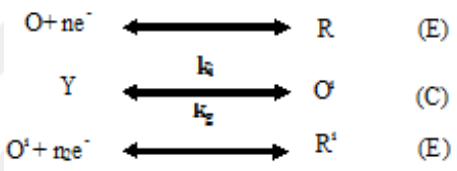
2. $|I_p^k/ \nu^{1/2}|$oranı ν arttıkça azalır.

3. I_p^k değeri Randles-Sevcik eşitliğinden beklenenden daha büyüktür.

4. $|I_p^a/I_p^k| <1$'dir (Greef, 1990).

1.6.4. ECE mekanizması

ECE mekanizması dönüşümlü voltametri tekniğiyle belirlenebilen başka bir mekanizmadır. İlk basamakta elektrokimyasal reaksiyon gerçekleşir ve bu basamaktan sonra kimyasal reaksiyon gerçekleşir. Sonrasında ikinci bir elektron aktarım basamağı meydana gelir ve elektroaktif tür indirgenir. Kimyasal reaksiyon sonucu elektroaktif başka bir tür oluşur.



Reaksiyonunun ECE mekanizması olması için bazı şartları sağlaması gerekir:

1. $| I^k_p/v^{1/2} |$ değeri tarama hızıyla değişir. Düşük ve yüksek tarama hızlarında limit değere ulaşır ve $| I^k_p/v^{1/2} |$ (düşük v) > $|I^k_p/v^{1/2}|$ (yüksek v) dir.

2. $| I^a_p/I^k_p|$ oranı, artan tarama hızıyla artar. Yüksek tarama hızlarında 1'e yaklaşır (Greef, 1990).

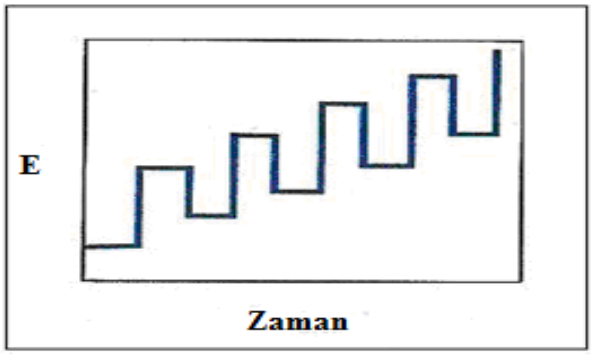
1.7. Kare Dalga Voltametrisi (SWV)

Sıklıkla kullanılan başka bir elektroanalitik yöntem kare dalga voltametrisidir. SWV ile gösterilir. İlk defa Barker tarafından geliştirilen kare dalga voltametrisi duyarlı ve hızlı bir yöntemdir (Barker ve Jenkins, 1952).

SWV tamamı 10 ms'den daha kısa zamanda tamamlanır. Etkin taramanın hızı, kare dalganın frekansı (f) ve basamak yüksekliğinin (ΔEs) değiştirilmesiyle belirlenir ve saniyeler içerisinde de kaydedilir. 10^{-7}-10^{-8} M arası gözlenebilme aralığıdır. Kare dalga voltametrisinde, elektroda uygulanan potansiyel, geniş aralıklı olmasını sağlayan simetrik kare dalgalar şeklindedir. Döngü boyunca, akım iki defa ölçülür. İleri pulsun sonunda, (t_1) zamanında ilk akım ölçülür ikincisi akım ise geri pulsun sonunda (t_2) anında ölçülür. Kare dalga pulsunun katodik ve anodik bölgelerdeki akımları ölçülür.

Periyodun yarısında puls pozitif değer alırken, diğer yarıda negatif değer alır. Anodik ve katodik pik akımlarının toplamı ölçülen pik akımına eşit olur. Böylelikle duyarlık artmış olur.

Kare dalga voltametrisinde Şekil 1.8.'de görülen voltamogram elde edilir.

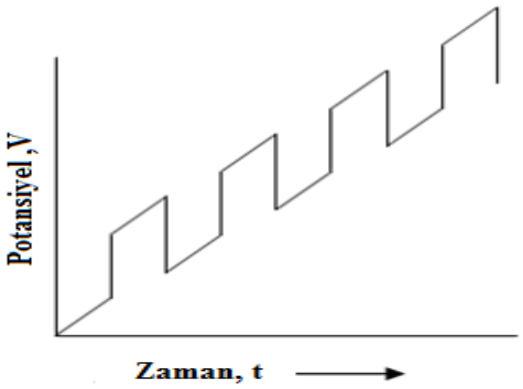


Şekil 1.8. Kare dalga voltametrisinde puls tipi uyarma sinyalinin dalga şekli

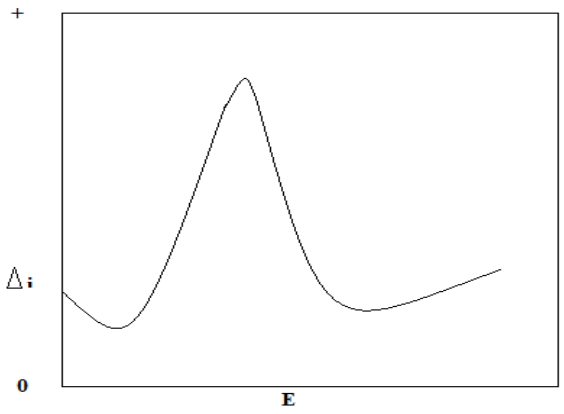
1.8. Diferansiyel Puls Voltametrisi

Diferansiyel puls voltametrisi, anorganik ve organik türlerin eser miktarlarının tayininde kullanılan bir yöntemdir. Bu teknikte çalışma elektroduna doğrusal artan potansiyel uygulanır. Çalışma elektroduna, doğrusal bir potansiyel artışa göre ayarlanmış sabit büyüklükteki pulslar, belirli süre uygulanır ve akım iki defa ölçülür. Birinci akım, puls uygulanmadan pulsun başladığı anda ölçülür, ikinci akım, pulsun bitimine yakın bölgede ölçülür. İki akım arasındaki fark, ΔI olarak verilir.

Akım potansiyele karşı grafiğe geçirildiğinde diferansiyel puls voltamogramı elde edilir (Wang ve Zhang, 2000). Pik akımlarının yüksekliği, analitin derişimiyle doğru orantılıdır. Şekil 1.9. ve 1.10.'da diferansiyel puls voltametrisine ait uyarma sinyali ve voltamogramı verilmiştir.



Şekil 1.9. DPV uyarma sinyali (Wang ve Zhang, 2000).



Şekil 1.10. DPV voltamogramı (Wang ve Zhang, 2000).

Diferansiyel puls polarografisinde pik akımı aşağıdaki eşitlik ile verilir:

$$(\Delta I)_{max} = nFAC\sqrt{\frac{D}{\pi t_m}}\frac{\sigma-1}{\sigma+1} \quad (1.9)$$

$$\sigma = \exp\frac{nF}{RT}\left[\frac{E_2 - E_1}{2}\right] \quad (1.10)$$

Bu eşitlikte E2-E1=□□E puls genliğidir. E1, puls uygulamasından önceki i1 akımının ölçüldüğü potansiyeldir. E2, puls uygulamasından sonraki i2 akımının ölçüldüğü potansiyeldir. İndirgenme için puls genliği arttıkça pik potansiyeli pozitif değerlere kayar ve indirgenme için □E negatiftir olur ve -□E ne kadar büyürse (□I)max o kadar büyür.

Diferansiyel puls polarografisindeki pik akımı derişimle doğrusal olarak değişir. Diferansiyel puls voltametrisi voltametrik ve polarografik metotlar içinde en sık kullanılan metottur (Ucar ve ark., 2002).

1.9. Sıyırma Teknikleri

Voltametrik analizlerde sıyırma teknikleri duyarlılığı arttırmak için yapılan üç aşamalı tekniklerdir. Biriktirme, durulma ve sıyırma aşamalarından oluşur Biriktirme basamağında analit elektrot yüzeyinde biriktirilir. Birinci aşamada elektrot yüzeyinde eser düzeydeki türler, önderiştirilir. Bu işlem uygun potansiyellerde ve karıştırılan bir çözeltide yapılır. Katodik ya da anodik yönde potansiyel uygulandıktan sonra elektrot yüzeyinde deriştirilen maddeye ait potansiyel-akım eğrilerinden yararlanılarak analiz yapılır. Kantitatif sonuçlar, biriktirme süresi, elektrot boyutu, numunenin ve standart

çözeltilerin karıştırma hızı ve elektrot potansiyelinin kontrolü gibi birçok faktöre bağlıdır. Sıyırma adımında birden fazla teknik kullanılabilir. En sık kullanılan teknik, diferansiyel puls anodik sıyırma voltametrisidir. Diferansiyel puls anodik sıyırma voltametrisi, karışımların analizinde büyük kolaylık sağlar çünkü pikler diğer yöntemlere göre daha keskindir (Aycan, 1994).

Sıyırma teknikleri önderiştirme ve sıyırma aşamalarında taramanın yönüne göre farklı isimler alır. Bunlar; adsorptif, anodik ve katodik sıyırma voltametrisidir.

1.9.1. Anodik sıyırma voltametrisi

Negatif potansiyelde çözeltideki metal iyonlarının elektrot üzerinde metalik olarak önderiştirildiği ve anodik tarama yapılarak metallerin yükseltgenmesine ait akım değişiminin izlendiği yöntem anodik sıyırma voltametrisidir. Kısaca anodik sıyırma voltametrisinde, elektrot yüzeyindeki metal iyonları anodik olarak çözünür. Metal iyonları kontrollü ve negatif potansiyelde indirgenir. Biriktirme aşamasında, kontrollü olarak uygulanan potansiyelde, çözelti diğer sıyırma metotlarında olduğu gibi karıştırılarak yapılır.

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

Çalışma elektrodu olarak civa tercih edilirse, amalgam oluşur. Amalgamın oluşması metalin civa içinde çözünürlüğüne bağlıdır. Metaller için çözünürlük arttıkça duyarlık da artar. Uygulanacak potansiyel metal iyonunun yarı dalga potansiyelinden 0,3V veya 0,5V daha negatif değerlerde seçilmeli ve analizden önce belirlenmelidir. Böylece seçimlilik de artmış olur. Biriktirme süresinin doğru olarak saptanması oldukça önemlidir. Biriktirme aşamasında, civa elektrot yüzeyinde metal iyonları birikip içeriye doğru difüzlenirler. İnce civa filmi elektrot olarak kullanılırsa ve uzun biriktirme süresi uygulandığında metallerin civa içindeki derişimin dağılımı homojen olur. Bu süre 10 saniyeden fazla değildir. Sıyırma aşamasında doğrusal olarak potansiyel anodik yönde uygulanır. Böylece metal iyonunun yükseltgenip geri difüzyonu sağlanır.

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

Oluşan sıyırma pikleri, biriken metalin yükseltgenmesine aittir. Bu pikler çözeltinin derişimi ve elektrotta biriken metal derişimine ait bilgiler verir.

Anodik sıyırma voltametrisi, çözeltinin karıştırılma hızına, elektroliz süresine, örnek matriksine, sıyırmanın moduna, çözeltinin pH değerine, ve tayin edilen türe bağlıdır. Her iki sıyırma modu adsorpsiyon akımının etkisini en aza indirmek için kullanılabilir.

1.9.2. Katodik sıyırma voltametrisi

Katodik sıyırma voltametrisinde, uygulanan potansiyelle elektroaktif türün çözünmeyen tuzu oluşur ve bu tuz elektrot yüzeyinde önderiştirilir. Potansiyelin katodik yönde taranması ilkesine dayanır. Biriktirme aşamasında elektrot anot gibi davranır. Sıyırma basamağında katot gibi davranır. Böylelikle elektroaktif türün indirgenmesine ait akım izlenir. Genelde çalışma elektrodu olarak civa tercih edilir. Sülfürlerin veya halojenlerin incelenmesi için Ag elektrotlar tercih edilir.

Duyarlılık, verilen bir periyotda toplanabilen madde miktarına bağlıdır. Katodik sıyırma voltametrisinde toplanan madde miktarı, biriken bileşiğin çözünürlüğünün, oluşma kinetiğinin, toplanan maddenin yoğunluğunun ve filmde oluşan iyonun difüzyon katsayısının bir fonksiyonudur. Sıyırma aşamasında duyarlılık, çözünmeyen civa bileşiğinin dissosiyasyonuna bağlı olarak değişir. Duyarlılığı arttırmak için daha büyük civa damlası veya daha geniş yüzeye sahip elektrot kullanılabilir (Aycan, 1994).

1.9.3. Adsorptif sıyırma voltametrisi

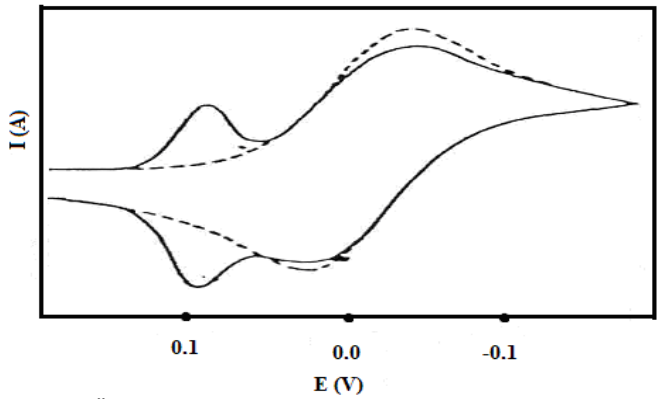
Adsorptif sıyırma voltametrisi, organik ve inorganik maddelerin analizi için tercih edilen bir yöntemdir. Bu teknikte, adsorpsiyonla analiz edilecek türlerin elektrot yüzeyine birikmesi sağlanır. Biriktirilen türlerin sıyrılarak farklı voltametrik yöntemlerle ölçülmesi temeline dayanır. Adsorptif sıyırma voltametrisinde elektrot yüzeyine çözeltiden fiziksel adsorpsiyonla önderiştirme yapılır.

Adsorptif sıyırma voltametrisinde elektroaktif olmayan yüzey aktif maddelerin analizi de yapılabilir. Yüzey aktif maddeler tensammetri denilen sıyırma pikleri verirler. Bu teknikte, elektrodun yüzeyine analitin kendisi adsorbe olabileceği gibi bir metal iyonuyla ligandın reaksiyonunda meydana gelen kompleksde adsorbe olabilir (Wang ve ark., 1998)

1.10. Adsorpsiyonun CV ile İncelenmesi

Çözeltideki moleküller ya da iyonlar çeşitli yöntemlerle elektrot yüzeyine adsorbe olabilirler. Adsorbe olan molekül ya da iyonla elektrot yüzeyi arasında bir bağ oluşur. Oluşan bağ, katyon ve anyonlarda elektrostatik karakterli olabilir. Dipol moleküller arasında yük–dipol şeklinde de meydana gelebilir. Ara ürünlerin elektrodun yüzeyine adsorplanması elektrot reaksiyonunu, reaksiyonunun mekanizmasını ve elektron aktarım hızını etkileyip farklı ürünlerin oluşmasına sebep olabilir. Bu sebepler, elektrokimyasal olarak beklenilmeyen etkileri adsorpsiyon olayına bağlar. Ürün

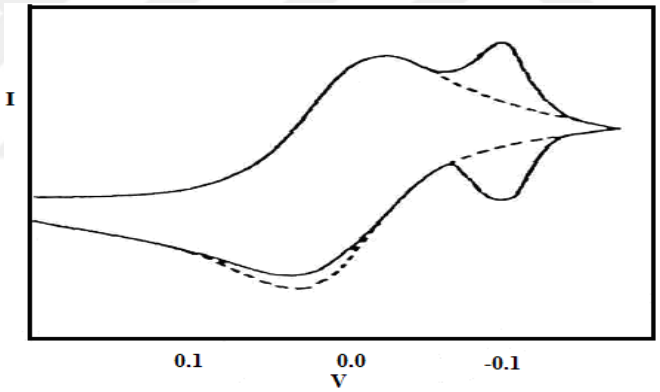
kuvvetli adsorbe olursa Şekil 1.11.' de görülen voltamogramdaki ön pik gözlemlenir (Wopschall ve Shain, 1967).



Şekil 1.11. Ürün kuvvetli adsorbe olduğunda görülen voltamogram

Tarama hızıyla ön pikin yüksekliği doğru orantılı değişir. $(i_p)_{ads}/(i_p)_{dif}$ oranı tarama hızıyla artar çünkü difüzyon pikinin akımı tarama hızının karekköküne karşı artar.

Reaktantın kuvvetli bir şekilde adsorbe olmasıyla, difüzyon pikinden sonra arka pik görülür (Şekil 1.12). Arka pik tarama hızıyla artar. Oluşan arka pik, adsorbe olan türün çözeltiye göre daha kararlı oluşundan kaynaklanır (Wopschall ve Shain, 1967).



Şekil 1.12. Kuvvetli adsorpsiyonda gözlemlenen arka pik

"O" türüne ait adsorpsiyon zayıfsa olarak oluşuyorsa, çözünmüş olan "O" nun ve adsorbe olan "O" nun indirgenme enerjileri arasındaki fark küçük olur ve arka pik oluşmaz. Katodik pik daha yüksek olarak ortaya çıkar. Bunun nedeni ise difüzlenen "O"nun ve adsorbe olan "O"nun akıma katkısının olmasıdır. Katodik tarama kadar fazla olmasada ters taramada oluşan anodik pik de yüksek çıkar. "R" zayıf adsorbe olursa, katodik taramadaki oluşan pik az değişir fakat anodik pikin yüksekliği artar. Anodik pik tarama hızının artmasıyla pozitif değerlere kayar çünkü elektrodun yüzeyine yakın bölgelerdeki R'lerin adsorbe olmasıdır (Wopschall ve Shain, 1967).

Zayıf ve kuvvetli adsorpsiyon aşağıdaki testlerle belirlenir (Bard ve Faulkner, 2001).

1. Voltamogramlarda arka pik ya da ön pik oluşmalıdır.

2. Akım fonksiyonu ($ip/Cv^{1/2}$) tarama hızı ile artmalıdır.

3. Log(ip)–log(v) grafiğine ait eğim 0,5'ten büyük olmalıdır (Bard ve Faulkner, 2001).

4. ip/Cv- v değişimi sabit olmalıdır.

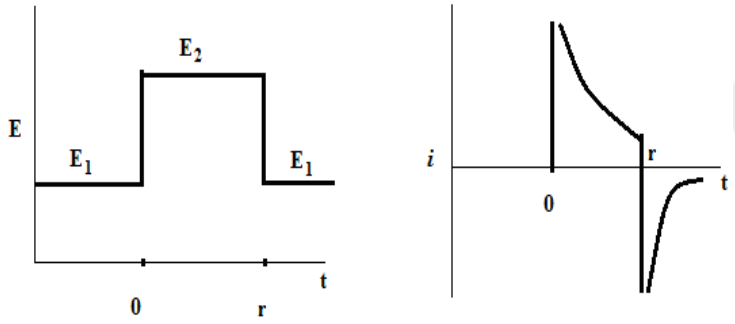
5. ip/C oranı konsantrasyon artışıyla azalmalıdır (Wopschall ve Shain, 1967).

1.11. Kronoamperometri (CA)

Bu teknik ile çalışma elektrotunun potansiyeli ani olarak değiştirilir. Uygulanan sabit potansiyelde akımdaki değişimlerin zamana karşı ölçüldüğü bir elektroanalitik tekniktir.

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

Başlangıçta yalnızca O maddesinin olduğu durum için; öncelikle çalışma elektroduna E_1 potansiyeli uygulanır burada indirgenme olmaz, sonra potansiyel E_2'ye değiştirilir. Şekil 1.13.'te çalışma elektrotuna kronoamperometri tekniği uygulanılarak potansiyel–zaman grafiği verilmiştir.



(a) (b)

Şekil 1.13. (a) Kronoamperometride elektroda uygulanan potansiyel (b) Kronoamperometride oluşan akımın zamanla değişimi gösteren akım-zaman grafiği

Kronoamperometide disk elektrot için akımı zamana bağlayan eşitlik Cottrell eşitliğidir.

$$I = \frac{nFAD_0^{1/2} C^0}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \qquad (1.11)$$

$$S = \frac{nFAD_0^{1/2} C^0}{\pi^{1/2}} \quad (1.12)$$

Akım, $t^{-1/2}$'ye göre grafiğe geçirildiğinde Cottrell eşitliğine göre merkezden geçen doğru elde edilmiş olur. Böylece bir elektrot reaksiyonunun;

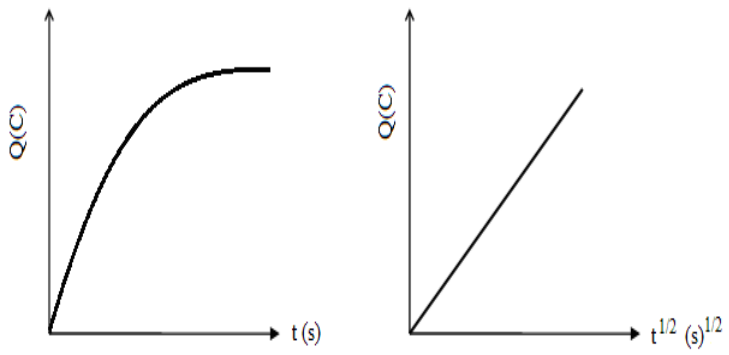
- aktarılan elektron sayısına,
- difüzyon kontrollü olup olmadığına,
- aktarılan elektrona ait reaksiyonun hız sabitine,
- elektroaktif maddenin difüzyon katsayısına,
- elektrot reaksiyonun mekanizması gibi sonuçlara ulaşılabilir (Ucar ve ark., 2002).

1.12. Kronokulometri (CC)

Kronokulometri tekniği kronoamperometriye benzer bir potansiyel basamak tekniğidir. Elektroda potansiyel-zaman grafiği uygulanır ve akım zamana karşı grafiğe geçirilir. Grafiğe ait integral alınıp toplam yük bulunur. Eğer akım difüzyon kontrollüyse, Cottrell eşitliğinin integrali alınır.

$$Q(t) = \frac{2nFAD_0^{1/2} C_0 t^{1/2}}{\pi^{1/2}} \quad (1.13)$$

Şekil 1.14.'te eşitliğe göre çizilen Q-t ve Q-$t^{1/2}$ grafikleri yer almaktadır.

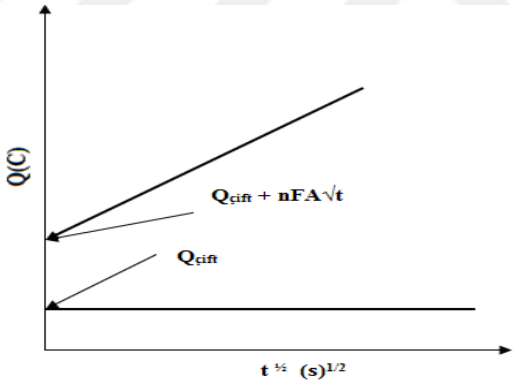


Şekil 1.14. Kronokulometride Q - t ve Q – $t^{1/2}$ grafikleri

Q-$t^{1/2}$ grafiğine ait eğimden difüzyon katsayısı ve aktarılmış olan elektron sayısı hesaplanır. Elektroaktif madde elektrodun yüzeyine adsorplanmışsa ve çift tabakada biriken yük miktarı varsa bunları eşitliğe yazmamız gerekir. Böyle durumlarda toplam yük eşitliğini bulmak için aşağıdaki eşitlik kullanılır.

$$Q(t) = \frac{2nFAD_0^{1/2}C_0t^{1/2}}{\pi^{1/2}} + Q_{dl} + nFA\Gamma_0 \qquad (1.14)$$

Eşitlikte ilk terim difüzyonla indirgenen maddenin yük miktarını; Qdl çift tabakada birikmiş yükün miktarını ve nFAΓo adsorbe olmuş maddenin indirgenmesi sonucu oluşan yük miktarını ifade eder. Ortamda elektroaktif madde yoksa Q–$t^{1/2}$ eğrisi çizilip çift tabakada birikmiş yük miktarını bulabiliriz. Ortamda bulunan elektroaktif maddeye ait Q–$t^{1/2}$ eğrisi çizilir. *v* eksenini t=0 anında kestiği noktadan itibaren elektrot yüzeyine adsorbe olmuş miktar hesaplanır. Şekil 1.15.'te bu hesaplama metodu yer almaktadır.



Şekil 1.15. Kronokulometri tekniğiyle elektrodun yüzeyine adsorbe olmuş madde miktarının hesaplanması

1.13. Amperometrik Yöntem

Amperometrik yöntem, çalışma elektroduna sabit bir gerilim uygulanarak zamanla akım değişiminin ölçüldüğü yöntemdir. Bu yöntemde en önemli nokta, sisteme uygulanacak gerilim değerinin seçilmesidir. Polarogramın veya voltamogramın plato bölgesinden gerilim seçilir. Gerilim değerini bulmak için maddenin elektrokimyasal davranışını bilmek gerekir. Maddeye ait pologram veya voltamogramın alınması gerekiyor. Özellikle sensör ve kromatografik cihazlarda amperometrik teknik dedektör olarak kullanılmaktadır. Titrasyonlarda kullanılan amperometrik titrasyon için reaktant,

üründen ya da titranttan en az birinin elektroaktif olması gerekir. Gerilim analizi yapılacak olan maddeye göre uygulandığı için düşük tayin limitlerine inilebilir.

1.14. Voltametride Kullanılan Çözücüler ve Destek Elektrolitler

Çalışmalar çözücü ve destek elektrolit ortamında gerçekleştirilir. Kulanılacak olan destek elektrolitin ve çözücünün saf olması önemlidir. Destek elektrolit ve çözücü deneye başlamadan önce seçilir. Çözücünün elektriksel iletkenliğini, elektrokimyasal inertliğini, çözme gücünü, dielektrik sabitini, kolay bulunabilirliğini, ucuzluğunu ve kolay saflaştırılabilir olmasını, vizkozitesinin bilinmesi gerekir.

Sıklıkla tercih edilen organik çözücüler, tetrabutilamonyumtetrafloroperkorat (TBATFP), tetrabutilamonyumtetrafloroborat (TBATFB), asetonitril, dimetilsülfoksit (DMSO), ve dimetilformamidtir (DMF). Dimetilsülfoksitin sıvı aralığının uygun olmaması bir dezavantajdır. Saf olarak bulunabilir ve saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanılabilir. Dimetilformamidin istenmeyen reaksiyonlara girme ve toksik olma gibi dezavantajları vardır. Asetonitril ve dimetilsülfoksit, bu nedenle dimetilformamide göre uygun çözücülerdir. İnorganik maddeler için su ve alkol tercih edilir.

1.15. Modifiye Elektrotlar ve Genel Özellikleri

Modifikasyon anlamca yenilenmedir. Çalışma elektrotlarının sınırlı olmasından dolayı elektrotların kimyasal özellikleri değiştirilip çalışma şartları geliştirilmiştir. Genelde modifiye edilecek elektrotlar, elektrot yüzeyinin elektron aktarma özelliğini değiştiren işlemler veya elektrot yüzeyinde önderiştirme sağlayan kimyasal maddelerle hazırlanır. Önderiştirme amacıyla modifiye elektrotlar iki şekilde gerçekleştirilebilir: Destek ve örnek elektrolitin olduğu ortamda biriktirme yapılıp voltametrik analiz yapılabilir ya da voltametrik analizi örnek ortamda elektroda önderiştirme yaptırıp elektrodu saf suyla temizledikten sonra, destek elektrolit ortamında yapılabilir (Yilmaz ve ark., 2016).

Modifiye elektrotlar, genelde iletken substrata inorganik ya da organik bileşiklerin bağlanmasıyla hazırlanır. Elektrodun yüzeyine farklı türlerin tersinmez ve kuvvetli absorplanmasıyla elektrotların özelliklerinin değiştiği bilinmektedir. Platin elektroda C-N bağlanması buna bir örnektir. Böylelikle modifiye olmamış yüzeyden farklı özelliklere sahip ve istenilen işlevlere uygun elektrotlar elde etmiş oluruz. Elektrot yüzeyleri birçok şekilde modifiye edilip hazırlanabilir. Bazı türlerde elektrot

yüzeyi enerji bakımından uygun olduğundan çözeltiden elektrot yüzeyine adsorbe olunur. Örneğin, altın, civa ve metallerin yüzeyine sülfür içeren türler kuvvetli şekilde tutunur. Çünkü metal ve sülfür etkileşimi oluşur. Eğer civa elektrot protein, sülfür ve sistin içeren çözeltiyle ile etkileştirilirse, civanın yüzeyinde tek tabaka meydana gelir. Yüzeydeki tutunmuş olan türler elektroaktifse elektrokimyasal olarak indirgenme ve yükseltgenme gözlemlenebilir (Brown ve Anson, 1977; Skoog ve ark., 2013).

Modifiye edilmemiş katı elektrot yüzeyleri kararsız olup zamanla değişikliğe uğrarlar. Elektrodun yüzeyinde olması istenen reaksiyon, kirlenme ve oksitlenme nedeniyle oluşmayabilir ya da başka bir mekanizmaya göre ilerleyebilir. Bu istenmeyen olaylar elektrot yüzeyinin kimyasal yapısının değiştirilmesiyle kontrol edilebilir.

Elektroanalitik kimyacılar 1970'lerin ortalarına kadar karbon, altın, civa ve platin gibi elektrotları kullanmışlardır. Kimyasal reaktiflerin elektrotun yüzeyine bağlanmasıyla elektrot yüzeyi bu reaktiflerin kimyasal özelliklerini göstermeye başlar böylece istenen reaksiyonlar için uygun reaktiflerin seçimi ile tepkime hızının kontrolü ve seçimlilik gibi özellikler elde edilir.

Murray tarafından yapılan 1984 yılındaki en önemli gelişme kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrotlar üzerine yapılan çalışmalardır. Elektrotların hazırlanması, karakterizasyonu ve uygulamalarıyla ilgili çalışmalar yapılmıştır (Inzelt, 1994).

Modifiye edilmiş elektrotların elektrokatalizlerde kullanılması, ilgiyi bu elektrotlara kaydırmıştır. Elektronların aktarım hızlarını değiştirmek için elektrodun yüzeyini tabaka ve filmlerle kaplamak gerekir. Modifikasyon, malzemeleri mekanik etkilere ve korozyona karşı korumada da kullanılabilir.

Elektrokimyasal metotlarla iletken maddeler, modifiye edilirler. Substrat olarak metal, yarı iletken, karbon ve iletken polimerler kullanılabilir.

- Mekanik olarak substratlar, kararlı olmalıdır.
- Substratlar, korozyona ve çözeltiden gelen kimyasal etkilere karşı direnç göstermelidir.

Elektrot olarak karbon, platin ve altın mekanik ve kimyasal kararlılıklarının yüksek olmasından dolayı sık tercih edilir. Elektrodun kimyasal ve mekanik yönden kararlı olması, elektrot yüzey özelliklerinin çalışma süresince değişmemesi demektir.

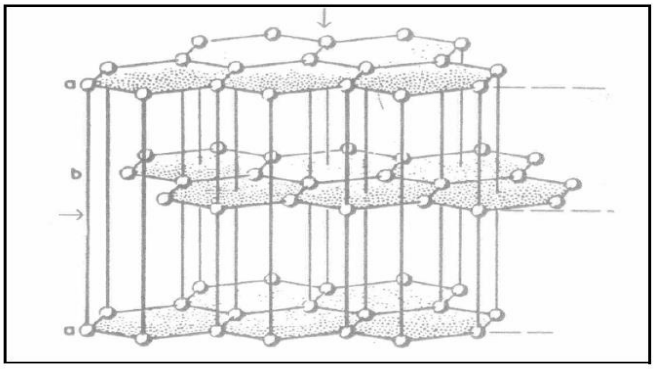
1.15.1. Elektrotların yüzey modifikasyonu ve karakterizasyonu

Karbon, altın ve platin, kimyasal ve inert olarak kararlı yapıya sahip oldukları için modifikasyonda sıklıkla kullanılırlar. Metaller, modifikasyondan önce parlatılır. Alümina tozu ve elmas parlatma işleminde tercih edilir. Parlatma işlemi, metalin yüzeyinde oluşan çizik ve oyukları temizler. Parlatma işleminden sonra elektrot, su ve nitrik asitle yıkanıp temizlenir. Sonrasında elektrot etrafındaki parçacıkları elektrottan uzaklaştırmak için sonikasyon işlemi yapılır (Zurawski ve ark., 1987).

Elektrot materyali olarak karbonun birçok türü kullanılır. Sık kullanılan türler, camsı karbon veya seramik karbon, toz haline getirilmiş grafit, yüksek düzenlilikte pirolitik grafit(HOPG) ve tek kristalli grafittir.

Grafit, hekzagonal karbonlar içeren levhaların içindeki tabakalı yapıya denir. Grafit, anizotropiktir. Şekil 1.16.'da grafitin tabaka yapısı yer almaktadır. Levhaya paralel olan yerlerdeki elektriksel iletkenlik, dik olan yerlere göre daha fazladır. Grafitler, karbon levhaların arasına çeşitli türlerin girmesine olanak verir ve türler değişik şekillerde yerleştirilebilir. Levhalar arasına yerleştirme işlemi tersinir bir reaksiyondur ve yerleştirme esnasında, karbon tabakalar arasındaki mesafe artar. Bir ara tabaka, diğer tabakalardan önce dolabilir.

Pirolitik grafit, yüksek düzenlilikteki polikristalin maddesidir. Plaster ile substratın taze yüzeyi olan üst tabakanın sıyrılmasıyla elde edilir. Yüzeylere tomografik taramalar yapıldığında yapının düzgün olduğu görülür. Doğal olan pirolitik grafit, daha az düzenli olup ince lif (~7μm) durumundadır ve ultra mikro elektrotlarda kullanılabilir.



Şekil 1.16. Grafitin tabaka yapısı

Toz haline gelmiş olan grafitin farklı türleri vardır. Gözenekli taban olarak elektroanalitikte kullanılır. Grafit mineral yağlarla karıştırılıp karbon pasta elektrotun yapımında kullanılır.

Karbon siyahı, geniş yüzey alanına sahiptir ve hassas şekilde parçalara ayrılabilir. İletken bir kalıp oluşturabilmek için, yalıtkan polimerlerle karıştırılır. Platin ve teflonla karıştırılıp, bazı yakıt hücrelerinin gaz difüzyon elektrotu olarak kullanılabilir.

Seramik veya camsı karbon, hava ve su geçirmez karbon türüdür. Şekilsiz bir maddedir. Analitik uygulamalarda tercih edilir. Yüzey modifikasyonu için vazgeçilmez bir karbon elektrot türüdür.

Polimerik maddeleri analiz basamağına uygulamak için pek çok çalışma mevcuttur halen de yapılmaktadır. Bu tip polimerlerin kullanım alanları olarak, amperometrik sensör olarak, lityum pillerinde iyon seçici elektrot olarak, yakıt hücrelerinde katalizör olarak, korozyondan korunma ve oksijen tayininde elektrot olarak kullanılması örnek olarak verilebilir. Bu metotlarda ön plana çıkan özellik polimerin tutuculuğudur.

Polimerin içine iyon veya molekülleri hapsetmek, elektrodun yüzeyine ek özellikler kazandırmak veya kullanım amacına göre olumsuz olan özellikleri azaltmak için yapılabilir. Hapsedilen molekül veya iyonlarla daha duyarlı elektrotlar elde edilir. Ayrıca polimerler elektrodun yüzeyini modifiye etmek içinde kullanılır.

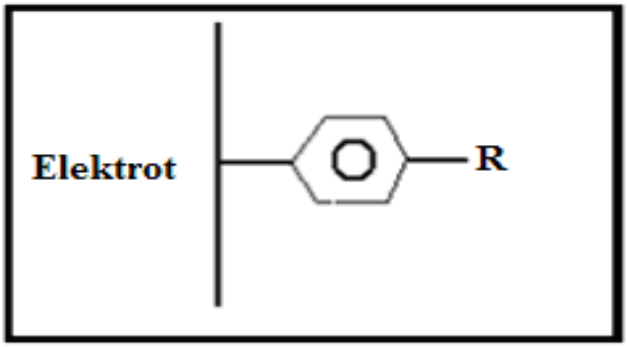
1.15.2. Modifikasyon yöntemleri

Modifiye yüzeyler istenilen amaca ve şartlara uygun olacak şekilde hazırlanabilir. Bunun için modifikasyonda çeşitli yöntemler kullanılır. Bunlar şu şekilde sıralanabilir.

- Elektrokimyasal indirgenme (Diazonyum tuzu indirgenmesi),
- Elektrokimyasal yükseltgenme (Amin, alkol yükseltgenmesi),
- Kendiliğinden oluşan tek tabakalar (SAM),
- Langmuir-Blodgett (LB) yüzeyler,
- Karbon nanotüp modifikasyonu (CNT),
- Metal nanoparçacık ve çekirdek-kabuk (CS) nanokristal modifikasyonu,
- Kimyasal modifikasyon,
- Plazma,
- İyon bombardımanı

Kendiliğinden oluşan tek tabaka (SAM) ve Langmuir–Blodgett (LB) yöntemleri; elektrot yüzeyine moleküller tekli ya da çoklu tabakalar halinde tutturulabilir. Organik bir maddenin çözeltisine katı bir elektrodun daldırılmasıyla SAM ve LB filmleri basit bir şekilde oluşturulabilir. Örnek olarak alkan tiyollerin altın elektrodun yüzeyine tutturulması verilebilir. 20-35 kcal/mol aralığında bağlanma enerjisiyle sülfürün altına özel eğilimi vardır. Altın dışında bakır, gümüş, platin ve palladyum gibi birçok metal yüzeyinde de kolayca toplanabilmektedir. Alkil karboksilatların mika ve alüminyum gibi yüzeylere karşı eğilimi vardır.

Diazonyum tuzu indirgenmesi modifikasyonunda; amin grubu bağlanmış molekülün diazonyum tuzu hazırlanır. Dikkat edilmesi gereken önemli nokta sıcaklığın 0°C'yi geçmemesidir. Tetrafloroborik asitte çıkış maddesi çözünürse, diazonyum tuzunun tetrafloroborat anyonlu tuzu oluşur ve sentezlenmiş olan diazonyum tuzu, dönüşümlü voltametri tekniğiyle susuz ortamda elektroda modifiye edilir. Şekil 1.17.'de görülen yüzey elde edilmiş olur. Modifikasyon genelde çok döngülü yapılır. Çok döngülü olmasının sebebi ise elektrodun üzerinde pinhole olabilir ve elektrot tam olarak kaplanmayabilir. İlk taramada tam olarak kaplanmayan elektrot, ikinci ve daha sonraki döngülerde tam olarak kaplanır ve modifiye elektrot adını alır.

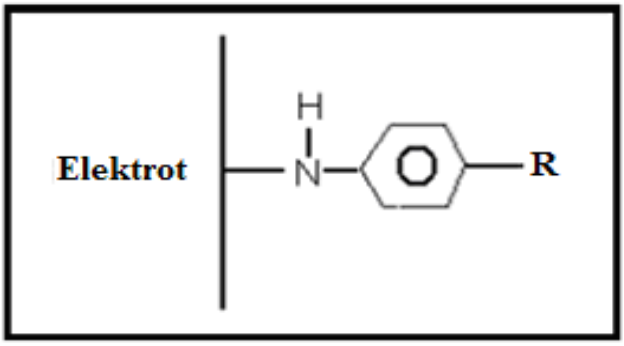


Şekil 1.17. Diazonyum tuzu indirgenmesi ile elde edilen yüzey

Diazonyum tuzuyla kaplanan elektrodun yüzeyi alümina tozu ve zımpara kâğıdıyla temizlenir. Sonrasında su ve asetonitrille sonikasyon işlemine tabi tutulur. Son olarak elektrodun yüzeyi N_2 gazı akımında temizlenir ve tekrar kullanılmak üzere modifikasyona hazır hale getirilir.

Amin oksidasyonu modifikasyonu; Altın, platin ya da camsı karbon elektroduna amin grubu bağlı bir molekülün dönüşümlü voltametri tekniği uygulanarak gerçekleşir. Şekil 1.18.'de görülen yüzey elde edilir. Amin bileşiğinin tutunma piki, pozitif tarama yapılarak dönüşümlü voltametri tekniğinde görülür. Amin oksidasyonu yöntemiyle molekül elektrodun yüzeyine genelde ilk döngüde bağlanmış olur. Pik daha

sonraki döngülerde görülmez. Pikin görülmemesi modifikasyonun gerçekleşmediği anlamını taşımaz. Döngü arttıkça, elektrodun yüzeyinde çoklu tabakalar oluşabilir. Çözelti ile elektrot arasındaki elektron alışverişini çoklu tabakalar engeller. pKa tayininde bu istenmeyen bir durumdur.



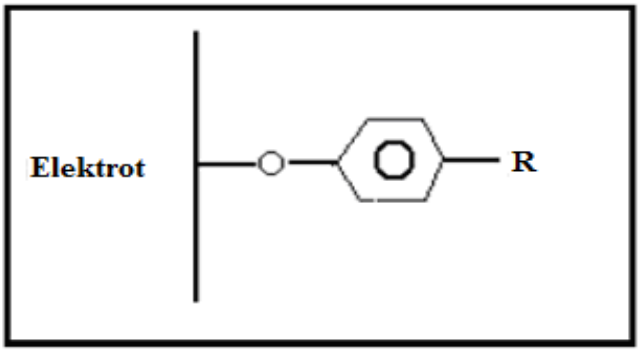
Şekil 1.18. Amin oksidasyonu yöntemi ile elde edilen yüzey

Amin oksidasyonu yöntemiyle modifiye edilmiş elektrot, diazonyum tuzuyla modifiye edilmiş elektrot kadar kararlı değildir. Bu sebepten ötürü amin ile kaplanan elektrotun, kullanım süresi uzun değildir ve modifiye işleminden sonra hemen kullanılmalıdır. Amin oksidasyonu ile kaplanan elektrodun temizliği, diazonyum tuzuyla modifiye edilen elektrotla aynıdır.

Amin oksidasyonu ve diazonyum tuzunun indirgenmesinde, amin grubu, N^{2+} dönüşür. N^{2+} modifikasyon sırasında ayrılır. Diazanyum tuzunun indirgenmesinde molekül elektrota karbon atomundan bağlanır. Amin oksidasyonunda ise molekül elektrota azot atomundan bağlanır.

Amin oksidasyonu ve diazonyum tuzunun indirgenmesi modifikasyonu arasındaki başka bir fark diazonyum tuzunun modifikasyonu susuz ortamda gerçekleşirken, amin oksidasyonu modifikasyonu sulu ortamda gerçekleşir.

Alkol oksidasyonu modifikasyonu; Dönüşümlü voltametri tekniğiyle sulu ortamda hidroksil grubu bağlı bir molekülün, altın, platin ve camsı karbon gibi çalışma elektroduna uygulanmasıyla gerçekleşir. Şekil 1.19.'da görülen yüzey elde edilir.



Şekil 1.19. Alkol oksidasyonu yöntemi ile elde edilen yüzey

Alkol oksidasyonu modifikasyonunda sulu ortamda çalışılır. Elektrot temizliği, diazonyum tuzuyla modifiye edilen elektrotun temizliği ile aynıdır.

1.15.3. Modifiye yüzeylerin karakterizasyonu

Spektroskopik ve elektrokimyasal yöntemlerle modifiye yüzeylerin karakterizasyonu iki şekilde yapılır.

Spektroskopik yöntemlerle modifiye edilmiş yüzeylerin karakterizasyonunda birçok yöntem kullanılır. Bunlar;

- Raman spektroskopisi,
- Taramalı elektron mikroskopisi (SEM),
- X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS),
- Atomik kuvvet mikroskopisi (AFM),
- Taramalı geçirmeli elektron mikroskopisi (STEM),
- Elipsometri,
- Taramalı tünelleme mikroskopisi (STM),
- Taramalı elektrokimyasal mikroskopi (SECM),
- Infrared spektroskopisi (IR),
- Geçirmeli elektron mikroskopisi (TEM)

Yüzeylerin karakterizasyonunda kullanılan yöntemler; dönüşümlü voltametri, differansiyel puls voltametri, temas açısı, elektrokimyasal impedans spektroskopisi, kronokulometri, kronoamperometri, elektrokimyasal kuartz ve kristal mikrobalans yöntemleridir.

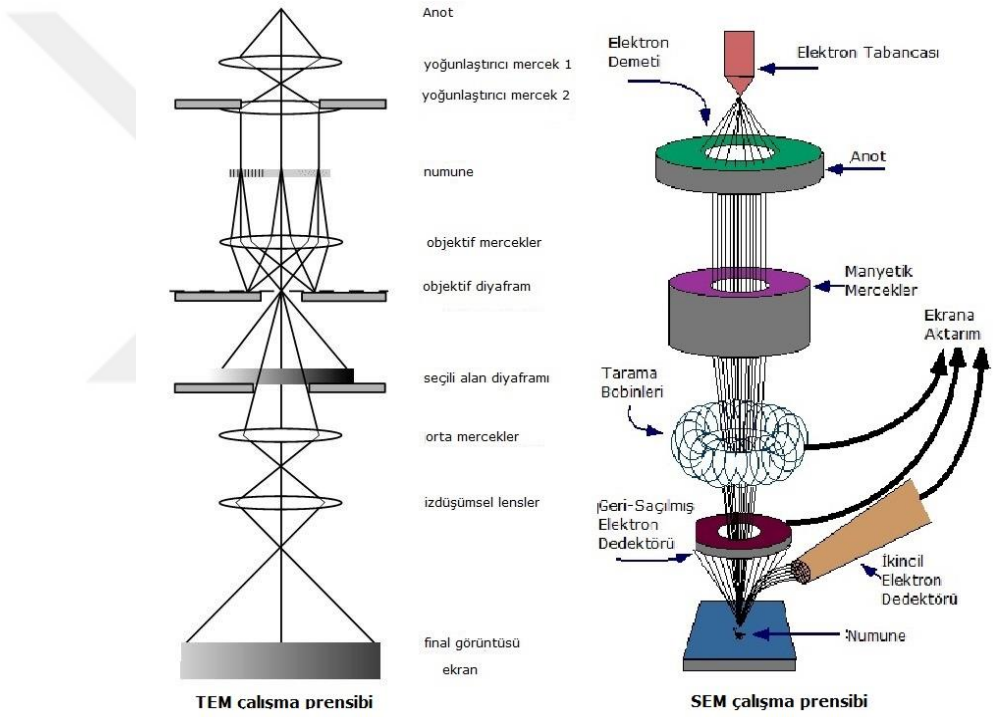
Taramalı elektron mikroskobu (SEM); cisimden saçılan elektronların toplanmasıyla işleyen bir mikroskoptur. SEM'de görüntü, yüksek voltajla hızlandırılmış elektronların numunenin yüzeyine odaklanıp, elektron demetinin numunenin yüzeyinde taratılması esnasında, elektron ile numune atomları arasında çesitli girişimler sonucunda oluşan etkilerin uygun algılayıcılarda toplanıp ve sinyal güçlendiricilerden geçirildikten sonra katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir.

Geçirimli elektron mikroskobu (TEM); numunenin içinden geçirilerek toplanan elektronlar ile işleyen bir mikroskoptur. TEM'de incelenecek olan numunenin elektron geçirimini sağlaması için, öncelikle zımparalar yardımıyla inceltilip sonrasında

iyon inceltici ile elektron geçirgenliği kazandırılmak üzere işlem görmesi gerekmektedir.

TEM, SEM'e kıyasla zahmetli bir numune hazırlama işlemi gerektiren bir mikroskoptur ve daha detaylı bilgi verir. Herhangi bir malzeme ya da hücre için, atomik boyutlarda çalışma demektir. Böyle yüksek büyütmeleri yapabilmek, TEM'i malzeme bilimi ve biyoloji alanında oldukça değerli yapmaktadır.

Bütün malzemeleri atomik boyutta incelemeye gerek yoktur, bazen malzemelerin yüzeyinden görüntü almak yeterlidir. Yüzeydeki tabakaları, yapıları, hataları incelemek gerekir bu durumlarda SEM tercih edilir. Şekil 1.20.'de SEM ve TEM çalışma prensibine ait resim yer almaktadır.



Şekil 1.20 SEM ve TEM çalışma prensibine ait resim

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

(Yi ve ark., 2008) *"Electrochemical determination of malachite green using a multi-wall carbon nanotube modified glassy carbon electrode"* başlıklı çalışmasında çok duvarlı karbon nanotüplerle camsı karbon elektrodunu modifiye ederek Malahit Yeşilinin elektrokimyasal tayinini yapmışlardır. Malahit Yeşilinin elektrokimyasal tayini için dönüşümlü voltametri, diferansiyel puls voltametrisi kullanmışlardır. pH=4,5 te en iyi piki bulmuşlardır. $5{,}0\times10^{-8}$-$8{,}0\times10^{-6}$ mol/L^{-1} aralığında Malahit Yeşili konsantrasyonu ile orantılı olarak pik akımı bulmuşlardır. Karbon nanotüplerle modifiye edilmiş camsı karbon elektrodun Malahit Yeşilinin tayininde elektrokatalitik etki gösterdiğini sonuçlara dayalı olarak bulmuşlardır. Bu nedenle daha düşük potansiyelde yüksek akım bulmuşlardır. Elde edilen modifiye elektrot Malahit Yeşilinin hassas ve duyarlı tayinine olanak sağlamış ve karbon nanotüpün Malahit Yeşilinin elektron transferini kolaylaştırdığını ve oksidasyon pik akımını önemli ölçüde arttırdığını gözlemlemişlerdir.

(Yi ve ark., 2001) *"Adsorption stripping voltammetry of phenol at Nafion modified glassy carbon electrode in the presence of surfactants"* adlı çalışmada camsı karbon elektrodu nafyonla modifiye etmişlerdir. Adsorptif sıyırma voltametri yöntemini kullanarak sudaki fenol miktarını araştırmışlardır. Fosfat tamponuyla pH=8,0'da çalışmışlardır. Yaptıkları çalışmada, pH etkilerini, potansiyel ve zaman etkisini, nafyon miktarını, konsantrasyonun artıp azalmasıyla değişen akımları ve destek elektrolitin etkilerinide incelemişlerdir. Fenolün tayini için $1{,}0\text{x}10^{-5}$-$8{,}0\text{x}10^{-9}$ M aralığında çalışmışlardır. Tayin sınırını $1{,}0\text{x}10^{-9}$ M olarak bulmuşlardır.

(Temerk ve Ibrahim, 2016) *"A new sensor based on in doped CeO_2 nanoparticles modified glassy carbon paste electrode for sensitive determination of uric acid inbiological fluids"* adlı çalışmalarında CeO_2 nanopartikülleri ile modifiye edilmiş camsı karbon elektrot ile ürik asidin elektrokimyasal davranışını incelemişlerdir. CeO_2 nanopartikülleri X ışını kırınımı, enerji dispersif Xışını spektrometri (EDS) ve transmisyon elektron mikroskobu (TEM) ile karakterize etmişlerdir. Modifiye elektrot yüzeyinin analizi için taramalı elektron mikroskobu ve dönüşümlü voltametri yöntemlerini kullanmışlardır. CeO_2/GCE ürik asidin doğrusal konsantrasyon aralığını $7{,}90\times10^{-8}$-$1{,}48\times10^{-5}$ mol/L^{-1} ve alt tayin sınırını $7{,}40\times10^{-9}$ mol/L^{-1} bulmuşlardır. CeO_2 nanopartikülleri ile modifiye edilmiş camsı karbon elektrodu yalın camsı karbon elektrotla karşılaştırdıklarında modifiye edilen yüzeyin elektrokatalitik aktivitesinin

arttığını bulmuşlardır. Fizyolojik interferansa karşı antiinterferans özelliği gösterildiğini tespit edip çalışmaları bu yönde geliştirmişlerdir. Teste tabi tutulan idrar örneklerinde %98,53-%102,31 arasında geri kazanım sonuçları elde etmişlerdir. Teste tabi tutulan idrar örneklerinde ürik asit tayinini başarıyla gerçekleştirmişlerdir.

(Saby ve ark., 1997) *"Electrochemical modification of glassy carbon electrode using aromatic diazonium salts. 1.Blocking effect of 4-nitrophenyl and 4-carboxyphenyl groups"* 4-nitrofenil ve 4-karboksifenil gruplarının diazonyum tuzlarını kullanarak camsı karbon elektrot yüzeyi üzerinde elektrokimyasal modifikasyon yapmışlardır. 4-karboksifenil veya 4- nitrofenil ince tabakalarının bloklama etkisini camsı karbon elektrot yüzeyinde değişik elektroaktif problar varlığında araştırmışlardır. Bu tabakaların bloklama özelliğini ilk önce elektrostatik ve elektrolit/çözücü oranına bağlı olduğunu araştırıp çalışmalarını bunun üzerinden yürütmüşlerdir. Karboksil grubunun ayrışması 4-karboksifenil tabakasının seçiciliği kontrol edilerek bulunabilmiş. Asetonitril ortamında sübstitüe fenil tabakası daha az çözündüğü için sulu ortama göre daha düzenli ve daha az geçirgen olduğunu bulmuşlardır. Camsı karbon elektroda uygulanan elektrokimyasal impedans ölçüm sonuçları modifikasyon süresi arttığı zaman elektron transferinin azaldığını görmüşlerdir. 4-karboksifenil veya 4-nitrofenil ile modifiye ettikleri camsı karbon elektrodun kaplandığını dönüşümlü voltametri ve x-ışınları fotoelektron spektroskopisi ölçümleri ile ispatlamışlardır.

(Özcan ve Şahin, 2007) *"Determination of paracetamol based on electropolymerized-molecularly imprinted polypyrrole modified pencil graphite electrode"* adlı çalışmalarında moleküler baskılanmış polimer (MIP) film hazırlanması ve onun parasetomol için tanınma özelliklerini araştırmışlardır. Polipirol film $LiClO_4$ destek elektrolit varlığında kalem ucu grafit elektrot (PGE) üzerinde hedef molekül olarak parasetamolün varlığında ve yokluğunda elektrokimyasal davranışları voltametrik tekniklerle incelemişlerdir. Baskılanmış ve baskılanmamış filmlerin performansını differansiyel puls voltametrisi tekniği ile araştırmışlardır. Polipirolün performansını birçok önemli parametrelerin kontrolünde araştırmışlar ve optimize etmişlerdir. Moleküler olarak baskılanmış filmin parasetamole hassaslık ve yüksek seçicilik sergilediğini bulmuşlardır. Parasetamolün yükseltgenmesi ve parasetamolün derişimine karşı iki doğrusal pik elde etmişlerdir. Derişim aralığı ilk bölge 5 μM ve 0,5 μM üzerinden ve korelasyon katsayısı 0,996 ile doğrusallık göstermiştir. İkinci düzlemsel bölgenin geniş derişim aralığından 1,25-4,5 μM eğimi 0,990 bulunmuştur. Birinci düzlemsel bölgenin eğiminden daha küçüktür. Parasetamolün alt tayin sınırını

7,9 x 10^{-7} M (S/N=3) olarak bulmuşlardır. Moleküler olarak baskılanmış polipirol ile modifiye edilmiş kalem ucu grafit elektrot, ilaç numuneleri içinde yaygın olarak var olan girişimlerin herhangi bir etkisi olmadan kararlı ve yeniden üretilebilir bir tepki gösterdiği sonucuna varmışlardır.

(German ve ark., 2010) *"Glucose biosensor based on graphite electrodes modified with glucose oxidase and colloidal gold nanoparticles"* adlı çalışmalarında grafit elektrot yüzeyinde altın nanopartiküllerle (Au-NPs) modifiye edilmiş glukoz oksidaz (GOx) enziminin elektrokimyasını incelemişlerdir. Bu amaçla Au-NPs/GOx/grafit ve GOx/Au-NPs/grafit tabanlı iki farklı amperometrik glukoz sensör hazırlamışlardır. Sensörün yanıtını ölçüm anında elektrokimyasal hücredeki tampon çözeltide N-metilfenazonyum metil sülfatın varlığında ve yokluğunda araştırmışlardır. Altın nanapartikül içermeyen benzer elektrotlarla GOx/grafit elektrodu karşılaştırmışlardır. Altın nanopartikül uygulamasının elektron transfer hızını arttırdığını göstermişlerdir. Enzim tabanlı amperometrik glukoz biyosensörün lineer konsantrasyon aralığını 0,1-10 mmol/L ve tayin sınır aralığını 0,1-0,08 mmol/L olarak bulmuşlardır. 0,1-100 mol/L aralığındaki göreceli standart sapma değerleri %0,04-0,39 olarak hesaplanmıştır. Yaptıkları değerlendirme sonunda hazırladıkları yüzeyin gerçek numune analizlerinde kullanılabileceğini raporlamışlardır..

(Khan ve ark., 2013) *"Electrochemical determination of uric acid in the presence of ascorbic acid on electrochemically reduced graphene oxide modified electrode"* adlı çalışmalarında indiyum kalay oksit (ITO) elektrodu elektrokimyasal olarak indirgenmiş grafen oksit ile modifiye etmek suretiyle hazırladıkları modifiye elektrodu askorbik asit varlığında ürik asit analizinde kullanmışlardır. Elektrodu modifiye etmek için, öncelikle 3×1 cm^2 yüzey alanına sahip yalın indiyum kalay oksit elektrodu 200 μL grafen oksit süspansiyonuna daldırdıktan sonra kurumaya bırakmışlardır. Yüzey kuruduktan sonra elektrodu saf su ile hafifçe yıkayıp, N_2 gazı ile kurutmuşlardır. Bu aşamadan sonra yüzeydeki grafen oksidi 0,5M NaCI ile indirgeyerek elektrodu hazır hale getirmişlerdir. Diferansiyel puls voltametrisi ile 0,01 M pH=7,2 fosfat tamponunda askorbik asit ve ürik aside ait 20 ve 329 mV'daki yükseltgenme piklerinden yaptıkları çalışmalar sonucunda çalışma aralığını tespit etmişlerdir. Ürik asit için doğrusal çalışma aralığını 0,3-100 μM olarak, gözlenebilme sınırını ise 0,3 μM olarak bulmuşlardır. Geliştirdikleri modifiye elektrot ile insan idrar numuneleri üzerinde analizler yapmışlardır.

(Sacara ve ark., 2017) *"Electrochemical detection of Malachite Green using glassy carbon electrodes modified with CeO_2 nanoparticles and Nafion"* adlı çalışmasında CeO_2 ve nafyon ile modifiye edilmiş camsı karbon elektrot kullanarak Malahit yeşilinin elektrokimyasal davranışlarını araştırmışlardır. pH=3,0 ortamında 1 mg/L CeO_2 nanopartikülleriyle süspansiyon hazırlamışlar ve camsı karbon elektrot üzerine 5 µL olacak şekilde damlatıp kurumasını beklemişlerdir. Daha sonra üzerine 5 µL nafyon damlatıp kurumasını beklemişlerdir. Bu aşamadan sonra modifiye ettikleri elektrodu tampon çözelti ortamında kare dalga voltametrisi ve dönüşümlü voltametri tekniklerini kullanarak incelemişlerdir. Çalışmada CeO_2/nafyon/GC olarak modifiye ettikleri elektrodun bulunduğu hücreye 10^{-3} M Malahit Yeşili damlatıp Malahit Yeşilinin elektrokimyasal davranışlarını gözlemlemişlerdir. Malahit Yeşili için en iyi konsantrasyonu 10^{-3} M da bulup çalışmaya bu molarite üzerinden devam etmişlerdir. Dönüşümlü voltametri tekniğiyle Malahit Yeşilinin elektrokimyasal davranışlarını incelemişlerdir. Artan Malahit Yeşili konsanrasyonuyla orantılı olarak potansiyel aralığını ve pik akımını bulmuşlardır. Malahit Yeşilinin elektrokatalitik etkisini gözlemlemişlerdir.

(Mittal ve ark., 2005) *"Removal and recovery of malachite green from waste water using an agricultural waste metarial, de-oiled soya"* adlı çalışmalarında toksik bir boya olan Malahit Yeşilinin sulardan ve tarım ürünlerinde uzaklaştırmak için düşük maliyetli soya yağını kullanmışlar. Adsorbentin dozu ve büyüklüğü, pH etkisi, sıcaklığın, zaman etkisinin ve boya derişiminin Malahit Yeşili üzerine etkisini araştırmışlardır. Elde ettikleri raporda adsorbent miktarının 0,01 g'dan 1,0 g'a arttırılması ve partikülün 0,3 mm'den 0,6 mm'ye çıkarılmasıyla Malahit Yeşilin azaldığını kaydetmişlerdir. pH değeri 2,0'dan 5,0'a çıkarıldığında Malahit Yeşilin azaldığını fakat pH=5,0 üstündeki değerlerde değişmediğini raporlamışlardır. Malahit Yeşilin sıcaklıktan etkilenmediği rapor etmişlerdir. Malahit Yeşilin zamana bağlı olarak 20-160 dk aralığında azaldığını raporlamışlardır.

(Bergwerff ve Scherpenisse, 2003) *"Determination of residues of malachite green in aquatic animals"* başlıklı çalışmasında suda yaşayan canlılar üzerinde Malahit Yeşilinin belirlenmesi üzerine çalışmışlardır. Başlangıçta yaptıkları çalışmada Malahit Yeşilinin sudaki canlılar için ne derece kullanılması gerektiğini araştırmışlardır. Yaptıkları araştırma sonucunda Malahit Yeşilinin gökkuşağı alabalığı, kedi balığı, salmon, kalkan, karides ve yılan balıklarında birikim yaptığını bulmuşlardır. Sonuçları yaptıkları kan parametreleriyle doğrulamışlardır. Yaptıkları çalışmalarda fazla kullanımı

suda yaşayan canlılar için ve su ürünleri tüketen insanlar için son derece zararlı olduğunu raporlamışlardır. 1978 tarihinde Amerika'da kullanımı kontrol altına alınmış ve belirli miktarlarda kullanılmasına izin verilmiştir. Antiparazitikal ve geniş fungisidal spektrumu yanında balıklarda böbrek hastalığına karşı tedavi edici özelliği balık üreticileri için Malahit yeşilinin kullanımını popüler hâle getirmiştir.

(Boyd, 1982) *"Water Quality Management For Pond Fish Culture"* adlı çalışmasında Malahit yeşilinin su kalitesine etkisinin araştırmıştır. Suda yaşayan canlılar için ne derece antibakteriyel ne derecede zararlı toksik bir madde olduğunu araştırmıştır. Malahit yeşilinin balık ve yumurtalarındaki mantarlarla mücadelede, bakteriyel enfeksiyonlar da ve protozoada iyileştirici etkisini açıklayan çalışmalar ve parametreler yapmıştır. Rastgele kullanılmamasını çünkü balıklar için aşırı toksik olduğunu raporlamıştır. Malahit yeşilinin organik boya olduğunu az miktarda dahi yüksek fungisit özelliğiyle 50 yıldır kullanılmakta olduğunu araştırmıştır.

(Klein ve ark., 1991) *"Occurence and determination of residues of malachite green and Leuco-malachite green in edible fish"* adlı çalışmalarında yenilebilir balıklarda Malahit Yeşili ve Leuco-Malahit Yeşili tortularının oluşumu ve saptanmasını araştırmışlardır. Malahit yeşilinin gıda zincirine girebildiğini su ürünlerini tüketen insanlarda kanserojenik, mutajenik ve teratojenik olumsuzluklara neden olabileceği bulgusuna ulaşmışlardır. Yaptıkları çalışma sonunda Malahit yeşilinin balıklarda, mutajenik, kanserojen ve mutajenik olumsuzluklara yol açtığı bilindiğinden deneme sonunda balık materyallerini yakarak imha etmişlerdir.

(Srivastava ve ark., 1995) *"Acute toxicity of malachite green and its effects on certain blood parameters of a catfish, Heteropneustes fossilis*" başlıklı çalışmasında sudaki canlılarda Malahit Yeşilinin kullanımıyla belirli parametrelerde balıklar üzerindeki kan değerlerini incelemişler. Bu canlılarda Malahit yeşili güçlü antibakteriyel, antiparazitik ve antifungal ajan olarak çalışmış ve yaptıkları çalışmada balık çiftliklerinde Malahit Yeşilinin uygun miktarda kullanılmasıyla etkili bir tropik antiprotozoal dezenfektan olacağı konusunda çalışma yapmışlardır. Malahit Yeşilinin aşırı kullanımının ise ciddi derecede kanserojenik etki yaptığı kanısına ulaşmışlardır.

(Meyer ve Jorgenson, 1983) *"Teratological and other effects of malachite green on development of rainbow trout and rabbit"* adlı çalışmasında Malahit Yeşiline maruz bırakılan balık yumurtalarından çıkan larvalarda baş, omurga, kuyruk ve yüzgeçlerinde anormallikleri olduğunu ortaya koymuşlardır. Çünkü Malahit Yeşilinin aşırı toksik ve kansorejen bir boya türü olduğunu bunun sonucundada larvalarda anormalliklerin

görülmesinin beklendiği sonucuna ulaşmışlardır. Anormallikleri tespit ettikten sonra bunun Malahit Yeşilin fazla oranda kullanılmasıyla oluştuğu kanısına varmışlardır. Anormallik görülen balıkları ve Malahit Yeşiline maruz bırakılan tüm balıkları yakarak imha etmişlerdir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Çözeltilerin Hazırlanması

Deneylerde kullanılmış olan maddeler ilgili firmalardan temin edilmiştir ve temin edildikleri şekilde herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanılmışlardır.

$NaH_2PO_4H_2O$ ve Na_2HPO_4 tuzları (*Merck, Germany*)
o-H_3PO_4 asit (*Merck, Germany*)
Malachite Yeşili okzalat tuzu (*Penta, Czech Republic*)
Potasyum ferrosiyanür (*Sigma–Aldrich*, %99,9)
Potasyum ferrisiyanür (*Merck*, ≥%99,0)
Ferrosen (*Aldrich*, %98,0)
Potasyum klorür (*Riede*, %99,0-100,5)
Tetrabutilamonyumtetrafloroborat (TBATFB) *(Merck, Germany)*
Sodyumlaurylethersülfat (SLES) *(Merck, Germany)*
Sodyumdodecylfosfat (SDS) *(Merck, Germany)*
Tetraetilamonyumperklorat (TEAP) *(Merck, Germany)*
CeO_2 nanotozu *(Aldrich, Belgium,* b50 nm*)*
Nafyon (perflourinated 5% alcoholic solution from *Aldrich, Belgium*)
$MgNO_3.6\ H_2O$ *(Reactivul Bucureşti)*
$CuSO_4.5H_2O$ *(Lachner, Czech Republic)*
$CaSO_4.2\ H_2O$ *(Dr. Theodor Schuchardt, Gorlitz, Germany)*
$ZnSO_4.7\ H_2O$, $FeCl_3$ *(Merck, Germany)*

Sulu ortam çalışmalarında pH'ı 2,0–12,0 aralığında değiştirilebilen Britton–Robinson (BR) tampon çözeltisi, susuz ortam çalışmalarında ise 100 mM TBATFB içeren asetonitril (CH_3CN) çözeltisi kullanılmıştır.

3.2. Britton-Robinson (BR) Tamponunun Hazırlanması ve pH Ayarlamaları

Destek elektrolit ortamı olarak sulu ortam çalışmalarında, pH 2,0–12,0 arasında kullanılabilen BR tamponu kullanılmıştır. BR tamponu hazırlanırken 2,69 mL % 85'lik fosforik asit 2,29 mL asetik asit ve 2,472 g borik asit karıştırılarak suyla hacmi litreye tamamlanmıştır. BR tamponuna uygun hacimlerde 0,20 M NaOH eklenerek istenilen pH'a sahip çözeltiler elde edilmiştir.

3.3. Fosfat Tamponunun Hazırlanması ve pH Ayarlamaları

Camsı karbon elektrodun nafyon ve CeO_2 nanopartikül ile modifikasyonunda fosfat tamponu kullanılmıştır. 0,1M 100 mL fosfat tamponu; Na_2HPO_4'den 1,4196 g tartılarak suda çözülmüş ve hacmi 100 mL'ye tamamlanmak suretiyle hazırlanmıştır. $NaH_2PO_4.2H_2O$'dan 1,5601 g tartılıp ve suda çözülerek hacmi 100 mL'ye tamamlanmıştır. pH=3,0 ortamı fosforik asitle sağlanmıştır.

3.4. Deneyde Kullanılan Stok Çözeltilerinin Hazırlanması

Elektrokimyasal olarak incelenen Malahit Yeşili'nin stok çözeltileri (1:1 v/v) saf su ile hazırlanmıştır. Daha seyreltik çözeltiler, hazırlanan stok çözeltiden saf su ile gerekli seyreltmeler yapılarak kullanılmıştır.

GCE modifikasyonunda kullanılan CeO_2 nanopartikülleri uygun yüzey aktif maddeler kullanılarak ve saf su ile süspansiyon formunda çözelti hazırlanarak kullanılmıştır.

GCE modifikasyonunda kullanılan % 5 lik nafyon saf etanol ile seyreltilerek hazırlanmıştır.

Elektrokimyasal karakterizasyonda kullanılmak üzere hazırlanan, ferrosen çözeltisi 1,0 mM olacak şekilde 100 mM TBATFB içeren CH_3CN çözeltisinde ve potasyum ferrisiyanür ($Fe(CN)_6^{3-}$) çözeltisi 1,0 mM ve pH=2,0 olan BR tampon çözeltisinde hazırlanmıştır.

Yüzeye ait pH uygulamalarında BR ortamındaki potasyum ferrisiyanür çözeltisinin pH'ı farklı değerlere ayarlanarak elektrokimyasal ölçümler alınmıştır.

3.5. Kullanılan Cihaz ve Malzemeler

Çalışmalarda uygulanan elektrokimyasal teknikler, Gamry Referans 600 ve 750 potantiyostat/galvanostat/ZRA cihazlarında yapılmıştır. Bu cihazlarda 600 ve 750 mA'lik akımlar okunabilmektedir. Kullanılan programlar, PHE200 Physical Electrochemistry System, Gamry Framework ve Echem Analyst'tir.

Çalışmalar esnasında oksijeni uzaklaştırmak, adsorpsiyonu engellemek ve inert ortam sağlamak için % 99,99 saflıkta argon gazı geçirilmiştir. Çözeltilerin karıştırılması da otomatik olarak yapılabilmektedir. Çalışmaya ait parametreler girilip onaylandıktan sonra deney verileri, grafik olarak alınabilmektedir. Grafikler, daha önce alınan verilerle çakıştırılabilir ve bu bilgiler rahatça karşılaştırılabilir. Kullanılan yazılımlar,

gerektiğinde başka bilgisayarlara aktarılıp paint, Microsoft Excel ve Power Point gibi programlardan yararlanma olanağı sunmaktadır.

Çalışmalarda üç elektrotlu hücre sistemi C3 BAS (Bioanalytical System) kullanılmıştır. C3 hücre sisteminde karşıt elektrot olarak platin tel, çalışma elektrodu olarak camsı karbon elektrot ve sulu ortam için referans elektrot olarak $Ag/AgCl/KCl_{doy}$ elektrodu kullanılmıştır. Susuz ortamlarda ise içerisinde CH_3CN'de 100 mM TBATFB ve 0,010 M $AgNO_3$ olacak şekilde dolgu çözeltisiyle doldurulmuş Ag/Ag^+ elektrotları referans elektrot olarak kullanılmıştır.

Deneylerdeki çözeltilerin hazırlaması ve tartım işlemleri için AND GR Analytical Balance marka tartı cihazı kullanılmıştır.

BANDELIN RK 100 markalı sonikatör elektrodun yüzeyini temizlemek ve bazı maddeleri çözmek için kullanılmıştır.

JENWAY 3010 model pH metreyle pH ölçümleri yapılmıştır.

Cihazların kalibrasyonun yapılmasına deney süresince büyük özen gösterilmiştir.

3.6. Çalışmada Kullanılan GCE Yüzeylerinin Temizlenmesi

Elektrokimyasal analizlerde işlemden önce elektrotların temiz olması, elektron transferini engelleyen adsorplanmış maddelerin elektrodun yüzeyinden uzaklaştırılması açısından oldukça önemlidir. Eğer elektrot yüzeyi yeteri kadar temiz olmazsa, voltamogramlara ait pik akımında azalma ve pik potansiyelinde negatif ya da pozitif kaymalar olumsuz sonuçlar doğurabilir. Bu çalışmada kullanılan GCE yüzeyi modifikasyon işlemine başlanmadan önce kadife yüzeylere alümina tozları uygulanarak temizlenmiştir. 0,05 μm ve 0,3 μm boyutlarındaki süspansiyon formunda alümina tozları kullanılmıştır. GCE saat yönünde ve saat yönünün tersi olacak şekilde dairesel hareketlerle alümina tozlarına uygulanır. Uygulamadan sonra farklı boyuttaki toz tanecikleri birbirine karışmasın diye elektrodun yüzeyi saf su ile yıkanır. Bu işlem her deneyden önce tekrar edilir. Alümina tozu ile temizlenen elektrotlar 3'er dakika saf suda sonikasyon işlemine tabi tutulur. Sonrasında ise asetonitrilde 3'er dakika sonikasyon işlemine tabi tutulur ve elektrot modifikasyon için hazır hale getirilir.

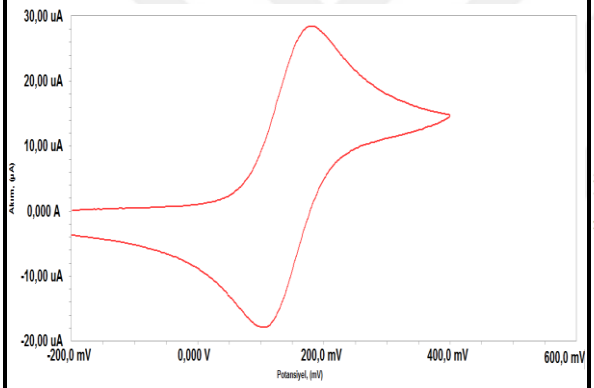
Elektrodun iyice temizlenip temizlenmediğini belirlemek, sulu ve susuz ortam referans elektrotlarının doğru şekilde çalıştığını anlamak amacıyla, dönüşümlü voltametri tekniğiyle Ag/Ag^+ ve $Ag/AgCl/KCl_{doy}$ referans elektrotlarına karşı karakterize edilmiştir. Reaksiyondaki piklerin potansiyel farkları değerlendirilmiştir.

Yapılan işlemler elektrotların kalibrasyonları olarak adlandırılabilir. Bu çalışmalar deneyde belirli sürelerde tekrarlanmıştır.

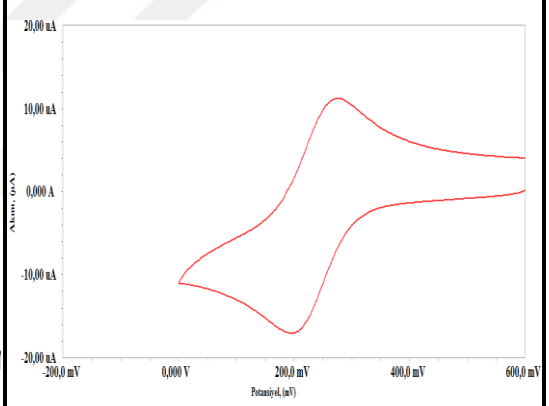
a) 100 mM TBATFB içeren CH_3CN'de hazırlanmış 1,0 mM ferrosen çözeltisinde 100 mV/s tarama hızında, -0,2/+0,4 V potansiyel aralığında

b) pH=2,0 olan BR tampon çözeltisinde hazırlanmış 1,0 mM $Fe(CN)_6^{3-}$ çözeltisinde 100 mV/s tarama hızında, +0,6/0,0 V potansiyel aralığında

Ferrosene ait yüzey testi için ΔEp degeri 79 mV, HCF(III) için ise 76 mV olarak belirlenmiştir. Pik potansiyelleri farkının tersinir bir elektrot reaksiyonu için 59/*n* olması gerekir. 76 ve 79 mV olarak hesaplanan sonuçlar yalın GC elektrot yüzeyinde her iki redoks probunun elektrokimyasal olarak aktif olduğunu ve indirgenme-yükseltgenme reaksiyonlarının olması gereken şekilde meydana geldiğini gösterir. Yapılan çalışma elektrot yüzeyinin yeteri kadar temiz olduğunu gösterir. Çalışmaya ait sonuçlar Şekil 3.1. a) ve Şekil 3.1. b)'de yer almaktadır.



Şekil 3.1. a) Yalın GC elektrodun -0,1/+0,4 V potansiyel aralığında ve 100 mV/s tarama hızındaki Ag/Ag^+ referans elektroduna karşı ferrosen ile yüzey testi



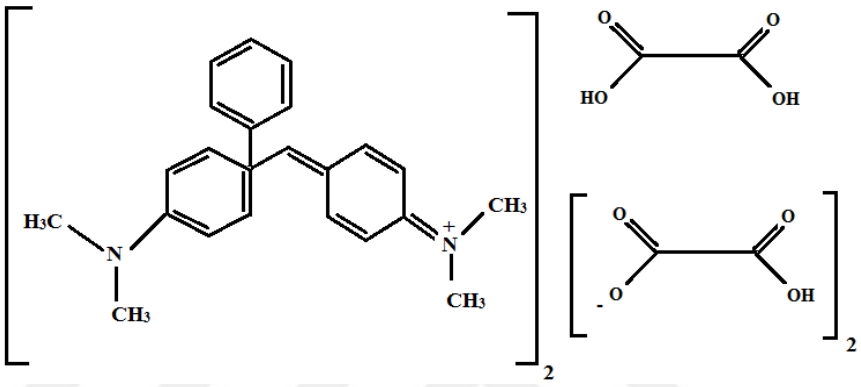
Şekil 3.1. b) Yalın GC elektrodun +0,6/0,0 V potansiyel aralığında ve 100 mV/s tarama hızındaki $Ag/AgCl/KCl_{doy}$ referans elektroda karşı $Fe(CN)_6^{3-}$ ile yüzey testi

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Elektrokimyasal Modifikasyon

Malahit Yeşili; elmas yeşili, Victoria yeşili veya anilin yeşili olarak da bilinir. Zehirli bir kimyasaldır ve boyama sektöründe kullanılır. Suda çözündüğünde, deniz canlıları için parazit önleyicidir, antiseptiktir, bakteri ve mantar enfeksiyonlarını önler.

$C_{23}H_{25}N_2$ formülüne sahiptir. Molekül kütlesi 329,46 g/mol Şekil 4.1.'de Malahit Yeşili'nin oksalat tuzuna ait yapı formülü yer almaktadır.



Şekil 4.1. Malahit Yeşili oksalat tuzu

4.2. Modifiye Yüzeylerin Hazırlanması

Bu çalışmada öncelikli olarak nafyon ve CeO_2 nanopartikülünün GCE yüzeyine modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla öncelikle uygun çözücü ortamı belirlenmiştir. Optimim çözücü ortamı fosfat tamponu (PBS) olarak belirlenmiştir. Bundan sonraki aşamalarda da fosfat tampon çözeltisi kullanılmıştır. Tampon çözelti ortamında Malahit Yeşili'nin çözeltileri hazırlanmıştır. Sonrasında en iyi modifikasyonun sağlandığı tarama aralığı belirlenmiştir. % 5 lik nafyon saf etanol ile seyreltilerek kullanılmıştır. CeO_2 ise sodyum dodesil sülfat (SDS) içinde ve saf su ile süspansiyon formunda çözeltisi hazırlanıp gerekli seyreltmeler yapılarak kullanılmıştır.

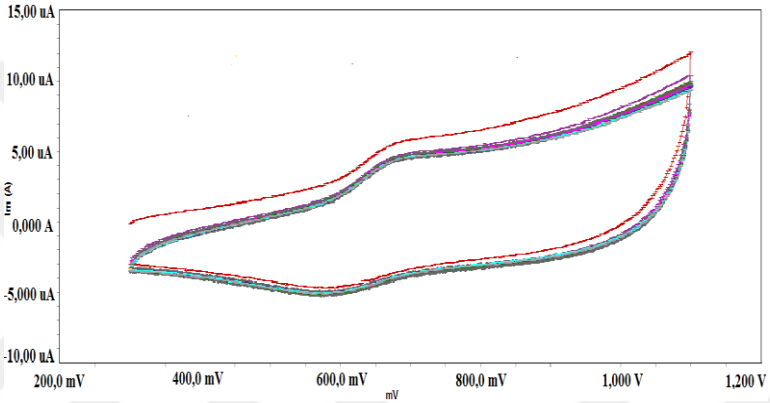
Elektrot yüzeylerinin modifikasyon işlemine başlanmadan önce temizlenmesi gerekmektedir. Elektrotlar 0,05 µm ve 0,3 µm alümina tozlarıyla temizlenmiş, sonra da saf suda ve asetonitrilde 3'er dakika sonikasyon işlemine tabi tutulmuştur.

Temizlenen elektrotun yüzeyi literatürde verilen yöntem kullanılarak modifiye edilmiştir (Sacara ve ark., 2017).

İncelenen maddelerin sulu ortamda gerçekleştirilen CV deneyleri için üçlü elektrot sistemi oluşturulmuştur. Farklı potansiyel değerlerinde dönüşümlü

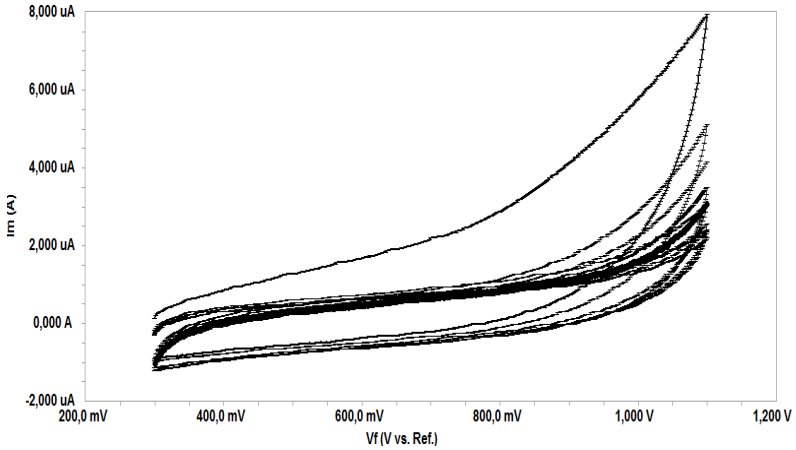
voltamogramları alınmıştır. Değişmeyen ve düşük olan akımlar, potansiyel aralığı olarak belirlenmiştir.

Çalışmada öncelikle nafyon modifikasyonu yapılmıştır. % 5 lik nafyon çözeltisinden 5 µl kullanılmış ve GCE yüzeyine 1 kez damlatılarak modifiye edilmiştir. Sulu ortam çalışmalarında optimum pH değerini belirleyebilmek için, pH 2,0-8,0 arasında çalışılmıştır ve en uygun modifikasyonun pH=3,0 ortamında gerçekleştiği tespit edilmiştir. PBS tamponunda çeşitli potansiyel aralıklarında denemeler yapılmıştır. Çalışmaya ait optimum tarama aralığı +0,3/1,1 V olarak belirlenmiştir ve tarama hızı da 100 mV/s olarak belirlenmiştir. Elde edilen modifiye yüzeyin voltamogramı Şekil 4.2.'de yer almaktadır. Yüzeyin nafyon ile modifiye olduğu gözlemlenmiştir.



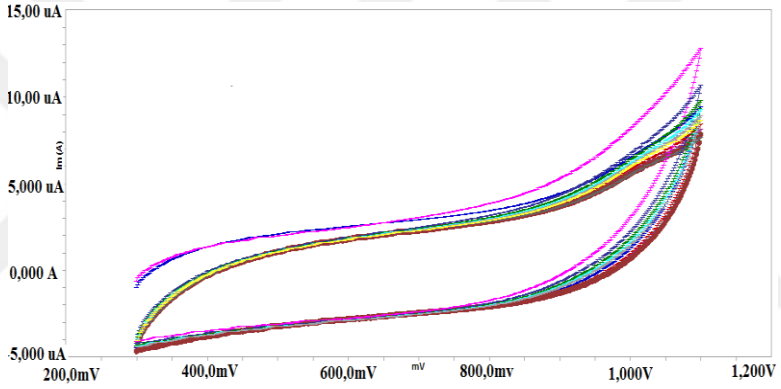
Şekil 4.2. Nafyonun pH=3,0 PBS ortamında 0,3/1,1 V potansiyel aralığında ve 100 mV/s^{-1} tarama hızındaki voltamogramı

CeO_2 nanopartikülleri, farklı yüzey aktif maddelerle hazırlanmıştır ve elektrot yüzeyine doğrudan damlatılıp modifikasyon için hazırlanmıştır. Tüm modifikasyon işlemlerinde sabit 5 µl hacimli çözeltiler kullanılmıştır. Farklı yüzey aktif maddeler içerisinden SDS ile çalışmaya karar verilmiştir. Bu aşamadan sonra CeO_2 nanopartikülleri SDS içerisinde saf su ile seyreltilerek hazırlanmıştır. Hazırlanan CeO_2 süspansiyonu camsı karbon elektrot yüzeyine 1 kez 5 µl olacak şekilde damlatılıp kurutulmaya bırakılmıştır. Şekil 4.3.'teki yüzey CeO_2'nin pH=3,0 tampon çözeltisinde, 0,3/1,1 V potansiyel aralığı ve 100 mV/s^{-1} tarama hızındaki voltamogramına aittir. Yüzey voltamogramı elektrodun CeO_2 ile modifiye olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.3. CeO_2'nin pH= 3,0 PBS ortamında 0,3/1,1 V potansiyel aralığında ve 100 mV/s^{-1} tarama hızındaki voltamogramı

$1,0\times10^{-3}$ M Malahit Yeşili'nin pH=3,0 tampon çözeltisinde yalın GCE karşı 0,3/1,1 V potansiyel aralığında ve 100 mV/s^{-1} tarama hızında dönüşümlü voltametri tekniğiyle elektrokimyasal davranışı Şekil 4.4.'te yer almaktadır.

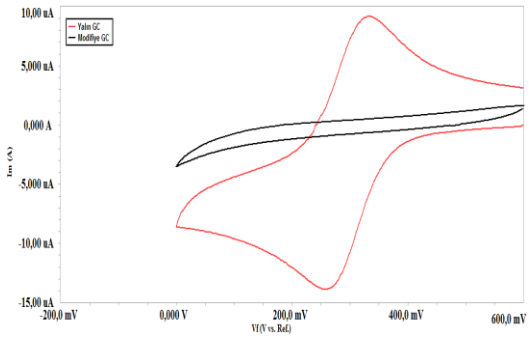


Şekil 4.4. pH=3,0 tampon çözeltisinde 0,3/1,1 V potansiyel aralığında ve 100 mV/s^{-1} tarama hızında yalın GCE karşı 10^{-3} M Malahit Yeşili'nin elektrokimyasal davranışına ait voltamogram

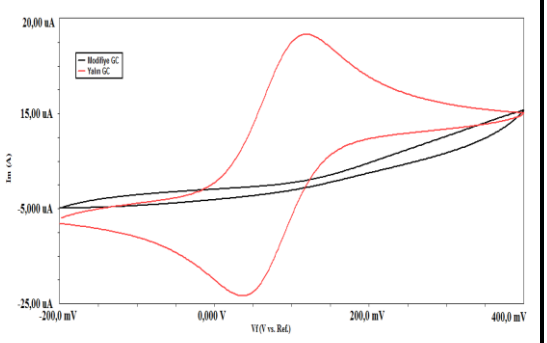
4.3. Yalın GCE ve Modifiye GCE Yüzeylerin Elektrokimyasal Karakterizasyonu

pH=3,0 tampon çözeltisi ortamında 1×10^{-3} M Malahit Yeşilinin 0,3/1,1 V potansiyel aralığında ve 100 mV/s^{-1} tarama hızında modifiye edilen yüzeyin elektrokimyasal ve spektroskopik davranışlarını incelemek için, Ag/Ag^+ referans elektroduna karşı 100 mM TBATFB içeren CH_3CN ortamındaki Ferrosen çözeltisi; $Ag/AgCl/KCl_{doy}$ referans elektroduna karşı pH=2,0 BR tamponunda 1mM HCF çözeltisi ve modifiye edilmiş GCE yüzeyi dönüşümlü voltametri tekniği ile karakterize edilmiş, elde edilen sonuçlar yalın GCE yüzeyinin elektrokimyasal karakterizasyon sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Voltamogramlar değerlendirildiğinde ferrosen ve $Fe(CN)_6^{3-}$ redoks problarına ait indirgenme yükseltgenme reaksiyonları için elektron transferine yalın GCE yüzeyi izin verirken, Nafyon/CeO_2/Malahit/GC elektrot

yüzeyinin izin vermediği gözlenmiştir. Bu durum yüzeyde bir filmin oluşması nedeniyle yüzeyin elektron transferine izin vermediği şeklinde yorumlanmıştır.



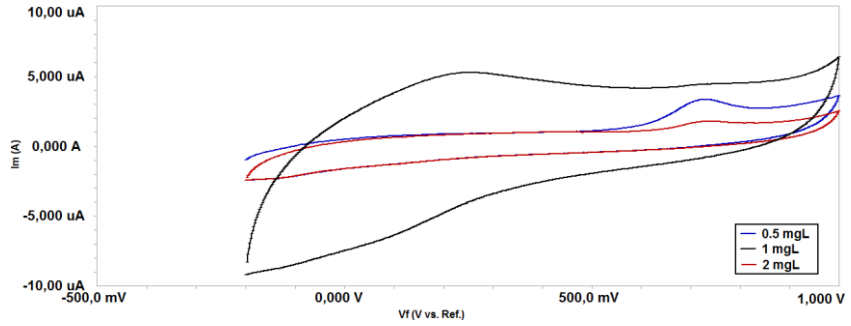
Şekil 4.5. Yalın GC ve pH=3,0 PBS ortamında modifiye edilmiş GCE yüzeyinin HCF(III) voltamogramı ile karşılaştırması



Şekil 4.6. Yalın GC ve pH=3,0 PBS ortamında modifiye edilmiş GCE yüzeyinin ferrosen voltamogramı ile karşılaştırması

4.4. Modifiye Yüzeylerde Optimum Derişim Belirleme Çalışmaları

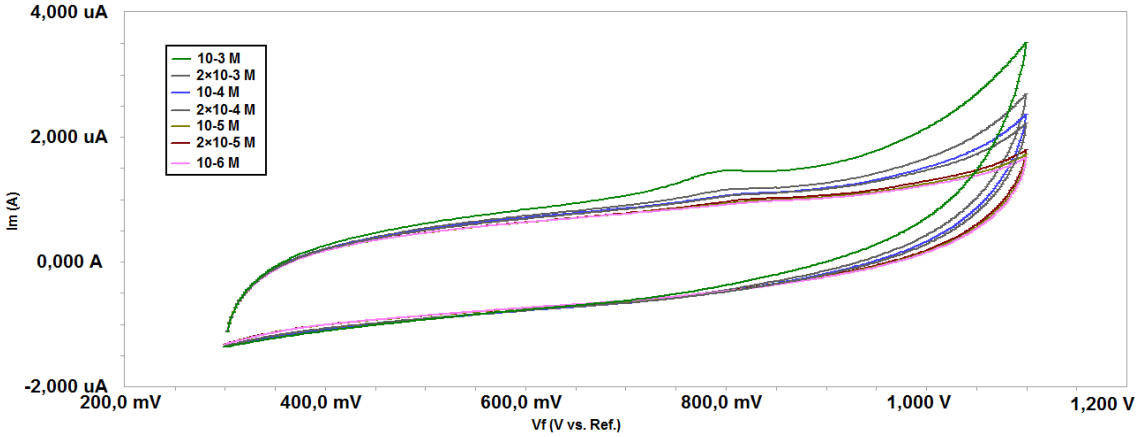
CeO_2 nanopartiküllerinin optimum derişim belirleme çalışmalarında, pH=3,0 tampon çözeltisinde 0,3/1,1 V potansiyel aralığında, 100 mV/s^{-1} tarama hızında CeO_2 nanopartiküllerinin derişimi değişken tutulup, CeO_2 nanopartiküllerinin farklı derişimlerde verdiği cevaplara bakılmıştır. Çalışmalarda en uygun voltamogramlar, derişimin 1 mg/L olduğu durumda gözlemlenmiştir. Şekil 4.7.'te çalışmaya ait voltamogram yer almaktadır. Bundan sonraki çalışmalara CeO_2 derişimi 1 mg/L olacak şekilde devam edilimiştir.



Şekil 4.7. pH= 3,0 tampon çözeltisinde 0,3/1,1 V potansiyel aralığında, 100 mV/s^{-1} tarama hızında CeO_2'nin konsantrasyona göre değişimi

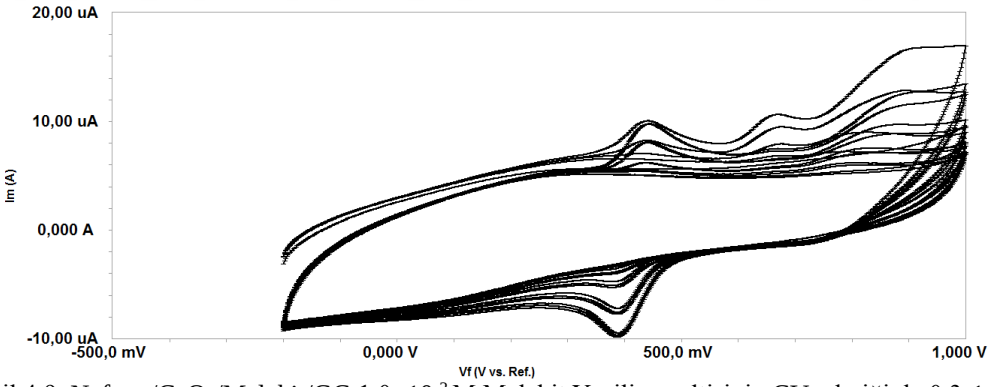
Malahit Yeşili'nin yalın GC elektroda karşı pH=3,0 tampon çözeltisinde 0,3-1,1 V potansiyel aralığında ve 100 mV/s^{-1} tarama hızında farklı derişimlerde alınan CV görüntüleri aşağıdaki şekildedir; 1×10^{-3}, 2×10^{-3}, 10^{-4}, 2×10^{-4}, 10^{-5}, 2×10^{-5}, 10^{-6} M gibi farklı derişimler hazırlanmış ve aşağıdaki voltamogram elde edilmiştir. Şekil 4.8.'de

çalışmaya ait voltamogram yer almaktadır. Pik akımına ve pik potansiyeline derişimin etkisi incelenmiştir. En iyi akımın alındığı değer 1×10^{-3} M olup bu aralıkta çalışılmıştır.



Şekil 4.8. 0,3-1,1 V potansiyel aralığında ve 100 mV/s^{-1} tarama hızında farklı derişimlerde alınan Malahit Yeşili'nin voltamogramı

Derişim belirleme çalışmalarından sonra GCE yüzeyine 5 µl nafyon ve 5 µl CeO_2 süspansiyonu damla yöntemiyle damlatılıp kurutularak, nafyon ve CeO_2 ile modifiye olan yüzey pH=3,0 tampon çözeltisiyle $1,0\times10^{-3}$ M Malahit Yeşili çözeltisinin dönüşümlü voltametri tekniğiyle 0,3-1,1 V potansiyel aralığındaki ve 100 mV/s^{-1} tarama hızındaki elektrokimyasal davranışları kaydedilmiştir. Modifikasyon işlemine ait voltamogram Şekil 4.9.'da yer almaktadır.



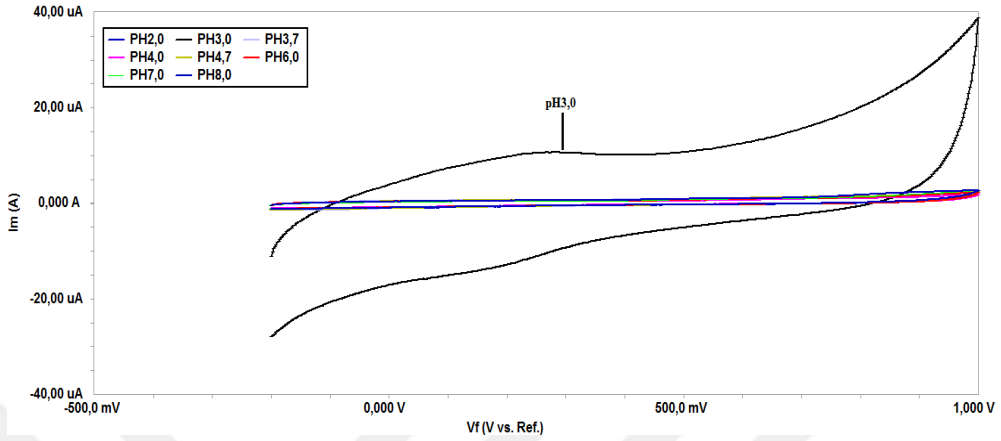
Şekil 4.9. Nafyon/CeO_2/Malahit/GC $1,0\times10^{-3}$ M Malahit Yeşili çözeltisinin CV tekniğiyle 0,3-1,1 V potansiyel aralığındaki ve 100 mV/s^{-1} tarama hızındaki elektrokimyasal davranışı

4.5. Modifiye Yüzeylerde Optimum pH Belirleme Çalışmaları

Şekil 4.10.'da nafyon ve CeO_2 nanoparçaçıkları ile modifiye edilmiş GCE kullanılarak $1,0\times10^{-3}$ M Malahit Yeşili'nin, pH: 2,0; 3,0; 3,7; 4,0; 4,7; 6,0; 7,0 ve 8,0 olacak şekilde 0,3-1,1 V potansiyel aralığındaki ve 100 mV/s^{-1} tarama hızındaki elektrokimyasal davranışları görülmektedir. Optimum pH aralığını belirlemek amacıyla $1,0\times10^{-3}$ M Malahit Yeşili'nin asidik, nötral ve bazik bölgede seçilen farklı pH

değerlerinde dönüşümlü voltamogramları alınmıştır. Buna dayanılarak da çalışma ortamı belirlenmiştir.

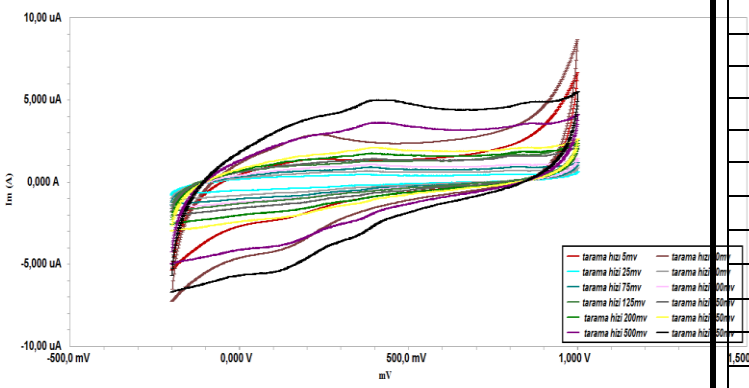
pH değişiminin, pik akımına ve pik potansiyeline etkisi incelenmiştir. Akım değerlerinin büyüklüğüne göre en uygun çalışma aralığı pH=3,0 olarak seçilmiştir.



Şekil 4.10. $1{,}0\times10^{-3}$ M Malahit Yeşilinin pH=2,0-8,0 arasında 0,3-1,1 V potansiyel aralığındaki ve 100 mV/s^{-1} tarama hızındaki elektrokimyasal davranışları

4.6. Modifiye Yüzeylerde Optimum Tarama Hızı Belirleme Çalışmaları

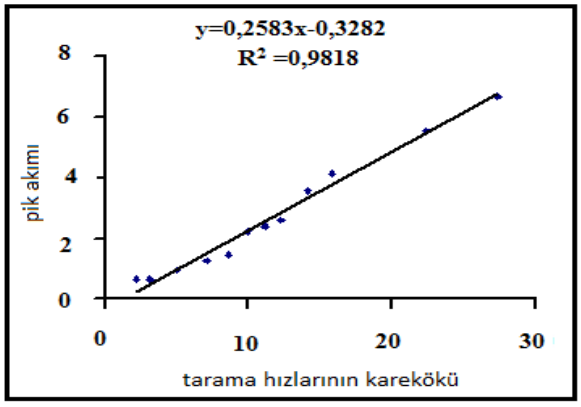
Akımın difüzyon veya adsorpsiyon kontrollü olup olmadığını belirlemek için, deneyde kullanılan çözeltilerin, farklı tarama hızlarındaki voltamogramları alınmıştır. $1{,}0\times10^{-3}$ M Malahit Yeşili'nin pH=3,0 tampon çözeltisinde Nafyon/CeO_2/GC ile modifiye edilmesiyle elde edilen yüzeyin; en yüksek akım değerinin elde edildiği 0,3/1,1 V potansiyel aralığında CV tekniği ile 5–750 mV/s^{-1} arasındaki tarama hızlarındaki voltamogramları birer döngü olarak alınmıştır. Voltamogram, Şekil 4.11.'de yer almaktadır. Tarama hızının pik akımına ve pik potansiyeline etkisi incelenmiştir. Pik yükseklikleri kaydedilmiştir ve tablo 4.1.'de yer almaktadır. Akımın adsorpsiyon veya difüzyon kontrollü olup olmadığını belirlemek için, $\upsilon^{1/2}$-i_p^a ve logυ-logi_p^a grafikleri çizilmiştir. İlgili grafikler Şekil 4.12. ve 4.13.'te yer almaktadır. Pik akımı verileri tarama hızının karekköküne karşı grafiğe geçirilmiştir. Grafikteki eğrinin, doğrusal olması (R^2=0,9818) bu esnada gerçekleşen reaksiyonun difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir. logυ-logi_p^a nin grafiğe geçirildiğinde eğimin 0,5 değerine yakın olması, yüzeydeki reaksiyonun difüzyon kontrollü olduğu göstermektedir.



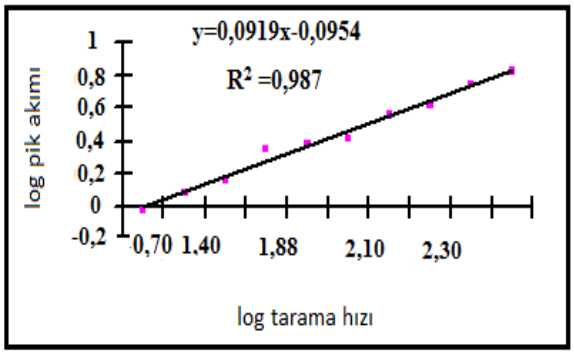
Tarama Hızı, mV/s	Pik Akımı µA
5	0,639
10	0,6475
25	0,9419
50	1,229
75	1,456
100	2,221
125	2,379
150	2,581
200	3,578
250	4,136
500	5,538
750	6,691

Şekil 4.11. Nafyon/ CeO_2/GC $1,0\times10^{-3}$ M Malahit Yeşili'nin pH=3,0 tampon çözeltisinde ve 0,3-1,1 V potansiyel aralığında CV tekniği ile 5–750 mV/s^{-1} arasındaki tarama hızlarındaki voltamogramı

Tablo 4.1. Farklı tarama hızlarına göre pik akımı yükseklikleri



Şekil 4.12. Tersinirlik çalışmasında, pik akımına karşılık tarama hızının karekökü grafiği

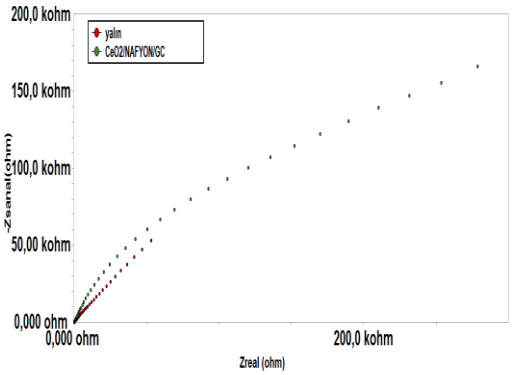


Şekil 4.13. Tersinirlik çalışmasında, pik akımının logaritmasına karşılık, tarama hızının logaritması grafiği

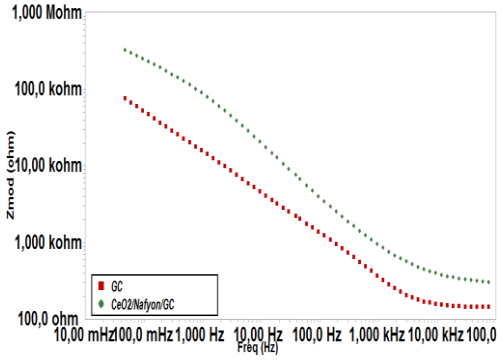
4.7. Elektrot Yüzeylerinin Elektrokimyasal İmpedans Spektrokopisi Tekniği ile Karakterizasyonu

Elektrokimyasal impedans spektroskopisiyle yüzeylerin karakterizasyon çalışmaları için; öncelikle, GCE yüzeyi 5 µl nafyon ve 5 µl CeO_2 ile modifiye edildikten sonra, pH=3,0 tampon çözeltisinde Malahit Yeşili'nin derişimi $1{,}0x10^{-3}$ M olacak şekilde 100 mV/s tarama hızında, 0,3/1,1 V potansiyel aralığında, 30 döngü olacak şekilde modifiye edilmiştir. Bu çalışma için 75000-0,05 Hz frekans aralığı ve $Fe(CN)_6^{3-}$ /$Fe(CN)_6^{4-}$ çözeltisi kullanılmıştır. Yalın GCE yüzeyinin karakterizasyonu, modifiye edilen yüzeyin karakterizasyon sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Çalışmaya ait veriler Nyquist eğrisi olarak alınmıştır.

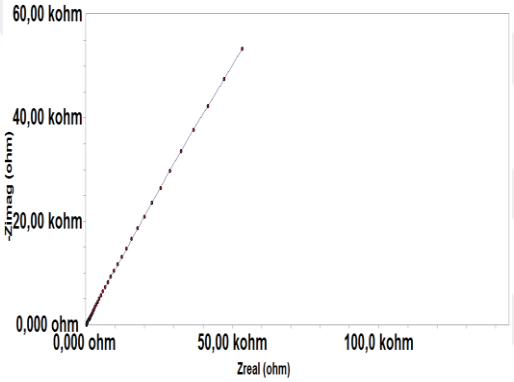
EIS tekniği ile yapılan karakterizasyon sonrası elde edilen veriler değerlendirildiğinde yalın GCE yüzeyi $Fe(CN)_6^{3-}$/$Fe(CN)_6^{4-}$ redoks çiftinin elektron transferine karşı herhangi bir direnç göstermezken nafyon CeO_2 ve Malahit Yeşili ile kaplanan GC elektrot yüzeyinin elektron transferine karşı bir direnç gösterdiği tespit edilmiştir. CV tekniği ile yapılan karakterizasyon sonuçlarında elde edilen bilgiler, EIS tekniği ile yapılan karakterizasyon sonuçları ile desteklenmiştir. Böylece GCE yüzeyinde modifikasyon sonrası bir filmin oluştuğu bir kez daha ispatlanmıştır. Yapılan çalışmada elde edilen sonuçlar ve sonuçlara dair yapılan yorumlar uyum içerisindedir. Elde edilen EIS sonuçları Şekil 4.14.'te gösterilmiştir.



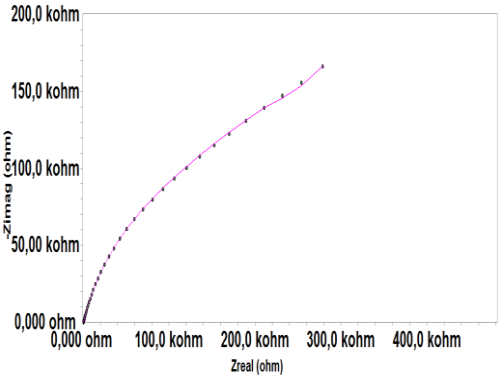
a) pH=3,0 tampon çözelti ortamında elde edilen Nafyon/CeO_2/Malahit/GC ve yalın GC Nyquist eğrisi çakıştırması



b) Nafyon/CeO_2/Malahit/GC ve yalın GC Bode



c) Yalın GC elektrot yüzeyinde 100 mM KCl çözeltisindeki $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ redoks çiftinin $Ag/AgCl/KCl_{doy}$ referans elektroduna karşı Nyquist eğrisinin simülasyonu



d) Nafyon/ CeO_2/Malahit/GC Nyquist eğrisi simülasyonu

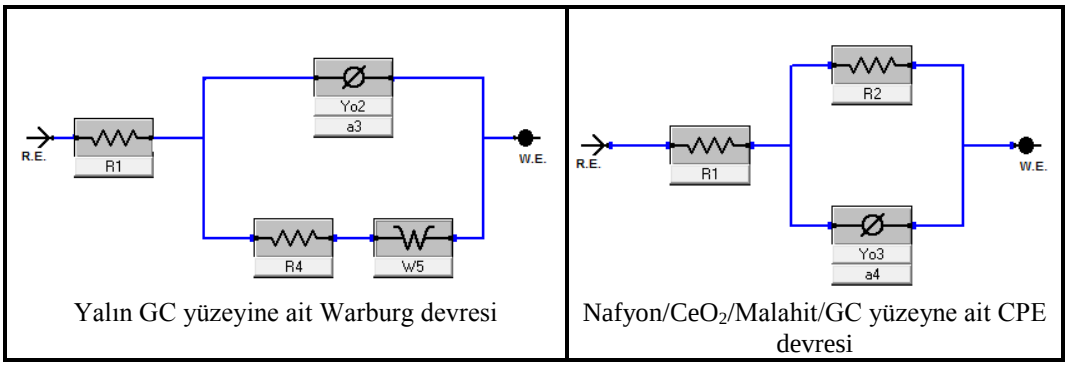
Şekil 4.14. **a)** pH=3,0 tampon çözelti ortamında elde edilen Nafyon/ CeO_2/Malahit/GC ve yalın GC Nyquist eğrisi çakıştırması

b) Nafyon/ CeO_2/Malahit/GC ve yalın GC Bode eğrileri

c) Yalın GC elektrot yüzeyinde 100 mM KCl çözeltisindeki $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ redoks çiftinin $Ag/AgCl/KCl_{doy}$ referans elektroduna karşı Nyquist eğrisinin simülasyonu

d) Nafyon/ CeO_2/Malahit/GC Nyquist eğrisi simülasyonu

Tablo 4.2.'de yalın GCE ve Nafyon/CeO_2/Malahit/GC yüzeyine ait devreler yer almaktadır. Tablo 4.3.'te yalın GCE ve Nafyon/CeO_2/Malahit/GC yüzeyine ait Rp değerleri kullanılarak yüzeyin Nafyon/CeO_2/Malahit/GC olarak ile modifiye olma durumu karşılaştırılmıştır.



Yalın GC yüzeyine ait Warburg devresi | Nafyon/CeO_2/Malahit/GC yüzeyne ait CPE devresi

Tablo 4.2. Yalın GC yüzeyine ait Warburg devresi ve Nafyon/ CeO_2/Malahit/GC yüzeyne ait CPE devresi

Simülasyon verileri	Yalın GC	CeO_2/Nafyon/Malahit/GC
Ru (ohms)	298,1	340,2
Y0 (S*s^a)	$2{,}336 \times 10^{-6}$	$5{,}94 \times 10^{-6}$
Alpha (m)	$705{,}9 \times 10^{-3}$	$852{,}2 \times 10^{-3}$
Wd (S*s^(1/2))	$5{,}447 \times 10^{-6}$	$23{,}95 \times 10^{-6}$
Rp (ohms)	78,5	995,6

Tablo 4.3. Nyquist eğrilerinin simülasyon değerleri

Bu hesaplama için Eşitlik 4.1 kullanılmıştır. Q değeri yüzeyin ne kadar kaplandığını göstermektedir.

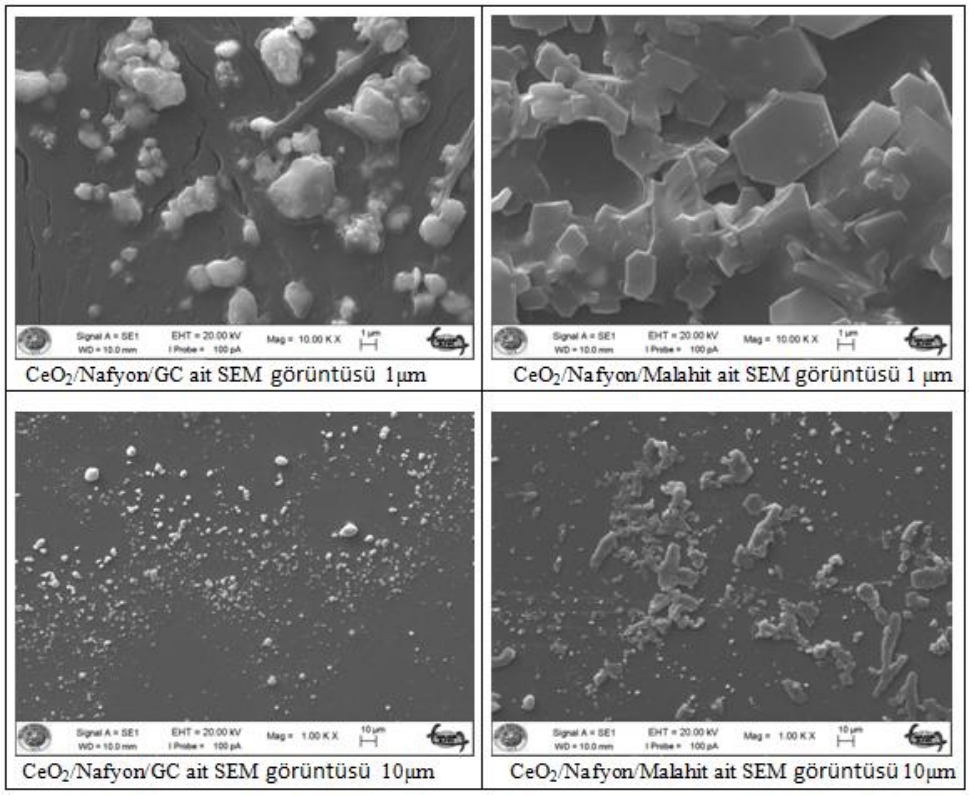
$$Q = [1- (GC\ R_p / Modifiye\ GC\ R_p)] \times 100 \quad (4.1)$$

Eşitliğin uygulanması sonucu yüzeyin kaplanma oranı % 92,1 olarak hesaplanmıştır.

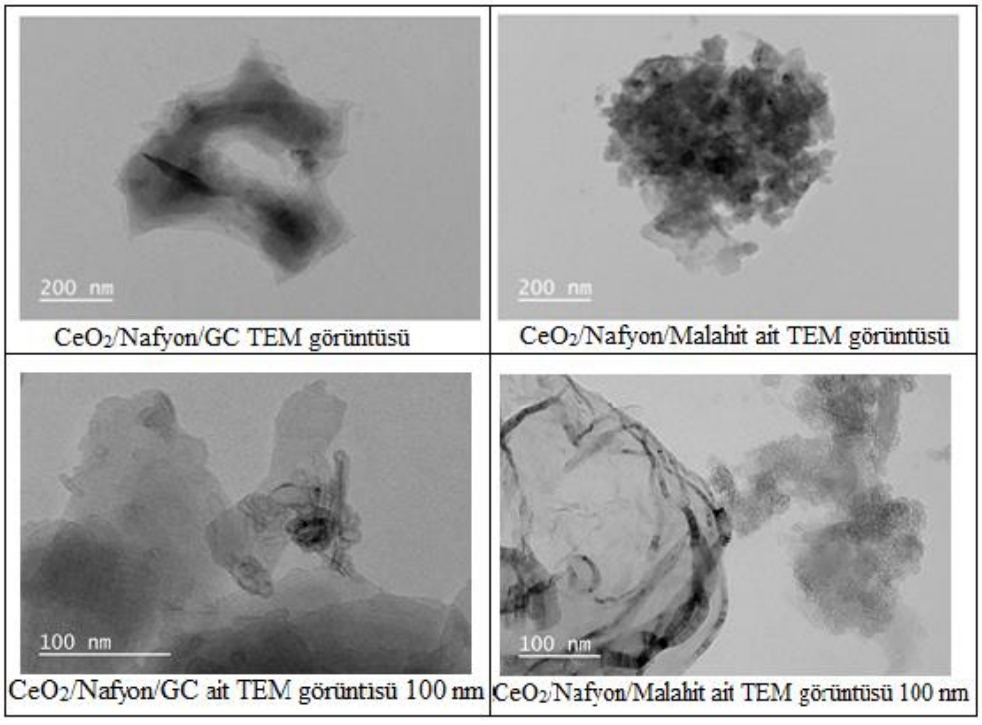
4.8. Modifiye Yüzeylerde Yüzey Karekterizasyonu Çalışmaları

Yüzey karekterizasyonu için yapılan taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ve geçirmeli elektron mikroskopisi (TEM) çalışmalarında, GCE yüzeyi Nafyon/CeO_2 ve Nafyon/CeO_2/Malahit olarak modifiye edilmiştir. Yüzeyler Selçuk Üniversitesi İLTEK laboratuvarına verilerek görüntüler elde edilmiştir.

SEM ve TEM çalışmalarına ait görüntüler Şekil 4.15. ve Şekil 4.16.'de yer almaktadır. Elde edilen görüntüler yüzeyin modifiye olduğunu göstermektedir.



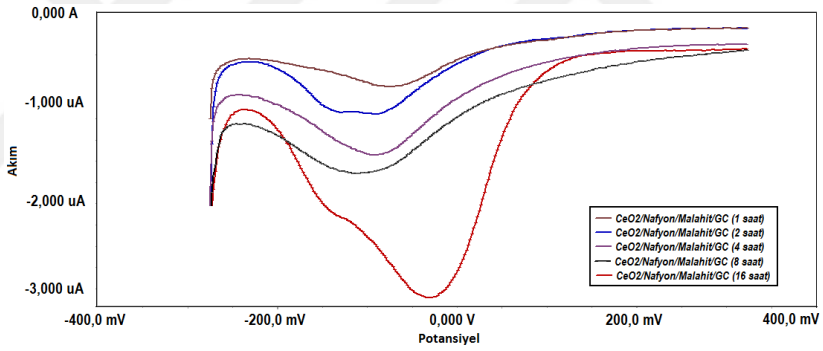
Şekil 4.15. Çalışmaya ait SEM görüntüleri



Şekil 4.16. Çalışmaya ait TEM görüntüleri

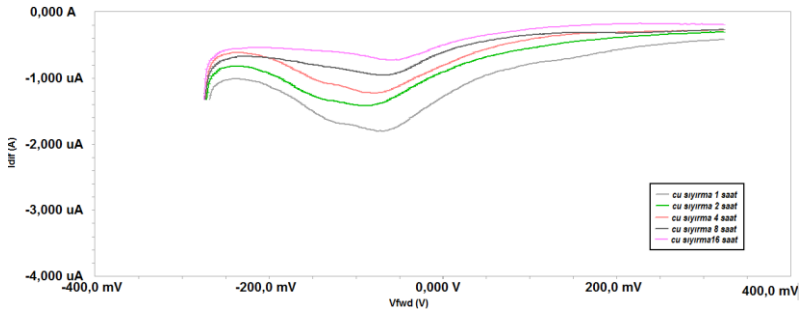
4.9. Modifiye Yüzeylerde Metal Uygulaması Çalışmaları

Malahit Yeşili'nin metal tutuculuğunu incelemek ve yüzeyinin uygulama alanlarını bulabilmek için, pH=3,0 olan fosfat tampon çözeltisi ortamında hazırlanmış $2{,}0x10^{-3}$ M $CuCl_2.2H_2O$ çözeltisi kullanılarak Nafyon/CeO_2/Malahit/GC olarak elde edilen modifiye elektrot, bu çözeltiye daldırılıp 1 saat boyunca bekletilmiştir. CV tekniği ile indirgendikten sonra, DPV tekniği uygulanmıştır. Böylece elektrot yüzeyinde tutulan bakır sıyrılıp, modifiye yüzeyde metal tutuculuğu incelenmiştir. Yüzeyde bakırın tutulduğu analiz sonucunda gözlemlenmiştir. Bakırın yüzeydeki kararlılığının zamana göre değişimini araştırmak için, belirlenen şartlarda modifiye edilmiş Nafyon/CeO_2/Malahit/GC yüzeyi $2x10^{-3}$ M $CuCl_2.2H_2O$ çözeltisine daldırılarak 2; 4; 8 ve 16 saat bekletilmiştir. 0,3/1,1 V aralığında CV ile indirgenerek, -0,3/+0,3 V aralığında 25 mV'luk puls uygulamak suretiyle DPV ile sıyrılmış ve metal varlığı test edilmiştir. Yüzeyin bakır tutma kapasitesinin zamanla değişimi Şekil 4.17.'de gösterilen differansiyel puls voltamogramında verilmiştir.



Şekil 4.17. Farklı sürelerde Cu^{2+} çözeltisinde bekletilen, Nafyon/CeO_2/Malahit/GC yüzeylerinin differansiyel puls sıyrılma voltamogramı

Yüzeyden sıyrılan maddenin bakır olup olmadığını test etmek için, yüzeyi pH=3,0 fosfat tampon çözeltisi içerisinde bekleterek, 0,3/1,1 V aralığında CV tekniği ile indirgeyip DPV tekniği ile -0,3/+0,3V aralığında yüzeydeki CeO_2, nafyon ve Malahit Yeşili sıyrılması sağlanmıştır. Elde edilen voltamogramlar çakıştırılarak Şekil 4.18.'daki voltamogram elde edilmiştir. Pik akımı yükseklikleri, bakır pik akımı yüksekliğiyle karşılaştırılmıştır. Tablo 4.4.'te pik akımı yükseklikleri farkının arttığı görülmektedir. Nafyon/CeO_2/Malahit/GC yüzeyinin metal tutma yönünden aktif bir elektrot olduğu gözlemlenmiştir. Analiz sonuçlarına göre 8. saate kadar yüzeyde bakır tutulmuş, 8. saatten sonra ise yüzey artık daha fazla bakır tutamamış ve yüzeyden kendiliğinden sıyrılmıştır.



Şekil 4.18. pH=3,0 fosfat tampon çözeltisinde bekletilen Nafyon/CeO_2/Malahit/GC yüzeyinin differansiyel puls sıyrılma voltamogramı

Zaman	Cu pik akım yüksekliği	Fosfat pik akım yüksekliği	Fark
1	1,945	1,773	0,172
2	2,981	2,658	0,323
4	3,131	2,669	0,469
8	3,581	2,994	0,587
16	3,408	2,784	0,623

Tablo 4.4. $CuCl_2.2H_2O$ ve fosfat pH=3,0 ortamında bekletilen Nafyon/CeO_2/Malahit/GC yüzeyinin differansiyel puls voltamogramlarından elde edilen pik akımı yüksekliklerinin farkı

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Bu çalışmada CeO_2 nanopartikülleri ve nafyon ile modifiye edilmiş camsı karbon elektrot kullanılarak Malahit Yeşili'nin elektokimyasal davranışları incelenmiştir. GCE yüzeyi 5 µl nafyon ve 5 µl CeO_2 nanopartikülleriyle damla yöntemiyle modifiye edilmiştir. Modifiye edilen GCE pH=3,0 tampon çözeltisinde 0,3/1,1 V potansiyel aralığında ve 100 mV/s tarama hızında 30 döngü olarak $1,0x10^{-3}$ M Malahit Yeşili'nin elektrokimyasal davranışları incelenmiştir.

GCE yüzeyinde Nafyon/CeO_2 modifikasyon voltamogramında ilk döngüde görülen oksidasyon pikinin diğer döngülerde görülmemesi yalın GCE yüzeyinde Nafyon/CeO_2 kaplamanın oluştuğunu ve oluşan bu kaplamanın daha fazla Nafyon/CeO_2 maddesinin yükseltgenmesine izin vermediği şeklinde açıklanabilir.

GCE yüzeyinde modifikasyonun gerçekleştiğini anlamak için, redoks proplar varlığında uygulanan testlerde, Nafyon/CeO_2Malahit/GC yüzeyinin yalın GC'ye göre farklı voltamogramlar vermesi, yüzeyin kaplandığının göstermektedir.

Akım değerlerinin büyüklüğü ve pikin şekline göre optimum çalışma aralığı pH=3,0 olarak belirlenmiştir. pH değerlerine bağlı olarak pik potansiyellerinin düşük değerlere kaymaları, proton derişiminin fazla olduğu ortamlarda indirgenmenin daha kolay, az olduğu ortamlarda ise daha zor olduğu anlamına gelir. Pik potansiyellerinin pH değerlerine bağlı olması, elektrot reaksiyonunda proton transferinin yer aldığını göstermektedir.

Malahit Yeşili'nin derişim çalışmalarında pik akımlarının belli bir değere kadar derişimle arttığı, daha yüksek derişimlerde ise adsorpsiyon sebebiyle pik akımı belirli değerlerde sabitleşmiştir.

Yüzeyde gerçekleşen reaksiyon mekanizmalarını inceleyebilmek amacıyla farklı tarama hızlarında voltamogramlar kaydedilmiş ve bu voltamogramlara ait tarama hızı, pik akımı ve pik potansiyeli verilerinin değerlendirilmesi sonucu Nafyon/CeO_2/Malahit maddesinin elektrot yüzeyine transferinin, hem difüzyon ve hem de adsorpsiyon kontrollü olduğu tespit edilmiştir.

EIS tekniğiyle Nafyon/CeO_2/Malahit/GC elektrot yüzeyi karakterize edilmiş ve sonuçlar yalın yüzeye ait verilerle karşılaştırılmıştır. Yalın GCE yüzeyi EIS tekniğinde kullanılan redoks proba ait elektron transferine direnç göstermezken,

Nafyon/CeO_2/Malahit/GC ile modifiye olan elektrot yüzeyinde elektron transferine karşı direnç gösterdiği gözlemlenmiştir. Elde edilen sonuçlar CV tekniği ile uyumludur. Yalın GC ve Nafyon/CeO_2/Malahit/GC elektrot yüzeylerine ait, EIS ile elde edilen Nyquist eğrilerinin simülasyonu sonucunda belirlenen *Rp* değerleri kullanılarak yüzeyin Nafyon/CeO_2/Malahit ile kaplanma yüzdesi hesaplanmıştır. Bu hesaplama sonucunda elde edilen % 92,1'lik değer, elde edilen yeni yüzeyin Nafyon/CeO_2/Malahit ile modifikasyon işleminin başarıyla gerçekleştirildiğinin bir göstergesidir.

Elde edilen modifiye yüzeylerde gerçekleştirilen yüzey karakterizasyonu çalışmalarına ait SEM ve TEM görüntüleri de yüzeyin modifiye olduğunu göstermektedir.

Modifiye yüzeylerin uygulama alanlarının araştırılmasına yönelik metal uygulaması araştırmalarında ise; Nafyon/CeO_2/Malahit/GC yüzeyine, metalin bağlanıp bağlanmadığını tespit etmek için DPV tekniği ile yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen voltamogramlar, modifiye yüzeyde, Cu^{2+}'nin tutunduğunu göstermektedir. Cu^{2+}'nin yüzeyde 8 saat kararlı olduğu, bu süreden sonra elektrot yüzeyinden sıyrıldığı tespit edilmiştir.

5.2. Öneriler

Sonuç olarak bu çalışmada planlandığı gibi yeni bir yüzey elde edilmiş ve elde edilmiş olan bu yüzeyin; elektrokimyasal karakterizasyonu ve uygulama alanları ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. Kolay, ucuz, pratik ve aynı zamanda maliyeti düşük, çok amaçlı yeni bir çalışma yüzeyi elde edilmiş olduğu görülmüştür. Modifikasyon çalışmalarında çeşitli elektrokimyasal tekniklerin bir arada kullanılmış olması veyüzey karakterizasyon çalışmalarında, hazırlanan yeni yüzeylerin kendine bir çok uygulama alanı bulabilecek olması açıktır. Tüm bu sonuçlar ışığında, bu tez çalışmasının; oldukça güncel, ülkemiz açısından yeni ufuklar açabileceği ve yeni çalışmalara olanak sağlayacağı, aynı zamanda literatüre katkıda bulunacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

Arikawa, Y., 2002, Basic education in analytical chemistry, *Analytical Sciences/Supplements Proceedings of IUPAC International Congress on Analytical Sciences 2001 (ICAS 2001)*, i571-i573.

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

Bard, A. J. ve Faulkner, L. R., 2001, Fundamentals and applications, *Electrochemical Methods*, 2, 482.

Barker, G. C. ve Jenkins, I. L., 1952, Square-wave polarography, *Analyst*, 77 (920), 685-696.

Bergwerff, A. A. ve Scherpenisse, P., 2003, Determination of residues of malachite green in aquatic animals, *Journal of Chromatography B*, 788 (2), 351-359.

Boyd, C. E., 1982, Water quality management for pond fish culture, Elsevier Scientific Publishing Co., p.

Brown, A. P. ve Anson, F. C., 1977, Cyclic and differential pulse voltammetric behavior of reactants confined to the electrode surface, *Analytical Chemistry*, 49 (11), 1589-1595.

German, N., Ramanaviciene, A., Voronovic, J. ve Ramanavicius, A., 2010, Glucose biosensor based on graphite electrodes modified with glucose oxidase and colloidal gold nanoparticles, *Microchimica Acta*, 168 (3-4), 221-229.

Greef, R. P., R., Peter, L.M. Pletcher, D. Robinson, J. , 1990, Instrumental Methods In Electrochemistry, p.

Inzelt, G., 1994, Mechanism of charge transport in polymer-modified electrodes, *Electroanalytical chemistry*, 18, 89-241.

Karabudak, F. ve Yılmaz, V., Voltametrik Yöntemler ve Uygulamaları.

Khan, M. M. I., Haque, A.-M. J. ve Kim, K., 2013, Electrochemical determination of uric acid in the presence of ascorbic acid on electrochemically reduced graphene oxide modified electrode, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 700, 54-59.

Klein, E., Edelhauser, M. ve Lippold, R., 1991, Occurrence and determination of residues of malachite green and leucomalachite green in edible fish, *Dtsch. Lebensm. Rdsch.*, 87 (11), 350-352.

Meyer, F. P. ve Jorgenson, T. A., 1983, Teratological and Other Effects of Malachite Green on Development of Rainbow Trout and Rabbits, *Analyst*, 112 (6), 818-824.

Mittal, A., Krishnan, L. ve Gupta, V., 2005, Removal and recovery of malachite green from wastewater using an agricultural waste material, de-oiled soya, *Separation and Purification Technology*, 43 (2), 125-133.

Özcan, L. ve Şahin, Y., 2007, Determination of paracetamol based on electropolymerized-molecularly imprinted polypyrrole modified pencil graphite electrode, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 127 (2), 362-369.

Öztekin, Y., 2008, Camsı karbon elektrot yüzeyine çeşitli fenantrolin türevlerinin modifikasyonu, yüzey karakterizasyonu, elektrokimyasal ve spektroskopik özelliklerinin incelenmesi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*.

Palecek, E., Fojta, M., Tomschik, M. ve Wang, J., 1998, Electrochemical biosensors for DNA hybridization and DNA damage, *Biosensors and Bioelectronics*, 13 (6), 621-628.

Saby, C., Ortiz, B., Champagne, G. Y. ve Bélanger, D., 1997, Electrochemical modification of glassy carbon electrode using aromatic diazonium salts. 1. Blocking effect of 4-nitrophenyl and 4-carboxyphenyl groups, *Langmuir*, 13 (25), 6805-6813.

Sacara, A. M., Cristea, C. ve Muresan, L. M., 2017, Electrochemical detection of Malachite Green using glassy carbon electrodes modified with CeO2 nanoparticles and Nafion, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 792, 23-30.

Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J. ve Crouch, S. R., 2013, Fundamentals of analytical chemistry, Nelson Education, p.

Srivastava, S. J., SinghArun, N. D., K.Srivastava ve Sinha, R., 1995, Acute toxicity of malachite green and its effects on certain blood parameters of a catfish, Heteropneustes fossilis, *Electroanalytical chemistry*, 31 (Issue 3), 241-247.

Temerk, Y. ve Ibrahim, H., 2016, A new sensor based on In doped CeO2 nanoparticles modified glassy carbon paste electrode for sensitive determination of uric acid in biological fluids, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 224, 868-877.

Ucar, M., Solak, A. O. ve Menek, N., 2002, Electrochemical behavior of 2′-halogenated derivatives of N, N-dimethyl-4-aminoazobenzene at mercury electrode, *Analytical sciences*, 18 (9), 997-1002.

Wang, H., Zhang, A., Cui, H., Liu, D. ve Liu, R., 1998, Adsorptive stripping voltammetric determination of phenol at an electrochemically pretreated carbon-paste electrode with solid paraffin as a binder, *Microchemical journal*, 59 (3), 448-456.

Wang, J. ve Zhang, Z., 2000, Analytical chemistry, *Wiley, New York*.

Wopschall, R. H. ve Shain, I., 1967, Effects of adsorption of electroactive species in stationary electrode polarography, *Analytical Chemistry*, 39 (13), 1514-1527.

Yi, H., Wu, K., Hu, S. ve Cui, D., 2001, Adsorption stripping voltammetry of phenol at Nafion-modified glassy carbon electrode in the presence of surfactants, *Talanta*, 55 (6), 1205-1210.

Yi, H., Qu, W. ve Huang, W., 2008, Electrochemical determination of malachite green using a multi-wall carbon nanotube modified glassy carbon electrode, *Microchimica Acta*, 160 (1-2), 291-296.

Yilmaz, S., Bas, Z., Sadikoglu, M., Yagmur, S. ve Saglikoglu, G., 2016, Sensitive Voltammetric Determination of Paracetamol on Poly (4-Aminobenzene Sulfonic Acid) Modified Glassy Carbon Electrode, *Int. J. Electrochem. Sci*, 11, 6244-6255.

Yılmaz, S., 2008, Analitik Voltametri, 1, *Basım, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Yayınları, Çanakkale*.

Zurawski, D., Rice, L., Hourani, M. ve Wieckowski, A., 1987, The in-situ preparation of well-defined, single crystal electrodes, *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, 230 (1-2), 221-231.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı	**:**	Elife ÖZEN
Uyruğu	**:**	T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi	**:**	Cihanbeyli 18/06/1988
Telefon	**:**	5468182511
Faks	**:**	
e-mail	**:**	elifkecebas@gmail.com

EĞİTİM

Derece		**Adı, İlçe, İl**	**Bitirme Yılı**
Lise	:	Özel Güventaş Lisesi/Selçuklu/Konya	2006
Üniversite	:	Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi/Kimya/Selçuklu/Konya	2011
Yüksek Lisans	:	Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü/Selçuklu/Konya	2019

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	**Kurum**	**Görevi**
2012-2013	Fayda Koleji	Kimya öğretmeni
2013-2015	Anadolu Birlik Holding	Kalite kontrol
2015-2017	Zübeyde Hanım Kız Meslek Lisesi	Kimya öğretmeni

UZMANLIK ALANI

YABANCI DİLLER

BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

YAYINLAR

Zafer Yazıcıgil, Elife Özen, İssa Malam Mahamadou, Esra Bilici, Ersin Güler, *"The Electrochemical Investigation Behaviour of Malachite Green using CeO_2 Nanoparticles and Nafion Modified Glassy Carbon Electrodes"*, NAP 2018, September 09-14, Zatoka/ UKRAINE, 2018.