

**T.C.
ISPARTA UYGULAMALI BİLİMLER ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
BİYOMEDİKAL MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**NİKEL(II) İYONU TAYİNİ İÇİN FURFURİLAMİN BAĞLI
KETO-OKSİM MODİFİYE ELEKTROT GELİŞTİRİLMESİ**

Hatice ASRİ

**Danışman
Dr. Öğr. Üyesi Tuğba SARDOHAN KÖSEOĞLU**

ISPARTA -2020



© 2020[Hatice ASRİ]

TEZ ONAYI

NİKEL(II) İYONU TAYİNİ İÇİN FURFÜRİLAMİN BAĞLI KETO-OKSİM MODİFİYE ELEKTROT GELİŞTİRİLMESİ

Hatice ASRİ tarafından hazırlanan bu tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Biyomedikal Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

		<u>İmza</u>
Danışman	Dr. Öğr. Üyesi Tuğba SARDOHAN KÖSEOĞLU Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi	
Üye	Prof. Dr. Esengül KIR Süleyman Demirel Üniversitesi	
Üye	Doç. Dr. Ali GÜLEÇ Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi	

Yukarıdaki Jüri kararı Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../..... tarih ve/..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Yusuf UÇAR
Enstitü Müdürü

ETİK BEYANI

Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak ve bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yol ve yardıma başvurmaksızın hazırladığım bu tez çalışmasında;

Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, kullanılan verilerde ve ortaya çıkan sonuçlarda herhangi bir değişiklik yapmadığımı, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu, tezimle ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara katlanacağımı bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

07/01/2020
Hatice ASRI



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER.....	i
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	ix
1. GİRİŞ	1
1.1. Elektrokimya.....	2
1.2. Voltametri.....	2
1.2.1. Voltametri de kullanılan bazı terimler	3
1.2.1.1. Faradayik akım.....	3
1.2.1.2. Artık akım	3
1.2.1.3. Sınır akım.....	4
1.2.1.4. Difüzyon akımı	4
1.2.1.5. Yarı dalga potansiyeli.....	5
1.2.1.6. Göç akımı.....	5
1.2.1.7. Nernst eşitliği	5
1.2.1.8. Kinetik akım.....	6
1.2.2. Voltametrik yöntemler	6
1.2.2.1. Doğrusal taramalı voltametri	6
1.2.2.2. Dönüşümlü voltametri (CV)	7
1.2.2.3. Puls voltametrisi.....	8
1.2.2.4. Diferansiyel puls voltametrisi (DPV)	9
1.2.2.5. Kare dalga voltametrisi.....	10
1.2.3. Voltametrik analizde kullanılan elektrokimyasal hücrenin temel bileşenleri.....	10
1.2.3.1. Destek elektrolit	11
1.2.3.2. Elektrotlar	11
1.2.3.2.1. Çalışma (indikatör) elektrodu	11
1.2.3.2.2. Referans (karşılaştırma) elektrot	11
1.2.3.2.3. Karşıt (yardımcı) elektrot.....	12
1.3. Ağır Metaller	12
1.3.1. Ağır metallerin çevre üzerindeki etkileri.....	12
1.3.2. Ağır metallerin insan sağlığı üzerine etkileri.....	13
1.3.3. Ağır metallerin tayin edilmesi	13
1.3.4. Nikel	14
1.3.4.1. Nikelin temel özellikleri	14
1.3.4.2. Nikelin canlılar üzerindeki etkisi	15
1.4. Oksimler	16
1.4.1. Oksimlerin yapısı ve özellikleri	16
1.4.2. Oksimlerin kullanım alanları	17
1.5. Polimerler ve Özellikleri	17
1.5.1. İletken polimerler	18

2. KAYNAK ÖZETLERİ	20
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	27
3.1. Kullanılan Cihazlar	27
3.1.1. Potentiostat/Galvanostat cihazı.....	27
3.2. Elektrotlar	28
3.3. Hücreler	29
3.4. Kullanılan Kimyasal Maddeler	29
3.5. Kullanılan Çözeltiler	31
3.5.1. Elektrotların hazırlanmasında kullanılan çözeltiler	31
3.5.2. Nikel(II) nitrat çözeltisi	31
3.5.3. Su numunelerinin hazırlanması.....	31
3.5.4. Girişim yapan türlerin stok çözeltilerinin hazırlanması	32
3.6. Yöntem	32
3.6.1. Polimer modifiye elektrotların hazırlanması	32
3.6.2. Elektrot hazırlama parametrelerinin optimizasyonu	33
3.6.2.1. Tarama hızı	33
3.6.2.2. Döngü sayısı.....	33
3.6.2.3. FKO-PPy elektrot derişimi	33
3.6.3. Analiz işleminin yapılması	33
3.6.4. Girişim yapan türler	34
3.6.5. Su numunelerinde nikel(II) iyonunun analizi	34
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	35
4.1. SEM Analizi	35
4.2. SEM-EDS Analizi.....	35
4.3. Elektrotların CV Metodu Kullanılarak Hazırlanması	37
4.3.1. PPy elektrodun hazırlanması	37
4.3.2. FKO-PPy elektrodun hazırlanması	38
4.4. KGE, PPy ve FKO-PPy Elektrotlarının Elektroaktivitelerinin Azaltılması	39
4.5. Elektrot Hazırlama Parametrelerinin Optimizasyonu	40
4.5.1. Döngü sayısı	40
4.5.2. Tarama hızı	42
4.5.3. Elektrot cevabına FKO derişiminin etkisi	44
4.6. Nikel(II) İyonunun Analizi.....	44
4.7. Girişim Etkisi.....	49
4.8. Su Numunelerinde Nikel(II) İyonunun Tayini	52
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	53
KAYNAKLAR.....	56
ÖZGEÇMİŞ.....	60

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

NİKEL(II) İYONU TAYİNİ İÇİN FURFURİLAMİN BAĞLI KETO-OKSİM MODİFİYE ELEKTROT GELİŞTİRİLMESİ

Hatice ASRİ

Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Biyomedikal Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Tuğba SARDOHAN KÖSEOĞLU

Ağır metaller çevre kirliliğine sebep olmalarının yanı sıra insan sağlığı için de önemli bir tehlike oluşturmaktadır. Artan sanayi faaliyetleri ile beraber ağır metallerin doğada bulunma oranları zamanla artış göstermektedir. Bu nedenle ağır metallerin bulunduğu ortamlarda hassas bir şekilde tayin edilmeleri önemli hale gelmektedir.

Yapılan çalışmada, Ni(II) iyonunun tayininde furfurilamin bağlı keto-oksım (FKO) bileşiğinin ilk kez modifiyer olarak kullanıldığı modifiye elektrotlar hazırlanmıştır. Elektrotların hazırlanmasında dönüşümlü voltametri (CV) tekniği kullanılırken, Ni(II) iyonunun tayininde diferansiyel puls voltametri (DPV) tekniği kullanılmıştır. Elektrodun cevabına etki eden elektrokimyasal parametrelerden döngü sayısı, tarama hızı, oksim derişimi için optimum koşullar belirlenmiştir. Optimum şartlarda hazırlanan elektrotlar ile 2-10 ppm Ni(II) derişim aralığında lineer cevaplar elde edilmiş ($R^2=0.9995$) ve tayin limiti 0.378 olarak bulunmuştur ($S/N= 3$). Çeşitli su numunelerinde de (saf su ve çeşme suyu) Ni(II) iyonunun analizi yapılmış ve yüksek geri kazanım değerleri elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Elektrokimya, Furfurilamin bağlı keto-oksım, Modifiye elektrot, Nikel, Voltametri, Ağır metal.

2020, 60 sayfa

ABSTRACT

M.Sc.Thesis

DEVELOPMENT OF FURFURYLAMINE BOUND KETO-OXIME MODIFIED ELECTRODE FOR DETERMINATION OF NICKEL(II) ION

Hatice ASRİ

**Isparta University of Applied Sciences
The Institute of Graduate Education
Department of Biomedical Engineering**

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Tuğba SARDOHAN KÖSEOĞLU

In addition to causing environmental pollution, heavy metals are also an important hazard to human health. With increasing industrial activities, the presence of heavy metals in nature increases with time. For this reason, it is important to determine accurately in the presence of heavy metals.

In this study, modified electrodes were used in which Ni(II) ion was used for the first time as a modifier for furfurylamine keto oxime (FKO). While cyclic voltammetry (CV) technique was used in the preparation of electrodes, differential pulse voltammetry (DPV) technique was used in the determination of Ni(II) ion. Optimum conditions for the number of cycles, scanning speed, oxime concentration, were determined among the electrochemical parameters affecting the response of the electrode. With the electrodes prepared under optimum conditions, linear responses were obtained in the concentration range of 2-10 ppm Ni(II) ($R^2=0.9995$) and the limit of detection was found to be 0.378 (S/N= 3). Ni(II) ion was also analyzed in various water samples (pure water and tap water) and high recovery values were obtained.

Key Words: Electrochemistry, Furfurylamine bound keto-oxime, Modified electrode, Nickel, Voltammetry, Heavy metal.

2020, 60 pages

TEŞEKKÜR

Tezimin y¼r¼t¼lmesinde desteğini ve emeğini hiğbir zaman esirgemeyen tez danıŐmanım Sayın Dr. Öğr. Üyesi Tuğba SARDOHAN KÖSEOğLU'na teŐekk¼rlerimi sunarım. Ayrıca, tez ęalıŐmamda bana yardımlarını esirgemeyen Sayın hocam Prof. Dr. Eseng¼l KIR'a, laboratuvar ęalıŐmalarımda bilgisini bana aktaran ve her zaman destek olan Sayın Berrin KIR'a teŐekk¼rlerimi sunarım.

Tezimin her aşamasında beni yalnız bırakmayan aileme sonsuz sevgi ve saygılarımı sunarım.

Hatice ASRİ
ISPARTA, 2020



ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1.1. Pologram görüntüleri (a) 1 M HCl çözeltisinde 5×10^{-4} M Cd^{2+} (b) 1 M HCl.....	4
Şekil 1.2. Voltametik yöntemlerin sınıflandırılması	6
Şekil 1.3. (a) Doğrusal-taramalı voltametrde gerilim taramasının zamanla değişimi ve (b) gerilim taraması sonucu elde edilen voltamogram ...	7
Şekil 1.4. Dönüşümlü voltametrde zamana karşı uygulanan potansiyel sinyali ve elde edilen voltamogramı.....	8
Şekil 1.5. Normal puls voltametrisinde (a) uyarma sinyali ve (b) elde edilen cevap.....	9
Şekil 1.6. Diferansiyel puls voltamogramı.....	9
Şekil 1.7. Kare dalga voltametrisinde zamana karşılık olarak uygulanan pulsların gösterimi... ..	10
Şekil 1.8. Etilen monomeri (CH_2) ve polietilen molekülünün gösterimi.....	18
Şekil 3.1. Autolab Potentiostat/Galvanostat PGSTAT- 302N cihazı	27
Şekil 3.2. Deneyleerde kullanılan elektrotlar	28
Şekil 3.3. Deneyleerde kullanılan elektrokimyasal hücre ve şematik gösterimi..	29
Şekil 4.1. Analizlerde kullanılan elektrotların SEM görüntüleri (a) PPy, (b) FKO-PPy.....	35
Şekil 4.2. PPy elektrodun SEM-EDS grafiği	36
Şekil 4.3. FKO-PPy elektrodun SEM-EDS grafiği	37
Şekil 4.4. 0.1 M $LiClO_4$ +0.1 M pirol/ACN-su çözeltisinde gerilim taramalı elektroliz ile biriktirilen pulsların 8 döngülü voltamogramı.....	38
Şekil 4.5. 0.1 M $LiClO_4$ +0.1 M FKO/ACN-su çözeltisinde gerilim taramalı elektroliz ile biriktirilen pulsların 6 döngülü voltamogramı.....	38
Şekil 4.6. 0.1 M $LiClO_4$ çözeltisinde KGE için ard arda alınan 5DP voltamogramı	39
Şekil 4.7. 0.1 M $LiClO_4$ çözeltisinde PPy elektrodun ard arda alınan 5DP voltamogramı	39
Şekil 4.8. 0.1 M $LiClO_4$ çözeltisinde FKO-PPy elektrodun ard arda alınan 5 DP voltamogramı.....	40
Şekil 4.9. PPy elektrot için döngü sayısı ile akım değerleri arasındaki.....	41
Şekil 4.10. FKO-PPy elektrot için döngü sayısı ile akım değerleri arasındaki ilişki.....	41
Şekil 4.11. KGE için tarama hızı ile akım değerleri arasındaki ilişki	42
Şekil 4.12. PPy elektrot için tarama hızı ile akım değerleri arasındaki ilişki	43
Şekil 4.13. FKO-PPy elektrot için tarama hızı ile akım değerleri arasındaki ilişki	43
Şekil 4.14. FKO-PPy elektrot için madde miktarı ile akım değerleri arasındaki ilişki	44
Şekil 4.15. 2-10 ppm nikel(II) çözeltisinde KGE için alınan diferansiyel puls voltamogramları	45
Şekil 4.16. 2-10 ppm nikel(II) çözeltisinde PPy elektrot için alınan diferansiyel puls voltamogramları	45
Şekil 4.17. 2-10 ppm nikel(II) çözeltisinde FKO-PPy elektrot için alınan diferansiyel puls voltamogramları.....	46

Şekil 4.18. 10 ppm nikel(II) çözeltisinde KGE, PPy ve FKO-PPy elektrot için alınan diferansiyel puls voltamogramları	46
Şekil 4.19. KGE için nikel(II) derişimlerine karşı DPV ile elde edilen maksimum akım değerleri.....	47
Şekil 4.20. PPy için nikel(II) derişimlerine karşı DPV ile elde edilen maksimum akım değerleri.....	47
Şekil 4.21. FKO-PPy için nikel(II) derişimlerine karşı DPV ile elde edilen maksimum akım değerleri.....	48



ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 1.1. Nikelin genel özellikleri	15
Çizelge 3.1. Çalışmada kullanılan kimyasal maddelerin özellikleri.....	30
Çizelge 3.2. FKO'nun özellikleri.....	31
Çizelge 4.1. Orijinal PPy elektrodun atom miktarları	36
Çizelge 4.2. FKO-PPy elektrodun atom miktarları	37
Çizelge 4.3. KGE elektrot ile 10 ppm nikel(II) iyonunun DPV cevabına bazı girişim yapan türlerin etkisi	49
Çizelge 4.4. PPy elektrot ile 10 ppm nikel(II) iyonunun DPV cevabına bazı girişim yapan türlerin etkisi	50
Çizelge 4.5. FKO-PPy elektrot ile 10 ppm nikel(II) iyonunun DPV cevabına bazı girişim yapan türlerin etkisi	51
Çizelge 4.6. Farklı su numelerine ilave edilen ve FKO-PPy elektrot ile tayin edilen nikel(II) derişimleri ve % RSD değerleri	52
Çizelge 5.1. Çalışmada kullanılan elektrotlar ve analizler sonucu elde edilen parametre değerleri	54
Çizelge 5.2. Polipirolün yükseltgenme ve indirgenme pik gerilimleri	55
Çizelge 5.3. KGE, PPy, FKO- PPy elektrotlar için pik akımları ve % RSD değerleri	55

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

ACN	Asetonitril
AgCl	Gümüş klorür
AgNO ₃	Gümüş nitrat
CCE	Karbon seramik elektrot
CME	Kimyasal modifiye elektrot
CV	Dönüşümlü voltametri
DCE	Damlayan civa elektrot
DPV	Diferansiyel puls voltametrisi
DPASV	Diferansiyel puls anodik sıyırma voltametrisi
EIS	Elektrokimyasal impedans spektroskopisi
LiClO ₄	Lityum perklorat
FKO	Furfurilamin bağlı keto-oksim
Ni(NO ₃) ₂	Nikel(II) nitrat



1. GİRİŞ

Çevre kirliliği ve su kirliliği günümüzde önemli sorunlardan biri haline gelmiştir. Sanayileşmenin giderek artmasıyla birlikte atık suyun temizlenerek yeniden kullanımı giderek zorlaşmaktadır ve bu nedenle atık suların arıtımında yeni teknolojilerin geliştirilmesiyle ilgili çalışmalar önem kazanmaktadır. Tekstil, boya, deri, kâğıt ve metal endüstrilerinden kaynaklanan atık sular fazla miktarda ağır metal içermektedir. Bu tip atık suların arıtılmadan kontrolsüz bir biçimde çevreye boşaltılmalarından dolayı o ortamdaki canlılar üzerinde toksik etki oluşmaktadır. Ağır metallerin hücrede düşük konsantrasyonda bile bulunmaları tehlikeli olmaktadır. Bu nedenlerden dolayı ağır metal içeren endüstriyel atık suların öncelikle bu ağır metallerin uzaklaştırılması gerekmektedir (Bruins vd., 2000; Nies 2003; Malik vd., 2004).

Nikel diğer geçiş metalleriyle karşılaştırıldığında orta derecede toksik bir elementtir. Bununla beraber, nikel ve bileşiklerinin solunmasının, solunum sistemi kanseri de dahil olmak üzere ciddi sorunlara yol açabileceği bilinmektedir. Ayrıca, nikel-ekzema olarak bilinen bir cilt bozukluğuna neden olabilmektedir (Kristiansen vd., 2000). Bu nedenle, farklı çevresel ortamlarda nikel(II) tayini için basit ve hassas yöntemlerin geliştirilmesi önem kazanmaktadır.

Ağır metal iyonlarının tayini için farklı yöntemler kullanılmaktadır. Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) ve endüktif olarak eşleşmiş plazma (ICP) yöntemleri, uzun analiz sürelerine sahip olmaları, pahalı enstrümantasyon gerekliliği ve kalifiye personel ihtiyacı gibi nedenlerden dolayı ağır metallerin tayininde maliyetli olabilmektedir. Sıyırma voltammetrisi düşük maliyet, basitlik ve kısa analiz süresi gibi nedenlerle çeşitli ortamlarda eser miktardaki metallerin tayini için spektroskopiye göre daha çok tercih edilmektedir (Dönmez vd., 2017).

Sıyırma voltametrisinin yanı sıra diğer voltametrik teknikler, düşük konsantrasyon seviyelerinde metal iyonlarının tayininde, özellikle de uygun tayin limitleri, duyarlılık, çoklu element tayin etme kabiliyetleri, taşınabilir ve basit cihazların kullanılabilirliği nedenleriyle çok uygundur. Bu teknikler laboratuvarından ölçüm yapmak, örnekleme ve izleme maliyetlerini düşürmek için analitik yaklaşımların geliştirilmesinde yeni olanaklar sağlamaktadır.

Bu tez çalışmasında sulu ortamlarda nikel tayini için elektrokimyasal yöntemler kullanılmıştır. Modifiyer olarak ilk defa kullanılan furfurilamin bağlı keto-oksim bileşiği (FKO) ile hazırlanan modifiye polipirol elektrotlar, nikel(II) iyonunun voltametrik tayininde sensör olarak kullanılmıştır. Çalışmada, nikel(II) iyonlarının analizi çalışma elektrodu olarak yalın kalem grafit elektrot (KGE), dönüşümlü voltametri (CV) tekniği ile hazırlanan polipirol elektrot (PPy) ve furfurilamin bağlı keto-oksim bileşiği ile modifiye edilmiş FKO-PPy elektrot kullanılarak diferansiyel puls voltametri (DPV) elektroanalitik tekniği ile yapılmıştır.

1.1. Elektrokimya

Elektrokimya madde ile elektrik enerjisi arasındaki etkileşimi ve bu etkileşim sonucunda ortaya çıkan fiziksel ve kimyasal değişiklikleri inceleyen bilim dalıdır. Elektrokimyasal tepkimelerin meydana gelmesi için analiz edilecek maddeyi içeren bir çözelti, maddenin kimyasal değişime uğradığı elektrot sistemi ve elektrotların birbirine bağlandığı bir çevirim sistemi gereklidir.

1.2. Voltametri

Voltametri çalışma elektrodunun polarize olduğu durumlarda, uygulanan potansiyele karşı akımın ölçülmesiyle, analiz edilen madde hakkında bilgi edinmemizi sağlayan elektroanalitik bir metottur. Voltametrik yöntemde, analitin minimum miktarda kullanılması kulometri ve elektrogravimetri yöntemlerine karşı avantaj sağlamaktadır (Skoog, 2004).

Voltametri, indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarının incelenmesinde, modifiye edilmiş elektrotlarda elektron transferinin araştırılmasında, yüzeyde meydana gelen adsorpsiyon işleminin incelenmesi gibi temel çalışmalar için başta kimya olmak üzere birçok bilim dalında yaygın olarak kullanılmaktadır (Skoog, 2004).

Voltametik analizler için kullanılan elektrokimyasal hücrede ikili veya üçlü elektrot sistemi bulunmaktadır. Üçlü elektrot sistemi, referans elektrot, karşıt elektrot ve çalışma elektrodundan oluşmaktadır. Üç elektrot içeren elektrokimyasal hücrelerde çalışma elektrodu ile referans elektrot arasına zamanla değişen potansiyel uygulanır ve karşıt elektrot ile çalışma elektrotu arasındaki akım ölçülür. İki elektrotlu hücrede ise çalışma elektrodu ve referans elektrot arasına zamanla değişen voltaj uygulanır, aynı elektrotlar arasındaki akım ölçülür. Hücreye, zamanla artan potansiyel uygulanırken akım grafiğe geçirilir ve elde edilen bu potansiyele karşılık akım eğrisine voltamogram denilmektedir (Yılmaz, 2008).

1.2.1. Voltametricte kullanılan bazı terimler

1.2.1.1. Faradayik akım

Faradayik akım elektronların aktarımı ile oluşan akımdır ve bu akımın incelenmesiyle sistem hakkında termodinamik ve kinetik bilgilere ulaşılabilir (Kır, 2017).

1.2.1.2. Artık akım

Elektrokimyasal çalışmalarda elektroaktif madde ile elektrot tepkimeye girmeden önce küçük bir akım oluşmakta ve oluşan bu akıma artık akım denilmektedir. Elektriksel çift tabakanın yüklenmesi, çözeltideki safsızlıklar gibi birçok farklı neden artık akımın oluşmasına neden olmaktadır (Yıldırım, 2013).

1.2.1.3. Sınır akım

Voltamogramın yükselen bölümünden sonra belirli bir potansiyel değerinden itibaren akımın sabit kaldığı gözlenmektedir. Bu akıma sınır akımı denilmektedir. Ölçülen sınır akımda artık akım ve faradayik akım bulunmaktadır (Çekirdek, 2015).

1.2.1.4. Difüzyon akımı

Difüzyon akımı sınır akımı ile artık akım arasındaki fark olarak ifade edilir. Eğer çözeltide konveksiyon yoksa bu bölgeye difüzyon akım bölgesi denilmektedir. Difüzyon akımı çözeltideki analitin indirgenmesi ve yükseltgenmesi sonucu meydana gelen akım olup maddenin derişimi ile doğrusal olarak orantılıdır. Bu orantı İlkoviç eşitliği ile ifade edilir ve voltametrik yöntemlerde kantitatif analiz için kullanılmaktadır (Yılmaz, 2008).

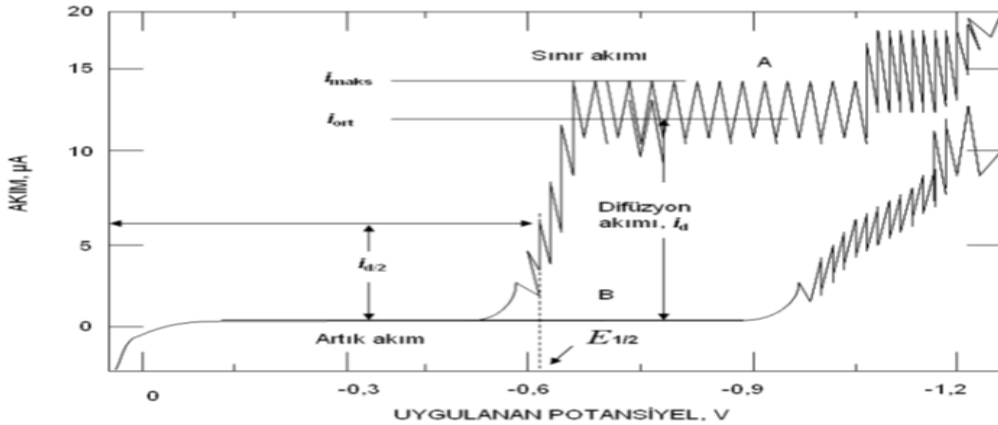
$$id = k \cdot CA \text{ (İlkoviç eşitliği)} \quad (1.1)$$

id: Difüzyon Akımı

k: Sabit

CA: Analitin molar konsantrasyonu

Şekil 1.1'de difüzyon akımı, sınır akımı ve artık akımı içeren 1 M HCl'de 5×10^{-4} M Cd^{2+} ve 1 M HCl çözeltisi için pologramlar gösterilmiştir.



Şekil 1.1. Pologram görüntüleri (a) 1 M HCl çözeltisinde 5×10^{-4} M Cd^{2+}
(b) 1 M HCl (Yıldırım, 2013)

1.2.1.5. Yarı dalga potansiyeli

Elektrokimyasal hücredeki akımın, sınır akımının yarısına eşit olduğu potansiyele yarı dalga potansiyeli denilmekte ve $E_{1/2}$ şeklinde gösterilmektedir. Yarı dalga potansiyeli maddenin bulunduğu ortamdan ve pH'dan etkilenir. Yarı dalga potansiyeli maddenin derişimine bağlı değildir ve her madde bulunduğu ortama göre yarı dalga potansiyeline sahip olduğu için daha çok kalitatif analizlerde kullanılmaktadır.

1.2.1.6. Göç akımı

Analiz edilen madde iyonik yapıda ise elektrostatik alanda iyonlar ve elektrot arasında etkileşim meydana gelir. Buradan yola çıkarak elektrostatik etkileşimin olduğu sınır akımı ile olmadığı zamandaki sınır akımı arasındaki fark ölçülür ve bu farka göç akımı denilmektedir (Kır, 2017).

1.2.1.7. Nernst eşitliği

Bir elektrokimyasal hücrenin potansiyelinin standart olmayan şartlarda hesaplanması için Nernst eşitliği kullanılmaktadır.

$$E_{hücre} = \frac{E^0 - 2,303 RT}{nF \log Q} \quad (1.2)$$

E^0 : Standart hücre potansiyeli,

R: Gaz sabiti,

T: Mutlak sıcaklık,

F: Faraday sabiti,

n: Reaksiyon sırasında alınan ve verilen elektron sayısı,

Q: Kütlelerin etkisi ifadesidir.

25° C sıcaklık için 2.303 RT / F faktörü, 0.0592 değerini alır ve Nernst eşitliği:

$$E_{hücre} = \frac{E^0 - 0,0592}{n \log Q} \quad (1.3)$$

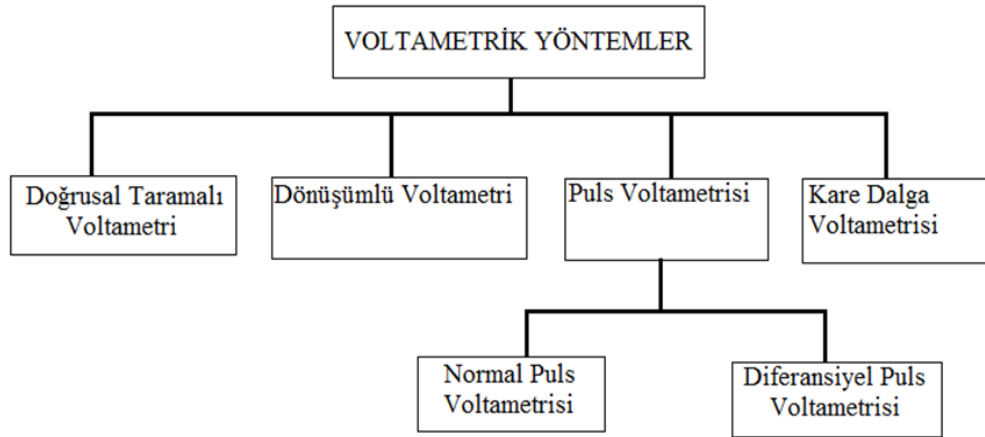
haline indirgenir (Yıldırım, 2013).

1.2.1.8. Kinetik akım

Elektroaktif madde kimyasal bir tepkime sonucu oluştuğunda gözlenen akıma kinetik akım denilmektedir. Elektroaktif maddenin derişimi ile kimyasal tepkimenin hızının kontrol edilmesi için kinetik akımdan faydalanılır (Topal, 2011).

1.2.2. Voltametrik yöntemler

Voltametrde, farklı potansiyelerde uyarma sinyalleri, elektrokimyasal hücreye uygulanarak uygulanan potansiyele karşılık akım grafiğı elde edilmekte ve bu grafiğı voltamogram denilmektedir (Skoog, 2004). Şekil 1.2’de voltametrik yöntemlerin sınıflandırılması gösterilmektedir.

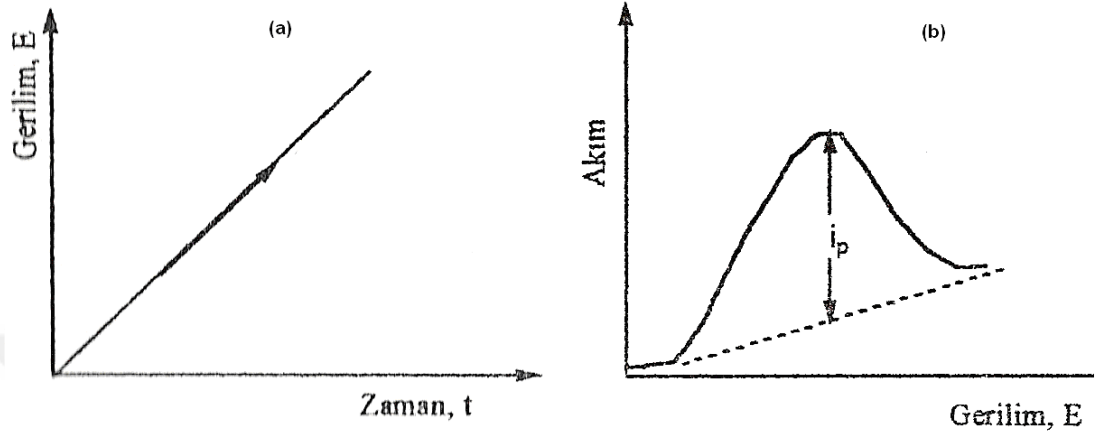


Şekil 1.2. Voltametrik yöntemlerin sınıflandırılması

1.2.2.1. Doğrusal taramalı voltametri

Doğrusal taramalı voltametri yönteminde, çalışma elektrodu ve referans elektrot arasına zamanla lineer olarak değişen gerilim uygulanırken çalışma elektrodu ve karşıt elektrot arasında meydana gelen akım ölçülür. Elektrotların daldırıldığı çözelti

elektroaktif ve durgun bir çözeltilidir. Uygulanan gerilime karşılık olarak akımın grafiğe geçirilmesi ile doğrusal taramalı voltamogram elde edilir. Şekil 1.3'te doğrusal -taramalı voltametriye uygulanan gerilim taramasının zamanla değişimi ve gerilim taraması sonucu elde edilen voltamogram gösterilmektedir (Perçin, 2008).

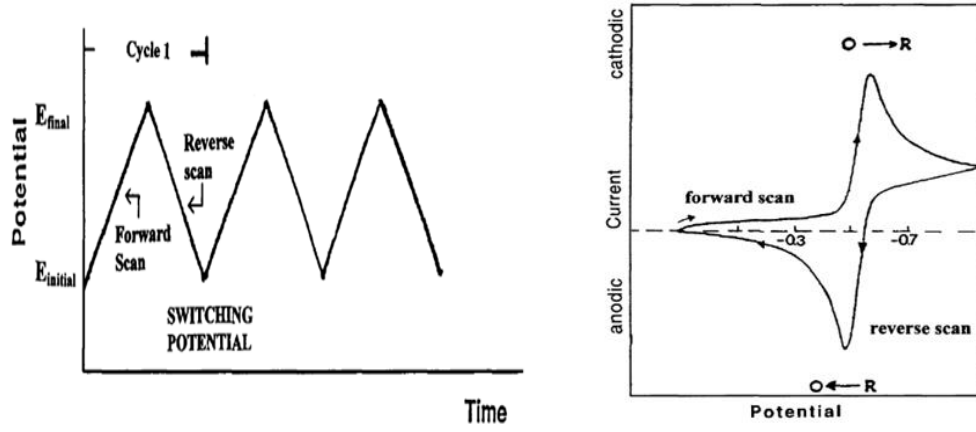


Şekil 1.3. (a) Doğrusal-taramalı voltametriye uygulanan gerilim taramasının zamanla değişimi ve (b) gerilim taraması sonucu elde edilen voltamogram (Perçin, 2008)

1.2.2.2. Dönüşümlü voltametri (CV)

Dönüşümlü voltametri tekniği elektrokimyasal reaksiyonlar hakkında genellikle nitel bilgi edinmek için kullanılır. CV tekniği genel olarak elektroanalitik çalışmalarda gerçekleştirilen ilk deneydir. CV yöntemi şekilde gösterildiği gibi çalışma elektroduna üçgen bir dalga formunda potansiyel uygulanmasıyla gerçekleştirilir ve döngüsel bir voltamogram elde edilir. Deney şartlarına göre döngü sayısı tek olabileceği gibi farklı sayılarda da olabilir (Wang, 2000).

Dönüşümlü voltametri yöntemi redoks tepkimelerinin termodinamiği, elektron transfer reaksiyonlarının kinetiği veya adsorpsiyon işlemleri hakkında önemli bilgiler edinmemizi sağlar. Özellikle elektroaktif türlerin redoks potansiyellerinin değerlendirilmesinde oldukça önem kazanmaktadır. Elektroaktif türlerin değerlendirilmesinde dönüşümlü voltamogramda meydana gelen şekil değişikliklerine bakılır ve bu sayede reaksiyon ara ürünleri ve reaksiyon yolları hakkında bilgi edinilir. Şekil 1.4'te dönüşümlü voltametriye zamana karşı uygulanan potansiyel sinyali ve elde edilen voltamogram gösterilmiştir (Wang, 2000).



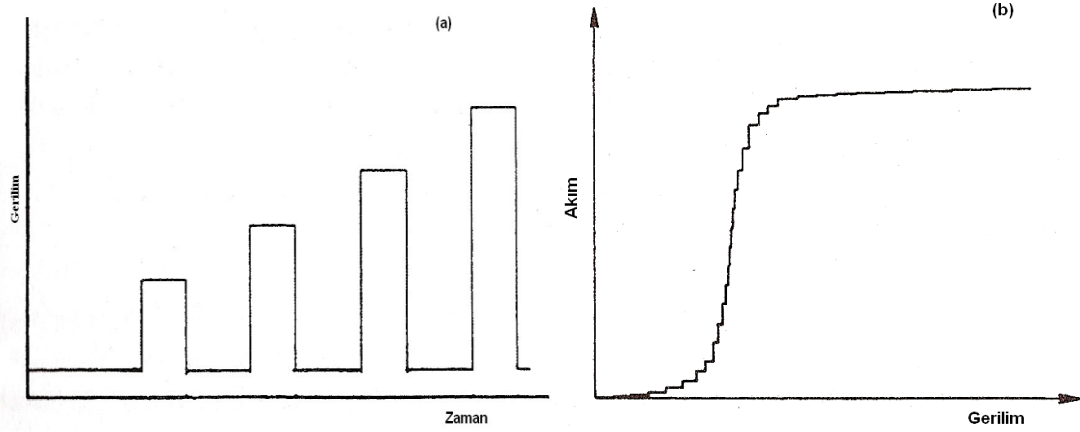
Şekil 1.4. Dönüşümlü voltametriye zamana karşı uygulanan potansiyel sinyali ve elde edilen voltamogramı (Wang, 2000)

Elektrokimyasal hücreye uygulanan potansiyel aralığı, tarama hızı ve döngü sayısı dönüşümlü voltametriye elde edilecek olan voltamogramın şeklini etkiler. Tarama hızı farklı değerlerde belirlenebilir, ancak tarama hızının çok yüksek değerlere çıkması çift tabaka yüklemesi ve IR problemi gibi negatif etkilere yol açabilir. Bu olumsuz etkilerin azaltılması için mikro elektrotlar kullanılır (Topal, 2011).

1.2.2.3. Puls voltametri

Günümüzde, analitik alanda puls voltametri tekniklerinden normal puls ve diferansiyel puls yöntemleri yaygın olarak kullanılmaktadır.

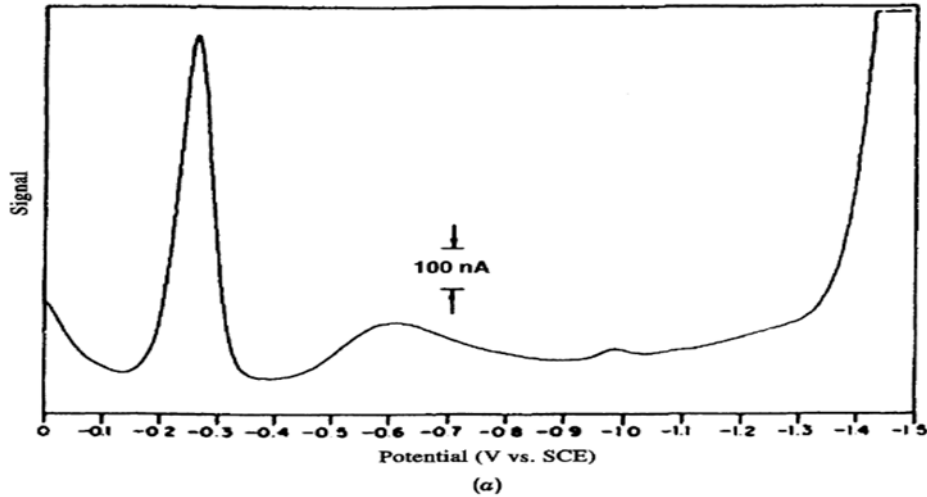
Normal puls voltametriye belirlenen zaman aralığında çalışma elektroduna şiddeti zamanla doğrusal olarak artan bir seri puls uygulanır. Akım, yükleme akımının yaklaşık olarak sıfır olduğu zamanda ölçülür ve ölçülen akım potansiyele karşı grafiğe geçirildiğinde Şekil 1.5'te görüldüğü gibi sigmoidal bir biçimde voltamogram elde edilir (Perçin,2008).



Şekil 1.5. Normal puls voltamtrisinde (a) uyarma sinyali ve (b) elde edilen cevap

1.2.2.4. Diferansiyel puls voltamtrisi (DPV)

DPV yönteminde, lineer olarak artan gerilim üzerine sabit genlikte bindirilen puls lar belirlenen zaman aralıklarında çalışma elektroduna uygulanır. Akım, puls uygulamasından önce ve puls uygulamasının sonuna doğru iki kez ölçülür, ölçülen bu iki akım arasındaki fark potansiyele karşılık grafiğe geçirilir (Yılmaz, 2008). Şekil 1.6'da diferansiyel puls voltametri yöntemi ile elde edilen voltamogramı gösterilmektedir.



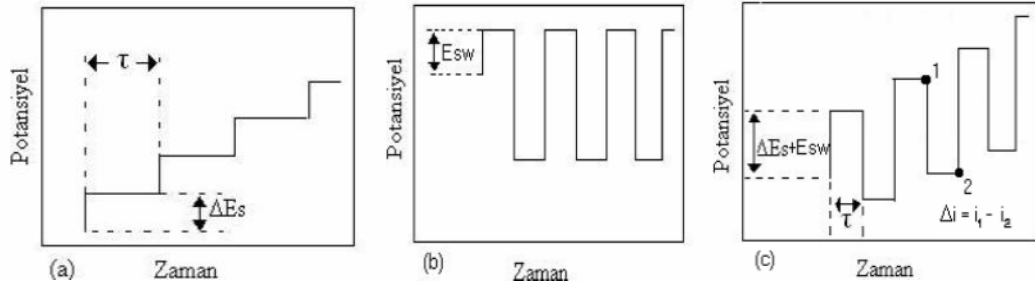
Şekil 1.6. Diferansiyel puls voltamogramı (Wang, 2000)

DPV genelde kantitatif analizler için yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. DPV'de elde edilen voltamogramın pik gerilimi yani pikin tepe noktasındaki maksimum gerilim doğrudan analitin derişimi ile orantılıdır. Kullanılan elektrokimyasal

çözeltiye eklenen analitin derişimi arttıkça pik yüksekliğinin de artması beklenir. Buna ek olarak DPV ölçümleri yükseltgenme gerilimleri birbirine yakın olan çeşitli türdeki iyonların, ilaç numunelerinin ve kimyasal bileşiklerin kendi aralarında karşılaştırılmasına olanak sağlamaktadır (Perçin, 2008).

1.2.2.5. Kare dalga voltametrisi

Kare dalga voltametrisi (SWV) elektroanalitik yöntemler arasında sık tercih edilmektedir. Kare dalga voltametrisinde çalışma elektroduna simetrik kare dalgalar şeklinde potansiyel uygulanır ve akım her bir kare dalgası boyunca iki kez ölçülür. Akımın ilki ileri yöndeki pulsun sonunda (t_1) ikincisi ise geri yöndeki pulsun sonunda (t_2) ölçülerek potansiyele karşı grafiğe geçirildiğinde kare dalga voltamogramı elde edilir. Şekil 1.7’de kare dalga voltametrisi uyarma sinyallerinin voltamogramı gösterilmektedir. Kare dalga voltametrisi, voltamogram pik akımlarının kolay okunabilmesi, tersinir tepkimeler için kullanışlı olması, 10^{-8} M’ye yakın çok düşük gözlenebilme sınırları ve yüksek duyarlılığa sahip olması gibi avantajlara sahiptir (Çimenkaya, 2015).



Şekil 1.7. Kare dalga voltametrisinde zamana karşılık olarak uygulanan pulsların gösterimi (Çimenkaya, 2015)

1.2.3. Voltametrik analizde kullanılan elektrokimyasal hücrenin temel bileşenleri

Voltametrik analizlerde temel olarak kullanılan bileşenler voltametrik hücre, destek elektrolit, elektrotlar (karşıt (yardımcı) elektrot, referans (karşılaştırma) elektrot ve çalışma elektrodu) olarak sıralanabilir.

1.2.3.1. Destek elektrolit

Elektrokimyasal çalışmalarda göç (migrasyon) olayının gerçekleşmesi sonucunda göç akımının oluşması istenmeyen bir durumdur. Bunu önlemek için çözelti ortamına analiz edilen maddenin derişiminden çok daha fazla olan bir destek elektrolit konulmaktadır. Destek elektrolit olarak ortamda kolayca iyonlaşan tuzlar (KCl, KNO₃ vb.), lityum perklorat (LiClO₄) ve tetrabutil amonyum perklorat (TBAP), mineral asitler veya bazlar kullanılabilir (Topal, 2011).

1.2.3.2. Elektrotlar

Voltametik analizlerde çalışma elektrodu, karşıt elektrot ve referans elektrot olmak üzere üçlü elektrot sistemi kullanılmaktadır.

1.2.3.2.1. Çalışma (indikatör) elektrodu

Çalışma elektrodu voltametik deneyin performansını önemli derecede etkileyen bir elemandır. Çalışma elektrodu seçilirken elektrot yüzeyinin yeniden üretilebilirliği, elektriksel iletkenlik, potansiyel çalışma aralığı mekanik özellikler, toksik olup olmadığı, maliyeti vb. hususlar göz önüne alınır. Civa elektrotlar, grafit esaslı elektrotlar, karbon esaslı elektrotlar, Pt, Au gibi soy metal içeren elektrotlar ve modifiye elektrotlar sıklıkla çalışma elektrodu olarak tercih edilmektedir (Wang, 2000).

1.2.3.2.2. Referans (karşılaştırma) elektrot

Voltametik hücrede çalışma elektroduna uygulanan gerilim, referans elektrot tarafından ölçülür. Referans elektrotun potansiyeli çözültideki elektrolitten bağımsız olmalı ve sabit kalmalıdır. Referans elektrotun akımdaki küçük değişimlerden etkilenmemesi istenir. Genelde çözelti ve çözeltiyle temas halinde olan bir metalden meydana gelir. Metalin içinde bulunduğu çözelti, metalin az miktarda çözünen tuzu ile ilgili anyonu içeren nispeten yüksek konsantrasyonda bir çözelti karışımından oluşur. Voltametride Ag/ AgCl elektrot, referans hidrojen elektrot (SHE) ve kalomel elektrot sıklıkla kullanılan referans elektrotlardır (Seiler vd., 1994).

1.2.3.2.3. Karşıt (yardımcı) elektrot

Elektrokimyasal hücredeki karşıt elektrot, çalışma elektrotuna akım taşır ve yardımcı elektrot olarakta isimlendirilir. Karşıt elektrodun kullanımıyla referans elektrot, akımın akısına karşı korunur ve bu sayede polarizasyon meydana gelmez. Karşıt elektrot, kimyasal ve elektrokimyasal bakımdan iyi derecede iletken malzemedir yapılmalıdır. Platin tel ve camı karbon çubukları voltametrik ölçümler için genelde tercih edilen karşıt elektrotlardır (Seiler vd., 1994).

1.3. Ağır Metaller

1.3.1. Ağır metallerin çevre üzerindeki etkileri

Çevremizde ağır metallerin yayılmasına sebep olan farklı doğal ve antropojenik kaynaklar vardır. Magmatik, tortul ve metamorfik (başkalaşan) kayalar, ayrışma ve toprak oluşumu, kaya döngüsü, toprak yüzeyi, atmosfer ve yeraltı sularına ek olarak tarım ve sanayi ile gerçekleşen insan faaliyetleri de ağır metallerin yayılmasında önemli kaynaklardır (Bradl, 2005).

Madencilik, elektrokaplama gibi birçok sanayi kuruluşu, uranyum, civa ve bakır gibi ağır metalleri nispeten yüksek miktarlarda içeren atık suları çevreye boşaltmaktadır. Bu üretim sürecinden sonra arıtılmamış olarak çevreye salınan atık sular olumsuz etkilere neden olmaktadır. Endüstriyel faaliyetler ve teknolojik gelişmelerin artmasıyla birlikte çevreye salınan ağır metaller artış göstermekte, sebep olduğu toksisiteler ise çevre ve insan sağlığı üzerinde ciddi olumsuz etkilere yol açmaktadır (Gavrilescu, 2004).

1.3.2. Ağır metallerin insan sağlığı üzerine etkileri

Metaller genel olarak tüm organizmalar için temel mineral kaynağı olmakla beraber bakır (Cu), kurşun (Pb), kadmiyum (Cd), nikel (Ni) ve civa (Hg) gibi ağır metallerin yüksek miktarlarının insan sağlığına ciddi bir biçimde zarar verdiği kanıtlanmıştır. İnsan vücudu, metalleri işleyemediği için çeşitli iç organlarda birikebilir ve biriken bu metal tortuları olumsuz reaksiyonlara ve vücutta ciddi hasarlara neden olabilir (Gavrilescu, 2004).

Ağır metaller organizmaya farklı yollar (solunum, ağız veya deri yolu) ile alınabilir. Bazı metallerin belirli miktarda organizmaya alınması tehlikeli değil hatta gerekli olabilir. Ancak bazı metallerin ise eser miktarda alınması bile tehlikeli olabilmektedir. Ağır metalin toksisitesi, alınan metalin derişiminin yanı sıra metalin kimyasal yapısına, çözünürlüğüne, redoks ve kompleks oluşturma şekli ve vücuda alınış şekli gibi faktörlere bağlıdır. Ağır metal zehirlenmesi, DNA hasarı, böbrek hastalığı, alerji, egzama, astım, nörolojik bozukluklar gibi rahatsızlıklara yol açmaktadır. Ağır metallerin sebep olduğu problemlerin çoğunda tedavi alanı kısıtlı olmakla beraber ağır metal tayini de bu aşamada büyük önem kazanmaktadır (Özbolat vd., 2006).

1.3.3. Ağır metallerin tayin edilmesi

Çevremizdeki ağır metallerin tayin edilmesi için çeşitli analitik yöntemler mevcut olup optik spektroskopik metotlar en yaygın metotlardandır. Bu yöntemler arasında ultraviyole-görünür spektroskopi, alev fotometresi, endüktif eşleşmiş emisyon spektroskopisi, atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) bulunur. Bunlara ek olarak ikincil iyon kütle spektroskopisi (SIMS), proton kaynaklı X ışını floresansı, elektron mikroprobu gibi analitik metotlarda ağır metallerin dağılımını belirlemek için kullanılan teknikler arasındadır (Bradl, 2005).

Ağır metallerin tayin edilmesi için kullanılan bir diğer teknik voltametridir. Voltametrik tekniklerden diferansiyel puls voltametri ve kare dalga voltametri ağır metallerin tayini için tercih edilen en uygun yöntemlerdendir. Temel olarak Faraday yasalarına dayanan bu teknikler her türlü doğal sularda bulunan önemli etkilere sahip ağır metallerin tayin edilmesi için ilk tercih edilen yöntemler haline gelmiştir (Nürnberg, 1984).

1.3.4. Nikel

Nikel 1751'de Cronstedt tarafından keşfedilmiştir ve dünya kabuğundaki bulunma miktarına göre 24. elementtir. Bu da bize nikelin çevreye geniş ölçüde dağıldığını göstermektedir. Kayaların ve toprakların ayrışması ve volkanik emisyonlardan kaynaklanan tozlar, atmosferde bulunan nikelin temel doğal kaynaklarıdır. Doğal sulardaki nikel kaynakları biyolojik döngüden ve nikel bileşiklerinin topraklarda çözünmesinden meydana gelmektedir. Nikelin insan ortamına girişı ise doğal kaynaklardan, nikel bileşik ve alaşımlarının endüstriyel üretimi, kullanımı ve imhasından, fosil yakıt tüketimi ile oluşan emisyonlardan kaynaklanmaktadır (Kasprzak vd., 2003).

1.3.4.1. Nikelin temel özellikleri

Nikel elementi, demir ve kobalt ile beraber periyodik tabloda ilk geçiş serisi grubunu (VIIIb) oluşturan parlak gümüş- beyaz renkte bir metaldir. Nikel, ferromanyetik özelliklerinin yanında yüksek elektriksel ve termal iletkenliğe sahiptir. Ancak, iletken ve manyetik özellikleri demir ve gümüşe göre daha azdır. Nikel hava, su ve alkaliler tarafından korozyona karşı dirençli olmasına rağmen, seyreltik oksitleyici asitlerde kolay bir şekilde çözünebilmektedir. Güçlü asit ve organik asitlerin nikel tuzları suda çözünürken, zayıf olan inorganik asitlerin nikel tuzları suda çözünmez. Metalik nikel, nikel sülfürler, nikel oksitler ise suda az miktarda çözünmektedir (Barceloux vd., 1999). Nikelin genel özellikleri Çizelge 1.1'de verilmiştir.

Çizelge 1.1. Nikelin genel özellikleri (Eroğlu vd., 2018; Bayhan vd., 2012)

Simgesi	Ni	Atom Kütleli	58.69 g/mol
Atom Numarası	28	Yükseltgenme Basamağı	+2, +3
Elektron Dağılımı	[Ar] 3d ⁸ 4s ²	Erime Sıcaklığı	1455 °C
Yoğunluk	8.908 g/cm ³	İzotopları (En bilinenleri)	⁵⁸ Ni (% 68.27) ⁶⁰ Ni (% 26.10)

1.3.4.2. Nikelin canlılar üzerindeki etkisi

Nikelin yer kabuğunda bol miktarda bulunması sebebiyle insanlar bu elemente farklı miktarlarda maruz kalmaktadır. Bu nedenle nikelin miktarının sorgulanması önemlidir. Nikel eksikliğinde demirin bağırsaktan emiliminin azaldığını gösteren çalışmalar bulunmaktadır. Bu durum nikelin insan fizyolojisi için belirli bir miktarda canlı vücudunda bulunması gerektiğini göstermektedir. Ancak nikelin doğada bol miktarda bulunması nedeniyle nikelin eksikliği çok sık karşılaşılan bir durum değildir. Bazı çalışmalarda ise günlük nikel alımı 35µg, 25-35 µg gibi farklı miktarlarda belirtilmektedir. Genel olarak nikel alımı, belirlenen bu miktarın üzerinde olmaktadır ve bu durum nikelin toksik özellik göstermesine yol açmaktadır (Denkhaus vd., 2002).

Nikel elementi yüksek dozda alındığında, insan ve hayvanlar için toksik özellik göstermektedir. En şiddetli olan nikel zehirlenmesinin ise Ni(CO)₄'e maruz kalınması sonucu ortaya çıktığı gösterilmiştir (Sunderman vd., 1954). Ayrıca, kronik olarak nikel zehirlenmesi solunum ve kardiyovasküler sistemlerdeki organların yanı sıra cilt, böbrek ve kıkırdak dahil olmak üzere birçok organı etkileyebilmektedir. Yüksek nikel alımının analiz edildiği deneylerde, nikelin kanserojenik ve teratojenik etkilere yol açtığı da kanıtlanmıştır (Denkhaus vd., 2002).

Nikel için yapılan çalışmalar göz önünde bulundurulduğunda, biyolojik olarak gerekli element olmamakla birlikte orta seviyede toksik özellik göstermektedir. Nikelin organik formu ise inorganik formuna göre daha zehirleyicidir. Nikelin toksik etkileri kanserojen etki, solunum sistemine etki ve dermatolojik etki olarak üç ana başlık altında toplanabilir. Nikel, nikel alerjisi bulunan kişilerde insan vücuduna temasının sonucu olarak ciltte sorunlara yol açabilir. Nikel bileşikleri atmosferden

solunum yoluyla da zehirli etki gösterebilir. Bu gibi olumsuz etkilerinden dolayı çalışma yerlerinde nikel bileşiklerinin belirli seviyenin altında olması gerekmektedir. Nikel bileşikleri için çalışma yerlerinde toz olarak havada bulunabileceğine izin verilen değerler, nikel bazında 0.015 mg/m^3 iken nikel-karbonil için 0.007 mg/m^3 olarak belirlenmiştir. Nikelin insan vücuduna alımı besin yoluyla da meydana gelmektedir. Günlük alınan besinlerin $150 \mu\text{g}$ 'dan az nikel içermesi tavsiye edilmektedir (Ergin, 2010).

1.4. Oksimler

Oksimler koordinasyon bileşiklerinin önemli bir grubunu oluşturur ve analitik, organik, endüstriyel kimya gibi birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Oksim bileşikleri biyolojik ve fizyolojik aktif özelliklere sahip oldukları için lastikler, boya, reçine gibi malzemelere katkı maddesi olarak kullanılabilir. Bunların yanı sıra oksimler gen terapisi, farmakoloji, nükleik asit çalışmaları, moleküler biyoloji gibi alanlarda da tercih edilmektedir (Köseoğlu, 2011).

1.4.1. Oksimlerin yapısı ve özellikleri

Oksimler aldehit ve ketonların hidroksilamin ile tepkimeleri sonucunda oluşur ve yapısında azot- karbon çift bağı ($\text{C}=\text{N}$) bulunan bileşiklere denilmektedir. Oksimler hidroksil grubu (OH) bulundurduğu için zayıf asidik özellik gösterirken azometin grubu ($\text{C}=\text{N}$) bulundurmasından dolayı zayıf bazik özellik gösterir. Alfred Werner, Haltzschile yaptığı çalışmada oksim bileşiklerinin izomerizasyonun $\text{C}=\text{N}$ grubuna çeşitli grupların bağlanmasıyla ortaya çıkan farklı uzaysal düzenlemelerden kaynaklandığını belirtmiştir. Oksimler ayrıca ($-\text{NOH}$) grubu bulunduran bileşiklerdir ve mono, di, tri, veya tetra oksimler şeklinde isimlendirilebilir. Şekil 1.9' da monoksim ve vic-dioksimerin genel yapısı görülmektedir (Dede, 2007).

Oksimler oksi-imin isimlerinin kısaltılmasından oluşmaktadır. Oksimler, koordinasyon kimyasında ligand olarak adlandırılır ve yapısında $-\text{C}=\text{N}-\text{OH}$ grubu bulunan maddeler olarak bilinirler. Oksimler nitrozo bileşiklerinin izomerizasyonu sebebiyle meydana geldiklerinden isimlendirilmelerinde isonitrozo ön eki kullanılır

ve ana grup aldehit ve keton ise hidroksiimino eki de isimlendirme için kullanılabilir, hidroksiimino propiyonik asit buna örnek gösterilebilir (Dede, 2007).

1.4.2. Oksimlerin kullanım alanları

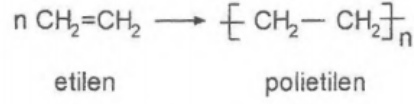
Oksim bileşikleri biyolojik ve fotokimyasal reaksiyonlarda farklı etkinliklerde bulunur. Ayrıca biyolojik olarak parçalanabilme, oksijen tutma gibi özelliklere de sahiptirler. Oksimler yakıtlarda oktan miktarının artırılmasında, manyetik teyp bantlarının yapısında, metallerin geri kazanımında, parfümlerde ve kozmetik nemlendiricilerde kullanım alanına sahiptir (Kurtoğlu vd., 2006).

Oksimler bu kullanımlarının yanında eser miktardaki metal iyonlarının tayini için de kullanılmaktadır. Nikel elementi için iyi bir ayıraç (reaktif) olan dimetilglisoksim çelikler, alüminyum alaşımları, topraklar, uranyum ve bileşikleri, bakır cevherleri ve alaşımları, tungsten ve alaşımları içinde kullanılmıştır. Bir diğer oksim bileşiği formaldoksim doğal sudaki manganezin, bitki materyalinin, biyomalzemelerin ve nikel alaşımlarının spektrofotometrik tayininde kullanılmıştır (Singh vd., 1979).

1.5. Polimerler ve Özellikleri

Polimer malzemeler esnek, kimyasal açıdan inert, kolay işlenebilen, hafif ve elektriksel yalıtkanlığa sahip malzemelerdir. Elektriksel yalıtkanlığa sahip olmasından dolayı kabloların kılıflanması gibi alanlarda sıklıkla tercih edilmektedir.

Polimerler, monomer olarak adlandırılan küçük yapıdaki moleküllerin polimerizasyon tepkimesi sonucu kimyasal bağlarla birbirine bağlanmasıyla oluşan makromoleküllerdir. Örneğin, etilen monomerinin (CH₂) polimerizasyon tepkimesi sonucunda polietilen molekülü oluşur. Şekil 1.8'de oluşan polietilen polimer zinciri gösterilmiştir.



Şekil 1.8. Etilen monomeri (CH₂) ve polietilen molekülünün gösterimi (Saçak, 1988).

Polimerler diğer kimyasal malzemelere göre yüksek molekül ağırlıklı malzemelerdir ve molekülün belirli bir büyüklüğe sahip olması mekaniksel özelliklerin kazanımını sağlamaktadır. Polimerin makro yapıda olmasının yanında polimer zincirinin şekli de polimer özelliklerini etkiler. Polimer zincirinin yapısı doğrusal, dallanmış veya çapraz bağlı biçimde olabilir (Saçak, 1988).

1.5.1. İletken polimerler

Metal ve yarı iletken malzemelerde doğal biçimde var olmayan bazı özellikler iletken polimerlere kazandırılır. Bu sayede iletken polimerler metal ve yalıtkan malzemelerin iletkenlikleri arasında bir iletkenliğe sahip olmaktadırlar (Aydın, 2007).

İletken polimerler, sırayla değişen tek ve çift bağlardan oluşan konjuge zincir yapısına sahip olmaları ve yapılarındaki uzun konjuge çift bağlı zincirler ile iletkenlik özelliğine sahip olmaları gibi özelliklere sahiptirler. Konjüge olmuş polimerler değişik yöntemlerle sentezlenebilmektedir ve sahip oldukları özellikler ile elektriği iletebilmektedir (Aydın, 2007).

PPy (Polipirol), pirol (Py) monomerinin yükseltgenmesi ile oluşur. Yükseltgenme iki şekilde meydana gelebilir. Birinci yöntem, çözeltide kimyasal bir yükseltgen varlığında kimyasal polimerizasyon, ikincisi ise çözeltiliye dışarıdan bir gerilim uygulanarak iletken elektrot yüzeyinde elektropolimerizasyon yöntemidir. Bu yöntemlere göre daha az tercih edilen fotokimyasal başlatıcı ve enzim-kataliz polimerizasyon yöntemleri de yükseltgenme işlemi için kullanılabilir (Kır, 2017).

Geleneksel yöntemler ile sentezlenen PPy zincirindeki güçlü bağlar nedeniyle ortak çözücülerde çözünmez. Kimyasal, elektrokimyasal, fotokimyasal polimerizasyon

yöntemlerinde belirli başlangıç metotları uygulanır. Pirok monomeri ile kimyasal veya biyokimyasal yöntemler kullanılarak birkaç nanometreden birkaç mikrometreye farklı boyutlarda PPy parçacıkları hazırlanabilmektedir (Ramanavičius vd., 2006).

Elektrokimyasal polimerizasyon ile oluşturulan filmin kalınlığı ve morfolojisi gibi özellikler kontrol edilebildiği için kimyasal polimerizasyona göre daha sık tercih edilmektedir. PPy sentezi için de elektropolimerizasyon kullanılır, bu sayede elektrot yüzeyine film tabakasının homojen dağılımı sağlanır (Kır, 2017).



2. KAYNAK ÖZETLERİ

Baldwin vd. (1986), nikelin analizinde pratik kullanım için kimyasal olarak modifiye elektrotlar kullanmışlardır. Dimetilglioksim içeren karbon pasta bazlı kimyasal olarak modifiye elektrotlar, dönüşümlü voltametri tekniği ile hazırlanmış ve diferansiyel puls voltametri tekniği ile nikelin kantitatif tayini gerçekleştirilmiştir. Ni(II), modifiye elektrotta kimyasal olarak biriktirilmiş ve ayrı bir tampon çözeltide voltametrik analizi gerçekleştirilmiştir. Modifiye elektrotlar aside maruz bırakılarak tekrar biriktirme için kullanılmıştır. Yapılan çalışmalarda 10 biriktirme/ölçüm/yeniden üretme döngüsü boyunca, % 3 standart sapma ile yeniden cevap alınabilmiş ve ölçümün hassasiyeti biriktirme zamanı ile artmıştır. Doğrusal cevap aralığı 0.05 ila 5.00 μM arasında gözlemlenmiştir. Cd, Cu, Co, Pb, Pd, Pt ve Zn konsantrasyonlarının nikel cevabını etkilemediği gözlemlenmiştir. Ayrıca çok çeşitli sayıda malzemede nikel(II) tespiti için yeterli sonuçlar elde edilmiştir.

Donat vd. (1988), deniz suyunda düşük konsantrasyonlarda kobalt ve nikelin doğrudan tayini için voltametrik bir teknik geliştirmişlerdir. Ni(II) ve Co(II) iyonlarının Sikloheksan -1,2-dion dioksim (nioksim) kompleksleri, kontrollü adsorpsiyon tekniğiyle 10 mL numuneden asılı cıva damla elektrotu (HMDE) üzerine konsantre edilmiştir. Co(II) ve Ni(II) iyonlarının indirgenmesinden kaynaklanan akım, diferansiyel puls katodik sıyırma voltametrisi ile ölçülmüştür. Ligand tipi ve konsantrasyonu, tampon tipi ve konsantrasyonu, adsorpsiyon potansiyeli ve pH için optimum koşulların belirlenmesi amacıyla deneyler gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalar neticesinde optimum koşul olarak nioksim konsantrasyonu 10^{-4} M, pH 7.6, HEPES tampon konsantrasyonu 0.03 M ve adsorpsiyon potansiyeli -0.6 V olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda maksimum hassasiyet elde edilmiştir. Co ve Ni için deniz suyu referans malzemeleri ile yapılan analizlerin sertifikalı değerlerle mükemmel bir uyum gösterdiği bulunmuştur. Kıyı ve açık okyanus konsantrasyonlarında Co ve Ni için analizler gerçekleştirilmiştir. Co ve Ni için tayin sınırları, reaktif boşluklarına bağlı olmakla beraber 15 mL adsorpsiyon süreleri için sırasıyla 6 pM ve 0.45 nM olarak elde edilmiştir.

Bing vd. (1999), nikel iyonunun voltametik tayini için kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrotlar (CME'ler) kullanmışlardır ve bu elektrotlar dimetilglioksim içeren polimerlerle kaplanmış camı karbondan oluşmaktadır. Polivinil klorür, polianilin ve dimetilglioksim içeren bir kompozit matriksine dayanan kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrotlar tamamen amonyak tamponlu sulu çözeltilerde eser miktardaki nikel tayini için kullanılmıştır. Ayrıca, CME yüzeyleri üzerindeki Ni(II) dimetilglioksinat birikintilerinin voltametik nicelleştirilmesi ve standart ekleme tekniği kullanılarak bu çözeltilerin Ni(II) içeriği tayin edilebilir. CME yüzeylerinin tekrar kullanılması için asit muamelesi yapılabilmektedir. 240 s biriktirme işlemi yapıldığında Ni(II) için tayin limitinin 18 µg olduğu belirlenmiştir. CME ile tatlı suda eser miktardaki Ni(II) tayini gerçekleştirilerek atomik absorpsiyon spektroskopisi tekniği ile sonuçlar karşılaştırılmıştır.

Ensafi vd. (2000), Cd(II), Ni(II) ve Co(II) iyonlarının tayini için seçici kompleks oluşturan ajan olarak amonyum 2-amino-siklopente ditiyokarboksilat kullanmışlardır. Adsorptif voltametik tekniği ile metal iyonlarının analizlerini gerçekleştirmişlerdir. Metaller, 200mV ve daha fazla potansiyel ile indirgeme akımı tepe noktalarında belirgin bir şekilde ayrılmıştır. Bu sayede geniş bir konsantrasyon aralığında tespit edilmişlerdir. Bu metaller 8.51×10^{-9} mol dm^{-3} Ni(II), 1.33×10^{-8} mol dm^{-3} Cd(II) ve 3.39×10^{-10} mol dm^{-3} Co(II) üzerindeki konsantrasyon değerlerinde ölçülebilmektedir. Ligand konsantrasyonu, tarama hızı, pH, birikme süresi ve uygulanan potansiyelin etkisi için optimum koşullar araştırılmıştır. Geliştirilen yöntem ile çeşitli su örneklerinde metallerin analizi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca yapılan analizler sonucunda iyonlar için belirlenen derişimlerde Cd(II) için % 2.5, Ni(II) için % 2.7 ve Co(II) için % 3.3 bağıl standart sapma (RSD) değerleri elde edilmiştir.

Gonzalez vd. (2002), anodik adsorptif sıyırma voltametrisi ile nikel tayini için modifiye karbon pasta elektrot (CPE) kullanmıştır. Elektrot, Dowex 50W x 12 (H⁺ form) iyon değiştiricisinin Nujol-grafit bazlı pastayla birleştirilmesi ile hazırlanmıştır. Ni iyonu, elektrot yüzeyine konsantre edilmiştir ve pH = 3 olan HCl çözeltilinde indirgeme (-1300 mV)/reoksidasyon adımı gerçekleştirilmiştir. Biriktirme süresi boyunca (5 dakika), hidrojenin değişiminin nikelin miktarının belirlenmesinde engel teşkil etmediği gözlemlenmiştir. Biriktirme süresi boyunca

600 $\mu\text{g L}^{-1}$ nikel ölçülmüştür. 200 mV s^{-1} doğrusal tarama hızında, algılama sınırı 0.005 $\mu\text{g L}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Hg^{2+} ve Ag^{+} den sırasıyla 1 ve 0.6 mg konsantrasyonuna kadar olan etkileşimler, konsantrasyon öncesi aşamada numuneye ilave edilen anyon değiştirici Dowex-2'nin ile elimine edilmiştir. Cu^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Co^{2+} ve Pb^{2+} gibi bazı metal iyonlarının cevabı aynı işlemler uygulanarak geliştirilmiştir. Geliştirilen yöntem ile musluk suyu ve maden suyu örneklerinde nikel tayini gerçekleştirilmiştir. Ni^{2+} 'nin 50 μg konsantrasyon seviyesindeki sonuçları, indüktif olarak eşleşmiş plazma atomik emisyon spektrometresi (ICP-AES) kullanılarak elde edilen sonuçlarla karşılaştırıldığında birbiri ile uyumlu olarak bulunmuştur. 5 μg 'lik bir Ni^{2+} konsantrasyonu için, elde edilen sonuçlar ICP-AES ile elde edilenlerden daha iyi doğruluk gösterdiği gözlemlenmiştir.

Tartarotti vd. (2006), dimetilgliksim içeren karbon pasta modifiye elektrot kullanılarak etanol yakıtında nikel tayini gerçekleştirmişlerdir. Modifiye edilmiş elektrodun enstrümantal parametreleri ve kompozisyonu için optimum koşullar belirlenerek analizler gerçekleştirmişlerdir. Yapılan çalışma sonucunda 25 dakikalık toplama süresi kullanılarak analitik eğri 5.0×10^{-9} ile 5.0×10^{-7} mol L^{-1} aralığında elde edilmiştir. Kullanılan yöntem sonucunda belirlenen tayin sınırı 2.7×10^{-8} mol L^{-1} olarak bulunurken amperometrik duyarlılık 5.2×10^{-8} mol L^{-1} şeklinde bulunmuştur. Dört tane ticari etanol örneğinde nikel konsantrasyonu değerleri 1.1×10^{-8} ile 6.9×10^{-8} mol L^{-1} aralığında bulunmuştur ve grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi (GFAAS) ile karşılaştırılmıştır.

Legeai vd. (2006), yaptığı çalışmada bizmut film elektrotları bakır substrat üzerine elektrodepozisyon ile hazırlanmıştır. Adsorptif sıyırma performansları incelenmiştir. Bizmut film elektrotlar darbeli potansiyel elektrodepozisyonu tekniğiyle ex-situ olarak hazırlanmıştır. Nikel elementinin analitik performansı hazırlanan elektrotlar ile adsorptif katodik sıyırma voltametri tekniği ile belirlenmiştir. Düşük arka plan akımı ile birlikte iyi tanımlanmış pikler, amonyak tamponunda kare dalga voltammetrisi yoluyla kompleksleştirici ajan olarak dimetilgliksim kullanılarak elde edilmiştir. 1×10^{-8} ile 1×10^{-7} mol L^{-1} ve 1×10^{-7} ile 1×10^{-6} mol L^{-1} arasında değişen Ni^{2+} konsantrasyonları için doğrusal kalibrasyon eğrileri elde edilmiştir. Bağıl standart sapma 1×10^{-7} mol L^{-1} seviyesinde % 5'lik ($n=15$) olarak bulunmuştur.

Analitik metodoloji, yeraltı suyunda, endüstriyel elektrolitik banyolarda ve musluk suyunda Ni²⁺ içeriğini izlemek için başarıyla uygulanmıştır.

Kapturski ve Bobrowski (2008), adsorptif sıyırma voltametri tekniği ile kobalt ve nikelin analizinde gümüş amalgam film elektrot (Hg(Ag)FE) uygulamasını gerçekleştirmişlerdir. Analitin gümüş amalgam film elektroda adsorptif birikimi, 50 µM sikloheksandion dioksimden ve 0.1 M amonyak tamponu içeren destek elektrolit çözeltisinde gerçekleştirilmiştir. Co'nun indirgeme akımı 0.4 M nitrit varlığında katalitik olarak arttırılmıştır. Pulse genişliği, biriktirme süresi, biriktirme potansiyeli gibi diferansiyel puls modülasyon parametreleri optimize edilmiştir. Yapılan çalışmada 60 s biriktirme süresi için elde edilen tayin sınırı 5.8×10^{-11} M (0.0035 µg/L) Co ve 2.2×10^{-10} M (0.013 µg/L) Ni olarak bulunmuştur ve pik akımının tekrarlanabilirliği, Co ve Ni için sırasıyla % 5.8 ve % 5.6 olarak belirlenmiştir. Elde edilen kalibrasyon grafiklerinde kobalt 0.01 ile 7 µg/L aralığında lineer iken nikel 0.1 ile 10 µg/L arasında lineerlik göstermiştir. Ayrıca yağmur suyunun referans malzemesinde, nikel ve kobalt tayini için yapılan çalışmada yeterli sonuçlar elde edilmiştir.

Yalçın (2010) yapılan çalışmada, eser miktardaki nikel tayini için katı faz ekstraksiyon yöntemi geliştirilmiştir. Amberlit XAD-7 içeren kolonda, N, N-bis(piridin-2-il-metilen)benzen-1,4-diamin (BPMBAD) ligandı ile şelat oluşturularak (Ni-PPANP) zenginleştirilen nikel iyonları alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi (FAAS) tekniği ile tayin edilmiştir. Yapılan çalışmada ligand miktarı, numune akış hızı, akış hızı, reçine miktarı, ortamın pH'ı için optimum koşullar belirlenmiştir. Bunlara ek olarak ortam iyonlarının etkisi ayrıca incelenmiştir. Ni-BPMBAD şelatlarının kantitatif sorpsiyonu için optimum pH değerleri 6-8 arasında bulunmuştur. Optimum şartlarda 750 mL su numunelerinde zenginleştirme faktörü 125 bulunmuştur. Kullanılan yöntemin standart sapma değeri % 2.8 ve gözlenebilme sınırı ise $0.44 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Bazı mineral ve içme sularında eser miktarda nikel için gerçekleştirilen analizlerde geri kazanım değeri % 100.0-103.5 olarak bulunmuştur.

Bayhan (2012), yaptığı çalışmada eser miktardaki nikel tayini için dispersif sıvı- sıvı mikro ekstraksiyon ile ayırma ve zenginleştirme yaparak alevli atomik absorpsiyon

(AAS) yöntemi kullanmıştır. Örnek hacmi için analitin kantitatif geri kazanma değerleri, pH, ligand miktarı, tampon türü, santrifüj hızı ve zamanı, dispersif çözücülerin türleri ve derişimleri, ekstraksiyon çözücülerinin türleri ve derişimleri, santrifüj hızı ve zamanı, ekstraksiyon zamanı parametrelerinde optimum koşullar belirlenmiştir. Ayrıca bozucu etki yapabilecek matriks türleri için de optimum parametreler belirlenmiştir. Alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi ile gerçekleştirilen analizler sonucunda tayin sınırı 1.7×10^{-2} mg/L olarak bulunmuştur ve geliştirilen yöntemin zenginleştirme faktörü 5'tir. Ortalama geri kazanma değerleri % 95-103 arasında bulunmuştur. Bunlara ek olarak nikel tayini için geliştirilen yöntem göl suyu, deniz suyu, akarsu, anot çamuru, çeşme suyu, saç jölesi, ruj, tıraş krem numunelerinde de uygulanmıştır.

Dündar vd. (2012), yapılan çalışmada tekstil, otomotiv, deri, metal kaplama endüstrilerindeki atık sularda Cu, Zn, Cr, Pb ve Ni metallerinin tayini alevli atomik absorpsiyon spektrometre cihazı (AAS) ile gerçekleştirilmiştir. Yapılan analizler neticesinde süzüntülerde ortalama bakır değeri ; tekstil ve kaplama sanayinde $377.18 \text{ ng ml}^{-1}$ bulunmuştur. Nikel elementi için ortalama değer kaplama sanayinde 963.6 ng ml^{-1} olarak elde edilmiştir. Kaplama sanayinde ortalama kurşun, çinko ve krom düzeyi değerleri ise sırasıyla 103 ng ml^{-1} , $1068.2 \text{ ng ml}^{-1}$, $14557.1 \text{ ng ml}^{-1}$ olarak tespit edilmiştir.

Yıldırım (2013), 4-(4-metilfenilaminoisonitrosoasetil) bifenil (TKO) bileşiği ile modifiye edilmiş polipirol elektrotlar civa(II) iyonunun voltametrik tayininde kullanılmıştır. DPV tekniği ile TKO-modifiye elektrotların performansı incelenmiştir. Döngü sayısı, oksim derişimi, tarama hızı parametrelerinin optimum şartları belirlenmiştir. Ayrıca civa(II) tayininde Cu^{2+} , Ag^+ , Pb^{2+} , Cd^{2+} ve Fe^{2+} metal iyonlarının derişimlerinin civa tayininde önemli bir etkiye sahip olmadıkları belirlenmiştir. Optimum koşullarda hazırlanan modifiye elektrodun doğrusal cevap aralığı 0.01-10 mM civa(II) ($R^2=0.9994$) ve tayin sınırı $5,85 \times 10^{-8}$ M olarak bulunmuştur (S/N=3). Çeşitli su örneklerinde yapılan civa analizleri sonucunda ise % 97-102 geri kazanım değerleri elde edilmiştir.

Kır (2017), yaptığı çalışmada ağır metallerin tayini için ucuz, hassas ve daha duyarlı olan elektrokimyasal yöntemleri kullanmıştır. Trioktilfosfin oksit (Cyanex 921, TOPO), N-Benzoil-N'-(4-klorofenil) tiyoüre (KATU) ve n-Benzoil-N'-(4-metilfenil) tiyoüre (TTU) bileşiklerini ilk kez modifiyer olarak kullanıldığı polipirrol elektrotlar hazırlamış ve bakır(II) iyonunun tayininde kullanmıştır. Elektrotların hazırlanmasında dönüşümlü voltametri (CV) tekniği kullanılırken, diferansiyel puls voltametri (DPV) tekniği ile elektrotların bakır(II) iyonuna karşı performansları incelenmiştir. Döngü sayısı, tarama hızı, pH, ligand derişimi parametreleri için optimum şartlar belirlenmiştir. Optimum koşullarda gerçekleştirilen analizler sonucunda 2-200 ppm bakır(II) derişim aralığında lineer cevaplar elde edilmiştir. Ayrıca Zn(II), Cd(II), Pb(II) ve Ni(II) iyonlarının varlığında bakır iyonunun davranışı incelenmiş ve bu iyonların girişim göstermediği belirlenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda su numunelerinde bakır(II) iyonunun tayininde % 98.74-100.78 oranında geri kazanım değerleri elde edilmiştir.

Kılıç (2018), su örneklerinde ağır metallerin voltametrik tayini için grafen/bismut nanokompozit modifiye edilmiş grafit elektrot geliştirmiştir. Yapılan çalışmada nanomalzemelerin kullanılmasıyla analizde seçicilik ve hassasiyet artırılmıştır. Modifiye elektrodun hazırlanması için kalem grafit elektrot yüzeyi döngüsel voltametri (CV) yöntemi kullanılarak grafen ile kaplanmıştır. Elektrolit tipi ve konsantrasyonu, döngü sayısı, tarama hızı, potansiyel aralığı gibi parametreler optimize edilerek kurşun ve kadmiyuma en yüksek cevabı vermesi sağlanmıştır. Cd ve Pb analizlerinde daha yüksek sinyaller elde etmek ve elektrot stabilitesini arttırmak amacıyla elektrot yüzeyi bizmut film ile kaplanmıştır ve daha sonra biriktirme potansiyeli, karıştırma hızı, biriktirme süresi gibi parametreler de optimize edilerek analizler gerçekleştirilmiştir. Eser miktardaki Cd ve Pb ağır metallerini tayin etmek için kare dalga sıyırma voltametrisi yöntemi kullanılmıştır. Bu bağlamda elektrodun ve metodun doğruluğunu değerlendirmek amacıyla onaylı bir referans malzemede analiz yapılmıştır. Cd ve Pb için gerçekleştirilen analizler sonucunda modifiye edilmiş elektrot ile 5-100 µg L⁻¹ çalışma aralığında başarılı sonuçlar elde edilmiştir.

Yaldız (2019), yaptığı çalışmada nikel iyonu tayini için dibenzilditiyofosfat (L1), amonyum diisobutilditiyofosfat (L2) ve amonyum diisopropilditiyofosfat (L3) bileşikleri ile modifiye edilmiş polipirol elektrotlar kullanmıştır. Modifiye edilmiş elektrotların performansı diferansiyel puls voltametri tekniği kullanılarak incelenmiştir. Hazırlanan elektrotların elektrokimyasal cevabına etki eden döngü sayısı, pH, modifiyer maddelerin derişimi ve tarama hızı parametreleri için optimum koşullar belirlenmiştir. Optimum koşullarda 2- 12 ppm aralığında yapılan analizlerin sonucunda lineer cevaplar elde edilmiştir (S/N=3). Ayrıca nikel tayininde diğer metallerin (Co(II), Cd(II), Pb(II), Fe(II), Cr(III)) etkisi incelenmiştir. Su numunelerinde nikel(II) tayini için yapılan analizler sonucunda saf suda % 98.75-99.38, çeşme suyunda ise % 91-96.63 oranında geri kazanım değerleri elde edilmiştir.

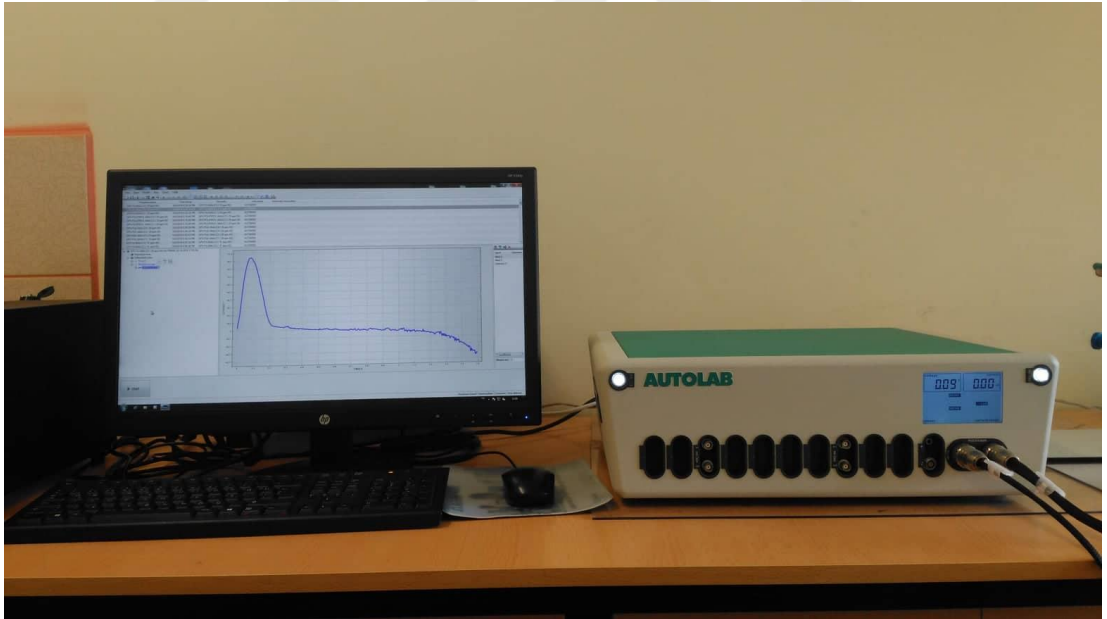
3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu bölümde, polipirol elektrot (PPy elektrot) ve furfurilamin bağlı keto-oksim modifiye elektrotun (FKO- PPy elektrot) hazırlanmasında ve nikelin elektrokimyasal tayininde kullanılan cihazlar, yöntemler ve kimyasallar hakkında bilgi verilmiştir.

3.1. Kullanılan Cihazlar

3.1.1. Potentiostat/Galvanostat cihazı

Kalem grafit elektrodun polimer madde ile modifiye edilmesinde dönüşümlü voltametri (CV), nikelin elektrokimyasal tayininde ise diferansiyel puls voltametri (DPV) yöntemi kullanılmıştır. Yapılan çalışmalarda NOVA 1.11 versiyon yazılım programlı Autolab Potentiostat/Galvanostat PGSTAT-302N cihazı kullanılmıştır. Şekil 3.1’de ilgili cihaz görülmektedir.

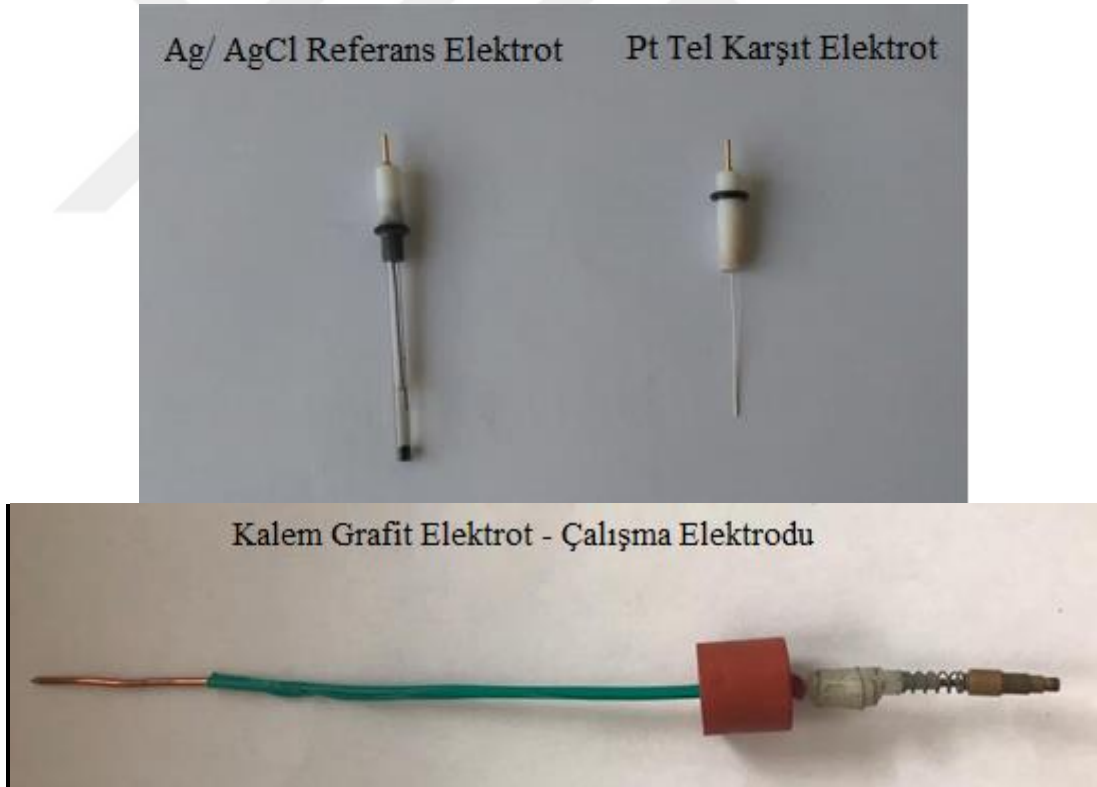


Şekil 3.1. Autolab Potentiostat/ Galvanostat PGSTAT- 302N cihazı

3.2. Elektrotlar

Elektrokimyasal deneylerde kullanılan elektrotlar;

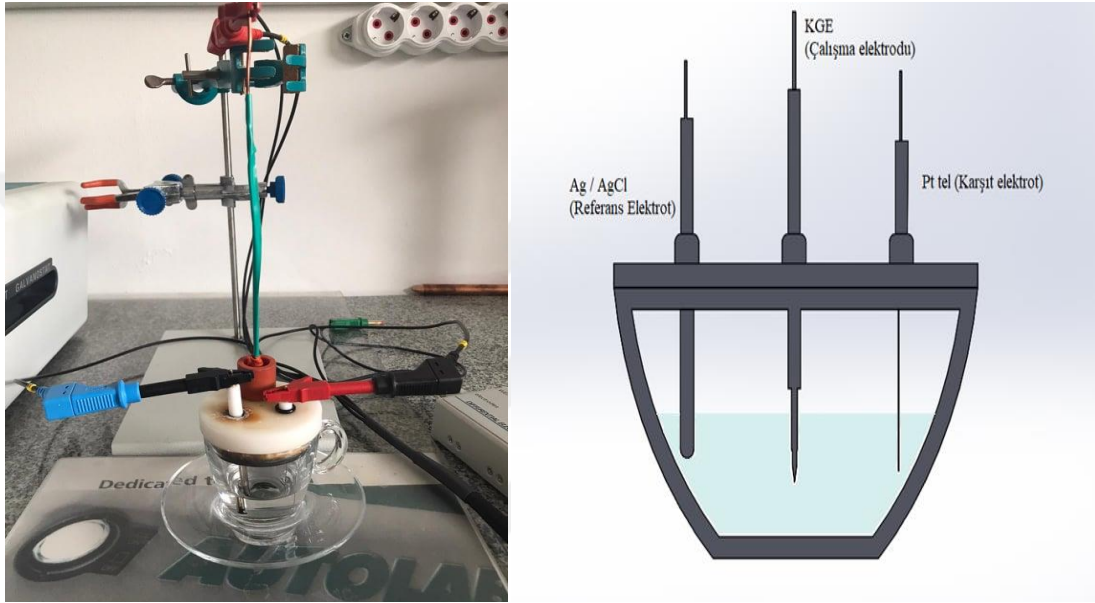
- Çalışma elektrodu olarak 0.7 mm HB Tombo karbon bazlı kurşun kalem ucu kullanılmıştır. Kurşun kalem ucu 3 cm'lik uzunlukta kesilmiş ve bağlantı aparatına takılarak kullanılmıştır. Elektropolimerizasyon için kullanılan kurşun kalem ucu her kullanımdan önce asetonitril ile yıkanmıştır.
- Referans elektrot olarak, sulu Ag/AgCl elektrot kullanılmıştır. Sulu Ag/AgCl referans elektrot kullanılmadığı durumlarda bir U borusunda bulunan 3 M KCl çözeltisi içinde saklanmıştır.
- Karşıtl elektrot olarak, Pt tel elektrot kullanılmıştır. Karşıtl elektrot olarak kullanılan Pt tel her kullanımdan sonra yakılarak temizlenmiş ve tekrar kullanım için hazır hale getirilmiştir. Deneylerde kullanılan elektrotlar Şekil 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.2. Deneylerde kullanılan elektrotlar

3.3. Hücreler

Elektrokimyasal çalışmaların tümü üç girişli kapak kullanılarak cam hücrelerde yapılmıştır. Hücresinin üç girişi elektrot çeşitlerine göre ayarlanmış ve elektrokimyasal işlemler yapılırken ayarlanan girişlere uygun olarak referans elektrot, karşıt elektrot ve çalışma elektrodu yerleştirilmiştir. Şekil 3.3'te deneylerde kullanılan hücre gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Deneylerde kullanılan elektrokimyasal hücre ve şematik gösterimi

3.4. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Elektrokimyasal çalışmalar sırasında kullanılan kimyasal maddeler analitik saflıktadır ve farklı firmalardan ticari olarak temin edilmiştir. Çözeltilerin hazırlanmasında ultra saf su kullanılmıştır. Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddelerin özellikleri Çizelge 3.1'de verilmiştir.

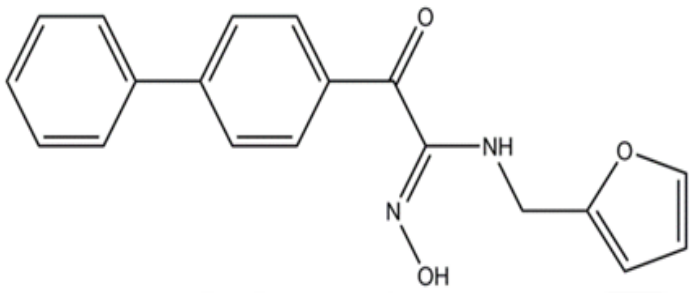
Çizelge 3.1. Çalışmada kullanılan kimyasal maddelerin özellikleri

Kimyasalın Adı	Kullanım Amacı	Formül ve Özellikleri
Pirol	Elektrotların hazırlanmasında	C_4H_5N $M_A = 67.09$ g/mol Merck (analitik saflıkta)
Lityum perklorat	Modifiye elektrotların hazırlanmasında destek elektrolit olarak	$LiClO_4$, $M_A = 106.39$ g/mol, Sigma (analitik saflıkta)
Asetonitril (ACN)	Elektrot çözeltilerinin hazırlanmasında	CH_3CN $M_A = 41.05$ g/mol Merck (analitik saflıkta)
Nikel(II) nitrat heksahidrat	Nikel(II) iyonu stok çözeltisinin hazırlanmasında	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ $M_A = 290.79$ g/mol Merck (analitik saflıkta)
Kurşun(II) nitrat	Kurşun iyonunun girişim etkisinin incelenmesinde	$Pb(NO_3)_2$ $M_A = 331.20$ g/mol Merck (analitik saflıkta)
Çinko(II) nitrat heksahidrat	Çinko iyonunun girişim etkisinin incelenmesinde	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ $M_A = 297.49$ g/mol Merck (analitik saflıkta)
Kadmiyum(II) nitrat tetrahidrat	Kadmiyum iyonunun girişim etkisinin incelenmesinde	$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ $M_A = 308.47$ Sigma (analitik saflıkta)
Bakır(II) nitrat trihidrat	Bakır iyonunun girişim etkisinin incelenmesinde	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ $M_A = 241.60$ Merck (analitik saflıkta)
Orto-fosforik asit	Britton-Robinson tamponu hazırlanmasında	H_3PO_4 $M_A = 98.00$ g/mol Merck (analitik saflıkta)
Asetik asit	Britton-Robinson tamponu hazırlanmasında	CH_3COOH $M_A = 60.05$ g/mol Merck (analitik saflıkta)
Borik asit	Britton-Robinson tamponu hazırlanmasında	H_3BO_3 $M_A = 61.83$ g/mol Merck (analitik saflıkta)

Modifiye elektrotların hazırlanmasında ilk kez modifiyer olarak kullanılan furfurilamin bağlı ketooksim bileşiği çalışılmıştır. Bu bileşik Süleyman Demirel Üniversitesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Anabilim Dalında görev yapan Prof.Dr. Bülent DEDE ve öğrencileri tarafından sentezlenmiştir.

Çalışmada kullanılan furfurilamin bağlı keto-oksimin ismi, kapalı formülü ve molekül ağırlığı Çizelge 3.2’de verilmiştir. Deneylede kullanılan oksimin ismi “FKO” olarak kısaltılmış ve bundan sonra bu kısaltma kullanılarak bahsedilmiştir.

Çizelge 3.2. FKO'nun özellikleri
Furfurilamin bağlı ketooksim (FKO)

Kapalı formülü	Açık formülü	Molekül Ağırlığı
[C ₁₉ H ₁₆ N ₂ O ₃]		320.342 g/mol

3.5. Kullanılan Çözeltiler

3.5.1. Elektrotların hazırlanmasında kullanılan çözeltiler

PPy elektrodun hazırlanmasında; 0.1 M (107 µL) pirol monomeri, 0.1 M (0.159 g) LiClO₄ destek elektrolit içeren % 95 (v/v) ACN-su çözeltisi kullanılmıştır.

FKO-PPy elektrodun hazırlanmasında; 0.1 M (107 µL) pirol monomeri, 0.01 M (0.048) FKO, 0.1 M (0.159 g) LiClO₄ destek elektrolit içeren % 95 (v/v) ACN-su çözeltisi kullanılmıştır.

3.5.2. Nikel(II) nitrat çözeltisi

Ni(NO₃)₂.6H₂O'dan belirli miktarda alınarak 1000 ppm 50 mL'lik stok çözelti hazırlanmıştır. Nikel(II) iyonunun voltametrik tayininde bu çözelti kullanılmıştır.

3.5.3. Su numunelerinin hazırlanması

Su numunesinin hazırlanması aşamasında çeşme suyu, deiyonize su ve atık su kullanılmıştır. Atık su olarak, Isparta Organize Sanayi Bölgesinden alınan

endüstriyel atık suyu kullanılmıştır. Su numunelerinin hazırlanması şu şekilde yapılmıştır: Çeşme suyu, deiyonize su ve atık su numunelerinin her birinin içerisine kalibrasyon aralığındaki nikel(II) derişimlerinde olacak şekilde, 5 ppm stok çözeltiden ilave edilmiştir.

3.5.4. Girişim yapan türlerin stok çözeltilerinin hazırlanması

Pb(II) çözeltisi: Ni(II) iyonunun analizinde Pb(II) iyonunun girişim etkisinin belirlenmesi için $Pb(NO_3)_2$ 'den gerekli miktarda alınarak 1000 ppm 50 mL'lik stok çözelti hazırlanmıştır.

Cu(II) çözeltisi: Ni(II) iyonunun analizinde Cu(II) iyonunun girişim etkisinin belirlenmesi $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 'dan gerekli miktarda alınarak 1000 ppm 50 mL'lik stok çözelti hazırlanmıştır.

Cd(II) çözeltisi: Ni(II) iyonunun analizinde Cd(II) iyonunun girişim etkisini incelemek için kullanılan $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 'dan gerekli miktarda alınarak 1000 ppm 50 mL'lik stok çözelti hazırlanmıştır.

Zn(II) çözeltisi: Ni(II) iyonunun analizinde Zn(II) iyonunun girişim etkisini incelemek amacıyla $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 'dan gerekli miktarda alınarak 1000 ppm 50 mL'lik stok çözelti hazırlanmıştır.

3.6. Yöntem

Bu bölümde polipirol elektrot (PPy elektrot) ve FKO-PPy elektrot hazırlanması, elektrot hazırlama parametreleri için optimum koşulların belirlenmesi, Ni(II) iyonunun analizi, girişim yapan iyonların belirlenmesi ve hazırlanan elektrotların gerçek numune analizi anlatılmıştır.

3.6.1. Polimer modifiye elektrotların hazırlanması

PPy elektrotların hazırlanmasında; 0.1 M pirol monomeri, 0.1 M $LiClO_4$ destek elektrolit içeren % 95 (v/v) ACN-su ortamına her üç elektrot daldırılarak, -0.6 V ile

1.2 V gerilim aralığında 8 döngü gerilim taraması ve 60 mV/s tarama hızı uygulanmıştır.

FKO-polipirol elektrodun hazırlanmasında; 0.1 M pirol monomeri, 0.01 M FKO, 0.1 M LiClO₄ destek elektrolit içeren % 95 (v/v) ACN-su ortamına her üç elektrot daldırılarak -0.6 V ile 1.2 V gerilim aralığında 6 döngü gerilim taraması ve 60 mV/s tarama hızı uygulanmıştır.

3.6.2. Elektrot hazırlama parametrelerinin optimizasyonu

3.6.2.1. Tarama hızı

Tarama hızının optimizasyonu için 20, 40, 60, 80, 100 ve 120 mV/s'de CV tekniği kullanılarak elektropolimerizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

3.6.2.2. Döngü sayısı

Döngü sayısının optimizasyonu için 1, 2, 3, 4, 6, 8 döngü kullanılarak CV tekniği ile elektropolimerizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

3.6.2.3. FKO- PPy elektrot derişimi

FKO- PPy elektrot için kullanılacak olan optimum madde miktarının belirlenmesi için 0.005 M, 0.01 M, 0.02 M, 0.03 M FKO içeren çözeltiler ile CV kullanılarak farklı derişimde elektrotlar hazırlanmıştır.

3.6.3. Analiz işleminin yapılması

Analiz işlemine geçmeden önce KGE, PPy ve FKO-PPy elektrotlar ile polipirolfilmlerinin elektroaktivitesini azaltmak amacıyla Britton-Robinson tampon (BR) çözeltilerine 0.1 M LiClO₄ eklenerek 0 V ile 1.5 V arasında DPV tekniği ile beşer kez voltamogramları alınmıştır. Bu işlem diğer elektrotlar ile paralel olması amacıyla polipirol olmayan KGE elektrot için de yapılmıştır. Nikel(II) tayininde genel olarak pH aralığının 6-10 arasında bazik bölgede değıştığı görülmüştür ve

çözeltilerde kullanılan pH değeri literatürden 6 olarak belirlenmiştir (Donat vd., 1988; Tartarotti vd., 2006; Kapturski ve Bobrowski, 2008; Pihlar vd.,1981).

Analiz aşamasında 0.1 M LiClO₄ çözeltisine 1000 ppm derişimde hazırlanmış olan Ni(II) stok çözeltisinden belirlenen miktarlarda ilave edilerek diferansiyel puls voltamogramları elde edilmiştir. 2 ppm ile 10 ppm arasında farklı derişimlerde Ni(II) iyonu eklenmiş ve voltamogramlar incelenmiştir. Derişim ile maksimum pik akımları grafiğe geçirilerek arasındaki ilişki değerlendirilmiştir.

3.6.4. Girişim yapan türler

KGE, PPy ve FKO- PPy elektrotları ile Ni(II)(II) tayini yapılırken girişim yapabilecek türlerin (Pb(II), Zn(II), Cd(II) ve Cu(II)) etkisi incelenmiştir. Bu amaçla, belirtilen iyonların girişim etkisini belirlemek için 10 ppm Ni(II) iyonu içeren çözeltilere ayrı ayrı hücrelerde 0-50 ppm aralığında herbir iyondan eklenmiş ve DP voltamogramları alınmıştır. Elde edilen voltamogramdan okunan maksimum akım değerleri ile kalibrasyon grafikleri kıyaslanarak girişim etkisi yorumlanmıştır.

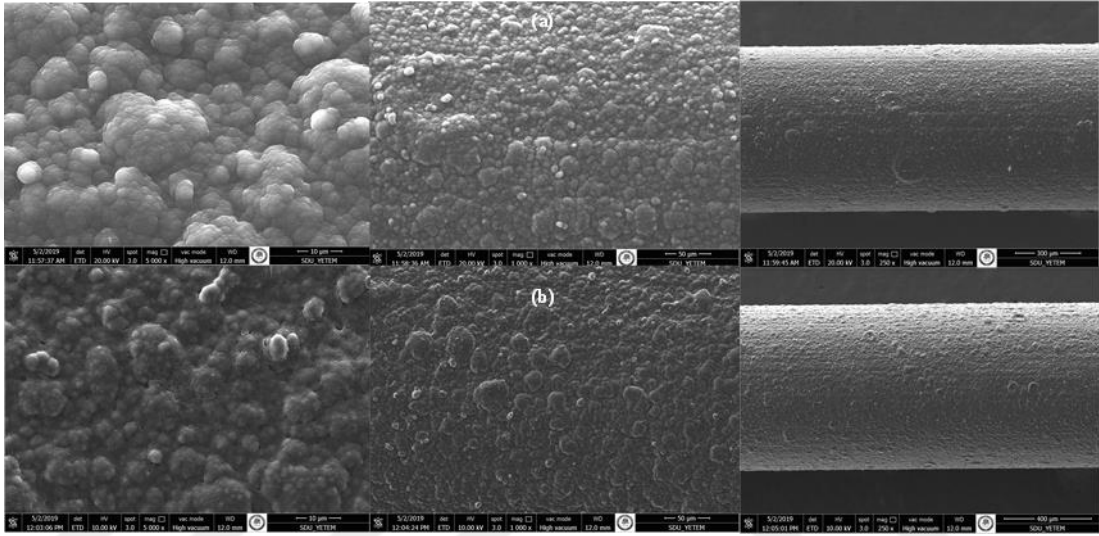
3.6.5. Su numunelerinde nikel(II) iyonunun analizi

Optimum şartlarda KGE, PPy ve FKO-PPy elektrotları ile nikel(II) iyonunun analizi yapılarak kalibrasyon grafikleri çizilmiştir. Her bir su numunesine (çeşme suyu, deiyonize su ve atık su) kalibrasyon grafiğindeki aralıkta bulunan derişimlerde nikel(II) iyonu eklenerek her üç elektrotla DPV analizleri gerçekleştirilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. SEM Analizi

Optimum koşullar altında hazırlanan PPy ve FKO-PPy elektrotların yüzey karakteristiklerinin belirlenmesi için SEM görüntüleri alınarak yüzey hakkında bilgi edinilmiştir.

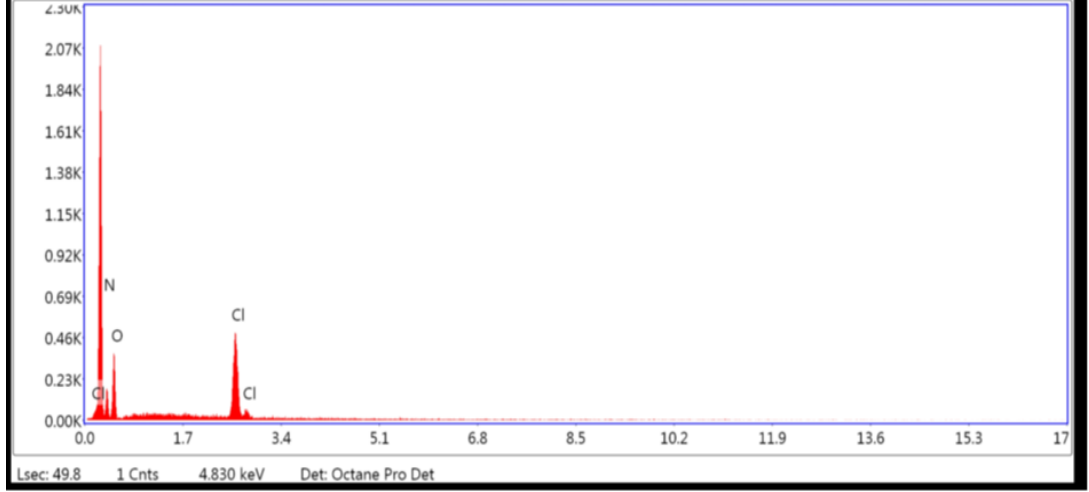


Şekil 4.1. Analizlerde kullanılan elektrotların SEM görüntüleri (a) PPy, (b) FKO-PPy

SEM görüntülerinden de görüldüğü gibi her iki elektrodun SEM görüntülerinin farklı olması FKO bileşiğinin polimerizasyon boyunca yapı içine girdiğini göstermektedir (Şekil 4.1). Bu bağlamda, FKO-PPy elektrodun yüzeyinin PPy elektrodun yüzeyine kıyasla daha sıkı istiflenmiş kristalize yapılar gözlemlenmiştir. Bu SEM görüntüleri ile modifikasyon işleminin tam anlamıyla gerçekleştiği söylenebilir.

4.2. SEM-EDS Analizi

Şekil 4.2’te PPy ve FKO-PPy elektrotların SEM-EDS grafikleri verilmiştir. Ayrıca, Çizelge 4.1’de bu elektrotların ağırlık özellikleri verilmiştir.



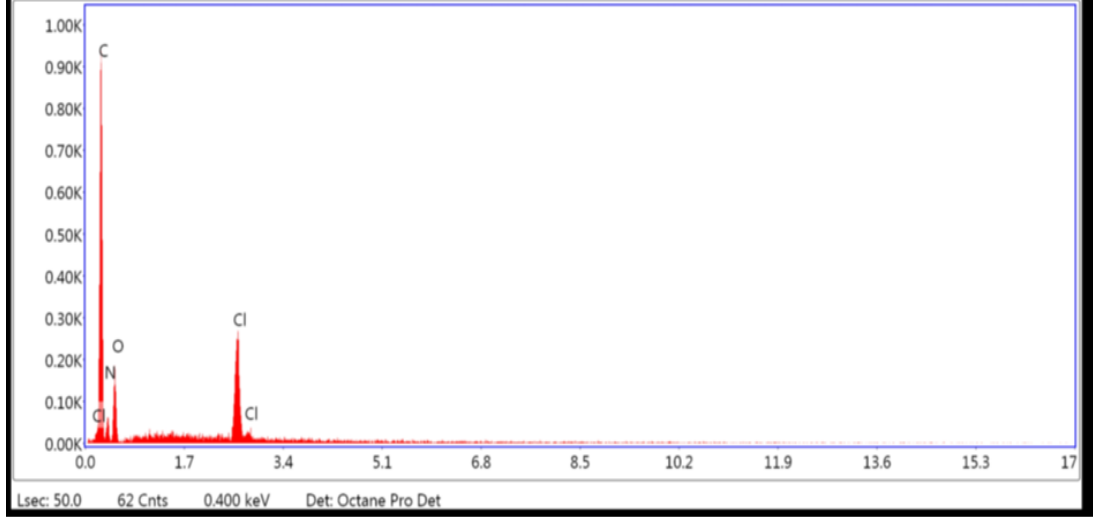
Şekil 4.2. PPy elektrodun SEM-EDS grafiği

PPy elektrodun SEM-EDS grafiği Şekil 4.2’te gösterilmiştir. Polipirol, $(C_8H_6N_2)_n$ -genel formülüne sahiptir. Aşağıda verilen SEM-EDS grafiğinden ve Çizelge 4.1’de verilen atom miktarlarından da görüldüğü gibi yapı doğrulanmaktadır. Tabloda görülen Cl elementi ise elektrot hazırlama prosedüründe kullanılan $LiClO_4$ bileşiğinden geldiği düşünülmektedir.

Çizelge 4.1. Orijinal PPy elektrodun atom miktarları

Element	% Ağırlık	% Atomik
N	39.48	45.99
O	46.73	47.66
Cl	13.79	6.35

Aşağıdaki Şekil 4.3’ te FKO-PPy elektrodun SEM-EDS grafiği verilmiştir. PPy elektrotta daha az miktarda bulunan karbonun % 57.4 oranında yapıya girdiği Çizelge 4.2’ de açıkça görülmektedir.



Şekil 4.3. FKO-PPy elektrodun SEM-EDS grafiği

Çizelge 4.2. FKO-PPy elektrodun atom miktarları

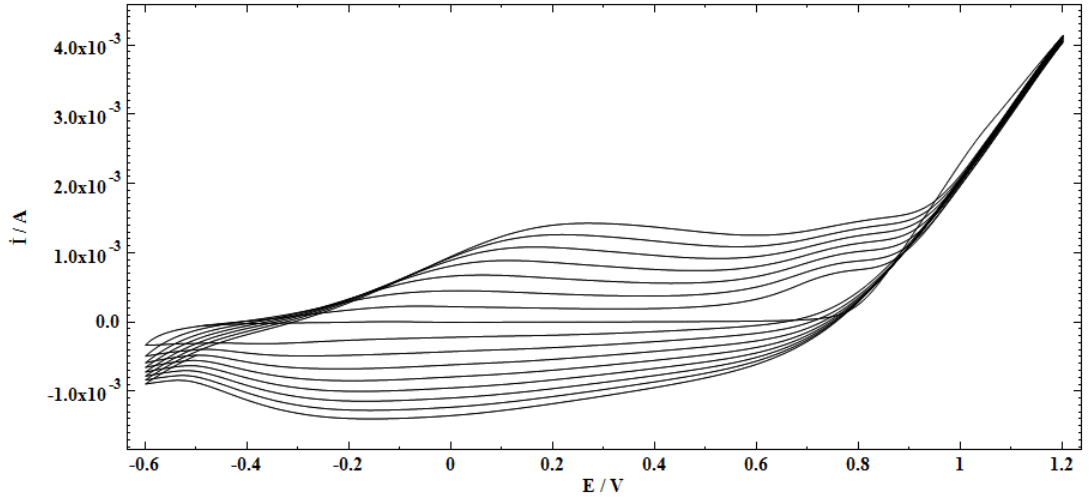
Element	% Ağırlık	% Atomik
C	57.34	64.07
N	18.97	18.18
O	19.10	16.02
Cl	4.59	1.74

4.3. Elektrotların CV Metodu Kullanılarak Hazırlanması

4.3.1. PPy elektrodun hazırlanması

KGE yüzeyinde polipirol film tabakasının oluşması amacıyla, % 95 (v/v) ACN-su ortamında 0.1 M pirol monomeri ve 0.1 M LiClO₄ destek elektrolit çözümü hazırlanmıştır. Polimerizasyon çözeltisinde -0.6 V ile 1.2 V gerilim aralığında 60 mV/s tarama hızı ve 8 döngülü gerilim taraması uygulanarak KGE-PPy elektrot hazırlanmıştır.

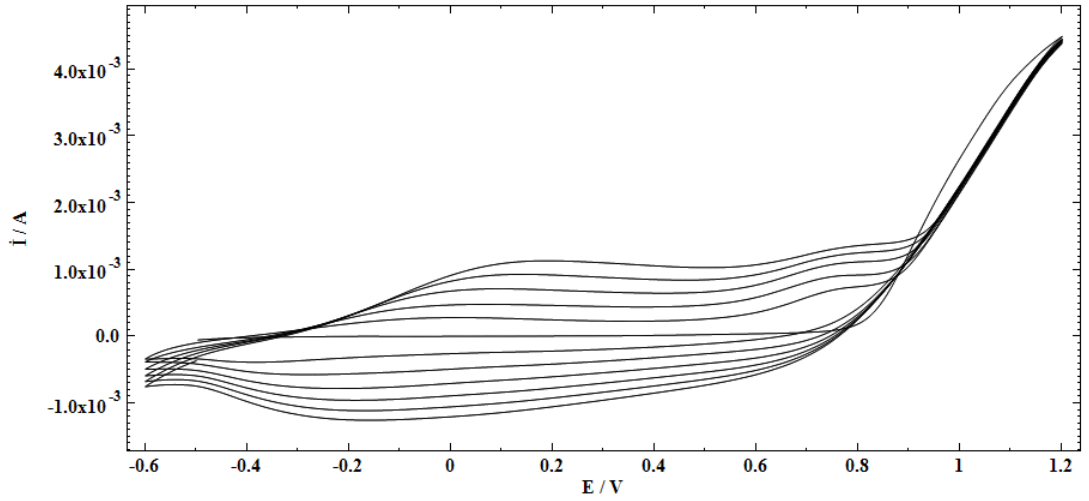
Pirole ait yükseltgenme pikinde azalma gözlemlenirken, polipirol filmine ait pik akımlarında film tabakasının büyümesi ile artış görülmektedir. KGE yüzeyinde polipirol film tabakasının oluştuğu gözlenmiştir (Şekil 4.4).



Şekil 4.4. 0.1 M LiClO₄ +0.1 M piro1 /ACN-su çözeltilisinde gerilim taramalı elektroliz ile biriktiren pulsların 8 döngülü voltamogramı

4.3.2. FKO-PPy elektrodun hazırlanması

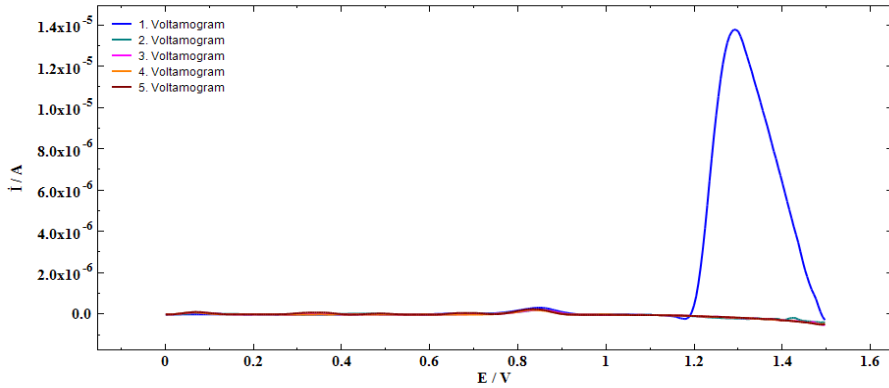
FKO-PPy elektrot, % 95 (v/v) ACN-su ortamında 0.1 M piro1 monomeri, 0.01 M FKO, 0.1 M LiClO₄ destek elektrolit içeren polimerizasyon çözeltilisinde -0.6 V ile 1.2 V gerilim aralığında 6 döngü gerilim taraması ve 60 mV/s tarama hızı uygulanarak hazırlanmıştır (Şekil 4.5).



Şekil 4.5. 0.1 M LiClO₄+0.1 M piro1 ve 0.01 M FKO/ACN-su çözeltilisinde gerilim taramalı elektroliz ile biriktirilen filmin 6 döngülü voltamogramı

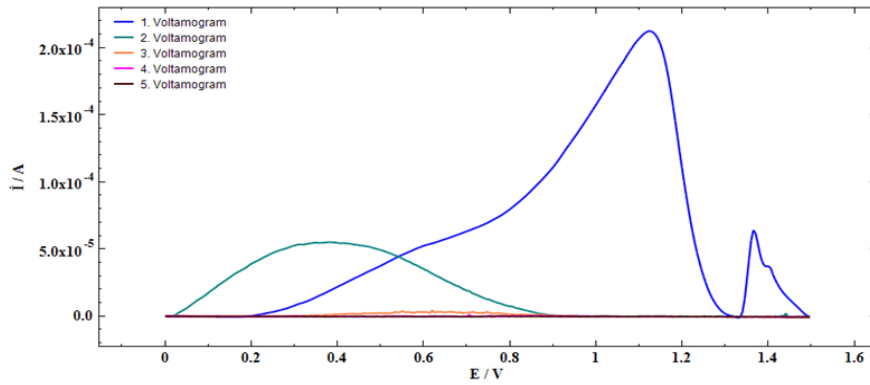
4.4. KGE, PPy ve FKO-PPy Elektrotlarının Elektroaktivitelerinin Azaltılması

Kalem grafit elektrot yüzeyinde oluşturulan polipirol filmlerinin elektroaktivitesini azaltmak amacıyla bir ön işlem yapılmıştır. Yalnız KGE elektrot için de aynı şartların uygulanması amacıyla bu işlem yapılmıştır. Bu amaçla, 0.1 M LiClO₄ çözeltisine nikel(II) iyonu ilave etmeden önce 0 ile 1.5 V arasında ard arda 5 defa diferansiyel puls voltametri tekniği uygulanmıştır ve elde edilen voltamogramlardaki piklerin giderek azaldığı gözlemlenmiştir (Şekil 4.6).



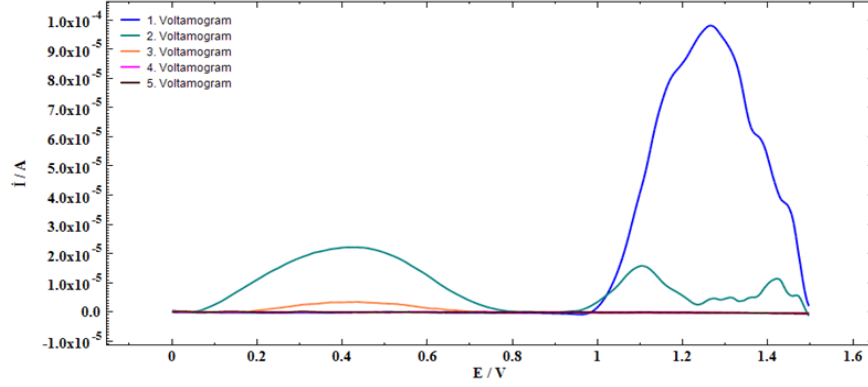
Şekil 4.6. 0.1 M LiClO₄ çözeltisinde KGE için ard arda alınan 5 DP voltamogramı

PPy elektrodun elektroaktivitesini azaltmak için 0.1 M LiClO₄ çözeltisine nikel(II) iyonu ilave etmeden önce 0 ile 1.5 V arasında ard arda 5 defa diferansiyel puls voltametri tekniği uygulanmıştır ve elde edilen piklerin giderek azaldığı gözlemlenmiştir (Şekil 4.7).



Şekil 4.7. 0.1 M LiClO₄ çözeltisinde PPy elektrodun ard arda alınan 5 DP voltamogramı

FKO-PPy elektrodunun elektroaktivitesinin azaltılmak amacıyla 0.1 M LiClO₄ çözeltisine nikel(II) iyonu ilave edilmeden önce 0 ile 1.5 V arasında ard arda 5 defa diferansiyel puls voltametri tekniği uygulanarak elde edilen voltamogramlarda piklerin giderek azaldığı gözlemlenmiştir (Şekil 4.8).



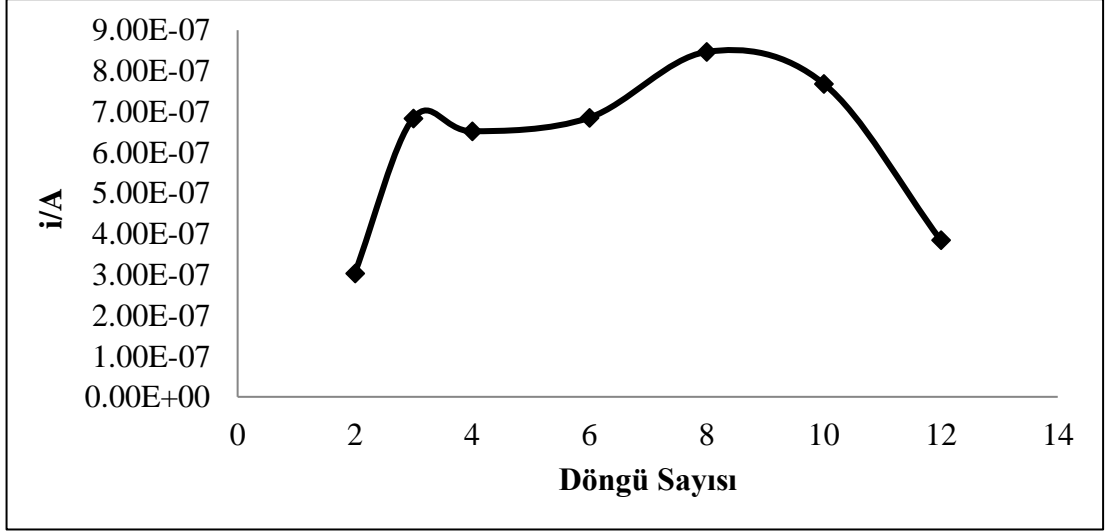
Şekil 4.8. 0.1 M LiClO₄ çözeltisinde FKO-PPy elektrodun ard arda alınan 5 DP voltamogramı

4.5. Elektrot Hazırlama Parametrelerinin Optimizasyonu

4.5.1. Döngü sayısı

CV tekniği kullanılarak hazırlanan modifiye elektrotların optimum döngü sayısını belirlemek için farklı döngü sayılarında (1, 2, 3, 4, 6, 8, 10, 12) elektropolimerizasyon gerçekleştirilmiştir.

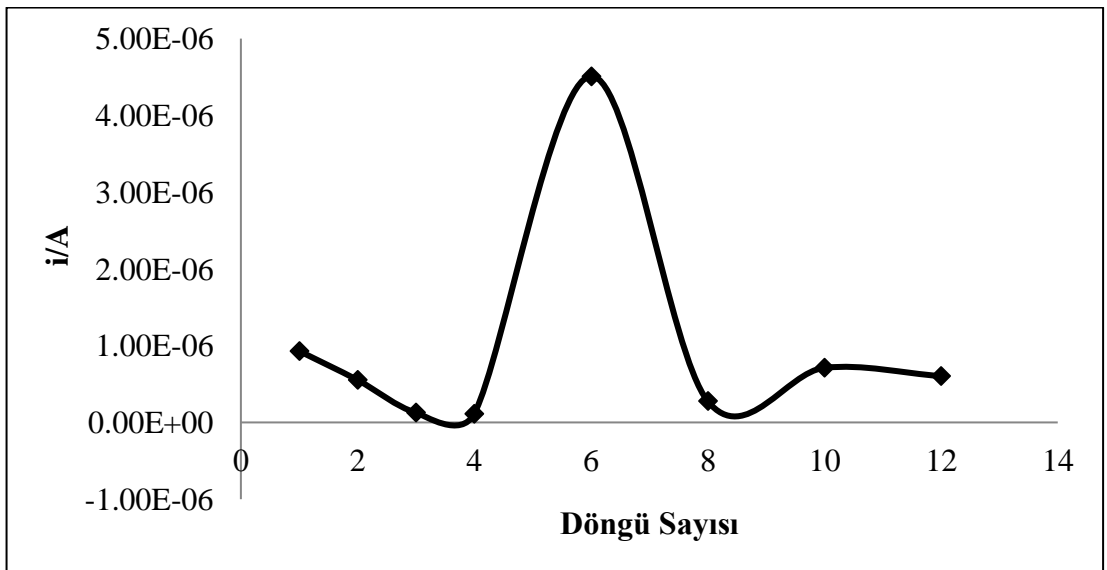
Farklı döngü sayılarında elektropolimerizasyonla hazırlanan PPy elektrotlar için 10 ppm nikel(II) içeren 0.1 M LiClO₄ çözeltisinde yapılan analizler sonucunda elde edilen maksimum akım değerleri ve döngü sayısı arasındaki ilişki Şekil 4.9'da gösterilmiştir.



Şekil 4.9. PPy elektrot için döngü sayısı ile akım değerleri arasındaki ilişki

PPy elektrot için optimum döngü sayısı maksimum akımın gözlemlendiği 8 olarak belirlenmiştir. Polipirolün elektrokimyasal davranışı ile ilgili çalışmalar incelendiğinde, benzer sonuçların elde edildiği görülmektedir (Perçin, 2008).

Farklı döngü sayılarında elektropolimerizasyonla hazırlanan FKO-PPy elektrotların 10 ppm nikel(II) içeren 0.1 LiClO₄ çözeltisinde yapılan analizler sonucunda elde edilen maksimum akım değerleri ve döngü sayısı arasındaki ilişki Şekil 4.10'da gösterilmiştir. FKO-PPy elektrot için optimum döngü sayısı maksimum akımın gözlemlendiği 6 olarak belirlenmiştir.

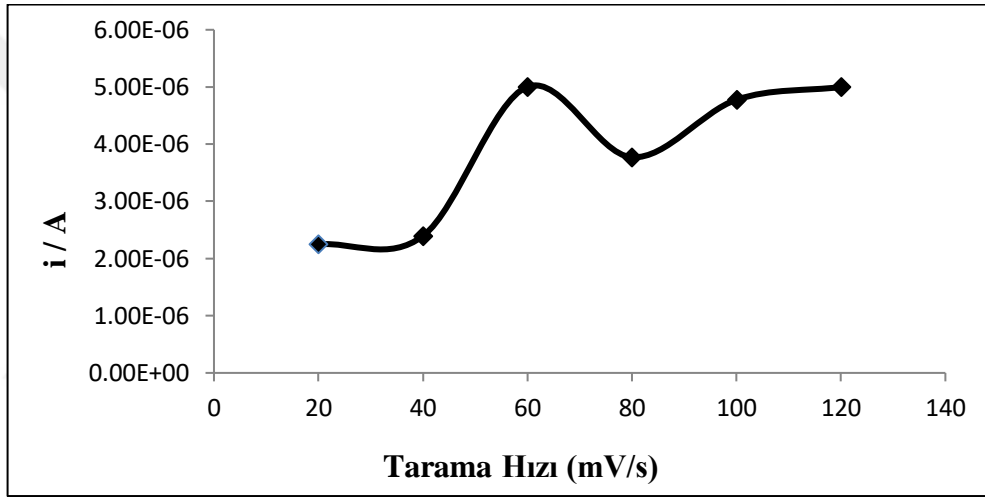


Şekil 4.10. FKO-PPy elektrot için döngü sayısı ile akım değerleri arasındaki ilişki

4.5.2. Tarama hızı

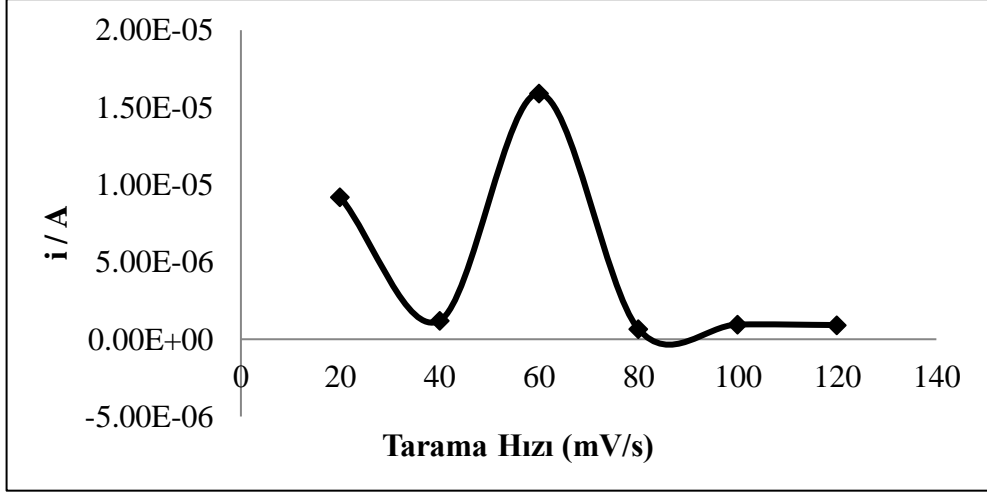
Elektrot hazırlama parametrelerinden biri olan tarama hızının optimum koşulunu belirlemek için 20, 40, 60, 80, 100 ve 120 mV/s tarama hızlarında elektropolimerizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

KGE için 10 ppm nikel(II) içeren 0.1 M LiClO₄ çözeltisinde yapılan analizler sonucunda elde edilen maksimum akım değerleri ve tarama hızı arasındaki ilişki Şekil 4.11’de gösterilmiştir. Kalem Grafit Elektrot (KGE) için optimum tarama hızı 60 mV/s olarak belirlenmiştir.



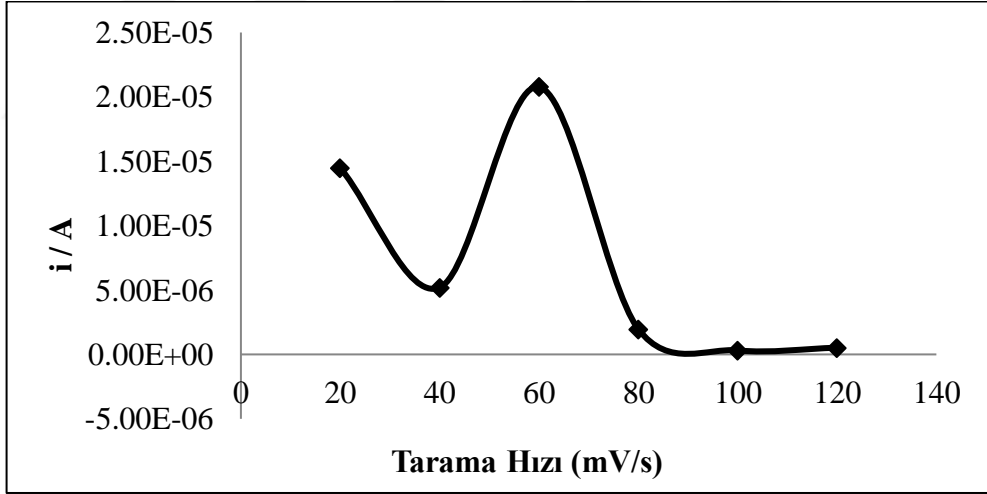
Şekil 4.11. KGE için tarama hızı ile akım değerleri arasındaki ilişki

PPy elektrot için 10 ppm nikel(II) içeren 0.1 M LiClO₄ çözeltisinde analizler yapılarak maksimum akım değerleri ve tarama hızları arasındaki ilişki Şekil 4.12’de gösterilmiştir. PPy elektrot için optimum tarama hızı 60 mV/s olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.12. PPy elektrot için tarama hızı ile akım değerleri arasındaki ilişki

FKO-PPy elektrot 10 ppm nikel(II) içeren 0.1 M LiClO₄ çözeltisinde yapılan analizlere göre akım değerleri ve tarama hızları arasındaki ilişki Şekil 4.13'te gösterilmiştir. FKO-PPy elektrot için optimum tarama hızı 60 mV/s olarak belirlenmiştir.



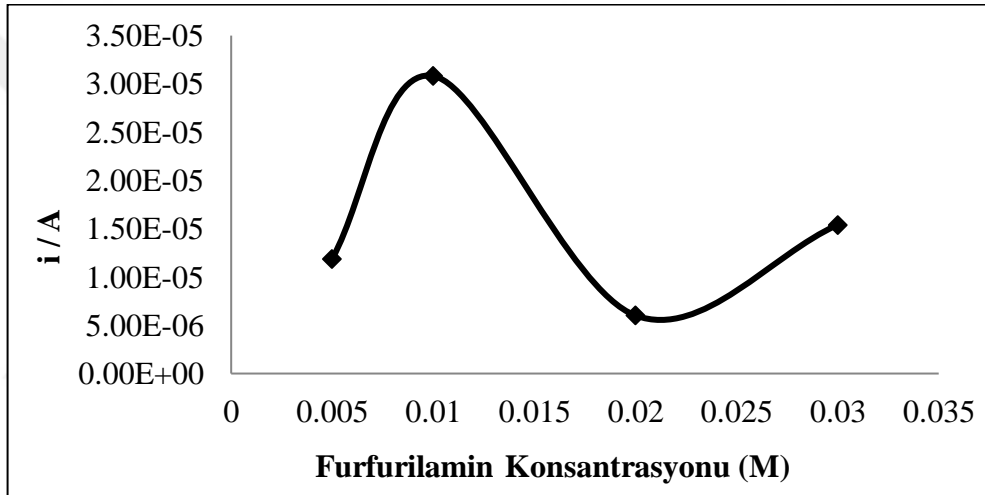
Şekil 4.13. FKO-PPy elektrot için tarama hızı ile akım değerleri arasındaki ilişki

Nikel iyonunun voltametrik tayini için belirlenen tarama hızı değeri literatür çalışmalarında belirlenen tarama hızları ile yakın değerlerde bulunmuştur (Bing vd., 1999; Legeai vd. 2006).

4.5.3. Elektrot cevabına FKO Derişiminin etkisi

FKO-PPy elektrot için belirlenen optimum tarama hızı ve döngü sayında farklı madde miktarı (0.005 M, 0.01 M, 0.02 M, 0.03 M FKO) ile CV tekniği kullanılarak elektrotlar hazırlanmıştır.

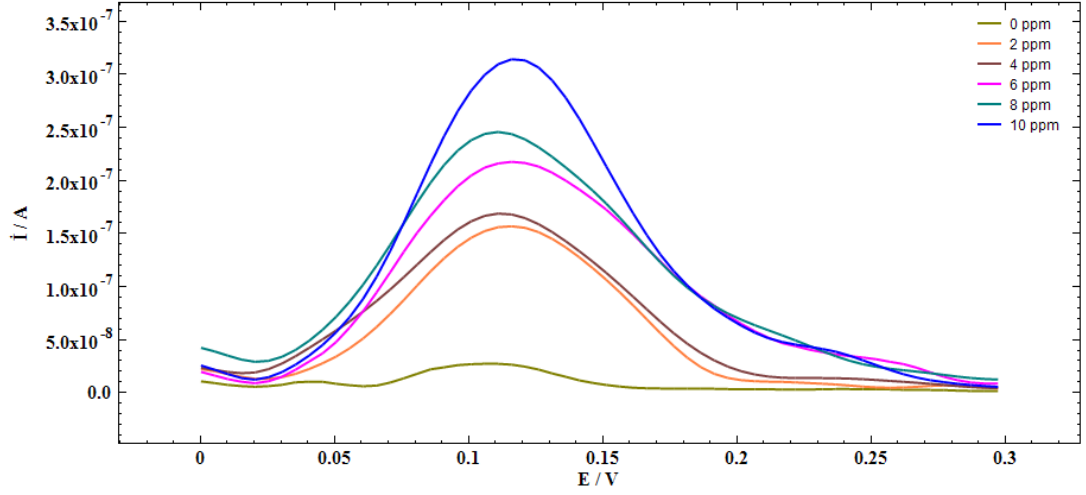
Hazırlanan elektrotlar ile 10 ppm nikel(II) içeren 0.1 M LiClO₄ çözeltisinde yapılan analizlere göre maksimum akım değerleri ve FKO derişimi arasındaki ilişki Şekil 4.14'te gösterilmiştir. FKO-PPy elektrot için optimum madde miktarı 0.01 M olarak belirlenmiştir.



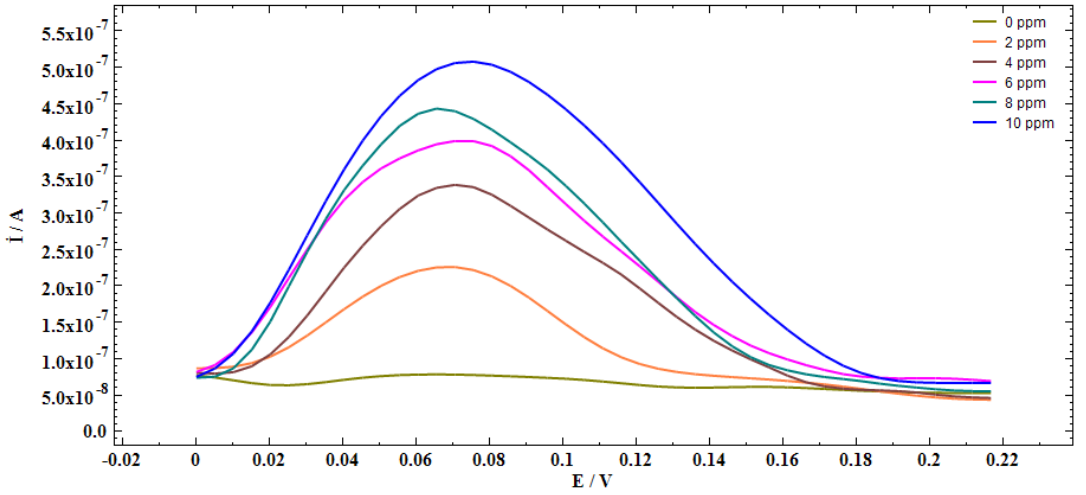
Şekil 4.14. FKO-PPy elektrot için madde miktarı ile akım değerleri arasındaki ilişki

4.6. Nikel(II) iyonunun analizi

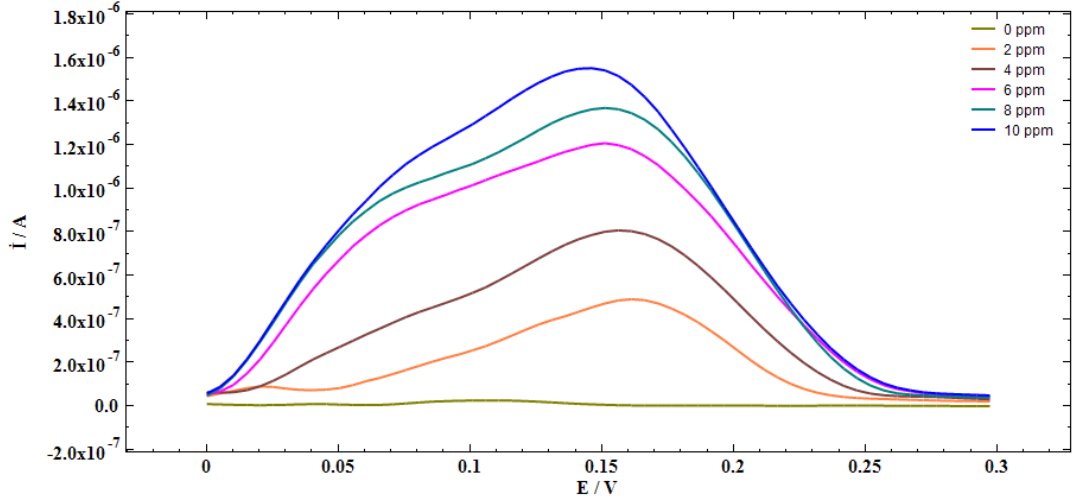
KGE, PPy ve FKO-PPy elektrotlar belirlenen optimum şartlarda hazırlanarak nikel(II) iyonunun tayininde karşılaştırmalı olarak kullanılmıştır. 2-10 ppm derişim aralığında nikel(II) iyonu içeren 0.1 M LiClO₄ çözeltisinde KGE, PPy ve FKO-PPy elektrotları kullanılarak DPV tekniği ile analizler gerçekleştirilmiş ve Şekil 4.15, 4.16, 4.17'de gösterilmiştir.



Şekil 4.15. 2-10 ppm nikel(II) çözeltisinde KGE için alınan diferansiyel puls voltamogramları

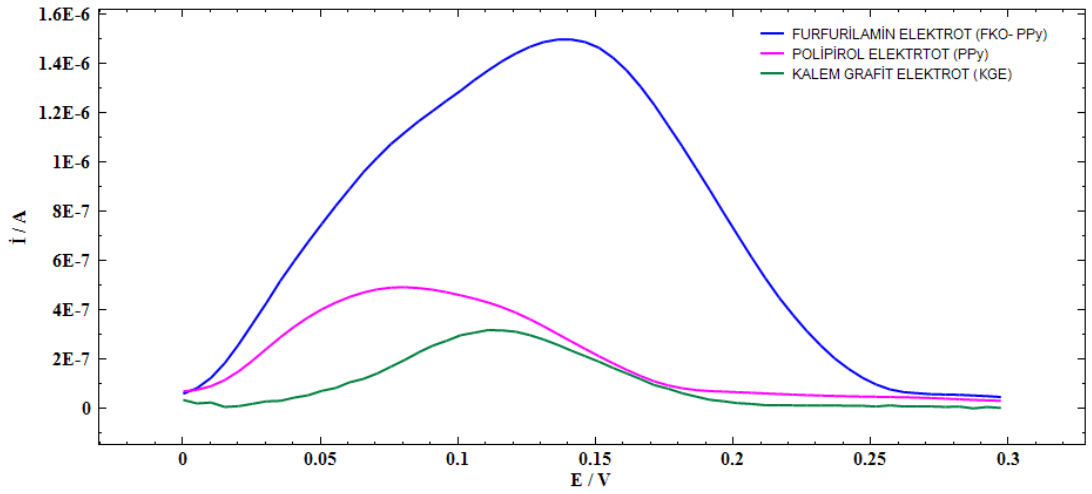


Şekil 4.16. 2-10 ppm nikel(II) çözeltisinde PPy elektrot için alınan diferansiyel puls voltamogramları

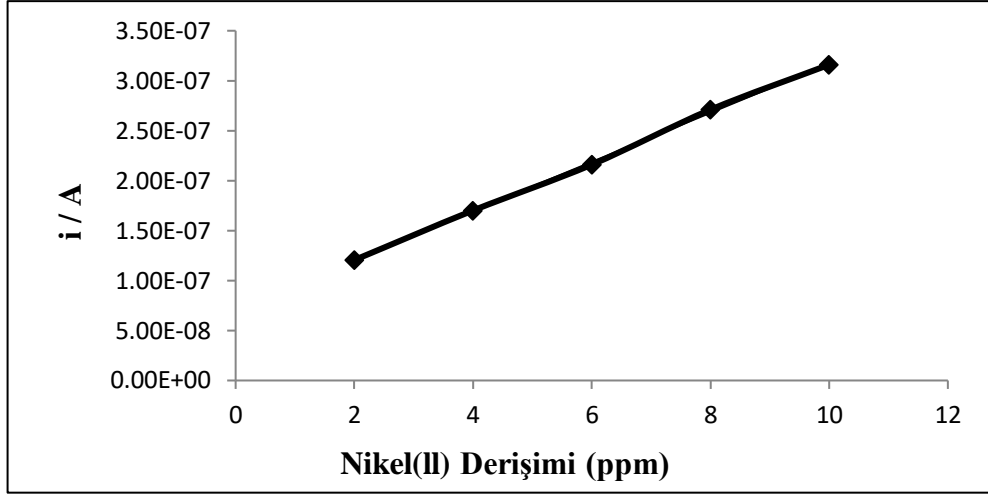


Şekil 4.17. 2-10 ppm nikel(II) çözeltisinde FKO-PPy elektrot için alınan diferansiyel puls voltamogramları

10 ppm nikel(II) çözeltisinde KGE, PPy ve FKO-PPy elektrotlar ile DPV tekniği kullanılarak yapılan ölçümlerin sonucunda FKO-PPy elektrodun diğer elektrotlara göre nikel(II) iyonuna karşı cevabının daha yüksek olduğu belirlenmiştir ve Şekil 4.18'de gösterilmiştir.

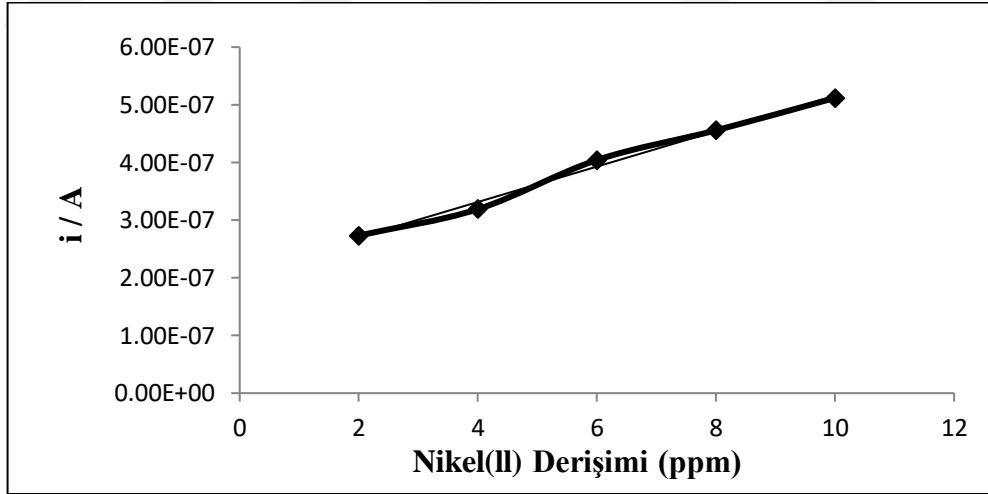


Şekil 4.18. 10 ppm nikel(II) çözeltisinde KGE, PPy ve FKO-PPy için alınan diferansiyel puls voltamogramları

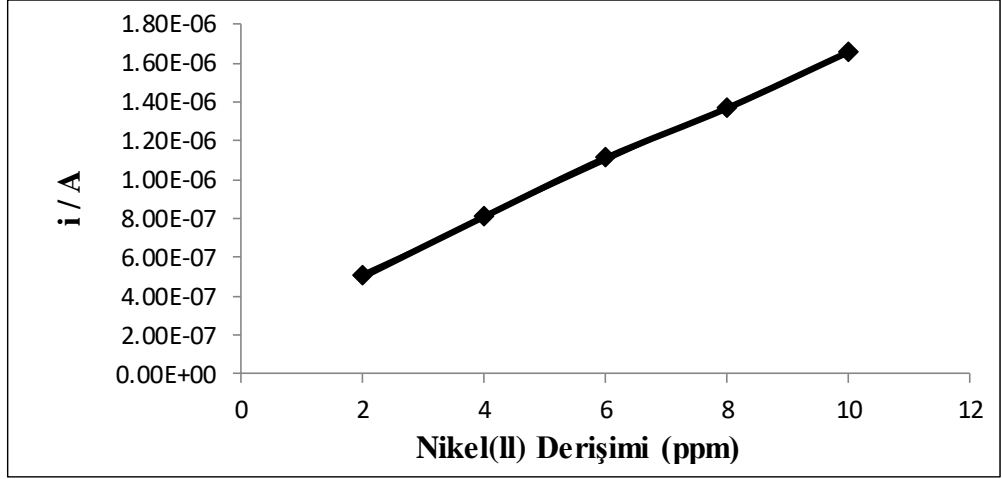


Şekil 4.19. KGE için nikel(II) derişimlerine karşı DPV ile elde edilen maksimum akım değerleri

Şekil 4.19'da KGE için nikel(II) derişimlerine karşı DPV ile elde edilen maksimum pik akım değerleri grafiğe geçirildiğinde derişimler ve akım değerleri arasında lineer bir ilişki olduğu gözlemlenmiştir ve grafiğin regresyon katsayısı $R^2=0.9969$ olarak belirlenmiştir. Kalibrasyon grafiğinden tayin sınırı (LOD) 0.907, kantitatif tayin sınırı ise (LOQ) 3.023 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.20. PPy için nikel(II) derişimlerine karşı DPV ile elde edilen maksimum akım değerleri



Şekil 4.21. FKO-PPy için nikel(II) derişimlerine karşı DPV ile elde edilen maksimum akım değerleri

Şekil 4.20 ve Şekil 4.21'de PPy ve FKO-PPy elektrot için nikel(II) derişimlerine karşı DPV ile elde edilen maksimum pik akım değerleri grafiğe geçirildiğinde derişimler ve akım değerleri arasında lineer bir ilişki olduğu gözlemlenmiştir ve grafiğin regresyon katsayıları sırasıyla $R^2=0.9958$ ve $R^2=0.9995$ olarak belirlenmiştir. PPy elektrot için kalibrasyon grafiğinden tayin sınırı (LOD) 1.044, kantitatif tayin sınırı ise (LOQ) 3.480 olarak bulunmuştur. FKO-PPy elektrot için kalibrasyon grafiğinden tayin sınırı (LOD) 0.378, kantitatif tayin sınırı ise (LOQ) 1.261 olarak bulunmuştur.

Modifiye edilmiş elektrotlar ile nikel(II) iyonu tayini çalışmaları incelendiğinde, bu çalışmada geliştirilen sensör için hesaplanan tayin limitlerinin diğer çalışmalara yakın veya daha düşük değerlerde tayin limitlerine sahip olduğu belirlenmiştir (Legeai vd., 2006; Gonzalez vd., 2002; Bayhan, 2012).

4.7. Girişim Etkisi

Nikel(II) iyonunun tayin edilmesi için yapılan analizler sırasında ortamda farklı metal iyonlarının bulunması durumunda elektrotların elektrokimyasal davranışı incelenmiştir. Optimum şartlarda hazırlanan KGE, PPy ve FKO-PPy elektrot için 10 ppm nikel(II) iyonu içeren çözeltiye sırasıyla 10 ppm ile 50 ppm derişimleri arasında 10'ar ppm arttırılarak Pb(II), Zn(II), Cd(II) ve Cu(II) iyonları eklenerek DPV ile ölçümler yapılmıştır. Elde edilen değerler Çizelge 4.3, Çizelge 4.4 ve Çizelge 4.5'te gösterilmiştir.

Çizelge 4.3. KGE elektrot ile 10 ppm nikel(II) iyonunun DPV cevabına bazı girişim yapan türlerin etkisi

Girişim Yapan Türler	Derişim (ppm)	Akım Cevabındaki Değişim(μ A)
Kurşun(II)	10	0.122
	20	0.223
	30	0.359
	40	0.496
	50	0.541
Çinko(II)	10	0.062
	20	0.088
	30	0.161
	40	0.275
	50	0.389
Kadmiyum(II)	10	0.016
	20	0.052
	30	0.073
	40	0.095
	50	0.120
Bakır(II)	10	0.276
	20	0.404
	30	0.434
	40	0.462
	50	0.485

Çizelge 4.4. PPy elektrot ile 10 ppm nikel(II) iyonunun DPV cevabına bazı girişim yapan türlerin etkisi

Girişim Yapan Türler	Derişim (ppm)	Akım Cevabındaki Değişim(μ A)
Kurşun(II)	10	-0.020
	20	0.002
	30	0.005
	40	0.059
	50	0.078
Çinko(II)	10	0.219
	20	0.236
	30	0.269
	40	0.287
	50	0.326
Kadmiyum(II)	10	0.054
	20	0.089
	30	0.124
	40	0.129
	50	0.227
Bakır(II)	10	-0.014
	20	-0.011
	30	0.013
	40	0.034
	50	0.055

Çizelge 4.5. FKO-PPy elektrot ile 10 ppm nikel(II) iyonunun DPV cevabına bazı girişim yapan türlerin etkisi

Girişim Yapan Türler	Derişim (ppm)	Akım Cevabındaki Değişim(μ A)
Kurşun(II)	10	-0.847
	20	-0.461
	30	-0.228
	40	-0.108
	50	-0.011
Çinko(II)	10	0.271
	20	0.280
	30	0.335
	40	0.384
	50	0.432
Kadmiyum(II)	10	-0.024
	20	-0.034
	30	0.102
	40	0.110
	50	0.153
Bakır(II)	10	-0.156
	20	-0.035
	30	-0.042
	40	-0.051
	50	-0.070

4.8. Su Numunelerinde Nikel(II) İyonunun Tayini

Çalışmamızın son aşamasında geliştirilen yöntem, su örneklerindeki nikel(II) iyonunun tayinine uygulanmıştır. Bu analizler için standart ekleme yöntemi kullanılmıştır. Optimum koşullarda hazırlanan KGE, PPy ve FKO-PPy elektrotların kalibrasyon aralığına giren derişimlerde su örneklerine nikel(II) iyonu eklenmiş ve su numunelerinde (saf su, çeşme suyu, atık su) DPV ölçümleri alınmıştır. Geri kazanım değerleri hesaplanmıştır. Su örneklerine ilave edilen ve voltametrik olarak tayin edilen nikel(II) miktarları ve geri kazanım değerleri Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.6. Farklı su numelerine ilave edilen ve FKO-PPy elektrot ile tayin edilen nikel(II) derişimleri ve % RSD değerleri

	Saf Su	Çeşme Suyu	Atık Su
İlave Edilen Nikel(II) İyonu Derişimi (mg/L)	5	5	5
Tayin Edilen Nikel(II) İyonu Derişimi (mg/L) + SD	4.897 ± 0.015	5.36 ± 0.010	4.85 ± 0.011
% RSD	0.308	0.194	0.238
% Geri Kazanım	97.9	107.2	97.0

Tasarlanan FKO-PPy elektrodun sensör olarak kullanıldığı bu metot ile sunumulerindeki nikel için elde edilen geri kazanım değerleri tatmin edici değerlerdedir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Ağır metaller insan sağlığına zararlı bileşikler olup artan çevre kirliliği ile birlikte günümüzün önemli problemleri arasında bulunmaktadır. Eser miktarlardaki ağır metaller bile insan sağlığı için tehlikeli oluşturur, bu nedenle ağır metallerin çeşitli ortamlarda tayin edilmesi günümüzde oldukça önem kazanmıştır.

Çinko (Zn), bakır (Cu), kurşun (Pb), nikel(Ni), civa (Hg), kadmiyum (Cd) gibi metaller ağır metaller olarak bilinmektedir. Artan sanayi faaliyetleri ile beraber özellikle işletmelerin atık sularında ağır metaller yaygınlaştığı gözlenmektedir. Bazı ağır metaller direk toksik etki gösterirken bazıları ise uzun süre sonunda canlı üzerinde olumsuz etki göstermektedir.

Ağır metal iyonlarının tayini için atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) ve endüktif olarak eşleşmiş plazma (ICP) yöntemleri kullanılmaktadır ancak bu yöntemler uzun analiz sürelerine sahip olmaları, pahalı enstrümantasyon gerekliliği ve kalifiye personel ihtiyacı gibi dezavantajlara sahiptir (Dönmez, 2017).

Nikel tayini için yapılan çalışmalarda diferansiyel puls katodik sıyırma tekniği, diferansiyel puls voltametri tekniği, adsorptif sıyırma voltametrisi teknikleri kullanılmıştır (Donat vd., 1988; Baldwin vd., 1986; Gonzalez vd., 2002; Kapturski ve Bobrowski, 2008). Maliyetinin az olması, analiz süresinin kısa olması, nikelin daha hassas biçimde tayini, pahalı ekipmanlar gerektirmemesi gibi nedenlerden dolayı voltametrik teknikler nikel iyonu tayini için tercih edilmektedir.

Bu tez çalışmasında Ni(II) iyonunun tayininde anorganik çalışma grubu tarafından sentezlenen FKO bileşiği ilk kez modifiyer olarak kullanılmıştır. Kolay temin edilmesi, ucuz olması, elektrokimyasal olarak aktif olması gibi avantajlarından dolayı elektrot malzemesi olarak karbon bazlı kurşun kalem ucu kullanılmıştır. Ayrıca modifiye edilmiş FKO- PPy elektrot ile KGE ve PPy elektrotun nikel iyonuna karşı performansı karşılaştırılmıştır.

Yapılan çalışmada ilk olarak PPy ve FKO- PPy elektrotların SEM görüntüleri alınmıştır. Görüntüler incelendiğinde PPy ve FKO- PPy elektrotlar arasında maddenin eklenmesinden dolayı oluşan farklılar Şekil 4.1’de görülmektedir.

KGE, PPy, FKO- PPy elektrot için elde edilen döngü sayısı, tarama hızı, modifiyer madde derişimi gibi parametreler için optimum koşullar belirlenmiştir. Elde edilen optimum parametreler, LOD, LOQ ve R² değerleri çizelgede 5.1’ de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Çalışmada kullanılan elektrotlar ve analizler sonucu elde edilen parametre değerleri

Parametre	KGE	PPy	FKO- PPy
Döngü sayısı	-	8	6
Tarama hızı(mV/s)	60	60	60
FKO Derişimi (M)	-	-	0,01
R ²	0.9969	0.9958	0.9995
LOD (ppm)	0.907	1.044	0.378
LOQ (ppm)	3.023	3.480	1.261

Belirlenen optimum koşullarda -0.6 V ile +1.2 V arasında dönüşümlü voltametri tekniği ile yalın elektroda modifikasyon işlemi yapılmıştır. Elektropolimerizasyon işlemi sırasında çözeltiye FKO oksim bileşiği ilave edildiğinde polipirolün yükseltgenme ve indirgenme pik gerilimlerinin değiştiği Çizelge 5.2’ de gösterilmektedir ve bu değişim, polipirol yapısına oksim bileşiğinin girdiğini göstermektedir. Çizelge 5.3’ te optimum koşullarda hazırlanan KGE, PPy, FKO-PPy elektrotlar için pik akımları ve % RSD değerleri verilmiştir.

Optimum koşullarda hazırlanan KGE, PPy ve FKO-PPy elektrotlarının nikel karşı duyarlılıkları karşılaştırıldığında en yüksek hassasiyeti FKO-PPy elektrotun, en az hassasiyeti ise KGE’ nin gösterdiği görülmüştür (Şekil 4.18).

Çizelge 5.2. Polipirolün yükseltgenme ve indirgenme pik gerilimleri

Elektrot	Polipirol yükseltgenme pik gerilimi (V)	Polipirol indirgenme pik gerilimi (V)
PPy	+ 0.2	-0.3
FKO- PPy	+0.25	-0.2

Çizelge 5.3. Optimum koşullarda hazırlanan KGE, PPy, FKO- PPy elektrotlar için pik akımları ve % RSD değerleri

Elektrot	Pik Akımı (µA)	% RSD
KGE	0.31	1.37
PPy	0.50	1.80
FKO- PPy	1.50	0.18

KGE, PPy, FKO- PPy elektrotları için ortamda diğer metal iyonların bulunması halindeki davranışları incelenmiştir. Kurşun(II), çinko(II), kadmiyum(II), bakır(II) iyonlarının girişim etkisi incelendiğinde, Ni(II) tayininde diğer metallerin elektrokimyasal cevabı düşük oranda etkilediği görülmüştür. Geliştirilen sensörün Ni(II) iyonu tayini için hassas ve seçici davrandığını göstermektedir.

Çalışmanın son aşamasında saf su, çeşme suyu ve atık su numunelerinde Ni(II) tayini gerçekleştirmiştir. Saf su, çeşme suyu ve atık su için sırasıyla % 97.9, % 107.2, % 107.2 geri kazanım değerleri elde edilmiştir. Bu sonuçlar geliştirilen sensörün farklı su örneklerinde eser miktardaki Ni(II) tayini için kullanılabilceğini göstermektedir.

KAYNAKLAR

- Eroğlu, G. & Akgök, Y. Z. (2018). Dünyada ve Türkiye’de Nikel online. <http://www.mta.gov.tr/v3.0/sayfalar/bilgi-merkezi/maden-serisi/nikel.pdf> (Son erişim tarihi: 11.12.2019)
- Aydın, Z. (2007). İletken Poli(etilen teraftalat)/polipirol Kompozit Liflerinin Kimyasal Polimerizasyonla Hazırlanması ve Karakterizasyonu. (Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Baldwin, R. P., Christensen, J. K. & Kryger, L. (1986). Voltammetric determination of traces of nickel (II) at a chemically modified electrode based on dimethylglyoxime-containing carbon paste. *Analytical Chemistry*, 58, 1790-1798. <https://doi.org/10.1021/ac00121a042>
- Bayhan, Z. (2012). Çeşitli Örneklerde Dispersif Sıvı-sıvı, Mikro Ekstraksiyon ile Nikel Tayini. (Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Barceloux, D. G. & Barceloux, D. (1999). Nickel. *Journal of Toxicology: Clinical Toxicology*, 37, 239-258. <https://doi.org/10.1081/CLT-100102423>
- Bing, C., Deen, R., Khang, G.N. & Kryger, L., 1999. Chemical accumulation and voltammetric determination of traces of nickel(II) at glassy carbon electrodes modified with dimethyl glyoxime containing polymer coatings. *Talanta*, 49, 651-659. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(99\)00055-7](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(99)00055-7)
- Bradl, H., (2005). *Heavy Metals in the Environment: Origin, Interaction and Remediation*. Neubrucke/ Germany. Elsevier.
- Bruins, M.R., Kapil, S. & Oehme, F.W., 2000. Microbial Resistance to Metals in the Environment. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 45, 198-207. <https://doi.org/10.1006/eesa.1999.1860>
- Çekirdek, P., (2015). Voltametik Metotlarla Ditiyofosfonat Anyonlarının Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi. (Doktora Tezi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, 343, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü)
- Çimenkaya, A. (2015). Moleküler Baskılanan Aşırı Yükseltgenmiş Polipirol Elektrotlar ile Sülfonamidlerin Elektrokimyasal Kontrollü Katı-faz Mikroekstraksiyonu ve Voltametik Tayini. (Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Dede, B. (2007). Çok Dişli Dioksimler ve Bunların Bazı Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu. (Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü).

- Denkhaus, E. & Salnikow, K. (2002). Nickel essentiality, toxicity, and carcinogenicity. *Critical reviews in oncology/hematology*, 42, 35-56. [https://doi.org/10.1016/S1040-8428\(01\)00214-1](https://doi.org/10.1016/S1040-8428(01)00214-1)
- Donat, J. R. & Bruland, K. W. (1988). Direct determination of dissolved cobalt and nickel in seawater by differential pulse cathodic stripping voltammetry preceded by adsorptive collection of cyclohexane-1, 2-dione dioxime complexes. *Analytical Chemistry*, 60, 240-244. <http://doi.org/10.1021/ac00154011>
- Dönmez, K. B., Çetinkaya, E., Deveci, S., Karadağ, S., Şahin, Y., & Doğu, M. (2017). Preparation of electrochemically treated nanoporous pencil-graphite electrodes for the simultaneous determination of Pb and Cd in water samples. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 409, 4827-4837. doi: 10.1007/s0026-017-0426-3
- Dündar, M. Ş., Altundağ, H., Kaygaldurak, S., Şar, V., & Acar, A. (2012). Çeşitli endüstriyel atık sularda ağır metal düzeylerinin belirlenmesi. *Sakarya University Journal of Science*, 16, 6-12.
- Ensafi, A. A. & Zarei, K. (2000). Simultaneous determination of trace amounts of cadmium, nickel and cobalt in water samples by adsorptive voltammetry using ammonium 2-amino-cyclopentene dithiocarboxylate as a chelating agent. *Talanta*, 52, 435-440. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(00\)00334-9](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(00)00334-9)
- Ergin, H. Y. (2010). [N,N'-bis(5-metoksi-salisiliden)-etilendiamin] Ligandı Kullanılarak Zeytin Yağından Bakır, Nikel ve Demir Ekstraksiyonu ve Tayini. (Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Gavrilescu, M. (2004). Removal of heavy metals from the environment by biosorption. *Engineering in Life Sciences*, 4, 219-232. <https://doi.org/10.1002/elsc.200420026>
- Gonzalez, P., Cortnez, V. A. & Fontan, C. A. (2002). Determination of nickel by anodic adsorptive stripping voltammetry with a cation exchanger-modified carbon paste electrode. *Talanta*, 58, 679-690. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(02\)00381-8](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(02)00381-8)
- Seiler, H., Sigel, A. & Sigel, H. (1994). *Handbook on Metals in Clinical and Analytical Chemistry*. Newyork/ United States of America. CRC Press.
- Kapturski, P. & Bobrowski, A. (2008). The silver amalgam film electrode in catalytic adsorptive stripping voltammetric determination of cobalt and nickel. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 617, 1-6. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2008.01.007>
- Kasprzak, K. S., Sunderman Jr, F. W. & Salnikow, K. (2003). Nickel carcinogenesis. *Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis*, 533, 67-97. <https://doi.org/10.1016/j.mrfmmm.2003.08.021>

- Kılıç, H. D., (2018). Ağır Metallerin Voltametrik Analizi İçin Grafen/Bizmut Nanokompozit Film Modifiyeli Grafit Elektrot Geliştirilmesi. (Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü)
- Kır, B. (2017). Yalın Ve Modifiye Edilmiş Elektrotlar Kullanarak Bakır(II) İyonunun Elektrokimyasal Davranışının İncelenmesi. (Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü)
- Kristiansen, J., Christensen, J. M., Henriksen, T., Nielsen, N. H., Menne, T., 2000. Determination of nickel in fingernails and forearm skin (stratum corneum), *Analytica Chimica Acta*, 403, 265-272. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(99\)00568-1](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(99)00568-1)
- Köseoğlu, T. S. (2011). Oksimler Kullanılarak İyon Seçici Elektrot Hazırlanması. (Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Üniversitesi)
- Kurtoğlu, M. & Serin, S. (2006). Oksimler; sentezi, reaksiyonları ve metal kompleksleri. *KSÜ Fen ve Mühendislik Dergisi*, 9, 25-32.
- Legeai, S., Bois, S. & Vittori, O. (2006). A copper bismuth film electrode for adsorptive cathodic stripping analysis of trace nickel using square wave voltammetry. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 591, 93-98. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2006.03.054>
- Malik, A., (2004). Metal Bioremediation Through Growing Cells. *Environmental International*, 30, 261-278. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2003.08.001>
- Nies, D. H., (2003). Efflux-mediated Heavy Metal Resistance in Prokaryotes. *FEMS Microbiology Reviews*, 27, 313-339. [https://doi.org/10.1016/S0168-6445\(03\)00048-2](https://doi.org/10.1016/S0168-6445(03)00048-2)
- Nürnberg, H. W. (1984). The Voltammetric Approach in Trace Metal Chemistry Of Natural Waters and Atmospheric Precipitation, *Analytica Chimica Acta*, 164, 1-21. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)85613-5](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)85613-5)
- Özbolat, G. & Tuli, A. (2006). Ağır Metal Toksisitesinin İnsan Sağlığına Etkileri. *Arşiv Kaynak Tarama Dergisi*, 25, 502-521. <https://doi.org/10.17827/aktd.253562>
- Perçin, S., (2008). Bazı Sülfonamidlerin Elektrokimyasal ve Kromatografik Davranışlarının İncelenmesi. (Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü)
- Pihlar, B., Valenta, P., & Nürnberg, H. W. (1981). New high-performance analytical procedure for the voltammetric determination of nickel in routine analysis of waters, biological materials and food. *Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie*, 307, 337-346. <https://doi.org/10.1007/BF00480109>

- Ramanavičius, A., Ramanavičienė, A., & Malinauskas, A. (2006). Electrochemical sensors based on conducting polymer- polypyrrole. *Electrochimica acta*, 51, 6025-6037. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.11.052>
- Saçak, M. (1998). *Polimer Kimyasına Giriş*. Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Döner Sermaye İşletmesi Yayınları.
- Singh, R. B., Garg, B. S. & Singh, R. P. (1979). Oximes as spectrophotometric reagents a review. *Talanta*, 26, 425-444. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(79\)80107-1](https://doi.org/10.1016/0039-9140(79)80107-1)
- Skoog, D. A., West, D. M. & Crouch, S. R. (2004). *Analitik Kimya Temel İlkeleri*. Ankara, Bilim Yayıncılık.
- Sunderman, F. W. & Kincaid, J. F. (1954). Nickel poisoning: II. Studies on patients suffering from acute exposure to vapors of nickel carbonyl. *Journal of the American Medical Association*, 155, 889-894. doi:10.1001/jama.1954.03690280013003
- Tartarotti, F. O., de Oliveira, M. F., Balbo, V. R. & Stradiotto, N. R. (2006). Determination of nickel in fuel ethanol using a carbon paste modified electrode containing dimethylglyoxime. *Microchimica Acta*, 155, 397-401. <https://doi.org/10.1007/s00604-006-0638-2>
- Topal, B. D. (2011). *Bazı Antiviral Ve Antineoplastik İlaç Etkin Maddelerinin DNA İle Etkileşimi Ve Elektrokimyasal Analizleri*. (Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü)
- Wang, J., (2000). *Analytical Electrochemistry Second Edition*. United States Of America. John Wiley & Sons Publication.
- Yalçın, H. (2010). *Eser Miktarında Nikel Tayini İçin Yeni Katı Faz Ekstraksiyon Metodu*. (Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü)
- Yaldız, Ç. (2019). *Modifiye Ditiyofosfat Elektrotlar ile Nikel(II) İyonunun Elektrokimyasal Davranışının İncelenmesi*. (Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü)
- Yıldırım, G. (2013). *Bazı Ağır Metal İyonlarının Tayininde Oksim Bileşiğinin Elektrokatalitik Etkisinin İncelenmesi* (Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü)
- Yılmaz, S., (2008). *Analitik Voltametri*. Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Yayınları.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Hatice ASRİ
Doğum Yeri ve Yılı : Antalya, 1995
Medeni Hali : Bekar
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : hatice_asr@hotmail.com

Eğitim Durumu

Lise :Aldemir Atilla Konuk Anadolu Lisesi, 2013
Lisans :Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi,
Biyomedikal Mühendisliği Bölümü, 2017

Mesleki Deneyim

Kocaeli Üniversitesi Biyomedikal Mühendisliği Bölümü Araştırma Görevlisi,
2019–(devam ediyor)

Yayınlar

Uluslararası toplantıda sunulurak özet metin olarak yayımlanan bildiri

[1] Sardohan Koseoglu, T.,Asri, H., Kır, E., Dede, B. (2018) Application of Furfurylamine Bound Keto-Oxime Compound as Modifier in the Voltammetric Determination of Nickel(II) Ion. 1st INTERNATIONAL HEALTH SCIENCE AND LIFE CONGRESS (IHSLC 2018), 2-5 May, Burdur, Turkey.