T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FONKSİYONEL POLİMER ESASLI ELEKTROTLARDA AĞIR METAL İYONLARININ ESER ANALİZLERİ

CANSU BAYRAKTAR

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ANALİTİK KİMYA PROGRAMI

DANIŞMAN
DOÇ. DR. HÜSNÜ CANKURTARAN

İSTANBUL, 2017

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışma sürecimin her aşamasında kıymetli bilgi, birikim ve tecrübeleri ile bana yol gösteren ve destek olan değerli danışman hocam Doç. Dr. Hüsnü CANKURTARAN'a, çalışmam boyunca benden yardımlarını esirgemeyen arkadaşlarıma ve hayatımın her evresinde bana destek olan ve beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Mayıs, 2017

Cansu BAYRAKTAR

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ vi
KISALTMA LİSTESİ vii
ŞEKİL LİSTESİ viii
ÇİZELGE LİSTESİ xi
ÖZET xii
BÖLÜM 1
GİRİŞ 1
1.1 Literatür Özeti 1
1.2 Tezin Amacı 2
1.3 Hipotez 3
BÖLÜM 2
ELEKTROANALİTİK YÖNTEMLER 4
BÖLÜM 3
VOLTAMETRİ 6
3.1 Voltametri Tarihi ve Çalışma Prensibleri 9
3.2 Voltametride Kullanılan Uyarma Sinyalleri 15
3.2.1 Doğrusal Taramalı Voltametri (DTV) 17
3.2.2 Normal Puls Polarografisi (NPP) 20
3.2.3 Diferansiyel Puls Voltametrisi (DPV) 21
3.2.4 Kare Dalga Voltametrisi (KDV) 23
3.2.5 Döngülü Voltametri (DV) 27
3.3 Sıyırma Yöntemleri 31
3.3.1 Anodik Sıyırma Voltametrisi (ASV) 34
3.3.2 Katodik Sıyırma Voltametrisi (KSV) 35
3.3.3 Adsorptif Sıyırma Voltametrisi (AdSV) 36

BÖLÜM 4

VOLTAMETRİDE KULLANILAN KARBON ESASLI ÇALIŞMA ELEKTROTLARI……...38

BÖLÜM 5

KARBON PASTA ELEKTROTLAR 45

5.1 Modifiye Karbon Pasta elektrotlar 47

BÖLÜM 6

AĞIR METALLERİN CANLILAR ÜZERİNDEKİ ETKİLERİ VE TAYİN YÖNTEMLERİ 52

BÖLÜM 7

DENEYSEL BÖLÜM 56

7.1 Kullanılan Cihazlar 56

7.2 Kullanılan Kimyasallar 56

7.3 Elektrotların Hazırlanması 58

7.4 Örnek Hazırlanması 59

7.5 Analiz İşlemi 60

BÖLÜM 8

SONUÇ VE ÖNERİLER 65

8.1 API Modifiye PS-DVB Reçinesinin FTIR Analizi 65

8.2 Elektrotların SEM ile incelenmesi 66

8.3 Modifiye Edilmiş ve Modifiye Edilmemiş Elektrotların Analiz Performanslarının İncelenmesi 68

8.4 Sentetik Çözeltilerde Pb^{2+}, Cu^{2+} ve Hg^{2+} İyonlarının KDV ile Analizi .. 72

8.4.1 Optimum pH Koşullarının Belirlenmesi 72

8.4.2 Potansiyel Tarama Hızının Etkisinin İncelenmesi 74

8.4.3 Ön Deriştirme Süresinin Etkisinin İncelenmesi 76

8.4.4 Tekrarlanabilirlik ve Elektrot Ömrü 90

8.5 Sentetik Çözeltilerde Pb^{2+}, Cu^{2+} ve Hg^{2+} İyonlarının Yanyana Tayini 91

8.5.1 Pb^{2+}- Cu^{2+} İkili Karışımların Yanyana Tayini 91

8.5.2 Pb^{2+}- Cu^{2+}- Hg^{2+} Üçlü Karışımların Yanyana Tayini 95

8.6 Gerçek Çözeltilerle Yapılan Analizler 98

8.6.1 Musluk Suyunda Pb^{2+} ve Cu^{2+} Tayini 99

8.6.2 Atık Suda Cu^{2+} İyonu Tayini 102

8.7 Tartışma 104

KAYNAKLAR 105

ÖZGEÇMİŞ……...113

SİMGE LİSTESİ

A	Yardımcı elektrot
C_A	Analit konsantrasyonu
D	Difüzyon katsayısı
E	Potansiyel
E^0	Standart elektrot potansiyeli
$E^{1/2}$	Yarı dalga potansiyeli
E_p	Pik potansiyeli
E_{pc}	Katodik pik potansiyeli
E_{pa}	Anodik pik potansiyeli
E_{sw}	Kare dalganın genliği
F	Faraday = 96485 C (kulon)
ΔE	Puls genliği
Δi	Akımlar arası fark
ΔE_s	Birbirini takip eden kare dalgalar arasındaki yükseklik farkı
Δt	Zaman farkı
f	Kare dalga frekansı
i	Akım
i_a	Anodik akım
i_b	Biriktirme adımındaki akım
i_k	Katodik akım
k	Tepkime hız sabiti
n	Elektron sayısı
R	Gaz sabiti; 8,314 J K^{-1} mol^{-1}
R_E	Referans elektrot
Sw	Tel direnci
t	Zaman
t_b	Biriktirme süresi
t_p	Puls genişliği
T	Sıcaklık, Kelvin
τ	Puls periyodu
q	Yük
v	Tarama hızı
W	Çalışma elektrodu
$W^{1/2}$	Pik yarı yükseklik genişliği

KISALTMA LİSTESİ

AAS	Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi
ACDE	Asılı Civa Damla Elektrodu
AdSV	Adsorptif Sıyırma Voltametresi
AES	Atomik Emisyon Spektroskopisi
AFS	Atomik Floresans Spektroskopisi
API	1-(3-Aminopropil)imidazol
ASV	Anodik Sıyırma Voltametresi
BDD	Bor Katkılı Elmas
CPE	Karbon Pasta Elektrotlar
DCE	Damlayan Civa Elektrot
DKE	Doygun Kalomel Elektrot
DPV	Diferansiyel Puls Voltametrisi
DTV	Doğrusal Taramalı Voltametri
DV	Döngülü Voltametri
EDTA	Etilendiamin tetraasetik asit
FTIR	Fouirer Dönüşümlü Infrared Spektrofotometre
ICP	İndüktif Eşleşmiş Plazma
ICP-MS	İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektroskopisi
ICP-OES	İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektroskopisi
ICP-AES	İndüktif Eşleşmiş Plazma-Atomik Emisyon Spektroskopisi
KDV	Kare Dalga Voltametrisi
KDAS	Kare Dalga Anodik Sıyırma
KDASV	Kare Dalga Anodik Sıyırma Voltametrisi
KSV	Katodik Sıyırma Voltametrisi
MCPE	Modifiye Karbon Pasta Elektrot
MWCNT	Çok Duvarlı Karbon Nanotüpleri
NAA	Nötron Aktivasyon Analizi
NPP	Normal Puls Polarografisi
PAN	Poliakrilonitril
PS-DVB	Poli(stiren)-divinilbenzen
SCDE	Statik Civa Damla Elektrot
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SWCNT	Tek Duvarlı Karbon Nanotüp
XRF	X-Işını Spektroskopisi

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2. 1 Elektroanalitik yöntemlerin sınıflandırılmasının şematik gösterimi [27]..5
Şekil 3. 1 Voltametride voltamogramları çizmek için ortak standartlar [28]…….6
Şekil 3. 2 Voltametri ile belirlenebilen elementler [28]…….……8
Şekil 3. 3 Üç elektrotlu potansiyostat [31]……....9
Şekil 3. 4 Civa elektrodun üç örneği [31]……..10
Şekil 3. 5 Asidik, nötr ve bazik sulu çözücülerdeki civa, platin ve karbon (grafit) elektrotları için yaklaşık olarak potansiyel aralıkları [31]……...11
Şekil 3. 6 Katı elektrodun şematik olarak gösterimi [31]…….…12
Şekil 3. 7 Voltametri için tipik bir elektrokimyasal hücre [31]……....13
Şekil 3. 8 Voltamogramlar için üç ortak şekil [31]……..15
Şekil 3. 9 Doğrusal taramalı voltametri için potansiyel-zaman dalga şekli [34]…..17
Şekil 3. 10 Doğrusal taramalı voltamogram [35]…….…….……18
Şekil 3. 11 Kütle aktarım türleri; difüzyon, göç ve konveksiyon [35]……..…19
Şekil 3. 12 Normal puls voltametrisinde potansiyel-zaman dalga şekli [34]…….....20
Şekil 3. 13 Diferansiyel puls voltametrisi, uygulanan potansiyelin zamanla değişimi [32]……...22
Şekil 3. 14 Diferansiyel puls voltametrisinde elde edilen voltamogram [32]……22
Şekil 3. 15 KDV' de uyarma sinyalinin oluşumu [37…… ……..24
Şekil 3. 16 KDV' de zaman ve uygulanan potansiyel parametreleri [37……..24
Şekil 3. 17 Tersinir bir reaksiyon için uyarma sinyaline akım cevabı [25…….....26
Şekil 3. 18 Döngülü voltamogramın uyarma sinyali [31……..……28
Şekil 3. 19 Döngülü voltamogram [31……..…29
Şekil 3. 20 Döngülü voltametride pik akımının tarama hızının karekökü ile değişimi [31]……...30
Şekil 3. 21 Sıyırma tekniklerinde potansiyel-zaman profili ve akım potansiyel eğrileri [40]……..32
Şekil 4. 1 Karbon, platin ve civa elektrotları için potansiyel aralıklarının karşılaştırılması [52]……39
Şekil 4. 2 Grafit elektrodun yapısı [54]……41
Şekil 4. 3 Camsı karbon elektrodun amorf yapısı [55]…….42
Şekil 5. 1 Tipik bir karbon pasta elektrot [58]……..45
Şekil 7. 1 Pb^{2+} tayininde uygulanan kronoamperometrik yöntemde kullanılan parametreler…….61
Şekil 7. 2 Uygulanan kare dalga voltametrisinin parametreleri……...…62

Şekil 7. 3 Potansiyel zaman grafği……..……62
Şekil 7. 4 Manuel olarak iki nokta seçimi……....63
Şekil 7. 5 Seçilen iki noktadan otomatik olarak pik yüksekliğinin ölçülmesinin ekran görüntüsü…….……64
Şekil 8. 1 API modifiye PS-DVB reçinesinin FTIR spektrum……...……...65
Şekil 8. 2 Elektrotların SEM görüntüleri ……..67
Şekil 8. 3 a) Pb^{2+} biriktirilmiş PS-DVB-API modifiye karbon pasta elektrodun SEM görüntüsü a') PS-DVB-API bölgesinin EDS spektrumu (spot1) a'') grafit bölgenin EDS spektrumu (spot 4) b) PS-DVB-API yüzeyinin elemental haritası……...…..67
Şekil 8. 4 Pb^{2+} iyonu için modifiye edilmiş (a) ve modifiye edilmemiş (b) elektrottaki KDAS voltamogramı……68
Şekil 8. 5 Cu^{2+} iyonu için modifiye edilmiş (a) ve modifiye edilmemiş (b) elektrottaki KDAS voltamogramı……69
Şekil 8. 6 Hg^{2+} iyonu için modifiye edilmiş (a) ve modifiye edilmemiş (b) elektrottaki KDAS voltamogramı……69
Şekil 8. 7 Pb^{2+}, Cu^{2+} ve Hg^{2+} için 2 dakika önderiştirme süresinde pH etkisinin incelenmesi……..73
Şekil 8. 8 Pb^{2+}, Cu^{2+} ve Hg^{2+} iyonları için 2 dakika önderiştirme süresinde 50, 100, 200 ve 400 mV/s tarama hızlarındaki elektrot cevabı. ……...75
Şekil 8. 9 Pb^{2+} iyonu için 100mV/s tarama hızında 2 dakika ön deriştirme süresi için alınan KDAS voltamogramları……..……...77
Şekil 8. 10 Pb^{2+} iyonu için 100mV/s tarama hızında 2 dakika ön deriştirme süresi için ölçü eğrisi……..77
Şekil 8. 11 Pb^{2+} iyonu için 100mV/s tarama hızında 4 dakika ön deriştirme süresi için alınan KDAS voltamogramları……..…...…78
Şekil 8. 12 Pb^{2+} iyonu için 100mV/s tarama hızında 4 dakika ön deriştirme süresi için alınan ölçü eğrisi. ……..…...…78
Şekil 8. 13 Pb^{2+} iyonu için 100mV/s tarama hızında 6 dakika ön deriştirme süresi için alınan KDAS voltamogramları……79
Şekil 8. 14 Pb^{2+} iyonu için 100mV/s tarama hızında 6 dakika ön deriştirme süresi için alınan ölçü eğrisi……..…… 79
Şekil 8. 15 Cu^{2+} iyonu için 100mV/s tarama hızında 2 dakika ön deriştirme süresi için alınan KDAS voltamogramları. ……..…81
Şekil 8. 16 Cu^{2+} iyonu için 100mV/s tarama hızında 2 dakika ön deriştirme süresi için alınan KDAS voltamogramları.……..……....82
Şekil 8. 17 Cu^{2+} iyonu için 100mV/s tarama hızında 4 dakika ön deriştirme süresi için alınan KDAS voltamogramları..……..…82
Şekil 8. 18 Cu^{2+} iyonu için 100mV/s tarama hızında 4 dakika ön deriştirme süresi için alınan KDAS voltamogramları. ……..…..83
Şekil 8. 19 Cu^{2+} iyonu için 100mV/s tarama hızında 6 dakika ön deriştirme süresi için alınan KDAS voltamogramları……83
Şekil 8. 20 Cu^{2+} iyonu için 100mV/s tarama hızında 6 dakika ön deriştirme süresi için alınan KDAS voltamogramları.……..……...84
Şekil 8. 21 Hg^{2+} iyonu için 100mV/s tarama hızında 2 dakika ön deriştirme süresi için alınan KDAS voltamogramları. ……...…86
Şekil 8. 22 Hg^{2+} iyonu için 100mV/s tarama hızında 2 dakika ön deriştirme süresi için alınan KDAS voltamogramları. ……...86
Şekil 8. 23 Hg^{2+} iyonu için 100mV/s tarama hızında 4 dakika ön deriştirme süresi için alınan KDAS voltamogramları..……...……...…87

Şekil 8. 24 Hg^{2+} iyonu için 100mV/s tarama hızında 4 dakika ön deriştirme süresi için alınan KDAS voltamogramları. ……..…….....87
Şekil 8. 25 Hg^{2+} iyonu için 100mV/s tarama hızında 6 dakika ön deriştirme süresi için alınan KDAS voltamogramları. ……...……88
Şekil 8. 26 Hg^{2+} iyonu için 100mV/s tarama hızında 6 dakika ön deriştirme süresi için alınan KDAS voltamogramları.……88
Şekil 8. 27 Sabit konsantrasyonda Cu^{2+} ve artan konsantrasyonda Pb^{2+} iyonu için 100mV/s tarama hızı ve 2 dakika önderiştirme süresinde elde edilen voltamogram..……...……...91
Şekil 8. 28 100 µg/L Cu^{2+} iyonu varlığında Pb^{2+} iyonu için 100 mV/s tarama hızında 2 dakika önderiştirme süresi için pik şiddetinin konsantrasyonla değişimi……..…..92
Şekil 8. 29 Sabit konsantrasyonda Pb^{2+} ve artan konsantrasyonda Cu^{2+} iyonu için 100mV/s tarama hızı ve 2 dakika önderiştirme süresinde elde edilen voltamogram.……..……92
Şekil 8. 30 100 µg/L Pb^{2+} iyonu varlığında Cu^{2+} iyonu için 100 mV/s tarama hızında 2 dakika önderiştirme süresi için pik şiddetinin konsantrasyonla değişimi…….....…93
Şekil 8. 31 Artan konsantrasyonda Pb^{2+} ve Cu^{2+} iyonları için 100mV/s tarama hızı ve 2 dakika önderiştirme süresinde elde edilen voltamogram…….....93
Şekil 8. 32 Artan konsantrasyonlarda Pb^{2+} ve Cu^{2+} iyonları için 100 mV/s tarama hızında 2 dakika önderiştirme süresi için pik şiddetlerinin konsantrasyonla değişimi……..……...94
Şekil 8. 33 Pb^{2+}, Cu^{2+} ve Hg^{2+} iyonu için 100mV/s tarama hızında 2 dakika ön deriştirme süresi için alınan KDAS voltamogramları …….96
Şekil 8. 34 Pb^{2+}, Cu^{2+} ve Hg^{2+} iyonu için 100mV/s tarama hızında 2 dakika ön deriştirme süresi için ölçü eğrileri……..……..……96
Şekil 8. 35 Pb^{2+}, Cu^{2+} ve Hg^{2+} iyonu için 100mV/s tarama hızında 4 dakika ön deriştirme süresi için alınan KDAS voltamogramları …….…..…..97
Şekil 8. 36 Pb^{2+}, Cu^{2+} ve Hg^{2+} iyonu için 100mV/s tarama hızında 4 dakika ön deriştirme süresi için ölçü eğrileri……..……..97
Şekil 8. 37 Musluk suyunda Pb^{2+} iyonu için 6 dakika önderiştirme süresinde 100mV/s tarama hızında alınan voltamogram ……..100
Şekil 8. 38 Musluk suyunda Pb^{2+} iyonu için 400 mV/s tarama hızında 6 dakika önderiştirme süresinde elde edilen voltamogram……..100
Şekil 8. 39 Musluk suyunda Cu^{2+} iyonu için 100 mV/s tarama hızında 6 dakika önderiştirme süresinde elde edilen voltamogram……..101
Şekil 8. 40 Musluk suyunda Cu^{2+} iyonu için 400 mV/s tarama hızında 6 dakika önderiştirme süresinde elde edilen voltamogram …….....101
Şekil 8. 41 10 µg/L Cu^{2+} iyonu içeren atık su standardına 0, 50, 100 ve 150 µg/L Cu^{2+} standartları katıldıktan sonra alınan KDAS voltamogramları…...103
Şekil 8. 42 Cu^{2+} iyonu içeren atık su standardında 100mv/s tarama hızında 4 dakika önderiştirme süresinde elde edilen ölçü eğrisi…….....103

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 3. 1 Karbon esaslı elektrotların çalışma potansiyel aralıkları, artık akım ve stabiliteleri [32]……..……..……....14
Çizelge 3. 2 Bazı genel voltametrik teknikler için potansiyel uyarı sinyalleri [31]…16
Çizelge 3. 3 Sıyırma voltametrisi teknikleriyle tespit edilebilen ağır metallerin listesi [46]……..….33
Çizelge 4. 1 Çeşitli karbon elektrot malzemeleri [53]…….……40
Çizelge 5. 1 Literatürdeki bazı Pb, Cu ve Hg iyonlarının modifiye karbon pasta elektrot ile tayinleri ve analitik özellikleri……...50
Çizelge 6. 1 Ağır metal tayininde kullanılan elektrokimyasal yöntemleri [80]……..55
Çizelge 7. 1 Atık su standardının içerdiği metal iyonları ve konsantrasyonları……..59
Çizelge 8. 1 Pb^{2+} iyonu için 100mV/s tarama hızında elde edilen sonuçlar……80
Çizelge 8. 2 Cu^{2+} iyonu için 100mV/s tarama hızında elde edilen sonuçlar……...85
Çizelge 8. 3 Hg^{2+} iyonu için 100mV/s tarama hızında elde edilen sonuçlar……..…89
Çizelge 8. 4 Pb^{2+} iyonu için 100 mV/s tarama hızında elde edilen değerler……...90
Çizelge 8. 5 Modifiye edilen karbon pasta elektrot ile Pb^{2+} ve Cu^{2+} ikili karışımlarında yanyana çalışmalara ait sonuçlar. Önderiştirme süresi tüm örnekler için 2 dakika, etkin tarama hızı 100 mv/s'dir……..……..94
Çizelge 8. 6 Pb^{2+}, Cu^{2+} ve Hg^{2+} iyonları için 100mV/s tarama hızında elde edilen sonuçlar……98
Çizelge 8. 7 Pb^{2+} ve Cu^{2+} iyonları için 6 dakika önderiştirme süresi için elde edilen sonuçlar……..102
Çizelge 8.8 Atık su standardında Cu^{2+} iyonu için elde edilen sonuçlar……104

ÖZET

FONKSİYONEL POLİMER ESASLI ELEKTROTLARDA AĞIR METAL İYONLARININ ESER ANALİZLERİ

Cansu BAYRAKTAR

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Hüsnü CANKURTARAN

Bu çalışmada, yeni bir fonksiyonel polimer reçine ile hazırlanmış karbon pasta elektrot kare dalga anodik sıyırma voltametrisi ile eser miktarda Pb^{2+}, Cu^{2+} ve Hg^{2+} iyonlarının seçici tayini için kullanılmıştır. Fonksiyonel polimer reçinesi çapraz bağlanmış klorosulfonlanmış poli(stiren)-divinilbenzen ve 1-(3-aminopropil)imidazolün reaksiyonu ile sentezlenmiştir. Elektrot üzerinde Pb^{2+}, Cu^{2+} ve Hg^{2+} iyonlarının biriktirilmesinden sonra kare dalga anodik sıyırma voltametrisi (KDASV) ile analizleri yapılmıştır. Pasta kompozisyonu, pH, önderiştirme süresi, indirgenme potansiyeli ve süresi, kullanılan destek elektrolit ve sıyırma aşamasında potansiyel taraması gibi parametrelerin etkileri Pb^{2+}, Cu^{2+} ve Hg^{2+} iyonlarının eser miktarda tespiti için araştırılmıştır. Ayrıca iyonların eşzamanlı belirlenmesi ve girişim etkisi de incelenmiştir. En duyarlı ve güvenilir sonuçları almak için en uygun koşullar çalışılan yöntem için araştırılmıştır. Yöntem musluk suyu örneğinde Pb^{2+} ve Cu^{2+} iyonlarının miktarlarının standart katma yöntemi ile analizine başarı ile uygulanmıştır. Sertifikalı atık su örneğinde de tayin edilen bakır içeriği verilen değerle uygunluk göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Fonksiyonel polimer reçinesi, karbon pasta elektrot, kare dalga anodik sıyırma voltametrisi, ağır metaller, musluk suyu, atık su

ABSTRACT

TRACE ANALYSIS OF HEAVY METAL IONS ON THE FUNCTIONALIZED POLYMER BASED ELECTRODES

Cansu BAYRAKTAR

Depertmant of Chemistry

MSc. Thesis

Advisor: Doç. Dr. Hüsnü CANKURTARAN

In this study, a carbon paste electrode prepared from a novel functionalized polymer resin was used for selective determination of the trace amounts of Pb^{2+}, Cu^{2+} and Hg^{2+} ions by square wave anodic stripping voltammetry (SWASV). The functional polymer resin was synthesized by the reaction between the crosslinked chlorosulfonated poly(styrene)-divinyl benzene and 1-(3-aminopropyl) imidazole. After the accumulation of the heavy metal ions onto the electrode, the sensitive anodic stripping peaks were obtained by square wave anodic stripping voltammetry (SWASV). The effect of some parameters such as paste composition, pH, preconcentration time, reduction potential and time, type of supporting electrolyte and potential scan regime of the stripping step were investigated to find the optimal conditions for the trace determination of Pb^{2+}, Cu^{2+} and Hg^{2+} ions. The simultaneous determination and the interference effect of the ions were also studied. The optimized method was successfully applied to the determination of lead and copper in tap water samples by means of standard addition procedure. The copper content found was comparable with the certified concentration of the waste water sample.

Keywords: Functionalized polymer resin, carbon paste electrode, square wave anodic stripping voltammetry, heavy metals, tap water, waste water

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Günümüzde çevre kirliliği sanayileşmenin giderek artmasıyla birlikte daha da önemli bir sorun haline gelmiştir. Tekstil, deri, boya, metal ve kâğıt endüstrilerinden kaynaklanan atık sular fazla miktarda ağır metal içermektedir. Bu tip atık suların arıtılmadan kontrolsüz bir şekilde çevreye boşaltılmaları, o çevredeki canlılara toksik ve mutajenik etki yapmaktadır. Gümüş, alüminyum, altın, kadmiyum, kurşun, arsenik ve civa gibi metallerin hücrede düşük derişimlerde dahi bulunmaları canlılar için tehlikeli olmaktadır [1]. Zehirli (toksik) ağır metaller doğal ve endüstriyel işlemler sonucunda çevreye salınan en zararlı kirleticiler arasında yer alır [2], [3]. Bu nedenle çevresel numunelerdeki eser ve ultra-iz derişimlerindeki civa, kadmiyum, kurşun ve bakır gibi metal iyonlarının belirlenmesi büyük önem taşımaktadır. Atomik absorpsiyon (AAS), atomik floresans (AFS), indüktif olarak eşleştirilmiş plazma optik emisyon (ICP-OES) ve indüktif olarak eşleştirilmiş plazma-kütle spektrometresi (ICP-MS) gibi rutin olarak kullanılan bazı spektroskopik teknikler, ppb konsantrasyon seviyelerindeki ağır metallerin belirlenmesi için oldukça duyarlıdır [4], [5]. Ancak, bu yöntemlerin çoğunda uygulanan prosedürler zaman alıcıdır ve kullanımlarında gelişmiş araçlar gereklidir ve buda uygulanan tekniğin dezavantajları arasında yer almaktadır. Elektrokimyasal yöntemler yüksek duyarlılık, eşzamanlı tayin yeteneği, düşük maliyet, kolay kullanım ve taşınabilirlik gibi özelliklerinden dolayı metal iyonlarının tayini için spektroskopiye alternatif yöntemlerden olup eser metallerin tayininde yaygın olarak kullanılmaktadır. Eser düzeydeki elementlerin tayininde spektral aletlerin yanı sıra voltametri gibi elektroanalitik yöntemler de kullanılmaktadır [6]. Bu amaçla, civa [7], [8], altın [9], bizmut [10], [11] ve karbon [12] gibi farklı türde elektrot malzemeleri kullanılmıştır. Bununla birlikte, her iki yöntemin (spektroskopik ve elektrokimyasal yöntemler)

saptama ve tayin sınırlamasında daha derişik çözeltiler elde etmek için analiz öncesinde veya sırasında numuneler için sıklıkla önderiştrime adımları uygulanmaktadır. Bu amaçla, bilinen (kullanılan) elektrotlar esasen elektrokimyasal analizden önce metal iyonlarının akım altında birikimi için kullanılmıştır. Çoğu durumda, metal iyonlarının akım altında birikiminde elektrot kirlenmesi metalik elektrotların hassasiyetine ve seçiciliğine engel olur veya azaltır. Fonksiyonel yüzeylere sahip kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrot sistemleri günümüz elektroanalitik kimyasında önemli bir alanı temsil etmektedir [13], [14]. Polimerlerle modifiye edilmiş elektrot kavramının geçmişine bakıldığında, bu terimin ilk olarak 1970' lerin sonlarında kullanılmaya başlandığı görülür. Kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrotlar üzerine en önemli gelişme 1984 yılında Murray tarafından yapılan elektrotların hazırlanması, karakterizasyonu ve uygulamalarıyla ilgili çalışmalar olmuştur [15]. Kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrotlarin farklı türleri arasında, modifiye edilmiş karbon pasta elektrot en çok incelenenlerden biri olmuştur [16]. Elektrot hazırlanışının basitliği ve yüzeyinin kolay yenilenebilmesi, modifikasyonun değişikliğinin derecesini basit bir seviyede kontrol etme olanağı ve modifikasyonda kullanılacak kimyasalların çeşitliliği nedeniyle karbon pasta elektrotları modifiye etmek için yapılan doğrudan katma karıştırma işlemi özellikle daha caziptir. Hem önderiştirme hem de elektrokimyasal ölçüm aşamaları bir yıkama işlemi gerektirmeden kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrotlarda başarıyla kullanılmıştır. Bu amaçla, çeşitli kimyasal olarak aktif olan türler karbon pasta elektrotlara ilave edilmiştir. Kompleks oluşturan ligantlar, şelatlayıcı/iyon değiştirici reçineler eser element derişimi ve çeşitli metal iyonlarının voltametrik tayinleri için karbon pasta elektrotlar yoğun şekilde kullanılmaktadır [17], [18].

1.2 Tezin Amacı

Bu çalışmada, yeni bir fonksiyonel polimer reçine ile hazırlanmış karbon pasta elektrot ile kare daga anodik sıyırma voltametrisi (KDASV) tekniği kullanılarak eser miktarda Pb^{2+}, Cu^{2+} ve Hg^{2+} iyonlarının hassas ve seçici bir şekilde tayin edilmesi ile elde edilen sonuçlar verilecektir. Fonksiyonel polimer reçinesi çapraz bağlanmış klorosulfonatlanmış poli(stiren)-divinilbenzen (PS-DVB) ve 1-(3-aminopropil)imidazolun (API) reaksiyonu ile sentezlenmiştir.

1.3 Hipotez

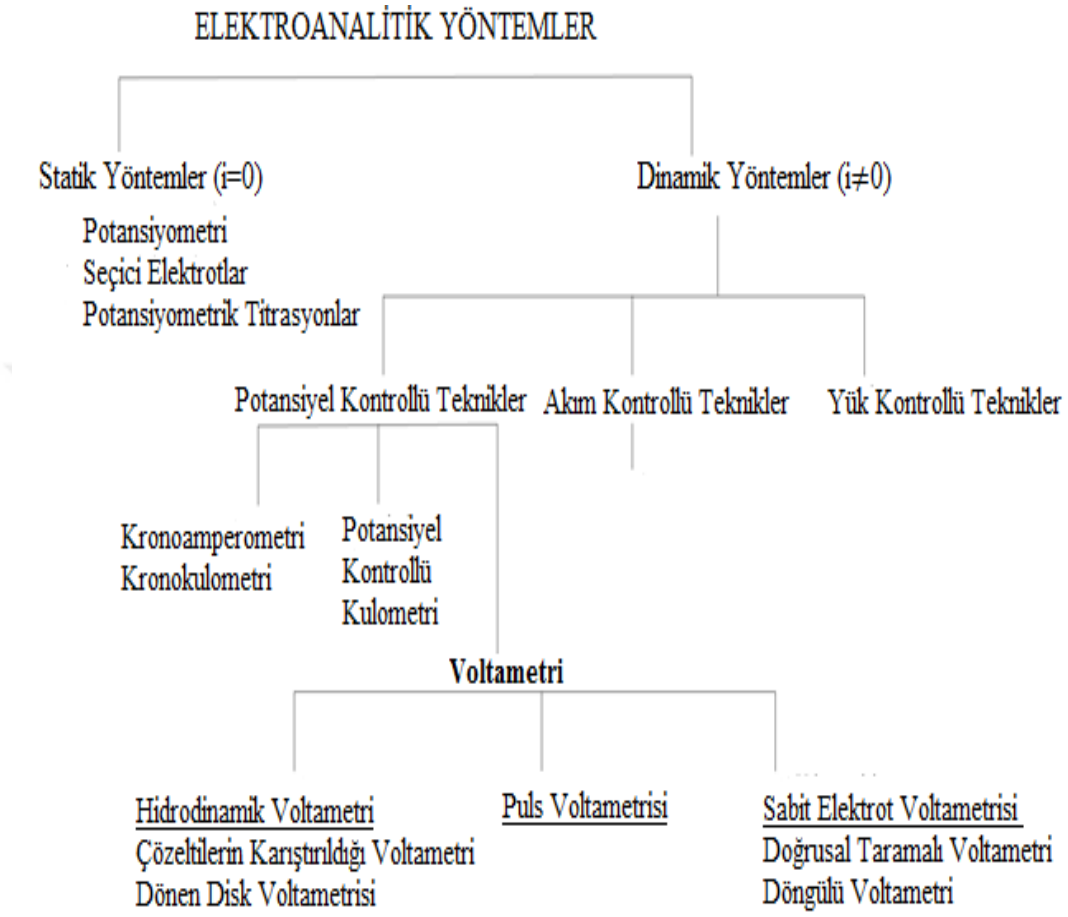
Elektroanalitik tekniklerden biri olan sıyırma voltametrisi ile eser element tayini son 15-20 yıldır yaygın bir şekilde kullanılmakta olup duyarlılığı ve seçiciliği sebebiyle çok iyi bir eser element analiz tayin tekniği olarak bilinmektedir. Bu teknikte analiz edilecek olan tür, doğrudan veya metal kompleksleri şeklinde elektrot yüzeyinde biriktirilmekte ve katodik veya anodik yönde potansiyel taraması ile elde edilen pik akımlarından yararlanılarak tayinler yapılmaktadır. Kompleksleştirici olarak kullanılan ligandın seçimi ile tayinin duyarlığı ve seçiciliği arttırılmaktadır [6]. Metal iyon analizine göre, analizin örnek hazırlama adımlarında önderiştirme ve ayrıştırma süreçlerine sıklıkla ihtiyaç duyulmaktadır. Eğer bu amaç için kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrotlar kullanılıyorsa, hem önderiştirme hem de elektrokimyasal ölçüm adımları ayrıştırma prosedürü gerektirmeden gerçekleştirilebilir. Son zamanlarda, sülfoksit (veya sülfon) ve amin işlevselliğini içeren bazı şelat reçineleri civa gibi bazı ağır metal iyonlarının seçici adsorpsiyonu için çalışılmıştır [19].

BÖLÜM 2

ELEKTROANALİTİK YÖNTEMLER

Elektroanalitik kimya analitik kimyanın önemli bir bölümünü oluşturmaktadır [20]. Elektroanalitik yöntemler, kimyasal, biyokimyasal ve fiziksel sistemler hakkında bilgiye eşsiz bir erişim sunar [21] ve analitik kimyanın bir sınıfı olup, analiti içeren bir elektrokimyasal hücredeki potansiyeli (volt) ve/veya akımı (amper) ölçerek değişimlerini inceler [22]. Son yıllarda, eser miktarda maddelerin analizlerinde analitik anlamda kullanılan bu tip ölçümler ön plana çıkmıştır. Elektroanalitik yöntemler arasında potansiyometri (elektrot potansiyelindeki fark ölçülür), kulometri (hücrenin akımı zaman içinde ölçülür) ve voltametri (hücrenin akımı, hücrenin potansiyeli aktif olarak değiştirirken ölçülür) en çok bilinenleri olmuştur [22]. Elektroanalitik ölçümlerde analitik bakış açısından en önemli üç özellik potansiyel (E), akım (i) ve yüktür (q) [23]. Elektroanalitik yöntemlerle, herhangi bir önderiştirme adımı olmaksızın ppb seviylerinde ölçümler yapılabilir [24] ve çözelti ortamının tamamında veya ara yüzeyde gerçekleşen değişimlerin incelendiği yöntemler olarak da ikiye ayrılır. Ara yüzey yöntemlerinde; elektrot yüzeyi ile çok ince çözelti tabakaları arasında, kimyasal ve fiziksel dönüşümler meydana gelir. Ara yüzeyde gerçekleşen yöntemlerden olan potansiyometri ve voltametri; duyarlılık, seçicilik ve uygulanabilirlik gibi özellikleriyle yaygın bir kullanım alanı bulmuşlardır [25]. Elektroanalitik yöntemlerde kullanılan bir çok teknik çevre ve kirlilik analizlerinde kullanımlarını takdir eden niteliklere sahiptir. Çok hasastırlar ve düşük tayin sınırları vardır. Çözeltideki istenilen (belirli) türlere cevap vererek seçicidirler. Ayrıca çoğu elektroanalitik teknik , istenilen yerde kolaylıkla kullanılabilmektedir [20]. Genel olarak konuşulan elektroanalitik teknikler, potansiyel farkı, akım veya iletkenlik ölçümlerini içerir ve aşağıdaki kategoriler altında gruplandırılır.

Çeşitli elektroanalitik yöntemler geliştirilmiş olmakla birlikte Şekil 2.1' de en yaygın elektroanalitik yöntemlerin sınıflandırılmasının şematik olarak gösterimine yer verilmiştir [20], [26].



Şekil 2.1 Elektroanalitik yöntemlerin sınıflandırılmasının şematik gösterimi [27]

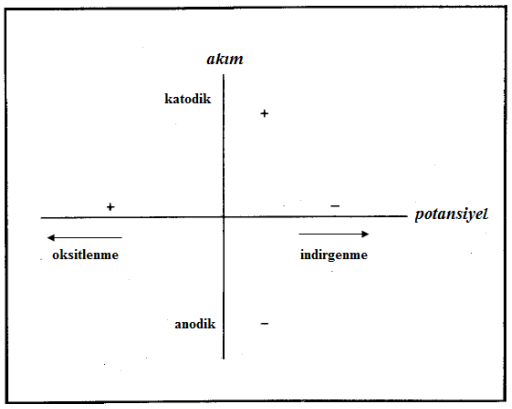
Aşağıda detaylı olarak ele alacağımız konu elektroanalitik yöntemler içerisinde kullanımı son zamanlarda daha da yaygın olan voltametrik yöntemler olacaktır.

BÖLÜM 3

VOLTAMETRİ

Voltametri, uygulanan potansiyelin veya gerilimin bir fonksiyonu olarak akımın ölçülmesi esasına dayanan elektrokimyasal bir tekniktir [28]. Analit derişimi ile orantılı olan akım, sabit bir potansiyelde ölçüldüğünde, bu teknik amperometri olarak adlandırılır. Genel olarak voltametri ve amperometride kullanılan çalışma elektrotlarının yüzey alanları, polarizasyonu arttırmak için, çoğunlukla birkaç milimetrekare ve bazı uygulamalarda ise birkaç mikrometrekare veya daha küçüktür [29].

Voltametrinin en yaygın uygulaması analitik amaçlar içindir ve elektroaktif olan herhangi bir kimyasal türünü analiz etmek için kullanılmaktadır. (ör: oksitleyerek veya indirgeyerek). Elektrodun potansiyeli, kontrol edilen parametredir ve potansiyel daha negatif hale geldiğinde, daha güçlü indirgenir. Tersine durumda yani potansiyel daha pozitif hale geldiğinde daha güçlü oksitlenir (Şekil 3.1). Bu nedenle, elektrot üzerinde gerçekleşen redoks reaksiyonu elektrot potansiyelinin kontrol edilmesi ile kontrol edilebilir. Şekil 3.1' de voltamogramların çizimi için kullanılan ortak standartlara yer verilmiştir [28].



Şekil 3.1 Voltametride voltamogramları çizmek için ortak standartlar [28]

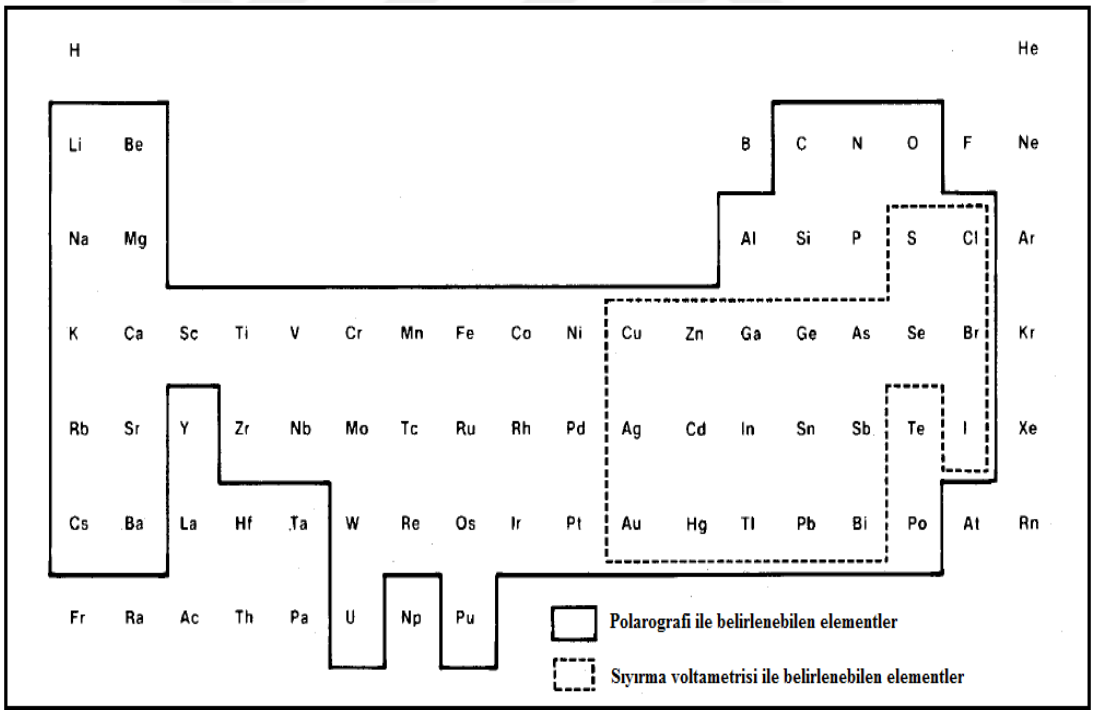
Öte yandan akım, elektron akışının basitçe bir ölçüsüdür ve elektrot yüzeyinde meydana gelen oksidasyon veya indirgenmede gerçekleşen elektron transferinden kaynaklanmaktadır. Bu tür akım Faradayik akım olarak adlandırılır. Voltametride, faradayik akım konsantrasyonla orantılıdır. İndirgenmeyle meydana gelen mevcut akım (katodik akım), pozitif işaretlidir. Oksidasyona bağlı meydana gelen akımın (anodik akım) işreti ise negatiftir [28].

Elektrokimyacıların diğer yöntemlerden daha çok voltametriyi tercih etmelerinin iki ana nedeni vardır. İlki redoks reaksiyonu gerçekleşen maddelerin konsantrasyonunu ölçmek, ikincisi ise reaktifin doğasını veya meydana gelen reaksiyon mekanizmasını incelemek. Voltametri, yükseltgenebilen ve/veya indirgenebilen organik ve inorganik maddelerin çeşitli ortamlardaki çözeltilerinden uygun koşullarda elde edilen akım şiddeti-gerilim eğrilerinin yapılarını inceleyen ve değerlendiren analiz tekniğidir. Akım şiddeti-gerilim eğrilerine voltamogram adı verilir. Bunun yanında voltametri, yüzey adsorpsiyon işlemlerinin araştırılması ve kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrot yüzeylerinde gerçekleşen elektron aktarım mekanizmalarının aydınlatılması gibi amaçlar için de yaygın olarak kullanılmaktadır [25].

Platin, altın ve rutenyum gibi inert metaller, pirolitik grafit ve camsı karbon, çinko oksit, iridyum oksit gibi yarı iletken elektrotlar voltametrik çalışmalarda kullanılan elektrot tipleridir. Tel, levha ve disk biçiminde olan katı elektrotların sabit, dönen veya titreşen tipleri de mevcuttur [25]. Voltametrik yöntemler civa elektroduyla yapıldığında polarografi olarak adlandırılır. Günümüzde civa elektrotlarının kullanımı civanın çevresel tehlike niteliğine sahip olmasından dolayı sınırlıdır. Civa soy metal değildir ve anodik (pozitif) yönde polarize edilmesi metalin çözünmesine neden olacaktır. Bu nedenle civa elektrotları, elektrokimyasal oksidasyon yoluyla elektroaktif organik türlerin analizinde çalışma elektrodu olarak kullanılmaz. Pozitif potansiyel aralığında platin veya altından yapılmış katı elektrotlar çalışma elektrodu olarak kullanılır. Elektroaktif organik moleküllerin analizi için karbon elektrot kullanılır. Ralph Adams tarafından bulunan ve çok iyi çalışan bu elektrotlar karbon tozu ve nujol (parafin yağı) karışımından elde edilmiştir. Ticari karbon elektrtotların ölçüm yüzeyleri camsı karbondan yapılmıştır. Son zamanlarda kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrotlar geniş ölçüde uygulama alanına girmektedir. Ölçüm yüzeyi, elektrodun özelliğini geliştiren özel katmanlarla kaplanır. Yüksek hassasiyet, seçicilik, geliştirilmiş kullanım ömrü gibi özellikler modifikasyon katmanlarından elde edilebilir.

Voltametrik ölçümler yapmak için çalışma elektroduna ilave iki elektrot daha gereklidir. Bunlar biri referans elektrottur. Bu elektrot potansiyelini koruyan bir elektrot tipidir, yani sabit bir potansiyele sahiptir ve ölçümler sırasında polarize olmaz. Çoğu zaman kalomel elektrotları (Hg/ Hg_2Cl_2), doymuş kalomel elektrot veya gümüş/ gümüş klorür elektrotları (Ag/AgCl) refererasn elektrot olarak kullanılır. Diğer elektrot ise yardımcı veya karşıt elektrot olarak adlandırılır.

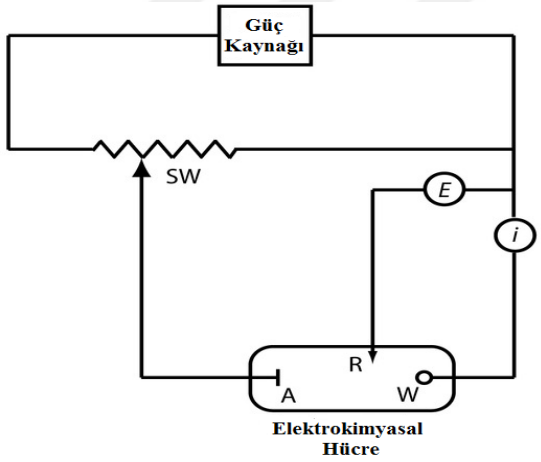
Genellikle yüksek yüzey alanlı ve soy metallerden yapılmış elektrotlar yardımcı elektrot olarak kullanılır. voltametrik ölçümler sırasında üç elekrot, hücrenin sıvı içeriğiyle temas halindedir [30]. 1960'lı yılların ortalarında klasik voltametrik tekniklerle yapılan pek çok değişiklik, yöntemin duyarlılığını ve seçiciliğini büyük ölçüde artırmış olup özellikle tıp, eczacılık, biyokimya ve çevre çalışmalarında yönteme geniş ve giderek artan bir uygulama alanı sunmuştur [25]. Şekil 3.2' de voltametri ile saptanabilen elementlerin gösterimi verilmiştir.



Şekil 3.2 Voltametri ile belirlenebilen elementler [28]

3.1 Voltametri Tarihi ve Çalışma Prensibleri

En eski voltametrik teknik, 1920' lerin başında Jaroslav Heyrovsky tarafından geliştirilen polarografidir. Heyrovsky' nin bu başarısı 1959 yılında Kimya Nobel Ödülüne layık görülmüştür. O zamandan beri bir çok farklı voltametri şekli geliştirildi. Bu teknikleri ve uygulamaları daha ayrıntılı olarak incelemeden önce, öncelikle voltametri için temel deney tasarımı ve ortaya çıkan voltamogramın şeklini etkileyen faktörleri göz önüne almalıyız. İlk zamanlarda voltametrik yöntemler sadece iki elektrot kullansa da , modern voltametrede Şekil 3.3'te gösterilen gibi üç elektrotlu bir potansiyostat kullanmaktadır. Şekil 3.3' te üç elektrotlu bir potansiyostat örneği gösterilmektedir [31].

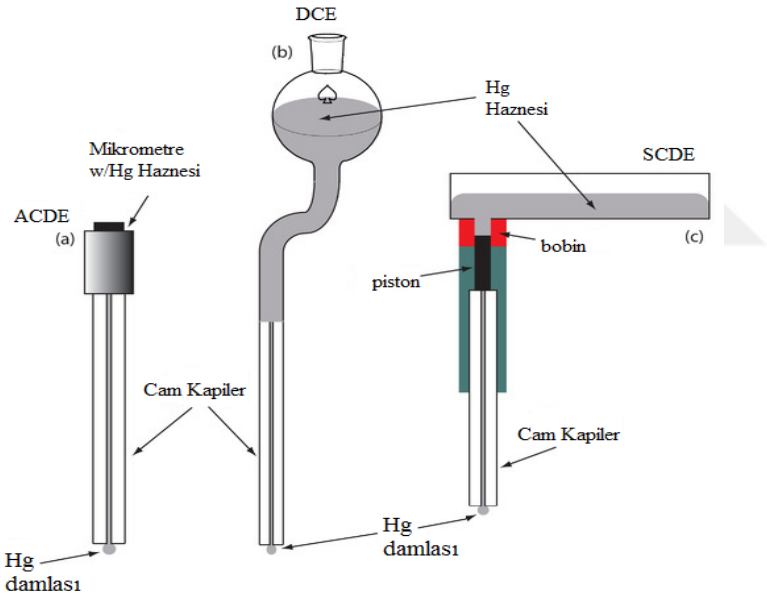


Şekil 3.3 Üç elektrotlu potansiyostat [31]

Şekil 3.3 Manuel potansiyostat için şematik diyagram: W ile gösterilen çalışma elektrodudur. A yardımcı elektrot, R ise referans elektrottur. SW tel direncini E ise yüksek düzey potansiyometreyi ve i ampermetreyi ifade eder [31].

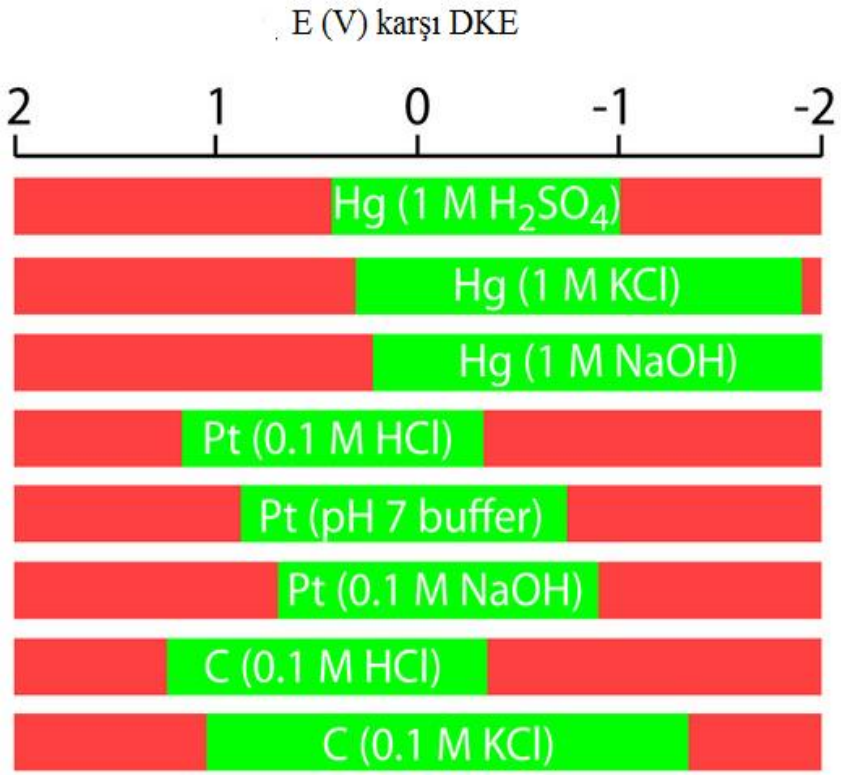
Voltametride, çalışma elektroduna zamana bağlı bir potansiyel uyarma sinyali uygularız. Uygulanan bu potansiyelin bir fonksiyonu olarakta çalışma ve yardımcı elektrotlar arasında değişen akımı ölçeriz. Yardımcı elektrot genellikle bir platin teldir ve referans elektrot ise genellikle doygun kalomel elektrot veya Ag / AgCl elektrottur. Çalışma elektrodu için civa, platin, altın, gümüş ve karbon olmak üzere birkaç farklı mazleme arasından seçim yapabiliriz. Polarografi dahil olmak üzere en eski voltametrik teknikler civa çalışma elektrodu kullandı [28], [31]. Polarografide çalışma elektrodu

olarak asılı civa damla elektrodu kullanılır. Asılı civa damla elektrotta damla analiz süresince sabit kalır ve biriktirme süresi uzadıkça sıyırma piki genişler. Damlayan civa elektrotta yerçekimi sonucu kılcal tüpün sonunda civa damlaları oluşur. Damyan civa cam kapiler, plastik hortumla civa deposuna bağlanır. Yerçekimi etkisi ile damla sürekli olarak büyür ve birkaç saniyelik son ömre sahiptir. Kullanım ömrünün sonunda civa damlası manuel veya kendi başına atılır ve yerine yeni bir damla yerleştirilir. Statik civa damla elektrodunda civa akışını kontrol etmek için bobin haraketli piston kullanılır. Bobinin etkinleştirilmesi , civanın kapiler boyunca akmasına ve tek bir asılı civa damlasının oluşturulmasına izin vererek anlık olarak pistonu kaldırır. Bobini tekrar aktif hale getirmek bir dizi civa damlası üretir. Civa elektrotlarının üç örneği aşağıdaki Şekil 3.4' te gösterilmiştir. Şekil 3.4' te a) asılı civa damla elektrodu-ACDE b) damlayan civa elektrodu-DCE c) statik civa damla elektrodu-SCDE yer almaktadır [31].



Şekil 3.4 Civa elektrodun üç örneği: a) asılı civa damla elektrodu-ACDE b) damlayan civa elektrodu-DCE c) statik civa damla elektrodu-SCDE [31]

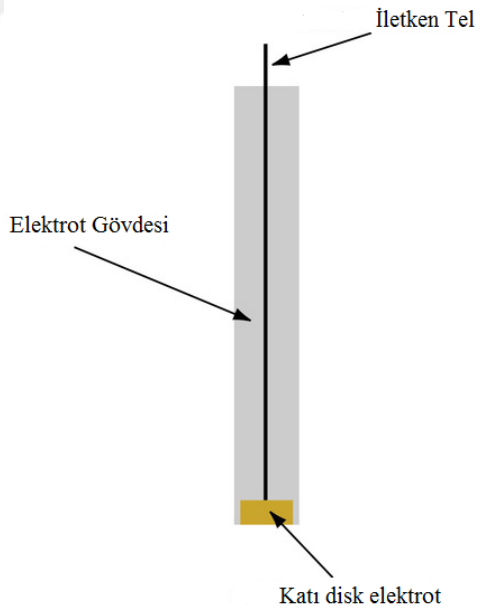
Bu üç civa tipi elektroda ek civa film elektrodu da vardır. Karbon, platin veya altın gibi bir katı elektrot Hg^{2+} çözeltisinin içerisine yerleştirilir. Hg^{2+}'nın Hg' ye dönüştürülmesinin uygun olduğu bir potansiyelde tutulur ve katı elektrot yüzeyinde ince civa film oluşur. Çalışma elektrodu olarak civa kullanılmasının bir çok avantajı vardır. Belki de en önemli avantajı, H_3O^+'nın H_2' ye indirgemesi için yüksek potansiyele sahip olmasıdır. Erişilebilir potansiyelleri doygun kalomel elektroda karşı, asidik çözeltilerde -1 V ve bazik çözeltilerde -2 V' tur. Aşağıdaki Şekil 3.5' te asidik, nötr ve bazik sulu çözücülerdeki civa, platin ve karbon (grafit) elektrotları için yaklaşık olarak potansiyel aralıkları verilmiştir. Yeşil renk ile gösterilen kısım kullanılabilir potansiyel aralıklarını kırmızı renk ile gösterilen kısım ise çözücünün veya elektordun oksidasyonuna veya redüksiyonuna neden olan potansiyel aralıklarıdır [31].



Şekil 3.5 Asidik, nötr ve bazik sulu çözücülerdeki civa, platin ve karbon (grafit) elektrotları için yaklaşık olarak potansiyel aralıkları [31]

Platin, altın, gümüş veya karbon kullanılarak yapılmış katı elektrotlar, DKE' a göre negatif ve pozitif potansiyeller de dahil olmak üzere bir dizi potansiyel üzerinde kullanılabilir. Çözücüye bağlı olarak, civa elektrodu DKE (doygun kalomel elektrot)' a karşı yaklaşık -0,3 V ile +0,4 V' tan daha pozitif potansiyellerde kullanılmaz. Diğer avantajları arasında, elektrot yüzeyinin kolayca yenilenmesi de oldukça önemli bir yer alır.

Damlayan civanın kolayca yükseltgenmesi nedeniyle polarografik yöntem daha çok indirgenme olaylarında, voltametri ise katı elektrot yardımı ile yükseltgenme olaylarının incelenmesinde kullanılmaktadır [28], [31]. Bir katı elektrot, negatif potansiyel gerektiren birçok voltametrik analiz için cıva elektrodun yerini alabilir ve daha pozitif potansiyellerde tercih edilen elektrottur. Karbon elektrotlarla çalışılan voltametri de ise hem yükseltgenme hem de indirgenme bölgesinde geniş bir çalışma aralığına imkan tanımaktadır. Karbon pasta elektrodu hariç katı elektrot bir disk haline getirilir ve bir iletken tel ile inert bir desteğin sonuna sıkıştırılır. Katı elektrodun şematik olarak gösterimi Şekil 3.6' da görülmektedir [31].

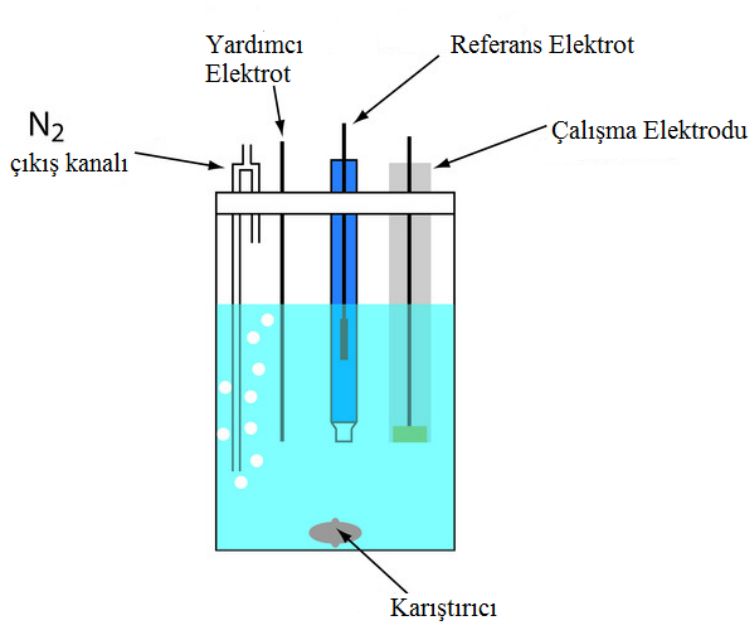


Şekil 3.6 Katı elektrodun şematik olarak gösterimi [31]

Karbon pasta elektrodu karbon partiküllerinden ve yağdan oluşan bir macun ile inert desteğin ucundaki boşluğu doldurularak yapılır. Katı elektrotların avantajları olduğu

kadar dezavantajıda mevcuttur. En önemlileleri elektrot yüzeyinin çözelti türlerinin adsorbe edilmesi veya oksit bir tabakasının oluşumudur. Bu nedenle katı elektrodun ya uygun bir potansiyelinde uygulanması yada parlatma ile sıklıkla yenilenmesi gerekir.

Bir voltametrik elektrokimyasal hücre için tipik bir şekil aşağıda gösterilmektedir. Çalışma elektroduna, referans elektroduna ve yardımcı elektroda ek olarak hücrede ayrıca çözünmüş O_2' yi çıkarmak için bir N_2 temizleme hattı ve isteğe bağlı bir karıştırma çubuğu içerir. Elektrokimyasal hücreler 100 mL' den 50 µL' ye kadar olan çözelti hacimlerinin analiz edilmesine olanak tanıyan çeşitli boyutlarda mevcuttur. Voltametri için tipik bir elektrokimyasal hücre Şekil 3.7' de görülmektedir [31].



Şekil 3.7 Voltametri için tipik bir elektrokimyasal hücre [31]

Karbon esaslı elektrotların çalışma potansiyel aralıkları, artık akım ve stabiliteleri hakkında bilgi çizelge 3.1'de gösterilmiştir [32].

Çizelge 3.1 Karbon esaslı elektrotların çalışma potansiyel aralıkları, artık akım ve stabiliteleri [32]

ELEKTROT	ÇALIŞMA ARALIĞI (Ag/AgCl)	ARTIK AKIM	STABİLİTE (SUSUZ ORTAM)
GRAFİT	-1350 ile +1600 mV	Çok yüksek	Evet
EMPERYEN KARBON	-1430 ile +1310 mV	Yüksek	Hayır
KARBON PASTA	-1650 ile + 1660 mV	Düşük	Hayır
CAMSI KARBON	-850 ile 1160 mV	Orta	Evet
KARBON FİBER	-650 ile 1160 mV	Düşük	Evet

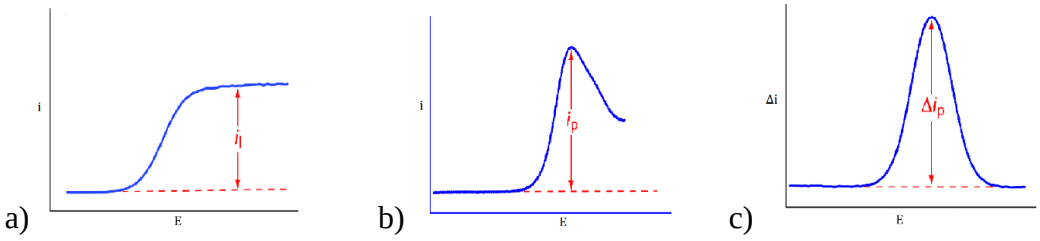
Voltametrik yöntemlerin başlangıcında yaşanılan zorluklardan dolayı yöntem analitik olarak ideal bir yöntem olarak görülmedi. Ancak; 1960 ve 1970'lerde voltametrinin teori, metodoloji ve enstrümantasyon gibi alanlarında yapılan çalışmalar sonucunda duyarlılık ve analitik yöntemler acısından önemli gelişmeler oldu [25]. Tüm voltametrik yöntemlerin ortak özelliği, elektrot potansiyeli ve elde edilen akımı izlemek için bir elektrokimyasal hücre kullanılmasıdır. Pek çok durumda, uygulanan potansiyel mevcut bir süre boyunca izlenir. Bu durumda tüm voltametrik teknikler potansiyel (E) ve akımın (i) zamanın (t) bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü yöntemler olarak tanımlanabilir.

Bu tekniklerde potansiyemetri gibi pasif tekniklerden farklı olarak uygulanan potansiyel altında elektrot yüzeyinde elektroaktif türlerin konsantrasyonunda değişme olur [33].

Çeşitli voltametrik tekniklerin analitik avantajları arasında, organik ve inorganik türlerin geniş ve etkin bir doğrusal konsantrasyon aralığında yüksek bir hassasiyet ile (10^{-12} ile 10^{-1}) tayin edilebilmesi, çeşitli çözücü ve elektrolitleri kullanma imkanı, geniş sıcaklık aralığı, hızlı analiz süreleri (saniye), çeşitli analitlerin eşzamanlı belirlenebilmesi, kinetik ve mekanik parametreleri belirleme yeteneği, yöntemin kolaylığı, farklı potansiyel dalga formları üretmesi ve küçük akımları ölçebilmesi yer alır [33].

3.2 Voltametride Kullanılan Uyarma Sinyalleri

Hız ve hassasiyeti arttırmak amacı ile potansiyel değişiminin birçok formu yıllar boyunca denenmiştir. Elektrokimyasal hücreye değiştirilebilir potansiyelde sinyal uygulanır ve bu uyarma sinyalleri, karakteristik akım cevaplarını oluşturur. Voltametri de en çok kullanılan 5 uyarma sinyali; doğrusal taramalı voltametri (DTV), normal puls polarografisi (NPP), diferansiyel puls voltametrisi (DPV), kare dalga voltametrisi (KDV) ve döngülü voltametri (DV) aşağıdaki şekilde gösterilmiştir. Bir voltamogramın şekli birkaç deneysel faktör tarafından belirlenir. Bunların en önemlisi akımın ölçülme şeklidir. Aşağıdaki Şekil 3.8' de görüldüğü gibi, farklı voltametrik tekniklerin olmasına rağmen voltamogramlarda yaygın olarak kullanılan üç ortak şekil vardır [31].

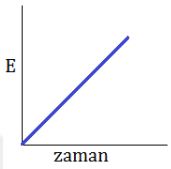
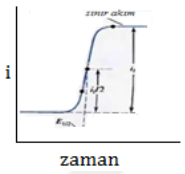
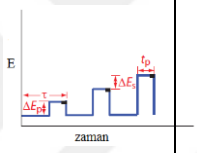
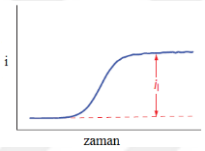
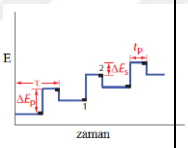
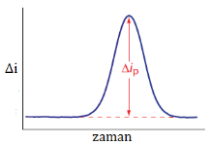
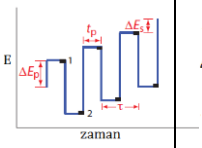
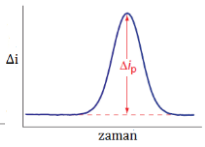
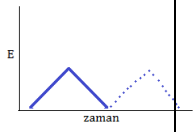
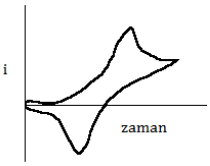


Şekil 3.8 Voltamogramlar için üç ortak şekil. Kesikli çizgi, artık akımı göstermektedir [31]

Şekil 3.8 (a)' daki voltamogram için akım, arka plan artık akım ile sınır akım arasında artar. Çünkü faradik akım ile ters orantılı olduğu için sınır akım yalnızca çözeltiyi karıştırdığımız için difüzyon tabakasının kalınlığı sabit kaldığında oluşabilir. Şekil 3.8 (b)' de gösterilidiği gibi oluşan voltamogramın bir sınır akımı yerine bir pik akımı vardır. Şekil 3.8 (a) ve Şekil 3.8 (b)' deki voltamogramlarda akım, uygulanan

potansiyelin bir fonksiyonu olarak ölçülür. Ayrıca, potansiyel değişiminden akımdaki değişimi (Δi) izleyebiliriz. Şekil 3.8 (c)' de gösterilen voltamogram bir pik akımına sahiptir. Çizelge 3.2' de bazı genel voltametrik teknikler için potansiyel uyarı sinyalleri görülmektedir. Yaygın olarak kullanılan doğrusal tarama ve puls teknikleri aşağıda başlıklar halinde incelenmiştir [31].

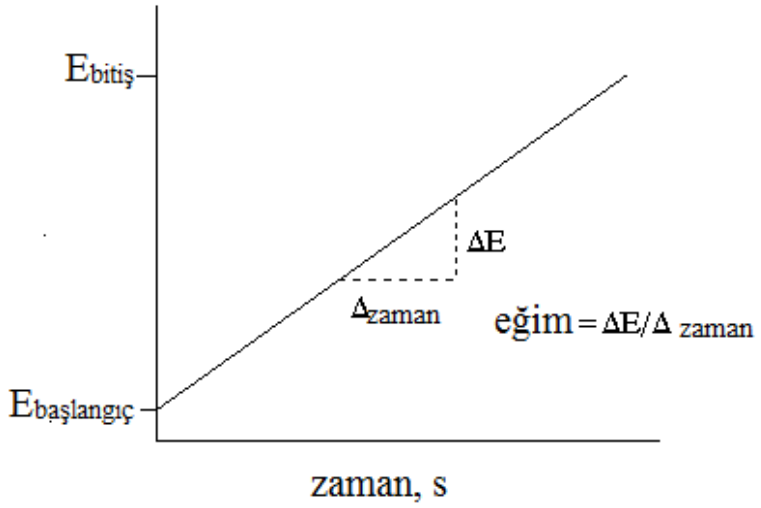
Çizelge 3.2 Bazı genel voltametrik teknikler için potansiyel uyarı sinyalleri [31]

İSİM	DALGA ŞEKLİ	VOLTAMOGRAM ŞEKLİ	VOLTAMETRİNİN TİPİ	HASSASİYET
DOĞRUSAL TARAMALI			POLAROGRAFİ HİDRODİNAMİK VOLTAMETRİ	10^{-5} M
NORMAL PULS			NORMAL PULS VOLTAMETRİSİ	10^{-7} ile 10^{-8} M
DİFERANSİYEL PULS			DİFERANSİYEL PULS POLAROGRAFİSİ	10^{-8} M
KARE DALGA			KARE DALGA VOLTAMETRİSİ	10^{-7} ile 10^{-8} M
ÜÇGEN			DÖNGÜLÜ VOLTAMETRİ	10^{-5} M

3.2.1 Doğrusal Taramalı Voltametri (DTV)

Doğrusal taramalı voltametri voltametrik yöntemler arasında en basit olanıdır. Doğrusal taramalı voltametride, çalışma elektroduna uygulanan potansiyelin zamanın fonksiyonu olarak doğrusal bir şekilde değiştiği herhangi bir voltametrik yöntemde uygulanan genel bir terimdir. Bu esnada elektrokimyasal hücrede oluşan akım, uygulanan potansiyelin dolayısıyla zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedilir [34]. Amperometride ise akım ölçümleri sabit bir voltajda yapılır. . Bu yöntemler, polarografi, döngülü voltametri ve dönen disk voltametrisini kapsar [29].

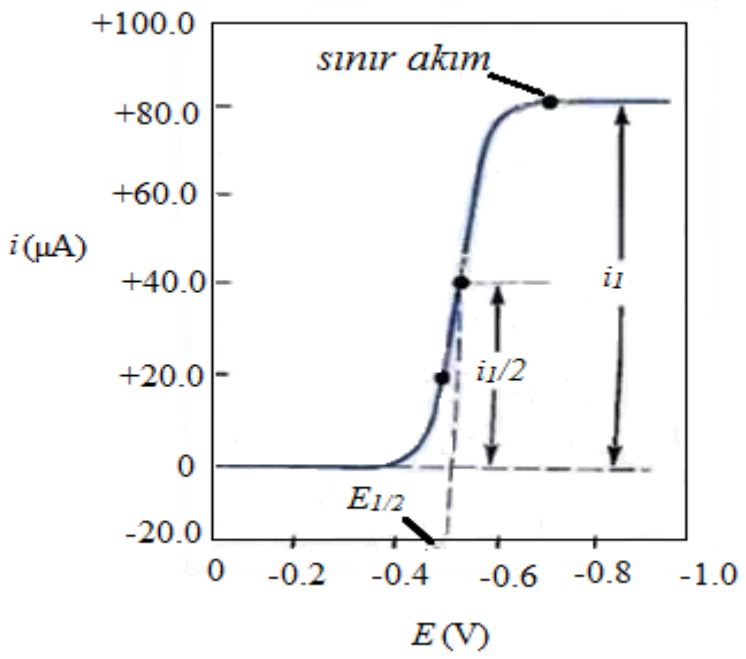
Tarama hızının değeri, mV/s (polarografi deneyleri için tipik olarak) ile 1.000.000 V/s' ye (ultramikro elektrotlar kullanıldığında erişilebilir) kadar değişebilir. Doğrusal potansiyelde, faradaik akımın daha yüksek tarama hızlarında arttığı görülür. Bunun nedeni, yüksek tarama hızlarında elektroaktif maddenin elektroda akışının artmasıdır. Faradaik akımdaki artış miktarı, tarama hızının karekköküne bağlı olarak ölçeklendiği bulunmuştur. Doğrusal taramalı voltametri deneylerinde tarama hızının arttırılmasının analitik sinyal gürültüsüne yol açabileceği söz konusu olabilir. Ancak, doğrusal taramalı voltametrik deneylerinde gürültü sinyali artan tarama hızıyla azalır. Şekil 3.9' da DTV 'de potansiyel uyarı sinyali görülmektedir [34].



Şekil 3.9 Doğrusal taramalı voltametri için potansiyel-zaman dalga şekli [34]

Analit A'nın P ürününü verecek şekilde indirgendiği A + ne- ⇌ P tepkimesinde, elektrodun doğrusal taramalı olarak negatif uca bağlandığı varsayılabilir. Bu nedenle de uygulanan potansiyeller negatif işaretle verilmektedir. Anodik akımların negatif olduğu durumda katodik akımlar pozitiftir [35].

Doğrusal taramalı voltamogramlar, sigmoidal şekilli (S şeklinde) eğrilerdir. Uygulanan potansiyel sıfırdan arttıkça, akım akışı gözlemlenecektir. Potansiyelin daha da artmasından dolayı akımda artar. Klasik polarografide iyonlar damlayan civa elektroduna (DCE) yalnızca difüzyon yoluyla ulaşır. Bu nedenle akım i_l difüzyon oranıyla sınırlıdır. Şekil 3.10' da DTV' nin voltamogramı görülmektedir [35].

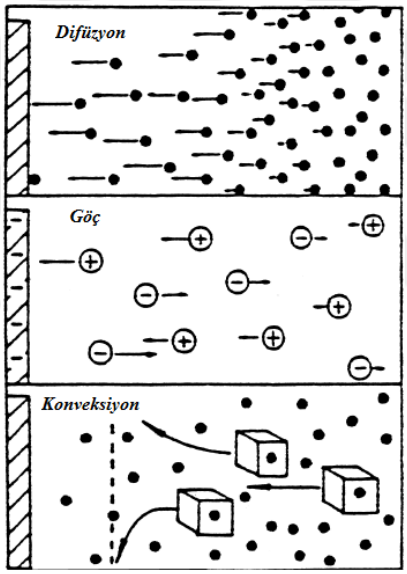


Şekil 3.10 Doğrusal taramalı voltamogram [35]

Eğrinin orta noktasındaki potansiyel sınır akımının yarısına eşittir ve yarı dalga potansiyeli olarak bilinir. Yarı dalga potansiyeli $E_{1/2}$ ile gösterilir. Belirli bir türün yarı dalga potansiyeli, sabit çözelti koşullarında parmak izi kadar karakteristik özelliktedir. Sınır akım türlerin konsantrasyonlarıyla doğru oratılıdır.

$$i_l = k.C_A$$

C_A analitin konsantrasyonudur, k ise sabittir. Nicel doğrusal taramalı voltametri bu ilişkiye dayanır. Bu eşitlik; haraketli ve durgun tabakalar arasındaki ara yüzeyin, konveksiyonla taşınmasının son bulduğu, difüzyonla taşınmanın başladığı keskin bir kenar olduğu varsayımı temeline dayandırılmıştır. Doğrusal tarama voltametrisi, hidrodinamik voltametri ve polarografi (civa damla elektrodun kullanıldığı voltametrik yöntem) olmak üzere iki tiptir. Hidrodinamik voltametride çözelti karıştırılır veya mikroelektrot sürekli haraket halinde tutulur. Elektroliz sırasında, elektrot yüzeyine kütle transferi üç şekilde gerçekleşebilir. Bunlar difüzyon (derişim farkından kütle aktarımı), göç (migrasyon, katot ve anot arasında uygulanan gerilim farkı etkisiyle iyonların ters yüklü elektrotlara doğru hareket etmesi) ve konveksiyon (karıştırma) dur. Kütle aktarım şekilleri Şekil 3.11' de gösterilmiştir [35].

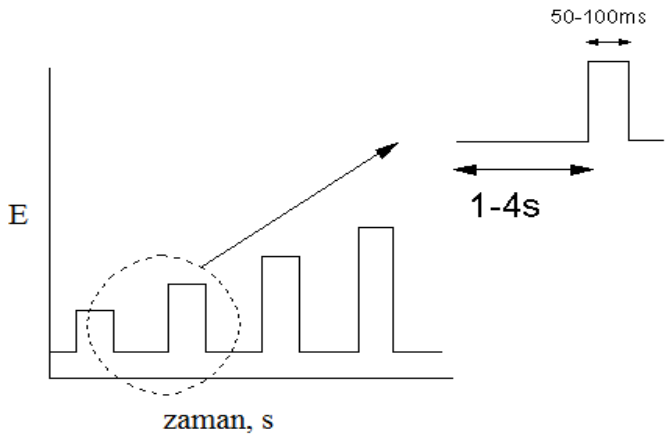


Şekil 3.11 Kütle aktarım türleri; difüzyon, göç ve konveksiyon [35]

Diğer bir doğrusal taramalı voltametri tipinde ise analit çözeltisi karıştırılmadan yüksek bir tarama hızı (1 V/s veya daha fazla) kullanılır. Tarama hızının yüksek olması nedeniyle büyük faradayik ve kapasitif akımların hatalarına yol açabilir [35].

3.2.2 Normal Puls Polarografisi (NPP)

Puls polarografi teknikleri sürekli olarak değişen potansiyel eğimini ortadan kaldırarak ve kısa aralıkta bir dizi potansiyel adımları değiştirerek arka plandaki kapasitif katkıyı en aza indirmeye çalışan voltametrik ölçümlerdir. Normal puls polarografisinde, puls şeklinde gerilimler uygulanır ve her potansiyel adım aynı değerden başlar (faradayik elektrokimyanın meydana gelmediği bir potansiyelde) ve sonraki her adımın genliği küçük artışlarla artar. Civa damlası kapilerden ayrıldığında bir sonraki adım için potansiyel başlangıç değerine döner [34]. Normal puls polarografisinde sabit bir doğru akım potansiyeline giderek artan genlikli pulslar damlama zamanının sonuna doğru uygulanır ve puls bitimine yakın akım ölçülür [6]. Şekil 3.12' de NPP için potansiyel uyarı sinyali görülmektedir.



Şekil 3.12 Normal puls polarografisinde potansiyel-zaman dalga şekli [34]

Polarogram, ölçülen akım ve basamağın oluştuğu potansiyelin çizilmesinden elde edilir. Sonuç olarak, civa damlasının büyümesi sırasında akım izlenmez ve normal puls polarogramının tipik bir sigmoid şekli vardır. Damlama (düşme) ömrünün sonunda farklı potansiyel basamaklarını kullanarak, (genellikle puls ömrü 50-100 ms olup süre 2-4 s arasındadır) deney sabit yüzey alanı olan bir elektroda uygulanan sabit bir potansiyele sahiptir. Normal puls polarografisi yöntemi, analitik hassasiyeti 1 ila 3 derece büyüklüğünde arttırır. Yöntemin algılama sınırları 10^{-7} ila 10^{-8} M'dir [34].

3.2.3 Diferansiyel Puls Voltametrisi (DPV)

Diferansiyel puls voltametrisi, normal puls voltametrisi ile benzer özellikler gösterir. Damlayan civa elektrot kullanıldığı zaman, her civa damlası için bir potansiyel puls uygulanır. Çalışma elektroduna uygulanan doğrusal potansiyelde sabit genlikli küçük pulslar üst üste bindirilir. Potansiyeller, her bir damla düşüşünden hemen önce uygulanır. Diferansiyel puls voltametrisi, organik ve inorganik türlerin eser miktarlarını ölçmek için kullanışlı bir yöntemdir [36]. Bu yöntemde doğrusal bir potansiyel artışına göre ayarlanmış sabit büyüklükte pulslar (dE/dt), çalışma elektroduna belli bir süre uygulanır ve akım iki kez ölçülür [36], [31]. Puls uygulanmadan hemen önce (i_1) ve pulsun sonuna doğru (i_2).

Δi (= $i_2 - i_1$) uygulanan potansiyele karşı çizilir ve gösterilir [36]. Bu grafiklerden diferansiyel puls voltamogramları elde edilir [31]. Algılama limiti 10^{-8} M (~ 1 μg/L)'a kadar düşülebilmektedir. Pik yüksekliği, analit konsantrasyonu ile doğru orantılıdır ve pik şekli doğru akım polarografisinden daha yüksek çözünürlük sergilemektedir. Pik potansiyeli (Ep), polarografik yarı dalganın yakınında meydana gelir ve potansiyel ve türlerin tanımlanması için kullanılabilir.

ΔE puls genliği olup;

$$E_p = E_{1/2} - \frac{\Delta E}{2}$$

$W_{1/2}$ Pikin yarı yükseklik genişliği olup;

$$W_{1/2} = \frac{3.52RT}{nF}$$

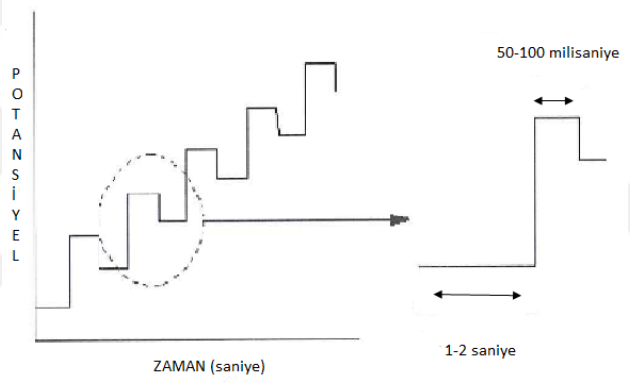
n=1 olduğu durumda $W_{1/2} \sim 90.4$ mV (25 ^{0}C) olur.

Diferansiyel puls voltametrisi karışımların analizi için oldukça kullanışlı bir yöntemdir ve analitin kimyasal formuyla ilgili bilgi vermek için kullanılır. Büyük puls genlikleri daha büyük ve geniş piklere neden olur. Yaygın olarak kullanılan tarama hızı 5 mV/s ve puls genliği ise 25-50 mV' tur. Tersinmez redoks sistemler tersinir sistemlerden daha düşük ve daha geniş pikler üretir. Tayin duyarlılığı normal puls polarografisine göre daha yüksektir [36].

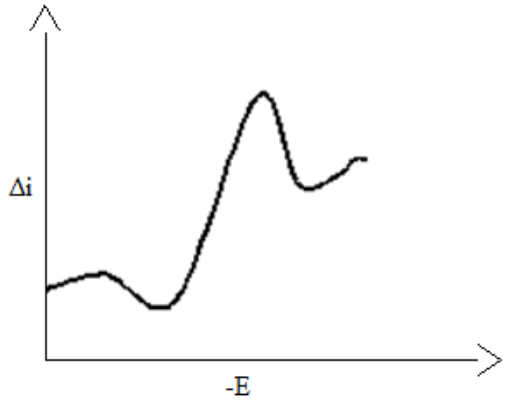
Voltamogramlardaki pik akımlarının yüksekliği, analitin derişimiyle doğru orantılı olup aşağıdaki eşitlikle verilir [32].

$$i_p = \frac{nFAD^{1/2}C}{\sqrt{\pi t_m}}\left(\frac{1-\sigma}{1+\sigma}\right)$$

Burada, σ = exp[(*nF/RT)(ΔE/2*)]'dir ve Δ*E* puls genliğidir. (1 - σ) / (1 + σ) oranının geniş bir aralıktaki puls genlikleri için maksimum bir değeri vardır. Tersinir bir reaksiyonda pik potansiyeli yarı-reaksiyonun standart potansiyeline eşittir [32]. DPV için uygulanan potansiyelin zamanla değişim grafiği Şekil 3.13' te elde edilen voltamogram ise Şekil 3.14' de gösterilmektedir.



Şekil 3.13 Diferansiyel puls voltametrisi, uygulanan potansiyelin zamanla değişimi [32]



Şekil 3.14 Diferansiyel puls voltametrisinde elde edilen voltamogram [32]

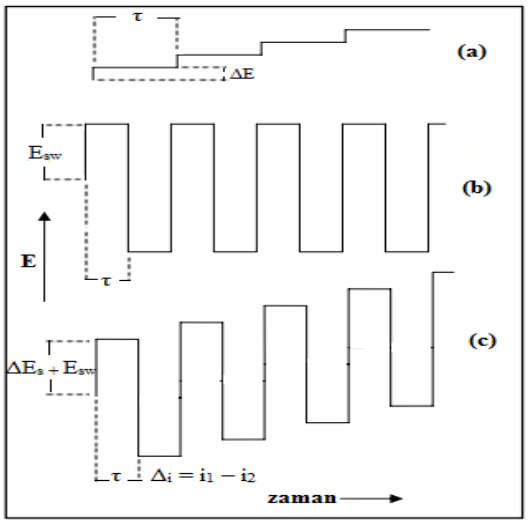
DPV, yaygın olarak kullanılan bir elektroanalitik yöntem olmuştur. Klasik ve normal puls polarografisi için, yarı dalga potansiyel farkı en az yaklaşık 200 mV iken DPV'de yarı-dalga potansiyelleri 40 ile 50 mV kadar farklı olan maddeler için bile pik maksimumları elde edilmesi yöntemin en büyük üstünlüğünü gösterir. Ayrıca Normal puls voltametrisi ile karşılaştırıldığında bir diğer üstünlüğü ise, her bir analitin pikleri birbirinden kolayca ayrılabildiği için tek bir voltamogramda pek çok analitin belirlenebilmesi sağlanmasıdır. Daha da önemlisi, diferansiyel puls polarografisi yönteminde faradik akımın artması ve faradik olmayan yükleme artık akımının azalması bu yöntemin duyarlılığının yüksek olmasına neden olmaktadır. Diferansiyel akıma katkıda bulunan yükleme akımı ihmal edilebilecek düzeyde olup, aynı zamanda faradik olmayan yükleme artık akımının büyük oranda azaltılması sinyal/gürültü oranını da arttırır.

Diferansiyel puls ölçüm sonuçlarının pik şeklinde olması, redoks potansiyelleri arasında 50 mV gibi küçük bir fark olsa dahi farklı türlerin ayrılmasına olanak sağlar. Genellikle, 5 mV/s tarama hızı ile eşleştirilen 25 – 50 mV'luk puls genlikleri kullanılır. Bu avantajları bakımından diferansiyel puls polarografi yöntemi günümüzde en yaygın kullanılan analitik polarografik yöntemlerden biri olmuştur [32].

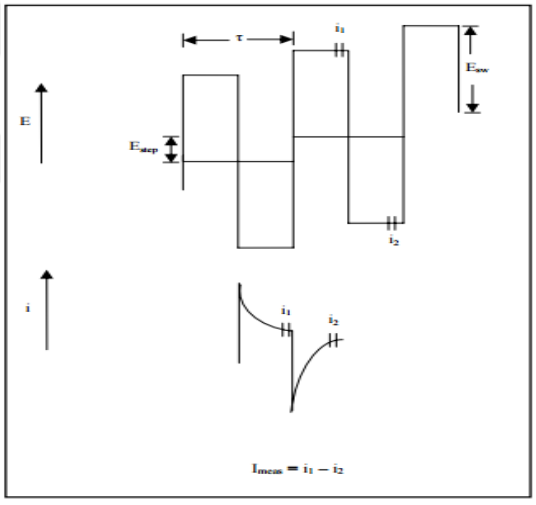
3.2.4 Kare Dalga Voltametrisi (KDV)

Kare dalga voltametrisi 1957 yılında Barker tarafından çoktan bildirilmiş olsa da tekniğin yararlılığı elektronik teknoloji ile sınırlıydı. Hem anolog hem dijital tekniklerinden elektronikteki son gelişmeler, kare dalga voltametrisinin gelişmesine imkan sağlamıştır. Kare dalga voltametrisi, normalde 1 ila 10 mV/s tarama hızlarında çalışan normal ve diferansiyel puls daha hızlı bir deneyi gerçekleştirmek için kullanılabilir. KDV' de 1 V/s' ye kadar veya daha hızlı tarama hızları kullanılabilir ve çok daha hızlı saptamalara izin verir.

Normal veya diferansiyal puls teknikleri ile üç dakika gerektiren tipik bir deney, kare dalga voltametrisi ile bir kaç saniye içinde gerçekleştirilebilir. Kare dalga voltametrisi, rutin kantitatif analizlerin kullanımında artan bir ilgi görmüştür. Aşağıdaki şekilde kare dalga voltametrisi için kullanılan dalga biçimi verilmiştir. Kare dalga voltametrisinde sabit elektrotlarda potansiyel-zaman dalga şekli simetrik kare dalgalardan oluşur. Şekil 3.15' te KDV' de uyarma sinyalinin oluşumu, Şekil 3.16' da ise zaman ve uygulanan potansiyel parametreleri gösterilmektedir [37].



Şekil 3.15 KDV' de uyarma sinyalinin oluşumu (Şekil (a)'daki uyarma sinyali şekil (b)'deki puls taraması ile şekil (c)'deki kare dalga uyarma sinyalini elde edecek şekilde toplanıyor.) [37]



Şekil 3.16 KDV' de zaman ve uygulanan potansiyel parametreleri [37]

Periyod; bir kare dalga döngüsünün veya bir merdiven basamağının tamamlanma süresidir, saniye olarak ifade edilir ve τ ile gösterilir.

Hz cinsinden kare dalga frekansı (f) 1/t' ye eşittir. Puls genişliği (t_p) periyodun yarısına eşittir ($t_p = \tau/2$) ve frekans (f) ile periyot (τ) arasındaki bağlantıdan yola çıkarak; frekansın artması ve buna bağlı olarak periyodun azalması ile kare dalga pik akımı ve hassasiyeti artar [25], [37].

Basamaklı adım yüksekliği; birbirini takip eden kare dalgalar arasındaki yükseklik farkına denir ve ΔE_s ile gösterilir. Kare dalganın genliği ise her bir dalganın alt ve üst noktaları arasındaki farkın yarısına eşit olup E_{sw} ile gösterilir.

Kare dalga voltametri deneyinin tarama hızı denklemi:

$$\text{Tarama hızı (mV/s)} = \frac{E_s\,(\text{mV})}{\tau\,(\text{s})}$$

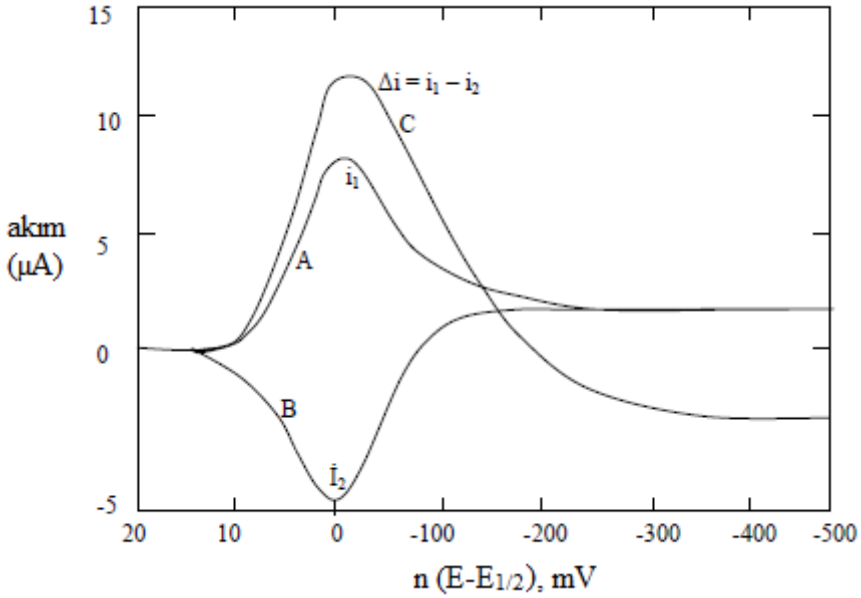
Örneğin, eğer E_s 2 mV ve t' de 0.01 s (100 Hz frekansa karşılık gelir) ise tarama hızı 200 mV/s olacaktır. Buradaki tarama hızı, diğer puls tekniklerinden çok daha hızlıdır [38].

Kare dalga voltametrisinde periyot genellikle $1 \leq \tau \leq 100$ ms veya frekans $10 \leq f \leq 1000$ Hz aralığında olmalıdır. Kare dalgalar arasındaki yükseklik farkı (basamaklı adım yüksekliği) ise aktarılan elektron sayısına (n) bağlı olarak $\Delta E_s = 10/n$ mV eşitliğinden yararlanılarak bulunur. Kare dalganın genliği (E_{sw}) ise genelde 50/n mV'a eşittir [25].

KDV' de akım, kare dalga döngüsü boyunca ileri ve geri pulsun sonunda olmak üzere iki kez ölçülür. İki ölçüm arasındaki akım farkı olası basamaklara göre çizilir [37], [38].

i_1; ileri puls için ölçülen akımı, i_2 ise geri puls için ölçülen akımı ifade eder. Her bir kare dalga için net akım $\Delta_i = i_1 - i_2$ 'ye eşit olup ileri fark akımı olarak adlandırılır.

Δi farkı konsantrasyonla doğru orantılı olarak değişir ve Δi farkı potansiyele karşı grafiğe geçirildiğinde, aşağıdaki Şekil 3.17' de görüldüğü gibi voltamogram tek pik şeklinde elde edilir [25].



Şekil 3.17 Tersinir bir reaksiyon için uyarma sinyaline akım cevabı. i_1 ileri akım; i_2 ters Akım ve $i_1 - i_2$ akım farkını ifade eder [25]

Bu yöntemde ölçülen difüzyon sınır akımı ise i_d ile gösterilir ve aşağıdaki eşitlik ile verilir.

$$i_d = \frac{nFAD^{1/2}c}{\pi^{1/2}}(t^1 - t_p)$$

t^1 : Akım ölçümünün yapıldığı zaman

t_p : Pulsun uygulanmaya başladığı zaman'ı ifade eder [4].

Kare dalga voltametrisinin pik yüksekliği çözeltideki türlerin konsantrasyonu ile doğru orantılıdır ve faradayik süreçler için pikler verir. Kare dalga voltametrisi ile mümkün olan hızlı tarama hızlarına bağlı olarak, tüm voltamogram bir tek civa damlası üzerine kaydedilir. Önceleri kare dalga deneyleri damlayan civa elektrot (DCE) ile sınırlıydı. Damlayan civa elektrot ile deney sırasında civa sürekli akar ve sonuçta sürekli değişen bir yüzey alanine sahip bir elektrot elde edilirdi. Değişen yüzey alanı taban çizgisinde (baseline) eğime neden olur ve deney teorisine karmaşıklık katar. Statik civa damlayan elektrot bu sorunu ortadan kaldırdı ve deney boyunca sabit bir damla alanı sağladı. Kare dalga voltametrisi için kullanılan frekanslar tipik olarak yaklaşık 1 Hz ile 120 Hz arasındadır. Bu frekans aralığı kare dalga deneylerinin diğer puls tekniklerinden 100 kat daha hızlı olmasını sağlar. Tekniğin hızı, önceki voltametrik tekniklerden daha fazla

numune üretimine neden olur ve kare dalga sıyırma voltametrisi ile daha büyük hassasiyet elde edilebilir [37].

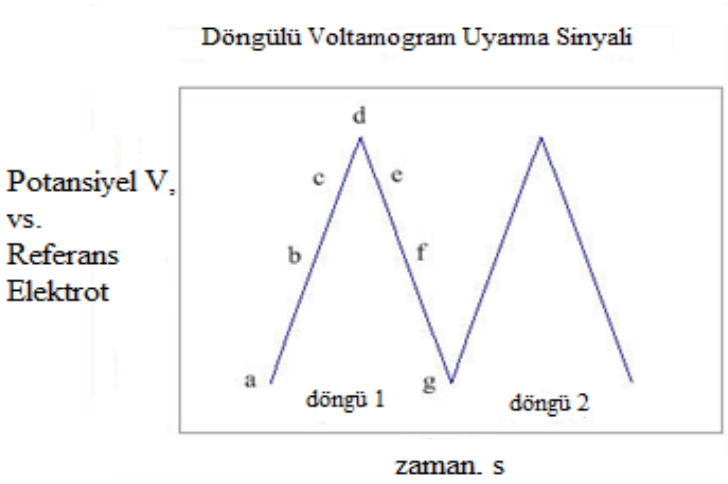
3.2.5 Döngülü Voltametri (DV)

Nicholson ve Shain tarafından 1964 yılında geliştirilen döngülü voltametri (DV) yaygın olarak kullanılan ve kimya dalında önemli bir yere sahip olan elektroanalitik bir teknik olmuştur. Kantitatif analizlerde ender olarak kullanılırken; redoks olayları, ara ürünlerin belirlenmesi ve reaksiyon ürünlerinin stabilitesini ölçmek için yaygın olarak kullanılır [38]. Ayrıca döngülü voltametri yüzey modifikasyonu, elektrot reaksiyonlarının kinetiklerinin incelenmesi, çeşitli fizikokimyasal sabitlerin bulunması, adsorpsiyon olaylarının incelenmesi, elektrot reaksiyonlarının mekanizmalarının incelenmesi, kompleks yapıların belirlenmesi gibi bir çok alanda da kullanılmaktadır [39].

Voltametrik teknikleri göz önünde bulundurduğumuz zaman, potansiyeli pozitif veya negatif olmak üzere tek bir yönde tararız. Döngülü voltametride ise her iki yönde tarama yaparak döngüyü tamamlarız [31]. Potansiyeli her iki yönde taramak bizlere, elektrotta var olan türlerin elektrokimyasal davranışlarını keşfetme imkanı sağlar. Bu döngülü voltametrinin diğer voltametrik teknikler üzerindeki belirgin bir avantajıdır [32].

Döngülü voltametri de, çalışma elektroduna hem ileri hem geri yönde potansiyel taraması uygulanır ve gerilimin bir fonksiyonu olarak da akımın ölçülmesi esasına dayanır. Potansiyel, önce bir maksimuma doğru doğrusal olarak artar ve sonra aynı eğimle orijinal değerine doğrusal olarak azalır. Bu işlem, akım zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedilir ve istenildiği kadar tekrarlanabilir. Bir tam devir 100 ve/veya daha fazla saniye sürebilirken 1 saniye ve/veya daha az sürede de tamamlanabilir. Aynı zamanda ileri ve geri yöndeki potansiyel tarama hızları aynı tutulabildiği gibi, istenildiğinde farklı hızlar da kullanılabilmekte ayrıca ileri ve geri yöndeki tarama bir veya birçok kez yapılabilmektedir. Örneğin, başlangıçta negatif yönde potansiyel taraması yapılıyorsa daha sonra potansiyel ters ve pozitif yönde ilerleyecek şekilde uygulanır. Analize bağlı olarak, bir tam döngü, kısmi döngü veya döngü serisi şeklinde gerçekleşir [38].

Çalışma elektrodunun potansiyeli, referans elektroda (sabit potansiyeli muhafaza eden) karşı ölçülür ve ortaya çıkan potansiyel Şekil 3.18'deki gibi bir uyarma sinyali üretir [31].

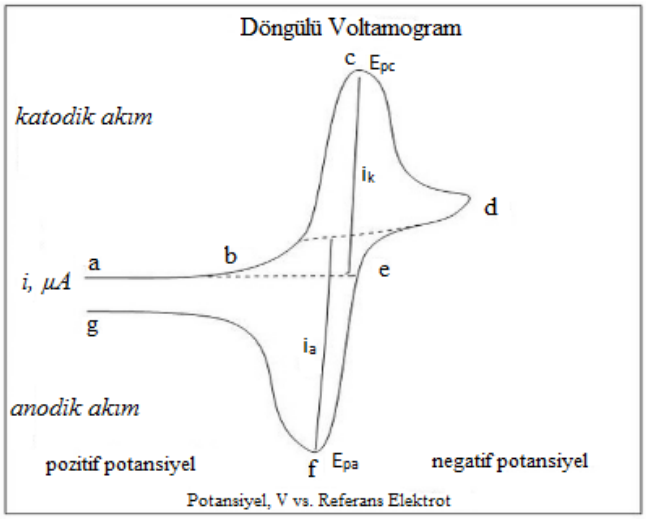


Şekil 3.18 Döngülü voltamogramın uyarma sinyali [31]

Şekil 3.18' de yer alan ileri yöndeki taramada potansiyel negatif yönde olacak şekilde taranır ve daha büyük bir potansiyelden (a) başlar ve daha düşük bir potansiyelde (d) biter. Potansiyelin maksimum ve minumum noktaları (d), anahtarlama (aktarma) potansiyeli olarak adlandırılır ve bir analitin oksidasyonuna veya indirgenmesine neden olacak kadar yeterli voltaja sahip olduğu noktadır. Ters yönde tarama, (d) ile (g) arasında gerçekleşir ve potansiyelin pozitif yönde tarandığı yerdir. Şekil 1'de (a) ile (d) arasında indirgenme ve (d) ile (g) arasında oksidasyon oluşur. Bazı analitlerin önce oksidasyona maruz kaldıklarını dikkate almak önemlidir ve bu durumda da potansiyel önce pozitif yönde taranır. Bu döngü terar edilebilir ve tarama hızı değiştirilebilir. Ayrıca uyarma sinyalinin eğimi kullanılan tarama hızını verir [31].

Potansiyel taramalar sırasında çalışma elektrodundaki akım ölçülerek döngülü voltamogram elde edilir. Şekil 3.19' da tek bir elektron indirgenmesi ve oksitlenmesinden kaynaklanan bir döngülü voltamogramı göstermektedir. Aşağıdaki tersinir reaksiyon göz önünde bulundurulusa;

$$M^+ + e^- \rightleftharpoons M$$



Şekil 3.19 Döngülü voltamogram [31]

Şekil 3.19' da indirgenme işlemi, başlangıç potansieyelinden (a), anahtarlama potansiyeline (d) kadar gerçekleşir. Bu bölgede potansiyel indirgenmeye neden olmak için negatif yönde taranır. Ortaya çıkan akıma katodik akım (i_k) denir ve buna karşılık gelen pik potansiyeli (c), katodik pik potansiyeli ise (E_{pc}) olarak adlandırılır. Anahtarlama potansiyeline (d) ulaşıldıktan sonra potansiyel (d) ile (g) arasında pozitif yönde taranır. Buda anodik akıma (i_a) ve oksidasyona neden olur. (f)' deki pik potansiyeline anodik pik potansiyeli (E_{pa}) denir [31].

Döngülü voltametride pik akımı Randles-Sevcik denklemi ile verilir [31].

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} \nu^{1/2} C = KC$$

Burada n redoks reaksiyonundaki elektronların sayısıdır, A çalışma elektrodunun alanı, D elektroaktif türe ait difüzyon katsayısı, v tarama hızı ve C ise elektrottaki elektroaktif türlerin konsantrasyonudur. Eşitlikte görüldüğü üzre akım, derişimle doğru orantılıdır ve tarama hızının karaköküyle de artar. İyi bir şekilde çalışan sistem için, anodik ve katodik pik akımları eşittir ve basit bir tersinir reaksiyon için, i_p *(anodik)* / i_p *(katodik)* = 1' dir. Yarı dalga potansiyeli, $E_{1/2}$, anodik ve katodik pik potansiyelleri arasındaki orta noktadır ve ortalamasına eşittir.

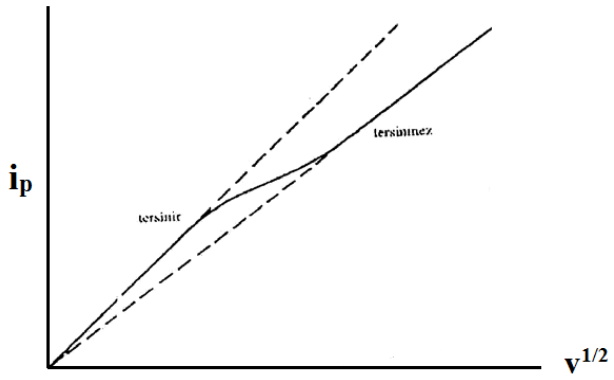
$$E_{1/2} = \frac{E_{p,a} + E_{p,c}}{2}$$

Tersinir sistemlerde bütün potansiyellerde elektron aktarım hızı kütle aktarım hızından büyük olduğu için elektrot yüzeyinde Nernst eşitliği geçerlidir [25], [39].

$$E = E^{o} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_R^{\sigma}}{C_o^{\sigma}}$$

Tersinmez sistemlerde elektron aktarım hızı küçük olduğundan elektrot yüzeyinde Nerst eşitliği geçerli olmaz. Bu durumda DV voltamogramının şekli, tersinir durumdan farklı olur.

Yarı tersinir sistemlerde akım, difüzyon hızı ve elektron aktarım hızı ile birlikte kontrol edilir. Aşağıdaki Şekil 3.20' de her üç durum (tersinir, yarı tersinir ve tersinmez) için akım, tarama hıznın karekköküne karşı grafiğe aktarılması sonucu elde edilen grafiği göstermektedir.



Şekil 3.20 Döngülü voltametride pik akımının tarama hızının karekökü ile değişimi [31]

Döngülü voltamogramların şeklinde ve yapısında seçilen potansiyel aralığınn, seçilen tarama hızının ve kaç defa tarama yapıldığının etkisi vardır. Tarama hızı pratikte 10 mV/s' den birkaç yüz V/s' ye kadar değiştirilebilir. Çok yüksek tarama hızı kullanıldığı durumlarda çift tabaka yüklenmesi ve IR problemleri ile karşılaşılır.

Bu durumlarla karşılaşmamak veya problemi minumuma indirmek için mikroelektrot kullanılır. Döngülü voltametrinin duyarlılığı 10^{-5} M ile sınırlı olup miktar analizine dayanan bir yöntem değildir. Analiz edilecek maddenin hangi potansiyel aralığında nasıl davrandığı hakkında bilgi edinmemizi sağlar ve elde edilen bilgiler doğrultusunda da o maddenin hangi potansiyelde optimum cevabı verebileceğini gösterir [25], [31].

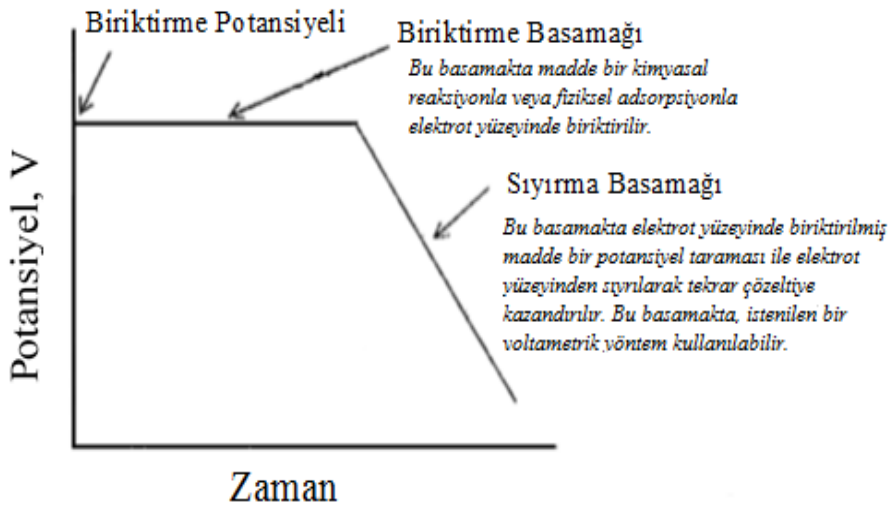
3.3 Sıyırma Yöntemleri

Sıyırma yöntemleri, eser element analizleri ve tür analizleri için en yaygın kullanılan, duyarlılık ve seçicilik bakımından da oldukça etkili elektrokimyasal yöntemlerdir. Karışım analizlerine uygulanabilirliği, cihazların ucuzluğu ve ölçüm kolaylığı sebebiyle de yaygın olarak kullanılan bir yöntem olmuştur. Analitin tayin edilmeden önce biriktirilmesi bununla birlikte bu biriktirme ile tayininin de kontrol edilebilir olması bu yöntemin temelinde yatan oldukça önemli olan bir özelliktir. Voltametrik sıyırma yöntemleri, atomik absorpsiyon, florimetrik ve kromatografik yöntemlerle birlikte eser analizler için başvurulan önemli yöntemler arasında yer almaktadır. Atomik absorpsiyon ve sıyırma yöntemi anorganik analizler için daha fazla uygulama alanı bulan iki yöntem olmuştur. Atomik absorpsiyon yöntemi yalnızca anorganik tayinlerde kullanılır . Sıyırma teknikleri ise bu anlamda hem anorganik hem de organik tayinlerde kullanılabilmektedir. Ayrıca atomik absorpsiyon bozucu ve yıkıcı bir yöntem iken sıyırma yöntemleri tam tersi bozucu ve yıkıcı olmayan yöntemlerdendir. Bir diğer avantajı ise aynı numunenin analizi sıyırma tekniklerinde birden fazla tekrarlanabilir olmasıdır. Elektrokimyasal sıyırma voltametrisi ile elde edilen tayin sınırları, 10^{-9} -10^{-12} M seviyesindedir. Bu nedenle de en hassas aletli analiz yöntemlerinden biridir ve aynı zamanda elde edilen ölçüm değerlerinin doğruluğu açısından da diğer eser elemen analiz tekniklerinden üstün özelliklere sahiptir [40]. Literatürde yayınlanmış çalışmalar, [41], [42], [43], [44] değerlendirildiğinde sıyırma voltametrisi eser miktarda ağır metal tayininde önde gelen bir teknik olmaya devam etmektedir.

Sıyırma yöntemi iki farklı şekilde uygulanır. İlki, analizi yapılacak madde seyreltik çözeltiden indirgenme veya yükseltgenme ile alınarak elektrot yüzeyinde biriktirilir. Bu aşamada elektrokimyasal önderiştirme işlemi yapılmış olur. Elektroda uygulanan sabit potansiyelde çözeltideki madde indirgenerek elektrot yüzeyinde çözünmez duruma dönüştürülür. Daha sonra elektroda anodik (pozitif) veya katodik (negatif) yönde potansiyel taraması uygulanır. Bu tarama esnasında elektrot yüzeyinde biriken madde

indirgenme veya yükseltgenme ile elektrot yüzeyinden sıyrılarak tekraradan çözeltiye geri kazanılır. Sıyırma ifadesi, tayin esnasında elektrot üzerinde biriken ürünün elektrottan ayrılmasını ifade eder. Bu esnada oluşan akım ölçülerek madde miktarı tayin edilir. İkinci sıyırma tekniği ise adsorptif sıyırma voltametrisi olarak adlandırılır. Bu yöntemde, çözeltide bulunan madde sabit bir potansiyelde doğrudan elektrot yüzeyine fiziksel adsorpsiyonla biriktirilir. Biriktirilen bu madde bir potansiyel taraması ile indirgenmeye veya yükseltgenmeye uğratılarak oluşan akım ölçülür [40].

Bahsedilen her iki sıyırma yöntemi, iki işlem basamağından meydana gelir. Biriktirme basamağı olarak adlandırılan ilk işlem basamağı her iki durum içinde sabit bir potansiyel altında bir ön deriştirme işlemi ile yapılır. Ancak bu önderiştirme işlemi birinde kimyasal bir reaksiyon ile yapılırken, diğerinde fiziksel adsorpsiyonla yapılmaktadır. İkinci işlem olan sıyırma basamağında ise, biriktirilen maddenin özelliğine göre anodik veya katodik yönde bir potansiyel taraması yapılarak madde elektrokimyasal değişikliğe uğratılır ve akım elde edilir. Potansiyel taraması anodik yönde yapılırsa anodik sıyırma voltametrisi (ASV), katodik yönde yapılırsa da katodik sıyırma voltametrisi (KSV) olarak adlandırılır. Sıyırma esnasında istenilen voltametrik yöntem kullanılabilir [40]. Her iki teknik için potansiyel-zaman profili şematik olarak aşağıda gösterilmiş olup her basamakta yapılan işlemler kısaca özetlenmiştir [40]. Şekil 3.21' de sıyırma tekniklerinde kullanılan potansiyel-zaman profili ve akım potansiyel eğrileri gösterilmektedir [40].



Şekil 3.21 Sıyırma tekniklerinde potansiyel-zaman profili ve akım potansiyel eğrileri [40]

Polarografiden farklı olarak, damlayan civa elektrodu sıyırma voltametrisinde kullanımaz. Bunun nedeni civa ile birlikte biriktirilen maddenin çözeltiye geçmesidir [28]. Burada kullanılan elektrot durağan olmalıdır [45]. Bu yüzden sıyırma yöntemlerinde sabit bir civa damlası veya katı elektrotlar kullanılır [40]. İdeal çalışma elektrodu, düşük artık akıma, tekrarlanabilir bir yüzeye ve alana sahip olmalıdır. Altın, platin, camsı karbon, grafit ve karbon pasta gibi katı elektrotlar bu nitelikleri gösterir ve başarıyla kullanılırlar [45]. Anodik, katodik ve Adsorptif sıyırma voltametrisi ile tespit edilebilen ağır metallerin listesi aşağıda çizelge 3.3' te gösterilmiştir [46].

Çizelge 3.3 Sıyırma voltametrisi teknikleriyle tespit edilebilen ağır metallerin listesi [46]

ASV ile Belirlenebilen Metaller	KSV ile Belirlenebilen Metaller	AdSV ile Belirlenebilen Metaller
Antimon	Arsenik	Alüminyum
Arsenik	Klorür	Kobalt
Bizmut	Bromür	Nikel
Kadmiyum	İyodür	Krom
Galyum	Selenyum	Uranyum
Germanyum	Sülfür	Demir
Manganez	Merkaptanlar	
Bakır	Tiyosiyanat	
Çinko	Tiyo Bileşikleri	
Civa		
Gümüş		
Talyum		

3.3.1 Anodik Sıyırma Voltametrisi (ASV)

Anodik sıyırma analizi, yaygın olarak kullanılan elektroanalitik tekniklerin en hassasıdır. Analizler eser düzeyde yapılabilir ve 10^{-6} ile 10^{-12} M konsantrasyon aralığında metal iyonları içeren çözeltiler için geçerlidir [46]. Anodik sıyırma voltametrisi amalgamlar ve adsorbe olmuş organik moleküller gibi metal birikimleri açısından oldukça kullanışlı bir yöntem olmuştur. Anodik sıyırma voltametrisi , ASV, eser metal analizlerinin belirlenmesinde yaygın olarak kullanılan bir yöntem olup , uygulanabilir saptama sınırı ppt (milyonda bir) mertebesindedir. Bu düşük tayin sınırı ile aynı anda eşzamanlı 4 ile 6 eser miktarda metalin belirlenmesi diğer yöntemlere göre daha kullanışlı ve nispeten ucuz olmuştur. Anodik sıyırma voltametrisinde, ön işlem basamağında (ön biriktirme basamağı), çözelti içerisindeki bir metal iyonu, sabit potansiyel ile polarografik yarı dalga potansiyelinden daha negatif bir potansiyelde bir katı elektrot üzerinde (Hg elektrot) amalgam verecek şekilde elekrtolizlenir. Biriktirme her zaman sabit potansiyelde (biriktirme potansiyeli) , durgun civa damlası, civa film, grafit veya metal elektrodunda belirli bir süre içerisinde (biriktirme süresi) gerçekleşir [4], [14]. Elektrot alanı ve biriktirme süresi küçük olduğundan biriktirme aşamasında akımın değişmediği varsayılabilir [16]. Üç tip çalışma elektrodu kullanılır. Bunlar klasik asılı civa damla elektrodu, ince film civa elektrodu ve altın, gümüş, modifiye karbon gibi katı elektrotlardır [46].

Biriken akımın mol sayısı, (ib × tb / nF) değerine eşdeğer olup, ib;biriktirme adımında akım, tb; biriktirme süresi, n;mol sayısı ve F ise sabit olarak adlandırılır.

$X^{n+} + Hg + ne^- \leftrightarrow M\,(Hg)$

Madde derişimi, elektrot çözeltisinin difüzyon özellikleri ve kullanılan elektrodun alanına bağlı olarak biriken maddenin elektrot yüzeyine ulaşma hızı değişir. Doğru ve güvenilir sonuçlar almak için karıştırma hızı, biriktirme süresi, sıcaklık gibi biriktirme koşullarının analiz boyunca aynı kalması gereklidir [40].

Sıyırma aşamasında ise potansiyel anodik yönde taranarak iyonun yükseltgenmesi gerçekleşir ve yükseltgenen iyon çözeltiye geri difüzyonu gerçekleşir.

$X\,(Hg) \longrightarrow Xn^+ + ne^- + Hb$

Böylece, elektrot potasiyeli anodik yönde ilerlerken elektrotta birikmiş olan madde, yükseltgenme potansiyeline ulaştığında bir akım oluşturur. Sıyırma veya yükseltgenme akımı elektrot potansiyelinin fonksiyonu olarak okunmaktadır. Sıyırma akımı,

maddenin elektrottaki ve çözeltideki derişimi ile doğru orantılıdır. Sıyırma analizinde asılı civa elektrodu kullanılıyorsa, biriktirme adımının ardından karıştırma durdurulur ve bir süre beklenir. Bu durulmada madde derişimi çözelti içinde homojen şekilde dağılarak okunacak olan akımın difüzyon akımı olması sağlanır. Sıyırma analizinde civa film elektrodunun kullanıldığı durumlarda ise karıştırma, elektrodun döndürülmesi ile kontrol edilmektedir. Genellikle karıştırma, sıyırma adımı boyunca devam eder [40].

Elde edilen voltamogramdaki sıyırma piki, biriktirilen metalin yükseltgenmesine ilişkin olduğu için buradaki pik akımı metalin elektrottaki ve dolayısıyla çözelti içerisindeki derişimine ilişkin bilgi verir ve pik potansiyeli yardımıyla da nitel analiz gerçekleştirilebilir. Metalin amalgamdaki konsantrasyonu, elektrodun şekli, elektroliz basamağının süresi gibi parametreler ASV'nin duyarlılığını etkileyen önemli parametrelerdir [40].

3.3.2 Katodik Sıyırma Voltametrisi (KSV)

Katodik sıyırma voltametrisinde elektrot, biriktirme basamağı sırasında anot olarak sıyırma basamağında ise bir katot olarak davranır [1]. Biriktirme sırasında , elektrot yüzeyinde gerçekleşen anodik reaksiyon , maddenin iyonlarına yükseltgenmesidir. Oluşan maddenin iyonları da çözünmeyen tuzları halinde elektrot yüzeyi üzerinde çöker. Gerekli anodik toplama potansiyeli, ilgili anyonlara bağlıdır. Bütün katodik sıyırma işlemlerinde, toplama basamağında elektrot yüzeyi üzerinde çözünmeyen bir tabaka oluşur. Eğer çok madde toplanırsa sıyırma piki bozulur. Bu nedenle KSV, çok seyreltik çözeltilerin analizi için uygun bir yöntemdir. [40]

Katodik sıyırma voltametrisinde analiz edilecek madde elektrot üzerinde yükseltgenerek bir ön biriktirme basamağı gerçekleşir. Ardından bu madde negatif bölgede indirgenerek ölçülür. KSV, yüksek hassasiyete sahiptir ve ASV' ye göre kesinlik ve zaman açısından da daha avantajlıdır. Hem anodik hem de katodik sıyırma teknikleri, eser miktarda analit içeren ($< 10^{-5}$ M) çözeltilerin analizi için uygundur.

Katodik sıyırma voltametrisi ile oksitler, civa ve civa tuzları, ve indirgenebilir organik moleküller tayin edilebilmektedir. Çeşitli organik ve inorganik maddeler, tiyoller, halojenürler, civa ile çözünmeyen tuzlar oluştururlar ve KSV ile ölçülürler.

Holak, biriktirme adımında Se(IV) varlığında asidik ortamda asılı civa damla elektrodu üzerinde As(III) ile intermetalik bileşik oluşumuna dayalı bir CSV tekniği geliştirmiştir.

Değişik çalışmalarda Se(IV) yerine farklı derişimlerde Cu(II) kullanılarak benzer yöntem tanımlanmış ve su örneklerine uygulanmıştır. Diğer bir çalışmada ise, asidik ortamda mannitol ve Cu(II) varlığında As(V) tayini için KSV tekniği kullanılmıştır [47].

3.3.3 Adsorptif Sıyırma Voltametrisi (AdSV)

Adsorptif sıyırma yöntemleri, anodik sıyırma ve katodik sıyırma yöntemlerine benzemektedir. Bu yöntemde kullanılan elektrot, analitin karıştırılan çözeltisine belli bir süre daldırılır. Burada elektrot yüzeyinde analitin birikmesi fiziksel adsorpsiyonla gerçekleşir. Yeterince analit biriktirildikten sonra, elektrot yüzeyinde birikmiş olan madde istenilen voltametrik yöntemlerle tayin edilir. Mikroelektrot, asılı civa damla elektrodu ve camsı karbon, karbon pasta, elmas, grafit gibi karbon bazlı elektrotlar yaygın olarak kullanılır.

Alüminyum (Al), demir (Fe), kobalt (Co), molibden (Mo), vanadyum (V), krom (Cr), titanyum (Ti), gibi metaller adsorptif sıyırma voltametrisi ile tayin edilirler. Metaller dışında organik moleküllere de uygulanabilmektedirler. Bir çok organik molekül, özellikle civa yüzeyi, civa üzerindeki yükün sıfır olduğu yaklaşık -0,4 V'a ayarlanırsa, sulu çözeltilerden civa yüzeyine kuvvetle adsorplanırlar. İyi bir karıştırma ile, adsorpsiyon hızlanır ve analiz için yeterli miktar analit biriktirmek için, 10^{-7} M çözeltilerde sadece 1-5 dakika, 10^{-9} M çözeltilerde 10-20 dakika gerekir. Bu süre maddeye göre de değişmektedir.

Adsorptif sıyırma voltametrisinin tayin sınırları, üst ile orta ng/L aralığında olduğundan anodik sıyırma voltametrisinden çok daha etkili bir yöntemdir. Ayrıca yöntemin yüksek hassasiyeti, adsorbe edilen bileşimin elektrot yüzeyinde kalmasındandır. ASV'de ise tortu metal, civa film veya civa damlaya dağılır. Sonuç olarak , adsorptif biriktirmeden sonra sıyırma süreci için elektrot yüzeyinde bulunan analit derişimi, elektroliz ve amalgam oluşumundan sonra elde edilenlerden daha büyüktür. AdSV yöntemleri, kompleks oluşum sürecinde ve biriktirme mekanizmasında farklılık gösterir. En basit durumda, analit A^{n+}, ligand L ile çözeltiden adsorbe edilebilir bir kompleks oluşturur ve daha sonra bu kompleks çalışan elektrodun yüzeyine adsorbe edilir [6].

$$A^{n+} + nL_{(\text{çözünmüş})} \longleftrightarrow ML_n{}^{n+}{}_{(\text{çözünmüş})}$$

$$ML_n{}^{n+}{}_{(\text{çözünmüş})} \longleftrightarrow ML_n{}^{n+}{}_{(\text{adsorbe edilmiş})}$$

Dİğer durumlarda ise, kompleks ajanı elektrotta adsorbe edilir ve böylece kompleks oluşumu da elektrot yüzeyinde gerçekleşir.

$nL_{(çözünmüş)} \longleftrightarrow nL_{(adsorbe\ edilmiş)}$

$An+ + nL_{(adsorbe\ edilmiş)} \longleftrightarrow ML_n{}^{n+}{}_{(adsorbe\ edilmiş)}$

A^{+}' nın kompleks ajanıyla yüzey aktif bileşim oluşturmaması halinde analit, elektrokimyasal olarak azaltılacak veya oksitlenecek olup daha sonra kompleks oluşumu için uygun oksidasyon durumuna getirilecektir. Buradaki süreç ya çözeltide ya da elektrot yüzeyinde gerçekleşir.

$A^{n+} \pm me^{-} \longleftrightarrow M^{(n\pm m)+}$

$M^{(n\pm m)+} + (n\pm m)L_{(çözünmüş\ ya\ da\ adsorbe\ edilmiş)} \longleftrightarrow M^{(n\pm m)+}L_{(n\pm m)\ (adsorbe\ edilmiş)}$ [6]

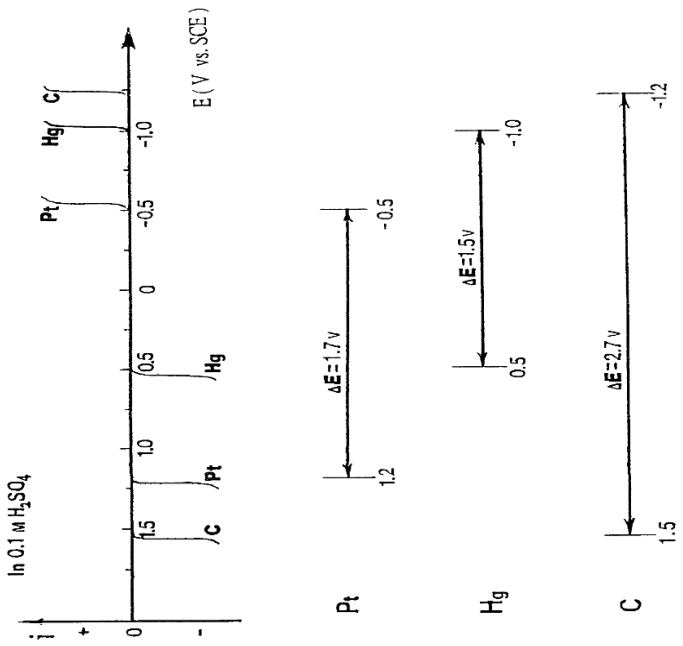
Adsorptif sıyırma voltametrisi, çok düşük derişimlerdeki çeşitli inorganik katyonların tayininde de kullanılmaktadır. Bu uygulamalarda, katyonlar genellikle dimetilglioksim, kateşol ve bipridin gibi yüzey-aktif kompleksleştiricilerle kompleksleri haline dönüştürülür. Yöntemin gözlenebilme sınırı 10^{-10} ve 10^{-11} M aralığındadır. Palecek 1988 yılında, nükleik asitlerin elektrokimyasal olarak tayininde adsorptif sıyırma voltametri tekniğinin kullanılması ile duyarlılığın iki kat arttığını belirmiştir [25].

BÖLÜM 4

VOLTAMETRİDE KULLANILAN KARBON ESASLI ÇALIŞMA ELEKTROTLARI

Karbon, günümüzde hala en önemli ve yaygın olarak kullanılan elektrot malzemelerinden biri olmaya devam etmektedir [48]. Karbon esaslı elektrotlar, düşük artık akım vermesi, yüksek duyarlılığa sahip olması, geniş bir potansiyel aralığında çalışmaya olanak vermesi ve kimyasal inertlik gibi özelliklerinden dolayı elektrokimyasal analizlerde oldukça yaygın kullanılır [49]. Elektrokimyasal ölçümler için en sık kullanılan karbon elektrot materyalleri camsı karbon, spektral grafit ve karbon pastadır [50].

En eski karbon esaslı elektrot grafit çubuk şeklindeydi ve 1957 yılında Gaylor tarafından öne sürüldü. Başlangıçtan itibaren elektrot olarak karbon kullanılması, platin veya civa gibi diğer konvansiyonel materyallere kıyasla üç önemli avantaj sergiledi. Birincisi, karbon platin veya civadan çok daha ucuz bir materyaldir. İkincisi, civanın tersine karbon zehirli değildir ve çevreye bulaşmaz. Üçüncüsü, karbonda bulunan en önemli pratik avantaj geleneksel elektrot malzemelerinden daha geniş bir çalışma potansiyeli arzetmesidir. Şekil 4.1’ de karbon, platin ve civa elektrotları için potansiyel aralıkların karşılaştırılmasını gösterilmektedir [52].



Şekil 4.1 Karbon, platin ve civa elektrotları için potansiyel aralıklarının karşılaştırılması [52]

Akım potansiyel grafiklerinde gösterildiği gibi, elektrodun potansiyeli yeterince (indirgeyici bölgede) negatif olduğunda, çözeltideki hidrojen iyonları elektrotda azaltılır ve indirgeme akımları verir. Elektrodun potansiyeli yeterince pozitif olduğunda (oksidasyon bölgesinde), su elektrodda oksitlenir ve bir oksidasyon akımı oluşur. Oksidasyon bölgesi ile indirgeme bölgesi arasında, elektrodun potansiyel penceresi olarak tanımlanan çok düşük arka plan akımı ile bir potansiyel aralığı vardır. Elektroanalitik kimyada, arka plan akımlarının karışmasını önlemek için tüm deneyler bu potansiyel aralıkta yapılmalıdır. Sağlanan potansiyel penceresi ne kadar büyük olursa, malzeme elektrot olarak kullanım için daha iyi olur [52]. Haraketsiz bir elektrot malzemesi olarak karbon, hem sulu hem de sulu olmayan çözeltilerde oksidasyon ve indirgeme için yararlıdır [53]. Karbon esaslı elektrotlar; camsı karbon, emprenye edilmiş grafit, karbon pasta, karbon fiber, karbon içeren kompozit malzemeler, karbon nanomalzemeleri, elek baskı karbon veya grafit olmak üzere bir çok formda kullanılabilir [54].

Karbon kompozit elektrotlar, epoksi reçineler, metakrilat, silikon, stiren-akrilonitril ve polyester gibi polimerik bağlayıcılarla karıştırılmış grafit, karbon, camsı karbon veya elmas tozlarından yapılır [28], [54]. Nanosen (nano ölçekli) karbon bazlı malzemeler

(tek duvarlı karbon nanotüpleri, SWCNT, çok duvarlı karbon nanotüpleri, MWCNT', fullerenler ve grafen) elektrot malzemeleri olarak ideal hale getirir.

Bor katkılı elmas (BDD), tipik olarak iyi iletkenlik ve elektrokimyasal özellikler sağlayan bor ile doplanmış bir elmas örgüsünden oluşur. Son 15 yılda elmas elektrotları çok çeşitli elektrokimyasal uygulamalar için kullanılmış ve araştırmanın odaklandığı ana alanlardan biri, cama alternatif olmayan bor katkılı elmasın analiz için cıva içermeyen bir alternatifi olarak kullanılması olmuştur. İnertliye bağlı olarak, BDD elektrotları ultrason, mikrodalga, ısıtma ve lazerle zenginleştirilmiş çökelme ile uyumludur [48]. Çizelge 4.1' de çeşitli karbon elektrot malzemeleri gösterilmektedir [53].

Çizelge 4.1 Çeşitli karbon elektrot malzemeleri [53]

Elektrot Türü	Çalışma Aralığı E, V (DKE' ye karşı)*	Artık Akım	Susuz çözeltide kullanımı	Yüzey kaplama tutumu
Grafit çubuk (işlenmemiş)	-1,3 - +1,19	yüksek	evet	Ucun kesilmesi ile yeniden kullanım
Vaks ile emprenye edilmiş grafit	-1,38 - +1,35	orta	hayır	Ucun kesilmesi ile yeniden kullanım
Camsı karbon	-0,8 - + 1,2	Düşük**	Evet	Parlatma
Karbon pasta	-1,6 - +1,7	Düşük	hayır	Yüzey yenileme
Karbon Fiber	-0,6 - + 1,2	Düşük	Evet	

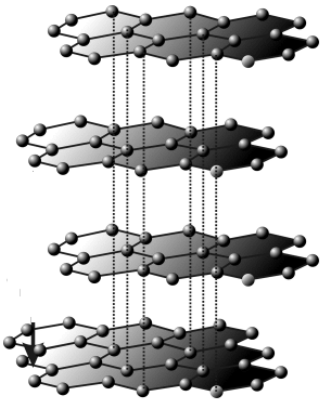
*çalışma ortamına bağlı, doygun kalomel elektrot (DKE)

** karbon pastadan daha yüksek

Grafit Elektrotlar

Rogers ve Lord voltametrik çalışmalarda grafiti, çalışma elektrodu olarak ilk kez kullanan olmuşlardır. Morris ve Schempf ise yaptıkları çalışmalarda grafitin gözenekli yapısınının doldurulması ile artık akımın azalması ve tekrarlanabilirliğin arttırılması

üzerine vaks ile emperye edimiş grafit elektrodu önermişlerdir. Son yıllarda ise grafit tozunun mineral yağ ile karıştırılmasıyla hazırlanan karbon pasta elektrotlar ön plana çıkmaktadır. Grafit, yumuşak ve gözenekli bir yapıda olup yüksek adsorblama kapasitesine, yüksek elektriksel iletkenliğe ve oksijene karşı yüksek aktiviteye sahiptir. Şekil 4.2' de tipik bir grafit elektrodun yapısı gösterilmektedir.



Şekil 4.2 Grafit elektrodun yapısı [54]

Yapının kenarındaki gruplar okside olduğu zaman bir çok fonksiyonel grup (hidroksil, karbonil, karboksil, kinon) oluşur. Yapıdaki kinoik kısımlar yüzeydeki yük aktarımını kolaylaştırırken, oksidasyon derecesine göre de okside kısımların miktarı değişmektedir. Buna göre, oksidasyon basamağı düşük ise hidroksil gruplar, oksidasyon basamağı yüksekse karboksil ve kinoik fonksiyonel gruplar çoğunlukta olur. Yüzeyin tamamen bozunması durumunda ise CO_2 çıkışı görülür [54].

Pourbaix tarafından grafit elektrot için verilen yükseltgenme reaksiyonları:

$$C + 2H_2O \leftrightarrow HCO_2H + 2H^+ + 2e^-$$

$$C + 2H_2O \leftrightarrow HCO_2^- + 3H^+ + 2e^-$$

$$C + 3H_2O \leftrightarrow H_2CO_3 + 4H^+ + 4e^-$$

$$C + 3H_2O \leftrightarrow HCO_3^- + 5H^+ + 4e^-$$

$$C + 3H_2O \leftrightarrow CO_3^{2-} + 6H^+ + 4e^-$$

Grafit elektrot tamamen okside olduğunda aşağıdaki reaksiyonlar sonucunda CO_2 ve CO'e dönüşür.

$C + H_2O \leftrightarrow CO + 2H^+ + 2e^-$

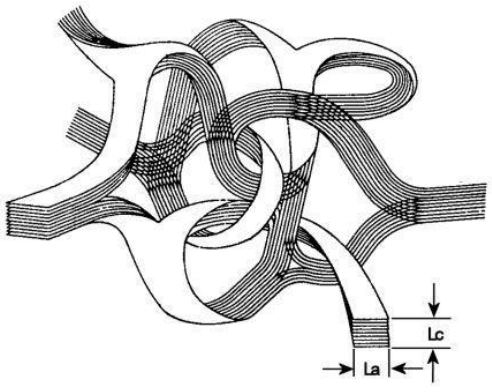
$C + 2H_2O \leftrightarrow CO_2 + 4H^+ + 4e^-$ [48]

Camsı Karbon Elektrotlar

Zittel ve Miller ilk kez camsı karbonu, elektrot materyeli olarak kullanmışlardır. Camsı karbon elektrotlar, kimyasal maddelere karşı dayanıklı olan, geçirgen olmayan ve elektriksel olarak iletken olan maddelerdir. Tüm bu karakteristik özelliklerinden ötürü, bu elektrotlar karbon pasta elektrotlarla karşılaştırıldığında sulu ve susuz çözücülerde daha iyi mekanik kararlılık sağlamaktadır [53].

Camsı karbon, elektrokimyasal amaçlar için yaygın kullanılan karbon malzemelerinden biridir. Yüksek basınç ve sıcaklık altında polimerlerin (genellikle poliakrilonitril) kontrollü olarak parçalanmasıyla elde edilir. Isıtma işlemi, karbon dışındaki bütün atomlar tamamen kaldırılana kadar devam eder. Ortaya çıkan karbon malzemesi konjuge bir karbon mikroyapısına sahiptir ve ticari olarak çubuklar, plakalar veya diskler şeklinde gelir. Camsı karbon grafitten daha sert bir malzemedir. Dolayısıyla bu malzemenin suya ve gaza dayanıklı olduğu düşünülmektedir.

Camsı karbon elektrotlarının kenar ve taban alanların rastgele bir kombinasyonuna sahip olduğu bilinmekle birlikte, bu karbon mikroyapısının kompleks bir yüzey kimyası ve nispeten düşük oksijen içeren organik fonksiyonel grupları vardır. Dolayısıyla, bu yüzeyde elde edilen elektrokimyasal tepki bu karbon elektrodunun hazırlanması ve ön işleme tabi tutulmasına büyük ölçüde bağlıdır [55]. Şekil 4.3' te camsı karbon elektrodun amorf yapısı gösterilmektedir.



Şekil 4.3 Camsı karbon elektrodun amorf yapısı [55]

Genellikle tekrarlanabilir yüzeylere sahiptirler ve kimyasal tepkimelere girmezler. Ayrıca diğer elektrotlara göre daha düzgün ve pürüzsüz elektrot yüzeyine sahiptirler. Camsı karbon elektrotlar, artık akımlar ve gürültü seviyeleri bakımından uygundur ancak karbon pasta elektrotlar ile olduğunda daha yüksek sonuç verir [25].

Boş camsı karbonun duyarlılığı düşük olduğu için camsı karbonun yüzeyi istenilen yüzey özelliklerini elde etmek için genellikle yüzey modifikasyonuna tabi tutulur. Camsı karbonun yüzey modifikasyonu için ince film metalleri, iletken polimerler, selektif organik reaktifler, kil mineralleri ve iyon değiştiriciler kullanılır. Bazen, birden fazla modifiye edici katman kullanılır. Metal filmler (civa, bizmut, altın, antimon, bakır) metal katyonların biriktirilmesini ve çöken metallerin sıyrılma sürecini kolaylaştırır. İletken polimerler (polianilin, selüloz asetat, nafyon) kompleks örneklerde makromoleküllere karşı seçicilik sağlayabilir ve katyon değiştirici olarak rol oynayabilir. Böylece metallerin birikimini kolaylaştırabilir. Metal katyonların elektrolitik olmayan birikiminde uygun olan kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrotları üretmek için taç eterleri ve EDTA (etilendiamintetraasetik asit) gibi organik ligandlar kullanılır [48].

Karbon Fiber Elektrotlar

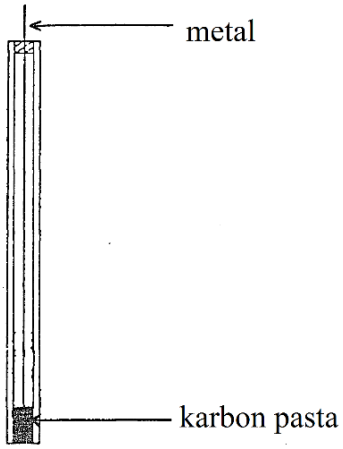
Karbon elektrot iyi polarizlenebilen bir elektrottur ve bununla birlikte elektriksel iletkenliği ise ısıl davranışına, mikrodokusunu, hibridizasyon ve heteroatomlar içeriğine bağlıdır. Buna ek olarak, karbonun amfoterik karakteri zengin elektrokimyasal özelliklerinin bir vericiden alıcı durumunda kullanılmasını sağlar. Bunun yanı sıra, karbon malzemeler çevre dostudur. Son yıllarda karbonun erişilebilirlik, kolay işlenebilirlik ve nispeten düşük maliyete sahip olması nedeniyle elektrot materyali olarak kullanılması açısından büyük bir ilgi gördü. Farklı çözeltilerin içinde kimyasal olarak kararlı ve geniş bir sıcaklık aralığı içinde performansa sahiptir. Belirtilen tüm özellikler dikkate alındığında karbonun elektrokimyasal kapasitörlerin enerji depolalanması için bir malzeme olarak kullanılması son derece ilgi çekici olduğu görülmektedir. Yüksek performanslı karbon fiberler, termoset ve termoplastik reçine sistemleri ile birlikte kullanılabilir. Poliakrilonitril (PAN) bazlı karbon fiberler sürekli gelişim altındadır ve düşük yoğunluklu ve daha dayanıklı maddeler üretmek amacıyla kompozitler kullanılmaktadır.

Birleştirici bir madde olarak haraket eden bir polimerik/ kopolimerik arayüz uygulanması, karbon fiber ve polimerik matris arasındaki ara yüzey özelliklerini güçlendirmek için geliştirebilir. Bununla birlikte, bu ara yüzey reaktif grupların karbon yüzeyine güçlü bağlı olması gerekmektedir. Bu nedenle bu kopolimer malzemeleri izleyen diğer işlemlerin yanında örneğin termoset termoplastik reçine sistemleri veya enzimlerin immobilizasyonu için (biyosensör mikroelektrot üretimi için) dayanıklıdırlar. Bu nedenlerden dolayı, kuvvetli bağlanmış polimerlerin veya kopolimerlerin detaylı karakterizasyonu, homojen ince filmler için önemlidir. Son yıllarda bir çok analitik uygulamada ultramikro elektrota artan ilgi karbon fiberlerin kullanımını ön plana çıkarmaktadır. Çapları 5-20 μm fiberler kullanılmakta ve en önemli üstünlükleri, küçük ölçütleri nedeniyle çeşitli mikro çevresel ölçümlere olanak sağlamaktadır [56].

BÖLÜM 5

KARBON PASTA ELEKTROTLAR

Son yıllarda, karbon elektrotları elektroanaliz ölçümler için düşük maliyetli ve düşük kimyasal reaktivitesinden dolayı en çok kullanılan malzemelerden olmuştur [57]. Karbon pasta elektrodu ilk olarak Adams tarafından 1958 yılında tanıtılmıştır. Genellikle karbon pasta elektrotlar (CPE), bakır veya grafitin takılabildiği (yerleştirildiği) bir teflondan oluşur. Aşağıda Şekil 5.1' de tipik bir karbon pasta elektrot gösterilmiştir [58].



Şekil 5.1Tipik bir karbon pasta elektrot [58]

Adams yaptığı elektrodu sıvı bağlayıcı madde ile grafitin karıştırılmasıyla elde etti. Karışımdan elde edilen pasta kıvamındaki madde kapiler tüp formunda bir elektroda doldurulmuştur. Elektriksel iletim pasta ile teması olan bir bakır tel kullanılarak yapılmıştır. Buradaki avantaj, elektrotun pasta kıvamına sahip bir yapıda olması ile birlikte yüzeyinin kolayca yenilenebilir olmasıdır. Halen, karbon pasta elektrotlar grafit ve nujol, silikon yağı veya mineral yağ gibi bağlayıcı bir maddeden oluşmaktadır. Nujol

veya mineral yağ gibi tipik bağlayıcı maddeler, asetonitril gibi sulu olmayan çözücüler içinde kaydadeğer bir çözünürlüğe sahiptir. Ayrıca bu elektrotlar yeterli elektron transfer hızları için bir ön elektrokimyasal işlem gerektirebileceğini belirtmelidir.

Adams tarafından tasarlanan karbon pasta elektrotları grafit elektrotla aynı özellikleri taşır ancak çok daha kolay hazırlanırlar [58].

CPE, saf karbon materyaline kıyasla oluşan artık akım ve daha iyi tekrarlanabilirlik açısından nitelendirilidiğinde algılama sınırları ve analizin tekrarlanabilirliğinin gelişmiş olduğu görülmektedir. Karbon pasta elektrodun özellikleri, kullanılan spesifik bileşenlere, hazırlanma ve sürdürme biçimine bağlıdır.

Karbon pasta elektrotları sulu çözeltide yaygın olarak kullanılmaktadır. Fakat sulu olmayan ortamlarda (asetonitril veya metanol gibi) kullanıldığında, karbon pastası matrisi parçalanmaya eğilim gösterir. Bu kırılmanın nedeni, bağlama sıvısının çözünmesi veya grafitin tercih edilen ıslatma işleminin çözücü gibi görünmesidir. Bu sorun bir yüzey aktif ajanın eklenmesiyle çözülebilir. CPE' nin kullanabileceği potansiyel aralığı diğer katı elektrotlara kıyasla oldukça geniştir [53].

Karbon pasta elektrotların tarihsel gelişimi:

- *1959 – 1963 karbon pastanın başlangıcı ve ilk uygulamaları:* Adams ve arkadaşları, karbon pasta elektrotların temel karakteristiklerini inceleyen ve ilk kez kullananlar olmuşlardır.

- *1964 – 1965 karbon pastanın ilk kez modifiye edilmesi:* Adams ve arkadaşları, pastaya bir modifiye edici katılarak hazırlanan ve karbon pasta elektrotların doğrudan modifikasyonu sonucu elektrot performansının incelenmesi ve geliştirilmesi üzerine çalışmışlardır.

- *1974 elektrolitik bağlayıcılı karbon pastaların ortaya çıkışı:* elektrolitte doğrudan çözünen bileşiklerin morfolojik ve yapısal değişimleri ile redoks davranışlarınn araştırılması ön plana çıkmıştır.

- *1981 – 1990 kimyasal olarak modifiye karbon pasta:* karbon pastanın, karbon parçacıklarının dimetilglioksimin meranolik çözeltisinde bekletilmesi ile modifiye edilmesi karbon pasta elektrotların tarihinde dönüm noktası olmuştur.

-*1988 biyolojik olarak modifiye karbon pasta elektrotlar:* Matuszewski ve Trojanowicz, glukoz oksidazı karbon pasta içine karıştırarak bir karbon pasta elektrot

hazırlamışlardır. Bu çalışmadan yola çıkarak karbon pasta temelli enzimatik biyosensörler ortaya çıkmıştır.

-*1991 karbon pasta ile yarışan sağlam karbon kompozitler:* yumuşak karbon pastaların kolay modifiye edilebilen ancak daha sağlam matriksli maddelerle yer değiştirmesine yönelik bir eğilimi olması ve böyle bir substratın da perde baskılı elektrotların hazırlanması için uygun olduğu ispatlanmıştır [59].

5.1 Modifiye Karbon Pasta elektrotlar

Modifiye karbon pasta elektrotlar (MCPE) için tipik bir pasta karışımı grafit tozunun ortamda karışmayan uygun bir bağlama sıvısı ile basitçe karışmasıyla hazırlanır. Bu sayede modifiye yüzeyler kolayca yenilenebilir hale getirilir. Modifiye edici madde basitçe grafit ve pasta karışımı olup modifiye edicinin pasta içerisindeki bileşimi genellikle % 10 ile % 30 arasında değişmektedir [32].

Literatürde karbon pasta elektrodunun (CPE) modifikasyonunun ilk ortaya çıkışı, 1965' te Schultz ve Kuwana tarafından yayınlandı. CPE' nin modifikasyonu, organik ve organometalik bileşiklerin doğrudan n-undekan ya da naftalen pasta bağlama sıvısı içine aktarılmasıyla yapılır. Elektrodun bu değişikliğinin arkasındaki fikir, bileşikleri çözmek için asetonitril gibi bir organik çözücünün kullanılmasına başvurmaksızın CPE kullanarak suda çözünmeyen bileşiklerin voltametrik ve kronopotensiyometrik davranışlarını incelemektir. Bununla birlikte Kuwana, bu şekilde modifiye edilmiş bir CPE' nin elektroanalizde yararlı olabileceğini bildirdi. Bu durum yepyeni bir araştırma alanı açtı ve elektroanaliz için modifiye CPE' ler üzerinde çalışma 1975'ten beri oldukça popüler bir konu oldu [60]. Kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrotlar, elektrokimyasal analiz yöntemlerinin hassasiyetini ve seçiciliğini geliştirdikleri için yeni elektrotların geliştirilmesi ve uygulanması bakımından son yıllarda büyük ilgi görmektedir [61], [62].

Kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrotlar, analitik amaçlar için kullanılabilecek yeni niteliklere sahiptir. Yüzey özellikleri değiştirilebilir, farklı prosedürlerle hazırlanabilir ve elektrot materyalinin polimer kaplamalı, fonksiyonalize edilmiş ve elektrostatik olarak bağlanmış olup olmadığına göre sınıflandırılabilir [62], [63]. Bu elektrotlar arasında karbon pasta elektrotlar yapılarının kolaylığı, yüzeyin kolayca yenilenebilirliği, daha geniş bir potansiyel aralığına sahip olması gibi özelliklerinden dolayı yaygın bir

şekilde kullanılmaktadır [62]. Kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrotların tanımı ve üretimi IUPAC raporunda belirtilmiştir [64].

Kuwana ve French, bir karbon pastası matrisine elektroaktif bir madde katarak kimyasal olarak modifiye edilmiş karbon pasta elektrotlarının yapımını ilk bildiren kişilerdiler. İlgili çalışmalar daha sonra çeşitli gruplar tarafından gerçekleştirilmiştir. Cheek ve Nelson, etilendiamin tetraasetik asit içeren organosilan ile grafit tozu ve Nujol'ü fiziksel olarak karıştırarak etilendiamin ile modifiye edilmiş karbon pasta elektrodunu bildirmişlerdir. Daha sonra hazırladıkları elektrodu gümüş iyonu tayininde kullandılar. Altının voltametrik tayini için bir anyon değiştirici ile kimyasal olarak modifiye edilmiş bir karbon pasta elektrodu kullanmışlardır. Wang ve arkadaşları diferansiyel puls voltametrisi (DPV) ile belirlenen bakır iyonlarını ön konsantre hale getirmek için katyon değiştirme reçinesini doğrudan pasta karışımına dahil ederek kullanılmıştır. Çeşitli organik değiştiriciler, başta kinonlar ve fenilendiaminler, kararlı bir katalitik elektrokimyasal tepkiye sahiptir [60].

Modifiye karbon pasta elektrotların sınıflandırılması ve bu yöntemlerin avantaj ve dezavantajları aşağıda ayrı başlıklar halinde ele alınacaktır.

Adsorpsiyon ile modifikasyon: Elektrot yüzeyine bir analitin adsorpsiyonu genellikle ölçüme olumsuz etkisi olmasına karşın, adsorpsiyon yöntemi bir değiştirici (modifiye edici) bağlanması için uygun bir yoldur. Bu yöntemin modifikasyonda kullanımının en önemli avantajı kolay olmasıdır. Karbon, özellikle aktif karbon, doğası gereği çok iyi bir adsorbandır. Ikeda ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada karbon pasta ile p-benzokinonu bir redoks mediatörünü karıştırarark bir elektrot gövdesi içerisine karışımı yerleştirmişlerdir. Karbon pasta elektrot yüzeyi düzeltilmiş ve glukoz oksidaz solüsyonundan bir damla yüzeyin üzerine yerleştirilmiştir. Çözücünün buharlaştırılmasından sonra, 1:4 oranında Kolloidon-etanol karışımı adsorplanmış enzimi dengelemek için nitroselüloz ince film formunda üzerine sürülmüştür. Adsropsiyon yönteminin modifikasyon için kullanılmasındaki en büyük problem modifiye edicinin genellikle elektrot yüzeyine sıkı tutulmamasıdır [60].

Kovalent bağ ile modifikasyon: CPE modifikasyonunun bir diğer önemli aracı modifiye edicinin CPE' ye kimyasal olarak bağlanmasıdır. Bu yöntemin bir çok avantajı bulunmaktadır bunlardan en önemlisi modifiye edicinin CPE yüzeyine yakın olması ile daha hızlı elektron transfer oranları vermesidir. Ayrıca kovalent bağ ile modifiye edilmiş elektrotlar akış sistemlerinde kullanılmak için mükemmel adaydır. En önemli ve

bilinen dezavantajı ise yöntemin çoğu zaman uzun ve karmaşık olmasıdır . Bir diğer önemli dezavantajı ise bazı durumlarda, kovalent bağ ile modifiye edilmiş CPE yüzeylerinin kolayca yenilenemeyecek olmasıdır [60].

Polimer kullanılarak modifikasyon: CPE' leri modifiye etmek için polimerlerin kullanımı literatürde yaygınlaşmıştır. Bu alandaki çalışmalar, muhtemelen şu gerçeklerden kaynaklanmaktadır: 1) polimerler elektrot yüzeyinde birçok farklı fonksiyona sahiptirler ve 2) elektrot yüzeyine polimer yerleştirmek için birçok teknik bulunmaktadır. Polimer genellikle elektrot yüzeyinde ince bir tabaka halinde uygulanır. En yaygın kullanımlardan biri, polimer filmini koruyucu bir tabaka olarak kullanmaktır. Polimer tabakası, çıplak elektrot yüzeyini normalde kirleten veya zehirleyen türlere engel oluşturabilir. Bir polimer veya polimerizasyon tekniğini kullanmanın en önemli avantajı immobilizasyon prosedürlerinin genellikle oldukça kolay olmasıdır. En önemli dezavantajı olarak ise elektroaktif türlerin geçirgenliği ve polimer filmindeki elektronların göç etme yeteneğidir. Geçirgenlik, modifikatörlerin sıkışması için kullanılan polimer filmler için de önemlidir. Film modifiye ediciye geçirimsiz olmalı, ancak analit türlerine serbest geçiş yapılmalıdır. Bu pratikte yapılamaz ve sonuç, birçok tuzak enzim sisteminin yavaş kinetik davranışıdır [60].

Doğrudan katıp karıştırma ile modifikasyon: Basitliği ve etkililiği nedeniyle en popüler modifikasyon yöntemidir. Modifiye ediciyi doğrudan karbon pastaya katarak karıştırmaktır. Doğrudan katma karıştırma ile karbon pastayı modifiye etmek için iki basit yol vardır. birincisi, modifiye ediciyi bağlama sıvısı içinde çözmek ki buda lipofilik özelliklere sahip olan modifikatörler için iyi iş görür. Diğeri ise, modifiye ediciyi önceden hazırlanmış bir karbon pastasına eklemektir. Bu teknik bir çok avantaja sahiptir. Bunlardan en önemlisi yöntemin kolay ve hızlı gerçekleştiriliyor olmasıdır. Bir diğer belirgin avantajı ise karbon pastasına modifikasyon yapıldığı için elektrot yüzeyini yenilemek oldukça kolaydır. Doğrudan katma karıştırmanın dezavantajları arasında, analit ortamında modifiye edicinin çözünmezliğinin olması gerekliliği bulunur. Hafif çözünürlük bile modifiye edici maddenin analit solüsyonuna yavaş yavaş süzülmesine neden olabilir ve bu da tekrarlanabilirliği ciddi şekilde etkileyebilir [60]. Çizelge 5.1' de literatürde yer alan bazı Pb^{2+}, Cu^{2+} ve Hg^{2+} iyonlarına ait modifiye karbon pasta elektrot ile tayinleri ve analitik özellikleri verilmiştir.

Çizelge 5.1 Literatürdeki bazı Pb^{2+}, Cu^{2+} ve Hg^{2+} iyonlarının modifiye karbon pasta elektrot ile tayinleri ve analitik özellikleri

Elektrot	İyon	Kullanılan Yöntem	Süre	Gözlenebilme Sınırı (LOD)	Ref
Muz Dokusu ile Modifiye Edilmiş Karbon Pasta Elektrot	Pb^{2+}	DPASV	6 dak	0.10 mg/L	65
Liken (yosun) ile Modifiye Karbon Pasta Elektrot	Pb^{2+}, Cu^{2+}, Hg^{2+}	SV	5 dak	15, 6 ve 9 μmol dm^{-3} (sırasıyla)	66
Kuş Tüyü (Feather) ile Modifiye Karbon Pasta Elektrot	Pb^{2+}	DPASV	10 dak	0.121 mg/L	67
Çok Duvarlı Karbon Nanotüp ve Yeni Sentezlenmiş Schiff Bazı ile Modifiye Karbon Pasta Elektrot	Pb^{2+}, Cu^{2+}	KDASV	2 dak	9.0×10^{-4}-6.0×10^{-4} μmol/L (sırasıyla)	68
Silika Nanopartikülleri ile Modifiye Edilmiş Karbon Pasta Elektrot	Hg^{2+}	AdASV	1-10 dak	0.025-0.25 μmol/L	69
Ölü biyokütle ile Modifiye Edilmiş Karbon Pasta Elektrot	Pb^{2+}	DV	10 dak	0.01-4 mg/L	70
İşlenmiş ve İşlenmemiş Biyokütle ile Karbon Pasta Elektrot	Pb^{2+}	SV	5 dak	0.02-0.08 mg/L	71
Cansız Hücreler ile Karbon Pasta Elektrot	Pb^{2+}	SV	>2 saat	4.0×10^{-3}-6.0×10^{-5} mg/L	72
İletken Madde ile Modifiye Edilmiş Karbon Pasta Elektrot	Pb^{2+}	DTV	15 dak	0.1-2 mg/L	73
Ölü Hücreler ile Modifiye Edilmiş Karbon Pasta Elektrot	Cu^{2+}	SV	30 dak	5.0×10^{-7}-1.0×10^{-5} mol/L	74

Çizelge 5.1 Literatürdeki bazı Pb^{2+}, Cu^{2+} ve Hg^{2+} iyonlarının modifiye karbon pasta elektrot ile tayinleri ve analitik özellikleri (devamı)

Elektrot	İyon	Kullanılan Yöntem	Süre	Gözlenebilme Sınırı (LOD)	Ref
Lektin ile Modifiye Edilmiş Karbon Pasta Elektrot	Hg^{2+}	ASV	4 dak	0.0474 mg/L	75
Bitki Dokusu ile Modifiye Edilmiş Karbon Pasta Elektrot	Hg^{2+}	ASV	10 dak	57,75 µg/L	76
Polistirensulfonat Katkılı Stabilize Au Nanoparçacıklı Modifiye Camsı Karbon Elektrot	Hg^{2+}	DTV	5 dak	0.05 µmol/L	77
Yeni Bir İyonla Baskılanmış Polimerik Nanoparçacık ve Çok Duvarlı Karbon Nanotüpleri ile Modifiye Edilmiş Karbon Pasta Elektrot	Hg^{2+}	DPAS	2 dak	5 nmol/L	78
4-tert-Butil-1-(etoksikarbonilmetoksi)tiyakaliks-4-aren ile Modifiye edilmiş Camsı Karbon Elektrot	Hg^{2+}	DTV	5 dak	5.0×10^{-9} mol/L	79
Kaliks[4]-aren Modifiye Karbon Pasta Elektrot	Cu^{2+}	DPASV	10 dak	1.1 µg/L	80
2-aminotiyazol Fonksiyonlu poli(GMA-MMA-DVB) Mikroküre ile Modifiye Karbon Pasta Elektrot	Hg^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}	KDASV	10 dak	12.3, 2.8 ve 4.5 µg/L (sırasıyla)	81

BÖLÜM 6

AĞIR METALLERİN CANLILAR ÜZERİNDEKİ ETKİLERİ ve TAYİN YÖNTEMLERİ

Doğal olarak bulunan 92 elementten yaklaşık 30 metal ve metaloidler insanlar için potansiyel olarak toksiktir. Bunlar; Be, B, Li, Al, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, As, Se, Sr, Mo, Pd, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, W, Pt, Au, Hg, Pb ve Bi. Ağır metaller, atom ağırlığı 40, 04' ten (Ca' nın atom kütlesi) daha yüksek olan metalik elementlerin jenerik terimidir. Doğal ve antropojenik (doğada insanoğlunun neden olduğu etkiler) yollarla çevreye girerler. Bu tür kaynaklar şunları içerir: yerkabuğunun doğal olarak bozunması, madencilik, toprak erozyonu, şehiriçi akışı, kanalizasyon atıkları, bitkilere uygulanan zararlı veya hastalık kontrol ajanları, hava kirliliği düşüşü [82]. Herhangi bir metal (veya metalloid) türü, insan ya da çevresel etkiye zararlı bir formda veya derişimde ortaya çıkarsa 'kirletici' olarak düşünülebilir [83]. Bazı bireyler öncelikle iş yerinde bu kirleticilere maruz kalsalar da çoğu insan için bu toksik elementlere maruz kalmanın ana yolu gıda (yemek ve su) ile gerçekleşir. Ağır metallerin kirlilik zinciri, sanayi, atmosfer, toprak, su, gıdalar ve insan olmak üzere döngüsel bir düzen izler. Toksisite ve ortaya çıkan bir kirleticinin insan sağlığına yönelik tehdidi elbette belirli bir konsantrasyon aralığında olsa da ağır metallere ve metaloidlere nispeten daha düşük seviyelerde de kronik olarak maruz kalmanın olumsuz etkilere neden olabileceği iyi bilinmektedir. Bu nedenle başta gelişmiş ülkeler olmak üzere insanların ağır metallere maruz kalınması, kronik olarak alınması ve adsorpsiyonu hakkında artan bir endişe görülmektedir. Populasyonlar (nüfuslar) genel olarak daha temiz bir çevreyi ve artan insan faaliyetlerinin sonucu olarak insanlara ulaşan kirletici maddelerin miktarlarını azaltmayı talep ediyor. Kurşun (Pb), civa (Hg) başta olmak üzere ağır metallerin insanlarda yararlı etkileri olmadığı gibi bilinen bir denge mekanizmasıda yoktur. Düşük derişimlerde bile

maruz kalınması insan sağlığı açısından olumsuz etkilere neden olmakla birlikte görünen etkileri de çeşitlidir. Nörotoksik ve kanserojen etkileri de kapsar ancak bunlarla da sınırlı değildir [82]. Aşağıda ağır metallerden kurşun (Pb^{2+}), bakır (Cu^{2+}) ve civaya (Hg^{2+}) ayrıntılı olarak yer verilmiştir.

Kurşun: toksikolojik açısından önemli bir elementtir. Kurşun, günümüzde çatı kaplama tabakalarından, Xrayler için ekranlara ve radyoaktif emisyonlara kadar bir takım önemli kullanım alanlarına sahiptir. Diğer kirleticiler gibi kurşun daima bulunur ve metalik kurşun inorganik iyonlar ve tuzlar olarak bulunabilir. Besinler, kurşuna maruz kalmanın en önemli kaynağı olmakla birlikte hava (çoğunlukla petrol kaynaklı kurşun) ve içme suları bu hususta önemli bir yer tutar. Yiyecek olarak kullanılan bitkiler ortam havasından ve topraktan kurşunu alabilirler ve hayvanlar da bu kurşunlanmış bitkilerden beslenebilirler. Insanlarda bu döngüde kurşunla kirlenmiş bitkileri veya hayvan gıdalarını tüketerek vücuda kurşun alınımını gerçekleştirirler. Diğer kaynak ise kurşun içeren kapların veya kurşun esaslı seramiklerin kullanılmasıdır. Kan dolaşımına girdiğinde, kurşun öncelikle kan, yumuşak doku ve mineralleştirme dokusu arasında dağılır. Yetişkinlerin kemikleri ve dişlerindeki kurşun, toplam vücut yükünün % 95'inden fazlasını içerir [82].

Bakır: toprakta doğal olarak oluşan metalik bir elementtir. Ortalama bir konsantrasyonda yaklaşık 50 ppm civarındadır. Tüm hayvanlarda ve bitkilerde bulunur ve insanlar ve hayvanlar için az miktarda gerekli besin maddesidir. Çevresel bakır salınımlarının başlıca kaynakları, bakır madenciliği, bakırın ergitilmesi, rafine edilmesi, tel ve sac gibi üretilmesini sağlayan endüstrilere ve fosil yakıtın yanmasına dayanmaktadır. Su boruları genellikle bakırdan yapılır ve banyo amatürleri pirinç ve bakır içeren bronz alaşımlarından yapılabilir. Içme suyundaki bakırın ana kaynağı, asidik su nedeniyle bakırın borulardan ve banyo armatürlerinden süzülmesinden kaynaklanmaktadır. Banyo armatürlerinde oluşan mavi-yeşil lekeler sudaki bakır varlığının bir işaretidir. Yüksek dozda bakıra maruz kalınması karaciğer toksisitesine, kırmızı kan hücrelerinin tahrip edilmesine ve böbreklere zarar verebilir. Daha da ilerisi ölümle sonuçlanabilir [63].

Civa: çevredeki en toksik ağır metallerden biridir. Çevresel olarak civa, tarım endüstrisi, ilaç, kağıt hamuru, organik sentezlerde katalizörler, termometreler, piller, amalgamlar ve klor ve kostik soda üretiminde karşımıza çıkar. Yüksek düzeyde metalik, inorganik veya organik civa maruziyeti beyne, böbreklere ve gelişmekte olan fetusa kalıcı hasar

verebilir. Civa toksisitesi kimyasal formuna (iyonik < metalik < organik) bağlıdır. Gıdadan, organik civa bileşiklerinin çoğu %90 oranına kadar absorbe edilir. Civa çoğu gıdada ve içecekte < 1 ile 50 µg/kg seviyelerinde tespit edilebilir. Daha yüksek seviyelere genellikle deniz gıdalarında rastlanılır [30]. Civa tayini, yüksek toksisite, reaktivite ve civanın aşırı haraketliliği nedeniyle önemli bir konudur ve civanın insan sağlığı için önemli bir riski vardır [83]. Düşük konsantrasyonlarda civaya maruz kalınması (civa buharının solunması) hafıza kaybı, nöromüsküler değişiklikler, baş ağrısı, böbrek ve tiroid üzerinde önemli etkilere yol açtığı görülmüştür. Ayrıca yüksek bir civa miktarına maruz kalınması ölümle sonuçlanabilir [83].

Çok bileşenli doğal ve endüstriyel maddelerde ağır metal iyonlarının belirlenmesi için çeşitli yöntemler ve yeni malzemler üretilmesi günümüzde yaygın olarak çalışılmaktadır. Sıyırma voltametrisi gibi yüksek duyarlı elektroanalitik yöntemler, ağır metallerin µg/L altındaki seviyelerde belirlenmesine olanak tanır [50]. Çevresel, biyolojik ve gıda örneklerinde ağır metallerin detaylı analizi için literatürde çeşitli yaklaşımlar yer alır. Çevresel numunelerde , atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS) [82] ve atomik emisyon spektroskopisi (AES) [84] ağır metallerin kantitatif analizleri için yaygın kullanılan yöntemlerdendir. İndüktif olarak birleştirilmiş plazma- kütle spekroskopisi (ICP-MS) [68] daha yeni bir teknoloji olup hızlılık ve çok elementli eser analizler için kullanılmaktadır. Atomik floresans spektroskopisi (AFS) [61] absorpsiyondan sonra tekrar açığa çıkan ışığı ölçen ve tek element analizi yapılan bir tekniktir. X-ışını floresans spektroskopisi (XRF) [64] ve nötron aktivasyon analizi (NAA) gibi radyokimyasal yöntemler de atom yapısıyla sıkı sıkıya bağlantılıdır. Ağır metallerin eser miktarlarını tayin etmek amacıyla hassasiyet ve seçicilik bakımından elektroanalitik yöntemler son zamanlarda basitlik, hızlılık ve nispeten düşük maaliyete sahip olması nedeniyle de çevre ve sağlık analizlerinde önemli bir yer kazandı. Bu yöntemlerden bir çoğu geniş dinamik bir aralık ile birleşince mükemmel bir algılama limitleri sergilemektedir. Ölçümler genellikle çok küçük örneklerde, tipik olarak mikrolitrelik hacim aralığında yapılabilir. Başlıca olarak yöntem polarografi, potansiyometri ve voltametriyi içerir. Sıyırma voltametrisi (özellikle diferansiyle puls anodik sıyırma voltametrisi ve adsorptif sıyırma voltametrisi) ağır metal miktarının belirlenmesi için en yaygın kullanılan yöntem olup aynı zamanda alternatif (ilginç) bir seçenek olarak görülmüştür.

Bu tekniğin avantajları arasında hassasiyet (bazı durumlarda 10^{-10} mol/ L) ve güvenilirlik önplana çıkmaktadır. Bu tekniğe göre yaygın olarak analiz edilen metaller arasında Al, Fe, Cr, Co, Mo, Cd, Pb, Zn, Cu, ve Ni bulunur [82]. Aşağıda çizelge 6.1' de ağır metal analizinde yaygın olarak kullanılan elektrokimyasal yöntemleri göstermektedir.

Çizelge 6.1 Ağır metal tayininde kullanılan elektrokimyasal yöntemleri [82]

Yöntem	**İlke**	**Analiz Türü**	**Kullanım**
Atomik absorpsiyon spektrometrisi (AAS)	Enerjinin absorblanması, (özel bir radyasyon kaynağı ile).	Tekli ve çoklu element analizleri	Yaygın
İndüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon spektroskopisi (ICP-AES)	Plasma kullanarak uyarılmış atom ve iyonlar üretir.	Eş zamanlı ve çoklu element analizleri	Yaygın (Çevre analizlerinde)
ICP-MS	Iyon kaynağı olarak argon plasma kullanılır. Kütle/ yük oranından faydalanılır.	Eş zamanlı ve çoklu element analizleri	Yaygın (izotop tayininde)
Atomik floresans spektroskopisi (AFS)	Kesikli veya sürekli bir ışık kaynağından yayılan ışımanın absorplanması ile uyarılmış enerji düzeyine çıkan atomların temel enerji düzeyine dönerken yaydıkları ışımanın ölçülmesi	Tek element	Yaygın (civa, arsenik ve selenyum tayininde)
X-ışını floresansı (XRF)	x-ışınları yayar (karakteristik dalga boyunda)	Pek çok elementin eş zamanlı olarak belirlenmesi	Eser element analizi için uygun değildir.
Nötron aktivasyon analizi (NAA)	Radyoaktif çekirdeklerin yaydığı karakteristik nükleer radyasyonun ölçümü.	Eş zamanlı ve çoklu element analizleri	Yaygın (son derece hassas)
Elektrokimyasal yöntemler	Akım veya voltajın kontrol edilebilmesi, polarografi, potansiyometri ve sıyırma voltametrisi	Farklı metal iyonlarının ardışık analizi	Yaygın (Geçiş metalleri ve metaloidlerin tayininde)

BÖLÜM 7

DENEYSEL BÖLÜM

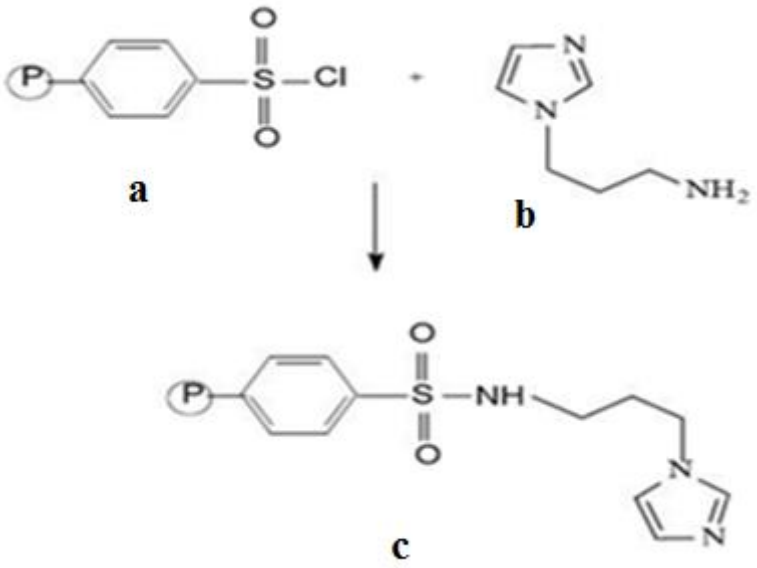
7.1 Kullanılan Cihazlar

- PST050 Radiometer Analitik Potansiyostat
- MDE 150 Radiometer Polarografik Stand
- Referans elektrot (Ag/AgCl, TR020)
- Yardımcı elektrot (TM020 Platin elektrot)
- Magnetik karıştırıcı (Yellowline MSH Hotplate)
- Ultra saf su cihazı (Millipore milli-Q water)
- Analitik terazi (Sartarius)
- pH-metre (WTW inolab pH 720)
- Pipet (10mL) ve Mikro pipet (5-10-100μL)
- Balon joje (500-1000mL) ve beher (50mL)

7.2 Kullanılan Kimyasallar

- Spektroskopik saflıkta grafit (Fluka,< 100μm)
- Parafin yağı (Fluka)
- Bu çalışmada, yeni bir fonksiyonel polimer reçine ile hazırlanmış karbon pasta elektrot kullanılmıştır. Fonksiyonel polimer reçinesi çapraz bağlanmış klorosulfonlanmış poli(stiren)-divinilbenzen (PS-DVB) ve

1-(3-aminopropil)imidazolun (API) reaksiyonu ile sentezlenmiştir. Bu amaçla, 10 g klorosulfonlanmış PS-DVB 2-metil pirolidon içinde çözülmüş (0.10 mol) API çözeltisine ilave edilerek karıştırıldı. Bu karışım oda sıcaklığında sürekli olarak çalkalandı. Reaksiyon içeriği 1 L su içine döküldü ve süzüldükten sonra aşırı miktarda su ve metanol ile yıkandı. Reçine oda sıcaklığında 24 saat vakum altında kurutuldu. Verim 12.50 gram olarak bulundu. PS-DVB-API reçinesinin yapısı aşağıdaki gibidir.



a) Çapraz bağlanmış klorosülfonlanmış poli(stiren)-divinilbenzen (PS-DVB)

b) 1-(3-aminopropil)imidazol (API)

c) APİ ile çapraz bağlanmış klorosülfonlanmış PS-DVB' nin reaksiyonu sonucu sentezlenen fonksiyonel polimer reçinesi (PS-DVB-API)

- HCl (%37' lik)
- Ultra saf su
- 1000 ppm' lik standart $Pb(NO_3)_2$ (Merck)
- 1000 ppm' lik standart $Cu(NO_3)_2$ (Merck)
- 1000 ve 10000 ppm' lik standart $Hg(NO_3)_2$ (%10 HNO_3, Merck)
- EDTA
- Potasyum hidrojen ftalat, (pH 4,01)

- Potasyum dihidrojen fosfat / di-Sodyum hidrojen fosfat, (pH 7,00)

Stok Çözeltilerin Hazırlanması:

- 0,5 M HCl çözeltisi:

  %37'lik HCl çözeltisinden 41,8 mL HCl balon jojeye aktarıldı ve hacmi saf su ile 1 litreye tamamlandı.

- $Pb(NO_3)_2$ çözeltisi:

  100 ppm'lik çözelti hazırlamak için; 1000 ppm'lik Pb^{2+} standart çözeltisinden 10 mL balon jojeye aktarıldı ve hacmi saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

- $Cu(NO_3)_2$ çözeltisi:

  100 ppm' lik çözelti hazırlamak için; 1000 ppm' lik Cu^{2+} standart çözeltisinden 10 mL balon jojeye aktarıldı ve hacmi saf su ile 100 mL' ye tamamlandı.

- $Hg(NO_3)_2$ çözeltisi:

  100 ppm'lik çözelti hazırlamak için 1000 ppm'lik Hg^{2+} standart çözeltisinden 10 ml balon jojeye aktarıldı ve hacmi saf su ile 100 ml'ye tamamlandı.

  10 ppm'lik çözelti hazırlamak gerektiğinde 100 ppm'lik stok metal iyonu çözeltisi saf su ile 10 kat seyreltilmiştir.

7.3 Elektrotların Hazırlanması

Bu çalışmada, %10 fonksiyonel polimer reçinesi, %65 grafit ve %25 parafin yağı oranına sahip pasta karışımında modifiye karbon pasta elektrot (P6) kullanılmıştır. Ayrıca %15 fonksiyonel polimer içeren karbon pasta elektrot (P5) da hazırlanmıştır. Ancak %10 fonksiyonel polimer içeren elektrot ppm seviyesindeki konsantrasyonlarda bile metal iyonlarının tayini için yeterli olduğundan fonksiyonel polimer yüzdesi daha yüksek, grafit oranı daha düşük olan P5 elektrodu detaylı olarak incelenmemiştir. Ayrıca fonksiyonel polimer ile modifikasyonun elektrodun performansı üzerindeki etkisini incelemek amacıyla fonksiyonel polimer reçinesi içermeyen %70 grafit ve %30 parafin yağı karışımından oluşan modifiye edilmemiş karbon pasta elektrot (P4) hazırlanmıştır. P6 ile gösterilen pastayı hazırlamak için; 20,4 mg fonksiyonel polimer

reçinesi havanda ezilerek iyice toz haline getirildi. Ardından üzerine 130 mg grafit ile 53,2 mg parafin yağı eklenerek homojen hale gelene kadar karıştırıldı.

0,5 mL'lik polipropilen insülin şırıngasının ucu bir maket bıçağı yardımıyla kesildi ve hazırlanan karbon pasta kesilen şırınganın ucu ile pistonu arasına doldurulduy. Piston ile pasta arasında kalacak şekilde çelik bir tel pistondan geçirilerek elektriksel temas sağlandı. Son olarak, şırınga pistonunun üst kısmından basınç uygulanarak uç kısımda yer alan pastanın sıkışması sağlandı ve bir aydınger kağıdı üzerinde emprenye edilerek yüzeyi düzgün ve parlak bir hale getirildi.

7.4 Örnek Hazırlanması

Musluk suyu örneği için herhangi bir ön işlem uygulanmamıştır. Biriktirme işlemi doğrudan 50 mL'lik örnek içinde yapılmıştır.

Sertifikalı atık su standardında Cu^{2+} tayini çalışılmıştır. Bunun için 10 mg/L Cu^{2+} içeren standart çözelti 200 kat seyreltilmiştir. Çözeltilerin pH'ları yaklaşık 5,0' a ayarlanmıştır. Aşağıdaki çizelge 7.1' te atık su standardının içerdiği iyonlar ve konsantrasyonları verilmiştir.

Çizelge 7.1 Atık su standardının içerdiği metal iyonları ve konsantrasyonları

Metal İyonu	Konsantrasyon mg/L	Metal İyonu	Konsantrasyon mg/L	Metal İyonu	Konsantrasyon mg/L
Ag	0,02	Na	0,1	Cr	0,02
Ca	0,002	Tl	5,0	Mg	0,002
Fe	20,0	As	0,2	Pb	0,1
Mo	0,04	Co	10,0	Zn	10,0
Se	0,5	K	0,5	Be	5,0
Al	20,0	Ni	10,0	Cu	10,0
Cd	0,02	V	20,0	Mn	10,0
Hg	0,2	Ba	0,003	Sb	5,0

7.5 Analiz İşlemi

Elektrodun Aktive Edilmesi ve Şartlandırılması:

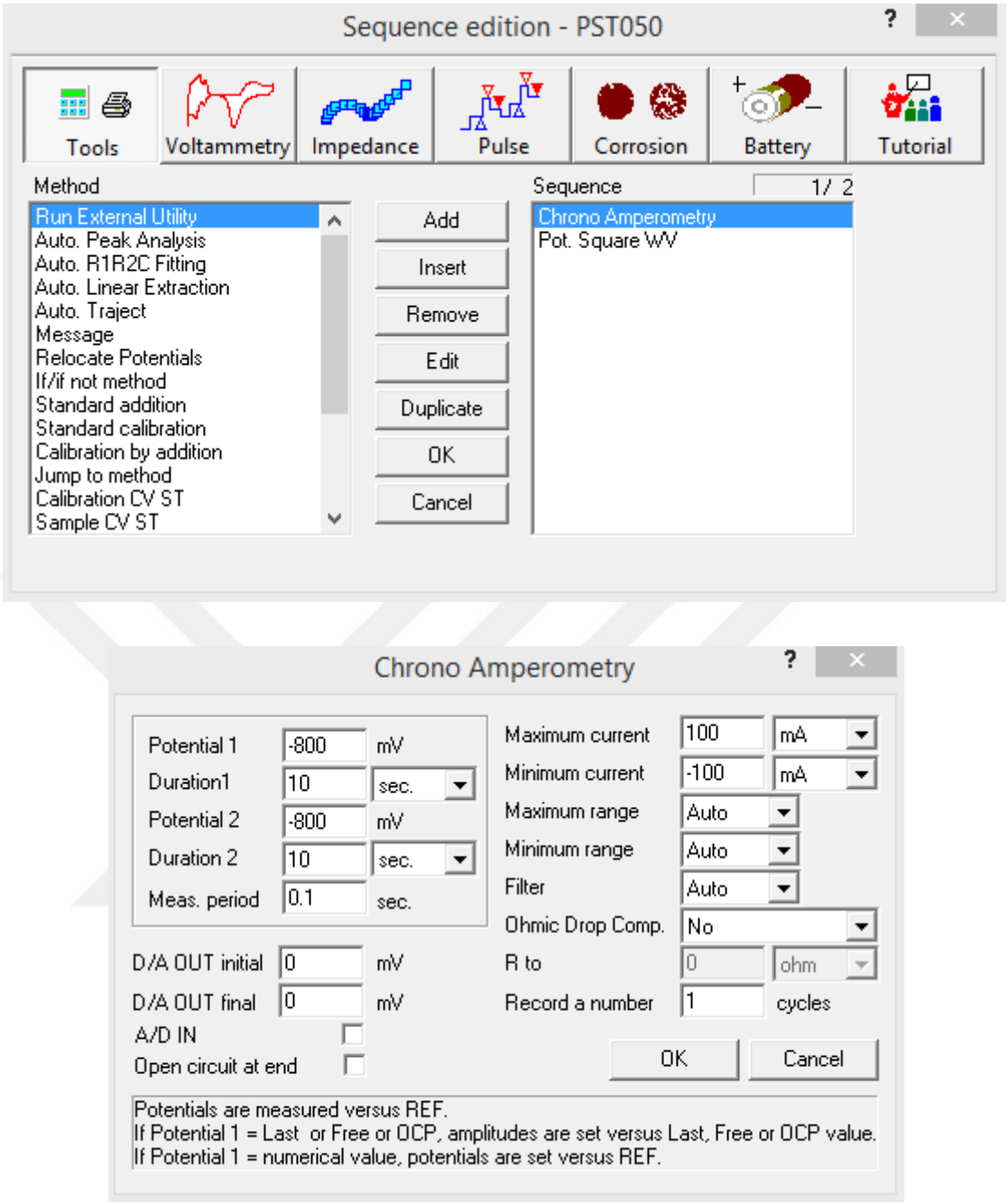
Yeni hazırlanan veya yüzeyi yenilenen elektrodun destek elektroliti içerisinde -800 ile +500 mV arasında KDAS (kare dalga anodik sıyırma) voltomogramları alınmıştır. Bu işlem benzer base line (taban çizgisi, zemin akımı) elde edilene kadar bir kaç kez tekrarlanmıştır. Daha sonra elektroda metal iyonu içeren çözeltide önderiştirme yapılarak aynı işlemler uygulanmıştır ve benzer pik büyüklükleri elde edilene kadarda tekrarlanmıştır.

Önderiştirme Basamağı:

Stok metal iyonu çözeltileri kullanılarak hazırlanan metal iyonu çözeltisi ile balon jojelerde 50mL'lik çözeltiler hazırlandı ve 50 mL' lik beherlere aktarıldı. Ardından elektrot beher içerisine alınan çözeltiye yaklaşık 5mm batırıldı. Çözelti silindirik bir magnet yardımıyla belirli bir süre sabit bir hızda karışırıldı. Süre sonunda elektrot kaptan çıkarılarak saf sudan geçirildi.

İndirgenme Basamağı:

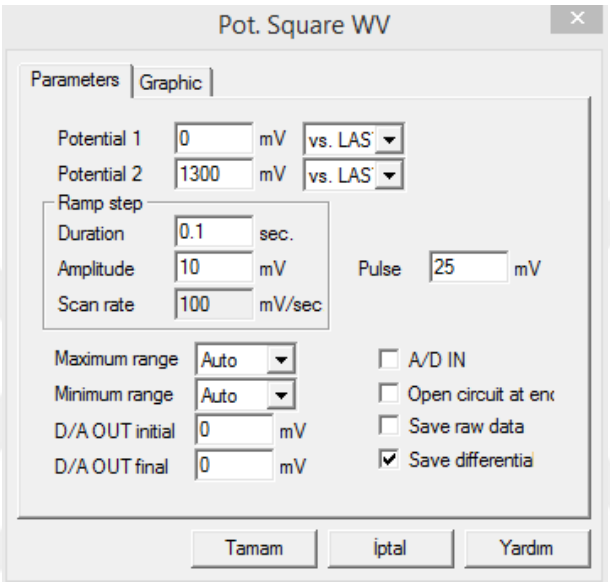
Önderiştirme işleminden sonra elektrot cihaz bağlantısı yapıldı ve elektrot destek elektrotliti içeren (HCl) hücreye yerleştirildi. -800 mV' ta 20 saniye süre ile kronoamperometrik yöntem uygulanarak kompleksi halinde bulunan metal iyonunun metalik hale indirgenmesi sağlandı. Metal iyonunun indirgenmeden çözeltiye geçmesini ve dolayısıyla sıyırma sinyallerinde düşmeyi önlemek amacıyla elektrot çözeltiye batırıldığı anda yöntemin başlatılmasına dikkat edildi. Şekil 7.1' de uygulanan yöntemin ekran görüntüsü gösterilmektedir.



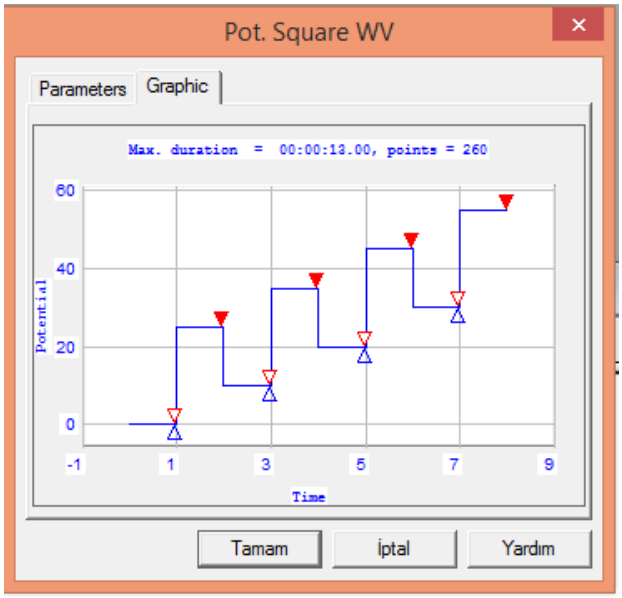
Şekil 7.1 Pb^{2+} tayininde uygulanan kronoamperometrik yöntemde kullanılan parametreler

Sıyırma Basamağı:

İndirgenme işleminden sonra -800 ile +500 mV arasında anodik yönde tarama yapılarak KDAS voltametrisi ile sıyırma pikleri elde edildi. İşlem sırası kronoamperometrik yöntemden sonra otomatik olarak kare dalga anodik sıyırma voltamogramlarını alacak şekilde programlanmıştır. Aşağıdaki Şekil 7.2' de uygulanan yönteme ait parametreler ve Şekil 7.3' te potansiyel zaman grafiği gösterilmektedir.



Şekil 7.2 Uygulanan kare dalga voltametrisinin parametreleri



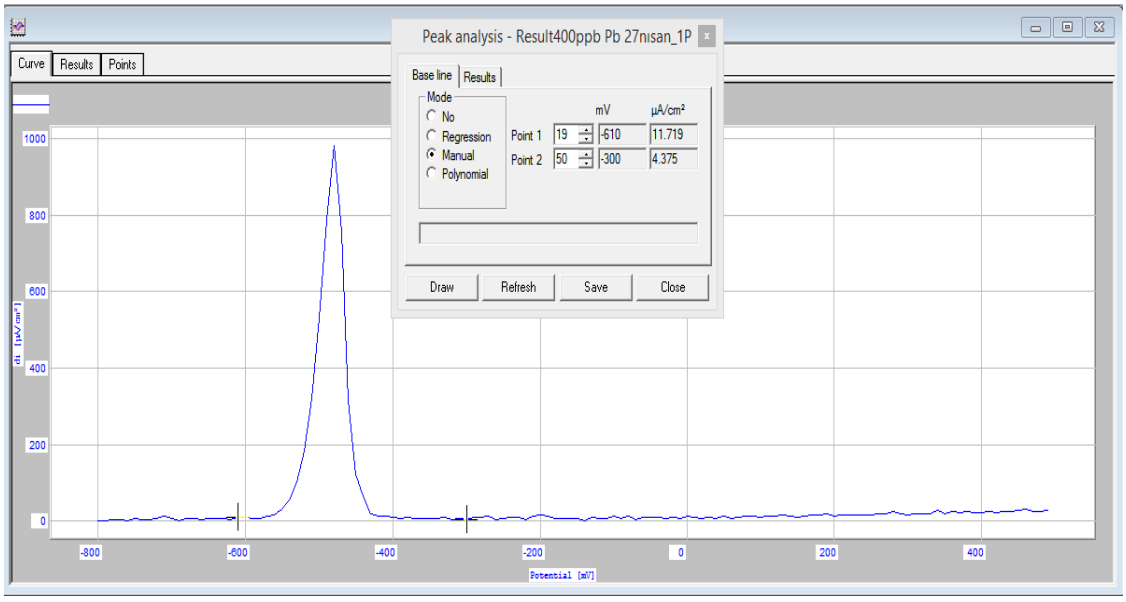
Şekil 7.3 Potansiyel zaman grafği

Elektrodun Yenilenmesi:

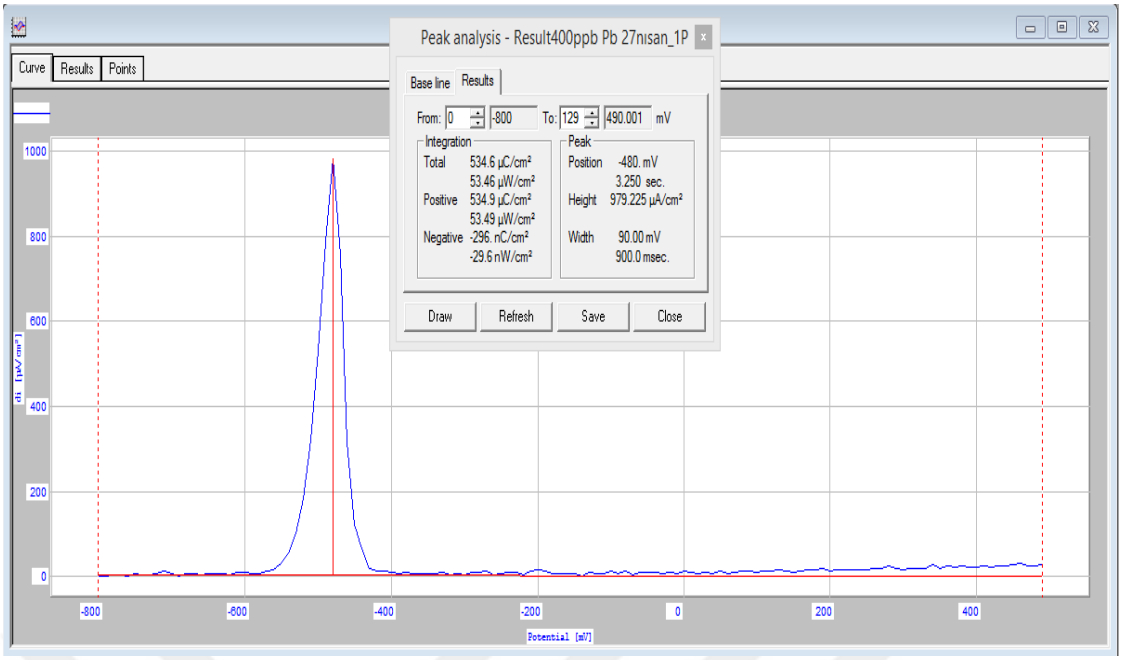
Elektrodun bir sonraki ölçümde kullanılabilmesi için, elektrot yüzeyinde birikmiş ve anodik sıyırma sonunda iyonik hale geçmiş metal iyonlarından temizlenmesi gerekir. Bunun için potansiyel taramasının tamamlandığı potansiyelde elektrot karıştırma altında yaklaşık 30 saniye bekletildi. Bu süre sonunda aynı çözelti içinde ölçüm prosedürü tekrarlanarak metal iyonuna ait bir pik olup olmadığı incelendi. Pik gözlenmesi durumunda yeni destek elektroliti içinde aynı işlemler tekrarlandı. Bu işlem metal iyonuna ait sıyırma piki gözlenmeyene kadar sürdürüldü. Elektrot üzerine biriken metal iyonu konsantrasyonuna bağlı olmakla birlikte genellikle bu işlemin bir kaç kez tekrarlanması ile elektrodun temizlendiği ve bir sonraki ölçüme hazır hale geldiği görülmüştür.

Voltamogramların Değerlendirilmesi:

Sıyırma piklerinin büyüklüğünü ölçmek için pik yükseklikleri veya pik alanlarından yararlanmak mümkündür. Pik büyüklükleri bu iki yöntemle de ölçülmüş, genel olarak pik yükseklikleri ile konsantrasyonlar arasında doğrusal ilişkiler kurulduğundan voltamogramların değerlendirilmesi için pik yükseklikleri kullanılmıştır. Bunun için program yardımıyla pik sınırlarından çizilen zemin akımı dikkate alınarak pik yükseklikleri otomatik olarak ölçülmüştür. Aşağıdaki Şekil 7.4' te programda manuel olarak iki nokta seçimi ve Şekil 7.5' te ise seçilen iki noktadan otomatik olarak pik yüksekliğinin ölçülmesinin ekran görüntüsü bulunmaktadır.



Şekil 7.4 Manuel olarak iki nokta seçimi



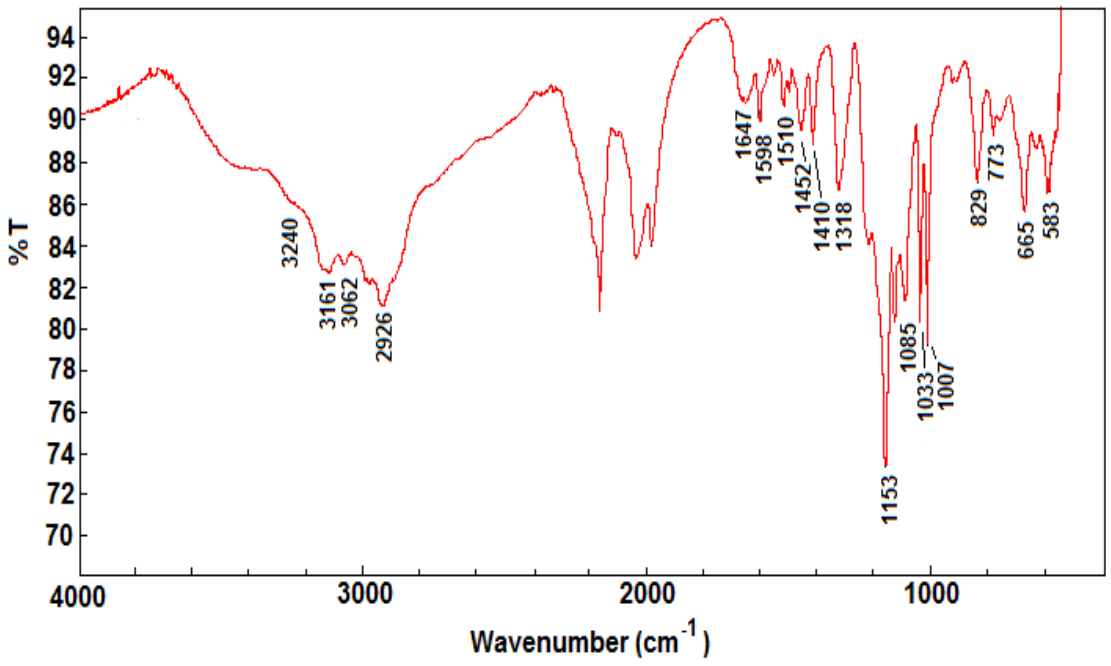
Şekil 7.5 Seçilen iki noktadan otomatik olarak pik yüksekliğinin ölçülmesinin ekran görüntüsü

BÖLÜM 8

SONUÇ ve ÖNERİLER

8.1 API Modifiye PS-DVB Reçinesinin FTIR Analizi

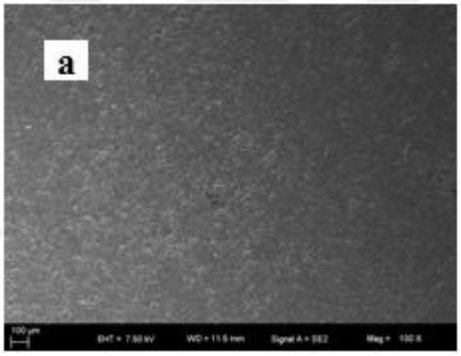
PS-DVB-API polimerinin FTIR spektrumu Şekil 8.1' de gösterilmektedir. 3240 ve 3161 cm^{-1}' de görülen pikler sülfonamid grubuna ait serbest ve molekül içi H köprülü NH gruplarının varlığını ve 1-(3-aminopropil) imidazolün PS-DVB reçinesine katıldığını kanıtlamaktadır [86]. Sülfon grubuna ait sırasıyla asimetrik ve simetrik gerilme titreşimlerine karşı gelen 1318 ve 1153 cm^{-1}' deki pikler sülfonamid oluşumunu kanıtlamaktadır [87], [88]. Modifiye reçinedeki imidazole grubuna ait piklerin varlığı aynı bölgedeki benzene halkasına ait piklerle çakıştığından anlaşılamamaktadır.

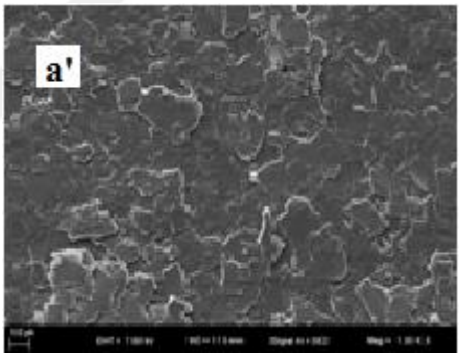


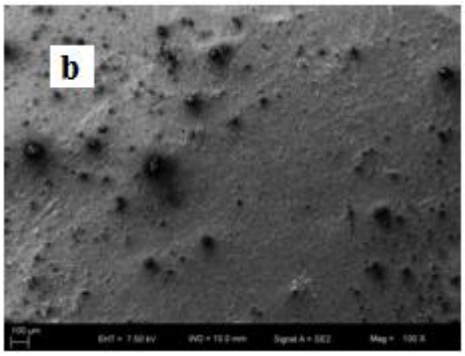
Şekil 8.1 API modifiye PS-DVB reçinesinin FTIR spektrumu

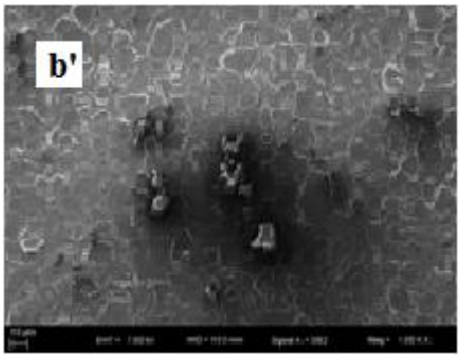
8.2 Elektrotların SEM ile incelenmesi

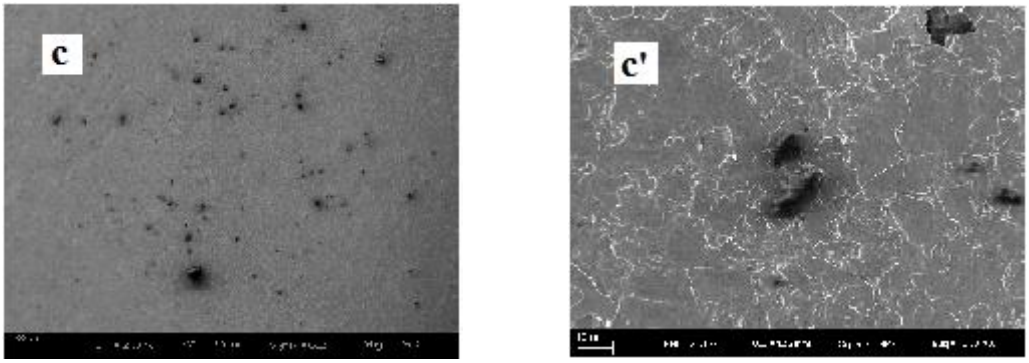
Aşağıdaki şekillerde modifiye edilmiş elektrot ve modifiye edilmemiş elektrotların taramalı electron mikroskobu (SEM EDAX) ile elde edilen görüntüleri görülmektedir. Modifiye edilmemiş (P4) elektrodun SEM görüntülerinden anlaşıldığı üzere, elektrodun grafit plakalarının parafin yağı tarafından iyi bir şekilde kaplandığı düzgün ve homojen yüzey özelliklerine sahip olduğu anlaşılmaktadır (Şekil 8.2 a ve a'). API ile modifiye edilmiş elektrodun SEM görüntülerinde ise elektrot yüzeyinin farklı partikül boyutlarındaki rastgele dağılmış adacıklardan oluşan polimer parçacıkları içerdiği görülmektedir (Şekil 8.2 b ve b'). Bu elektrotlardan API ile modifiye edilmiş elektrodun Pb^{2+} iyonu biriktirilmesinden sonra kaydedilen SEM görüntüsü, EDS spektrumu ve elemental haritası Şekil 8.3' te gösterilmektedir. Bu sonuçlar polimer adacıklarında S, N, O ve Pb varlığını kanıtlamaktadır.



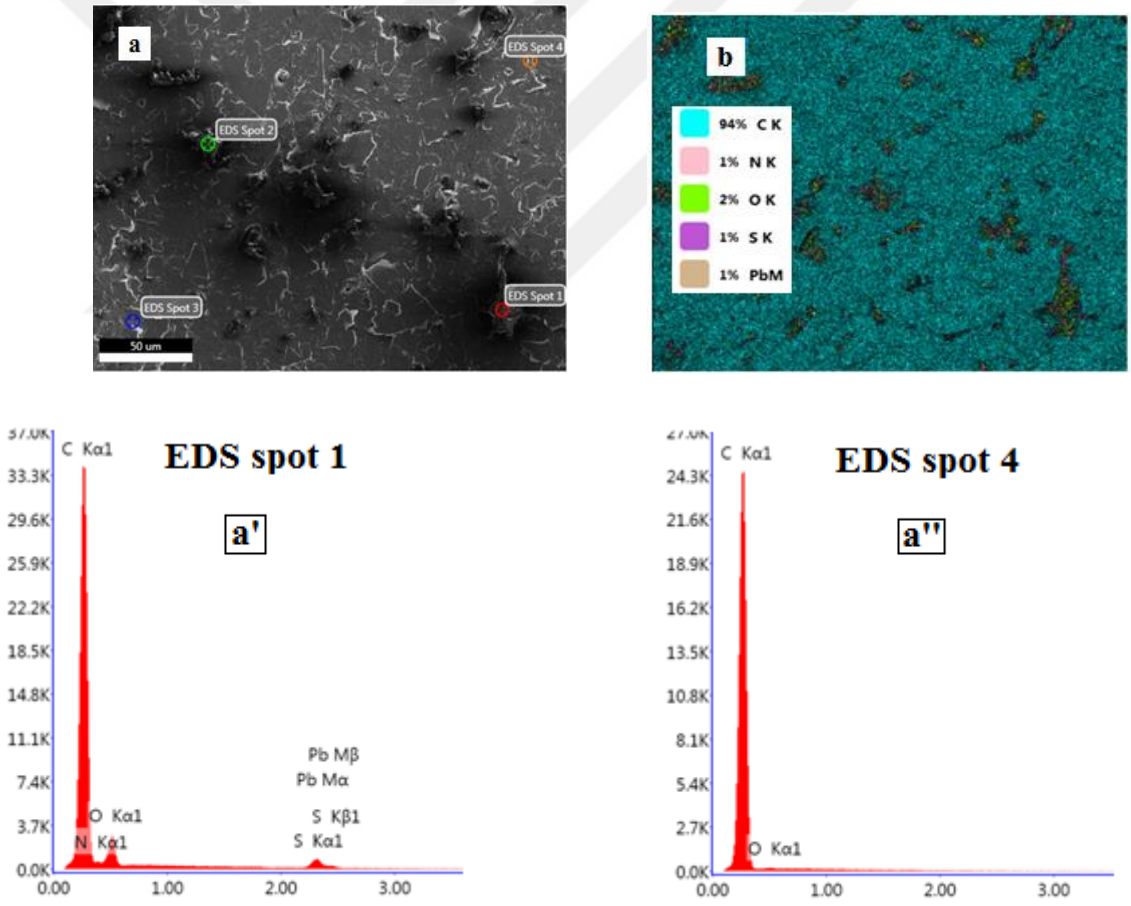








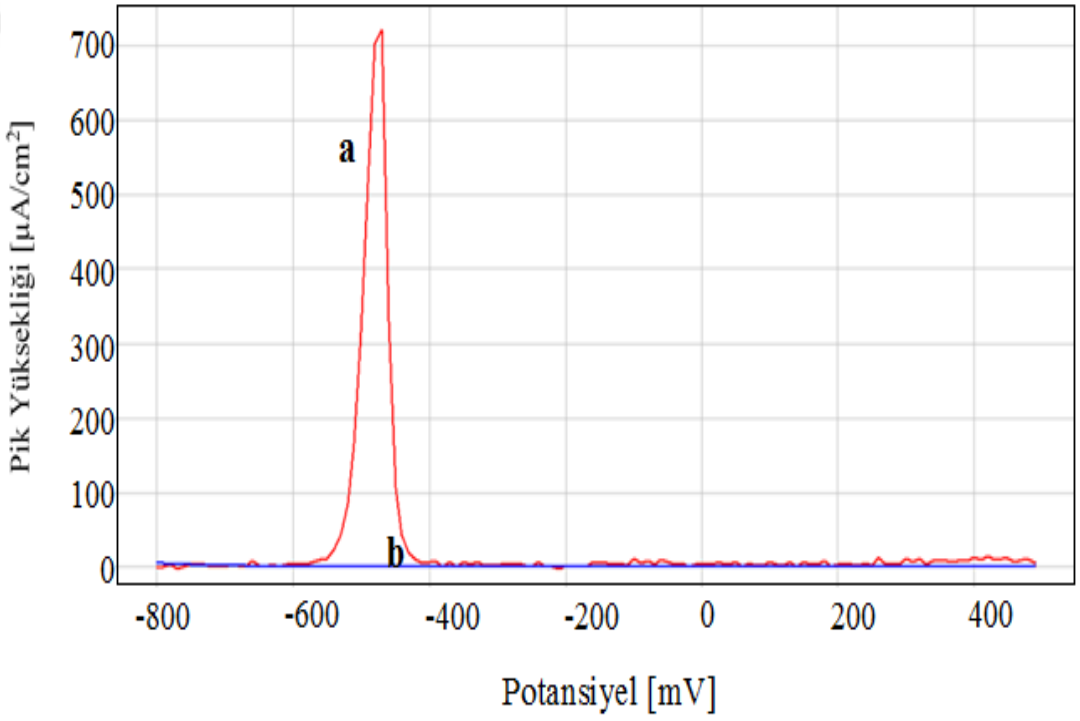
Şekil 8.2 Elektrotların SEM görüntüleri a, a') modifiye edilmemiş karbon pasta elektrot b, b') PS-DVB-API modifiye karbon pasta elektrot c, c') Pb^{2+} biriktirilmiş PS-DVB-API modifiye karbon pasta elektrot



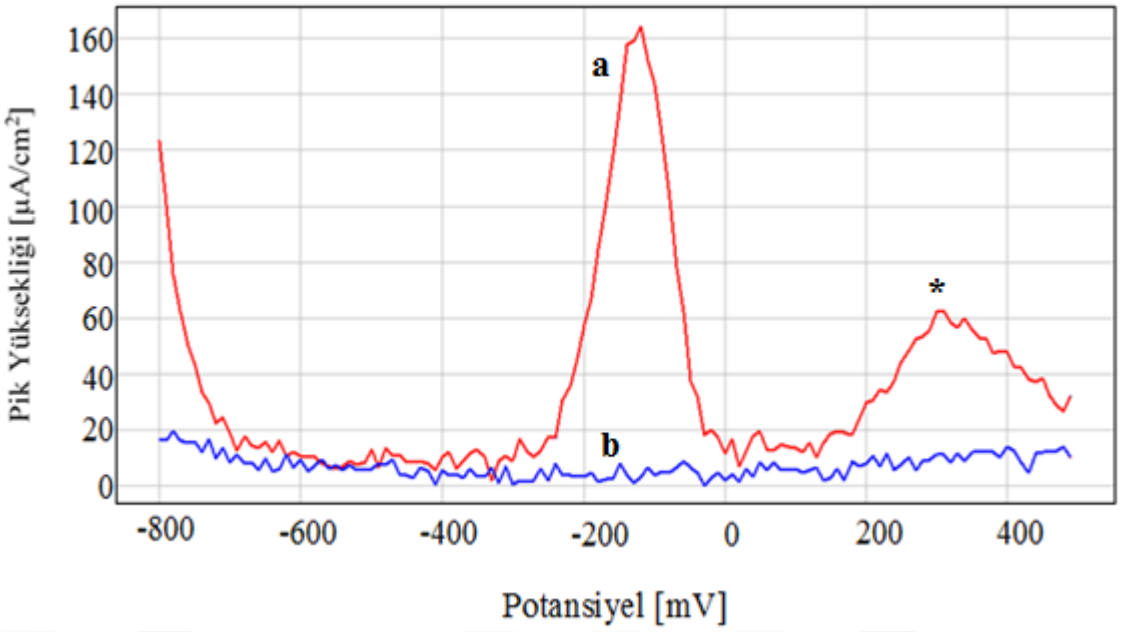
Şekil 8.3 a) Pb^{2+} biriktirilmiş PS-DVB-API modifiye karbon pasta elektrodun SEM görüntüsü a') PS-DVB-API bölgesinin EDS spektrumu (spot1) a'') grafit bölgenin EDS spektrumu (spot 4) b) PS-DVB-API yüzeyinin elemental haritası

8.3 Modifiye Edilmiş ve Modifiye Edilmemiş Elektrotların Analiz Performanslarının İncelenmesi

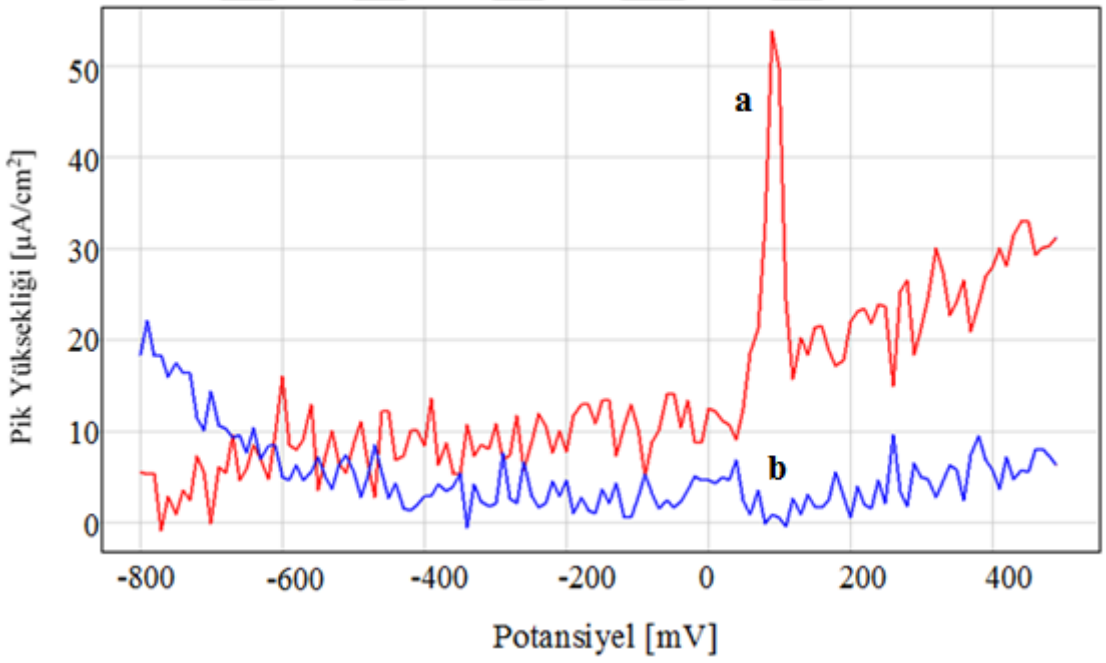
Modifikasyonun etkisini incelemek üzere modifiye edilmiş (P6 elektrot: %10 fonksiyonel polimer reçinesi, %65 grafit ve %25 parafin yağı) ve modifiye edilmemiş (P4 elektrot: % 70 grafit ve % 30parafin yağı) karbon pasta elektrotlarla çalışılarak Pb^{2+}, Cu^{2+} ve Hg^{2+} iyonlarının kare dalga anodik sıyırma pikleri karşılaştırılmıştır. Şekil 8.4, 8.5 ve 8.6' da sırasıyla Pb^{2+}, Cu^{2+} ve Hg^{2+} için 2 dakikalık biriktirme süresi sonunda elde edilen sıyırma voltomogramları görülmektedir.



Şekil 8.4 Pb^{2+} iyonu için modifiye edilmiş (a) ve modifiye edilmemiş (b) elektrottaki KDAS voltamogramı. Pb^{2+} (µg/L): 1000; ön deriştirme süresi: 2 dakika



Şekil 8.5 Cu^{2+} iyonu için modifiye edilmiş (a) ve modifiye edilmemiş (b) elektrottaki KDAS voltamogramı. Cu^{2+} (µg/L): 1000; ön deriştirme süresi: 2 dakika



Şekil 8.6 Hg^{2+} iyonu için modifiye edilmiş (a) ve modifiye edilmemiş (b) elektrottaki KDAS voltamogramı. Hg^{2+} (µg/L): 1000; ön deriştirme süresi: 2 dakika

Şekil 8.4, 8.5 ve 8.6' da görüldüğü üzere modifiye edilmemiş elektrotla Pb^{2+}, Cu^{2+} ve Hg^{2+} için herhangi bir pik gözlenmemiştir. Modifiye karbon pasta elektrot kullanılarak elde edilen sonuçlar Pb^{2+}, Cu^{2+} ve Hg^{2+} için sırasıyla Şekil 8.4, 8.5 ve 8.6' da gösterildiği gibi konsantrasyona bağlı olarak Pb^{2+} için -490 ile -455 mV, Cu^{2+} için -200 ile -150 ve Hg^{2+} için 70 ile 80 mV aralıklarında sıyırma pikleri gözlemlendi. Voltamogramlardan görüldüğü üzere Cu^{2+}' nun sıyırma piki Pb^{2+} ve Hg^{2+}' ye göre daha geniştir. Ayrıca Cu^{2+} iyonu için 250 ile 300 mV aralığında ek bir pik gözlemlendi (Şekil 8.5' te * ile gösterildi). Cu^{2+} için gözlenen bu davranış muhtemelen metalik bakırın iki aşamalı oksidasyonundan kaynaklanmaktadır. İlk aşama –(200-150) mV ve ikinci aşama 250-300 mV civarında sırasıyla Cu/Cu^{+} ve Cu^{+}/Cu^{2+} oksidasyonuna karşılık gelmektedir. Cu(I) ara ligand komplekslerinin oluşumunu takip eden benzer elektrokimyasal reaksiyon yollarına daha önceki çalışmalarda değinilmiştir [81]. Bakır pikinin yarı pik yüksekliğindeki ($W_{1/2}$) genişlik , konsantrasyonun arttırılması veya tarama hızının 50 ile 400 mV/s tarama hızına ulaşmasıyla 70 mV ile 105 mV arasında değişir. Bu ölçülen $W_{1/2}$ değerlerinin, düşük tarama hızlarında ideal geri döngülü elektrot/elektrolit yüzey reaksiyonları için 90.6/n mV (20^{o}C' de) olarak verilen bir elektron reaksiyonu için $W_{1/2}$ teorik değerinden daha düşük olduğu görülmüştür. (n elektrot reaksiyonunda yer alan elektronların sayısıdır.) [89]. Benzer şekilde, kurşun pikinin $W_{1/2}$ değeri Pb^{2+}' nın bir basamaklı-iki elektron oksidasyonu yaptığı için teorik değerden daha düşüktür. (tarama hızı 50-400 mV/s aralığında 40-45 mV arasında değiştiği görülmektedir.) Buna ek olarak, 70-80 mV' de civanın sıyırma pik potansiyeli mevcuttu ve bu elektrotların iyi bir yük transfer verimliliği ile elde edilen Hg/Hg^{2+} dönüşümünden çok daha negatifti. Civanın $W_{1/2}$ değeri, 50-400 mV/s tarama hızı aralığında neredeyse değişmediği (yaklaşık 20 ile 25 mV'luk bir değişim) görülmektedir. Bu ölçülen $W_{1/2}$ değerleri elektrot/elekrolit arayüzeyünde geri döngülü iki elektron Hg/Hg^{2+} dönüşümü için bile son derece düşüktür. Bu sonuçlar muhtemelen suda çözünen $HgCl_4^{2-}$ ve çözünmeyen $Hg(OH)_2$ ile Hg(OH)Cl gibi bazı Hg^{2+} türlerinin suda çözünmeyen Hg_2Cl_2 oluşmasından kaynaklanmaktadır. Hg^{2+} ve çözünmeyen Hg_2Cl_2 arasındaki tersinir katı hal elektrot reaksiyonunun dar pik verdiği bildirilmiştir [90]. Çalışmamızda klorür ortamında Hg^{2+}' nın suda çözünen veye çözünmeyen bir ve iki elektron oksidasyon ürünü vermesi beklenir. Ayrıca, bu tür geri döngülü katı hal yüzey reaksiyonlarında, pik potansiyelleri potansiyel tarma hızına bağlı değildir. Bu potansiyel tarama hızının pik potansiyeli üzerindeki etkisi incelenerek Hg^{2+} için kanıtlandı. (aşağıda yer almaktadır) Buna göre, kurşun ve bakıra dönecek olursak

elektrot yüzeyinde $PbCl_2$ ve CuCl (veya Cu^+ ara ürün) gibi düşük çözünürlükte bazı türlerin varlığı teorik değerlerden daha düşük $W_{1/2}$ değerlerini açıklamak makul olur. Pb^{2+}'nın pH<2.5 olan klorür formunda çökeldiği ve CuCl sulu çözeltilerde düşük çözünürlüğe sahip olduğu bilinmektedir [91], [92]. Elde edilen sonuçlara göre, modifiye elektrodun bu iyonların ön deriştirilmesinde oldukça etkili olduğu, modifiye olmayan elektrotta ise bu iyonların kimyasal etkileşimlerle biriktirilmesinin mümkün olmadığı görülmektedir. Buna göre modifiye elektrot ile önderiştirme, indirgenme ve sıyırma aşamaları için aşağıdaki mekanizma verilebilir.

Önderiştirme:

$Me^{2+}_{aq} + Polimer_{yüzey} \rightleftarrows (Me^{2+}\text{-}Polimer)_{yüzey}$

Me: Pb, Cu, Hg

İndirgenme:

$(Pb^{2+}\text{-}Polimer)_{yüzey} + 2e^- \rightleftarrows Pb^0_{yüzey} + Polimer_{yüzey}$

$(Cu^{2+}\text{-}Polimer)_{yüzey} + 2e^- \rightleftarrows Cu^0_{yüzey} + Polimer_{yüzey}$

$(Hg^{2+}\text{-}Polimer)_{yüzey} + 2e^- \rightleftarrows Hg^0_{yüzey} + Polimer_{yüzey}$

Oksidatif Sıyırma:

$Pb^0_{yüzey} \rightleftarrows Pb^{2+}_{aq} + 2e^-$

$Cu^0_{yüzey} \rightleftarrows Cu^+_{ara} + e^- \rightleftarrows Cu^{2+}_{aq} + e^-$

$2Hg^0_{yüzey} \rightleftarrows Hg_2Cl_{2yüzey} + 2Cl^-_{aq} + 2e^-$

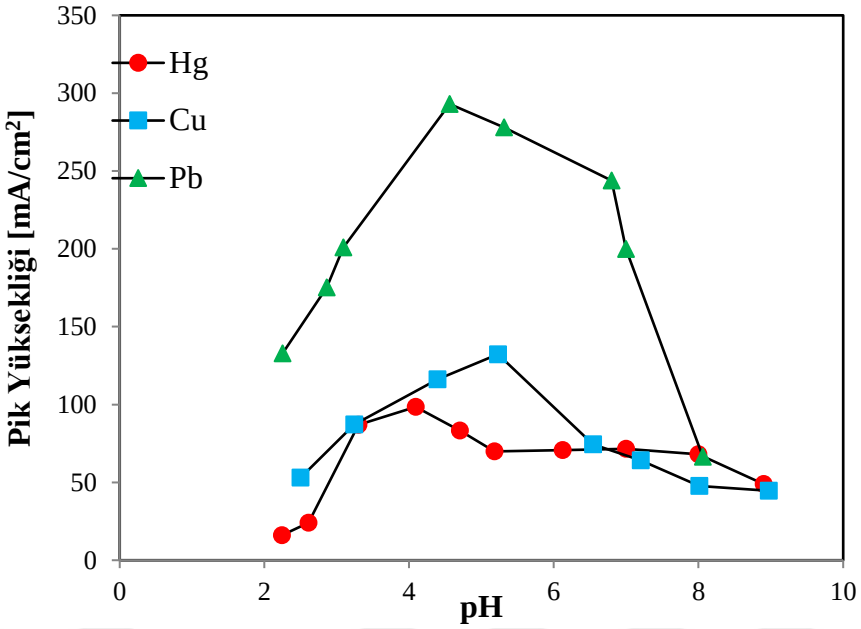
Veya

$Hg^0_{yüzey} \rightleftarrows Hg^{2+}_{yüzey\ veya\ aq} + 2e^-$

8.4 Sentetik Çözeltilerde Pb^{2+}, Cu^{2+} ve Hg^{2+} İyonlarının KDV ile Analizi

8.4.1 Optimum pH Koşullarının Belirlenmesi

En iyi (yüksek) akım cevaplarını almak için optimum koşulları belirlerken diğer parametrelerin optimizasyonunu incelemeden önce metal iyonlarının elektrot üzerine önderiştirilmesinde pH' ın etkisi araştırılmıştır. Elde edilen sıyırma pik akımı yüksekliği ile incelenen metal iyonlarının önderiştirme çözeltisinin pH' sı arasındaki ilişki şekil 8.7' de gösterilmiştir. Ön deriştirme aşamasında optimum pH değerlerinin berlilenmesi için çözeltilerin pH'sı seyreltik HCl veya NaOH ilavesi ile istenilen değerlere ayarlanmıştır. Şekil 8.7' de Pb^{2+},Cu^{2+} ve Hg^{2+} iyonları için pik yüksekliklerinin pH ile değişimi görülmektedir. Yapılan ölçümler doğrultusunda pH≤ 2-2.5 olan asidik çözeltilerde Pb^{2+}, Cu^{2+} ve Hg^{2+} iyonları için pik oluşumu gözlenmemiştir. Bunun nedeni asidik ortamda polimerin sülfoamin ve imidazol kısmının protonlanmasıdır. Bazik ortamda pik şiddetlerinin azalması ise metal iyonlarının hidroksi komplekslerinin oluşumu ile ilişkilidir. Bu nedenle elektrot yüzeyinde metal iyonları ve polimer arasındaki kompleks oluşumu önlenir. Pb^{2+} iyonu için yaklaşık pH 3,5'te en yüksek olmak üzere pH 3-7 arasında birbirine yakın pik yükseklikleri elde edilmiştir. Cu^{2+} iyonu için yaklaşık pH 5'te en yüksek pik şiddetlerine ulaşılmaktadır. Hg^{2+} iyonu için ise yaklasık pH 4'te en yüksek pik yüksekliklerine ulaşılmakta ancak pH 3-8 aralığında birbirine yakın pik yükseklikleri elde edilmektedir. Sertifikalı atık su standardının pH'sı (seyreltilerek hazırlanan örnek çözeltisi) 2,8 olarak ölçülmüş ve bu nedenle bu örnekte pH optimum pH değerine (Ph:5,0-5,2) ayarlanmıştır. Hazırlanan standart çözeltilerin ve musluk suyu örneklerinin pH değerleri bu optimum pH aralığında olduğundan bu çözeltilerin pH' sının ayarlanması için herhangi bir işlem yapılmamıştır. Şekil 8.7' de kurşun, bakır ve civa için 2 dakika önderiştirme süresi içinde elde edilen ölçü eğrileri verilmiştir.

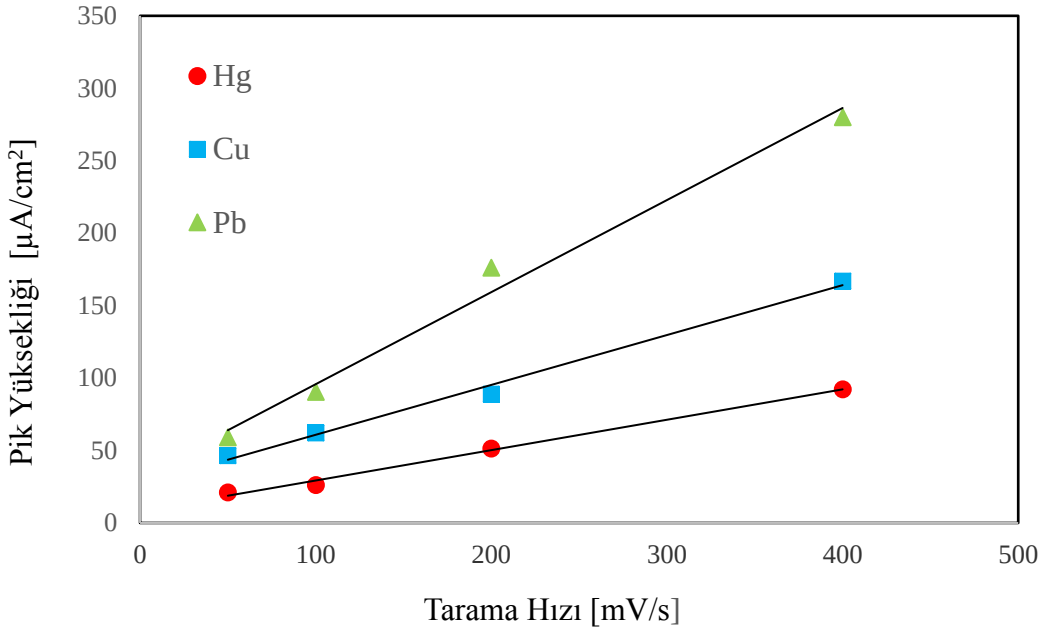


Şekil 8.7 Pb^{2+}, Cu^{2+} ve Hg^{2+} için 2 dakika önderiştirme süresinde pH etkisinin incelenmesi. Pb^{2+} (µg/L): 100, Cu^{2+}(µg/L): 200 ve Hg^{2+} (µg/L): 100. Tarama hızı: 200mV/s

Destek elektrolit çözeltisi olarak 0.1 M HCl, 0.1 M KCl, 0.1 M KNO_3 ve 0.1 M KCl + 0.1 M CH_3COOH kullanılmıştır. 0.1 M KNO_3 çözeltisi dışında diğer destek elektrolit çözeltileri ile çalışıldığında bunların sıyırma pikleri elde etmek için uygun bir elektrolit ortamı olduğu gözlenmiş lakin özellikle civa için yüzey yenilenmesinde (temizleme işleminde) etkili olmadığı görülmüştür. 0.5 M HCl çözeltisinin hem yüksek sıyırma piki elde etmek hem de potansiyel taramanın sonunda metal iyonlarını elektrot yüzeyinden uzaklaştırmak için uygun bir elektrolit çözeltisi olduğu bulunmuştur. Asitliği daha az olan sıyırma ortamı (0.1 M HCl ve 0.1 M CH_3COOH gibi) kullanıldığında ise metal iyonlarının özellikle yüksek yüzey konsantrasyonda olması durumunda elektrot yüzeyinin rejenerasyonu (özellikle civa için) daha zor olmuştur. Bakır ve kurşun iyonlarının elektrot yüzeyinden sıyrılması civaya göre nispeten daha kolaydır. Genellikle, aynı indirgenme ve sıyırma aşamaları yeni bir 0.5 M HCl çözeltisinde bir kaç kez kaydedildiğinde sıyırma sinyalinin görülmediği, dolayısıyla elektrot yüzeyinin bir sonraki ölçüme hazır hale geldiği görülmüştür. Bu nedenle, yaptığımız çalışmalarda destek elektrolit çözeltisi olarak 0.5 M HCl çözeltisi kullanıldı.

8.4.2 Potansiyel Tarama Hızının Etkisinin İncelenmesi

Yapılan çalışmada kare dalga anodik sıyırma voltametri tekniği kullanılarak potansiyel tarama hızının elektrokimyasal cevap üzerine etkisi araştırılmıştır. Farklı tarama hızlarının Pb^{2+}, Cu^{2+} ve Hg^{2+} iyonlarının voltametrik tayini üzerindeki etkilerini belirlemek için 50-400 mV/s aralığında çalışmalar yapılmıştır. 2 dakika önderiştirme süresi içinde modifiye edilmiş elektrotların kare dalga anodik sıyırma voltametrisi tekniği ile 50, 100, 200 ve 400 mV/s' lik tarama hızlarında verdikleri pik akımları Şekil 8.8' de gösterilmiştir. Tarama hızı arttıkça alınan pik büyüklüklerinin de doğrusal olarak arttığı görülmüştür. Beklenildiği gibi, bu sonuçlar elektrot reaksiyonlarının adsorpsiyon kontrollü yüzey reaksiyonları olduğunu doğrulamaktadır [89]. Ancak 400 mV/s'den daha yüksek tarama hızlarına geçildiğinde piklerin bozulduğu pik büyüklüklerinin azaldığı görülmüştür. Etkin tarama hızı 50 mV/s' den 400 mV/s ' ye yükseldiğinde Pb^{2+}, Cu^{2+} ve Hg^{2+} için sıyırma pik değerlerinin büyüklüğü sırasıyla 4.4, 3.6 ve 4.4 kat artmıştır. Potansiyel tarama hızını arttırmakla birlikte hassasiyetin de artabileceği açıktır. Öte yandan tarama hızının pik potansiyeli üzerindeki etkisi ve sıyırma piklerinin yarı-pik yüksekliğindeki genişliği ($W_{1/2}$) değerlendirildi. Pb^{2+} ve Cu^{2+} için pik potansiyeli tarama hızındaki artışla birlikte biraz daha pozitif potansiyellere (Pb^{2+} için 37 mV ve Cu^{2+} için 46 mV) kaymıştır. Aynı tarama hızı aralığında $W_{1/2}$'deki değişimi Pb^{2+} için 5 mV' ye Cu^{2+} için ise 35 mV' ye yakın olmuştur. Hg^{2+} söz konusu olduğunda ise Hg ve Hg_2Cl_2, $Hg(OH)_2$ ve HgOHCl gibi çözünmeyen türler arasındaki katı hal elektrot reaksiyonu nedeniyle yarı-pik yüksekliğindeki genişlik (~5 mV) kayda değer bir değişim göstermedi [90], [93]. Sonuç olarak yöntemin duyarlılığının, incelenen metal iyonları için, tarama hızının arttırılmasıyla birlikte arttırılabileceği görülmektedir.



Şekil 8.8 Pb^{2+}, Cu^{2+} ve Hg^{2+} iyonları için 2 dakika önderiştirme süresinde 50, 100, 200 ve 400 mV/s tarama hızlarındaki elektrot cevabı. Pb^{2+} :40 mg/L, Cu^{2+} : 200 mg/L, Hg^{2+} : 100 mg/L

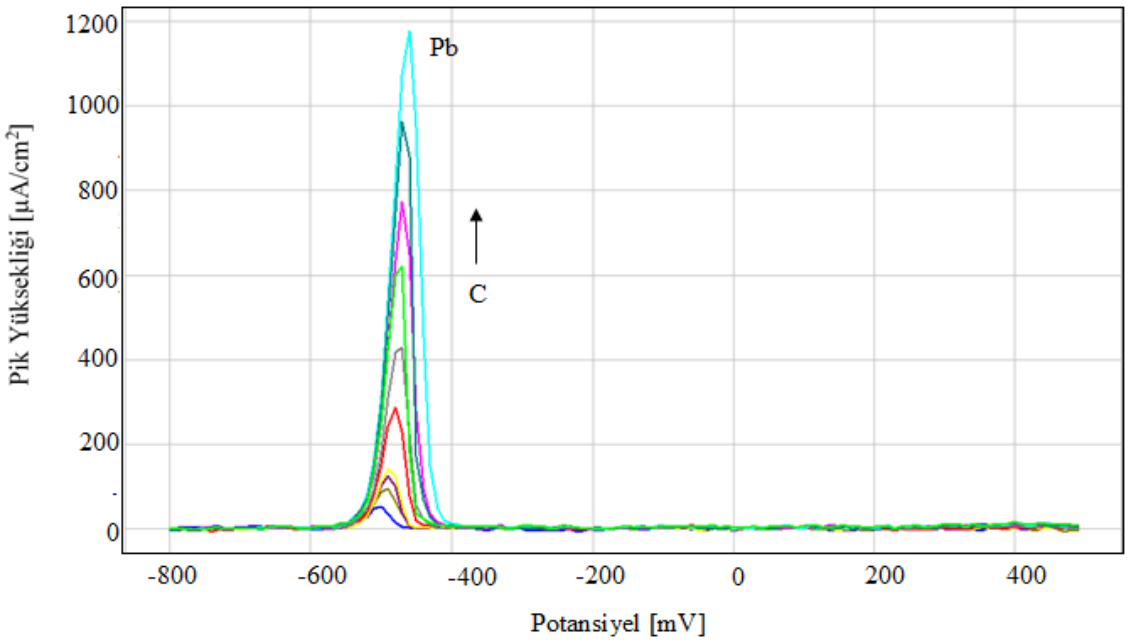
İndirgenme potansiyeli ve zamanı, incelenen metal iyonları için sırasıyla -800 mV ve 20 s olarak seçildi. Bu koşullar sıyırma pik akımları ve konsantrasyonları arasında doğrusal korelasyon elde edilmesi ve mg/L seviyelerine kadar metal iyonlarının tamamen indirgenmesi için yeterli olduğu doğrulanmıştır. Böylece biriken metal iyonlarının tamamen indirgenmesini sağlamak için 20 saniyelik bir indirgenme süresi uygulanmıştır. Cd ve Zn gibi bazı diğer metal iyonlarının etkili bir şekilde indirgenmesi için daha negatif indirgenme potansiyel değeri gerekebilir. Bununla birlikte sinyallerin tekrarlanabilirliğinin zayıflayabileceği dikkate alınmalıdır. Çünkü bunun gibi negatif potansiyellerde hidrojen kabarcıklarının çıkması elektrot yüzeyine zarar verebilir [94].

Buna ek olarak Pb^{2+} ve Cu^{2+}'nun indirgenmesi için gerekli olan indirgenme potansiyelinden daha pozitif indirgenme potansiyeli uygulanması yüzey üzerindeki indirgenmiş ve iyonik formdaki Pb ve Cu'nun yığın konsantrasyonunu azaltarak bu indirgenme potansiyellerinde indirgenebilen türlerin daha seçici bir şekilde tayinine imkan sağlayabilir.

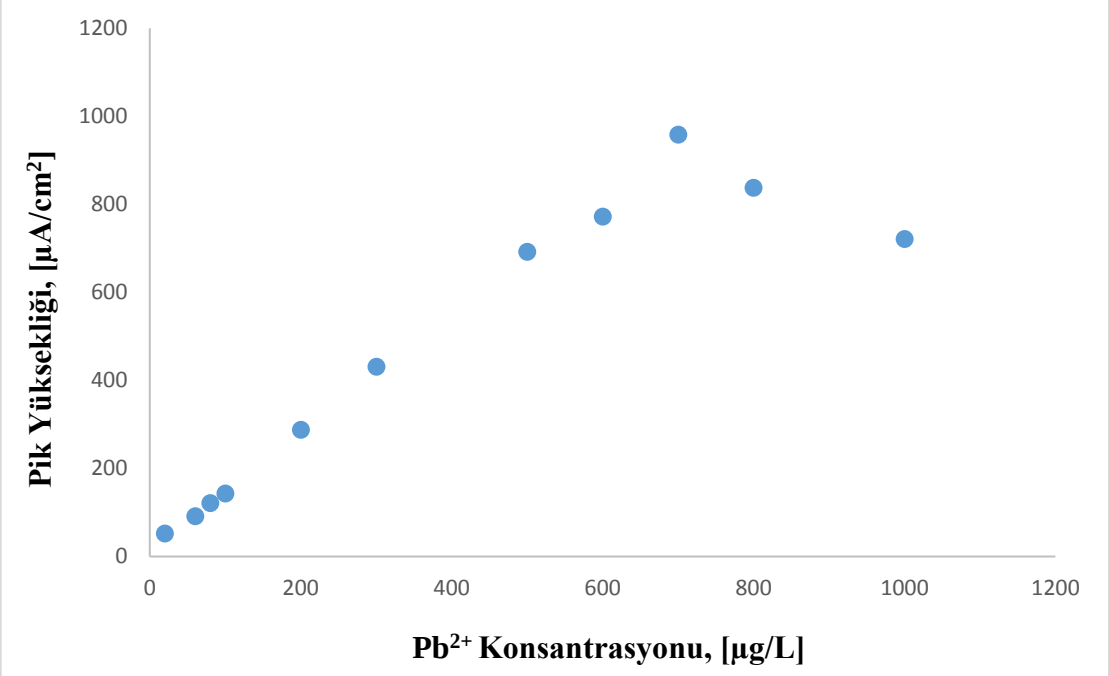
8.4.3 Ön Deriştirme Süresinin Etkisinin İncelenmesi

Saf suda hazırlanan standart çözeltilerle Pb^{2+}, Cu^{2+} ve Hg^{2+} iyonlarının tekli çözeltilerinde ayrı ayrı ölçümler yapılmıştır. Ayrıca Pb^{2+}, Cu^{2+} ve Hg^{2+} iyonlarının ikili ve üçlü karışımlarının yan yana tayinlerini incelemek amacıyla da çalışmalar yapılmıştır. Pb^{2+}, Cu^{2+} ve Hg^{2+} iyonları için 100mV/s sabit tarama hızında 2, 4 ve 6 dakika ön deriştirme sürelerinde KDAS voltametri tekniği uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar doğrusal konsantrasyon aralığının üst sınırı, incelenen metal iyonlarının gözlenebilme sınırı (LOD) gibi diğer analitik performans faktörleri ile birlikte Pb^{2+}, Cu^{2+} ve Hg^{2+} icin sırasıyla Çizelge 8.1, 8.2 ve 8.3' te gösterilmiştir. Voltamogramlar ve çizelge 8.1, 8.2 ve 8.3' teki verilerden görüldüğü üzere, Pb^{2+}, Cu^{2+} ve Hg^{2+}'' nın yükseltgenme pik akımlarının geniş bir aralıkta konsantrasyonla doğrusal orantılı (R^2 >0.99) olduğu görülmüştür. Ön deriştirme süresinin 2 dakikadan 6 dakikaya artmasıyla, kalibrasyon duyarlılığı (kalibrasyon denkleminin eğimi) Pb^{2+}, Cu^{2+} ve Hg^{2+} için sırasıyla 2,7 ; 3,8 ve 3,6 kat artmaktadır. Tüm ön deriştirme süreleri için kalibrasyon duyarlılığı Pb^{2+} >Cu^{2+}>Hg^{2+} şeklindedir. Pb^{2+}, Cu^{2+} ve Hg^{2+} için elde edilen ölçü eğrilerinden görüldüğü üzere yüksek metal iyonu konsantrasyonu ve daha uzun ön deriştirme sürelerinde pik akımlarındaki artışın yavaşladığı ve daha sonra sabit bir düzeye ulaştığı tespit edildi.

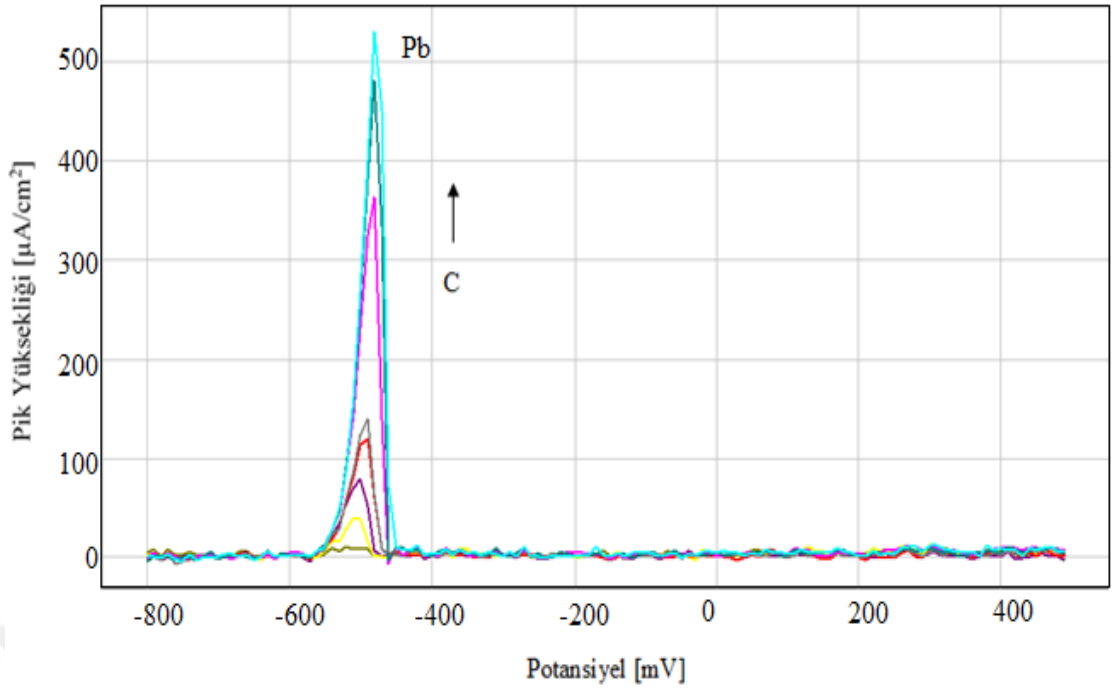
Pb^{2+} iyonu için 100 mV/s tarama hızında 2, 4 ve 6 dakika önderiştirme sürelerinde elde edilen KDAS voltamogramları sırasıyla Şekil 8.9, 8.11 ve 8.13' te görülmektedir. Yüksek metal iyonu konsantrasyonu ve daha uzun önderiştirme süreleri için pik akımlarının sabit değerlere ulaştığı tespit edilmiştir. Elde edilen ölçümlerin sonuçları doğrultusunda doğrusal konsantrasyon aralığının üst limiti, kalibrasyon denklemi, korelasyon katsayısı ve incelenen metal iyonlarnın gözlenebilme sınırı Çizelge 8.1' de gösterilmiştir.



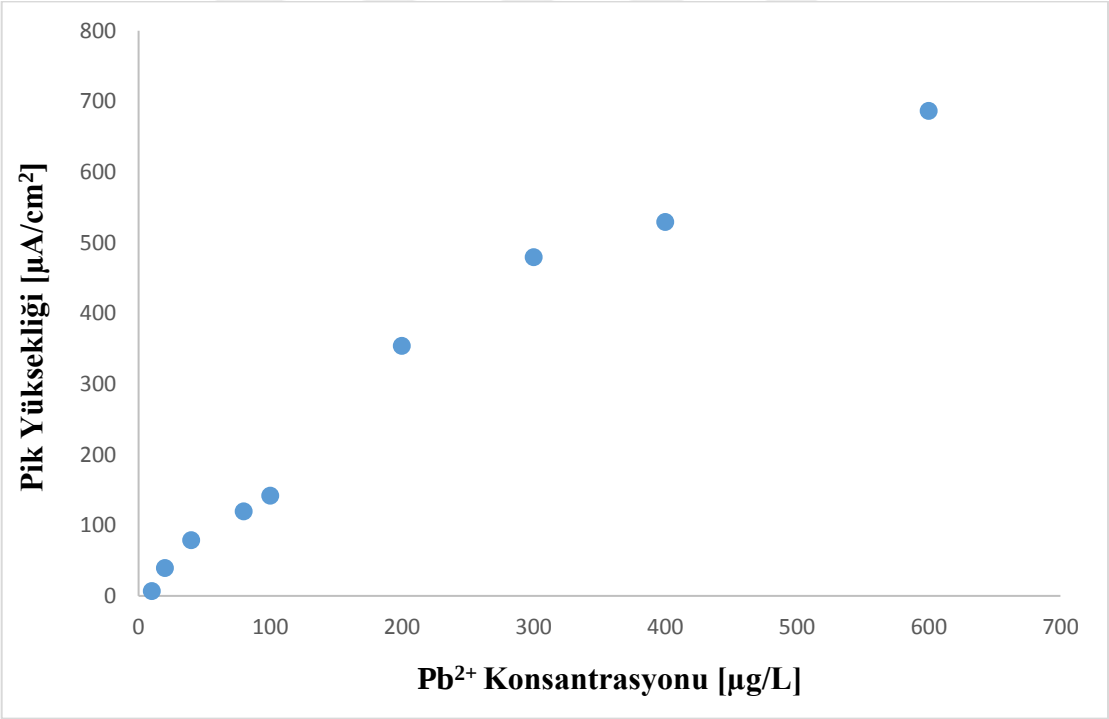
Şekil 8.9 Pb^{2+} iyonu için 100mV/s tarama hızında 2 dakika ön deriştirme süresi için alınan KDAS voltamogramları. Pb^{2+} (µg/L): 20; 40; 60; 100; 200; 300; 500; 600; 700; 800



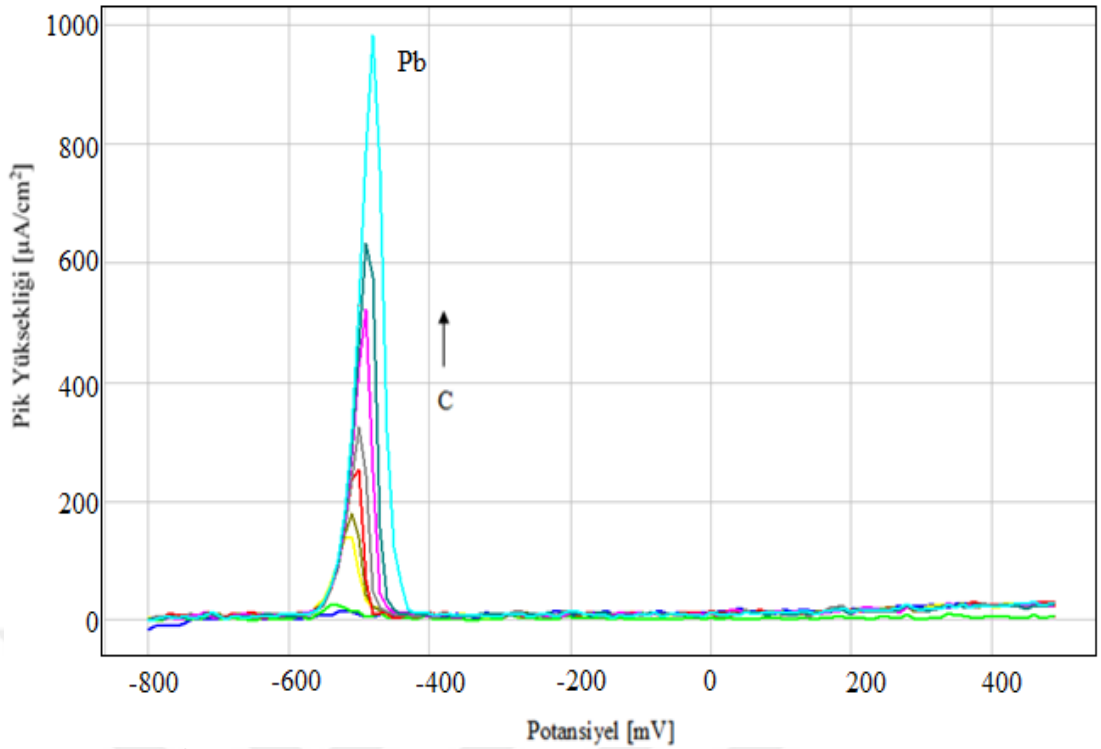
Şekil 8.10 Pb^{2+} iyonu için 100mV/s tarama hızında 2 dakika ön deriştirme süresi için ölçü eğrisi. Pb^{2+} (µg/L): 20;60;80;100;200;300;500;600;700;800;1000



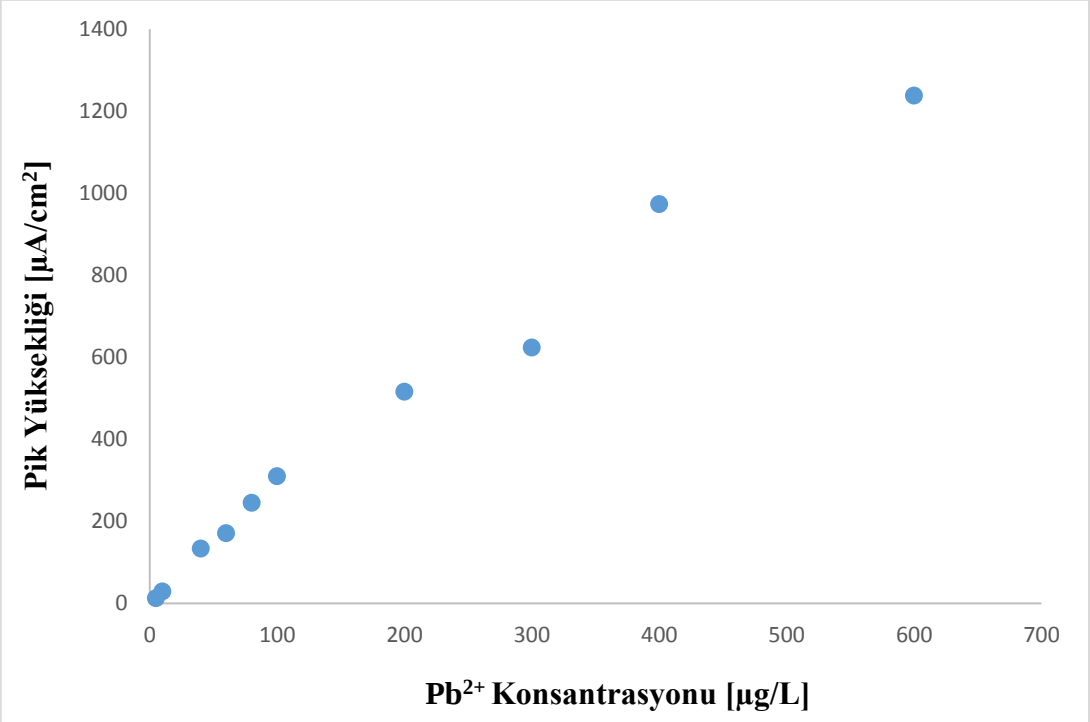
Şekil 8.11 Pb^{2+} iyonu için 100mV/s tarama hızında 4 dakika ön deriştirme süresi için alınan KDAS voltamogramları. Pb^{2+} (µg/L): 10; 20; 40; 80; 100; 200; 300; 400



Şekil 8.12 Pb^{2+} iyonu için 100mV/s tarama hızında 4 dakika ön deriştirme süresi için alınan ölçü eğrisi. Pb^{2+} (µg/L): 10;20;40;60;80;100;200;300;400;600



Şekil 8.13 Pb^{2+} iyonu için 100mV/s tarama hızında 6 dakika ön deriştirme süresi için alınan KDAS voltamogramları. Pb^{2+} (µg/L): 5; 10; 40; 60; 80; 100; 200; 300; 400



Şekil 8.14 Pb^{2+} iyonu için 100mV/s tarama hızında 6 dakika ön deriştirme süresi için alınan ölçü eğrisi. Pb^{2+} (µg/L): 5; 10; 40; 60; 80; 100; 200; 300; 400; 600

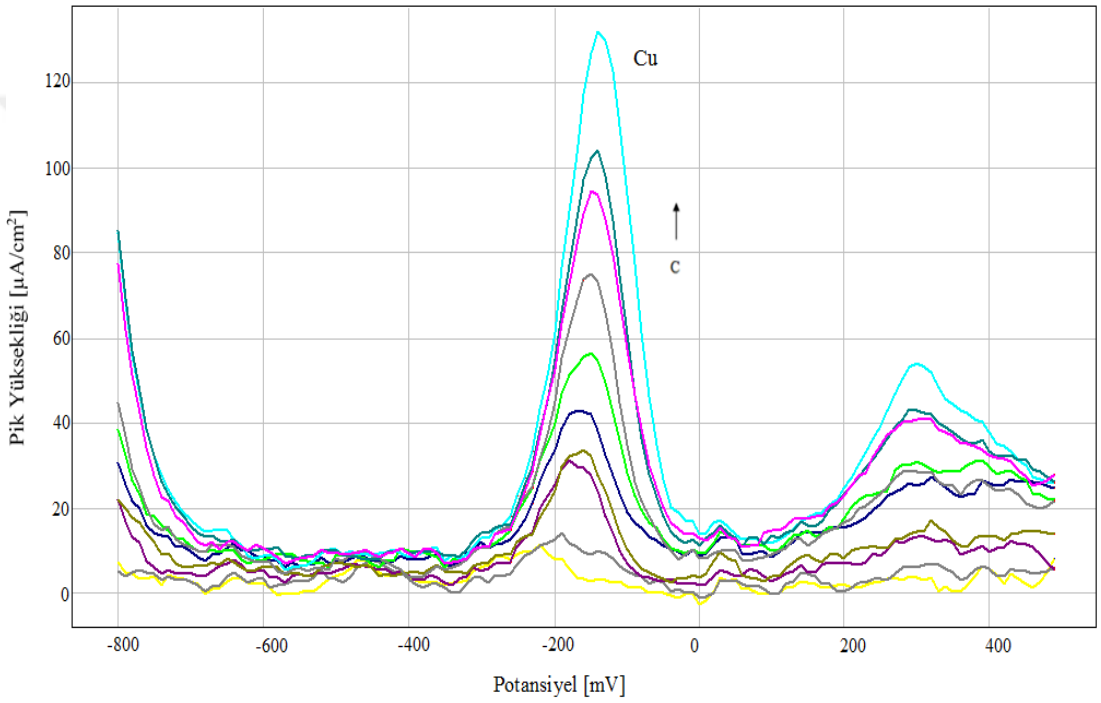
Pb^{2+} iyonuna ait 100 mV/s tarama hızında 2, 4 ve 6 dakika ön deriştirme süreleri için pik şiddeti – konsantrasyon ilişkisini gösteren grafikler sırasıyla Şekil 8.10, 8.12 ve 8.14' te gösterilmiştir ve önderiştirme süresi arttıkça modifiye elektrot üzerinde biriken metal iyonunun pik yüksekliğinin de büyüdüğü görülmektedir. Çizelge 8.1' de Pb^{2+} iyonu için elde edilen sonuçlar gösterilmektedir.

Buna göre 2 dakika ön deriştirme süresinde Pb^{2+} iyonu için geniş bir doğrusal aralık elde edilirken, 4 ve 6 dakika önderiştirme sürelerinde maksimum pik şiddetlerine daha çabuk ulaşıldığından 2 dakikaya göre nispeten daha dar bir doğrusal aralık elde edilmiştir. 2 dakika önderiştirme süresinde Pb^{2+} iyonu için elde edilen maksimum doğrusal aralık 300 µg/L' dir. 4 ve 6 dakika da ise elde edilen maksimum doğrusal aralık aynı olup 100 µg/L 'dir. Çizelge 8.1' deki verilere göre , Pb^{2+} için 2 dakika önderiştirme süresinden 6 dakika önderiştirme süresine geçildikçe kalibrasyon denklemlerinden hesaplanan ($3S_b/m$) gözlenebilme limitleri (LOD) 11 µg/L' den 5 µg/L' ye düşmüştür. Buradan da anlaşılacağı üzere hem önderiştirme süresini hem de potansiyel tarama hızını arttırmakla daha düşük gözlenebilme sınırları elde edilebilir.

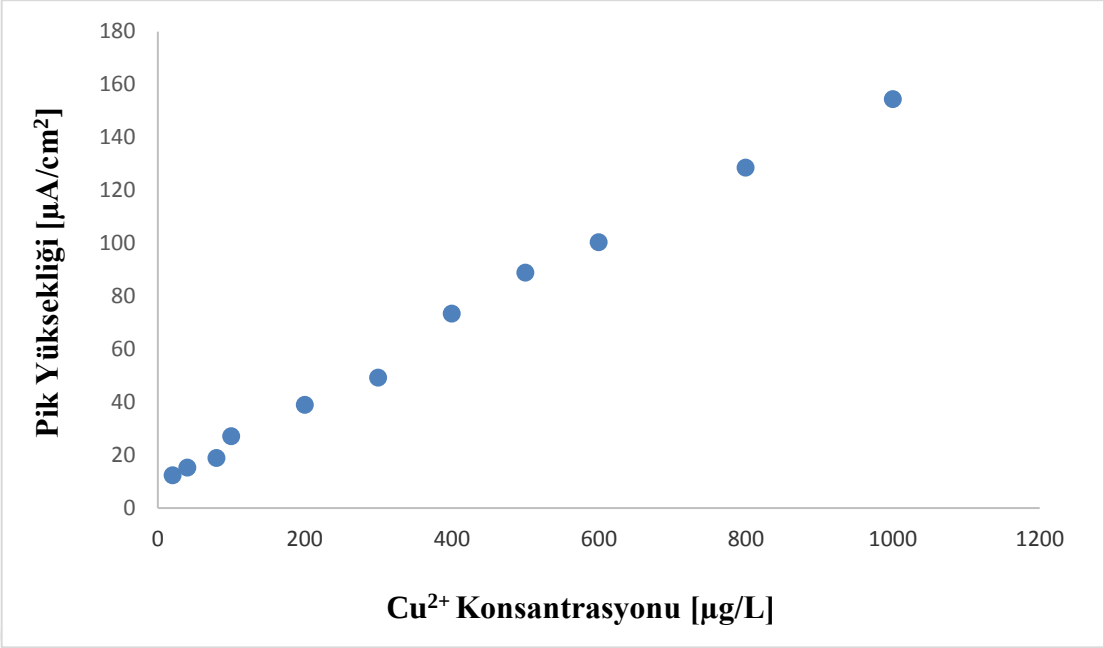
Çizelge 8.1 Pb^{2+} iyonu için 100mV/s tarama hızında elde edilen sonuçlar

Ön Deriştirme Süresi (dakika)	Doğrusal Konsantrasyon Aralığının Üst Sınırı (µg/L)	Kalibrasyon Denklemi	Korelasyon Katsayısı, R^2	LOD (µg/L)
2	300	y = 1,3807x + 12,9978	R^2 = 0,9978	11
4	100	y = 1,6133x - 1,9324	R^2 = 0,9854	8
6	100	y = 3,0846x - 1,3624	R^2 = 0,9956	5

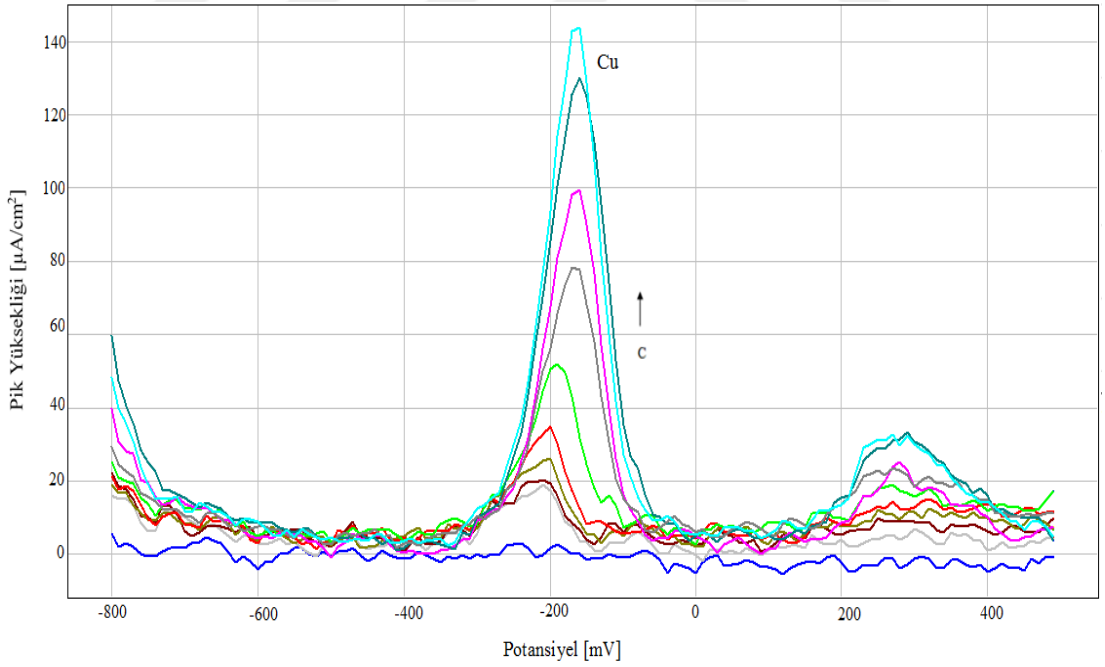
Cu^{2+} iyonu için 100 mV/s tarama hızında 2, 4 ve 6 dakika ön deriştirme sürelerinde elde edilen KDAS voltamogramları sırasıyla Şekil 8.15, 8.17 ve 8.19' da görülmektedir. Yüksek metal iyonu konsantrasyonu ve daha uzun önderiştirme süreleri için pik akımlarının sabit değerlere ulaştığı tespit edilmiştir. Elde edilen ölçümlerin sonuçları doğrultusunda doğrusal konsantrasyon aralığının üst limiti, kalibrasyon denklemi, korelasyon katsayısı ve incelenen metal iyonlarnın gözlenebilme sınırı Çizelge 8.2' de gösterilmiştir.



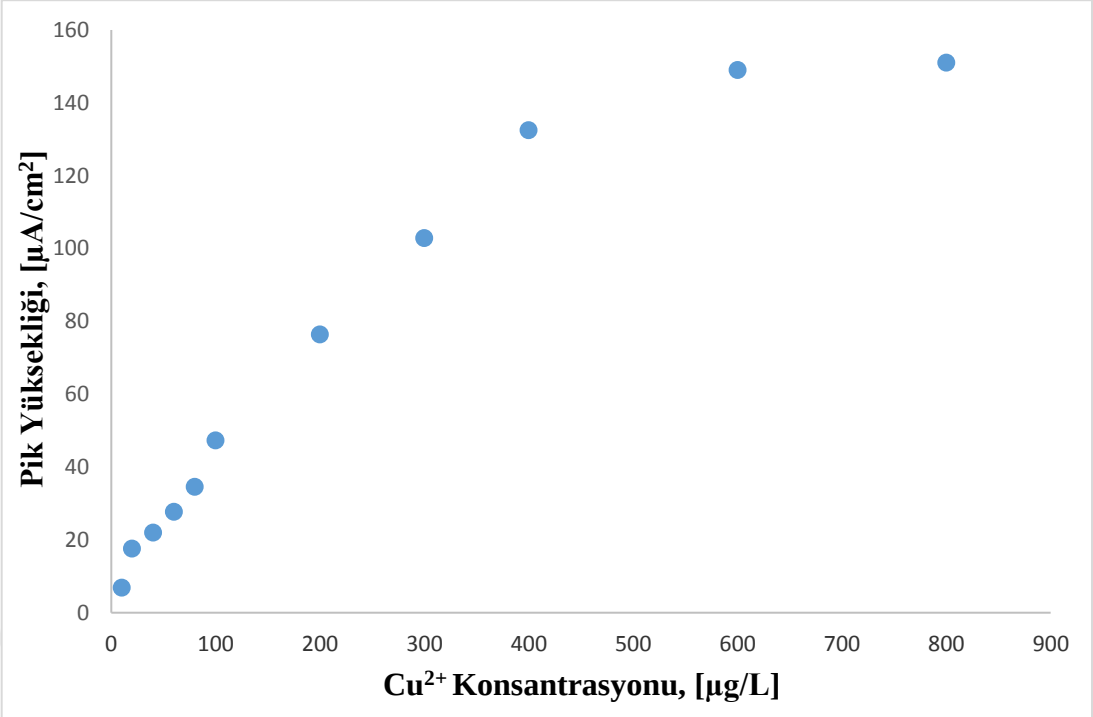
Şekil 8.15 Cu^{2+} iyonu için 100mV/s tarama hızında 2 dakika ön deriştirme süresi için alınan KDAS voltamogramları. Cu^{2+} (µg/L): 20; 40; 80; 100; 200; 300; 400; 500; 600; 800



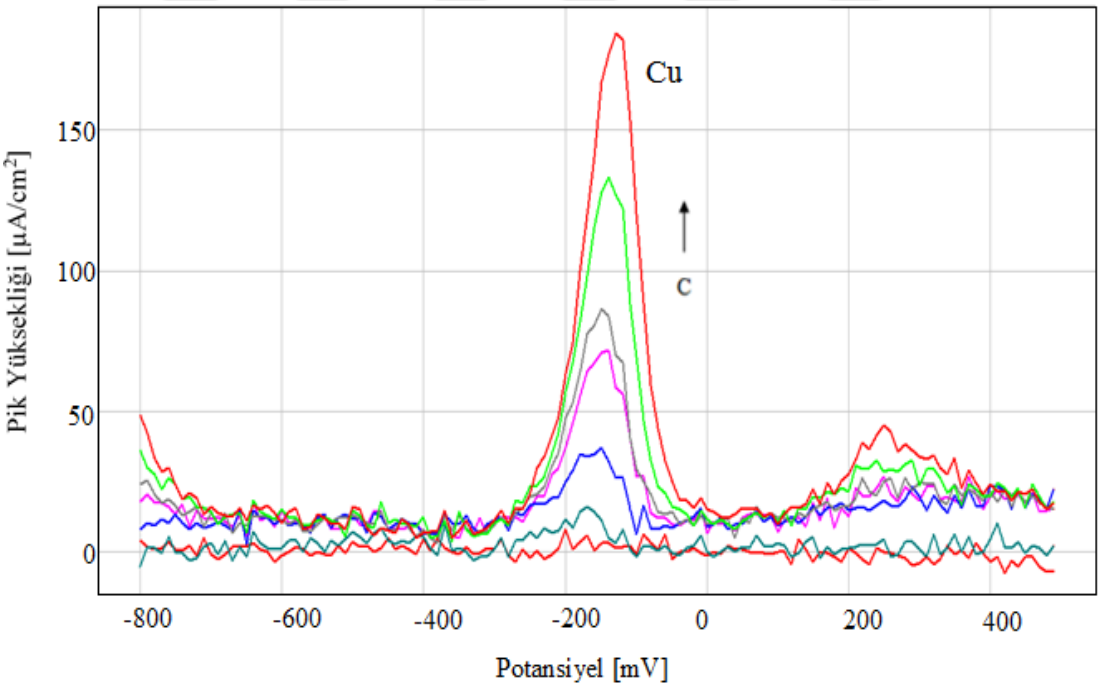
Şekil 8.16 Cu^{2+} iyonu için 100mV/s tarama hızında 2 dakika ön deriştirme süresi için alınan KDAS voltamogramları. Cu^{2+} (µg/L): 20; 40; 80; 100; 200; 300; 400; 500; 600; 800; 1000



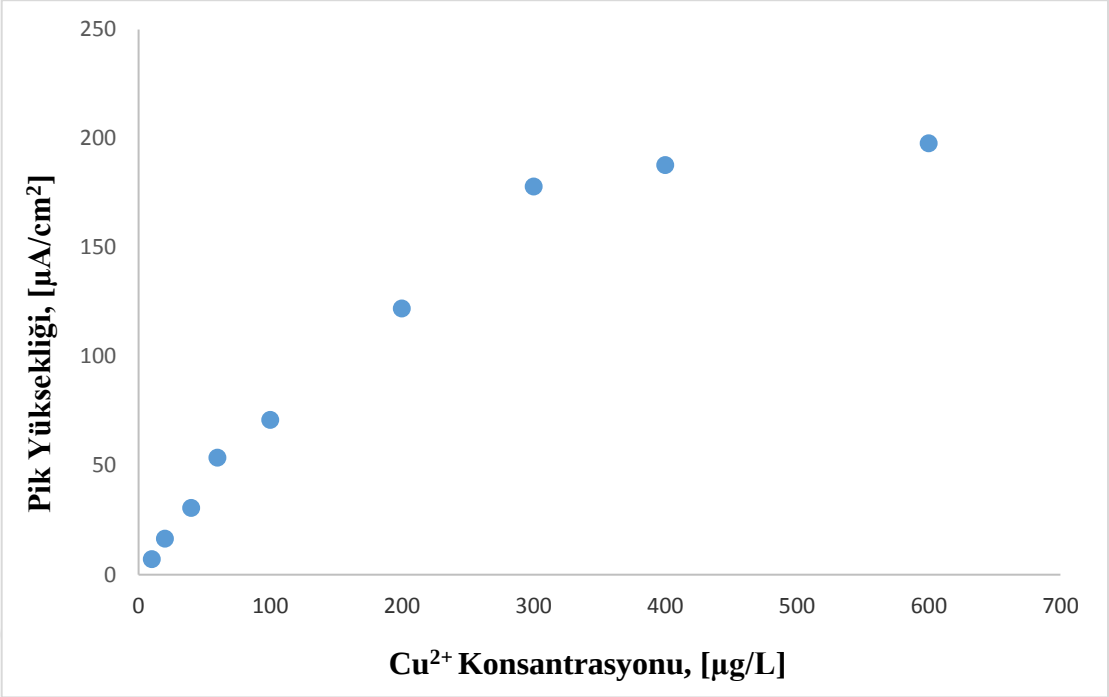
Şekil 8.17 Cu^{2+} iyonu için 100mV/s tarama hızında 4 dakika ön deriştirme süresi için alınan KDAS voltamogramları. Cu^{2+} (µg/L): 10; 20; 40; 60; 80; 100; 200; 300; 400; 600



Şekil 8.18 Cu^{2+} iyonu için 100mV/s tarama hızında 4 dakika ön deriştirme süresi için alınan KDAS voltamogramları. Cu^{2+} (µg/L): 10; 20; 40; 60; 80; 100; 200; 300; 400; 600; 800



Şekil 8.19 Cu^{2+} iyonu için 100mV/s tarama hızında 6 dakika ön deriştirme süresi için alınan KDAS voltamogramları. Cu^{2+} (µg/L): 10; 20; 40; 60; 100; 200; 300



Şekil 8.20 Cu^{2+} iyonu için 100mV/s tarama hızında 6 dakika ön deriştirme süresi için alınan KDAS voltamogramları. Cu^{2+} (µg/L): 10; 20; 40; 60; 100; 200; 300; 400; 600

Cu^{2+} iyonuna ait 100 mV/s tarama hızında 2, 4 ve 6 dakika ön deriştirme süreleri için pik şiddeti – konsantrasyon ilişkisini gösteren grafikler sırasıyla Şekil 8.16, 8.18 ve 8.20' de gösterilmiştir ve önderiştirme süresi arttıkça modifiye elektrot üzerinde biriken metal iyonunun pik yüksekliğinin de büyüdüğü görülmektedir. Çizelge 8.2' de Cu^{2+} iyonu için elde edilen sonuçlar gösterilmektedir.

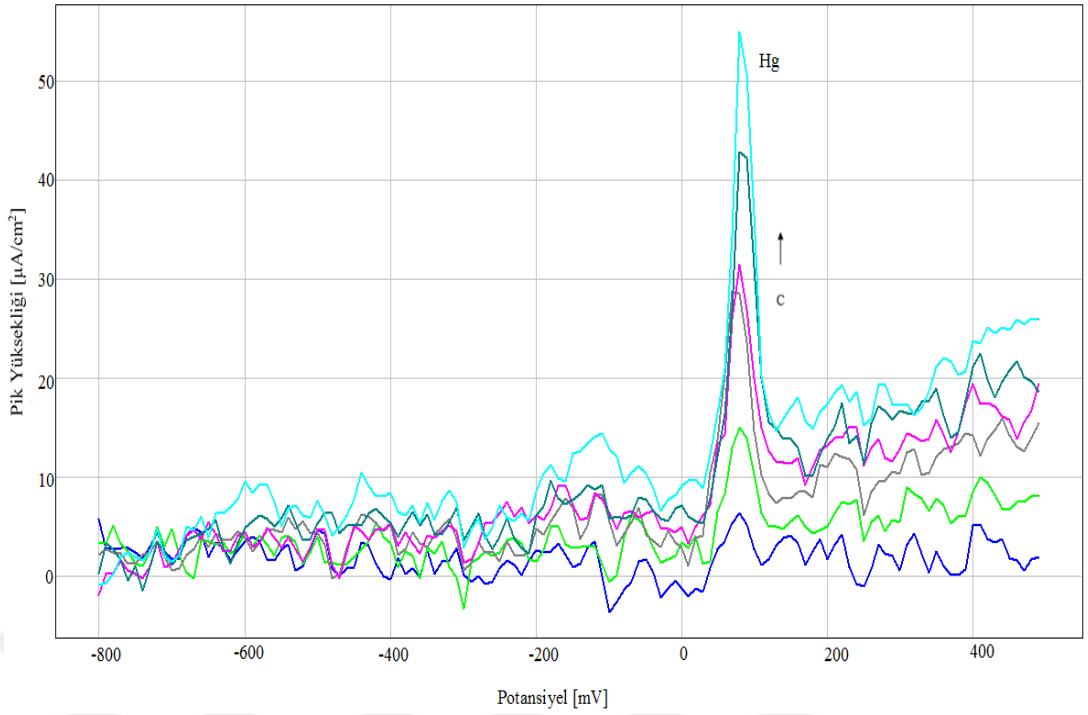
Buna göre 2 ve 4 dakika ön deriştrime sürelerinde Cu^{2+} iyonu için geniş bir doğrusal aralık elde edilirken, 6 dakika ön deriştirme süresinde maksimum pik şiddetlerine daha çabuk ulaşıldığından 2 ve 4 dakikaya göre daha dar bir doğrusal aralık elde edilmiştir. 2 ve 4 dakika ön deriştirme süresinde Cu^{2+} iyonu için elde edilen maksimum doğrusal aralık sırasıyla 800 µg/L ve 400 µg/L' dir. 6 dakika da ise elde edilen maksimum doğrusal aralık 100 µg/L 'dir. Çizelge 8.2' te Cu^{2+} iyonu için elde edilen sonuçlar gösterilmektedir.

Çizelge 8.2' deki verilere göre , Cu^{2+} için 2 dakika önderiştirme süresinden 6 dakika önderiştirme süresine geçildikçe kalibrasyon denklemlerinden hesaplanan ($3S_b/m$) gözlenebilme limitleri (LOD) 22 µg/L' den 9 µg/L' ye düşmüştür. Buradan da anlaşılacağı üzere hem önderiştirme süresini hem de potansiyel tarama hızını arttırmakla daha düşük gözlenebilme limitleri elde edilebilir.

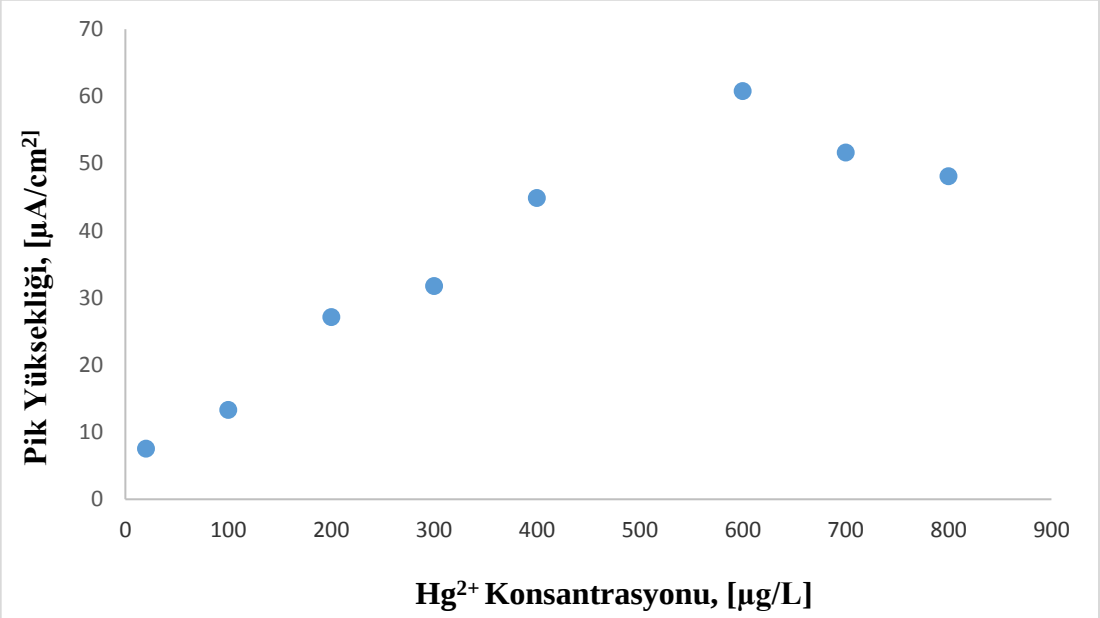
Çizelge 8.2 Cu^{2+} iyonu için 100mV/s tarama hızında elde edilen sonuçlar

Ön Deriştirme Süresi (dakika)	Doğrusal Konsantrasyon Aralığının Üst Sınırı (µg/L)	Kalibrasyon Denklemi	Korelasyon Katsayısı, R^2	LOD (µg/L)
2	800	y = 0,1519x + 9,1319	R^2 = 0,995	22
4	400	y = 0,3063x + 11,542	R^2 = 0,9964	14
6	100	y = 0,8095x + 0,339	R^2 = 0,9911	9

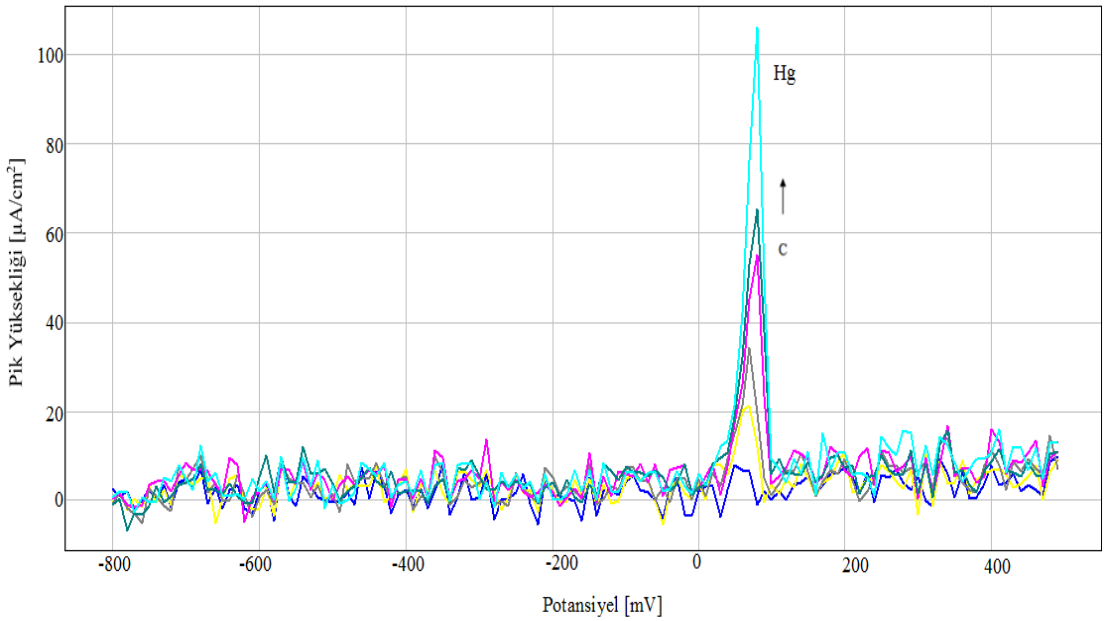
Hg^{2+} iyonu için 100 mV/s tarama hızında 2, 4 ve 6 dakika ön deriştirme sürelerinde elde edilen KDAS voltamogramları sırasıyla Şekil 8.21, 8.23 ve 8.25' te görülmektedir. Yüksek metal iyonu konsantrasyonu ve daha uzun önderiştirme süreleri için pik akımlarının sabit değerlere ulaştığı tespit edilmiştir. Elde edilen ölçümlerin sonuçları doğrultusunda doğrusal konsantrasyon aralığının üst limiti, kalibrasyon denklemi, korelasyon katsayısı ve incelenen metal iyonlarnın gözlenebilme sınırı Çizelge 8.3' te gösterilmiştir.



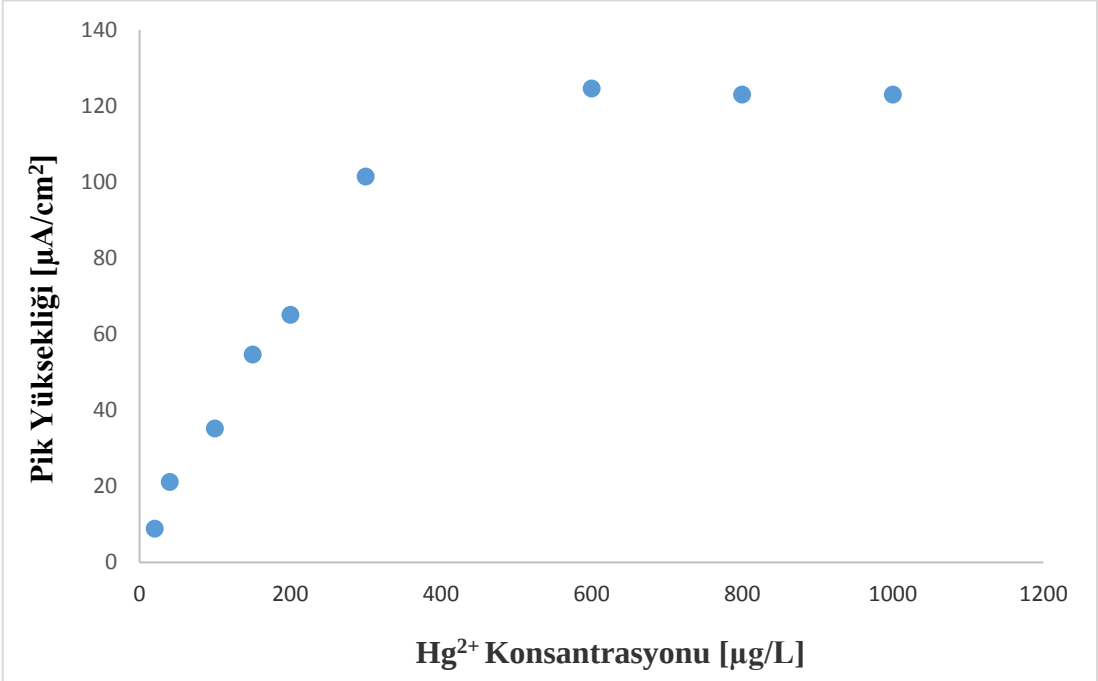
Şekil 8.21 Hg^{2+} iyonu için 100mV/s tarama hızında 2 dakika ön deriştirme süresi için alınan KDAS voltamogramları. Hg^{2+} (µg/L):20;100;200;300;400;600



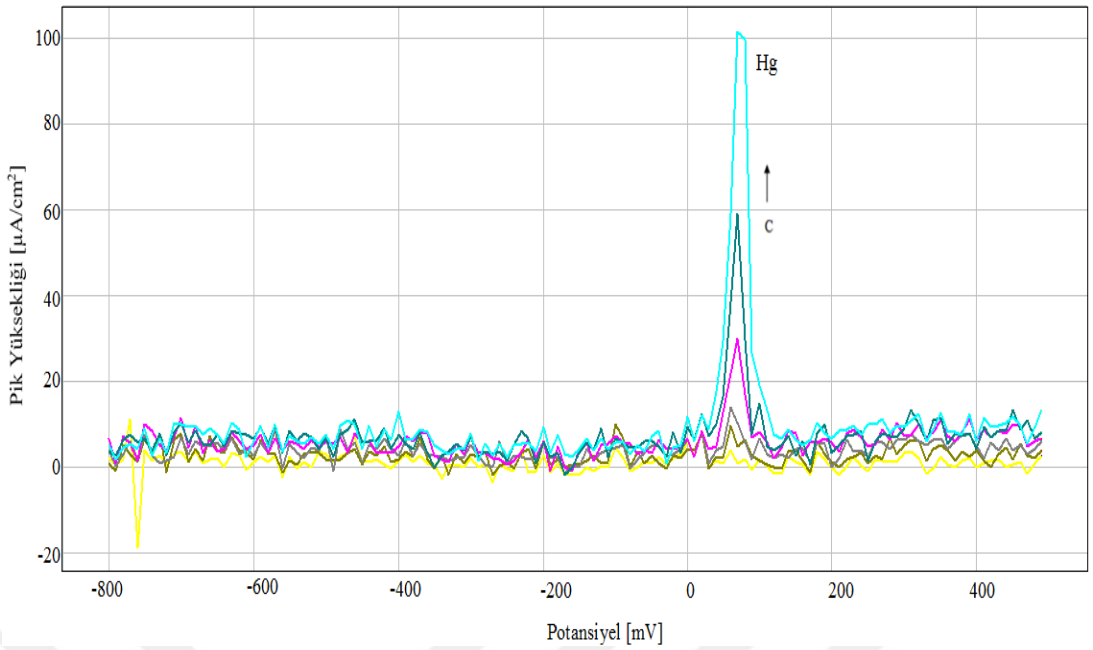
Şekil 8.22 Hg^{2+} iyonu için 100mV/s tarama hızında 2 dakika ön deriştirme süresi için alınan KDAS voltamogramları. Hg^{2+} (µg/L):20; 100; 200; 300; 400; 600; 700; 800



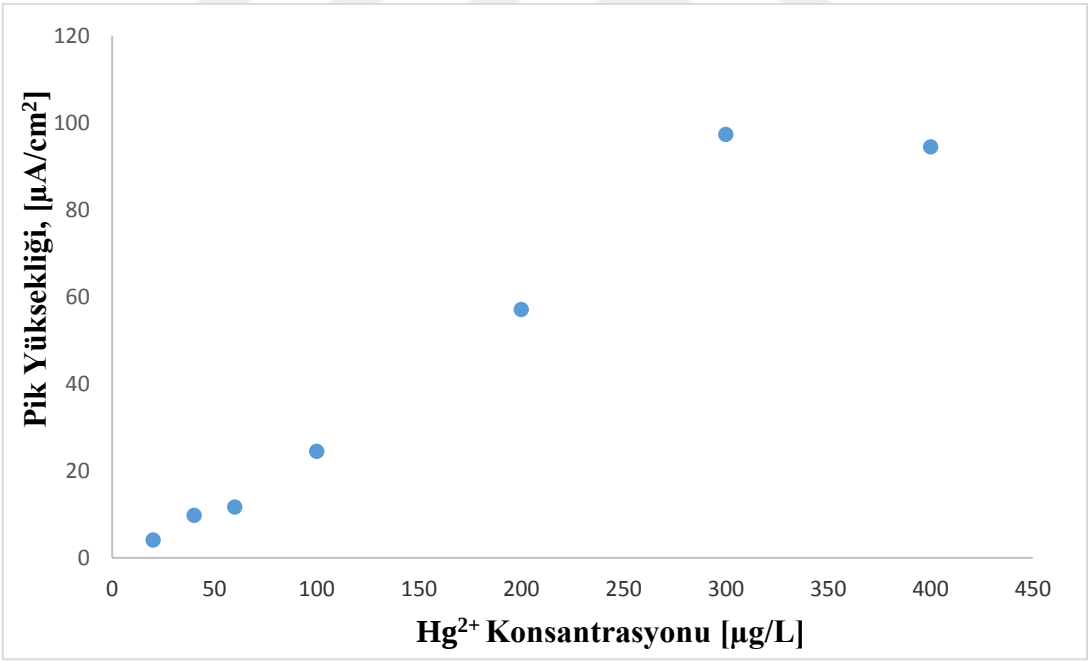
Şekil 8.23 Hg^{2+} iyonu için 100mV/s tarama hızında 4 dakika ön deriştirme süresi için alınan KDAS voltamogramları. Hg^{2+} (µg/L):20;40;100;150;200;300



Şekil 8.24 Hg^{2+} iyonu için 100mV/s tarama hızında 4 dakika ön deriştirme süresi için alınan KDAS voltamogramları. Hg^{2+} (µg/L):20; 40; 100; 150; 200; 300; 600; 800; 1000



Şekil 8.25 Hg^{2+} iyonu için 100mV/s tarama hızında 6 dakika ön deriştirme süresi için alınan KDAS voltamogramları. Hg^{2+} (µg/L):20;40;100;150;200;300



Şekil 8.26 Hg^{2+} iyonu için 100mV/s tarama hızında 6 dakika ön deriştirme süresi için alınan KDAS voltamogramları. Hg^{2+} (µg/L):20; 40; 60; 100; 200; 300; 400

Hg^{2+} iyonuna ait 100 mV/s tarama hızında 2, 4 ve 6 dakika ön deriştirme süreleri için pik şiddeti – konsantrasyon ilişkisini gösteren grafikler sırasıyla Şekil 8.22, 8.24 ve 8.26' da gösterilmiştir ve önderiştirme süresi arttıkça modifiye elektrot üzerinde biriken metal iyonunun pik yüksekliğinin de büyüdüğü görülmektedir. Çizelge 8.3' te Hg^{2+} iyonu için elde edilen sonuçlar gösterilmektedir.

Buna göre 2 dakika ön deriştrime süresinde Hg^{2+} iyonu için geniş bir doğrusal aralık elde edilirken, 4 ve 6 dakika ön deriştirme süresinde maksimum pik şiddetlerine daha çabuk ulaşıldığından 2 dakikaya göre daha dar bir doğrusal aralık elde edilmiştir. 2 dakika ön deriştirme süresinde Hg^{2+} iyonu için elde edilen maksimum doğrusal aralık 600 µg/L iken 4 ve 6 dakika için elde edilen maksimum doğrusal aralık aynı olup 300 µg/L 'dir. Çizelge 8.3' te Hg^{2+} iyonu için elde edilen sonuçlar gösterilmektedir.

Çizelge 8.3' teki verilere göre , Hg^{2+} için 2 dakika önderiştirme süresinden 6 dakika önderiştirme süresine geçildikçe kalibrasyon denklemlerinden hesaplanan ($3S_b/m$) gözlenebilme limitleri (LOD) 48 µg/L' den 14 µg/L' ye düşmüştür. Buradan da anlaşılacağı üzere hem önderiştirme süresini hem de potansiyel tarama hızını arttırmakla daha düşük gözlenebilme limitleri elde edilebilir.

Çizelge 8.3 Hg^{2+} iyonu için 100mV/s tarama hızında elde edilen sonuçlar

Ön Deriştirme Süresi (dakika)	Doğrusal Konsantrasyon Aralığının Üst Sınırı, µg/L	Kalibrasyon Denklemi	Korelasyon Katsayısı, R^2	LOD
2	600	y = 0,0933x + 5,709	R^2 = 0,9906	48
4	300	y = 0,3176x + 4,8851	R^2 = 0,9933	20
6	300	y = 0,3328x - 5,8327	R^2 = 0,9916	14

8.4.4 Tekrarlanabilirlik ve Elektrot Ömrü

Elektrodun tekrarlanabilirliği ve ömrü Pb^{2+} iyonu tayini için çalışılmıştır. Sabit konsantrasyonda Pb^{2+} (100µg/L) iyonu içeren çözeltide aynı gün içinde 4 dakika önderiştirme süresi için yapılan ölçümlerde elde edilen pik büyüklüklerinin bağıl standart sapması (n=5) % 3,52 'dir. Ayrıca, Çizelge 8.4' te görüldüğü gibi aynı konsantrasyondaki Pb çözeltileriyle 1 ay sonra yapılan ölçümlerde pik büyüklüklerinde önemli bir farklılık gözlenmediği, ölçümler arasındaki değişim % -0,53 - 1,17 olarak saptamıştır. Burada belirtmek gerekir ki bu süre içinde elektrot yüzlerce kez diğer ölçümlerde kullanılmıştır. Elektrot yüzeyinin bir kısım pastanın yüzeyden çıkarılmasıyla yenilenmesi durumunda aynı yüzey özelliklerine sahip yeni yüzeylerin elde edilmesi kolay değildir. Bunun nedeni gerek grafit partikülleri gerekse polimer partiküllerinin tanecik boyutlarındaki farklılıklara bağlanabilir. Buna rağmen, yeni bir yüzey ile çalışıldığında gerekli aktivasyon, şartlandırma ve kalibrasyon işlemlerinden sonra elektrot benzer performans özellikleri göstermektedir. Sonuçlar elektrodun yüksek bir tekrarlanabilirliğe sahip olduğunu ve performansında herhangi bir kayda değer değişme olmadan en az 1 ay boyunca kullanılabilir olduğunu göstermiştir.

Çizelge 8.4 Pb^{2+} iyonu için 100 mV/s tarama hızında elde edilen değerler

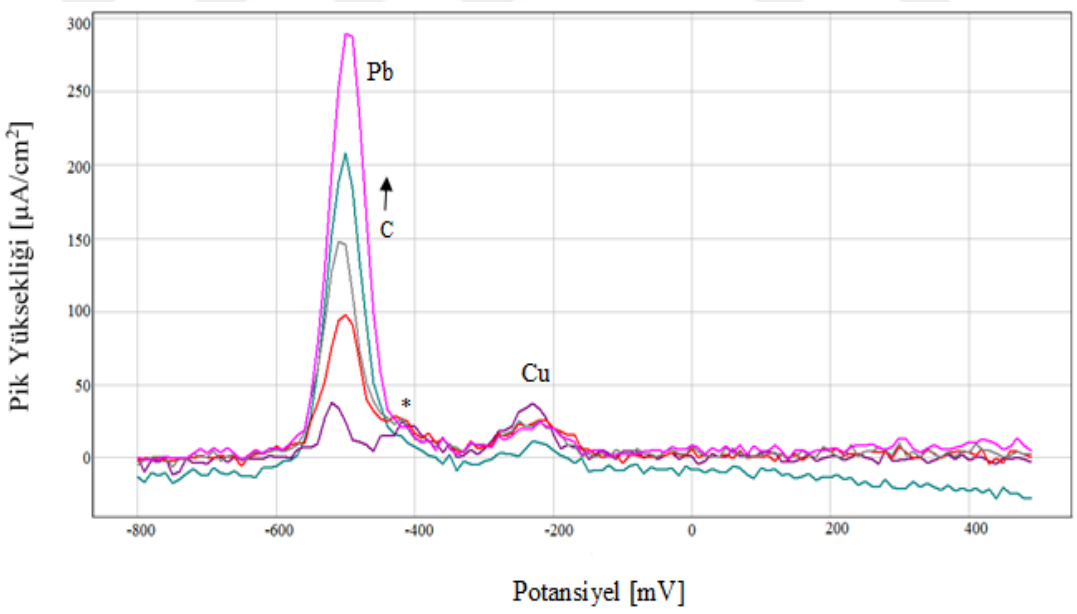
Pb^{2+} (µg/L)	Pik Akımı (µA/cm^2)	1 Ay Sonra Ölçülen Pik Akımı (µA/cm^2)	% değişim
20	39,36	39,15	-0,53
80	119,8	121,2	1,17
100	141,6	142,1	0,35
200	352,3	354	0,48

8.5 Sentetik Çözeltilerde Pb^{2+}, Cu^{2+} ve Hg^{2+} İyonlarının Yanyana Tayini

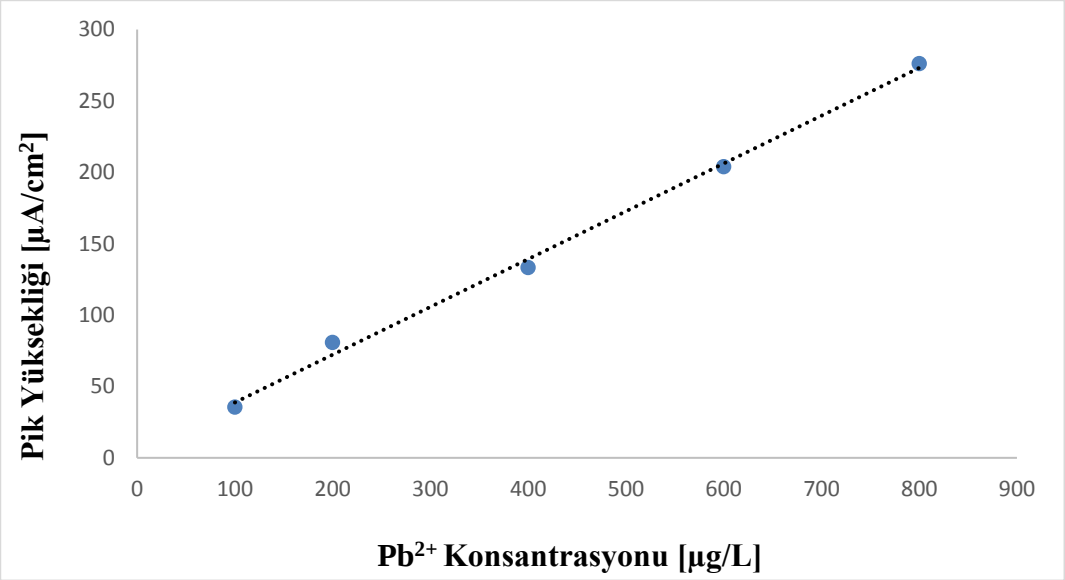
Modifiye edilmiş karbon pasta elektrodumuzun Pb^{2+}, Cu^{2+} ve Hg^{2+}' ya karşı adsorpsiyon kapasitesi ve seçiciliğini anlamak amacıyla Pb^{2+}, Cu^{2+} iyonlarının ikili ve Pb^{2+}, Cu^{2+} ve Hg^{2+} iyonlarının üçlü olmak üzere yanyana tayinleri incelendi. Yapılan deneylerde, incelenen iyonun konsantrasyonu sürekli artarken diğer iyonun konsantrasyonu sabit tutuldu. Bu karışımların analitik performans özellikleri ikili karışımlar için Çizelge 8.5 ve üçlü karışımlar için çizelge 8.6' da gösterilmiştir.

8.5.1 Pb^{2+}- Cu^{2+} İkili Karışımların Yanyana Tayini

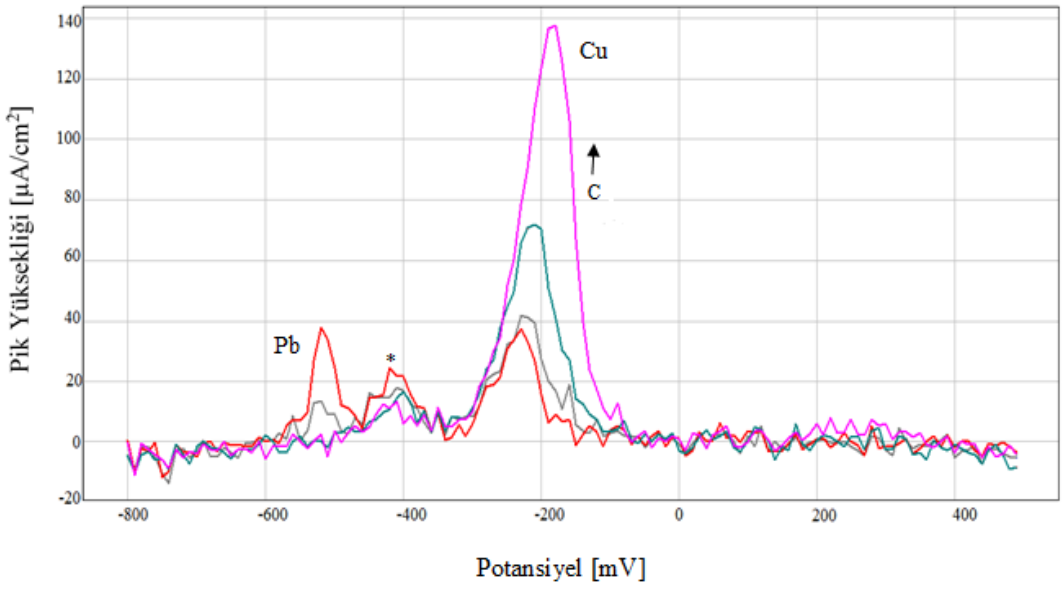
Pb^{2+} ve Cu^{2+} iyonlarının yanyana tayinlerini incelemek için 2 dakika önderiştirme süresi içinde sabit konsantrasyonda Cu^{2+} iyonunu içeren çözeltide artan Pb^{2+} iyonu konsantrasyonuna karşı elde edilen voltamogramlar Şekil 8.27' de ve sabit Pb^{2+} iyonu içeren çözeltide artan Cu^{2+} iyonu konsantrasyonuna karşı elde edilen voltamogramlar ise Şekil 8.29' de gösterilmiştir. Şekil 8.31' de ise 2 dakika önderiştirme süresi için artan konsantrasyonlarda Pb^{2+} ve Cu^{2+} iyonlarını içeren çözelti için elde edilen voltamogramlar verilmiştir.



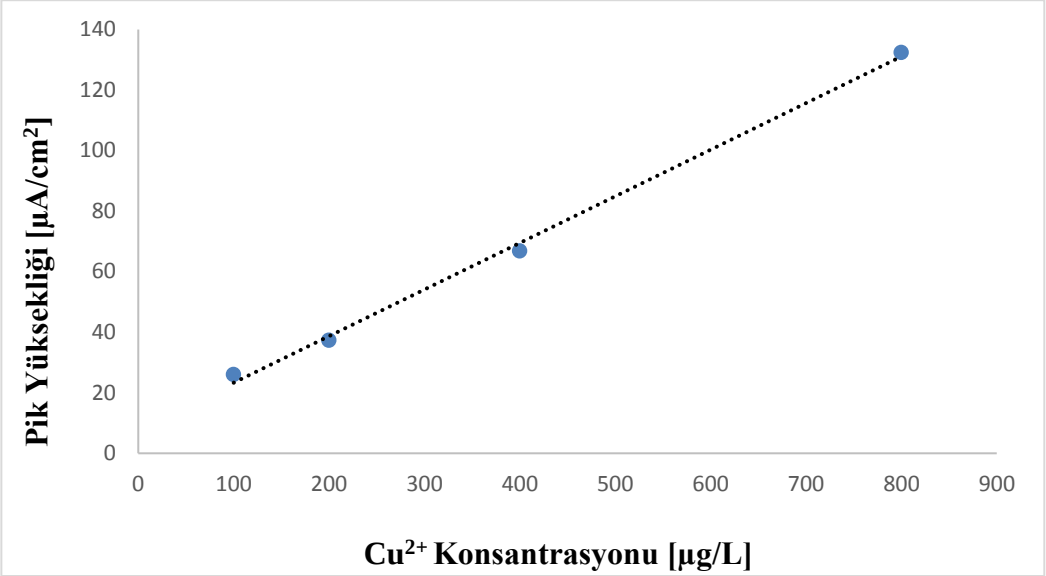
Şekil 8.27 Sabit konsantrasyonda Cu^{2+} ve artan konsantrasyonda Pb^{2+} iyonu için 100mV/s tarama hızı ve 2 dakika önderiştirme süresinde elde edilen voltamogram. Cu^{2+}(µg/L):100, Pb^{2+}(µg/L): 100;200;400;600;800



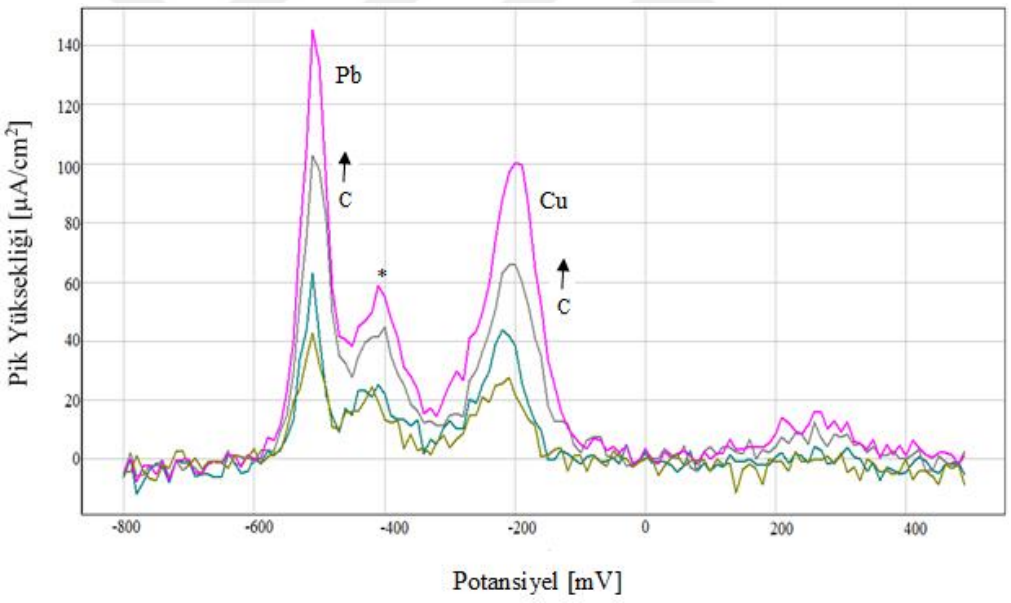
Şekil 8.28 100 µg/L Cu^{2+} iyonu varlığında Pb^{2+} iyonu için 100 mV/s tarama hızında 2 dakika önderiştirme süresi için pik şiddetinin konsantrasyonla değişimi



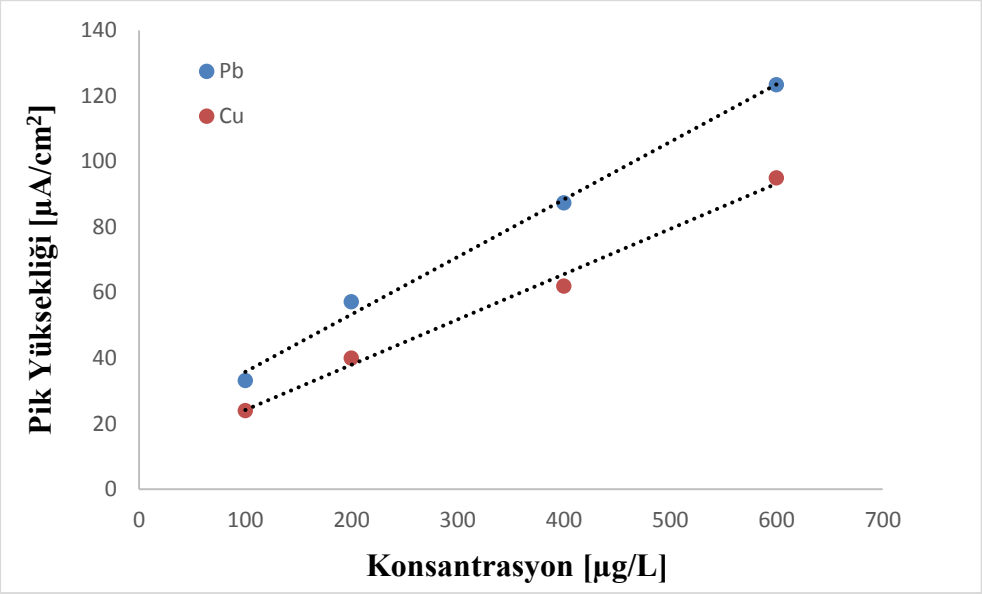
Şekil 8.29 Sabit konsantrasyonda Pb^{2+} ve artan konsantrasyonda Cu^{2+} iyonu için 100mV/s tarama hızı ve 2 dakika önderiştirme süresinde elde edilen voltamogram. Pb^{2+}(µg/L):100, Cu^{2+}(µg/L): 100;200;400;800



Şekil 8.30 100 µg/L Pb^{2+} iyonu varlığında Cu^{2+} iyonu için 100 mV/s tarama hızında 2 dakika önderiştirme süresi için pik şiddetinin konsantrasyonla değişimi



Şekil 8.31 Artan konsantrasyonlarda Pb^{2+} ve Cu^{2+} iyonları için 100mV/s tarama hızı ve 2 dakika önderiştirme süresinde elde edilen voltamogram. Pb^{2+} ve Cu^{2+} (µg/L):100;200;400;600



Şekil 8.32 Artan konsantrasyonlarda Pb^{2+} ve Cu^{2+} iyonları için 100 mV/s tarama hızında 2 dakika önderiştirme süresi için pik şiddetlerinin konsantrasyonla değişimi

Çizelge 8.5 Modifiye edilen karbon pasta elektrot ile Pb^{2+} ve Cu^{2+} ikili karışımlarında yanyana çalışmalara ait sonuçlar. Önderiştirme süresi tüm örnekler için 2 dakika, etkin tarama hızı 100 mv/s'dir.

Örnek Bileşimi	Önderiştirme Süresi (dak)	Doğrusal Konsantrasyon Aralığının Üst Sınırı, µg/L	Kalibrasyon Denklemi	Korelasyon Katsayısı, R^2	LOD
Pb^{2+} (100 µg/L Cu^{2+} varlığında)	2	800	y = 0,3348x + 5,2976	R^2 = 0,9965	43
Cu^{2+} (100 µg/L Pb^{2+} varlığında)	2	800	y = 0,154x + 7,913	R^2 = 0,9974	46
Pb^{2+}/Cu^{2+}	2	600	y = 0,1754x + 18,26	R^2 = 0,995	51
Cu^{2+}/Pb^{2+}	2	600	y = 0,1381x + 10,356	R^2 = 0,9929	65

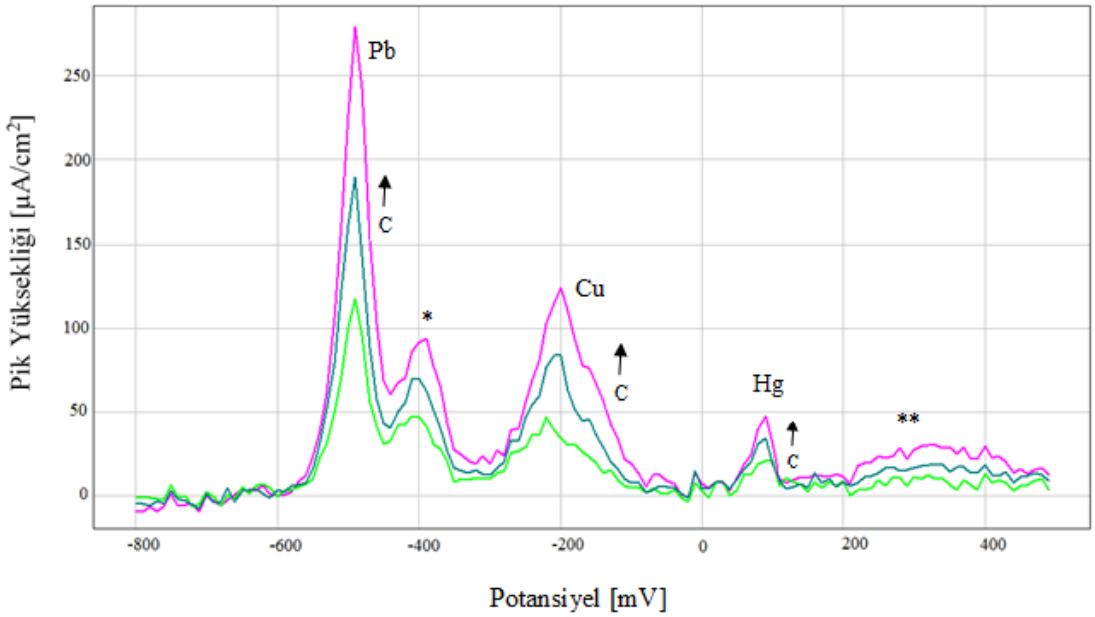
.

İkili karışımların voltamogramları tekli çözeltilerindeki voltamogramlarla karşılaştırıldığında Pb^{2+} ve Cu^{2+}'' nun sıyırma pik potansiyelleri biraz daha negatif potansiyellere kaymıştır. Ayrıca Şekil 8.27 ve 8.29' te görüldüğü üzere ikili karışımlar için -400 mV civarında omuz olarak görülen ek bir pik ortaya çıkmıştır. (* ile gösterilmiştir). Bu omuzun büyüklüğü Pb^{2+} konsantrasyonu ile doğrusal bir bağımlılık göstermemekte ancak Pb^{2+} iyonunun konsantrasyonunun artmasıyla biraz artmaktadır. Şekil 8.27' de gösterildiği gibi Cu^{2+}'' nun sabit konsantrasyonda olduğu durumda Cu^{2+}'' nun pik akımının Pb^{2+} konsantrasyonu geniş bir aralıkta artmasına rağmen değişmediğini belirtmek önemlidir. Öte yandan Pb^{2+} iyonu konsantrasyonu sabit iken Cu^{2+} iyonu konsantrasyonu arttırıldığında Şekil 8.29' da gösterildiği gibi omuz büyüklüğü Cu^{2+} konsantrasyonunun artmasıyla gittikçe azalmıştır. Aynı zamanda Pb^{2+} pik şiddeti Cu^{2+} iyonunun konsantrasyonu arttırıldığında gittikçe azalmış ve daha sonra kaybolmuştur. Bu omuzun varlığı intermetalik türlere atfedilebilir [95]. Bu omuz Pb^{2+} iyonu için iyi bir doğrusal yanıt elde etmeye engel olmamıştır. Voltamogramları Şekil 8.31' de gösterilen ikili karışımlarında da Pb^{2+} ve Cu^{2+} konsantrasyonunun eş zamanlı olarak arttırılmasıyla Pb^{2+}'' nin duyarlılığı daha da azalmıştır. Buna karşın Cu^{2+}'' nun duyarlılığı Pb^{2+} varlığında önemli derece azalmamıştır.

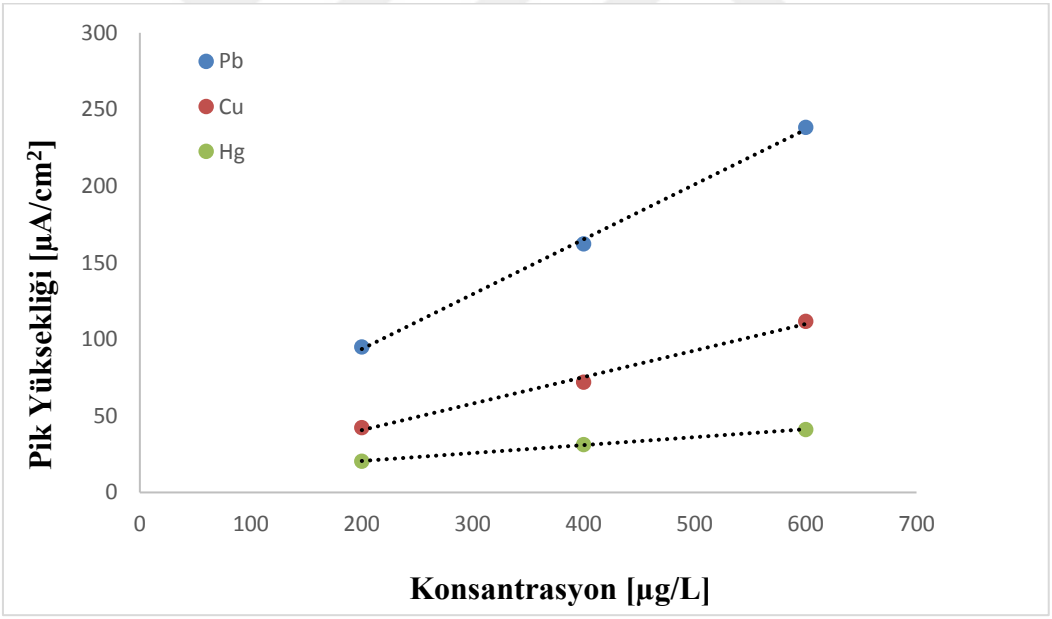
Genel olarak ikili karışımlarda elde edilen LOD değerleri tekli çözeltiler için elde edilen LOD değerlerinden biraz daha yüksek olmasına rağmen bu beklenen bir durumdur ve bu karışımlarda biriktirme süresi arttırılarak daha düşük LOD değerlerine ulaşılabilir.

8.5.2 Pb^{2+}- Cu^{2+}- Hg^{2+} Üçlü Karışımların Yanyana Tayini

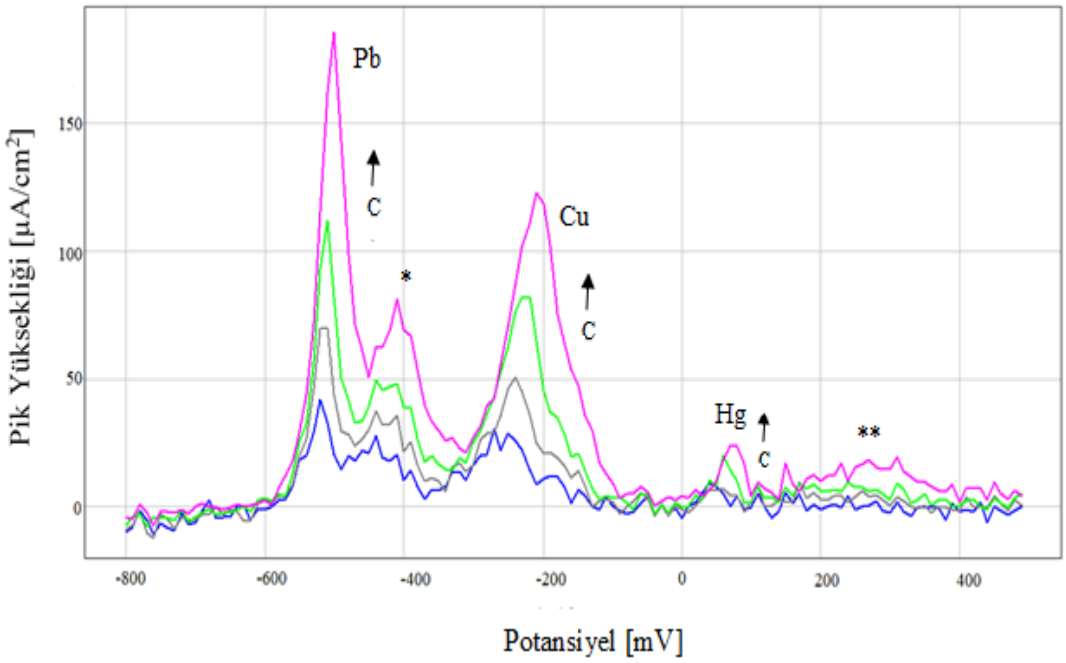
Pb^{2+}, Cu^{2+} ve Hg^{2+} iyonlarının yanyana tayinlerini incelemek için 2 ve 4 dakika önderiştirme süresi içinde bu iyonların konsantrasyonlarının eşzamanlı arttırılmasıyla elde edilen voltamogramlar sırasıyla Şekil 8.33' da ve Şekil 8.35' te verilmiştir. Şekil 8.34' te Pb^{2+}, Cu^{2+} ve Hg^{2+} iyonu için 100mV/s tarama hızında 2 dakika ön deriştirme süresi için elde edilen ölçü eğrileri gösterilmiştir. Şekil 8.36' da Pb^{2+}, Cu^{2+} ve Hg^{2+} iyonu için 100mV/s tarama hızında 4 dakika ön deriştirme süresi için elde edilen ölçü eğrileri verilmiştir.



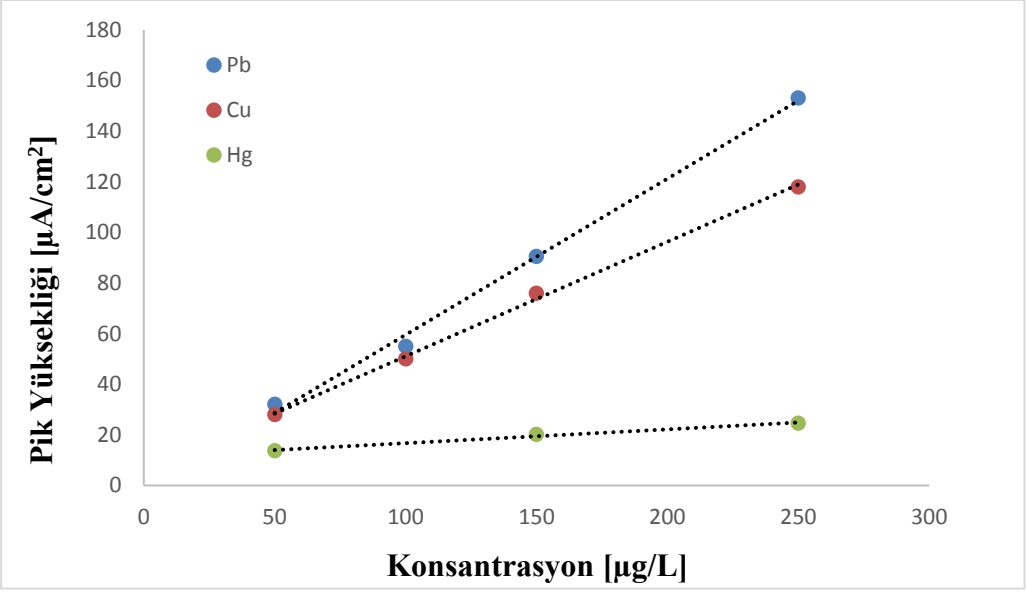
Şekil 8.33 Pb^{2+}, Cu^{2+} ve Hg^{2+} iyonu için 100mV/s tarama hızında 2 dakika ön deriştirme süresi için alınan KDAS voltamogramları Pb^{2+}, Cu^{2+}, Hg^{2+} (µg/L): 200 ; 400 ; 600



Şekil 8.34 Pb^{2+}, Cu^{2+} ve Hg^{2+} iyonu için 100mV/s tarama hızında 2 dakika ön deriştirme süresi için ölçü eğrileri Pb^{2+}, Cu^{2+}, Hg^{2+} (µg/L): 200 ; 400 ; 600



Şekil 8.35 Pb^{2+}, Cu^{2+} ve Hg^{2+} iyonu için 100mV/s tarama hızında 4 dakika ön deriştirme süresi için alınan KDAS voltamogramları Pb^{2+}, Cu^{2+}, Hg^{2+} (µg/L):50;100;150;250



Şekil 8.36 Pb^{2+}, Cu^{2+} ve Hg^{2+} iyonu için 100mV/s tarama hızında 4 dakika ön deriştirme süresi için ölçü eğrileri Pb^{2+}, Cu^{2+}, Hg^{2+} (µg/L): 50 ; 100 ; 150 ; 250

Çizelge 8.6 Pb^{2+}, Cu^{2+} ve Hg^{2+} iyonları için 100mV/s tarama hızında elde edilen sonuçlar

Örnek Bileşimi	Önderiştirme Süresi (dak)	Doğrusal Konsantrasyon Aralığının Üst Sınırı, µg/L	Kalibrasyon Denklemi	Korelasyon Katsayısı, R^2	LOD
Pb^{2+}	2	600	y = 0,3582x + 21,94	R^2 = 0,9987	19
Cu^{2+}	2	600	y = 0,1731x + 6,05	R^2 = 0,993	46
Hg^{2+}	2	600	y = 0,0518x + 10,173	R^2 = 0,9994	13
Pb^{2+}	4	250	y = 0,6168x - 2,16	R^2 = 0,9961	20
Cu^{2+}	4	250	y = 0,4526x + 5,7714	R^2 = 0,9983	12
Hg^{2+}	4	250	y = 0,0545x + 11,258	R^2 = 0,9889	46

Üçlü karışımlar ikili karışımlarla karşılaştırıldığında Pb^{2+} ve Cu^{2+}'nun kalibrasyon duyarlılıklarının arttığı görülmüştür. Bunun nedeninin metalik Hg yüzeyinin Pb^{2+} ve Cu^{2+}'nun sıyırma pik akımı üzerindeki sinerjik etkisinin olduğu düşünülmektedir. Önderiştirme süresi 4 dakikaya yükseltildiğinde Cu^{2+} için kalibrasyon artış daha da belirginleşmiştir.

Çizelge 8.5 ve 8.6' dan da görülebileceği gibi ikili ve üçlü karışımlarda incelenen metal iyonları için daha geniş doğrusal konsantrasyon aralıkları elde edilebilir. Çalışılan metal iyonlarının hesaplanan LOD değerleri yukarıdaki hususları desteklemektedir. Çalışılan metal iyonlarının ikili ve üçlü karışımlardaki LOD değerleri tekli çözeltilerdeki LOD değerlerinden biraz daha yüksek olmasına rağmen, bu sınırlar önderiştirme süresinin artmasıyla düşürülebilir. Önderiştirme süresinin LOD üzerindeki etkisi Cu^{2+} iyonu için daha belirgin olmuştur. Çizelge 7.6' da gösterildiği gibi üçlü karışımdaki önderiştirme süresinin artmasıyla Cu^{2+}'nun LOD değeri daha da düşürülebilir.

Bu sonuçlar elektrodun Cu^{2+} iyonuna daha seçici olduğunu göstermektedir.

8.6 Gerçek Çözeltilerle Yapılan Analizler

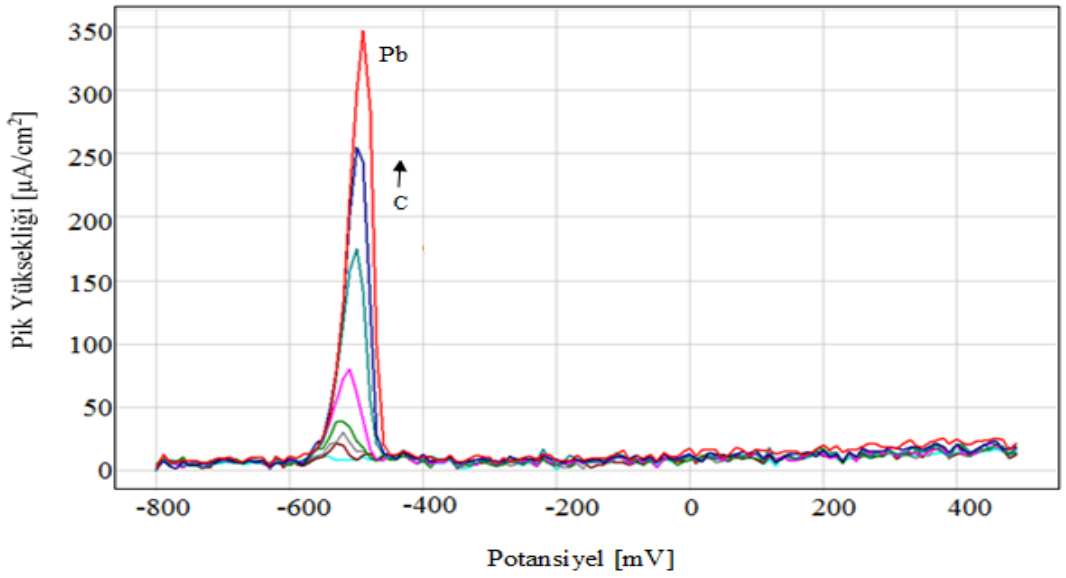
Modifiye karbon pasta elektrodumuzun (P6) performansını değerlendirmek için sertifikalı atık su standardı ve musluk suyu örneklerine standart katma tekniği uygulanarak Pb^{2+} ve Cu^{2+} iyonlarının tayini çalışılmıştır. Örnek hazırlama için herhangi bir ön işlem prosedürü uygulanmadı. Musluk suyu ve atık su numuneleri için optimum pH koşullarında önderiştirme süreleri sırasıyla 6 ve 4 dakika olarak seçildi.

8.6.1 Musluk Suyunda Pb^{2+} ve Cu^{2+} Tayini

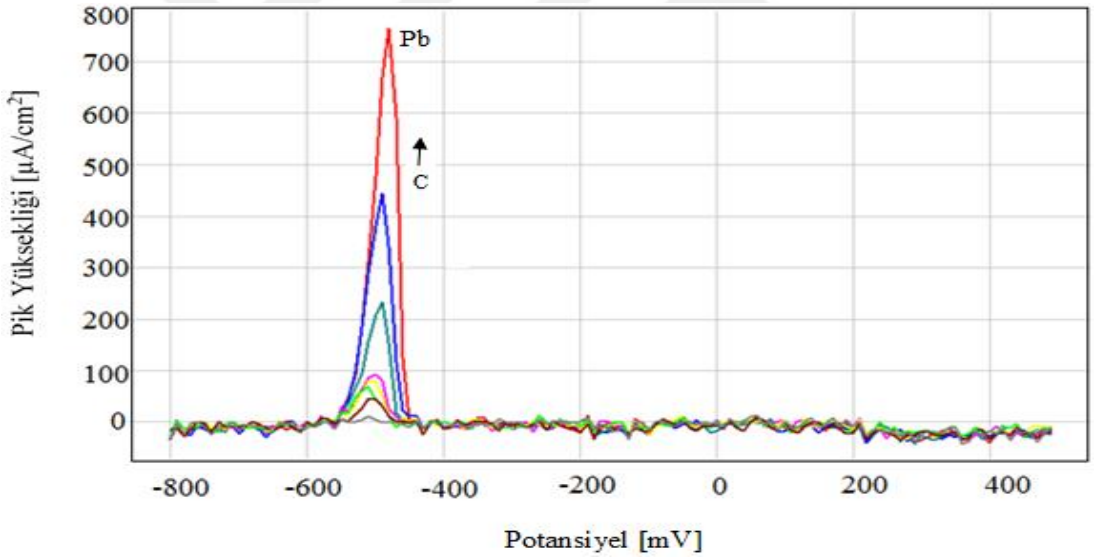
Çalışmamızda % 10 fonksiyonel polimer reçinesi içeren elektrot ile musluk suyunda Pb^{2+} ve Cu^{2+} iyonlarının tayini için standart katma yöntemi uygulanmıştır. Musluk suyu örneğinden alınan 50 mL' lik hacmin üzerine belirli miktarlarda standart metal iyonu çözeltileri ilave edilmiştir. Örnek olarak kullanılan musluk suyu herhangi bir işlem görmemiştir ve kullanılan elektrodun işlem görmemiş bu örneklerdeki performansının metal iyonu katılarak incelenmesi amaçlanmıştır. Musluk suyu örneklerinde Pb^{2+} ve Cu^{2+} iyonlarının varlığını gösteren sinyaller alınamamıştır. Bu sonuçlar İSKİ (http://www.iski.gov.tr/web/) tarafından yayınlanan musluk suyuna ait aylık raporlar ile uyumludur. Bu nedenle standart katma tekniği uygulanarak musluk suyunda Pb^{2+} ve Cu^{2+} tayini incelenmiştir.

Pb^{2+} iyonu konsantrasyonunun 20 – 800 µg/L olduğu çözeltilerde ölçümler yapılmıştır. Şekil 8.37' de 20-800 µg/L arası Pb^{2+} iyonu katılan örnekler için 100 mV/s tarama hızında ve 6 dakika önderiştirme süresinde elde edilen voltamogramlar görülmektedir. Şekil 8.38' de 20 – 600 µg/L arası Pb^{2+} iyonu katılan örnekler için 400 mV/s tarama hızı ve 6 dakika ön deriştirme süresinde elde edilen voltamogramlar görülmektedir.

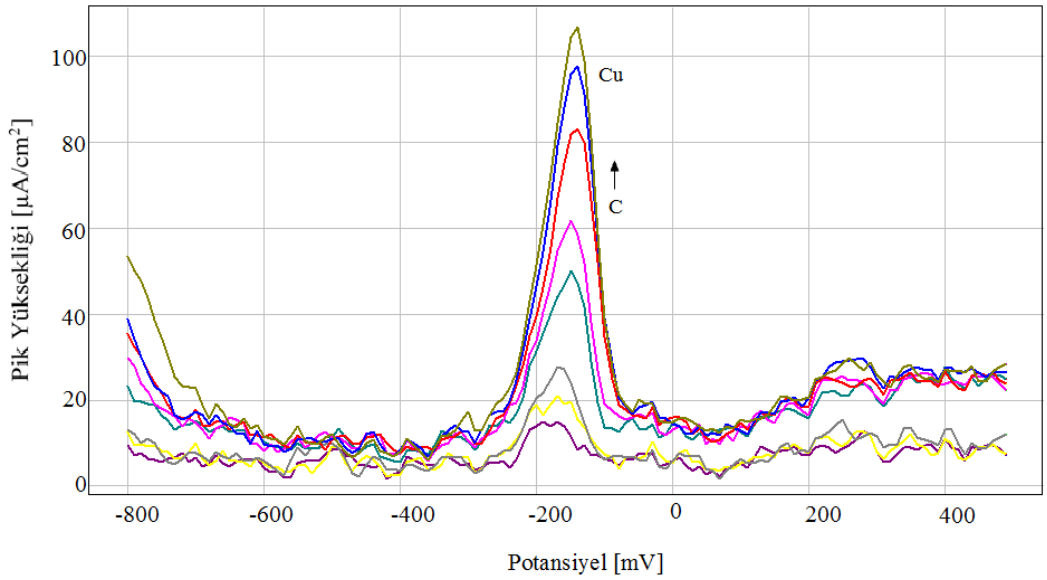
Şekil 8.39' da 40-600 µg/L arası Cu^{2+} iyonu katılan örnekler için 100 mV/s tarama hızında ve 6 dakika önderiştirme süresinde elde edilen voltamogramlar görülmektedir. Şekil 8.40' ta 40 – 600 µg/L arası Cu^{2+} iyonu katılan örnekler için 400 mV/s tarama hızı ve 6 dakika ön deriştirme süresinde elde edilen voltamogramlar görülmektedir. Çizelge 8.7' de Pb^{2+} ve Cu^{2+} iyonları için 6 dakika önderiştirme süresi için elde edilen sonuçlar verilmiştir.



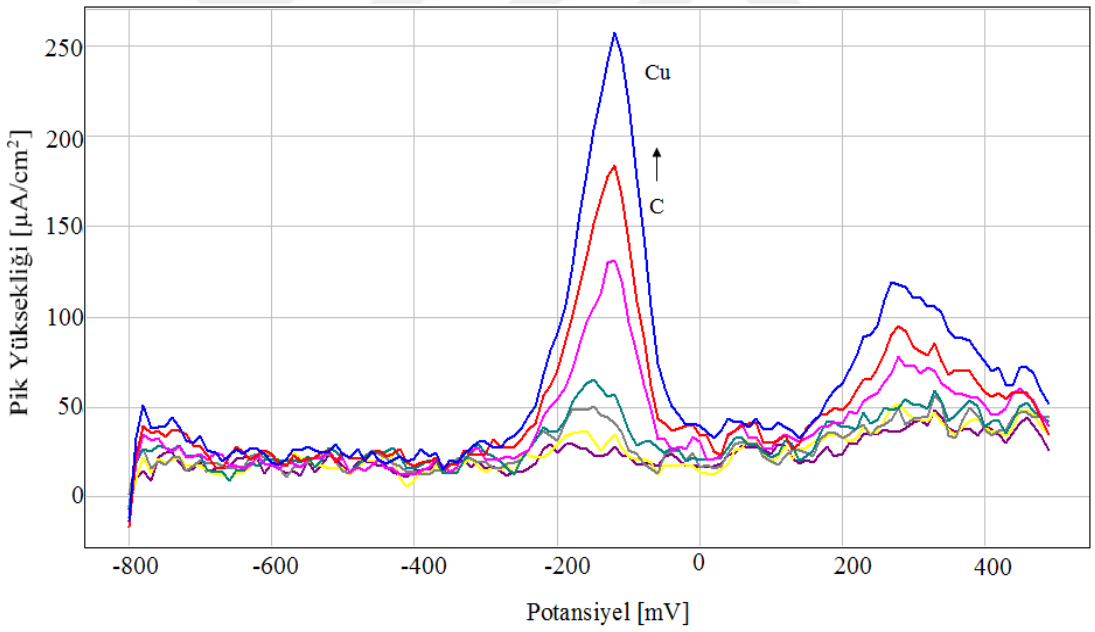
Şekil 8.37 Musluk suyunda Pb^{2+} iyonu için 6 dakika önderiştirme süresinde 100mV/s tarama hızında alınan voltamogram Pb^{2+} (µg/L): 20;40;60;100;200;400;600;800



Şekil 8.38 Musluk suyunda Pb^{2+} iyonu için 400 mV/s tarama hızında 6 dakika önderiştirme süresinde elde edilen voltamogram Pb^{2+} (µg/L): 20; 40; 60; 80; 100; 200; 400; 600



Şekil 8.39 Musluk suyunda Cu^{2+} iyonu için 100 mV/s tarama hızında 6 dakika önderiştirme süresinde elde edilen voltamogram Cu^{2+} (µg/L): 40;80;100;200;300;400;500;600



Şekil 8.40 Musluk suyunda Cu^{2+} iyonu için 400 mV/s tarama hızında 6 dakika önderiştirme süresinde elde edilen voltamogram Cu^{2+} (µg/L): 40;60;80;100;200;400;600

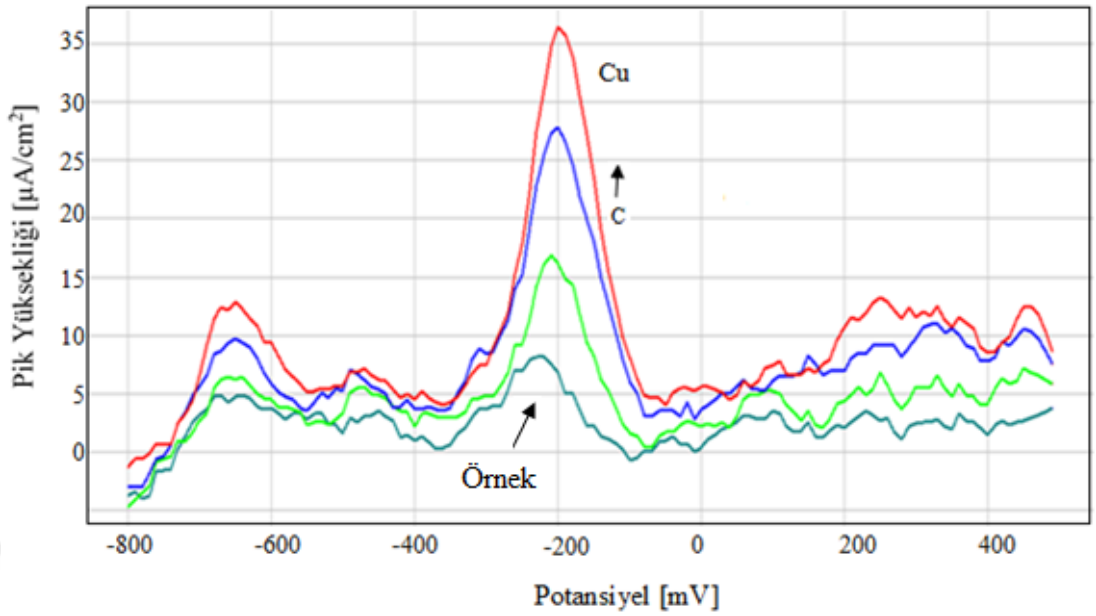
Çizelge 8.7 Pb^{2+} ve Cu^{2+} iyonları için 6 dakika önderiştirme süresi için elde edilen sonuçlar

Örnek	Tarama Hızı (mVs^{-1})	Eklenen (μgL^{-1})		Bulunan (μgL^{-1})***		Geri Kazanım (%)
		Pb^{2+}	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}	
Musluk Suyu*	100 veya 400	-	-	<LOD	<LOD	
	100	20	-	22.8 (±0.2)	-	110
	400	20	-	20.8 ((±0.1)	-	104
	400	10	-	9.6(±0.3)		96
	100	-	40		38.6 (±0.4)	96
	100	-	20		19.5 (±0.3)	98
	400	-	40		41.6 (±0.2)	104

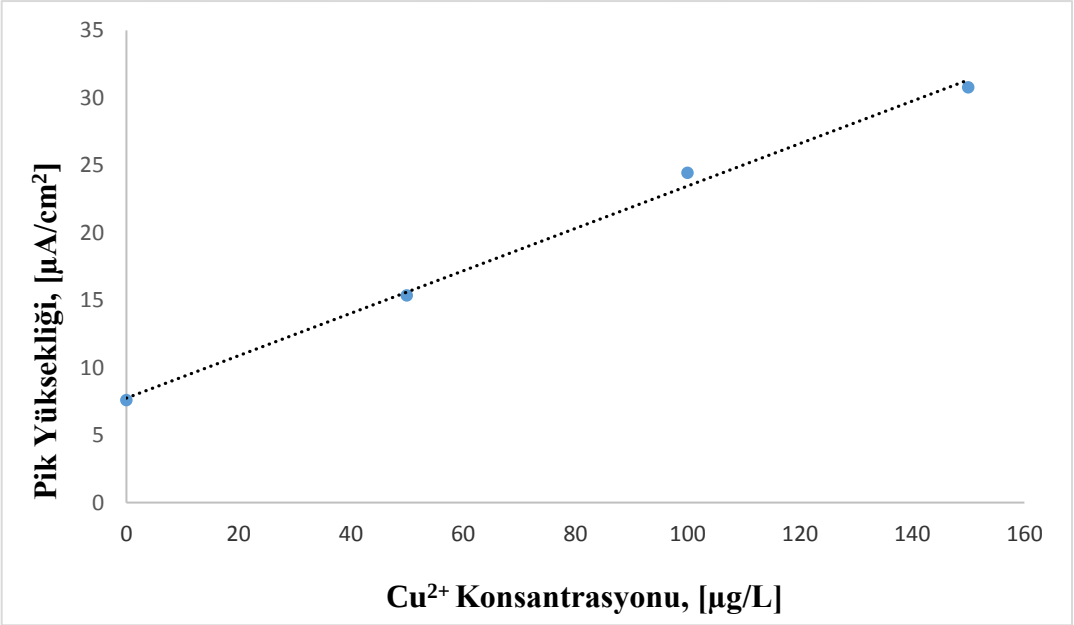
Bu sonuçlardan görüldüğü gibi musluk suyu örneklerinde elektrodun Pb^{2+} ve Cu^{2+} iyonlarına vediği cevaplar beklendiği gibi sentetik çözeltilerde elde edilen cevaplara kıyasla daha düşüktür. Buna rağmen doğrusal konsantrasyon aralığının alt sınırı sentetik çözeltilerde elde edilen sınırlar düzeyinde olup üst sınırı sentetik çözeltilere göre daha yüksektir. Elde edilen sonuçlara göre önderiştirme süresi ve potansiyel tarama hızı arttırılarak daha düşük gözlenebilme sınırlarına inilebileceği görülmektedir.

8.6.2 Atık Suda Cu^{2+} İyonu Tayini

Bu çalışmada, sertifikalı atık su standardında Cu^{2+} iyonu tayini çalışılmıştır ve standart katma yöntemi uygulanmıştır. Bunun için 10 mgL^{-1} Cu^{2+} iyonu içeren atık su standardı 200 kat seyreltilerek çözeltiler hazırlanmıştır. Çözeltilerin pH'ları 5,0± 0,2' ye ayarlanmıştır. Şekil 8.41' de standart atık su örneğine 0, 50, 100, 150 µg/L Cu^{2+} standardı katıldıktan sonra alınan KDAS voltamogramları verilmiştir. Doğrusal değişimin elde edildiği konsantrasyon aralığında (0, 50, 100, 150 µg/L) bakıra ait kalibrasyon denklemi y = 0,1572x + 7,746 (R^2 = 0,9957) olarak bulunmuştur. Cu^{2+} iyonu için 100mV/s tarama hızında 4 dakika ön deriştirme süresi için elde edilen ölçü eğrileri Şekil 8.42' de verilmiştir.



Şekil 8.41 10 µg/L Cu^{2+} iyonu içeren atık su standardına 0, 50, 100 ve 150 µg/L Cu^{2+} standartları katıldıktan sonra alınan KDAS voltamogramları



Şekil 8.42 Cu^{2+} iyonu içeren atık su standardında 100mv/s tarama hızında 4 dakika önderiştirme süresinde elde edilen ölçü eğrisi

Çizelge 8.8 Atık su standardında Cu^{2+} iyonu için elde edilen sonuçlar

Atık Su Standardı	Tarama Hızı (mV/s)	Eklenen (µg/L)	Bulunan (µg/L) **	Geri Kazanım (%)
Cu^{2+}	100	50*	49.3 (±0.9)	99

*Atık su standardı (µg/L): **Cu: 50**, K: 2.5, Na: 0.25, Tl: 25, Al: 100, Zn: 100, Ca:0.01, Mg: 0.01, Ba: 0.015, Fe: 100, Cr: 0.1, Be: 25, Co: 50, Cd: 0.1, Ni: 50, Mo: 0.2, Mn: 50, V: 100, Pb: 0.5, Se: 2.5, Hg: 1.0, As: 1.0, Sb: 25, Ag: 0.1.

**Üç ölçümün ortalaması.

Seyreltik atık su standardındaki Cu^{2+} içeriği 50 µg/L'dir. Voltametrik yöntemle tayin ettiğimiz Cu^{2+} içeriği 49,3 µg/L bulunmuştur. Yöntemin doğruluğu, seçiciliği ve duyarlılığı teyit edilmiş ve modifiye karbon pasta elektrot ile atık su standartında Cu^{2+} için başarıyla kullanılmıştır.

Şekil 8.41' deki voltamogramlardan görüldüğü gibi yaklaşık -500 mV ve -700 mV' ta ortaya çıkan pikler muhtemelen sırasıyla Pb (0,5 µg/L) ve Tl (25 µg/L) iyonlarına karşı gelmektedir. Çizelge 8.8' de verilen atık su standardında bulunan iyon içerikleri dikkate alındığında yüksek konsantrasyonda bir çok geçiş metali ve alkali ve toprak alkali metal iyonları varlığında Cu^{2+} tayini yüksek bir doğrulukla saptanabilmiştir.

8.7 Tartışma

Kimyasal olarak modifiye edilmiş yeni bir karbon pasta elektrodu, 1- (3-aminopropil) imidazol fonksiyonlu polimer kullanılarak hazırlandı ve KDASV ile Pb^{2+}, Cu^{2+} ve Hg^{2+} tayini için kullanıldı. Modifiye karbon pasta elektrodumuz, sentetik ve gerçek numunelerde bu iyonların eser seviyelerinde hassas ve seçici olarak belirlenmesinde başarıyla kullanıldı. Sonuçlar, elektrodun Cu^{2+} iyonu birikimi için daha seçici olduğunu gösterdi. Seçicilik ve hassasiyetin, önderiştirme süresi ve potansiyel tarama hızı gibi bazı deneysel ve enstrümantal koşulları değiştirerek geliştirilebileceği doğrulandı. Tanımlanan elektrot, benzer modifiye edilmiş elektrotlarla karşılaştırıldığında, benzer veya daha iyi bir duyarlılığa sahip olduğu saptanmıştır.

KAYNAKLAR

[1] Yüce, M., (2011). Bazı Ağır Metallerin Tayininde Kullanılmak Üzere Mikrobiyal Biyosensör geliştirilmesi, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Biyoteknoloji Enstitüsü, Ankara.

[2] Friberg, L., Nordberg, G.F. ve Vouk, S., (1979). Handbook on the Toxicity of Metals, 4th Edition, Elsevier, New York.

[3] Stoeppler, M., (1992). Hazardous Metals in the Environment, Second Edition, Elsevier, New York.

[4] Afkhami, A., Madrakian, T., ve Siampour, H., (2006). "Highly Selective Determination of Trace Quantities of Mercury in Water Samples After Preconcentration by the Cloud-Point Extraction Method", International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 86: 1165–1173.

[5] Leopold, K., Foulkes, M. ve Worsfold, P.J., (2009). "Preconcentration Techniques for the Determination of Mercury Species in Natural Waters", Trac-Trend Analytical Chemistry, 28: 426–435.

[6] Gençdağ, K., (2013). Adsorptif Sıyırma Voltametrisi ile Bazı Eser Elementlerinin Miktar Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Aydın.

[7] Velghe, N. ve Claeys, A., (1972). "The Use of a Slowly Dropping Mercury Electrodes in Anodic Stripping Alternating Current Voltammetry", Journal of Electroanalytical Chemistry, 35: 229.

[8] Turner, J.A., Eisner, U. ve Osteryoung, R.A., (1977). "Comparison of Stripping Methods at Thin-Film Mercury Electrodes", Analytical Chemistry Acta, 43: 342.

[9] Andrews, R.W., Larochelli, J.H. ve Johnson, D.D., (1976). "Determination of Trace Mercury(II) in 0.1 M Perchloric Acid by Differential Pulse Stripping Voltammetry at a rotating Gold Disc Electrode", Analytical Chemistry, 48: 212.

[10] Kachoosangi, R.T., Banks, C.E., Ji, X.B. ve Compton, R.G., (2007). "Electroanalytical Determination of Cadmium(II) and Lead(II) Using an in-situ Bismuth Film Modified Edge Plane Pyrolytic Graphite Electrode", Analytical Science, 23: 283.

[11] Wang, J., Hocevar, J.M. Lu, Farias S.B., P.A.M., Ogorevc, B., (2000). "Bismuth-Coated Carbon Electrodes for Anodic Stripping Voltammetry", Analytical Chemistry, 72: 3218.

[12] Moreno-Baron, L., Merkoçi, A. ve Alegret, S., (2003). "Graphite-Epoxy Composite as an Alternative Material to Design Mercury Free Working Electrodes for Stripping Voltammetry", Electrochimica Acta, 48: 2599-2605.

[13] Moses, R.R., Wier, L. ve Murray, R.W., (1975). "Chemically Modified tin Oxide Electrode", Analytical Chemistry, 47: 1882.

[14] Zen, J.M., Kumar, A.S. ve Tsai, D.M., (2003). "Recent Updates of Chemically Modified Electrodes in Analytical Chemistry" Electroanalysis, 15: 1073-1087.

[15] Çelikkan, H., (2001). Polipirol ile Modifiye Edilmiş Karbon Elektrot Kullanılarak ASV Yöntemiyle Pb ve Cu Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

[16] Svancara, I., Vytras, K., Barek, J. ve Zima, J., (2001). "Carbon Paste Electrodes in Modern Electroanalysis", Critical Reviews in Analytical Chemistry, 31: 311-345.

[17] Beauvais, R.A. ve Alexandratos, S.D., (1998). "Polymer-Supported Reagents for the Selective Complexation of Metal Ions: an Overview", Reactive and Functional Polymers, 36: 113-123.

[18] Lubert, K.H., Beyer, L., Casabo, J., Jimenez, C.P. ve Escriche, L., (1989). "Radiotracer Evidence Proving the Embedding of Cl− Ions into Glassy Carbon Electrodes", Journal of Electroanalytical Chemistry, 73: 495-499.

[19] Afkhami, A., Khoshsafar, H., Keypour, H., Zeynali, H. ve Madrakian, T., (2014). Food Analytical Methods, 7: 1204.

[20] Bhanot, D., (2014), Electroanalytical Methods of Analysis, http://lab-training.com/2014/09/20/electro-analytical-methods/, 10 Eylül 2016.

[21] Sholz, F., (2010). Electroanalytical Methods, 2nd Edition, Springer, New York.

[22] Introduction to Electroanalytical Chemistry, Electroanalytical Methods, https://www2.chemistry.msu.edu/courses/Chapter22IntroductiontoElectroanalyticalChemistry.pdf, 20 Eylül 2015.

[23] Lyons, M., (2014). Analytical Chemistry: Electrochemical methods of anlysis, Second Edition, JS Interdisciplinary, Dublin.

[24] Yavuz, H., (1993). Application of Electroanalytical Methods in Enviromental Analysis, a Master's Thesis, Middle East Technical University Natural and Applied Sciences, Ankara.

[25] Doğan Topal, B., (2011). Bazı Antiviral ve Antineoplastik İlaç Etken Maddelerinin DNA ile Etkileşimleri ve Elektrokimyasal Analizleri, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

[26] Aslan, M., (2015). Etil Alkolün Elektrokimyasal Tayini İçin Yöntem Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

[27] Gökmeşe, F., (2004). Bazı Naftaldimin ve Salisilaldiminlerin Çeşitli Voltametrik Tekniklerle Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

[28] Basics of Voltammetry and Polarography, Application Note P-2, https://chemistry.oregonstate.edu/courses/ch361464/ch462/BasicsVoltammetryPolarogAppNoteP-2.pdf, 28 Mart 2016.

[29] Skoog, D.A., Holler, F.J., Crouch S.R., (1998). Enstrümantal Analiz İlkeleri (Çev.,E. Kılıç, H. Yılmaz), 6. Baskı, Bilim Yayınları, Ankara.

[30] Voltammetric Measurements, Voltammetric Measurements with Solid Electrodes, http://kemia.ttk.pte.hu/pages/fizkem/oktatas/gyogyszeresz/cv.pdf, 28 Mart 2016.

[31] Harvey, D., (2016). "Voltammetric Methods", https://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/Analytical_Chemistry_Textbook_Maps/Map%3A_Analytical_Chemistry_2.0_(Harvey)/11_Electrochemical_Methods/11.4%3A_Voltammetric_Methods, 20 Kasım 2016.

[32] Şar, E.,(2008). 2-Aminotiyazol ile Fonksiyonlandırılmış Poli(glisidilmetakrilat-di-vinilbenzen-metilmetakrilat) Mikroküreli Karbon Pasta Elektrot ile Bazı Ağır Metallerin Eser Analizleri, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[33] March, G., Nguyen, T. ve Piro, B., (2015). "Modified Electrodes Used for Electrochemical Detection of Metal Ions in Enviromental Analysis", Journal of Biosensors, 5: 241-275.

[34] Tissue, B. M., (1996). "Normal-Pulse Polarography (NPP) ", https://www.uam.es/docencia/quimcursos/Scimedia/chem-ed/echem/npp.htm, 20 Kasım 2016.

[35] Tatar, Ş. İ., (2013). Trace Metal Analysis of Fresh and Canned Food Samples by Anodic Stripping Voltammetry, Yüksek Lisans Tezi, Boğaziçi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[36] Shahrokhian, S., Saberi, R., (2007). "Differential Pulse Voltammetric Determination of Propylthiouracil and Methylthiouracil Using their Catalytic Effects on the Electrochemical Oxidation of Catechol", International Journal of Electrochemical Science, 2: 158-168.

[37] Barker, G. C., Analitik Kimya Kongresi, Haziran 1957, Amerika.

[38] Kounaves, S. P., "Voltammetric Techniques" Bölüm 37, sayfa 709-725, Tufts Üniversitesi Kimya Bölümü, Amerika.

[39] Yılmazgüç, B., (2008). Telmisartan'ın Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi ve Voltametrik Yöntemle Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

[40] Turan, Ş., (2008). Ornizadol'ün Elektrokimyasal Davranişi ve Adsorptif Siyirma Yöntemleriyle Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

[41] Economou, A., (2010). "Recent Developments in Online Electrochemical Stripping Analysis", An Overview of the Last 12 years, Analytical Chimia Acta, 683: 38–51.

[42] Stozhko, N.Y., Malakhova, N.A., Fyodorov, M.V., Brainina, K.Z., (2008). "Modified Carboncontaining Electrodes in Stripping Voltammetry of Metals", Journal of Solid State Electrochemistry, 12: 1185–1204.

[43] R.J.C. Brown ve M.J.T. Milton, (2005). "Analytical Techniques for Trace Element Analysis: an Overview", TrAC, Trends Anal. Chem. 24: 266–274.

[44] Howell, K.A., Achterberg, E.P., Braungardt, C.B., Tappin, A.D., Worsfold, P.J. ve Turner, D.R., (2003). "Voltammetric in situ measurements of trace metals in coastal waters", TrAC, Trends Analytical Chemistry, 22: 828–835.

[45] Fundamentals of Stripping Voltammetry, Stripping Voltammetry, http://www.ameteksi.com/media/ameteksi/download_links/documentations/library/princetonappliedresearch/application_note_s-6.pdf?la=en, 23 Kasım 2016.

[46] March, G., Nguyen, T.D., ve Piro, B., (2015). "Modified Electrodes Used for Electrochemical Detection of Metal Ions in Environmental Analysis", MDPI, ISSN: 2079-6374.

[47] Tünay, Z., (2003). Katodik Sıyırma Voltametrisi (CSV) ile Arsenik Tayini, Kemometrik Yaklaşım ve Uygulamaları, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.

[48] Economou, A., ve Kokkinos, C., (2015). "Chapter 1: Advances in Stripping Analysis of Metals", in Electrochemical Strategies in Detection Science, 1-18 DOI: 10.1039/9781782622529-00001 eISBN:978-1-78262-252-9.

[49] Şiranlı, H., (2016). Tek Kullanımlık Modifiye Edilmiş ve Edilmemiş Grafit Elektrotların DNA Hibridizasyon Sensörü Olarak Kullanılabilirliğinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Aydın.

[50] Brainina, Kh.Z., (1974). Stripping Voltammetry in Chemical Analysis, Wiley, Chichester, Sussex.

[51] Wang, J., (1985). Stripping Voltammetry Principles, Instrumentation and Applications, VCH Publishers, Deer Field Beach, FL.

[52] Sun, G., (1991). Carbon Paste Electrode Modified by Admixing With Novel Redox Mediator, Doktora Tezi, Oklahoma Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Oklahoma City.

[53] Mojtaba Bonakdar, B.S., (1987). Voltammetric Sensors Based on Carbon Electrodes, Doktora Tezi, New Mexico State Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Las Cruces.

[54] Kaplan, F., (2007). Zeytin Kara Suyundaki Toksik Fenolik Bileşiklerin, Farklı Karbon Elektrotlar Kullanılarak, Elektro-fenton Yöntemi ile Parçalanmaları, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.

[55] Kocak, İ., (2013). The Modification of Carbon Electrodes for Biosensor Aplications, Doktora Tezi, Southampton Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İngiltere.

[56] Altürk Parlak, E., (2006). "Electropolymerization of 3,4-ethilenedioxythiophene, carbazole Derivatives Monomers and Comonomers on Carbon Fiber Micro Electrode", Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[57] Muntyanu G.G., (2001). "Differential Pulse Stripping Voltammetry of Mercury(II) Ions at a Cylindrical Carbon-Fiber Microelectrode in the Presence of Au(III) Ions", Journal of Analytical Chemistry 56: 546-551.

[58] James, C., (1991). Carbon Paste Electrode Chemically Modified with Tris-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline Fe(II), Doktora Tezi, Oklahoma Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Oklahoma City.

[59] Erden, P. E., (2010). Ksantin ve Ürik Asit Tayini İçin Farklı Medyatörlü Modifiye Karbon Pasta Enzim Elektrotların Hazırlanması, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

[60] Harak, D. W., (1995). Characterization Studies of Unmodified and Chemically Modified Electrode Surfaces, Doktora Tezi, Phillips Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Oklahoma City.

[61] Moses, P. R., Murray, R. W., (1976). "Chemically modified electrodes. 3. SnO and TiO electrodes bearing an electroactive reagent", Journal of the American Chemical Society, 23: 7435–7436.

[62] Afkhami, A., Bagheri, H., Khoshsafar, H., Tabatabaee, M. ve Shirzadmehr, A., (2012). "Simultaneous Trace-Levels Determination of Hg(II) and Pb(II) Ions in Various Samples Using a Modified Carbon Paste Electrode Based on Multi-Walled Carbon Nanotubes and a New Synthesized Schiff Base", Analytica Chimica Acta, Elsevier, 98-106.

[63] Mahurpawar, M., (2015). "Effects of Heavy Metals on Human Health", International Journal of Research-Granthaalayah.

[64] Durst, R. A., B¨aumner, A. J., Murray, R.W. Buck, R. P., ve Andrieux, C. P., (1997). "Chemically Modified Electrodes: Recommended Terminology and Definitions," Pure and Applied Chemistry, 6: 1317–1323.

[65] Mojica, E.R.E., Vidal, J.M., Pelegrina, A.B., ve Micor, J.R.L., (2007). "Voltammetric Determination of Lead (II) Ions at a Carbon Paste Electrode Modified with Banana Tissue" Journal of Applied Sciences, 7: 128-129.

[66] Dempsey, E., Smyth, M., (1992). "Application of Lichen-Modified Carbon Paste Electrodes to the Voltammetric Determination of Metal Ions in Multi-element and Speciation Studies", Journal of Analyst, 117: 1467-1470

[67] Mojica, E., Santos, J. ve Micor, J. R., (2007). "Determination of Lead Using a Feather-Modified Carbon Paste Electrode by Anodic Stripping Voltammetry", World Applied Sciences Journal 2, 5: 512-518.

[68] Afkhami, A., Bagheri, H., Khoshsafar, H., Tehrani, M., Tabatabaee, M., Shirzadmehr, A., (2012). "Simultaneous Trace-Levels Determination of Hg(II) and Pb(II) Ions in Various Samples Using a Modified Carbon Paste Electrode Based on Multi-Walled Carbon Nanotubes and a New Synthesized Schiff base", Elsevier Journal, 98-106.

[69] Sanchez, A., Zarcero, S., Quintanilla, D., Sierra, I. ve Hierro, I., (2012). "Determination of Hg(II) in Natural Waters Using a Carbon Paste Electrode Modified with Hybrid Mesostructured Silica Nanoparticles", Elsevier Journal, 163: 38-43.

[70] Yuce, M., Nazır, H., Dönmez, G. (2010). "An Advanced Investigation on a New Algal Sensor Determining Pb(II) Ions from Aqueous Media", Biosensors&Bioelectronics, 26(2); 321-326.

[71] Bennouna, A., Kheribech, A., Scharff, J.B., Chassagneux, F., Durand, B., ve Vittori, O. (1997). "Bioaccumulation and Determination of Lead Using Treated-Pennisetum Modified Carbon Paste Electrode", Electrochimica Acta, 42: 26-59.

[72] Yin, J., Wei, W., Liu, X., Kong, B., Wu, L. ve Gong, S. (2007). "Immobilization of Bovine Serum Albumin as a Sensitive Biosensor for the Detection of Trace Lead Ion In Solution by Piezoelectric Quartz Crystal Impedance", Analytical Biochemistry, 99: 360.

[73] Honeychurch, KC., Hart, JP. ve Cowell, DC. (2001). "Voltammetric Studies of Lead at a 1-(2-pyridylazo)-2-naphtol Modified Screen Printed Carbon Electrode and its Trace Determination in Water by Stripping Voltammetry", Analytical Chimia, 89: 431.

[74] Alpat, Ş., Alpat, S.K., Çadırcı, B.H., Yaşa, İ., Telefoncu, A. (2008). "A Novel Microbial Biosensor Based on Circinella sp Modified Carbon Paste Electrode and its Voltammetric Application", Sensors and Actuators B, 134: 175-181.

[75] Rico, E., Mojica, E. ve Merca, F., (2005). "Anodic Stripping Voltammetric Determination of Mercury (II) Using Lectin-Modified Carbon Paste Electrode", Journal of Applied Sciences, 5 (8): 1461-1465.

[76] Devnani, H., Satsangee, S., (2013). "Voltammetric Trace Determination of Mercury Using Plant Refuse Modified Carbon Paste Electrodes", Environ Moint Asses, 185: 9333-9343.

[77] Ding, L., Zhai, J., Bond, A. ve Zhang, J., (2013). "Polystyrenesulfonate Doped poly (Hydroxymethyl 3,4-Ethylenedioxy-thiophene) Stabilized Au Nanoparticle Modified Glassy Carbon Electrode as a Reusable Sensor for Mercury (II) Detection in Chloride Media", Journal of Electroanalytical Chemistry, 704: 96-101.

[78] Rajabi, H., Roushani, M., Shamsipur, M., (2013). "Development of a Highly Selective Voltammetric Sensor for Nanomolar Detection of Mercury Ions Using Glassy Carbon Electrode Modified with a Novel Ion Imprinted Polymeric Nanobeads and Multi-Wall Carbon Nanotubes", Journal of Electroanalytical Chemistry, 693: 16-22.

[79] Wang, F., Liu, J., Wu, Y., Gao, Y. ve Huang, X., (2009). "Anodic Stripping Voltammetric Determination of Mercury(II) in Water Using a 4-tert-Butyl-1-(ethoxycarbonylmethoxy)thiacalix(4)arene Modified Glassy Carbon Electrode", Journal of the Chinese Chemical Society, 56: 778-784.

[80] Canpolat, E.Ç., Şar, E., Coşkun, N.Y. ve Cankurtaran, H., (2007). "Determination of Trace Amounts of Copper in Tap Water Samples with a Calix[4]aren Modified Carbon Paste Electrode by Differantial Pulse Anodic Stripping Voltammetry", Electroanalysis, 19,10: 1109-1115.

[81] Şar, E., Beber, H., Aşçı, B. ve Cankurtaran, H., (2008). "Determination of Some Heavy Metal Ions with a Carbon Paste Electrode Modified by Poly (glycidylmethacrylate-methlymethacrylate-divinylebenzene) microspheres Functionalized by 2-Aminothiazole", Electroalaysis, 20-14: 1533-1541.

[82] Morais, S., Costa, F.G., Pereira ve M. L., (2008). "Heavy Metals and Human Health".

[84] Capelo, J. L., Lavilla, I. ve Bendicho, C., (2000). "Room Temperature Sonolysis-Based Advanced Oxidation Process for Degradation of Organomercurials: Application to Determination of Inorganic and Total Mercury in Waters by Flow Injection-Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry," Analytical Chemistry, 20:4979–4984.

[85] Rahman, L., Corns, W.T., Bryce, D.W. ve Stockwell, P.B., (2000). "Determination of Mercury, Selenium, Bismuth, Arsenic and Antimony in Human Hair by Microwave Digestion Atomic Fluorescence Spectrometry," Talanta, 5: 833– 84.

[86] Silverstein, R. M., Webster, F. X. ve Kiemle, D. J., (2005). Spectrometric Identification of Organic Compounds, 7th Edition, Wiley.

[87] Bicak, N., Senkal, B. F., (1997). "Aldehyde Separation by Polymer-Supported Oligo(ethyleneimines)", Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 35: 2857.

[88] Basset, J., Denney, R.C., Jeffery, G.H. ve Mendham, J., (1978), Vogel's Textbook of Quantitative Inorganic Analysis, 4th Edition, Longman, Harlow, U.K., 754–755.

[89] Wang, J., (2000), Analytical Electrochemistry, 2nd Edition, Wiley, New York.

[90] Ding, L., Zhai, J., Bond, A.M. ve Zhang, J., (2013). "Polystyrenesulfonate Doped Poly(hydroxymethyl 3,4-ethylenedioxythiophene) Stabilized Au Nanoparticle Modified Glassy Carbon Electrode as a Reusable Sensor for Mercury(II) Detection in Chloride Media", Journal of Electroanalytical Chemistry, 96: 704.

[91] Afkhami, A., Bagheri, H., Khoshsafar, H., Saber-Tehranic, M., Tabatabaeed, ve M., Shirzadmehr, A., (2012). "Simultaneous Trace-Levels Determination of Hg (II) and Pb (II) Ions in Various Samples Using a Modified Carbon Paste Electrode Based on Multi-Walled Carbon Nanotubes and a New Synthesized Schiff Base", Analytical Chimia Acta, 98: 746.

[92] Fritz, J. J. ve Konigsberger E. (M. Salomon, editor in chief), (1996). Solubility Data Series, Volume 65, Copper (I) Halides and Pseudohalides, International Union of Pure and Applied Chemistry, Oxford University Press, Oxford.

[93] Moretto, L.M., Mazzocchin, G.A. ve Ugo, P., (1997). "Electroanalytical Study on the Ion-Exchange Voltammetric Behaviour of Hg(II) at Tosflex®-Coated Glassy Carbon Electrodes", Journal of Electroanalytical Chemistry, 427, 113.

[94] Pauliukaite, R. ve Brett, C.M.A., (2005). "Charactarizations and Application of Bismuth-Film Modified Carbon Electrodes", Electroanalysis, 17: 1354–1359.

[95] Agra-Gutiérrez, C., Hardcastle, J.L., Ball, J.C. ve Compton, R.G., (1999). Anodic Stripping Voltammetry of Copper at Insonated Glassy Carbon-Based Electrodes: Application to the Determination of Copper in Beer", Analyst, 124, 1053.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Cansu BAYRAKTAR

Doğum Tarihi ve Yeri : 02.12.1990/ İstanbul

Yabancı Dili : İngilizce

E-posta : m.cansubayraktar@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Analitik Kimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	2017
Lisans	Kimya	Eskişehir Osmangazi Üniversitesi	2013
Lise	Sayısal	Arel Koleji	2009

YAYINLARI

Bildiri

1. Bayraktar, C., Cankurtaran, H. ve Şenkal, B.F, (2016). "Determination of Trace Amount of Mercury with a Novel Functionalized Polymer Based Carbon Paste Electrode by Squarewave Anodic Stripping Voltammetry", 18th JCF-Frühjahrssymposium, Kiel University, Kiel.
2. Bayraktar, C., Cankurtaran, H. ve Şenkal, B.F, (2016). "Voltammetric Trace Analysis of Some Heavy Metal Ions by Carbon Paste Electrode Based on 1-(3-aminopropyl) imidazole Modified Polymer", 28. Ulusal Kimya Kongresi, Mersin Üniversitesi, Mersin.