

**T.C.
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YALIN VE MODİFİYE EDİLMİŞ ELEKTROTLAR KULLANILARAK
BAKIR(II) İYONUNUN ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞININ
İNCELENMESİ**

Berrin KIR

**Danışman
Prof. Dr. İsmail ÖZMEN**

**II. Danışman
Yrd. Doç. Dr. Tuğba SARDOHAN KÖSEOĞLU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ISPARTA - 2017**



© 2017 [Berrin KIR]

TEZ ONAYI

Berrin KIR tarafından hazırlanan "Yalın ve Modifiye Edilmiş Elektrotlar Kullanılarak Bakır(II) İyonunun Elektrokimyasal Davranışının İncelenmesi" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri üyeleri önünde Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak başarı ile savunulmuştur.

Danışman

Prof. Dr. İsmail ÖZMEN
Süleyman Demirel Üniversitesi



II. Danışman

Yrd. Doç. Dr. Tuğba SARDOHAN KÖSEOĞLU
Süleyman Demirel Üniversitesi



Jüri Üyesi

Prof. Dr. Esengül KIR
Süleyman Demirel Üniversitesi



Jüri Üyesi

Yrd. Doç. Dr. Hale SEÇİLMİŞ CANBAY
Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi



Jüri Üyesi

Yrd. Doç. Dr. Sercan ÖZBEK YAZICI
Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi



Enstitü Müdürü

Prof. Dr. Yasin TUNCER

TAAHHÜTNAME

Bu tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek tezde yer aldığını beyan ederim.

Berrin KIR



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER	i
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
1.1. Elektrokimya	2
1.2. Voltametri.....	5
1.2.1. Voltametride kullanılan bazı parametreler	6
1.2.1.1. Artık akım (kapasitif akım).....	6
1.2.1.2. Faradayik akım.....	6
1.2.1.3. Limit akım (sınır akım)	7
1.2.1.4. Sınırlayıcı difüzyon akımı.....	7
1.2.1.5. Kinetik Akım	8
1.2.1.6. Göç akımı.....	8
1.2.1.7. Yarı dalga potansiyeli	8
1.2.1.8. Nernst eşitliği.....	9
1.2.2. Voltametrik yöntemler	10
1.2.2.1. Doğrusal-taramalı voltametri	10
1.2.2.2. Dönüşümlü voltametri (CV)	11
1.2.2.3. Puls voltametrisi (PV).....	14
1.2.2.3.1. Normal puls voltametrisi.....	15
1.2.2.3.2. Diferansiyel puls voltametrisi (DPV).....	15
1.2.2.4. Kare dalga voltametrisi	17
1.2.3. Voltametrik analizde kullanılan bileşenler	19
1.2.3.1. Voltametrik hücre	19
1.2.3.2. Destek elektrolit.....	19
1.2.3.3. Çalışma (İndikatör) elektrodu	19
1.2.3.4. Referans (Karşılaştırma) elektrodu	20
1.2.3.4.1. Gümüş/gümüş klorür elektrot.....	20
1.2.3.4.2. Kalomel elektrot.....	21
1.2.3.5. Karşıt (Yardımcı) elektrot.....	22
1.3. Ağır Metaller	23
1.3.1. Ağır metallerin çevre kirliliğine etkileri	23
1.3.2. Ağır metallerin canlılar üzerindeki etkileri.....	25
1.3.3. Ağır metal tayininin önemi	27
1.3.4. Bakır	29
1.3.4.1. Bakırın genel özellikleri.....	29
1.3.4.2. Bakır elementinin önemi.....	30
1.3.4.3. Bakırın canlılar üzerindeki etkileri	31
1.4. Cyanex Bileşikleri	32
1.4.1. Cyanex 921 (TOPO) genel özellikleri	33
1.5. Tiyoüre Bileşikleri.....	34
1.5.1. Tiyoürenin genel özellikleri	34
1.6. Polimerler	36

1.6.1. İletken polimerler.....	37
1.6.2. İletken polimerlerin sentezi	40
1.6.3. Piyrol	42
1.6.3.1. Polipiyrolün kimyasal ve elektrokimyasal sentezi.....	43
1.6.3.2. Polipiyrolün kullanım alanları	48
1.6.3.3. Polipiyrolün modifiye elektrot olarak kullanımı	51
2. KAYNAK ÖZETLERİ	53
3. MATERYAL VE METOT	66
3.1. Kullanılan Cihazlar.....	66
3.1.1. Potentiostat/Galvonostat cihazı	66
3.1.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	67
3.1.3. pH metre	67
3.1.4. Manyetik karıştırıcı.....	67
3.2. Elektrotlar	68
3.3. Hücreler	70
3.4. Kullanılan Kimyasal Maddeler	70
3.5. Kullanılan Çözeltiler	73
3.5.1. Elektrotların hazırlanmasında kullanılan çözeltiler	73
3.5.2. Girişim yapan türlerin stok çözeltilerinin hazırlanması.....	74
3.5.3. Su numunelerinin hazırlanması	74
3.6. Metot	75
3.6.1. Polimer modifiye elektrotların hazırlanması	75
3.6.2. Elektrot hazırlama parametrelerinin optimizasyonu.....	76
3.6.2.1. Döngü sayısı.....	76
3.6.2.2. Tarama hızı	76
3.6.2.3. Optimum pH	76
3.6.2.4. Trioktilfosfin oksit (Cyanex 921-TOPO) derişimi	76
3.6.2.5. N-Benzoil-N'-(4-klorofenil)tiyoüre (KATU) derişimi	76
3.6.2.6. N-Benzoil-N'-(4-metilfenil)tiyoüre (TTU) derişimi	77
3.6.3. Analiz işleminin yapılması	77
3.6.4. Girişim Yapan Türler.....	77
3.6.4.1. Pb(II) iyonu	77
3.6.4.2. Ni(II) iyonu	77
3.6.4.3. Cd(II) iyonu	78
3.6.4.4. Zn(II) iyonu.....	78
3.6.5. Su numunesinde Cu(II)'nin analizi.....	78
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	79
4.1. SEM Analizi	79
4.2. Elektrotların CV Ölçümleri	80
4.2.1. KGE' nin CV ölçümü	80
4.2.2. KGE/PPy elektrodun CV ölçümü.....	81
4.2.3. KGE/PPy/Cyanex 921 elektrodun CV ölçümü	83
4.2.4. KGE/PPy/KATU elektrodun CV ölçümü	84
4.2.5. KGE/PPy/TTU elektrodun CV ölçümü	85
4.3. KGE ve Modifiye Elektrotların Elektroaktivitelerinin Azaltılması	85
4.4. Elektrot Hazırlama Parametrelerinin Optimizasyonu	89
4.4.1. Elektrot cevabına döngü sayısının etkisi	89
4.4.2. Elektrot cevabına tarama hızının etkisi.....	92
4.4.3. Elektrot cevabına modifiyer madde derişiminin etkisi.....	95
4.4.3.1. Cyanex 921 derişimi	95

4.4.3.2. KATU derişimi	96
4.4.3.3. TTU derişimi.....	97
4.4.4. Elektrot cevabına pH etkisi.....	98
4.5. Bakır(II) İyonunun Analizi	101
4.6. Girişim Etkisi	109
4.6.1. KGE için girişim analiz sonuçları.....	110
4.6.2. KGE/PPy elektrot için girişim analiz sonuçları.....	111
4.6.3. KGE/PPy/Cyanex 921 elektrot için girişim analizi sonuçları	112
4.6.4. KGE/PPy/KATU elektrot için girişim analiz sonuçları	113
4.6.5. KGE/PPy/TTU elektrot için girişim analiz sonuçları.....	114
4.7. Su Numunelesinde Bakır(II) İyonunun Tayini.....	115
5. SONUÇ	116
KAYNAKLAR	123
ÖZGEÇMİş	135



ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

YALIN VE MODİFİYE EDİLMİŞ ELEKTROTLAR KULLANILARAK BAKIR(II) İYONUNUN ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞININ İNCELENMESİ

Berrin KIR

Süleyman Demirel Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. İsmail ÖZMEN

II. Danışman: Yrd. Doç. Dr. Tuğba SARDOHAN KÖSEOĞLU

Çevre kirliliği canlıların yaşamlarını olumsuz etkileyen ve doğadaki varlıkların yapısına zarar veren maddelerin havaya, suya ve toprağa yoğun bir şekilde karışması ile oluşur. Bu kirliliğe sebep olan maddeler içerisinde ağır metallerin yeri oldukça büyüktür. Bu yüzden ağır metallerin tayinleri büyük önem kazanmıştır. Elektrokimyasal yöntemler ile daha kısa sürede, ucuza temin edilebilen cihazlarla, daha seçici ve daha duyarlı olarak bu tayinler yapılabilmektedir.

Bu çalışmada Trioktilfosfin oksit (Cyanex 921, TOPO), N-Benzoil-N'-(4-klorofenil)tiyoüre (KATU) ve N-Benzoil-N'-(4-metilfenil)tiyoüre (TTU) bileşiklerinin ilk kez modifiyer olarak kullanıldığı polipirol elektrotlar hazırlanmış ve bu elektrotlar bakır(II) iyonunun voltametrik analizinde sensör olarak kullanılmıştır. Modifiye edilen polipirol elektrotların performansları diferansiyel puls voltametri yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Elektrotların elektrokimyasal cevabına etki eden parametrelerin optimizasyonu (döngü sayısı, tarama hızı, pH, modifiyer maddelerin derişimi) dönüşümlü voltametri yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Bakır(II) tayininde Zn(II), Cd(II), Pb(II) ve Ni(II) iyonlarının girişim etkileri araştırılmıştır. Optimum koşullarda hazırlanan elektrotlar ile 2-200 ppm bakır(II) derişim aralığında lineer cevaplar elde edilmiş ve tayin limitleri hesaplanmıştır (S/N=3). Geliştirilen sensör ile su numunesinde bakır(II) tayini yapılmış ve % 98.74-100.78 oranında geri kazanım değerleri elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Ağır metaller, bakır(II), cyanex 921, modifiye elektrotlar, tiyoüre.

2017, 137 sayfa

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

INVESTIGATION OF ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF COPPER(II) BY USING LOW AND MODIFIED ELECTRODES

Berrin KIR

**Süleyman Demirel University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry**

Supervisor: Prof. Dr. İsmail ÖZMEN

Co-Supervisor: Asst. Prof. Dr. Tuğba SARDOHAN KÖSEOĞLU

Environmental pollution occurs when substances that negatively affect the lives of living beings and harm the nature of the beings in the nature, into the air, water and soil intensively. In this pollution-causing material, heavy metals have a great place. Therefore, the assignments of heavy metals have gained importance. With electrochemical methods, these determinations can be made in an shorter time with more affordable selective sensitive devices.

In this work, we have investigated the effects of trioctylphosphine oxide (Cyanex 921, TOPO), N-benzoyl-N'-(4-chlorophenyl)thiourea (KATU) and N-benzoyl-N'-(4-methylphenyl)thiourea using polypyrrole electrodes that prepared these electrodes using for the voltammetric analysis of copper(II) ion as a sensor. The performances of the modified polypyrrole electrodes were investigated using a differential pulse voltammetry method. Optimization of the parameters, affecting the electrochemical response of the electrodes (number of cycles, scan rate, pH, concentration of the modifier substances) was carried out by the alternating voltammetry method. The interference effects of Zn(II), Cd(II), Pb(II) and Ni(II) ions in copper(II) determination were investigated. Linear responses were obtained at 2-200 ppm copper (II) concentration range with electrodes prepared at optimum conditions. Also determination limits were calculated (S/N=3). With the developed sensor, copper (II) was made on water sample, thus recovery values of % 98.74-100.78 were obtained.

Keywords: Copper(II), cyanex 921, heavy metals, modified electrodes, thiourea.

2017, 137 pages

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışması için beni destekleyen, tecrübeleri ile bana yol gösteren, çalışmalarım sırasında katkılarını esirgemeyen Danışman hocam Prof. Dr. İsmail ÖZMEN'e teşekkürlerimi sunarım.

Bu araştırma için beni yönlendiren, tezimin hazırlanmasında ve araştırmaların yürütülmesinde her türlü bilgiyle ve öneriyle bana yol gösteren karşılaştığım zorlukları aşmamda yardımcı olan beni her zaman maddi ve manevi olarak destekleyen değerli II. Danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Tuğba SARDOHAN KÖSEOĞLU' na en içten dileklerle teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca araştırmanın yürütülmesi aşamasında desteğini gördüğüm hocam Prof. Dr. Esengül KIR'a, Doç. Dr. Sabriye PERÇİN ÖZKORUCUKLU'ya ve hocam Yrd. Doç. Dr. Hasan KÖSEOĞLU'na ve tezimde kullandığım KATU VE TTU bileşiklerinin temin edilmesini sağlayan hocam Prof. Dr. Fatma KARİPCİN'e çok teşekkür ederim.

Tezimin gerçekleşmesinde maddi olarak da desteğini gördüğüm 114Y585 No'lu TÜBİTAK Projesine bana sağladığı imkânlardan dolayı teşekkür ederim

Son olarak hayatımın her döneminde benim yanımda olan, her türlü desteği benden esirgemeyen ve beni yalnız bırakmayan aileme, ayrıca bu aşamaya kadar her türlü desteğini benden esirgemeyen yakın arkadaşlarıma da sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Berrin KIR
ISPARTA, 2017

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1.1. Voltametrik hücre içerisindeki üçlü elektrot sistemi	3
Şekil 1.2. Elektroanalitik yöntemlerin sınıflandırma şeması	4
Şekil 1.3. Aktif iyonlu elektrolit arasında uygulanan potansiyele karşılık akım eğrisi	7
Şekil 1.4. Kadmiyum iyonunun polarogramı	9
Şekil 1.5. Doğrusal-taramalı voltametrde (a) gerilim taramasının zamanla değişimi ve (b) elde edilen voltamogram	11
Şekil 1.6. (a) Dönüşümlü voltametrde elektroda uygulanan gerilim programı ve (b) elde edilen akım-gerilim eğrisi.....	12
Şekil 1.7. Tersinir ve tersinmez durumlarda oluşan voltamogramlar	14
Şekil 1.8. Normal puls voltametrisinde (a) uyarma sinyali ve (b) elde edilen voltamogram.....	15
Şekil 1.9. Diferansiyel puls voltametrisinde (a) uyarma sinyali ve (b) elde edilenvoltamogram ($\Delta i = ES_2 - ES_1$).....	16
Şekil 1.10. 1mg/L kadmiyum ve kurşun iyonları karışımı için (A) normal puls ve (B)diferansiyel puls voltamogramları.....	16
Şekil 1.11. Kare dalga voltametrisinde uyarma sinyallerinin oluşumu	18
Şekil 1.12. (a) Bir gümüş/gümüş klorür elektrodun ve (b) laboratuarda hazırlanabilen gümüş/gümüş klorür elektrodun şematik görünümü	21
Şekil 1.13. Tipik bir kalomel elektrodun ve (b) kalomel kristalinin şematik görünümleri	22
Şekil 1.14. Şematik olarak ağır metallerin doğaya yayınımları	25
Şekil 1.15. Tiyoüre' nin yapısı	34
Şekil 1.16. Tiyoürenin cis- ve trans-durumları	35
Şekil 1.17. Tiyoürenin rezonans formları	35
Şekil 1.18. İletken polimerlerin iletkenliklerinin metal, yarı iletken ve yalıtkanlarla karşılaştırılması	40
Şekil 1.19. Pirol ve rezonans formunun yapısı	43
Şekil 1.20. Pirolün elektrokimyasal polimerizasyonu için önerilen reaksiyon mekanizması	46
Şekil 1.21. Katkılanmış polipirol polimerinin yapısı	47
Şekil 1.22. Polipirolün yükseltgenme-indirgenme mekanizması	47
Şekil 3.1. Autolab Potentiostat/Galvanostat PGSTAT-302N cihazı.....	66
Şekil 3.2. pH metrenin genel görünümü	67
Şekil 3.3. Kullanılan elektrotlar	69
Şekil 3.4. Deneylerde kullanılan elektrokimyasal hücrenin görünümü	70
Şekil 4.1. Analizlerde kullanılan elektrotların SEM görüntüleri (a) KGE, (b) KGE/PPy elektrot, (c) KGE/PPy/Cyanex 921 elektrot, (d) KGE/PPy/TTU elektrot, (e) KGE/PPy/KATU elektrot.....	79
Şekil 4.2. Kalem grafit elektrotun dönüşümlü voltamogramı (LiClO ₄ /128 ppm bakır(II) ortamında). Tarama hızı 40 mV/s	80
Şekil 4.3. Pirolün dönüşümlü voltamogramı (0.1 M pirol-0.1 M TBAP/ACN). Tarama hızı 80 mV/s	81
Şekil 4.4. Pirolün 0.1 M TBAP/ACN çözeltisinde gerilim taramalı elektroliz ile biriktirilen filmin 8 döngülü voltamogramı. Tarama hızı 80 mV/s....	82

Şekil 4.5. 0.1 M TBAP+0.1 M pirol ve 0.05 M Cyanex 921/ACN çözeltisinde gerilim taramalı elektroliz ile biriktirilen filmin 8 döngülü voltamogramı. Tarama hızı 80 mV/s.....	83
Şekil 4.6. 0.1 M TBAP+0.1 M pirol ve 0.04 M KATU /ACN çözeltisinde gerilim taramalı elektroliz ile biriktirilen filmin 8 döngülü voltamogramı. Tarama hızı 80 mV/s.....	84
Şekil 4.7. 0.1 M TBAP+0.1 M pirol ve 0.02 M TTU /ACN çözeltisinde gerilim taramalı elektroliz ile biriktirilen filmin 5 döngülü voltamogramı. Tarama hızı 60 mV/s.....	85
Şekil 4.8. 0.1 M LiClO ₄ çözeltisinde KGE'nin boş çözeltide ard arda alınan 5 DP voltamogramı.....	86
Şekil 4.9. 0.1 M LiClO ₄ çözeltisinde polipirol filminin boş çözeltide ard arda alınan 5 DP voltamogramı.....	86
Şekil 4.10. 0.1 M LiClO ₄ çözeltisinde KGE/PPy/Cyanex 921 elektrodun boş çözeltide ard arda alınan 5 DP voltamogramı.....	87
Şekil 4.11. 0.1 M LiClO ₄ çözeltisinde KGE/PPy/KATU elektrodun boş çözeltide ard arda alınan 5 DP voltamogramı.....	88
Şekil 4.12. 0.1 M LiClO ₄ çözeltisinde KGE/PPy/TTU elektrodun boş çözeltide ard arda alınan 5 DP voltamogramı.....	88
Şekil 4.13. KGE/PPy elektrodun cevabına döngü sayısının etkisi.....	89
Şekil 4.14. KGE/PPy/Cyanex 921 elektrodun cevabına döngü sayısının etkisi .	90
Şekil 4.15. KGE/PPy/KATU elektrodun cevabına döngü sayısının etkisi	91
Şekil 4.16. KGE/PPy/TTU elektrodun cevabına döngü sayısının etkisi.....	91
Şekil 4.17. KGE için tarama hızı ile elde edilen akım değerleri arasındaki ilişki	92
Şekil 4.18. KGE/PPy elektrot için tarama hızı ile elde edilen akım değerleri arasındaki ilişki	93
Şekil 4.19. KGE/PPy/Cyanex 921 elektrot için tarama hızı ile elde edilen akım değerleri arasındaki ilişki	93
Şekil 4.20. KGE/PPy/KATU elektrot için tarama hızı ile elde edilen akım değerleri arasındaki ilişki	94
Şekil 4.21. KGE/PPy/TTU elektrot için tarama hızı ile elde edilen akım değerleri arasındaki ilişki	95
Şekil 4.22. KGE/PPy/Cyanex 921 elektrot için farklı derişimlerde elde edilen akım değerleri arasındaki ilişki	96
Şekil 4.23. KGE/PPy/KATU elektrot için farklı derişimlerde elde edilen akım değerleri arasındaki ilişki	97
Şekil 4.24. KGE/PPy/TTU elektrot için farklı derişimlerde elde edilen akım değerleri arasındaki ilişki	98
Şekil 4.25. KGE' nin cevabına pH' nın etkisi.....	99
Şekil 4.26. KGE/PPy elektrodun cevabına pH' nın etkisi	99
Şekil 4.27. KGE/PPy/Cyanex 921 elektrodun cevabına pH'nın etkisi	100
Şekil 4.28. KGE/PPy/KATU elektrodun cevabına pH'nın etkisi	100
Şekil 4.29. KGE/PPy/TTU elektrodun cevabına pH'nın etkisi.....	101
Şekil 4.30. 2-200 ppm bakır(II) çözeltisi için KGE ile alınan diferansiyel puls voltamogramları	102
Şekil 4.31. 2-200 ppm bakır(II) çözeltisi için KGE/PPy elektrot ile alınan diferansiyel puls voltamogramları.....	102
Şekil 4.32. 2-200 ppm bakır(II) çözeltisi için KGE/PPy/Cyanex 921 elektrot ile alınan diferansiyel puls voltamogramları.....	103

Şekil 4.33. 2-200 ppm bakır(II) çözeltisi için KGE/PPy/KATU elektrot ile alınan diferansiyel puls voltamogramı.....	103
Şekil 4.34. 2-200 ppm bakır(II) çözeltisi için KGE/PPy/TTU elektrot ile alınan diferansiyel puls voltamogramları.....	104
Şekil 4.35. Elektrotlar ile 128 ppm bakır(II) çözeltisinde elde edilen diferansiyel puls voltamogramlarının karşılaştırılması.....	105
Şekil 4.36. KGE ile 2-200 ppm bakır (II) derişimlerine karşı DPV ile elde edilen akım değerlerinin grafiğı.....	105
Şekil 4.37. KGE/PPy elektrot ile 2-200 ppm arasında değışen bakır(II) derişimlerine karşı DPV ile elde edilen akım değerlerinin grafiğı...	106
Şekil 4.38. KGE/PPy/Cyanex 921 elektrot ile 2-200 ppm arasında değışen bakır(II) derişimlerine karşı DPV ile elde edilen akım değerlerinin grafiğı	107
Şekil 4.39. KGE/PPy/KATU elektrot ile 2-200 ppm arasında değışen bakır(II) derişimlerine karşı DPV ile elde edilen akım değerlerinin grafiğı...	108
Şekil 4.40. KGE/PPy/TTU elektrot ile 2-200 ppm arasında değışen bakır(II) derişimlerine karşı DPV ile elde edilen akım değerlerinin grafiğı.....	109

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 1.1. Temel endüstrilerden atılan metal çeşitleri	24
Çizelge 1.2. İnsan sağlığının korunması için çeşitli metallerin içme sularında müsade edilen maksimum derişimleri	27
Çizelge 1.3. Bakırın fiziksel ve kimyasal özellikleri	30
Çizelge 1.4. Cyanex 921 bileşiminin özellikleri	33
Çizelge 1.5. Bazı iletken polimerler	39
Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasal maddeler	71
Çizelge 3.2. Cyanex 921 (TOPO) özellikleri	72
Çizelge 3.3. KATU' nun özellikleri	73
Çizelge 3.4. TTU'nun özellikleri	73
Çizelge 4.1. KGE' nin 160 ppm bakır(II) iyonu varlığındaki DPV cevabına bazı girişim yapan türlerin etkisi	110
Çizelge 4.2. KGE/PPy elektrodun 160 ppm bakır(II) iyonu varlığındaki DPV cevabına bazı girişim yapan türlerin etkisi	111
Çizelge 4.4. KGE/PPy/KATU elektrodun 160 ppm bakır(II) iyonu varlığındaki DPV cevabına bazı girişim yapan türlerin etkisi	112
Çizelge 4.3. KGE/PPy/Cyanex 921 elektrodun 160 ppm bakır(II)iyon varlığındaki DPV cevabına bazı girişim yapan türlerin etkisi	113
Çizelge 4.5. KGE/PPy/TTU elektrodun 160 ppm bakır(II) iyonu varlığındaki DPV cevabına bazı girişim yapan türlerin etkisi	114
Çizelge 4.6. Saf su numunesine ilave edilen ve KGE/PPy/Cyanex 921 elektrot ile tayin edilen bakır(II) derişimi	115
Çizelge 5.1. KGE/PPy, KGE/PPy/Cyanex 921, KGE/PPy/KATU ve KGE/ PPy/TTU elektrotların CV yöntemi ile hazırlanmasında polipirol için gözlenen pik gerilimleri	118
Çizelge 5.2. 128 ppm bakır(II)' nın KGE/PPy, KGE/PPy/Cyanex 921, KGE/PPy/KATU, KGE/PPy/TTU elektrotlar ve KGE ile elde edilen pik akımları ve % RSD değerleri	119
Çizelge 5.3. Çalışmada kullanılan elektrotlar ve analizler sonucu elde edilen parametre değerleri	122

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

ACN	Asetonitril
AgCl	Gümüş klorür
BR	Britton Robinson
CV	Dönüşümlü voltametri
Cyanex 921-TOPO	Trioktilfosfin oksit
DPV	Diferansiyel puls voltametri
GCE	Camsı karbon elektrot
HNO ₃	Nitrik asit
KATU	N-Benzoil-N'-(4-klorofenil)tiyoüre
KCl	Potasyum klorür
KGE	Kalem grafit elektrot
KGE/PPy	Kalem grafit elektrot-Polipirol
KGE/PPy/Cyanex 921	Kalem grafit elektrot-Polipirol-Cyanex 921
KGE/PPy/TTU	Kalem grafit elektrot-Polipirol-TTU
KGE/PPy/KATU	Kalem grafit elektrot-Polipirol-KATU
LD ₅₀	Ortalama öldürücü doz
LiClO ₄	Lityum perklorat
NaCl	Sodyum klorür
NaNO ₃	Sodyum nitrat
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TBAP	Tetrabütilamonyum perklorat
TTU	N-Benzoil-N'-(4-metilfenil)tiyoüre

1. GİRİŞ

Çevre kirliliği dünyadaki tüm canlıları etkileyen, doğal dengeyi bozan ve kaynağı çoğunlukla insanlar olan ekolojik zararlardır. Genel olarak çevre kirliliği canlıların yaşamlarını olumsuz etkileyen ve cansız varlıkların yapısına zarar veren maddelerin havaya, suya ve toprağa yoğun bir şekilde karışması ile oluşur. Çevre kirliliğinin pek çok çeşidi vardır. Bunlar, toprak kirliliği, hava kirliliği, su kirliliği, ambalaj atıkları, ses kirliliği, radyoaktif kirlenme ve ışık kirliliğidir.

Bu kirlilik çeşitlerinden biri olan su kirliliği çevre kirliliğinin önemli bir bölümünü oluşturmaktadır. Su kirliliği, bulunduğu bölgenin çevresinde veya içinde yaşayan tüm canlılara zarar verdiği gibi, çeşitli türlerin ve biyolojik toplulukların yok olmasına da ortam hazırlar. Su kirliliği, içinde zararlı bileşenler barındıran atık suların, yeterli arıtım işleminden geçirilmeksizin su kaynakları içerisine boşaltılmasıyla meydana gelir.

Günümüzde su, elde edilmesi zor ve pahalı bir doğal kaynak haline gelmiştir. Bu durumun ortaya çıkmasının sebebi, su kaynaklarındaki her hangi bir azalma olmayıp nüfus artışı, kentleşme ve endüstriyellemeye paralel olarak su tüketiminin hızla artmasıdır. Su kirliliği dünyada en çok konuşulan, birçok araştırmaya konu olan ve büyük miktarlarda yatırım harcamaları yapılan bir problem olarak karşımıza çıkmaktadır.

Kullanılan su miktarına bağlı olarak ortaya çıkan atık suların geri kazanımı da bir o kadar önemli hale gelmiştir. Bu yüzden atık suların arıtılıp içme ve kullanma suyu haline getirilmesi hem su kaynakları açısından hem de canlıların su tüketimi açısından büyük önem arz etmektedir. Ayrıca, bu arıtım sırasında atık sularda bulunan metallerin de geri kazanımı söz konusu olduğundan sanayi açısından büyük bir kazanç sağlanmış olacaktır.

Ağır metaller genellikle atomik absorpsiyon ve indüktif eşleşmiş plazma (ICP) metotları kullanılarak tayin edilebilmektedir. Ancak bu metotların çok pahalı ve karmaşık olması bu tayinlerin yapılabileceği alternatif metotlara olan ihtiyacı ortaya koymuştur. Bu amaçla kurşun(II), gümüş(I), cıva(II), bakır(II) ve nikel(II) gibi toksik

ağır metal iyonlarına karşı duyarlılığı fazla, basit, ucuz ve tekrarlanabilir özelliği olan kimyasal sensörlere ihtiyaç duyulmaktadır (Dalkıran vd., 2010). Elektrokimyasal yöntemlerin, eser miktardaki ağır metallerin tayininde tercih edilmesinin mükemmel seçicilik, analiz süresinin kısa olması, düşük seviyede güç harcaması ve ucuz cihaz gereksiniminden dolayı olduğu yapılan çalışmalarda kanıtlanmıştır (Pascal ve Constant, 2006; Kuan-Chiao ve Po-Yu, 2007).

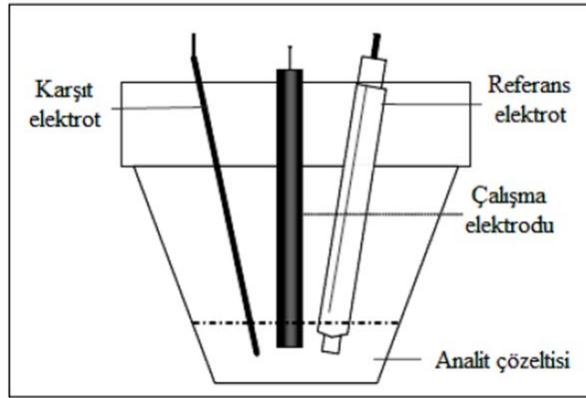
Bu çalışmada, Cyanex-921 ve iki farklı (KATU ve TTU) tiyoüre bileşiğinin ilk kez modifiyer olarak kullanıldığı polipirol elektrotlar hazırlanmış ve bu elektrotlar bakır(II) tayininde sensör olarak kullanılmıştır. Elektrot materyali olarak kalem grafit elektrot tercih edilmiştir. Elektrotlar dönüşümlü voltametri yöntemi ile hazırlanmıştır. Elektrotların elektrokimyasal cevabına etki eden parametrelerin optimizasyonu (döngü sayısı, tarama hızı, pH, tiyoürelerin ve Cyanex-921' in derişim analizleri) gerçekleştirilmiştir. Diferansiyel puls voltametri yöntemi kullanılarak bakır(II) iyonunun tayini gerçekleştirilmiştir. Bakır(II) tayininde farklı metallerin girişim etkilerine bakılmıştır. Geliştirilen sensörler ile çeşitli atık su numunelerinde bakır(II) tayini yapılmıştır. Ayrıca elde edilen elektrotların SEM görüntüleri alınarak yüzey karakterizasyonu incelenmiştir

Çalışmada kullanılan TTU ve KATU bileşikler Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Anabilim Dalında görev yapan Prof.Dr. Fatma KARİPCİN ve öğrencileri tarafından sentezlenmiştir (Al-Awadi vd.,1997).

1.1. Elektrokimya

Elektrokimya 200 yıl önce Volta'nın elektrik pilini (1799) keşfetmesi ile başlamıştır. Günümüzde ise bilim ve teknolojiye yeni alanlar geliştirilmesinde önemli rol oynamakta, çevre ve enerji sorunlarının çözümüne destek sağlamaktadır. Elektrokimya; maddenin elektriksel davranışını ve elektrik enerjisi ile kimyasal bir tepkimenin etkileşmesi sonucunda ortaya çıkan kimyasal ve fiziksel değişimleri inceleyen bilim dalıdır.

Elektrokimyasal yöntemlerde elektrot-çözelti sisteminde bir elektriksel etki uygulanarak sistemin bu etkiye verdiği cevap ölçülür. Elektrokimyasal tepkimeler elektron geçişi veya elektron aktarımı olarak bilinen yükseltgenme ve indirgenme tepkimeleridir. Elektrokimyasal tepkimeler, elektrokimyasal bir hücre içerisinde elektronların bir yerden başka bir yere geçişiyle gerçekleşmektedir. Bu tepkimeler, analizi yapılacak maddeyi içeren bir çözelti, maddenin kimyasal dönüşüme uğradığı bir üçlü elektrot sistemi ve bu elektrot sistemini de birbirine bağlayan bir çevirim mekanizması varlığında gerçekleşir. Şekil 1.1’de voltametrik hücre içerisindeki üçlü elektrot sisitemi gösterilmiştir.

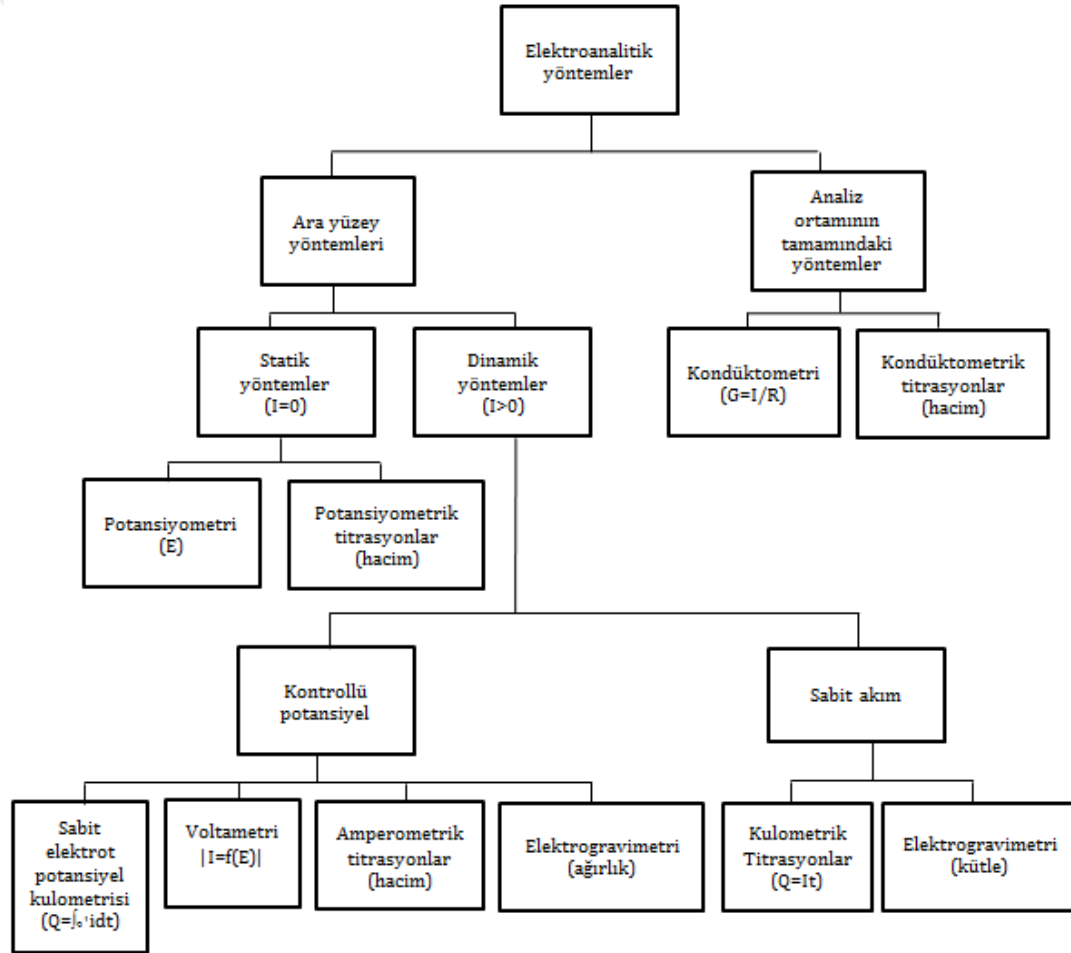


Şekil 1.1. Voltametrik hücre içerisindeki üçlü elektrot sistemi (Bilgin, 2012)

Elektroanalitik yöntemler, kalitatif ve kantitatif analizlerin maddelerin elektrokimyasal özelliklerinden faydalanarak yapıldığı yöntemlere denir. Bu yöntemler, farklı yükseltgenme basamağına sahip türlerin kolayca belirlenebilmesi, elektroanalitik yöntemin uygulandığı sistemleri içeren cihazların kromatografik cihazlara ve spektrofotometrelere göre çok daha ucuz olması ve genellikle kimyasal türlerin derişimlerinden çok aktiflikleri hakkında bilgi vermesi gibi üstünlüklere sahiptir (Henden vd.,2001)

Elektroanalitik yöntemler, ara yüzeyde gerçekleşen ve tüm analiz ortamında gerçekleşen yöntemler olmak üzere ikiye ayrılır. Ara yüzeyde gerçekleşen yöntemler, elektrot yüzeyleri ve bu yüzeylerle birleşik olan ince çözelti tabakası arasındaki ara yüzeyde gerçekleşen olaylara dayanmaktadır (Asıldağ, 2006).

Ara yüzey yöntemleri elektrokimyasal akımın kullanıldığı ve kullanılmadığı durumlar olmak üzere statik ve dinamik yöntemler olarak iki ana sınıfa ayrılır. Statik yöntemler, hız ve seçicilikleri açısından önemli ve potansiyometrik ölçümleri içermektedir. Dinamik ara yüzey yöntemleri ise hücre potansiyelinin kontrol altında tutulduğu, duyarlılığı fazla, geniş çalışma aralığına sahip mikrolitre ve nanolitre seviyesinde numune miktarı ile çalışmaya elverişli yöntemlerdir. (Yıldız vd.,1997; Skoog vd. 1998; Wang, 2000). Elektroanalitik yöntemler çok düşük tayin sınırlarına ulaşabilirler ve elektrokimyasal yöntemlerin uygulandığı sistemler ile ilgili çok fazla sayıda sistemi karakterize eden bilgiler verirler (Skoog vd., 1998). Şekil 1.2’de elektroanalitik yöntemlerin sınıflandırması gösterilmiştir.



Şekil 1.2. Elektroanalitik yöntemlerin sınıflandırma şeması

1.2. Voltametri

Elektrot potansiyelinin değiştirilmesi ile elektrolitik hücreden geçen akımın ölçülmesine dayanan elektroanalitik metotlara genel olarak voltametri denilmektedir (Sadıkoğlu, 2005). Bu sistemde elektroda uygulanan potansiyel, kimyasal türlerin elektron vererek ya da alarak yükseltgenmesine ve indirgenmesine neden olmaktadır. Elektrot yüzeyinde indirgenme ya da yükseltgenme tepkimesi gerçekleşirken buradaki elektron hareketinden dolayı da bir akım ortaya çıkar. Ortaya çıkan bu akımların şiddeti ise madde derişimi ile orantılı olarak değişmektedir.

Voltametri, Çekoslovak kimyacı Jaroslav Heyrovsky tarafından 1922 yılında bulunan polarografiden gelişirilmiş bir yöntemdir. Polarografiyi diğer voltametri yöntemlerinden çalışma mikroelektrodu olarak kullanılan cıva elektrodu ayırmaktadır (Bond, 1980).

Çalışma elektrodunun polarize olduğu durumlarda voltametrik ölçümler yapılabilir. Bunu sağlamak için voltametride çalışma elektrodu olarak yüzey alanı birkaç milimetre kareyi geçmeyen mikroelektrotlar kullanılmaktadır. Elektrokimyasal bir ölçümde elektrolitik hücreye uygulanan potansiyel sonucunda devreden geçen akımın bir grafiği oluşur. Bu grafik uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olup, ortaya çıkan grafiğin eğiminin sabit ve düz bir doğru olması beklenir. Düşük akım değerlerinde doğrusallıktan bahsedilirken uygulanan potansiyel arttıkça doğrusallıktan sapmalar gözlemlenir. Yüksek akım değerlerinde doğrusal olmayan davranış gösteren hücrelerde polarizlenme gerçekleşir ve bu polarizasyonun derecesi aşırı gerilimle (potansiyelle) ifade edilir. Polarizasyon genel olarak yüksek derecede akım elde etmek amacıyla teoride uygulanması gereken potansiyelden daha fazla potansiyel uygulandığında oluşan aşırı gerilimdir. Voltametrik ölçümlerde bir mikroelektrot içeren kimyasal hücreye farklı potansiyellerde uyarma sinyali uygulanır. Bu uyarma sinyali kullanılan metodun temelini meydana getiren karakteristik akımın yanıtlarını oluşturur (Skoog vd.,1996).

Voltametri, yükseltgenme-indirgenme reaksiyonlarının gözlemlenmesinde, kimyasal yolla modifiye edilmiş elektrotların yüzeylerindeki elektron aktarım işlemlerindeki mekanizmalarının ve yüzeylerdeki adsorpsiyon olaylarının incelenmesinde, bazı

organik türler ve sulu çözeltilerdeki inorganik iyonların tayininde yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. 1960' lardan sonra ise voltametrik ölçümler ve sistemler üzerine yapılan yeni çalışmalarda voltametrimin duyarlılık ve seçiciliği artmıştır. Voltametri, başta ilaç analizleri olmak üzere çevre, biyoloji ve günümüzde ise enerji problemleri gibi birçok yeni alanda tercih edilen bir metot haline gelmiştir (Şen, 2014)

Günümüzde ise, voltametrik ve polarografik yöntemler, eczacılık alanında ve klinik çalışmalarda çok sık kullanılmaktadır. Bunun nedeni, çok düşük konsantrasyonlarda farmasötik analizlerin yapılabilmesi, örneklerin kolayca ve çok kısa zamanda hazırlanabilmesi, analiz süresinin çok kısa olması, ortamda bulunan katkı maddelerinin veya safsızlıklarının analiz sonucunu etkilememesi gibi faktörlerdir. Ayrıca bu yöntemlerin en önemli avantajı da, çok ekonomik olması ve ilaçların analizinde az miktarda numuneye ihtiyaç duyulmasıdır (Zuman ve Brezina, 1962). Elektroaktif maddelerin elektrokimyasal hücre içerisinde gerçekleşen elektrolizi sonucu elde edilen akım potansiyel eğrileri voltametrde voltamogram adını alır.

1.2.1. Voltametrde Kullanılan Bazı Parametreler

1.2.1.1. Artık akım (kapasitif akım)

Voltametrik yöntemlerde elektroaktif maddelerin bozunma reaksiyonu gerçekleşmeden önce ortamda az da olsa bir akım vardır ve bu akım “artık akım” olarak adlandırılır. Kısaca artık akım, negatif durumda potansiyelin artması ile yavaşça artan faradaik olmayan akımdır. Artık akımın büyüklük derecesi yöntemin duyarlılığını belirleyici yönde etki ettiğinden dolayı bu akım oldukça önemlidir (Karaman 2003).

1.2.1.2. Faradayik akım

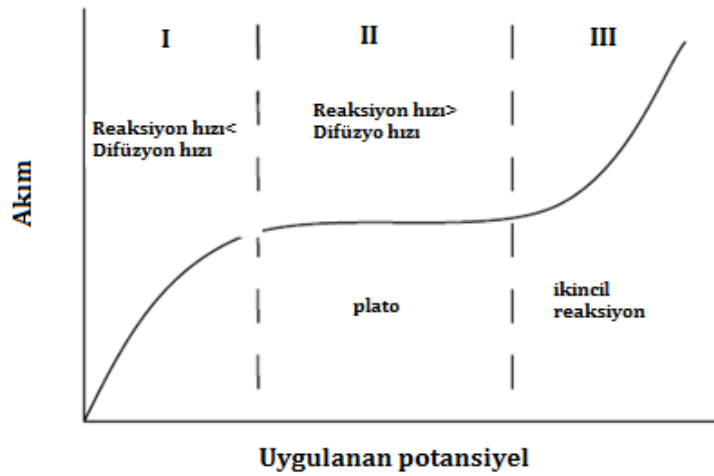
Elektronların aktarılması sonucunda oluşan akımdır. Elektrokimyasal ölçümlerin sonucunda bu akımın değerlendirilmesi ile sistem ile ilgili termodinamik bilgilere ulaşılabilceği gibi kinetik bilgiler hakkında da bu akımın verilerinden yararlanılır.

1.2.1.3. Limit akım (sınır akım)

Voltametrik bir analizde uygulanan potansiyele göre akım değerinin aniden yükseldiği durumda, akım uygulanan potansiyelden bağımsız hale gelir ve sabitlenir. Sabit olan bu akıma "limit akım" denir. Bu akım elektrotun yüzeyinde elektroaktif türün derişiminin sifıra ulaştığı andaki akım değeridir. Limit akımın büyüklüğü elektroaktif maddenin derişimine ve elektrotun yüzeyine taşınım hızına bağlıdır (Şen, 2014).

1.2.1.4. Sınırlayıcı difüzyon akımı

Aktif iyonlar içeren bir elektrolit çözeltisi içerisinde iki elektrot daldırıldıktan sonrada bu iki elektrot arasına artan değerlerde potansiyel uygulandığında Şekil 1.3'de görüldüğü gibi bir potansiyel-akım eğrisi elde edilir.



Şekil 1.3. Aktif iyonlu elektrolit arasında uygulanan potansiyele karşılık akım eğrisi

Birinci bölgede sisteme uygulanan potansiyel düşüktür. Elektrotun yüzey kısmında oluşan reaksiyonun hızı, reaktantın film tabakasından elektrotun yüzeyine transfer hızından daha yavaştır veya bu hızla aynı değere sahiptir. İkinci bölgede ise uygulanan belirli bir potansiyel değerinden sonra akımın sabitlendiği bir plato bölgesi oluşur. Bu bölgede elektrotun yüzey kısmında oluşan reaksiyonun hızı, reaktantın film tabakasından elektrotun yüzeyine transfer hızından daha hızlı

gerçekleşir. Sistemden geçen bu akım, elektrolit içerisindeki aktif iyonların film tabakasından difüzyonu ile kontrol edilir ve bu koşullardaki akıma “sınırlayıcı difüzyon akımı” denir. Pratikte bu bölgenin yüzeyinde aktif iyonun derişimi sıfırdır. Üçüncü bölgeye geldiğimizde ise diğer bir reaksiyonun varlığı söz konusu olup bu da genellikle çözücü ayrışmasını, yani katotta hidrojen oluşumunu işaret etmektedir (Tübitak (MAG), 106M304).

1.2.1.5. Kinetik Akım

Bir kimyasal reaksiyon sonucu, elektroaktif maddenin oluşması ile gözlenen akıma “kinetik akım” denir. Bu akım sayesinde elektroaktif maddenin derişimi kimyasal reaksiyonun hızı ile kontrol edilir (Sadıkoğlu, 2005).

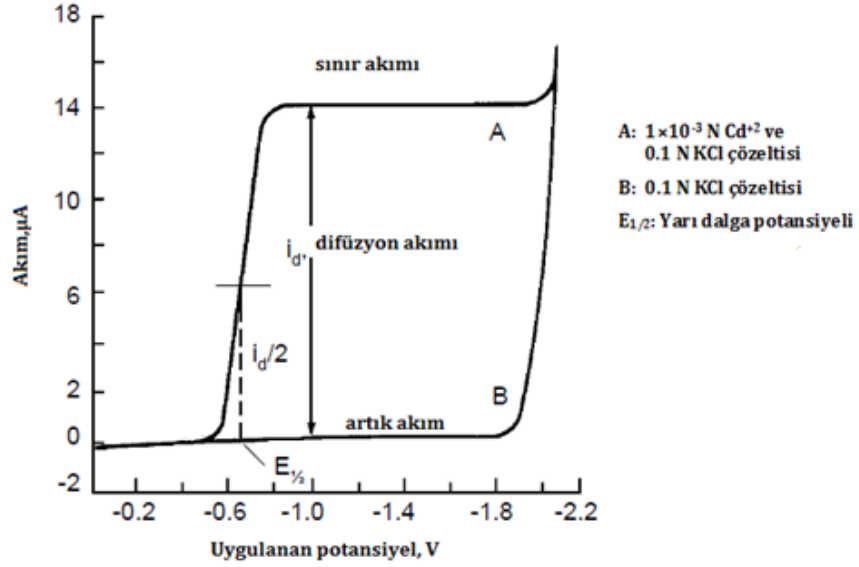
1.2.1.6. Göç akımı

Analizi yapılacak elektroaktif madde iyonik yapıda ise bu iyonlarla elektrot arasında elektrostatik bir etkileşim söz konusu olur. Elektrostatik etkileşimin olmadığı şartlarda ölçülen sınır ile bu şartlarda elde edilen sınır akımı arasındaki farka “göç akımı” denir.

Polarografide, elektroaktif maddenin göç akımı istenmeyen bir durum olup yüksek konsantrasyonda destek elektrolit ortama eklenerek elektroaktif maddenin göç akımı önlenmiş olur. Bunun sonucu olarakta elektrostatik göç elektroaktif olan elektrolit tarafından sağlanır (Yıldırım, 2013)

1.2.1.7. Yarı dalga potansiyeli

Yarı dalga potansiyeli, sistemdeki akımın sınır akımının yarısına eşit olduğu potansiyele denir. $E_{1/2}$ sembolü ile ifade edilir. Bu potansiyelin değeri derişimden bağımsızdır ve elektroaktif maddenin çeşidine ve ortama bağlıdır. Yarı dalga potansiyeli çözeltideki bileşenlerin belirlenmesinde faydalı olabilir yani nitel analizde kullanılan bir değerdir. Kadmiyum iyonunun 0.1 N KCl çözeltisi içerisindeki polarogramında sınır akım, sınırlayıcı difüzyon akımı, artık akım ve yarı dalga potansiyeli gibi parametreler Şekil 1.4’te verilmiştir.



Şekil 1.4. Kadmiyum iyonunun polarogramı (Skoog vd.,1998)

1.2.1.8. Nernst eşitliği

Standart olmayan koşullardaki bir elektrokimyasal hücrenin hücre potansiyeli, Nernst eşitliği olarak bilinen aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanır.

$$E_{hücre} = E^{\circ} - \frac{2,303 RT}{nF} \log Q \quad (1.1)$$

E° : 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:

$$E_{hücre} = E^{\circ} - \frac{0,0592}{n} \log Q \quad (1.2)$$

haline indirgenir (Gürler, 2011).

1.2.2. Voltametrik yöntemler

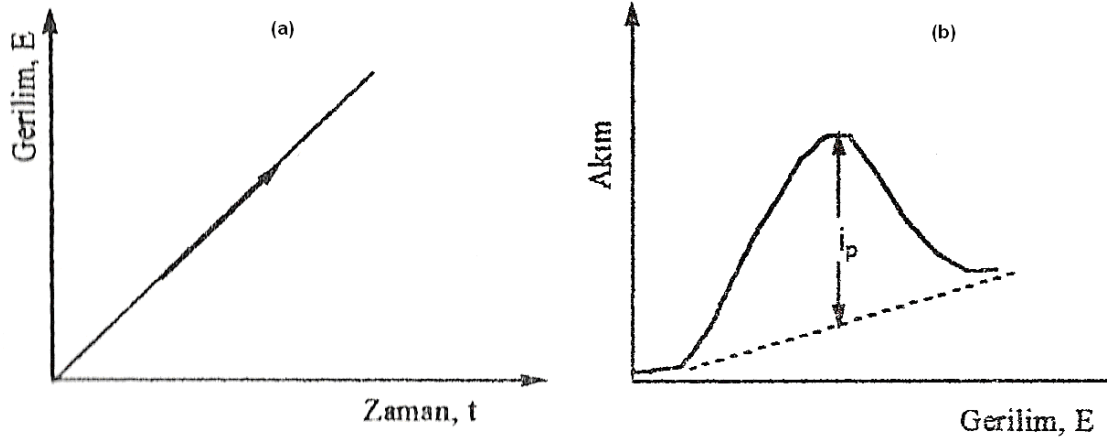
Voltametrik yöntemler, direkt yöntemler ve sıyırma yöntemleri olmak üzere iki gruba ayrılır. Direkt yöntemlerde, elektroaktif bir türe potansiyel taraması yapılırken çalışma elektrotu üzerinde doğrudan elektroliz işlemi gerçekleştirilir. Bu yöntemle yapılan çalışmalarda derişimi yüksek örnekler için seyreltme işlemi her zaman uygulanmaz. Analizi yapılacak türün konsantrasyonu mg/L seviyesinde veya daha yüksek olabilir. Sıyırma yöntemleri ise birçok elektrokimyasal işlemi içine alan bir yöntemdir. Bu yöntemde, analit genellikle karıştırılan bir çözelti içerisinde ve öncelikle bir mikroelettrot yüzeyinde biriktirme işlemi yapılarak çalışmalara başlanır. Belli bir süre ölçüm alındıktan sonra elektroliz ve karıştırma durdurularak biriktirilen analit tayin edilir. Analizin ikinci aşamasında ise analit mikroelettrot yüzeyinden çözülür veya sıyrılır. Bu yöntemlere bu yapılan işlemlerden dolayı sıyırma yöntemleri adı verilir (Yavaş, 2015).

Voltametrde dört çeşit uyarma sinyali vardır ve bu sinyallere bağı olarak farklı voltametrik yöntemler meydana gelmiştir. Bu yöntemler;

1. Doğrusal-taramalı voltametri
2. Dönüşümlü voltametri
3. Puls voltametrisi
 - a) Normal puls voltametrisi
 - b) Diferansiyel puls voltametrisi
4. Kare dalga voltametrisi

1.2.2.1. Doğrusal-taramalı voltametri

İlk olarak kullanılan bu voltametri yönteminde, çalışma elektrodunun potansiyeli 2-5 mV/s'lik hızlarla arttırılarak ya da azaltılarak uygulama yapılır. Bu yöntemde elektroaktif bir madde içeren durgun bir çözelti içerisindeki bir çalışma elektrodu ile referans elektrot arasına zamanla doğrusal olarak değışen bir potansiyel fark uygulanır. Karşıt elektrot ile çalışma elektrodu arasında oluşan akım değıerleri ölçülür (Yıldız vd., 1997). Şekil 1.5'te doğrusal taramalı voltametrde (a) gerilim taramasının zamanla değışimi ve (b) elde edilen voltamogram verilmiştir.

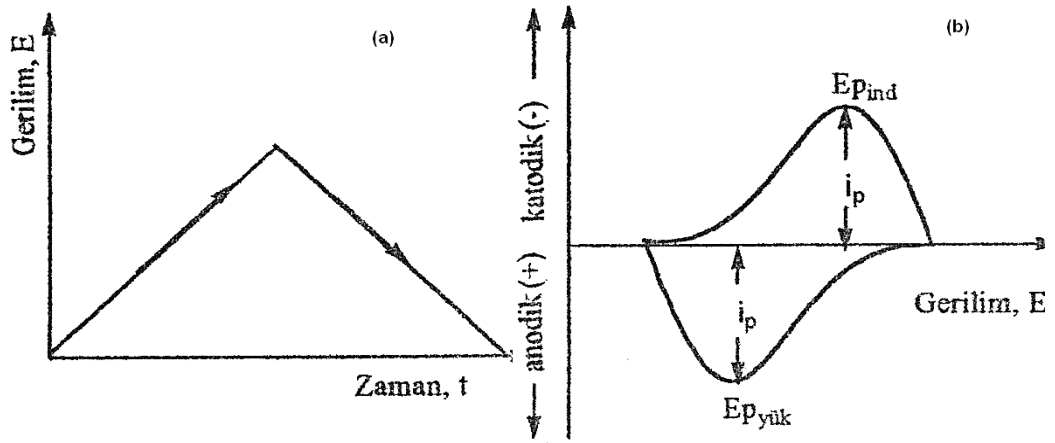


Şekil 1.5. Doğrusal-taramalı voltametri (a) gerilim taramasının zamanla değişimi ve (b) elde edilen voltamogram

1.2.2.2. Dönüşümlü voltametri (CV)

Elektrokimyasal olayların incelenmesinde kullanılan önemli yöntemlerden biri olan dönüşümlü voltametri ilk olarak Nicholson ve Shain tarafından 1964 yılında geliştirilmiştir (Nicholson ve Shain, 1964). Bu yöntemde, gerilimin bir fonksiyonu olarak akım değeri ölçülmektedir. Uygulanan potansiyelin sürekli değiştirilmesine karşılık oluşan akım değerleri grafiğe geçirilerek dönüşümlü voltamogram elde edilir. Bu yöntemde elektrodun akıma karşı verdiği cevap üçgen şekilli bir potansiyeldir ve iki değer arasında değişir. Potansiyel ilk önce doğrusal olarak artar ve maksimum değerine ulaşır sonrada aynı hızla orijinal değerine geri döner. Bu işlemde zamanın bir fonksiyonu olarak akım kaydedilirken, istenildiği kadar tekrarlanabilir. İleri ve geri yönde gerilim uygulandığında tarama hızları aynı tutulabildiği gibi farklı tarama hızları da kullanılarak işlem gerçekleştirilebilir (Doğan Topal, 2011). Şekil 1.6'da (a) Dönüşümlü voltametri elektroda uygulanan gerilim programı (b) elde edilen akım-gerilim eğrisi verilmiştir.

Dönüşümlü voltametri yöntemi rutin kantitatif tayinlerde kullanılmamasına rağmen, özellikle organik ve metal organik sistemlerde yükseltgenme/indirgenme işlemlerinin mekanizmalarında ve hız çalışmalarında önemli bir araç olarak kullanılmaktadır. Bu yöntem, elektrokimyasal olduğu varsayılan bir sistemin araştırılması için seçilen tekniklerin başında gelmektedir (Skoog, 2007).



Şekil 1.6. (a) Dönüşümlü voltametrde elektroda uygulanan gerilim programı ve (b) elde edilen akım-gerilim eğrisi

Kalitatif analizler için ise çeşitli hızlarda eğriler çizdirilerek analizler yapılır. Bunun için farklı potansiyel aralıkları seçilir. Buradaki amaç pik veya dalgaların gözlemlenmesi ve bunların uygulanan hızla nasıl değiştiğidir. Elde edilen eğriler indirgenme ve yükseltgenme pik akımını ve potansiyellerini bulmak ve bunların dışında reaksiyon hızı, aktarılan elektron sayıları, derişim gibi parametrelerin bulunmasında da kullanılır. İlk ve son eğrilerin arasındaki değişime bakılarak pik akımlarının hıza bağıllığı incelenirken, aynı zamanda buradan adsorbsiyon, difüzyon, eşleşmiş kimyasal reaksiyonlar hakkında da fikir elde edinilebilir. Ard arda çizdirilen dönüşümlü voltametrde ilk ve son voltamogramlar arasındaki fark ise reaksiyonun mekanizması hakkında bilgi verir. Kinetik çalışmalarında ise ilk taramadaki eğriler kullanılır (Doğan Topal, 2011).

Döngülü voltamogramlarda elde edilen pik akımının değeri (I_p) için sınır durumları ve uygulanan tarama hızı göz önüne alınarak Fick'in ikinci kanunundan hareketle Randles-Sevcik, matematiksel olarak aşağıdaki (1.3) ve (1.4) eşitlikleri türetmiştir.

$$I_p = 0.4463nF(nF/RT)^{1/2} C_0 D^{1/2} v^{1/2} \quad (1.3)$$

Bu eşitlik, 25 °C için düzenlenirse:

$$I_p = 2.69 \times 10^{-5} n^{3/2} A C_o D^{1/2} v^{1/2} \quad (1.4)$$

I_p = Akım yoğunluğu, A/cm²

n = Aktarılan elektron sayısı

A = Elektrotun yüzey alanı, cm²

C_o =Elektroaktif türün başlangıç derişimi, mol/cm³

v = Tarama hızı, V/s

D = Difüzyon katsayısı, cm²/s

F = Faraday sabiti

R = Gaz sabiti,

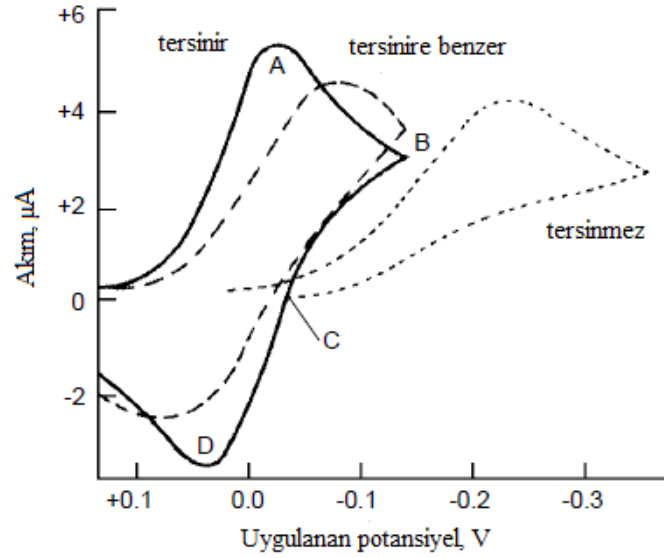
Randles-Sevcik eşitliğinden de anlaşıldığı gibi pik akımı, tarama hızının kareköküyle doğru orantılı olarak değişmektedir (Yavaş, 2015).

Bu özellikler:

- Anodik pik potansiyeli ile katodik pik potansiyeli arasında 25 °C de 59 mV' luk bir fark olmalı ($\Delta E_p = (E_{pc} - E_{pa}) = 59 \text{ mV}$)
- pik potansiyeli ($i_p/v^{1/2}$) ile tarama hızı (v) birbirinden bağımsız olmalı
- anodik pik akımının katodik pik akımına oranı 1' e eşit olmalı ($i_{pa}/i_{pc}=1$) şeklinde sıralanabilir.

Bir sistemin tersinir olması için yukarıdaki özelliklerin hepsinin geçerli olması gerekir. Bu özelliklerden bir veya birkaçı geçerli değil ise sistem tersinir değildir ve elektrot reaksiyonu ya tersinmezdir ya da kabul edilenden daha kompleks bir mekanizmaya sahiptir. Tersinir sistemlerde bütün potansiyeller için kütle aktarım hızı elektron aktarım hızından küçüktür. Bu durum Nernst eşitliğinin elektrot yüzeyi için geçerli olduğu durumdur. Tersinmez sistemlerde ise bunun tersi olduğundan yani elektron aktarım hızı yeteri kadar büyük olmadığından Nernst eşitliği de geçerli değildir. Bu durumda elde edilen CV voltamogramının şekli tersinir sistemlerde oluşandan daha farklıdır. Tersinmez durumlarda sistemin tersinir gibi görünmesi, potansiyel tarama hızının çok düşük olması ile elektron aktarım hızının kütle aktarım hızından daha yüksek olduğu durumlarda söz konusudur. Tarama hızı arttıkça kütle

aktarım hızı da artar ve elektron aktarım hızı ile aynı seviyeye gelir. Bu durum tarama hızı arttıkça anodik ve katodik pik potansiyellerinin birbirlerinden uzaklaşması ile gözlemlenir (Güney, 2010). Şekil 1.7’de tersinir ve tersinmez sistemlerde oluşan voltamogramların görüntüsü verilmiştir.



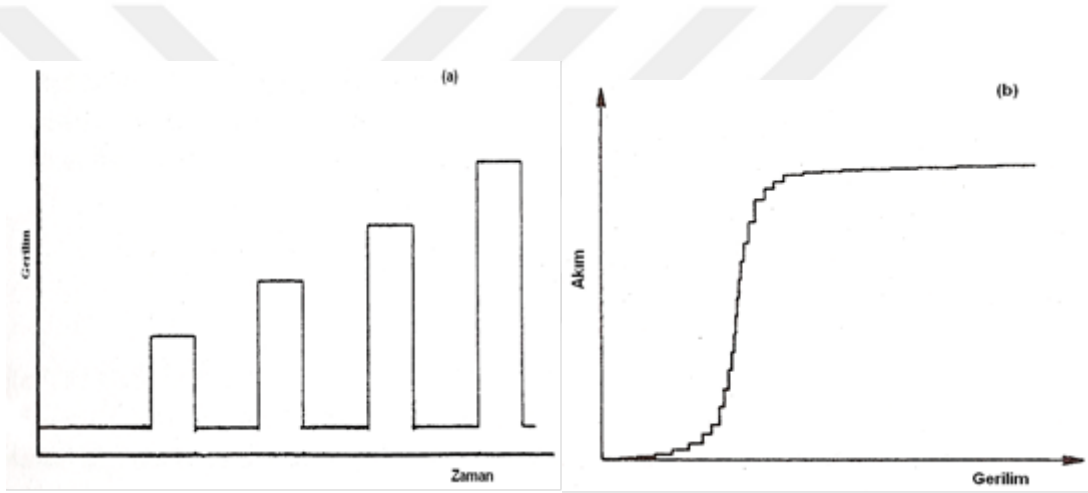
Şekil 1.7. Tersinir ve tersinmez durumlarda oluşan voltamogramlar

1.2.2.3. Puls voltametrisi (PV)

Puls voltametri yöntemleri, ilk kez Barker ve Jankin tarafından voltametrik tayinlerdeki dedeksiyon limitlerini düşürmek amacıyla ortaya konmuştur. Kullanılan puls voltametri yöntemleri uygulanan gerilim adımlarına karşı oluşan akımın örneklenmesi temeline dayanarak analiz yapar. Birbirini takip eden bu gerilim adımları, istenilen aralıklarla çalışma elektroduna uygulanır. Uygulanan bir gerilim adımından sonra oluşan yükleme akımı, eksponansiyel olarak hızlıca ihmal edilebilir değerlere düşer ancak faradayik akım daha yavaş azaldığından kolayca ölçülebilmektedir. Bu durumda yükleme akımı ile faradayik akım arasındaki fark etkin bir şekilde gözlemlenebilmektedir (Perçin, 2008). Puls voltametrisi; normal puls ve diferansiyel puls voltametrisi olmak üzere ikiye ayrılır.

1.2.2.3.1. Normal puls voltametrisi

Bu yöntemde, istenen zaman aralıklarında şiddeti giderek artan bir seri puls çalışma elektroduna uygulanmaktadır. Sistem pulsların şiddetinin lineer olarak artırılması ve bu sırada elektrotun uygulanan pulslar arasında analitin reaksiyonuna neden olmayacak sabit bir gerilimde tutulması prensibine dayanır. Akım değerleri uygulanan pulsun sonuna doğru yani yükleme akımının sıfıra yaklaştığı durumda ölçülmektedir. Bu akım değerleri potansiyele karşı grafiğe geçirildiğinde, sigmoidal şeklinde bir voltamogram elde edilmektedir (Perçin, 2008). Şekil 1.8’de normal puls voltametri yönteminde elektroda uygulanan uyarma sinyali ve elde edilen akım-potansiyel eğrisi verilmiştir.

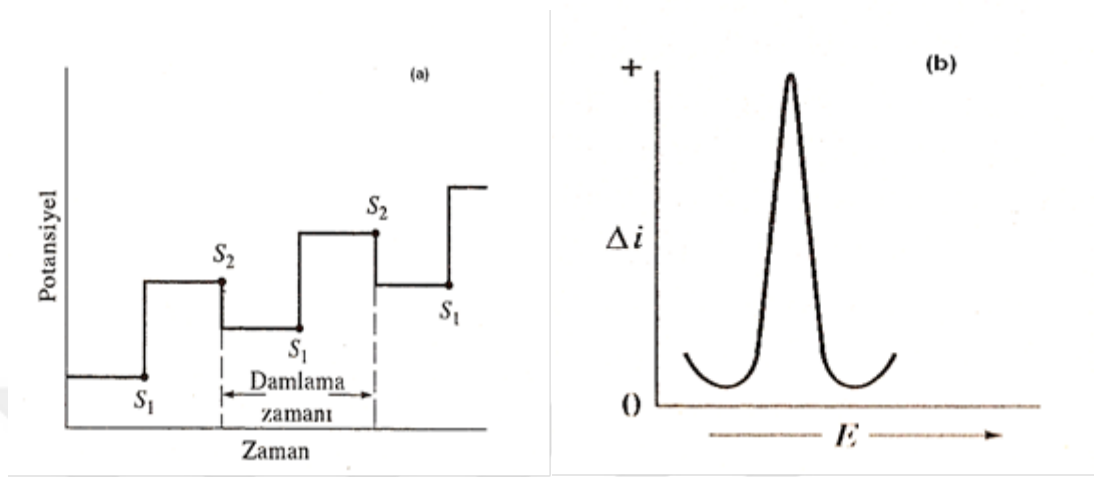


Şekil 1.8. Normal puls voltametrisinde (a) uyarma sinyali ve (b) elde edilen voltamogram

1.2.2.3.2. Diferansiyel puls voltametrisi

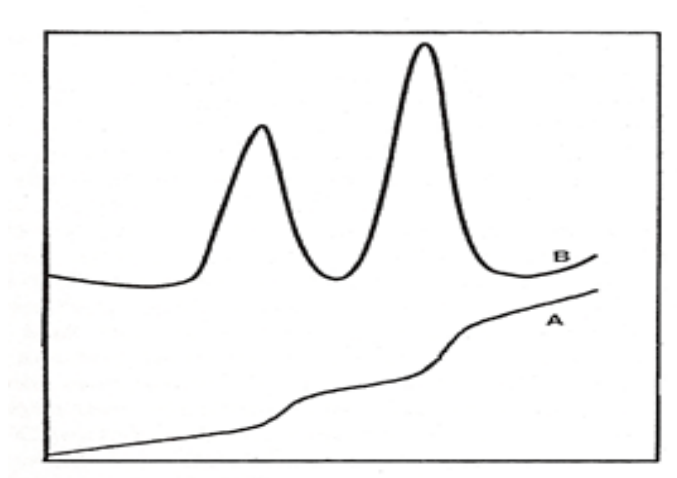
Diferansiyel puls voltametri (DPV), eser miktardaki organik, inorganik ve metalik iyonların tayini için kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde lineer olarak artmakta olan gerilim üzerine sabit şiddette pulslar bindirilir ve çalışma elektroduna istenilen zaman aralıklarında uygulanmaktadır (Şekil 1.9.a). Akım değeri ölçümü puls uygulamasından hemen önce ve puls uygulamasının sonuna doğru yani yükleme akımının yaklaşık sıfır olduğu durumda olmak üzere iki kez ölçülmektedir. Ölçülen bu akımlar arasındaki fark, potansiyele karşı grafiğe geçirildiğinde pik şeklinde bir voltamogram elde edilmektedir (Şekil 1.9.b). Elde edilen pikin tepe noktasındaki

gerilim, pik gerilimi olarak ifade edilir ve pikin yüksekliği de analitin derişimi ile orantılıdır (Perçin, 2008). Şekil 1.9’da diferansiyel puls voltametri yönteminde elektroda uygulanan uyarma sinyali ve elde edilen akım-potansiyel eğrisi verilmiştir.



Şekil 1.9. Diferansiyel puls voltametrisinde (a) uyarma sinyali ve (b) elde edilen voltamogram ($\Delta i = ES_2 - ES_1$)

Diferansiyel puls ölçümleri sonucunda alınan voltamogramın pik şeklinde olması, yükseltgenme gerilimleri yakın olan türlerin birbirinden ayrıldığı bir göstergesidir (Şekil 1.10). Bu sistemde bazı durumlarda 50 mV kadar farklı gerilimlerde pikler elde edilebilmektedir. Kantitatif tayinler sadece pik gerilimine değil, aynı zamanda pik yarı yüksekliğindeki pik genişliğine de bağlıdır ve pikin genişliği elektron stokiyometrisiyle ilişkilidir.

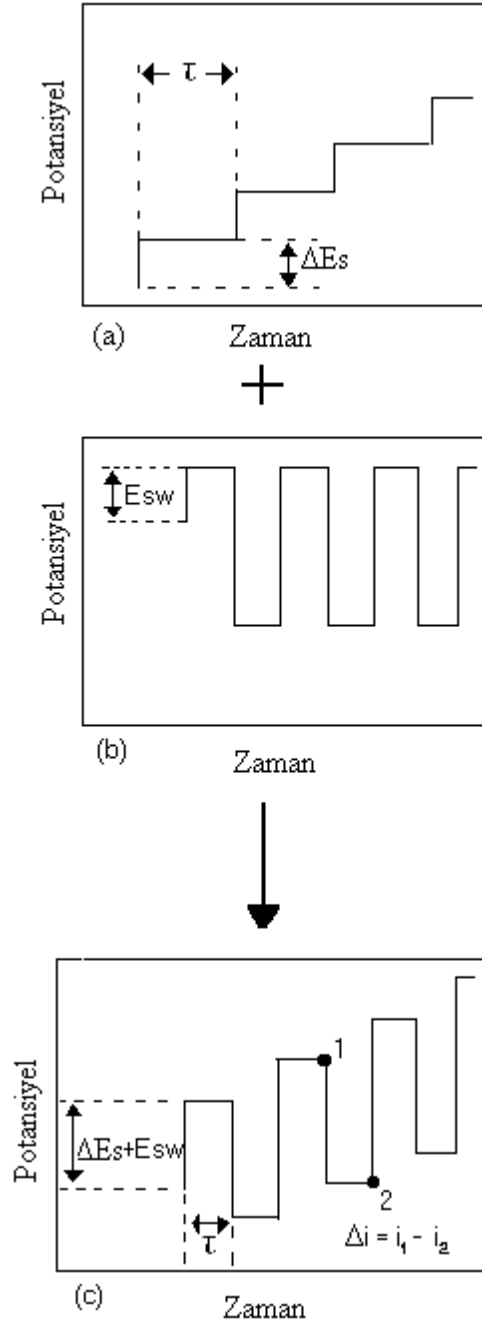


Şekil 1.10. 1mg/L kadmiyum ve kurşun iyonları karışımı için (A) normal puls ve (B) diferansiyel puls voltamogramları

Diferansiyel puls voltametrisinde, pulsun şiddeti ve gerilim tarama hızının seçimi hassasiyet, hız ve kararlılığı etkileyen önemli faktörlerdir. Örneğin, geniş puls şiddetleri geniş piklerin oluşmasına neden olmaktadır. Ölçümler sırasında genellikle 25-50 mV arasındaki puls şiddetleri uygulanırken tarama hızı olarak 5 mV/s kullanılmaktadır (Perçin, 2008).

1.2.2.4. Kare dalga voltametrisi

Bu voltametri son derece hızlı ve duyarlılığı fazla olan bir voltametri tekniğidir. 10 ms' den daha az sürede voltamogramın tamamı elde edilmektedir. Şekil 1.11.c'de, kare dalga voltametrisinde 1.11.b'deki pulsun 1.11.a'daki basamak sinyali üzerine bindirilmesi ile elde edilen uyarma sinyali verilmiştir. Basamaklı sinyalde her basamağın boyu ve puls periyodu eşittir ve yaklaşık 5 ms civarındadır. Basamaklı sinyalin potansiyel basamağı ΔE_s ile ifade edilen değer olup genellikle 10 mV' tur. Puls büyüklüğü ise $(2E_{sw})$, genelde 50 mV' dur. Sistem bu şartlar altında çalıştırıldığında 200 Hz' lik puls frekansına karşılık gelir ve bu durumda 1 V' luk bir taramayı 0.5 s'de yapabilir (Doğan Topal, 2011) Ölçümler çok hızlı yapıldığından birkaç taramanın sinyal ortalaması alınarak analizin kesinliğini artırılabilir. Kare dalga voltametrisinde tayin sınırı 10^{-7} ile 10^{-8} M arasında değişmektedir.



Şekil 1.11. Kare dalga voltametrisinde uyarma sinyallerinin oluşumu (Doğan Topal, 2011)

Günümüzde birkaç ticari firma kare-dalga voltametri cihazlarını piyasaya tanıtarak satışa sunmuştur. Bu yöntemin ilerde organik ve anorganik analizde büyük önem kazanacağı düşünülmektedir. Ayrıca, bu voltametri tekniğinin ilerde sıvı kromatografi için dedektör olarak kullanılabilmesi söz konusudur (Skoog vd., 2007).

1.2.3. Voltametrik analizde kullanılan bileşenler

Voltametrik analizde genel olarak kullanılan elemanlar voltametrik hücre, destek elektrolit, referans (karşılaştırma) elektrot, karşıt (yardımcı) elektrot ve çalışma (indikatör) elektrotudur.

1.2.3.1. Voltametrik hücre

Voltametrik hücre olarak, cam, kuartz veya teflondan yapılmış genellikle yukarıdan aşağıya doğru daralan bir görünüme sahip malzemeler kullanılır. Bu hücrenin yapıldığı malzemelerin kirlilik ve adsorpsiyon olaylarının en az gerçekleştiği maddelerden seçilmesi gerekmektedir (Yılmaz, 2008).

1.2.3.2. Destek elektrolit

Destek elektrolit çözelti içinde elektriksel iletkenliği sağlamak çözeltideki elektrot ve analitin arasındaki çekme ve itme kuvvetlerini sıfıra yakın bir değere kadar düşürmek için kullanılır. Böylece akım sadece difüzyon kontrollü olur (Skoog vd., 1998). Analizlerin bu şekilde gerçekleşmesi için çözeltiye inorganik bir tuz (KCl, KNO₃), mineral bir asitler (HCl, H₂SO₄) veya bir baz (NaOH) eklenir. Eğer analiz pH kontrollü ise destek elektrolit olarak Britton-Robinson, fosfat, sitrat ve asetat gibi tampon çözeltiler kullanılabilir (Henden, 2001).

1.2.3.3. Çalışma (İndikatör) elektrodu

Çalışma elektrodu, analizi yapılacak iyonun aktivitesinde meydana gelen değişikliğe çok kısa sürede cevap verebilen ve özelliklerini her zaman koruyabilen elektrotlardır. Her elektrodun potansiyel çalışma aralığı farklıdır ve bu aralık elektrot türüne, çözücüye, elektrolit türüne ve pH' a göre değişir. (Gündüz, 2004). Çalışma elektrodu olarak civa, platin, altın, paladyum, karbon (grafit, karbon pasta, camsı karbon) gibi elektrotlar yaygın olarak kullanılmaktadır.

1.2.3.4. Referans (Karşılaştırma) elektrodu

Referans elektrot, analit çözeltisinin bileşiminden etkilenmeyen belli bir sıcaklıkta sabit elektrot potansiyeline sahip bir yarı hücredir (Skoog vd., 2007).

İdeal bir referans elektrot;

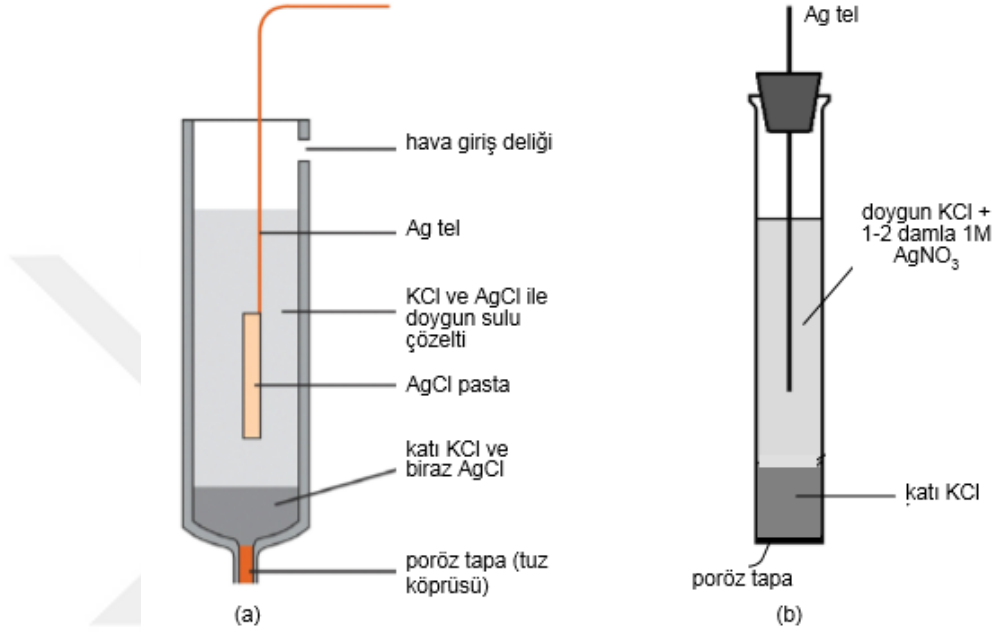
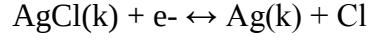
- 1) Tersinir özellik taşımalı ve Nerst eşitliğine uymalıdır.
- 2) Zamanla değişmeyen sabit bir potansiyel vermelidir.
- 3) Az bir akıma maruz kaldıktan sonra bile eski haline kısa sürede dönebilmelidir.
- 4) Sıcaklık değişimlerinden çok etkilenmemelidir (Gündüz, 2004).

Birçok referans elektrot yukarıdaki özelliklerin hepsini bir arada taşıyamaz ancak birden fazlasını içererek ideale yakın özellikler gösterir. Genellikle en çok kullanılan referans elektrotlar, referans hidrojen elektrot (SHE), gümüş/gümüş referans elektrot (Ag/AgCl) ve kalomel elektrottur. Referans hidrojen elektrot (SHE) hücre pil potansiyelleri ve pH ölçümleri için kullanılan önemli bir elektrottur. SHE' nin bu kadar önemli bir elektrot olmasına rağmen, elektrot yüzeyinin hazırlanmasında ve reaktif aktivitelerinin kontrolünde bazı güçlükler yaşanması sonucunda uygulama açısından pratik bulunmadığı için rutin ölçümlerde çok sık kullanılamamaktadır. Bu yüzden daha kolay hazırlanan, sağlam ve kullanımı daha pratik olan elektrotlar SHE' nin yerini almıştır (Skoog vd., 2007).

1.2.3.4.1. Gümüş/gümüş klorür elektrot

Gümüş/gümüş klorür (Ag/AgCl) referans elektrot seyreltik hidroklorik asit (HCl) çözeltisine daldırılmış bir gümüş tele, yükseltgeyici bir potansiyel uygulanması ile elde edilir. Bu şekilde tel üzerinde tele sıkıca bağlanmış ince bir gümüş klorür tabakası oluşturulur. Daha sonra hazırlanan tel, doymuş potasyum klorür çözeltisine daldırılır. Burada, tuz köprüsü devreye girer ve potasyum klorür çözeltisi ile çalışılan elektrot sistemini birbirine bağlar. Bu elektrot, gümüş klorür ile doyurulmuş potasyum klorür çözeltisine gümüş elektrodun daldırılmasıyla hazırlanır. Doymuş potasyum klorür çözeltisiyle hazırlanmış elektrodun standart hidrojen elektroduna

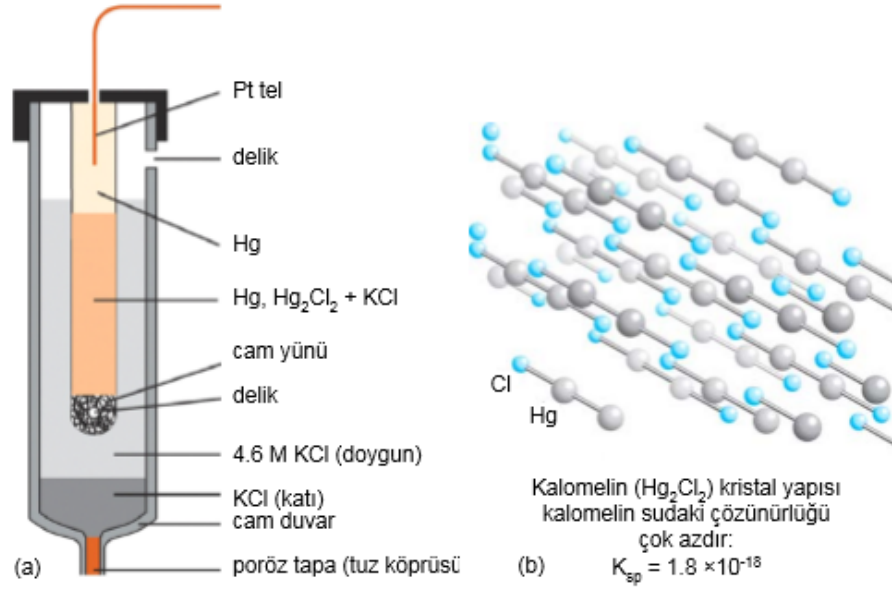
karşı 25 °C'deki potansiyeli 0.199 V dolaylarındadır (Skoog vd., 1998). Elektrot denge reaksiyonu ve şematik olarak gösterimi (Şekil 1.12) aşağıda verilmiştir.



Şekil 1.12. (a) Bir gümüş/gümüş klorür elektrodun ve (b) laboratuarda hazırlanabilen gümüş/gümüş klorür elektrodun şematik görünümü (Skoog vd., 2007).

1.2.3.4.2. Kalomel elektrot

Analizlerde genellikle kullanılan diğer bir referans elektrot da doygun kalomel elektrottur (DKE). Bu elektrodun, yapısı doygun cıva(I) klorür (kalomel) ile temasta olan cıvadan oluşmakta ve belirli bir konsantrasyonda potasyum klorür içermektedir. Bu elektrot hazırlanırken platin tel, diğer iletken materyalle elektriksel teması sağlamak için cıvaya daldırılır ve ikinci elektrolite uzanan tuz köprüsü ile de devre tamamlanır. Doygun kalomel elektrodun potansiyeli 0,24 V'tur (Skoog vd., 2007). Şekil 1.13'de kalomel elektrodun şematik gösterimi ve kristal yapısı verilmiştir.



Şekil 1.13. Tipik bir kalomel elektrodun, ve (b) kalomel kristalinin şematik görünümleri (Skoog vd., 2007).

1.2.3.5. Karşıt (Yardımcı) elektrot

Voltametrde kullanılan üçlü elektrot sistemlerinde kullanılan üçüncü elektrot ise karşıt (yardımcı) elektrottur. Karşıt elektrodun görevi elektronlar için kaynak oluşturarak pilden akım geçmesini sağlamaktır. Genellikle potansiyeli bilinmez ve ölçülmez. Bu elektrot için en uygun malzeme soy metallerdir.

Dengede olan bir elektrokimyasal hücreye dışarıdan denge potansiyelini bozan bir potansiyel uygulandığında, sistem yeniden dengeye ulaşmaya çalışır. Bu sırada bir elektrot tepkimesi meydana gelir ve devreden akım geçer. Voltametrik hücrede bulunan alanı çok küçük olan mikro çalışma elektrodu ile karşılaştırma elektrodu arasına uygulanan ve değeri zamanla değiştirilen potansiyele karşı, çalışma elektrodu ile karşıt elektrot arasındaki akım değeri ölçülür. Voltametrik ölçümlerde analizi yapılacak maddenin elektrokimyasal davranışını incelemek için elektroda uygulanması gereken potansiyel değeri aralığı kullanılan çalışma elektrodu, çözücü ve elektrolitin türlerine bağlı olarak değişmektedir (Öztekin, 2008).

1.3. Ağır Metaller

1.3.1. Ağır metallerin çevre kirliliğine etkileri

İnsanların metallerin işlenebilirliğini keşfetmesi ile metaller doğal durumları dışında doğaya yayılmaya başlamışlardır. İnsanlar ağır metalleri etkilerini bilmeden çeşitli araç, gereç ve süs eşyası olarak kullanmışlardır. Sanayinin gelişmesi ve ağır metal içeren birçok malzemenin kullanılması ile endüstri bölgelerinde ağır metal kirliliği artmış ve canlıları tehdit edici boyutlara ulaşmıştır.

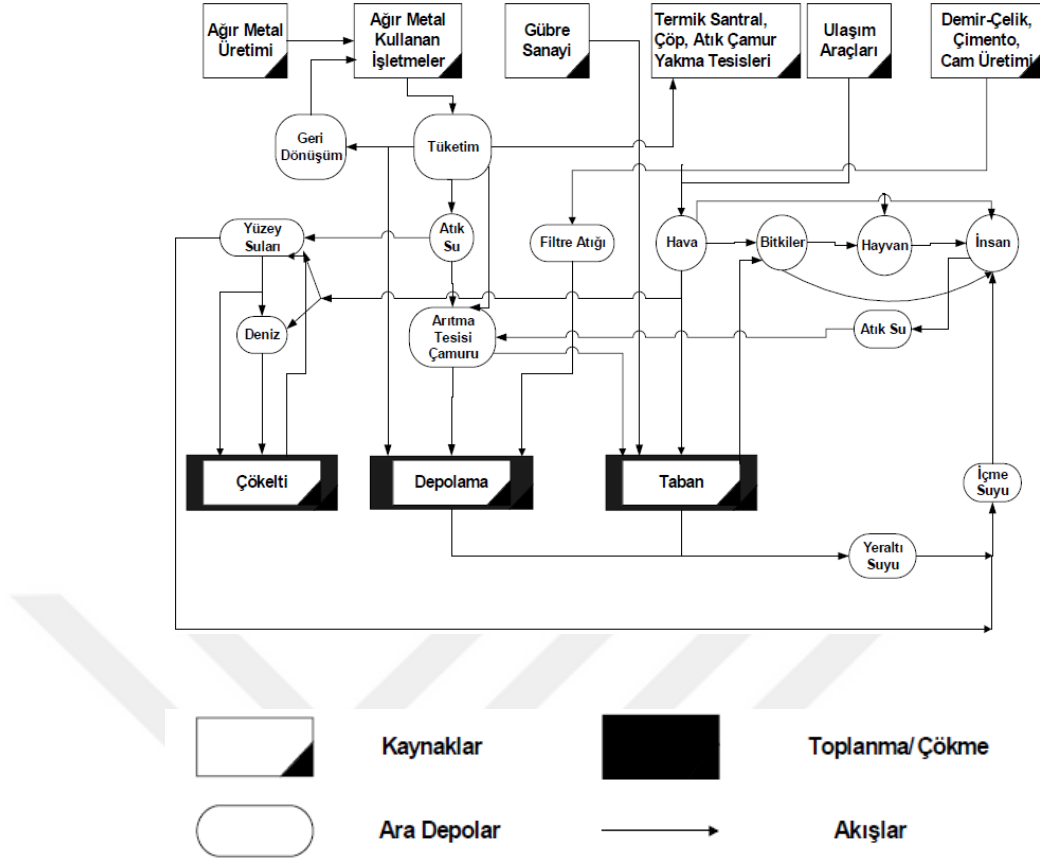
Ağır metaller, yüksek yoğunluğu olan ve düşük konsantrasyonlarda bile toksik veya zehirleyici etkiye sahip olan metaller olarak bilinmektedir. Gerçekte ise fiziksel özellikleri bakımından yoğunluğu 5 g/cm^3 'ten daha yüksek olan metallere denilmektedir. Kurşun, kadmiyum, krom, demir, kobalt, bakır, nikel, civa ve çinko bu gruptaki metallerden olup toplam sayı ise altmışın üzerindedir. Bu elementleri yer küre üzerinde kendi doğaları gereği genellikle karbonat, oksit, silikat ve sülfür halinde stabil bileşikler olarak veya silikat grupları içerisinde bulmak mümkündür (Kahvecioğlu, 2004).

Ağır metaller, dünyamız üzerine jeolojik ayrışma olayları, sel suları, şehirseller atıklar, şehirlerarası taşıt trafiği, maden tasfiyeleri, ilaçlar, tarım arazilerinde kullanılan gübreler, çöp yığınlarının oluşturduğu sızıntı sular, endüstriyel atıklar ve çok çeşitli endüstriyel baca gazları gibi faktörler ile yayılmaktadır (Haktanır, 1983; Tok, 1997; Uzunoğlu, 1999). Endüstride ağır metaller en çok çimento üretimi, demir çelik sanayi, termik santraller, cam üretimi, çöp ve atık çamur yakma tesislerinde kullanılmaktadır. Çizelge 1.1'de temel endüstrilerden atık olarak çevreye yayılan metal çeşitleri gösterilmiştir (Rether, 2002).

Çizelge 1.1. Temel endüstrilerden atılan metal çeşitleri (Rether, 2002)

Metal Çeşitleri								
Endüstri Adı	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Ni	Sn	Zn
Petrokimya	+	+	-	+	+	-	+	+
Gübre Sanayi	+	+	+	+	+	+	-	+
Enerji Üretimi (Termik)	+	+	+	+	+	+	+	+
Kağıt Endüstrisi	-	+	+	+	+	+	-	-
Klor-Alkali Üretimi	+	+	-	+	+	-	+	+
Demir-Çelik Sanayi	+	+	+	+	+	+	+	+

Ağır metallerin su kaynaklarına taşınması, endüstriyel atıkların veya asit yağmurlarının toprağa karışması, bileşiminde bulunan ağır metalleri çözmesi ve çözünen ağır metallerin ırmak, göl ve yeraltı sularına ulaşması ile gerçekleşir. Su kaynaklarında ağır metaller aşırı derecede seyreltik hale gelirler. Kısmen sülfat karbonat, sülfür olarak katı bileşikler oluşturarak suların tabanına çöker ve bu bölgede zenginleşirler. Sulardaki sediment tabakasının adsorpsiyon kapasitesi oldukça sınırlı olduğundan ağır metal konsantrasyonu sürekli olarak artış gösterir ve bu sular metallerce zengin hale gelir. Havaya bırakılan ağır metaller ise, toprağa, buradan bitkiler ve besin zinciri yoluyla da hayvanlara ve insanlara kadar ulaşırlar. Aynı zamanda insanlar ve hayvanlar tarafından havadan aerosol olarak veya toz halinde solunarak organizmaya alınırlar (Kahvecioğlu, 2004). Şekil 14'te ağır metallerin doğaya yayılmaları şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.14. Şematik olarak ağır metallerin doğaya yayınımları (Rether, 2002; John vd.,1996)

1.3.2. Ağır metallerin canlılar üzerindeki etkileri

Ağır metaller biyolojik aktivitelere katılma durumlarına göre hayati öneme sahip ve sahip olmayan olarak ikiye ayrılırlar. Hayati öneme sahip olanlar organizma yapısında belirli bir konsantrasyonda bulunmalıdırlar. Bu metallerin biyolojik olayların gerçekleşmesindeki reaksiyonlara katılmalarından dolayı besinler yoluyla düzenli olarak alınmaları gereklidir. Buna karşın hayati öneme sahip olmayan ağır metaller çok düşük konsantrasyonda bile canlıların psikolojik halini etkileyerek sağlık sorunlarına yol açabilmektedirler. Bu gruba en iyi örnek kükürtlü enzimlere bağlanan civadır (John vd.,1996).

Bir ağır metalin hayati öneme sahip olup olmadığı dikkate alındığında bu durum organizmaya da bağlıdır. Bazı sistemlerde ağır metallerin etki mekanizması konsantrasyona bağlı olarak değişmektedir. Örnek olarak nikel, bitkiler açısından

toksik etki yaratırken, hayvanlar için iz element olarak bulunması gereklidir. Bu metallere kurşun, nikel, bakır, kobalt, çinko, kadmiyum, krom, arsenik, gümüş ve civa gibi metal iyonları kalıcı etki oluşturdıklarından dolayı canlı sistemler ve çevre sağlığı açısından önem taşımakta ve belirli bir sınırı aşınca da son derece toksik etkiler göstermektedirler (Gadd ve Griffiths, 1978; Ting vd., 1991; Wong ve Kwok, 1992).

Ağır metaller, organik maddeler gibi kimyasal ya da biyolojik yöntemlerle parçalanmamaktadır. Bir metal iyonu ortamdaki diğer metal iyonu ile birleşerek başka bir metal bileşiğine dönüşebilmekte ve bu dönüşmeler sonucunda, bazen bu metallerin çok toksik ve suda çözünebilen bileşiğini de oluşturmaktadır (Uzunoğlu, 1999). Sularda bulunan birçok ağır metalin karakteristik özelliği HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- , F^- ve NO_3^- gibi inorganik iyonlarla birleşerek kompleks oluşturmaya olan eğilimlerinden kaynaklanmaktadır (Bebek, 2001).

Canlıların yaşam sürecinde metallerin büyük önemi vardır. Sodyum, potasyum, kalsiyum, demir, krom gibi metaller, canlı vücudunda görevleri olan ve mikronutrientler olarak adlandırılan gruptadırlar. Bu metaller, redoks reaksiyonlarında kullanılır, elektrostatik interaksiyonlarda molekülleri stabil halde tutar, enzimlerde yapısal bileşen olarak görev alır ve osmotik basıncın düzenlenmesinde rol oynarlar. Örneğin, bakır insanlarda ve hayvanlarda kırmızı kan hücrelerinin, bir çok oksidasyon ve redüksiyon prosesinin en önemli parçasıdır (Bigersson vd., 1988).

Bazı metallerin yararlı hiçbir etkisi olmamasının yanında birtakım canlı grupları üzerinde tahribatlara ve hastalıklara sebep oldukları bilinmektedir. Bu metallerin görevi ise, ligand interaksiyonunu inhibe ederek gerekli olan metallerin bağlanma bölgelerine bağlanmasını engellemektir. Bundan dolayı bu iki grup yani canlılar için yararlı ve yararsız olan metaller de yüksek derişimlerde hücre membranına zarar verirler, enzim spesifitesini bozabilirler, hücresel işlevleri durdurabilirler ve DNA'nın yapısını değiştirerek hasar verebilirler. Ağır metallerin toksik etki göstermesi ağır metalin türü, konsantrasyonu, ortam pH' ısı ya da metal iyonlarının çözünürlüğü, kimyasal yapısı, redoks ve kompleks oluşturma kabiliyeti gibi sebeplerden kaynaklanabilir. Bu sebeple sürekli tüketildiklerinden içme suyu ve

yiyeceklerin içermesi gereken maksimum konsantrasyon değerleri belirlenmiştir ve yasal kuruluşlar tarafından düzenli olarak kontrol edilerek denetlenmesi zorunlu hale getirilmiştir (Eltem, 2002). Bazı ağır metallerin içme sularında izin verilen maksimum derişim değerleri, Çizelge 1.2’de verilmiştir.

Çizelge 1.2. İnsan sağlığının korunması için çeşitli metallerin içme sularında mücade edilen maksimum derişimleri (Resmi Gazete:17.02.2005)

İçme Suyunda Bulunan Metaller	TSE Türk Standartları Enstitüsü (mg/L)	EC Avrupa Birliği (mg/L)	WHO Dünya Sağlık Teşkilatı (mg/L)
Bakır (Cu)	2.0	2.0	2.0
Cıva (Hg)	0.0001	0.0001	0.0001
Kurşun (Pb)	0.01	0.01	0.01
Kadmiyum (Cd)	0.005	0.005	0.005
Selenyum (Se)	0.010	0.010	0.010
Nikel (Ni)	0.02	0.02	0.02
Gümüş (Ag)	0.01	0.01	0.01
Mangan (Mn)	0.005	0.005	0.005
Krom (Cr)	0.05	0.05	0.05
Demir (Fe)	0.2	0.2	0.3

1.3.3. Ağır metal tayininin önemi

Günümüzde hava, su ve çevre kirliliği problem sebeplerinin belirlenebilmesi için birçok yöntem geliştirilmekte bu aşamada da milyarlarca dolar para harcanmaktadır. Numunelerin toplanması, laboratuvarlarda analiz etmek için kullanılacak alet ve ekipmanların sağlanması için oldukça büyük maliyetler gerekmektedir (EPA, 1998). Bu analizlerin en önemli basamağı olan numunelerin toplanması aşamasında ortaya çıkabilecek sistematik hatalar yapılacak analizin güvenilirliğini tehlikeye atmakla birlikte elde edilecek sonuçların doğruluğunu ve alınacak tedbirleri de olumsuz yönde etkilemektedir (Hopps, 1972; Nürnberg, 1984).

Doğal sularda yapılacak eser metal kirliliklerinin tayininde, numune alınan kabın duvarlarına metal iyonlarının adsorbe olması nedeniyle, eser metallerin kaybedilmesi ya da artması riski söz konusu olduğundan büyük sıkıntılar yaşanmaktadır (Hopps, 1972). Bu yüzden her türlü kimyasal bilginin zamanında, güvenilir, hızlı, ucuz ve kesin olarak elde edilebilmesi için bu metallerin yerinde ve zamanında kantitatif ölçümlerinin yapılması çok önemlidir. Ayrıca bu sulardaki toksik ağır metallerin düzeyleri, eser (ppb) ya da ultra eser (ppb altı) miktardadır (Nürnberg, 1984; Tercier ve Buffle, 1993). Bundan dolayı kullanılacak yöntemin duyarlılığının fazla, doğruluk derecesinin yüksek, kesinlik belirten ve uygun dinamik alan gibi özelliklere sahip olması gerekir. Bu özelliklere ek olarak pratik bir analitik yöntemden, numunenin alınacağı yerde ölçüm yapılabilmesi, kısa sürede analizin cevabını vermesi ve kullanılacak aletin ise bu iş için uygun, küçük ve hafif olması istenmektedir

Çevresel su analizinde metal kirliliklerinin tanınmasında, ICP atomik emisyon spektroskopisi, ICP-MS, X-ışınları floresans spektrometresi, iyon kromatografisi, alevli ve grafit fırın atomik absorpsiyon spektroskopisi, nötron aktivasyon gibi analitik teknikler yanında, sıyırma analizlerine dayanan elektrokimyasal tekniklerde kullanılmaktadır (Tercier ve Buffle, 1993; Anderson vd., 1996). Bu yöntemlerin bir çoğunda numunelerin alınarak laboratuvar ortamına getirilmesi gerekir ve analizler çok zaman alıcıdır. Özellikle de nötron aktivasyon analizi ve atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) gibi hassas teknikler, numunedeki toplam metal derişimini analiz etmektedir. Bu yüzden doğal sulardaki eser metallerin kimyasal formlarını bu teknikler ile birbirinden ayırmak uygun değildir.

Kromatografi yöntemi ile genellikle eş zamanlı analizler yapılmaktadır (Nagaosa ve Mizuyuki 1995; Zolotov, 1995). Spektroskopi, anodik sıyırma voltametrisi veya potansiyometrik sıyırma gibi yöntemler ise tanıma işlemi için kullanılır. Kromatografik teknikler oldukça başarılı olmasına rağmen çok zaman alıcıdır ve kısa sürede cevap isteyen analizlere ihtiyaç duyulduğundan çok miktardaki numunenin analizlerinde kullanılabilecek uygun teknikler değildir. Bunlara alternatif olarak enerji dağıtıcı X-ışınları floresans spektrometrisi (Lau ve Ho 1993), atomik spektrometri yöntemi (Liu, 1993) ve elektroanalitik teknikler çeşitli analitlerin multielement analizlerinde başarılı olarak kullanılabilmektedir (Yıldırım, 2013). Bu tekniklerin kromatografiye karşı hızlı olmaları, örnek uygulama zamanını azaltmaları

gibi bazı avantajları vardır. Son yıllarda ise elektroanalitik teknikler, düşük maliyet, hatasız ve kesin sonuçlar vermesi, yüksek seviyede hassaslığı sebebiyle eser miktardaki metallerin tayininde sıklıkla tercih edilmektedir (Panelli, 1993). Bu tekniklerle, özellikle iyon seçici elektrotlar kullanılarak voltametri, potansiyometri ve anodik sıyırma voltametrisi ile önceden ayırma işlemleri yapmadan metal türlerinin tayin çalışmaları yapılabilmektedir.

1.3.4. Bakır

Bakır, ilk olarak Kıbrıs'ta bulunmuş ve adını da buranın Latincesinden (aes cyprium=Kıbrıs cevheri, cyprium ve daha sonra Cuprum) almıştır. İlk kez Mısırlılar tarafından üretilmiş ve M.Ö. 3000 yılından itibaren (Bronz Çağı) Anadolu, Yunanistan ve Hindistan'da mekanik özellikleri yüzünden alaşımlandırma yolu ile artırılarak kullanılmıştır (Güven, 2004). Doğada 200'den fazla bakır minerali bulunduğu bilinmektedir ancak bunların sadece 20 tanesinin bakır cevheri olarak endüstriyel alanda önemli bir yeri vardır. Dünyadaki bakır rezervlerinin % 68'ine Şili, ABD, Sovyetler Birliği, Zambiya, Peru, Zaire ve Kanada sahip iken, % 32' lik kısmına ise diğer ülkeler sahip olmakta ve yaklaşık 650x106 ton üretim yapıldığı tahmin edilmektedir (Kartal vd., 2004).

1.3.4.1. Bakırın genel özellikleri

Bakır, periyodik tablonun 1B grubunda bulunan geçiş metali elementlerindendir. Atom numarası 29 ve molekül kütlesi 63.546 g/mol'dür. Atmosferik koşullarında metalik gri renginde bulunmayan iki metalden birisidir. Birçok izotopa sahip olan bakırın iki izotopu radyoaktif olmayıp (^{63}Cu ve ^{65}Cu) diğer izotopları ise (58, 59, 60, 61, 62, 64, 67 ve 68) radyoaktiftir. Bakır elektron dizilişi ile de alkali metal grubundan ayrılmaktadır. Çünkü alkali metallerde, çekirdeğin en dıştaki elektronu çekim gücü bakırın çekim gücünden daha güçlüdür. Bakır elementi doğada oksit ve sülfür filizleri halinde bulunabilmektedir. Oksit filizleri tenorit (CuO), kuprit (Cu_2O), melahit ($[\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2]$), azurit ($[\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2]$) ve turkuaz ($\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8$) şeklinde, sülfür filizleri ise kovellit (CuS), kalkosit (Cu_2S), kalkopirit (CuFeS_2), bornit (Cu_5FeS_4) ve tetrahedrit (Cu_3SbS_3) şeklindedir. Bakırın en çok elde edildiği bileşikler sülfür grubu olup, bu bileşiklerden %97-99 saflıkta

bakır elde edilmektedir. Elektroliz yöntemi ile ise çok daha saf bakır elde edilebilir (Sönmez, 2010). Çizelge 1.3’de bakırın kimyasal ve fiziksel özellikleri verilmiştir.

Çizelge 1.3. Bakırın fiziksel ve kimyasal özellikleri (Sönmez, 2010)

Sembolü	Cu	Özgül Direnci	1.682 mikroohm-cm
Atom Numarası	29	Elektron Dizilimi	Ar 3d10 4s1
Atom Kütlesi	63.546 g/mol	Değerlikleri	+1, +2, +3
Yoğunluğu (20 °C’de)	8.93 g/cm ³	İzotopları	58-68 arası
Kaynama Sıcaklığı	2595 °C	Kararlı İzotopları	63 ve 65
Erime Sıcaklığı	1083.4 °C	Elektronegatifliği	1.9 eV
Özgül Isısı	0.0919 cal/g/°C	Birinci İyonlaşma Potansiyeli	7.6 eV
Isı İletkenliği	0.934 W/mK	Kristal Sekli	Kübik
Sertliği	3.0 Mohs Ölçeği	Görünüş	Metalik Kahverengi

Bakır, bileşiklerinde +1 ve +2 değerliklerini alır (Garret, 1959). Çok özel durumlarda oluşturduğu bileşikler ise +3 değerlik alabilir. Ancak sulu çözeltilerinde bu değerliğini birkaç saniye kadar koruyabilir. +1 değerlikli bakır iyonunun (bakır(I)) yükseltgenip indirgenmesi kendi kendine gerçekleştiği için sulu ortamlarda serbest halde bulunamaz. Burada oluşan reaksiyona disproporsiyonasyon denilmekte ve bu reaksiyonda hem bakır(II) iyonu hemde metalik bakır meydana gelmektedir (Charles, 1987).

1.3.4.2. Bakır elementinin önemi

Bakır demirden sonra en çok kullanılan ikinci metaldir. Bakır elementinin dünyanın birçok yerinde bulunması, çok geniş bir üretim alanına sahip olması, ısıyı ve elektriği iyi iletmesi, endüstriyel alanda büyük öneme sahip alaşımları (çinko-bakır: pirinç, çinko ve demir dışı metallerle yaptığı alaşım: bronz), korozyona ve aşınmaya karşı direnci, dövülerek işlenebilme ve çekmeye karşı dayanıklılığı gibi birçok avantajı vardır. Bu avantajlarından dolayı endüstride ve çeşitli alanlarda kullanım için tercih edilmektedir (Güler ve Çobanoğlu, 1997; Boşgelmez vd., 2001; Kartal vd., 2004).

Bakır, doğaya madenlerden çıkan atıklar, boyalar, ahşap materyal koruyucuları, tesisatlar ve pestisitler vasıtasıyla karışmaktadır. Havaya ise volkanik patlamalardan ve yerdeki tozun havalanması gibi doğal sebeplerle yayılmaktadır. İşlenmiş ahşap ürünleri de yüksek oranda bakır elementi içermektedir. Bunların dışında da otomotiv sektöründe, basınçlı sistemlerde, vana ve boru üretiminde elektrik santrallerinde, elektrik ve elektronik alanlarında kullanılmaktadır (Güler ve Çobanoğlu, 1997). Ayrıca bakır, küçük ve basit yapıları canlılar için zehir özelliği gösterir. Bu sebeple bakır ve bileşikler fungusit, biosit, anti bakteriyel madde ve böcek zehiri olarak tarımsal alandaki zararlılara ve yumuşakçalara karşı çok yaygın bir şekilde kullanılır (Sayılı ve Akman, 1994). İçme suyu depolarının ve kazanlarının, alglerden ve diğer parazitler canlılardan arındırılmasında ve gıda üretim teknolojisinde bakır bileşiklerinden çok miktarda yararlanılır (Dökmeci, 1994).

1.3.4.3. Bakırın canlılar üzerindeki etkileri

Bakırın insan vücudu için önemi 19. yüzyıldan bu yana bilinmektedir. Bakırın insan vücudundaki değeri çok düşük olmasına rağmen, bu miktar bile vücudun normal işlevlerini yerine getirebilmesi için oldukça önemlidir.

İnsan vücudu için bakır; amino asitlerin, yağ asitlerinin ve vitaminlerin normal koşullarda metabolizmadaki reaksiyonlarını yerine getirebilmesi için vazgeçilmez bir elementtir. Birçok proteinin ve önemli enzimin yapısında bulunan bakır, demirin fonksiyonlarını yerine getirmesinde aktivatör görevi yapar. Hemoglobine bağlı demirin korunabilmesi ve vücuttaki C vitamininin kullanımı için gerekli elementlerden biridir. Sinirler, beyin ve bağ dokusu için de bakır alınması gereklidir. Bakır zarar gören vücut dokusunun yeniden oluşumunda kullanılan enzimlerin hayati komponentidir. Kronik bakır zehirlenmesi olarak bilinen, “Wilson Hastalığı” karaciğer sirozu, beyin hasarı, böbrek hastalığı gibi hastalıklarla beraber ortaya çıkan bir hastalıktır. Ayrıca bakır karaciğerde depolanabilen elementlerden biridir (Güler ve Çobanoğlu, 1997).

Yetişkinler için 2.0 mg bakırın günlük ihtiyacı karşılamak için yeterli olduğu tespit edilmiştir. Fakat fazla miktarda vücuda alınması sonucu hücre tahribatı, damar hastalıkları, böbrek ve karaciğer rahatsızlıkları ve depresyonla birlikte ortaya çıkan

merkezi sinir sistemi irritasyonları görülebileceği saptanmıştır (Güler ve Çobanoğlu, 1997). Bakırın eksikliği halinde ise, sinir sisteminde sinir impulslarının iletiminde bozukluklar ortaya çıkar. Bu elementin diğer bir özelliği ise morötesi ışınlarından vücudumuzu koruyarak bizim güneşin zararlı etkilerine maruz kalmamızı engellemesidir. Bu durum bakır elementinin, derinin rengini koyulaştırarak mor ötesi ışınlardan koruyan melanin pigmentinin oluşmasında etkin rolü olan enzimin bir parçasını oluşturması ile gerçekleşmektedir (Yaşar, 2009; Sönmez, 2010).

Bitkilerin bünyesinde bakır elementi hareketli halde değildir. Bakır(II) ve bakır(I) şelat halinde bitkilere alınır. Bakır, bitkilerde oksidaz enziminin aktivasyonunda, karbohidrat metabolizmasında, bazı proteinlerin yapısında görev alır. Ayrıca fotosentez reaksiyonlarında da kullanılan bakırın eksikliğinde, bitkinin gelişmesinde zayıflık, yapraklarında klorozis ve solmalar görülür (Boşgelmez vd., 2001).

Bakır miktarının bitkide normal şartlardaki eksikliği stres, fazlalığı ise klorozis, nekrozis, büyüme inhibisyonu gibi bazı olumsuz etkilere sebep olur (Marschner, 1995). Bitkilerde bakırın fonksiyonları; fotosentetik elektron taşıma, oksidatif strese karşı tepki reaksiyonları, mitokondrial solunum, hormon sinyal mekanizmaları ve hücre çeperi metabolizması şeklindedir. Bitkinin büyümesi için gerekli olan bakır miktarının fazla olması durumunda oksidatif tahribat gerçekleşmektedir. Bakır bitkinin beslenmesi için eser miktarlarda kullanılmalıdır ve yüksek konsantrasyonları hücrelerde toksik etki yapmaktadır (Clemens, 2001). Bakırın toksik seviyelerinde; köklerde büyümenin baskılanması, kök kütikulasında kalınlaşmalar, yan köklerin oluşmasında azalma ve koyu renkli beneklerin oluşması şeklinde belirtiler görülür. Ayrıca bakır bitkinin kök dokularında birikmeye daha fazla eğilimli olduğundan, bakırın gövdeye iletimi çok daha az olur (Kartal vd., 2004).

1.4. Cyanex Bileşikleri

Cyanex ekstraktantlar organofosfor bileşikleridir. Kimyasal kompozisyonlarına ve yapısal özelliklerine bağlı olarak, cyanex 921, cyanex 272, cyanex 301, cyanex 923, cyanex 471X, cyanex 302, cyanex 925 gibi isimlerle adlandırılırlar. Çözücü ekstraksiyon reaktifi olan cyanex 921 ve 923 geniş bir uygulama alanına sahiptir.

Atık sulardan organik çözünen ve inorganik mineral asitlerin geri kazanımı ve metal ekstraksiyon proseslerinde spesifik uygulamaları mevcuttur. Son yıllarda metal iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılması çalışmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır.

1.4.1. Cyanex 921 (TOPO) genel özellikleri

Trioktilfosfin oksit (TOPO) yeni ticari adı ile Cyanex 921 bir organofosfor bileşiğidir ve $OP(C_8H_{17})_3$ formülü ile gösterilir. Cytec tarafından geliştirilen çözücü ekstraktant reaktifleri ailesinin ilk üyesidir. % 99' luk trioktilfosfin oksit aktif madde içeriğiyle yüksek kaliteli bir reaktiftir. Oda sıcaklığında dayanıklı beyaz bir katıdır (Watson vd.,1992). Çizelge 1.4' te Cyanex 921 bileşiğinin özellikleri verilmiştir.

Çizelge 1.4. Cyanex 921 bileşiğinin özellikleri

Kimyasal formül	$OP(C_8H_{17})_3$
Molekül kütlesi	386.64 g/mol
Kaynama noktası	411.2 °C
Erime noktası	47-52°C
Görünüm	Beyaz, opak kristaller
Saflık	% 93
Viskozite	150 cp

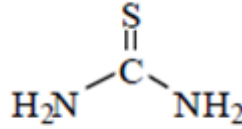
Trialkilfosfin oksitler arasında Cyanex 921 organofosforlu solvatlaştırıcı reaktif grubunun en kararlı üyesidir. Çözünürlüğü ise aromatik çözücülerde alifatik olanlardan daha yüksektir. Cyanex 921'in toksisitesi incelendiğinde, ağızdan ve deriden LD50 değerleri sırasıyla >10.0 g/kg ve 2.83 g/kg'dır. Tavşanlar üzerinde yapılan çalışmalarda ise belirgin cilt ve göz tahrişine sebep olduğu belirlenmiştir. Havadaki maddenin solunması ile solunum sisteminin zarar görebileceği ve Ames Salmonella testinde mutajenik olmadığı belirlenmiştir.

Cyanex 921 metal iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılması çalışmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Lityumun pillerde ve seramiklerde yaygın olarak

kullanılması nedeniyle, kaynaklardan lityumun geri kazanılması için cyanex 921 kullanarak yeni bir çözücü ekstraktant işlemi geliştirilmiştir. Ayrıca fenol, petrol, çelik ve kömür gazlaştırma endüstrilerinde olduğu gibi sulu atıklarda ortaya çıkan bir maddedir. Cyanex 921, fenolün geri kazanımında güçlü bir ekstraktanttır (Madane, 2013).

1.5. Tiyoüre Bileşikleri

Tiyoüreler, yapılarında karbon (C), azot (N), kükürt (S) atomlarına sahip ve CSN_2H_4 genel formülüyle ifade edilen bileşiklere denir (Şekil 1.15). Hidrojen dışında azot atomları üzerinde çeşitli gruplara sahip tiyoürede $\text{C}=\text{S}$ bağı uzunluğu 160Å 'dur. Yapısında kükürt (S) bulunduğundan dolayı bir çok kalitatif ve kantitatif analiz için kullanımı uygundur (Li, 2004).



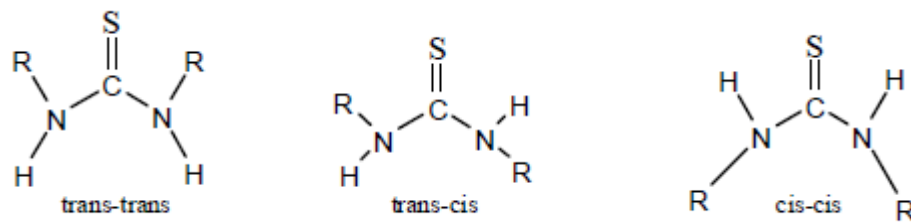
Şekil 1.15. Tiyoüre' nin yapısı (Li, 2004)

1.5.1. Tiyoürenin genel özellikleri

Tiyoüreler yapılarındaki aktif olan kükürt (S) ve azot (N) atomlarından dolayı üstün hidrojen (H) bağı oluşturma özelliğine sahiptir (Zhou vd., 2004). Hidrojen (H) bağının varlığı tiyoürenin çözücü maddeler içerisinde ve özellikle de sudaki davranışlarını etkilemektedir (Weiqun vd., 2005). Tiyoüre sahip olduğu hidrojen bağlarının dışında su ve karboksil grubu gibi yapılarında elektronegatif atomlar bulunduran moleküller ile de etkileşime girer. Böylece protonlanma ve deprotonasyona uğrayarak reaksiyonları etkileyebilmektedir.

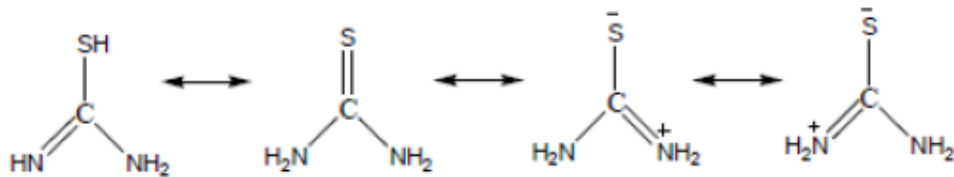
Tiyoüreler hidrojen (H) bağı yapma özelliği olan bileşikler olup, hidrojen bağı (H) yapmış haliyle, halkalı, dimer ve doğrusal olmak üzere birçok farklı şekillerde bulunabilirler (Custelcean, 2005). Ayrıca hidrojen (H) bağı yapabilme kabiliyetinden dolayı birçok organik reaksiyonda da katalizör görevi yapabilmektedir (Weiqun vd.,

2005). Yapısında organik grupların bulunması tiyoürenin reaksiyonlardaki karakterizasyonunu değiştirebilmektedir. Özellikle de yapıya dahil olan R grupları analitik ölçümlerde farklılıklara sebep olmaktadır (El-Sayed 1999). Bu farklılık N N' tiyoürede net olarak görülmektedir. Analog tiyoüreyle moleküler yapılarının birbirlerine benzemesine rağmen N, N'-disübstitüe ile analog tiyoüre birbirinden oldukça farklı özellikler göstermektedir. N, N'-disübstitüe tiyoüre genellikle trans-trans halde bulunurken, analog tiyoüre üç farklı biçimde rotasyona uğramış halde bulunur (Şekil 1.16) (Kugimiya, 2006; Masunov, 2000; Custelcean, 2005).



Şekil 1.16. Tiyoürenin cis- ve trans-durumları (Kugimiya, 2005; Masunov, 1999; Custelcean, 2005)

Tiyoüre farklı rezonans yapılarındadır ve bu rezonanslar onlara üstünlük sağlar. Yapılarındaki kükürt (S) ve azot (N) atomları arasındaki elektron delokalizasyonu sonucu çeşitli rezonans halleri ortaya çıkmaktadır (Şekil 1.17) (El-Sayed, 1999; Moloto, 2003).



Şekil 1.17. Tiyoürenin rezonans formları (El-Sayed, 1999; Moloto, 2003)

Tiyoürenin karakteristik IR spektrumları incelendiğinde C=S, 730, 1500-1350 cm⁻¹, C=N 1600-1640 cm⁻¹, NH 3200-3400 cm⁻¹, NH₂ 1068-1080 cm⁻¹, C-N 1035,1330 cm⁻¹ de görülmektedir. UV spektrumları bağlı bulunan organik gruplara göre değişirken, 308-375 nm arasında ise n-π ve π-π arasındaki elektronik geçişlerin olduğu da bilinmektedir. Kütle (NMR ¹H) spektrumları NH' a bağlı olan spektrumlar

8-10 pm' de ortaya çıkmaktadır. ^{13}C ' da ise $\text{C}=\text{S}$ ' de bulunan karbon (C) atomunun sipesifik bölgesi 180-200 pm'dedir. Bunun dışında tiyoüre bileşiklerinde bulunan NH' ın kütle (^1H NMR) spektrumuda 9-11 pm arasında çıkan pikleri üç farklı şekilde, tek keskin, tek oval, üçlü oval olarak görülebilmektedir. Piklerin bu şekilde görülebilmeleri yapıya bağlı gruplardan kaynaklanan cis-cis, trans-cis ve trans-trans hallerinden dolayıdır (Sarıbıyık, 2008; Costero, 2007).

1.6. Polimerler

Monomer adı verilen çok sayıdaki molekülün kimyasal bağlarla düzenli bir şekilde bağlanarak oluşturdukları yüksek molekül ağırlıklı bileşiklere “polimer” denilmektedir. Polimer kelimesi, Latince'den gelen “poli” yani çok sayıda anlamındaki sözcük ile tanecik, küçük parça anlamına gelen –meros kelimelerinin birleşmesinden oluşmuştur (Saçak, 2002).

Polimerler, monomer moleküllerinin polimerizasyon tepkimesi gerçekleştirilmesiyle oluşurlar. Bir polimer molekülünde çok sayıda monomerden meydana gelen birimler bulunabilir. Polimerler birbiri ile aynı olan moleküllerden oluşabileceği gibi iki veya daha fazla farklı molekül içeren birimlerin birleşmesi ile de oluşabilir. Ortalama bir polimer molekülünde bulunan monomer ünitesi sayısına “polimerizasyon derecesi” denir. Polimerler yüksek molekül ağırlığına sahip olduklarından zincir sayısı ve zincir uzunluklarının farklı olmasından dolayı molekül ağırlığı ortalama sayı olarak kabul edilmektedir.

Polimer alanındaki çalışmaların öncüsü Alman kimyager Herman Stauding olup, ilk defa polimerizasyonun koşullarının polimer oluşumu üzerine etkisini incelemiştir. Stauding yaptığı çalışmalarla 1953 yılında kimya dalında Nobel ödülünü almıştır. Çok yeni olan bu alanla ilgili araştırmacılar yaptıkları çalışmalarda doğal polimerleri örnek alarak işe başlamışlar ve sonuç olarak 1930 yılında Wallace Carothers Nylonu sentezlemişlerdir. Endüstriyel alanda organik kimyacılar polimerlerin kimyasını inceleyerek bu alanda çalışmalar yapmışlar, laboratuar ortamında birçok polimer sentezlemişler ve günümüzde geniş bir uygulama alanına sahip polimerleri üretmişlerdir.

Polimerik maddeler, günlük yaşantımızın büyük bir parçasını oluşturan eşya ve aletlerin yapımında kullanılmaktadır. Her geçen gün azalan doğal organik ve anorganik maddelerin yerini polimerlerin almasının en önemli nedenleri hafif olmaları, işlenebilme kolaylığı, esnek yapıları, düşük yoğunluklu olmaları, korozyona karşı dirençli oluşları, maliyetlerinin düşük olması ve kullanım amacına uygun olacak biçimde termal ve mekanik özelliklere sahip olarak sentezlenebilmeleridir.

1.6.1. İletken polimerler

Bilim ve teknolojinin gelişmesi ile polimerler daha geniş kullanım alanlarına sahip olmuşlardır. Bu gelişmelerin ışığında yapılan üretimlerde polimerlerin yalıtkan özelliklerinin yanı sıra iletken özelliklerinin de önemli hale gelmesi sonucunda polimerlerin iletken olabilme özellikleri de araştırılmış ve bazı organik maddelerden değişik koşullarda iletken polimerler elde edilmiştir (Beşergil, 2003). Çizelge 1.5'te bazı iletken polimerler verilmiştir (Cesur, 2008).

İletken polimerler; elektriksel iletkenliğini kendi yapısı içerisindeki elektronlarla sağlayan veya uygun elektron vericiler ve alıcılarla elektron transferinin gerçekleştirildiği konjuge sistemler olarak ifade edilirler. Monomerik ya da polimerik yapıdaki bu organik malzemeler sentetik modifikasyona karşı duyarlıdırlar. Bu özelliklerinden dolayı sentetik metal ya da organik metal olarak da tanımlanırlar (Dubois vd., 1997). İletken polimerlere bu kadar ilgi duyulmasının sebepleri arasında, metalik iletkenler ve anorganik yarı iletkenler yerine kullanılabilir olmalarının payı oldukça büyüktür (Kang vd., 2001). İletken polimerlerin iletkenliklerinin metal, yarı iletken ve yalıtkanlarla karşılaştırılması şekil 1.18'de gösterilmiştir (Yıldırım, 2013)

İletken polimerlerin bu kadar önemli olmasının diğer bir sebebi de kullanılan monomerin konjuge sistemler içerisinden kaynaklanan iletkenliğinin uygulanan potansiyele bağlı olarak değişimidir. Bu özellikleri dışında kolay üretilebilir olmaları, ekonomik ve teknolojik önemleri, kimyasal ve termal kararlılıkları yanında elektriksel ve fiziksel özellikleri, bilim adamlarının iletken polimerler üzerindeki çalışmalarına hız kazandırmıştır (Cesur, 2008). 1964 yılında Valla ve ekibi

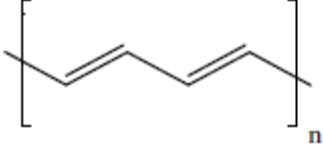
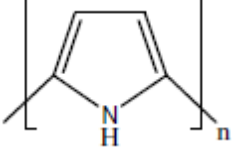
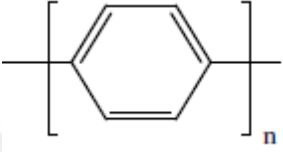
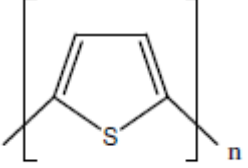
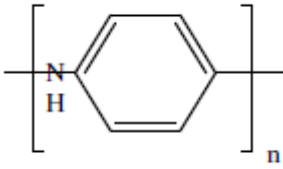
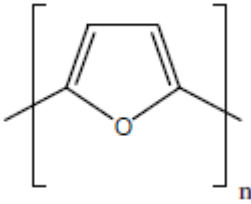
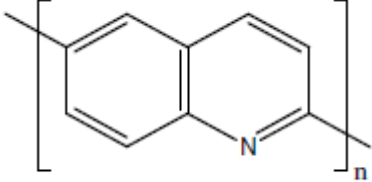
poliasetilen ile ilgili yaptıkları çalışmalarda polimerlerde iletkenliğin olabileceğini ortaya koymuşlardır (Bernier vd., 1999).

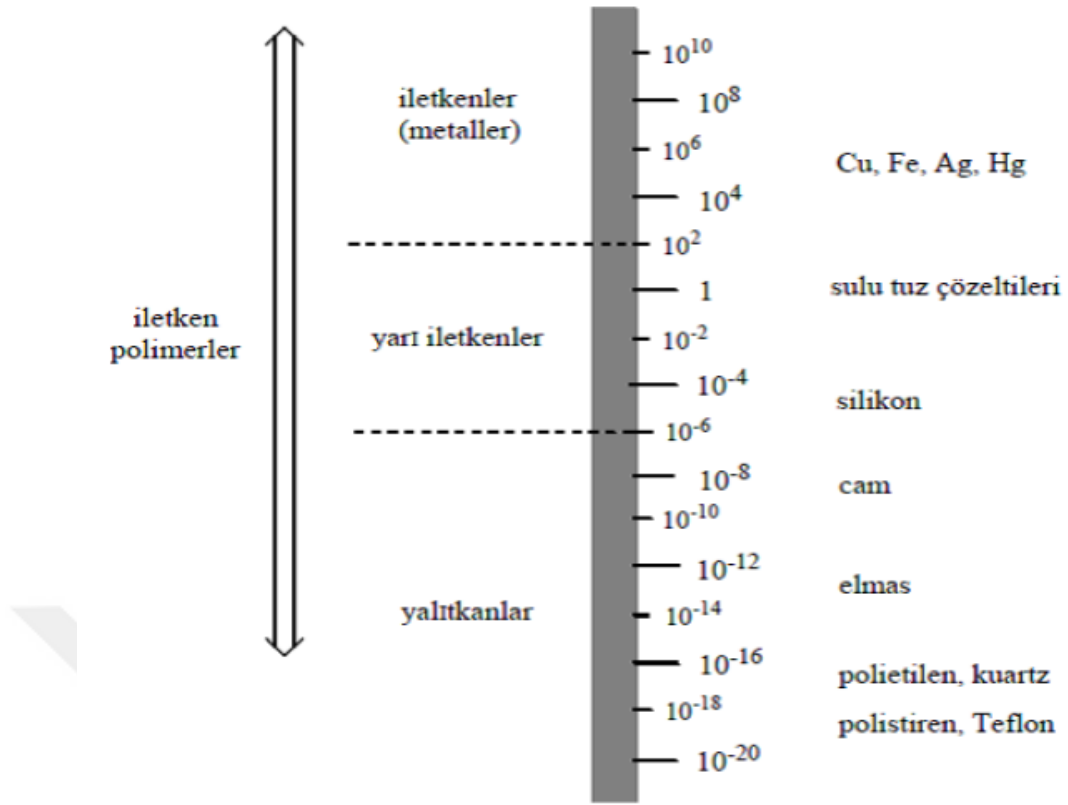
İletken polimer alanında ilk çalışma Shirakawa ve arkadaşları tarafından 1977 yılında poliasetilenin sentezi ile gerçekleştirilmiştir. Bu sentez tekrar şarj edilebilen aktif batarya elektrodu üzerinde bazı bilim adamlarını çalışmaya teşvik etmiştir. Analiz sonucunda elde edilen ölçümlerde poliasetilenin iletkenliğinin düşük olduğunun bulunması bu alanda yapılan çalışmaların gerilemesine neden olmuş ancak yarı iletken polimer zincirindeki konjuge çift bağların üzerinde oluşturulan hata merkezleri tespit edilerek istenilen düzeyde iletkenlik elde edilmiştir.

Elektrokimyasal olarak sentezlenen iletken polimerler, elektrokromik cam yapımında, kaplama olarak otomotiv endüstrisinde (Tüken vd., 2006), iyon seçici elektrot yapımında, biosensörlerde, metal ve yarı iletkenlerde korozyon önleyici olarak (Genies ve Bidan 1983) kullanılmaktadır. Son yıllardaki gelişmelere bağlı olarak iletken polimerler askeri amaçla kullanıldıkları gibi, sağlık sektöründe, elektronik ve bilgisayar teknolojilerinde de kullanım alanı bulmuşlardır. İletken polimerler düşük akım üretmeleri ve çok uzun süre kullanılabilmeleri nedeniyle kalp pillerinde elektrot olarak, radyoaktif ışınları soğurmalarından dolayı radar dalgalarına karşı görünmez cihazların üretilmesinde gelişmiş bilgisayar bellekleri ve işlemcilerin yapımında da tercih edilmektedir (URL-1 2007).

İletken polimerler için önemli olan iletkenlik özelliğinin artırılması, mekanik ve termal özelliklerinin ise geliştirilebilmesi için günümüzde farklı monomerler kullanılarak kimyasal ve elektrokimyasal metotlar ile polimerler üretilmektedir.

Çizelge 1.5. Bazı iletken polimerler (Cesur, 2008).

POLİMER	KİMYASAL YAPI
Poliaetilen	
Polipirol	
Poli (p-fenilen)	
Politiyofen	
Polianilin	
Polifuran	
Polikinolin	



Şekil 1.18. İletken polimerlerin iletkenliklerinin metal, yarı iletken ve yalıtkanlarla karşılaştırılması (Yıldırım, 2013)

1.6.2. İletken polimerlerin sentezi

Polimerlerden anilin, pirol, furan ve tiyofen gibi monomerlerin yapılarında bulunan konjuge bağlardan dolayı kimyasal ve elektrokimyasal yöntemler öncelikli olmak üzere birçok yöntem kullanılarak polimerizasyonu gerçekleştirilerek iletken polimerlere dönüştürülebilirler (Cesur, 2008).

İletken polimerler; piroliz, katalitik polimerizasyon, kimyasal polimerizasyon ve elektrokimyasal polimerizasyon yöntemleriyle sentezlenebilir. Piroliz yönteminde; oksijensiz ortamda polimere ısı verilerek yapısındaki heteroatomların (halojenler, oksijenler, azot v.b.) uzaklaştırılması ile aromatik yapıların oluşturulması sağlanır (Grossie ve Micheill 1958). Bu yöntemde konjugasyon uzaması ile serbest radikallerin sayısının artması sağlanır. Bu radikaller ise anyonik veya katyonik yapıları oluşturmak üzere elektron alıcı ya da verici özellik gösterebilirler.

Katalitik polimerizasyon, 1950 yılında kendi adıyla bilinen Ziegler-Natta katalizörlerinin polimer sentezinde kullanılmasıyla başlamıştır. Bu katalizörler IVB-VIIIB geçiş metalleri bileşikleri “katalizör” ve IA-IIIA grubu metallerin organometalik bileşikleri “kokatalizör” olarak tanımlanmıştır. Bu katalizörlerin görevi polimerizasyonu başlatarak monomer birimlerinin polimer zincirlerine aynı düzlemde katılmalarını sağlamaktır (Cesur, 2008).

İletken polimerlerin kimyasal polimerizasyonu ise, monomer uygun bir çözücünde çözdürülerek, katalizör varlığında bir yükseltgenme veya indirgenme aracı kullanılarak uygun sıcaklık ve basınç altında gerçekleştirilir. Elektrokimyasal polimerizasyon metodu ise bu yöntemler arasında en çok tercih edilen metotlardan biri olup birçok konjuge monomerin elektrokimyasal olarak yükseltgenebilme özelliğinden faydalanılarak geliştirilen bir yöntemdir. Polimerizasyon işlemi monomerlerin katyon radikallerine yükseltgenmesinden sonra diğer katyon radikalleri ile birleşerek dikatyon oluşturmaları ile gerçekleşir. Bütün konjuge polimerler bu yöntemle sentezlenerek elde edilebilir.

Bu yöntemde polimerizasyon işlemi monomerin uygun bir çözücü ve destek elektrolit ile birlikte üçlü elektrot sistemi kullanılarak tek ya da çift bölmeli hücre içerisinde yapılan elektroliz sonucunda elektrodun yüzeyinde film tabakası olarak ya da çözeltide polimer elde edilmesi ile gerçekleştirilir. Elektrokimyasal polimerizasyon işlemi uygun bir akım-gerilim kaynağı kullanılarak potansiyometrik yöntem ile uygulanır. Potantiyostatik yöntem ince film tabakası elde edebilmek, galvanostatik yöntem ise kalın film tabakası elde edebilmek için kullanılırlar.

Elektrokimyasal metodun diğer yöntemlere göre daha çok tercih edilme sebebi; yöntemin basit olması, elektrot yüzeyinde polimerizasyon işleminin hızlı gerçekleşmesidir. Elektrokimyasal polimerizasyonun kimyasal polimerizasyona göre avantajları vardır. Bunlar (Ercan, 2006);

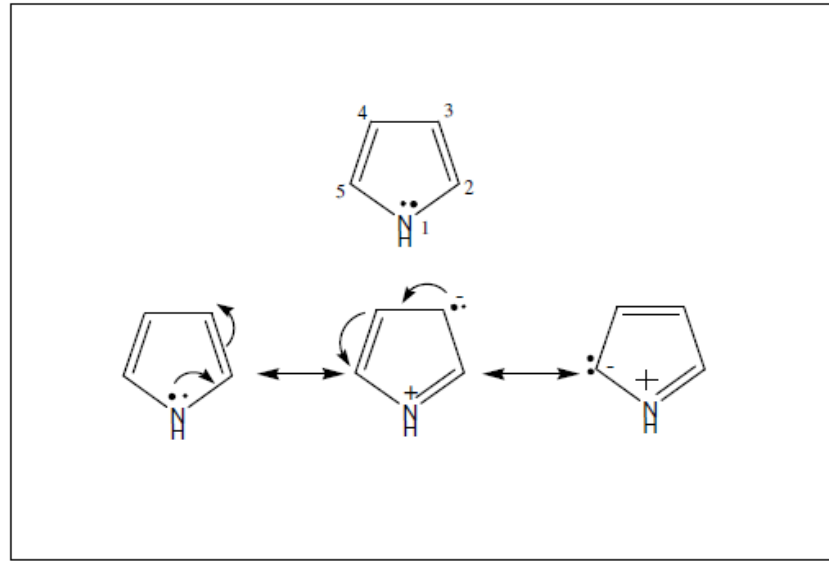
- Reaksiyon oda sıcaklığında gerçekleşir.
- Sistem tarafından uygulanan akım veya gerilim değiştirilerek oluşan film kalınlığı kontrol altında tutulabilir.
- Elektrot yüzeyinde polimer filmleri doğrudan oluşturulur.

- Homojen polimer filmleri oluşturulur.
- Kopolimer ve aşırı kopolimerleri oluşumuna izin verir.
- İstenen iyon ile polimer film oluşumu aynı anda gerçekleştirilebilir
- Saflaştırma işlemi yapılmasına gerek yoktur.

Elektrokimyasal polimerizasyon işlemi elektroliz ve dönüşümlü voltametri (CV) yöntemi kullanılarak gerçekleştirilir.

1.6.3. Pirol

Pirol, kemik ve boynuz gibi hayvansal atıkların destilasyonundan elde edilen katranlarda bulunan renksiz bir sıvı olarak bilinmektedir (Dede ve Gülce, 2006). Heterosiklik aromatik yapıdaki bir organik bileşik olan pirolün molekül ağırlığı 67.09 g/mol, yoğunluğu 0.967 g/cm³, kaynama noktası 131°C ve erime noktası -23 °C'dir. Kendine özgü, hoş olmayan bir kokuya sahiptir. Işığa karşı duyarlıdır ve hava ile temas halinde kolayca oksitlenerek kararmaktadır. Organik çözücülerde suya göre daha çok çözünür. Pirolün aromatik halkasının içerisindeki delokalize olabilen çiftleşmemiş elektronların yalnızca azot atomunda olması, pirolü diğer aromatik bileşiklere göre daha düşük bazik özellik kazandırmıştır. Bundan dolayı pirol seyreltik asitlerde çok zor çözünür. derişik asitlerle muamele edildiğinde veya ısıya mazruz bırakıldığında polimerleşir (Tüzün, 2006). Pirol monomerinin molekül yapısı ve rezonans formu Şeki 1.19' da verilmiştir (Karayünlü, 2002).



Şekil 1.19. Prol ve rezonans formunun yapısı

Prol ve türevleri, halkada elektron yoğunluğuna yüksek bileşiklerdir. Bu yüzden bu bileşikler yer değiştirme ve elektrofilik reaksiyonlarına karşı oldukça aktif iken, nükleofilik reaksiyonlara ise daha az aktiftir. Prolün elektrofilik süstitüsyon reaksiyonu 2 ve 5 pozisyonlarında yüksek verimle, 3 ve 4 pozisyonlarında ise daha düşük verimle gerçekleştirmektedir (Cesur, 2008).

1.6.3.1. Poliprolün kimyasal ve elektrokimyasal sentezi

Poliprol iletkenliğinin yüksek olması, sentezlenme kolaylığı ve oksitlenmiş haldeki kararlılığı ve teknolojik uygulamalar için kullanışlı olması gibi özelliklerinden dolayı en çok kullanılan iletken polimerler arasındadır (Sönmez ve Saraç 2002). Poliprol, kimyasal veya elektrokimyasal metotlarla kolaylıkla sentezlenebilir.

Poliprol ilk kez 1916 'da Angeli tarafından hidrojen peroksit kullanılarak kimyasal yolla sentezlenmiştir (Sönmez 2010). Ayrıca, poliprol “pirol siyahı” olarak da bilinmektedir (Zarras vd., 2003). Dall'Olio ve arkadaşları 1968 yılında sülfirik asit ortamında pirolü yükseltgeyerek platin elektrot üzerinde poliprolü toz halinde üretmişlerdir.

Diaz ve arkadaşları 1979 yılında ise asetonitril ortamında pirolün anodik yükseltgenmesini gerçekleştirerek polipirolü elde etmişlerdir. Bu çalışmalar sayesinde elektrokimyasal metotla elde edilen polipirol filmlerin iletkenliğinin kimyasal metotlara göre daha fazla olduğunu bulmuşlardır.

Polipirol, pirol ya da süstitüe pirol monomerlerinin yükseltgenme reaksiyonları ile elde edilmektedir. Yükseltgenme işlemi bir çözelti ortamında kimyasal bir yükseltgen varlığında dışarıdan gerilim uygulanarak veya kimyasal polimerizasyon yöntemi ile iletken elektrot yüzeyinde pirolün elektropolimerizasyonu ile gerçekleştirilmektedir. Ayrıca yükseltgenme işlemi için fotokimyasal başlatıcı ve enzim-kataliz polimerizasyon yöntemleri de kullanılmaktadır. Ancak bu yöntemler kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyon yöntemlerine göre pek tercih edilmemektedir.

Sentez yöntemine bağlı olarak polipirol farklı formlarda elde edilebilmektedir. Polipirol elektrokimyasal sentezde çalışma elektrodu üzerinde film olarak, kimyasal polimerizasyonda toz şeklinde ve enzimatik polimerizasyon ile de sulu dispersiyonlar halinde oluşturulmaktadır. Ayrıca farklı sentez yöntemleri ile elde edilen polimerler, farklı kimyasal ve elektriksel özelliklere sahip olmaktadır (Wallace vd., 2003).

Kimyasal polimerizasyon yönteminde genellikle yükseltgen olarak $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, H_2O_2 , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Cr^{6+} , Ce^{4+} , Ru^{3+} ve Mn^{7+} gibi geçiş metallerini içeren tuzlar kullanılmaktadır (Wang., 2000a). Fe^{3+} yükseltgen olarak kullanılırsa polipirol toz halinde elde edilebilir. $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, H_2O_2 , ve KMnO_4 gibi bazı yükseltgenler kullanılırsa polimerleşme hızı artarak ürün verimini arttırmakta, fakat iletkenlik değerinde azalmalar gözlemlenmektedir (Machida vd., 1989). $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, sodyum dodesilbenzensülfonat ve sodyum alkilsülfonat gibi anyonik katkı maddelerini ile hazırlanmış sulu çözeltilerin kullanıldığı kimyasal polimerizasyon yöntemi ile elde edilen polipirolün, hem miktarının hem de iletkenliğinin arttığı gözlenmiştir (Kudoh, 1996).

Polimerin iletkenliğine polimerizasyon işleminde kullanılan çözücünün büyük etkisi vardır. Polipirol elde edilirken aynı polimerizasyon koşulları altında çözücü madde olarak aseton ve dimetilformamit kullanıldığında iletkenliğin çok düşük olduğu,

benzen, kloroform, tetrahidrofuran ve asetonitrilde ise iletkenliğin 20 S/cm den küçük, su, metanol, etanol, pentanolde ise iletkenliğin 90 S/cm den büyük olduğu görülmüştür (Chandrasekhar, 1999).

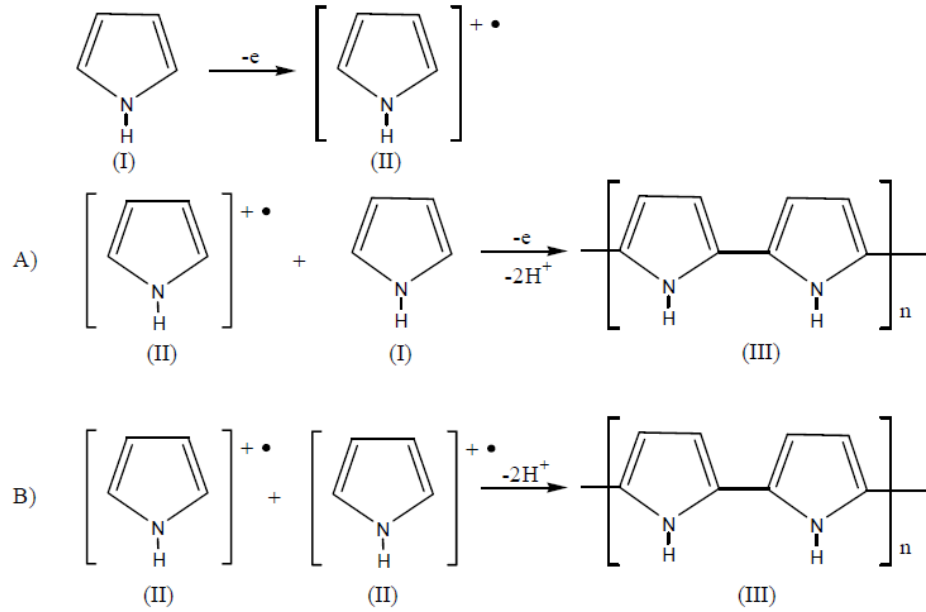
Kimyasal polimerizasyon metodu nano yapıda polipirol elde etmek için kullanılan en uygun metottur. Bu yöntem ile elde edilen polipirol nano-kompozitleri, afinite kromatografisi çalışmalarında kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra kimyasal polimerizasyon ile polipirolün herhangi bir yüzey üzerinde oluşturulması pek mümkün değildir. Ayrıca polipirolün çok yaygın olarak kullanılan çözücü materyallerde çözünürlüğü çok azdır. Bu sebeple polipirolün çözünürlüğünü arttıran uygun reaktif maddeler ile katkılanır. Çözünmüş haldeki polipirol, çözeltiden ancak kolloidal partikül formunda ise alınabilmektedir. Fakat elektrokimyasal polimerizasyonla elektrot yüzeyinde oluşan polipirol filminin aksine kimyasal polimerizasyonda elde edilen polipirolün yüzeyde tutunmasının zayıf olmasından dolayı polipirol esaslı sensörlerin tasarımı için bu yöntemin kullanımı pek uygun değildir. Kimyasal polimerizasyon yönteminin bu dezavantajları elektrokimyasal polimerizasyon yöntemi kullanılarak giderilebilir (Ramanavicius vd., 2006).

Elektrokimyasal polimerizasyon, oluşturulan filmin kalınlığı, morfolojisinin kontrolü ve daha temiz polimerlerin oluşumu gibi sebeplerden dolayı kimyasal yöntemle göre daha çok kullanılan bir yöntemdir. Polimerizasyon işleminin oda sıcaklığında gerçekleşmesi ve polimer filmlerin elektrotun yüzeyinde homojen olarak elde edilebilmesi nedeniyle polipirol daha çok elektrokimyasal polimerizasyon yöntemi kullanılarak üretilmektedir.

Elektropolimerizasyon işlemi ile oluşan filmler uygun elektrolit çözeltisi ortamında monomerin anodik yönde yükseltgenmesiyle çalışma elektrot üzerine toplanması prensibine dayanır. Elektrokimyasal teknikler olarak sabit gerilim (potansiyostatik), sabit akım elektrolizi (galvanostatik) ve dönüşümlü potansiyel tarama metotları kullanılarak elektropolimerizasyon gerçekleştirilir (Sadki vd., 2000).

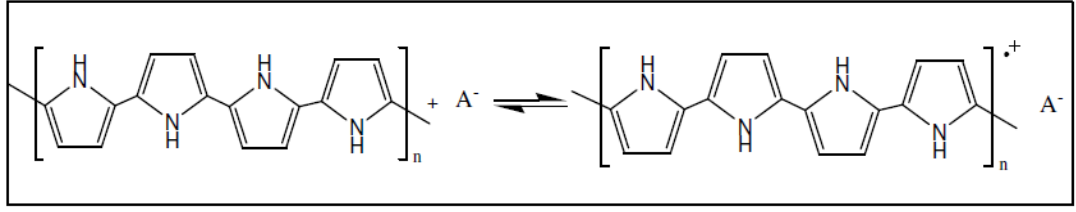
Pirolün elektrokimyasal polimerizasyonu, ilk olarak Diaz ve arkadaşları tarafından 1979 yılında gerçekleştirilmiştir. Bu araştırmalarında genellikle asetonitril propilen, ve karbonat gibi organik çözücüler kullanmışlardır (Takakubo, 1987).

Pirolün elektrokimyasal polimerizasyonunda literatürde en fazla karşılaşılan mekanizma, elektron aktarımı ile başlar. Genies ve arkadaşlarının önerdiği polimerizasyon mekanizmasına göre, ilk adım pirol monomerinin, bir elektron kaybetmesi ile başlar ve elektrot yüzeyinde katyon radikale yükseltgenir. İkinci adımda ise, elektrofilik aromatik substitüsyon reaksiyonu (A) veya radikal birleşme reaksiyonu (B) ile oluşan yapıdan, iki protonun ayrılması sonucu bir dimerin oluşması şeklindedir. Aynı reaksiyon mekanizması ile aromatik dimer ve büyük molekül ağırlığına sahip oligomerlerde polimeri oluşturmaktadır. İki polimerizasyon mekanizması da radikal katyon ara ürünü üzerinden gerçekleşmektedir (Genies ve Bidan, 1983; Imanishi ve vd., 1988). Literatüre göre pirolün elektrokimyasal polimerizasyonu ile polipirol (PPy) oluşumu için önerilen bu mekanizma Şekil 1.20’ de gösterilmiştir.



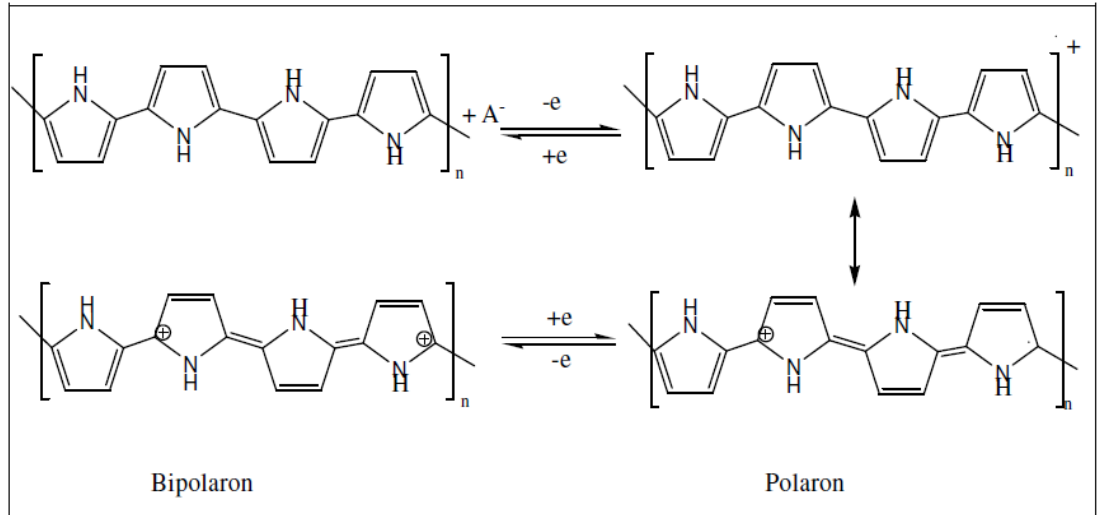
Şekil 1.20. Pirolün elektrokimyasal polimerizasyonu için önerilen reaksiyon mekanizması (Aydın, 2002).

Elektrot yüzeyinde oluşan polipirol filmi nötral yapıda ve yalıtkan haldedir. Ancak oluşan film tabakası yükseltgendikten sonra oluşan yapısı ise yüksek iletkenlik göstermektedir (Czerwinski vd., 1987). Polimerin zinciri her 3-4 pirol biriminde bir + yüklüdür ve bir anyonla dengededir. Katkılanmış polipirol polimerin yapısı Sekil 1.21’ de verilmiştir. A elektrolit anyonunu ifade etmektedir.



Şekil 1.21. Katkılanmış polipirol polimerinin yapısı (Cesur, 2008).

Elektrokimyasal polimerizasyon sonucunda elektrotun yüzeyini kaplayan polipirol, uygulanan farklı potansiyellere bağlı olarak elektron kaybederek polaron yapısına dönüşür. Polaron yapısındaki film bir elektron daha kaybederek bipolaron (yükseltgenmiş hal) yapısını oluşturur. Polipirolün yükseltgenme-indirgenme mekanizması Şekil 1.22’ de gösterilmiştir.



Şekil 1.22. Polipirolün yükseltgenme-indirgenme mekanizması (Aydın, 2002).

Polipirolün redoks tepkimesi sırasında elektrot yüzeyindeki film tabakasında elektrokromik özellikten dolayı renk değişimi olduğu görülmüştür. Polimerin indirgenmiş halindeki rengi açık kahverengi/sarı iken yükseltgenmiş durumundaki rengi ise siyah kadifemsi bir renge dönüşmektedir (Diaz vd., 1981).

1.6.3.2. Polipirolün kullanım alanları

Elektrokimyasal veya kimyasal yöntemle sentezlenen iletken polipirol filmi elektrokromik aletlerde, fotoelektrokimyasal hücrelerde, antielektrostatik kaplamalarda, katı faz olarak, iyon seçici elektrotlarda, sarj edilebilen pil ve sensörlerin yapımında sıklıkla kullanılmaktadır.

Fotoelektrokimyasal hücreler; güneş ışığını toplayarak diğer enerji çeşitlerine dönüştürmek için kullanılan sistemlerdir. Bu sistemlerde elektrot malzemesi olarak iletken polimerler tercih edilmektedir. Kimyasal etkilere dayanıklı ve yüksek iletkenliğe sahip olan polipirol ve politiyofen gibi polimerlerle yapılan elektrotlar bu uygulamalarda kullanılmaktadır (Heinze vd., 1990).

Elektrokimyasal yöntemle sentezlenen polipirol elektrotta enzimlerin polimer matrislerde tutuklanması gibi metotlarla glikoz, koku, pH ve peroksit sensörü olarak kullanılabilir. Üretim sistemlerinin kontrolünde nem sensörü olarak, direkt elektron biyosensörü, amino asit biyosensörü, DNA ve üre biyosensörü olarak birçok alanda kullanılmaktadır (Adhikari ve Majumdar, 2004).

Yapılan çalışmalar polipirol filminin korozyona karşı da kaplama malzemesi olarak kullanabileceğini göstermiştir. Tan ve Blackwood 2003 yılında polipirol ve polipirol üzerine polianilin sentezleyerek çeşitli kaplamalar hazırlamışlar ve bu kaplamaları, yumuşak çelik için yapay deniz suyunda test etmişlerdir. Testler sonucunda elektrokimyasal yöntemle sentezlenen polipirol üzerinde yine elektrokimyasal olarak polianilin sentezleyerek oluşturulan kaplamanın geçirgenliğinin oldukça düşük olduğunu ve korozyon etkisine karşı oldukça iyi bir koruma sağladığını belirlemişlerdir. Ayrıca bu çalışma sonucunda elektrokimyasal olarak sentezlenmiş polipirolün kataforez boyama altında temel kaplama olarak otomotiv endüstrisinde uygulanabileceğini de göstermişlerdir (Tüken, 2006).

Yükseltgenme değişimine bağlı olarak şekil değiştirmeye eğilimli olan poliasetilen ve polipirol tabanlı polimer aktivatörler ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. Polipirol filmler son yıllarda iminosensör olarak, erişim düzenekleri (disk),iyon değişkenleri, DNA ve sıvı sensörlerin tasarımında kullanılır (Li vd., 2006). Yapılan çalışmalar

sonucunda polianilin ve polipirol gibi polimerlerin iletkenliğinin ve sensör olarak kullanım özelliklerinin polimerleşme gerçekleşirken polimer matrisine metal partiküllerin eklenmesiyle geliştirilebileceği bulunmuştur.

İletken polimerler, , elektrokimyasal sensörlerde, elektrokatalizör, ve batarya elektrotu yapımında kullanılmaktadır. Polianalin ve polipirol gibi polimerler de en çok metalik (Pt, Pb, Ru, Pd, Rh, Au) ya da bimetalik (Pt/Pd, Pd/Rh, Pt/Sn gibi) katalizörlerde destekleyici materyal olarak tercih edilmektedir (Jovanovic vd., 2005).

Polipirolün iletkenliğinin iyi olması ve kararlılığından dolayı enzimler için biosensör olarak kullanılmaktadır. Ayrıca iletken olmayan PPy filmleri de son zamanlardaki biosensör çalışmalarında önemli bir yere sahiptir. Aşırı yükseltgenmiş haldeki PPy filmleri ile modifiye edilen platin elektrotlar glikoz için biosensör olarak kullanılmak üzere geliştirilmiştir. Bu çalışmaların dışında bu polimer elektrotlar akış sistemlerinde de kolesterol biosensörü olarak da kullanılmıştır (Yuqing, 2004)

Mazeikiene ve Malinauskas (2002), nitrik asit ve pirol içeren bir sulu çözelti ile potansiyometrik yöntemle (0.8 V vs Ag/AgCl) platin elektrot yüzeyinde polipirolün elektropolimerizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Polimer ile kapladıkları elektrotları farklı destek elektrolit içeren ortamlarda (NaNO_3 ya da HNO_3) dönüşümlü voltametri yöntemi ile 0.3 V ile 0.9 V aralığında belirli sürelerde gerilim uygulayarak polimer filmlerinin bozunma kinetikleri üzerine incelemeler yapmışlardır. Sonuç olarak ise 0.3 V ile 0.6 V gerilim aralığında birinci dereceden bir bozunmanın meydana geldiği ve bozunmaya ait hız sabitinin $k=10^{-5}$ olduğu tespit edilmiştir. 0.6 V gerilim değerinin üzerinde bir potansiyel uygulandığında ise bozunma hızı sabitinin orantılı olarak hızla arttığı gözlemlenmiştir.

Mohammadi ve arkadaşları (2005), yaptıkları çalışmalarında elektrokimyasal fiber kaplama yöntemini kullanarak dodesil sülfatı polipirol ile yükleyerek yeni bir fiber hazırlamışlar ve bu fiberi de katı faz mikroekstraksiyon tekniği ile kullanmışlardır. Elektrot hazırlanmasında dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılarak pirol ve sodyum dodesilsülfat içeren çözelti ortamına platin tel daldırılarak elektrokimyasal olarak telin yüzeyinin polipirol yüklenmiş dodesil sülfat ile kaplanması sağlanmıştır.

Daha sonra bu tel üzerinde bazı polisiklik hidrokarbonların katı faz mikroekstraksiyon tekniği ile GC-MS kullanılarak analizini gerçekleştirmişlerdir.

Tamer ve grubu (2005), elektrokimyasal yöntem kullanarak aşırı yükseltgenmiş polipirol sülfonat sentezlemişlerdir. Elde edilen polimer filmini, katı faz mikroekstraksiyon tekniği ile nikel ve kadmiyum iyonlarının eser düzeydeki tayinlerinde kullanmışlardır. Pozitif potansiyel uygulandığında nikel ve kadmiyum iyonlarının katı fazda tutunduğu, negatif potansiyelde ise desorpsiyon olduklarını gözlemlemişlerdir. Desorbe olan iyonları elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresi kullanarak tayin etmişlerdi.

Ercan ve arkadaşları (2006), polipirolü kullanarak bazı anyon ve katyonların elektrokimyasal katı faz ekstraksiyonunda ekstraksiyon kolonu olarak kullanmışlardır. Deneyde kullanılacak polipirol elektrokimyasal yöntem ile sentezlenmiştir. Anyonlardan klorür, nitrit ve nitratın elektrokimyasal ekstraksiyonu için polipirol, kalsiyum ve magnezyum iyonlarının elektrokimyasal ekstraksiyonu için ise aşırı yükseltgenmiş sülfolanmış polipirol kullanmışlardır. Ekstrakte edilen iyonların tayinlerini ise iletken dedektörlü iyon kromatografisi ile yapmışlardır.

Tüken ve arkadaşları (2007), elektrokimyasal yöntem ile sentezlenen polipirol kaplamanın üzerine ince grafit bir tabaka uygulamışlar sonrasında ise bu tabaka üzerine son kat olarak diğer bir polipirol filmini kullanılmışlardır. Hazırladıkları bu katmanlı tabaka ile sulu NaCl çözeltisi içerisinde korozyona karşı dayanıklılık incelenmiştir. Korozyon ile ilgili analizler için elektrokimyasal impedans spektroskopisi ve potansiyodinamik ölçümleri kullanmışlardır. Analizlerde dönüşümlü voltamogramlar okzalik asit çözeltisi içerisinde, polarizasyon eğrileri ise sodyum klorür çözeltisinde elde edilmiştir. Ayrıca uygulanan grafit tabakanın kaplamanın dayanıklılığını artırıcı yönde etki yaptığı gözlemlenmiştir. Zamana bağlı olarak kaplamanın bariyer özelliğinin geliştiğini ise Warburg katsayısı değerleri hesaplayarak göstermişlerdir.

Karthikeyan ve grubu (2008), kimyasal polimerizasyon yöntemi ile klorür yüklemesi yapılmış polipirol sentezlemişler ve bu polimeri sulu çözeltilerdeki florür iyonlarının gideriminde kullanmışlardır. Deneyler batch yöntemi kullanılarak yapılmış ve pH,

sıcaklık, çalkalama zamanı, adsorban miktarı gibi parametreler incelenmiştir. Daha sonrada elde edilen verilerle adsorpsiyon izotermi çizilerek yorumlanmıştır.

Asadollahzadeh ve arkadaşları (2010), çelik tel üzerine elektrokimyasal yöntem kullanarak çok duvarlı karbon nanotüp-polipirol kompoziti depo etmişlerdir. Elde ettikleri nanotüp-polipirol kompozitini su örnekleri içinde bulunan fitalat esterlerinin katı faz mikroekstraksiyonunu gerçekleştirmek için kullanmışlardır. Analizler gaz kromatografisi ile yapılmıştır. Çalışmada katı faz mikroekstraksiyon verimine etki eden parametreler incelenmiştir. Tayin sınırını fitalat esterleri için 0.05 ng/mL–0.1 ng/mL arasında bulmuşlardır.

1.6.3.3. Polipirolün modifiye elektrot olarak kullanımı

Modifiye elektrotların bulunması ve birçok kimyasal çalışmada kullanılması iletken polimerlerle kıyaslandığında çok daha eskilere dayanır. Modifiye elektrotlarda kullanılan kimyasal maddeler elektrot yüzeyine ya kendiliğinden ya da dışarıdan bir etkiyle tutturularak modifikasyon işlemi gerçekleştirilir. Bu tutunma ile kimyasal maddeler, elektrot yüzeyinde bir katman şeklinde birikir yada önceden var olan başka bir katman üzerinde de yapışarak tutunabilirler. Bu sayede elektrot yüzeyinde bir çok farklı çalışma için uygun ortam sunmakla beraber seçicilik ve katalizör gibi aktif özelliklerde kazanır. Modifikasyon işleminde organik veya inorganik malzemeler kullanılabilir. Organik maddeler olarak polimerler ve ligandlar, inorganik madde olarak ise ligandlar, kompleksler ve metal oksitleri tercih edilmektedir (Eggins, 1996).

Genellikle yapılan çalışmalarda polipirol, politiyofen ve polianilin gibi iletken polimerler ile modifiye edilen elektrotlar kimyasal sensör, biyosensör olarak kullanılır ve analitik uygulamalarda metaller ve camsı karbon gibi klasik elektrot materyalleri ile karşılaştırılarak analizler yapılmaktadır. Bu uygulamalar sonucunda elektrotların sahip olduğu seçicilik ve duyarlılık göz önüne alındığında iletken polimerler ile modifiye edilen elektrotların bu özelliklerinin daha da geliştiği anlaşılmıştır. Polimer maddeler ile modifiye edilen elektrotlarda polimerin sahip olduğu özelliklerden dolayı elektrot yüzeyi gelişebildiği gibi polimerin içine hapsedilen iyon veya moleküller ile elektrot yüzeyine farklı özellikler

kazandırılabilmekte veya kullanılacağı duruma göre oluşan olumsuz etkileri en aza indirmektedir.

Polimerler ile modifiye edilen elektrotlar son zamanlarda sensör (katalitik sensör, DNA sensörü, biyosensör, gaz sensörü moleküler baskılanmış polimer temelli sensör, , iyon-seçici sensör gibi) olarak geliştirilmesi, katı faz ekstraksiyonu, elektrokimyasal ayırma yöntemlerinde sıvı kromatografik tayinlerde ve elektrokimyasal dedektör yapımı gibi birçok amaçla kullanım alanı bulmaktadır (Trojanowicz, 2003).

Polipirolün iletken polimerler arasında çok tercih edilme sebebi nötral pH'da kullanılabilmesi birçok elektrot materyali üzerinde kararlı filmler oluşturabilmesi ve moleküler tanıma sistemi gibi özelliklerinden dolayıdır. Sahip olduğu bu özelliklerden dolayı özellikle katı faz iyon seçici elektrotların yapımında diğer polimerlere göre sensör materyali olarak daha çok kullanılmaktadır (Majidi vd., 2006). Önemli bir diğer özelliği de düşük gerilimlerde polimerleşebilmesidir. Bu düşük gerilim, biosensör uygulamalarında belli türlere seçici olan enzimlerin ve moleküllerin monomer ile eşzamanlı polimerleştirilmesi yönteminde biyolojik türlerin etkinliğinin mümkün olduğunca korunması için gerekli olan parametrelerdendir.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Dziwinski ve Szymanowski (1998), çalışmalarında, cyanex 921 (TOPO), cyanex 923, ve cyanex 925' in sahip olduğu kompozisyonları incelemişlerdir. Aktif madde olarak trioktilfosfin oksit içerdiklerini ve reaktiflerin sahip olduğu alkil grubunun (heksil veya setil) uzunluğuna ve / veya alkil grubunun (normal veya dallı) yapısına göre birbirinden az farkla ayrıldığını görmüşlerdir. Cyanex 921'in katı, cyanex 923 ve cyanex 925'in ise birkaç bileşen karışım olarak sıvı halde olduğunu bulmuşlardır. Bu nedenle de, herhangi bir seyreltici olmadan tek başlarına kullanılabileceklerini göstermişlerdir. Bu solvent reaktiflerinin önemli derecede farklı sistemlerden birçok metal iyonunu ekstrakte edebildikleri için çok sayıda uygulamada kullanıldığını belirtmişlerdir. Çalışmalarında analizleri GC/MS ve FTIR cihazlarını kullanarak, kromatografik ayrılmaları ise ULTRA 2 tipi metilfenil silikon ile dolu erimiş silika kılcal kolon ile gerçekleştirmişlerdir. Sonuç olarak cyanex 921' in kromatogramları çok basit ve içeriği %95' in üzerinde olan trioktilfosfin oksit olarak tanımlanan büyük bir tepe olarak elde etmişlerdir. Dallanmış oktil grupları olan trioktilfosfin oksidin sadece küçük miktarlarda izomerlerini gözlemlemişlerdir. Sadece tepkimemiş oktanolü (% 1) etkin olmayan bir madde olarak tanımlamışlardır. Böylece yaptıkları analizler ile bu reaktifin yüksek kalitesini, aktif maddenin içeriğinin yaklaşık % 99 olduğunu kanıtlamışlardır.

Kumbasar ve Tutkun (2004), yaptıkları çalışmada, emülsiyon sıvı membranlar ile çeşitli metal iyonları (demir, kobalt, nikel, çinko, kadmiyum, kurşun, bakır ve alüminyum gibi) içeren asitli çözeltilerden galyumun uzaklaştırılması ve konsantrasyonunu tespit etmek için (TOPO) cyanex 921'i taşıyıcı olarak kullanmışlardır. Galyumun uzaklaştırılmasına etki eden çeşitli değişkenlerin (membran tipi ve bileşimi, karıştırma hızı, sürfaktan konsantrasyonu, beslemedeki HCl konsantrasyonu, seyreltici türü, ekstarktant konsantrasyonu gibi) optimum koşulları belirlenmiştir. Optimum koşullarda Fe, Co, Ni, Zn, Cd, Pb, Cu ve Al içeren asitli çözeltilerden % 97.0 galyumun seçici olarak uzaklaştırılmasının mümkün olduğunu ifade etmişlerdir. Galyumun 30 dakikada Fe, Co, Ni, Zn, Cd, Pb, Cu ve Al'a göre ayrılma faktörlerini deneysel olarak sırasıyla 24.2, 16.2, 43.1, 28.3, 18.2, 25.2, 7.1 ve 64.7 olarak bulmuşlardır.

Bansal' ın (2005), grubu ile yaptığı çalışmada ise lityumun, gazyağı içinden LIX54 ve cyanex 921 (TOPO), ile desteklenmiş bir sıvı membran ile taşınmasını gerçekleştirmişlerdir. Jeotermal suyu taklit etmek için sentetik çözeltiden lityumun çıkarılması işlemi için gaz yağı kullanılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda literatürde bildirilen deneysel sonuçları ile tahmin edilen sonuçları arasında mantıklı bir benzerlik olduğu bulunmuştur.

Watson ve arkadaşları (2007), fenol, asetik asit ve etanolün sıvı fosfin oksit ile ekstraksiyonunu gerçekleştirmişlerdir. Kinetiklerinin değişmediği gözlemlenirken, m' nin değerinin fenol için 1.6, asetik asit için 1.0 ve etanol için 0.9 olarak bulunduğu belirtilmiştir.

MacGlashan ve grubu (2007), yaptıkları çalışmalarında trioktilfosfin oksiti (TOPO'yu), fenol ve diğer fenolik bileşikler için ekstarktant olarak incelemişlerdir. TOPO'nun incelenen tüm fenolik çözeltiler için güçlü kompleks bir madde olduğunu tespit etmişlerdir. Seyrelticilerin doğal yapısının dağılım katsayıları üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu ve bir alkolün seyreltici durumunda kullanıldığında, fenol için dağılım katsayısının önemli ölçüde azaldığı belirlenmiştir. Deneylerde, 182°C olan fenolün kaynama noktasından en az 70°C ile 80°C daha yüksek kaynama noktasına sahip bir seyreltici kullanmayı gerektirdiği belirlenmiştir.

Zanganeh ve Amini (2008), yaptıkları çalışmada, polipirol modifiye elektrotları anyonik kompleksleştirici bir ligand (Eriochrome Blue Black B) varlığında pirolün elektropolimerizasyonu ile hazırlamışlardır. Eriochrome Blue Black B'nin bakır iyonlarına karşı seçici olduğu ve bakır iyonlarının potansiyometrik ve voltametrik olarak saptanması için kullanıldığı ifade edilmiştir. Uyguladıkları prosesin bakır iyonu ile ilgili olarak, özellikle elektrodun analitik seçiciliğinin ve analitik cevap özelliklerini geliştirdiğini belirtmişlerdir. Elektrodun bakır(II) iyonları için potansiyometrik cevabının 5×10^{-8} M ile 1×10^{-2} M doğrusal konsantrasyon aralığında 28.4 mV yakın Nernst eğimi gösterdiği ve 1×10^{-8} M tayin sınırına sahip olduğunu belirlenmiştir. Uygulanan yöntem ile elektrodun civa ve gümüş iyonları dahil çok sayıda metal iyonlarının kıyasla bakır iyonu için iyi bir potansiyometrik seçicilik gösterdiği belirtilmiştir. Elektrotları, aynı zamanda bakır iyonunun voltametrik tayin çalışmalarında da kullanmışlardır. Deneysel sonuçlarla bakır türleri için sıyırma pik

akımlarının 3.2×10^{-9} ile 1×10^{-4} M aralığındaki metal iyonu konsantrasyonuna bağlı olarak değiştiğini gözlemlemişlerdir. Bakır iyonlarının voltametrik tayininde birçok geçiş metali iyonlarının seçiciliğe etkisi incelenmiş ve önemli bir etki yapmadıklarını tespit etmişlerdir. Ancak, civa ve gümüş iyonlarının bakır iyonlarının voltametrik tayininde önemli girişim etkisine sebep olduğu belirlenmiştir.

Majidi ve arkadaşları (2009), çalışmalarında, asidik sülfat çözeltisi içinde tek kullanımlık kalem grafit elektrot (KGE) üzerine bakırın elektrodepozisyonunun reaksiyonu ve çekirdeklenme mekanizmasını dönüşümlü voltametri (CV) ve kronoamperometri (CA) teknikleri kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Çalışmada elektrotların morfolojisi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Bakır konsantrasyonu, pH, tarama hızı, elektrolit, çökelme potansiyeli ve elektrot şartlandırma yüzeyi gibi bazı deneysel parametrelerin etkisi araştırılmıştır. PGE yüzeyinde, bakır(II) iyonlarını -250 mV' ta doymuş kalomel elektroda (SCE) karşı indirgenmiştir. Bakırın elektrodepozisyonunun KGE'nin pürüzlü yüzeyi tarafından etkilendiği tespit edilmiştir. Çekirdeklenme mekanizmaları Scharifker-Hills çekirdeklenme modelleyicisi içine deneysel kronoamperometri (CA) verileri yerleştirilerek tetkik edilmiştir. Çekirdek nüfus yoğunluklarını, aynı zamanda, üç-boyutlu bir çekirdeklenme ve büyüme (Scharifker-Mostany ve Mirkin-Nilov-Herrman-Tarallo) için geliştirilen yaygın iki bağlantı model vasıtası ile sonuçları elde etmişlerdir. Depozisyon potansiyeli ve elektrolitlerin depozisyona uğramış bakırın dağılımını etkilediğini bulmuşlardır. Ayrıca depozisyonlanan bakır morfolojisinin elektrolit tarafından etkilendiğini gözlemlemişlerdir.

Shabanı ve arkadaşları (2009), yaptıkları çalışmada, L-Lizin (Lys) ile fonksiyonelleştirilmiş bir sisteamin (CA) kendiliğinden birleştirilmiş tek tabaka (SAM) modifiye altın elektrotunun üretimini incelemişlerdir. Hazırlanan elektrot çok seçici ve hassas olduğundan, nanomolar konsantrasyondaki bakır(II) iyonlarının tayini için kullanılmıştır. Harici redoks probu (p-Benzokinin) ile elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ve dönüşümlü voltametri (CV) gibi teknikler altın elektrot üzerine katmanlı bir şekilde kendiliğinden modifikasyonu, tek katmanlı yapıyı ve iyon geçirgenliğini incelemek için tercih etmişlerdir. Diferansiyel puls voltametri (DPV) yöntemi ile bakır(II)'nin tayinini gerçekleştirmişlerdir. Sonuçlar diferansiyel puls voltametri pik eğrilerinin 0.9982 korelasyon katsayısı ile $1.0 \times 10^{-}$

10^{-12} - 10^{-6} M konsantrasyon aralığında pCu ile doğrusal bir ilişkiye sahip olduğunu göstermiştir. Tayin sınırını IUPAC' a göre (3σ) 1.2×10^{-13} M olarak belirlemişlerdir.

Öztekin ve arkadaşları (2009), çalışmalarında camı karbon elektrot (GC) yüzeyine 1,10-fenantrolin (P) moleküllerinin hem sulu hem de sulu olmayan ortamda modifikasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Sulu ortamdaki deneylerde farklı pH' larda Britton Robinson (BR) ve tetrabutylamonyum tetrafluoroborat (TBATFB), susuz ortamdaki deneylerde ise 0.1 M asetonitril (ACN) kullanmışlardır. Yüzey modifikasyonu deneylerini +1.2-2.7 V potansiyel aralığında, 100 mV/sn tarama hızı ve 30 döngü ile yapmışlardır. GC yüzeyindeki P varlığını, dönüşümlü voltametri (CV), elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), temas açısı ölçümü (CAM) ve elipsometre ile incelemişlerdir. Kompleksin yüzeyleri modifiye edebilme kabiliyetini ise diferansiyel puls voltametri (DPV) yöntemi ile araştırmışlardır.

Betelu ve arkadaşları (2009), su numunelerinde bakır(II) ölçümü için 4-karboksifenil ile aşlanmış screen-printed elektrotlarının (4-CP-SPE) çalışma prensibi üzerine bir araştırma yapmışlardır. Bu yeni sensörleri, diazonyum tuzunun elektrokimyasal olarak indirgenmesi ile kolayca hazırlamışlardır. Daha sonra, bakır(II)'nin saptanması için aşlanmış elektrodu 10 dakika süreyle numune solüsyonuna daldırmışlar ve ardından da biriken metalik iyonların elektrokimyasal ölçümünü gerçekleştirmişlerdir. Aşlanmış katmandaki bakır(II)'nin adsorpsiyonunun etkinliğini açık bir şekilde göstermişlerdir. Yapılan analizler sonucunda 4-CP-SPE'lerin geniş bir iyonik şiddet aralığında 5×10^{-9} ve 10^{-8} M gibi düşük bir konsantrasyon aralığında bakır(II) 'yi algılabildiği ve ölçebildiğini gözlemlemişlerdir. Ayrıca, doğal sudaki bakır(II) tayininde Pb(II)'nin hiçbir girişim etkisinin olmayadığını tespit etmişlerdir. Musluk suyu ve akarsudaki bakır(II) iyonlarının tayini için elektrotları başarılı bir şekilde uygulamışlardır. Bu bağlamda, bu tür bir sensör ile çevresel analizlerin kolaylıkla yapılabileceğini göstermişlerdir.

Kumbasar (2009), çalışmasında ekstraktant olarak cyanex 921 (TOPO) kullanılarak emülsiyon sıvı membranları ile çok bileşenli asidik çözeltilerden krom (VI) uzaklaştırılması işlemini gerçekleştirmiştir. Sonuçlar, her birinden 1000 mg/L Cu(II), Zn(II), Co(II), Ni(II) ve Cd(II) içeren asidik besleme çözeltisinde bulunan Cr(VI)

iyonlarının neredeyse tamamının (100-500 mg/L) birkaç dakikada uzaklaştırıldığını göstermiştir.

Öztekin ve arkadaşları (2010), tarafından yapılan bir çalışmada ise, poli-4-nitroanilin (P4NA) ile camı karbon elektrodun (GCE) elektrokimyasal olarak modifikasyonu, P4NA'nın elektrokimyasal indirgenmesi ve modifiye elektrotların bakır(II) tayini için uygulanabilirliğini test edilmiştir. Elektrokimyasal yüzey modifikasyonunu dönüşümlü voltametri (CV) ile Ag/Ag^+ ya karşı (10 mM $AgNO_3$ içindeki) +0.9 V ve +1.4 V arasındaki potansiyel aralığında, susuz ortamda 100 mV/sn tarama hızında 100 döngü ile yapmışlardır. P4NA modifiye GC elektrot yüzeyine nitro gruplarının elektrokimyasal indirgenmesini sağlamak amacıyla 100 mV/sn tarama hızında nitro gruplarının indüklenme etkisini dönüşümlü voltamogramlardan görmek için $Ag/AgCl$ / (sat. KCl)'e karşı -0.1 V ve -0.8 V potansiyel aralığında gerçekleştirmişlerdir. İndirgenmiş P4NA/GC yüzeyleri (indirgenmiş P4NA/GC) nitrotriasetik asidin sulu çözeltisi ile muamele edilmiştir. Bakır(II) için modifiye GC elektrodun duyarlılığını Britton-Robinson tampon çözeltisinde pH 5.0 değerine ayarlayarak incelemiştir. Potansiyometrik genel puls tekniğini analitik sinyalin tayini için yenilikçi elektrokimyasal metot olarak uygulanmıştır. Çalışmaya uygun şekilde modifiye edilmiş GC elektrotların endüstriyel atıksularda ve/veya bakır(II) iyonlarını içeren başka çözeltilerde bakır(II) tayini için kullanımının uygun olacağını belirtmişlerdir.

Hsu ve arkadaşları (2010), yaptıkları çalışmada, poliviolojeni pH 4.2 Britton-Robinson tampon çözeltisi içerisinde potansiyostatik elektropolimerizasyon kullanılarak camı karbon elektrot yüzeyinde oluşturmuşlardır. Poliviolojen modifiye camı karbon elektrot (PVGCE), poliviolojen elektroanalitik uygulamasını göstermek için klorürce zengin çözeltilerdeki bakır(II)'nin miktarını belirlemek için kullanmışlardır. PVGCE, polimer filmin anyon değiştirme özelliğinden dolayı klorür bakımından zengin ortamda bakır(II) tayin sınırının arttırılabildiğini belirlemişlerdir. Bakır(II) 'yi tayin etmek için katodik sıyırma kare dalga voltametri (CSSWV) yöntemini kullanılmıştır. Katodik sıyırma akımının bakır(II) konsantrasyonuna bağlılığı 0.999 regresyon sabiti ile 0.06-9.53 ppm arasında lineer olarak bulmuşlardır. Tayin sınırı 0.02 ppm (N=3) olarak hesaplanmıştır. Kare dalga voltametrisi (SWV) optimum parametre değerleri, genlik 0.025 V, artış

potansiyeli=0.004 V ve frekans=15 Hz.olarak belirlenmiş ve daha yüksek pH'ın çok yüksek duyarlılığa yol açtığı görülse de, yapılan deneyler için pH 6 optimum pH olarak seçilmiştir. Çünkü PV filmlerinin yüksek pH'da stabil olmadığı gözlemlenmiştir. Ayrıca PVGCE' nin yenilenmesi elektrodun 0.5 M NaCl çözeltisinde bekletilerek gerçekleştirilmiştir.

Zidi ve arkadaşları (2011), tarafından yapılan çalışmada, trioktilfosfin oksit (TOPO) içeren destekli sıvı membran (MLS) vasıtasıyla sulu çözeltilerden fenol uzaklaştırılmıştır. Düz tabaka SLM (FSSLM) sistemi kullanılarak, besleme fazındaki başlangıç fenol içeriğinin % 65'inden fazlası uzaklaştırılmıştır.

Öztekin ve arkadaşları (2011), elektrokimyasal olarak polimerleştirilmiş flavon–luteolin ve flavonol–kaemferol modifiye camı karbon (GC) elektrotların (PolyLut/GC ve PolyKae/GC, sırasıyla) hazırlanması çalışmalarını yapmışlardır. Elektrokimyasal polimerizasyon sulu ortamda potansiyel döngü ile luteolin ve kaemferolün elektrokimyasal oksidasyonu ile gerçekleştirilmiştir. GC elektrot üzerine luteolinin dönüşümlü voltamogramlarında +475 mV' ta tek oksidasyon piki, kaemferolün dönüşümlü voltamogramlarında +390 mV' ta iki oksidasyon piki belirlenmiştir. PoliLut/GC ve PoliKae/GC elektrotların bakır(II) iyonları ile arasındaki etkileşim diferansiyel puls voltametri (DPV) ile incelenmiştir. PoliLut/GC ve PoliKae/GC elektrotların iyi bir duyarlılık ve kararlı analitik sinyal ile bakır(II) iyonlarına seçici davrandığı tespit edilmiştir. Bakır(II) iyonlarının voltametrik ölçümlerinde girişimci iyon (Pb(II) ve Cd(II)) etkisi de araştırılmıştır. Hazırlanan elektrotların Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının varlığında bile bakır(II) iyonlarına yüksek seçicilik gösterdiği gözlemlenmiştir.

Öztekin ve arkadaşları (2011), yaptıkları diğer bir çalışmada 4-amino-6-hidroksi-2-merkaptopirimidin monohidrat (AHMP) bazlı kendiliğinden birleştirilmiş tek tabakayı (SAM) altın elektrot yüzeyinde oluşturmuşlardır. Elektrokimyasal yüzey modifikasyonu dönüşümlü voltametri (CV) yöntemi ile pH 5.0 BR tamponunda $1,0 \times 10^{-4}$ M bakır(II) iyonlarının varlığında ve yokluğunda AHMP/Au ve BA/AHMP /Au elektrotları ile -0.3 V ve +0.4 V potansiyel aralığında, 100 mV/sn tarama hızında yapılmıştır. Yapılan elipsometrik ölçümler, altın elektrot yüzeyindeki SAM oluşumunu kanıtlamıştır. Ayrıca, modifiye edilmiş altın elektrodun yapısal

bütünlüğü, dönüşümlü voltametri ile tayin edilen SAM' ın izolasyon özellikleri ile de karakterize edilmiştir. Dönüşümlü voltametrimin sonuçları, AHMP'nin toplanmasıyla oluşan SAM'ın kararlı olduğunu, ancak ferrosen ve $K_3 [Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ nın redoks aktivitesini tamamen engellemediğini göstermiştir. Aksine, 1,4-dioksan içinde doymuş bir 4-formilfenilboronik asit çözeltisi ile AHMP'ye dayanan SAM'ın muamelesinden sonra tamamen önlenmiş redoks-aktivitesi gözlemlenmiştir. Modifiye edilmiş elektrotlar Cd(II), Co(II), Fe(II), Ni(II) ve Pb(II) gibi bazı girişimci iyonların varlığında da bakır(II) iyonlarına karşı seçici bir etki göstermiştir. Bu çalışma, AHMP modifiye elektrodun, bazı girişimsel katyonların varlığında seçici bir bakır(II) sensörü olarak uygulanmasına ilişkin ilk bilimsel rapor olarak sunulmuştur.

Öztekin ve arkadaşları (2011), yaptıkları çalışmada bakır(II) iyonlarının konsantrasyonlarının saptanması için uygulanan altın elektrot üzerinde 4-formilfenilboronik asit ile modifiye edilmiş kendiliğinden birleştirilmiş tek tabaka (SAM) oluşturmuşlardır. Altın elektrot üzerinde ileri düzeyde SAM oluşumunu elektrokimyasal impedans spektroskopisi, atomik kuvvet mikroskopisi ve temas açısı ölçümleri ile kanıtlanmıştır. Bakır(II) iyonlarının elektrokimyasal olarak belirlenmesi ise kare dalga voltametri yöntemi kullanılarak tespit edilmiştir. Cd(II), Co(II), Fe(II), Ni(II) ve Pb(II) iyonlarının neden olabileceği girişim etkisi araştırılmıştır. Sonuçlar, bu tür girişimci iyonların olumsuz etkilerinin kare dalga voltametrisinin uygun parametrelerinin ayarlanmasıyla elimine edilebileceğini göstermiştir. Yalın altın elektrot çalışmada hazırlanan modifiye elektrotlarla karşılaştırılmıştır. BA/AHMP/Au elektrodun yüksek kararlılık ve iyi analitik özellikleri nedeniyle gerçek numunelerin incelenmesinde çok yararlı olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca BA/AHMP/Au elektrodun, 50 günlük bir süre içinde çok kararlı olması ve bakır(II) iyonlarına karşı yüksek hassasiyet sergilemesi de yeni geliştirilen sensörün, muhtemel girişimci iyonların varlığında bile bakır(II) iyonlarının tayinine başarıyla uygulanabileceği sonucuna varılmıştır.

Zhihua ve arkadaşları (2011), çalışmalarında bakır(II) için yüksek seçicilikte bir voltametrik sensör tasarlamışlardır. Bakır(II) tayini için seçici moleküler baskılanmış polimerler (MIP) ve baskısız polimerler (NIP) sentezlemişler ve daha sonra karbon pasta elektrot (CPE) hazırlamışlardır. Moleküler baskılanmış karbon pasta elektrodu ile bakır(II) tayini yapılmıştır. Çalışma, elektroda analit ekstraksiyonu, elektrot

yıkanması ve elektrokimyasal ölçüm olmak üzere üç aşamada gerçekleştirilmiştir. Bakır(II) 'nin polimerden tamamen çıkarılması, IR ve EDX ile kontrol edilmiştir. MIP-CP elektrodunun, NIP-CP' ye kıyasla çok yüksek tanıma yeteneği sergilediğini gözlemlemişlerdir. Bakır(II) ekstraksiyonu sonrası elektrodun yıkanmasının, elektrot seçiciliğinin artmasına yol açtığı görülmüştür. Sensör cevabını etkileyen bazı parametreler optimize edilmiş ve kalibrasyon eğrisi çizilmiştir. Kalibrasyon eğrilerinden 7.0×10^{-8} ile 1×10^{-6} mol/L ve 1.0×10^{-6} ila 1×10^{-4} mol/L olmak üzere iki dinamik doğrusal aralık elde edilmiştir. Sensörün tayin sınırı, 2.3×10^{-8} mol/L olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, hazırlanan sensör ile Sarı nehir suyundaki bakır(II) tayini başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir.

Qiu ve arkadaşları (2011), çalışmalarında "click" kimya esaslı bir elektrokimyasal sensör yardımıyla süt ürünlerindeki bakır(II) tayinini yapmışlardır. Çalışmada, bakır(I) katalizli alkin-azid siklokatılma reaksiyonuna (CuAAC) dayanan bakır(II) için yeni bir hassas elektrokimyasal sensör geliştirmişlerdir. Bakır(I) türlerinin katalizörü kulometri tekniği kullanılarak kütsel elektroliz (BE) ile bakır(II) 'nin elektrokimyasal indirgenmesinden türetilmiştir. Propargil-fonksiyonelleştirilmiş ferrosen (propargil-fonksiyonelleştirilmiş Fc), CuAAC reaksiyonu ile elektrot yüzeyine kovalent olarak bağlanmış ve iyi ve kararlı elektrokimyasal sinyal veren propargil-fonksiyonelleştirilmiş Fc modifiye altın elektrot oluşmuştur. Analizleri diferansiyel puls voltametrisi (DPV) yöntemi ile yapmışlar ve elde edilen pikteki akımın (dI) değişimini, 1.0×10^{-14} - 1.0×10^{-9} mol/L aralığında bakır(II) konsantrasyonunun logaritmasına karşı lineer bir yanıt olarak gözlemlemişlerdir. Önerilen sensörün, diğer yaygın metal iyonlarının varlığında bile bakır(II) tayini için iyi bir seçiciliğe sahip olduğunu bulmuşlardır. Buna ek olarak, bir süt ürününde (yoğurt) bakır (II)' yi tayin etmek için önerilen yöntemi uygulamışlardır.

Chaiyo ve arkadaşları (2013), yaptıkları çalışmada eser miktardaki bakır(II) tayini için oldukça hassas, hızlı, basit ve seçici bir adsorptif sıyırma denemesi önermişlerdir. Metot olarak camsı karbon elektrot yüzeyine bakır(II) -1,10-fenantrolin komplekslerinin adsorplanarak biriktirilmesine dayanmaktadır. Bu işlemin ardından adsorbe edilen türlerin kare dalga voltametri kullanılarak voltametrik tarama ile oksidasyonuna dayanan bir yol izlemişlerdir. pH, ligand konsantrasyonu, birikim zamanı, birikim potansiyeli ve girişim etkileri gibi önerilen

yöntemin duyarlılığı üzerine çeşitli deneysel parametrelerin etkileri araştırılmıştır. Optimum koşullar altında, önerilen yöntemin 0.1 ngmL^{-1} ile 50 ngmL^{-1} arasında bir doğrusallık gösterdiğini gözlemlemişlerdir. 3 S/N tayin sınırı 0.0185 ngmL^{-1} ve standart sapmalar ($n=10$) ise gün içi için % 0.09-4.71 ve günler arası analizler için % 0.05-7.14 olarak bulunmuştur. Önerilen yöntemin gıda numunelerinin doğrudan analizi için uygulamasını, indüktif olarak birleştirilmiş plazma-optik emisyon spektrometrisi (ICP-OES) testleri ile gerçekleştirmişlerdir. Sonuç olarak çalışmalarını, bakırın doğrudan saptanmasını gerektiren gıda araştırmaları için alternatif ve güvenilir bir analitik yöntem geliştirilmesine yönelik bir adım olarak değerlendirmişlerdir.

Dai ve arkadaşları (2014), yaptıkları çalışmada amino-fonksiyonelleştirilmiş gözenekli silika ($\text{NH}_2\text{-MCM-41}$) ile modifiye edilmiş camı karbon elektrotlar (GCE) kullanılarak ultra-eser bakır(II) tayini için kolay ve doğrudan bir elektrokimyasal yöntem geliştirmişlerdir. $\text{NH}_2\text{-MCM-41}$, bir post-graftlama işlemi kullanılarak hazırlanmış ve X-ışını kırınımı (XRD), geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve fourier transform infrared spektrometresi (FTIR) ile karakterize edilmiştir. $\text{NH}_2\text{-MCM-41}$ modifiye GCE'un elektrodun bakır(II)'nin anodik sıyırma voltametrik (ASV) yöntemi ile tespiti için MCM-41 modifiye edilmiş elektrottan daha yüksek bir hassasiyet gösterdiğini tespit etmişlerdir. Yüksek duyarlılığı, MCM-41 ve amino grubu arasındaki sinerjik etkiye bağlamışlardır. MCM-41'in yüksek yüzey alanı ve özel gözenekli morfolojisinin güçlü fiziksel absorpsiyona neden olabileceğini ve amino gruplarının bakır iyonlarını kenetleyebildiğini göstermişlerdir. Sensör tepkisini etkileyen bazı önemli parametreleri optimize etmişlerdir. Optimum deney koşulları altında, hazırlanan sensörün bakır(II) iyonlarının tayininde $5\text{-}1000 \text{ ngL}^{-1}$ aralığında lineer olarak ve 0.9 ngL^{-1} konsantrasyonunda ($S/N=3$) bir tayin sınırı ile yanıt verdiğini gözlemlemişlerdir. Üstelik sensörün iyi bir kararlılık ve elektrot yenilenebilirliğine sahip olduğunu bulmuşlardır. Önerilen sensörün gerçek numunelerdeki bakır(II) iyonunun tayininde uygulamışlar ve sonuçların doğruluğunu indüktif çift plazma optik emisyon (ICP-OES) spektrumu metodu ile karşılaştırarak değerlendirmişlerdir.

Azhari ve arkadaşları (2015), çalışmalarında yeni bir kompleksleştirici madde olan bis (benziliden) etilendiamin (BBE) varlığında camı karbon elektrot (GCE) ile

diferansiyel puls anodik sıyrma voltametri (DPASV) yöntemi kullanılarak bakır(II)'nin tayin edilmesini hedeflemişlerdir. Bu amaçla camı karbon elektrot ile bakır(II)'nin ölçüm duyarlılığını arttırmak için sentezlenmiş Schiff bazı bis(benziliden) etilenediamin (BBE) kullanılmıştır. pH 6.0 BR tamponu içeren DMF çözeltisi içinde 2.0×10^{-3} M BBE'nin tamamı voltametrik hücre içine koymuşlar ve ardından bakır(II) iyonlarının ilavesi yapmışlardır. Daha sonra Ag/AgCl elektrotla karşı -1.4 V-+0.3 V arasında diferansiyel puls anodik sıyrma voltametri ile tarama almışlardır. Optimum parametreler olarak tarama hızı; 25 mV/sn, birikim süresi; 200 sn ve birikim potansiyeli; -0.6 V olarak belirlenmiştir. Optimum koşullar altında yapılan analizler sonucunda ise $0.4 \mu\text{gL}^{-1}$ tayin sınırı ve $1-10 \mu\text{gL}^{-1}$ aralığında doğrusal bir yanıt elde etmişlerdir. Ayrıca, Cd(II), Cr(III), Fe(II), Pb(II) ve Zn(II) gibi girişim etkisi olabilecek iyonların etkilerini de araştırmışlardır. Bu tekniğin pratik uygulanabilirliğini, musluk suyundaki $3 \mu\text{gL}^{-1}$ konsantrasyon seviyesindeki bakır(II) iyonlarının % 94.43' lük geri kazanımla saptanması ile göstermişlerdir.

Dedelaite ve grubu (2015), çalışmalarında çeşitli nanomalzemelerin bakır(II) iyonlarının elektrokimyasal olarak belirlenmesindeki etkisini araştırmışlardır. Bu amaçla öncelikle camı karbon elektrot (GCE) yüzeyinde grafen oksit (GO), grafen, magnetit (Fe_3O_4), altın-kitosan (AuChTs) ve çok tabakalı karbon nanotüplerin (MWCNTs) birikimini gerçekleştirmişlerdir. Daha sonra elektrodun poli-3-nitroanilin (poli-3NA) ile elektrokimyasal modifikasyonunu, +0.9 V ile +1.4 V aralığında Ag/AgNO₃ referans elektrodla karşı 100 potansiyel döngü ile 100 mV/s tarama hızı uygulayarak gerçekleştirmişlerdir. Modifiye edilmiş GCE yüzeyinde bulunan nitro gruplarının elektrokimyasal indirgemesi için ise, 100 mM HCl çözeltisi içinde -0.1 V ile -0.8 V arasında 100 mV/s' lik tarama hızında Ag/AgCl/(KCl sat.) elektrotları ile potansiyel döngü uygulamışlardır. Nanomaterial ve poli-3NA ile modifiye edilmiş elektrotlar diferansiyel puls voltametri kullanılarak bakır(II) iyonlarının saptanmasında kullanılmıştır. Sırasıyla MWCNT'ler ve Poli-3NA ile modifiye edilen GCE'lerin nitro gruplarının elektrokimyasal indirgemesi ile bakır(II) iyonlarına karşı oldukça duyarlı olduğu ve tayin sınırının 0.5×10^{-9} M olduğu tespit edilmiştir.

Sardohan-Koseoglu ve arkadaşları (2015), çalışmalarında N-Benzol-N'-(4-metilfenil)tiyoüreyi (TTU) cam kürecikler (GCK) üzerine immobilize etmişler ve

yeni bir adsorban madde (GCK-APTES-TTU) elde etmişlerdir Genleştirilmiş cam kürecik üzerine modifikasyonu sağlamak için silanlama ajanı olarak 3-aminopropil trimetoksilan (APTES) kullanmışlardır. Bu işlemten sonra immobilizasyon için düz geri soğutucu altında N-Benzol-N'-(4-metilfenil) tiyoüre bileşiğinin amino grupları ile fonksiyonelleştirilen cam kürecikleri (GCK) üzerine bağlamışlar. Elde edilen adsorban maddeyi (GCK-APTES-TTU) taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve termal analiz teknikleri kullanılarak karakterize etmişlerdir. SEM ve TGA analizleri sonuçları genleştirilmiş cam kürecikler üzerine modifikasyon işleminin başarılı bir şekilde uygulanandığını göstermiştir. GCK-APTES-TTU adsorban maddesini kullanarak sulu çözeltiden Cr(III) iyonlarını etkili bir biçimde uzaklaştırma çalışmalarında başarılı bir şekilde gerçekleştirmişlerdir. Adsorpsiyon üzerine, pH' ın adsorban madde miktarının, iyon konsantrasyonunun, zaman ve sıcaklığın etkilerini araştırmışlardır. En iyi Cr(III) uzaklaştırılma işlemi pH 4'de gözlenmiştir Adsorpsiyon 120 dakikada dengeye ulaştığını ve Cr(III)' ün adsorpsiyonunu da Langmuir izoterm modeline uygun bulmuşlardır. GCK-APTES-TTU adsorban maddesi ile maksimum adsorpsiyon kapasitesi de Cr(III) için 0.4305 mmol/g olarak belirlemişlerdir. Son olarakta adsorpsiyon mekanizmasını açıklamak için standart serbest enerji (ΔG°), entalpi (ΔH°) ve entropi (ΔS°) değişimi gibi termodinamik parametreleride hesaplamışlar ve Cr(III) adsorpsiyonunun kendiliğinden, endotermik ve fiziksel sorpsiyon olarak ilerlediği bulunmuştur. Ayrıca adsorpsiyon kinetik verisinin de Pseudo ikinci derece modele uygun olduğu tespit edilmiştir.

Xiong ve arkadaşları (2016), yaptıkları çalışmada, çevresel kontrolün ihtiyaçlarını karşılayan hassas elektrokimyasal sensörlerin yapımı için metalle süslenmiş karbon bazlı materyallerin üretimi için yeni bir yöntem geliştirmişlerdir. Bu amaçla, karbon kaynağı olarak fenolik reçineler kullanarak yüksek sıcaklık derecesinde (850 °C) altın nanopartikül katkılı karbon köpükler hazırlamak için yeni bir emülsiyon polimerizasyon karbonlaştırma yöntemi geliştirmişlerdir. HAuCl_4 , altın kaynağı ve asidik katalizör olarak kullanılmıştır. Hazırlanan Au-CF' ler taramalı elektron mikroskobu (SEM), geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve X-ışını kırınımı (XRD) ile karakterize edilmiştir. N_2 adsorpsiyon ve desorpsiyon analizlerini de yapmışlardır. Sonuçlar karbonların, yaklaşık 5.0 μm makropor, 3.6-21.9 nm' lik mezopor ve 347-654 m^2g^{-1} , lik spesifik yüzey alanlarını birbirine bağladığını göstermiştir. Gözeneklerin içindeki AuNP'lerin 7 nm çapında olduğunu ölçmüşler ve diferansiyel

puls anodik sıyırma voltametesini (DPASV) Pb(II) ve bakır(II) iyonlarının tespiti için kullanılmışlardır. Destekleyici elektrolitler, pH değeri, depolama potansiyeli ve depolama süresi de dahil olmak üzere deney parametreleri üzerinde çalışılmalar yapmışlardır. Optimum koşullar altında tipik Au (% 5.4)/CFs modifiye altın elektrodun, Pb(II) ve bakır(II) 'nin birlikte tayininde 5.2 nM ve 0.9 nM (S/N=3) tayin sınırları ile mükemmel elektrokimyasal cevap gösterdiğini tespit etmişlerdir. Ayrıca, seçicilik ve girişim özellikleri, belirlenen optimum koşullar altında incelenmiştir ve tayin sınırları, Dünya Sağlık Örgütü tarafından verilen kılavuz değerden çok daha düşük olarak bulunmuştur.

Nilüfer ve Öztekin (2016), çalışmalarında, metal tayini uygulamalarında karbon elektrot yüzeyinin modifikasyonunun gelecekte önemli gelişmeler için katkı sağlayacağını vurgulamaktadırlar. Çalışma, camı karbon elektrot (GCE) yüzeyinin etilendiamin tetraasetik asit ile modifikasyonu ve modifiye yüzeylerin bakır(II) iyonunun tayini için uygulamalarını kapsamaktadır. Yalın ve modifiye elektrot yüzeylerini redoks problemler varlığında öncelikle dönüşümlü voltametri tekniği ve sonrasında taramalı elektron mikroskobu ile incelemişler ve verileri birbirleriyle karşılaştırarak sonuçları değerlendirmişlerdir. Bakır(II) iyonunun ölçümleri için pH 3.0 olan Britton-Robinson tampon çözeltisinde etilendiamin tetraasetik asit ile modifiye edilmiş camı karbon elektrot kullanılarak gerçekleştirmişlerdir. Deney sonuçlarına bakıldığında bakır(II) iyonlarına karşı yüksek hassasiyette ölçüm sonuçları elde etmişlerdir. Ayrıca bu modifiye elektrodun Ni(II), Co(II) ve Fe(III) iyonlarının varlığında da yüksek seçicilikte olduğunu tespit etmişlerdir.

Kaya (2016), yaptığı çalışmada N-Benzoil-N'-(4-metilfenil) tiyoüre (TTU) esaslı polisülfon/tiyoüre (PSF/TTU) manyetik mikrokapsüllerini faz inversiyon yöntemi ile hazırlamıştır. Mikrokapsüllerin karakterizasyonunu, taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılım X-ray spektroskopisi (EDX) ve termogravimetrik analiz (TGA) yöntemlerini kullanarak gerçekleştirmiştir. Bu mikrokapsüllerin adsorpsiyon özelliklerini araştırmış ve bunun için sulu çözeltideki Cr(III) iyonu kullanmıştır. Adsorpsiyonu etkileyen pH, temas süresi, adsorban miktarı (mikrokapsül), sıcaklık ve konsantrasyon gibi parametreler optimum şartları belirleyebilmek için incelenmiştir. Adsorpsiyon mekanizmasının, Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermine Uygunluğu incelenmiştir. Sonuçlar değerlendirdiğinde, Cr(III)

iyonlarının adsorpsiyon mekanizmasının Langmuir izotermine uygun olduğu tespit edilmiştir. Termodinamik ve kinetik analiz deney sonuçlarına göre, Cr(III) iyonu adsorpsiyonunun kendiliğinden ve ekzotermik olarak gerçekleştiğı, ayrıca adsorpsiyon prosesinin de pseudo ikinci derece kinetik modeline daha uygun olduğu bulunmuştur. Gerçek numune olarak deri atık suyu kullanılmış ve atık su içerisindeki Cr(III) iyonları uzaklaştırılmaya çalışılmıştır. Analiz sonunda Cr(III) iyonlarının yeni hazırlanan PSF/TTU manyetik mikrokapsüller ile % 87.54 oranında uzaklaştırılması sağlanmıştır.



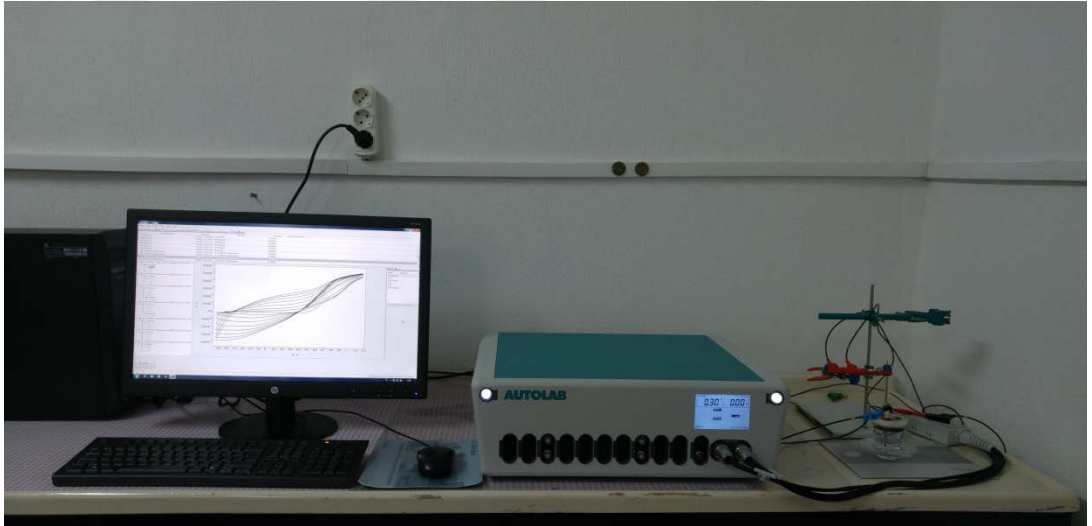
3. MATERYAL VE METOT

Bu bölümde, yalın ve modifiye elektrotların hazırlanmasında, bakır(II) iyonlarının elektrokimyasal tayininde ve elektrotların yüzey karakterizasyonunun (SEM) belirlenmesinde kullanılan cihazlar kimyasallar ve metotlar hakkında bilgi verilmiştir.

3.1. Kullanılan Cihazlar

3.1.1. Potentiostat/Galvonostat cihazı

Yalın kalem grafit elektrot üzerine polimer filminin oluşturulması işlemi dönüşümlü voltametri yöntemi ile hazırlanan elektrotlar kullanılarak bakır(II) iyonlarının elektrokimyasal tayinleri ise diferansiyel puls voltametri yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalarda NOVA 1.11 versiyon yazılım programlı Autolab Potentiostat/Galvonostat PGSTAT-302N (Şekil 3.1) cihazı kullanılmıştır.



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

3.1.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

FEI Versa 3D; 2.00 kV marka ve model Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılarak geliştirilen elektrotların yüzey morfolojileri incelenmiştir.

3.1.3. pH metre

Kullanılan çözeltilerin pH değeri ayarlaması Mettler Toledo S47 SevenMulti™ model pH metre (Şekil 3.2) ile yapılmıştır.



Şekil 3.2. pH metrenin genel görünümü

3.1.4. Manyetik karıştırıcı

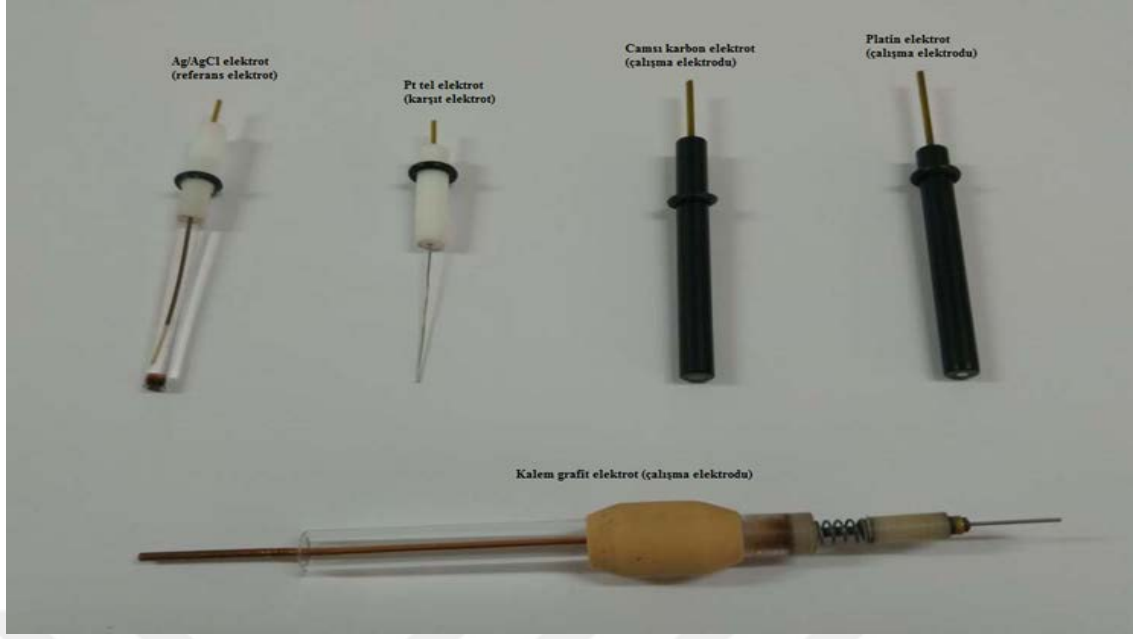
Kullanılan bütün çözeltilerin hazırlanmasında Yellow Line Big Squid model Manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.

3.2. Elektrotlar

Deneysel çalışmalarda çalışma elektrodu olarak camı karbon elektrot (GCE), platin elektrot ve kalem grafit elektrot seçilmiştir. Camı karbon elektrot, izotropik grafitten yapılmış bir elektrottur (Pekmez, 1988). Genel olarak karbon elektrotlar voltametrik analizlerde hem yükseltgenme, hem de indirgenme bölgesinde geniş bir çalışma aralığına imkan tanıdığı için kullanılmaktadır (Tunçel, 1996). Platin ise doğrudan kullanılabilirdiği gibi yüzeyi değişik kimyasallarla modifiye edilerek de kullanılabilen bir elektrottur. Çalışmalara başlamadan önce yapılacak analizlerle ilgili hem dönüşümlü voltametri (CV) hemde diferansiyel puls voltametri (DPV) yöntemi kullanılarak ön denemeler yapılmış sonuç olarak bu üç elektrottan en iyi sonucu kalem grafit elektrodun verdiği tespit edilmiş ve bu nedenle kalem grafit elektrot tercih edilmiştir. Bundan sonraki deneylerde de çalışma elektrot materyali olarak kalem grafit kullanılmıştır.

Çalışmada kalem grafit elektrot (KGE), kalem grafit elektrot esaslı polipirol elektrot (KGE/PPy) ve modifiyer olarak kullanılan bileşikler ile elde edilen kalem grafit elektrot-polipirol-Cyanex 921 (KGE/PPy/Cyanex 921), kalem grafit elektrot-polipirol-KATU (KGE/PPy/KATU) ve kalem grafit elektrot-polipirol-TTU (KGE/PPy/TTU) çalışma elektrotları olarak kullanılmıştır. Bu elektrotların isimleri kısaltılmış ve bundan sonrada bu kısaltmalar kullanılarak adlandırılmıştır.

Elektrokimyasal deneylerde kullanılan çözelti ortamına göre referans elektrotlar seçilmiştir. Asetonitril ortamında kalem grafit elektrot yüzeyinde polimer filminin elektropolimerizasyon yöntemiyle oluşturulmasında susuz Ag/AgCl, kalem grafit elektrot ve modifiye elektrot ile bakır(II) iyonunun tayininde ise sulu Ag/AgCl referans elektrot kullanılmıştır. Karşıt elektrot olarak Pt tel ve çalışma elektrot materyali olarak Faber Castell 0.7, 60 mm 2B karbon bazlı kurşun kalem ucu tercih edilmiştir. Çalışma elektrodu olarak yalın kalem grafit elektrot ve modifiye elektrotlar kullanılmıştır. Kullanılan elektrotlar Şekil 3.3'te verilmiştir.

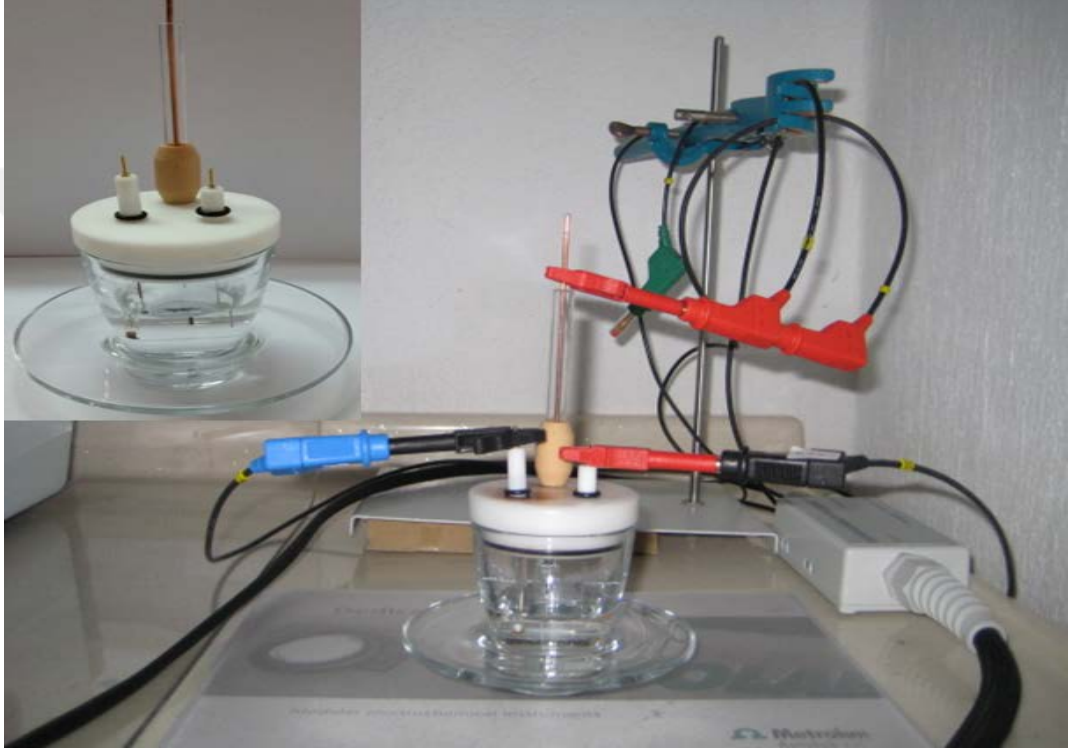


Şekil 3.3. Kullanılan elektrotlar

Kurşun kalem ucu, modifiye edilecek kimyasal maddeler ile elektropolimerizasyon işleminden önce asetonitril ile yıkanarak kullanılmıştır. Pt tel karşıt elektrot ise her işlemden önce yakılarak temizlenmiştir. Referans elektrotlardan sulu Ag/AgCl referans elektrot kullanılmadığı zamanlarda 3 M KCl çözeltisinde, susuz Ag/AgCl referans elektrot ise içinde destek elektrolit ve AgCl tanecikleri bulunan asetonitril ile dolu bir deney tüpü içerisinde saklanmıştır.

3.3. Hücreler

Elektrokimyasal  alışmalar için aşağıdan yukarıya doğru ağız genişleyen cam hücreler kullanılmıştır. Cam hücrelerin ağız kısmına beyaz teflondan bir kapak yapılmıştır. Bu kapak üzerine çalışma, referans ve karşıt elektrodun gireceği boyutta yuvalar açılarak çözelti ile temas etmeleri sağlanmıştır. şekil 3.4'te kullanılan hücrelerin resimleri verilmiştir.



şekil 3.4. Deneylerde kullanılan elektrokimyasal hücrenin görünümü

3.4. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneyler için kullanılan kimyasal maddeler analitik veya HPLC saflıkta ve farklı firmalardan ticari olarak temin edilmiştir. Çözelti ultra-saf su kullanılarak hazırlanmıştır. Kullanılan kimyasal maddelerin özellikleri  izelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Kimyasalın Adı	Formül ve Özellikleri	Kullanım Amacı
Pirol	C_4H_5N , MA=67.09 g/mol, Merck (analitik saflıkta)	Modifiye elektrotların hazırlanmasında
Lityum perklorat	$LiClO_4$ MA=106.39 g/mol, Sigma (analitik saflıkta)	Elektrot hazırlanmasında destek elektrolit olarak
Bakır(II) nitrat	$Cu(NO_3)_2$ (analitik saflıkta)	$Cu(II)$ çözeltilerinin hazırlanmasında
Tetrabütilamonyum perklorat (TBAP)	$C_{16}H_{36}ClNO_4$, MA=341.92 g/mol Fluka (analitik saflıkta)	Elektrot hazırlanmasında destek elektrolit olarak
Asetonitril	CH_3CN , MA=41.05 g/mol Merck (analitik saflıkta)	Elektrot hazırlanmasında çözücü olarak
Gümüş Nitrat	$AgNO_3$, MA=169.88 g/mol Fluka (analitik saflıkta)	Elektrot hazırlanmasında iç dolgu çözeltisi olarak
Kurşun(II) nitrat	$Pb(NO_3)_2$, MA=331.19 g/mol Merck (analitik saflıkta)	Girişim yapan iyonların etkisinin incelenmesinde
Kadmiyum(II) nitrat	$CdN_2O_6 \cdot 4H_2O$, MA=308.47 g/mol Sigma-Aldrich (analitik saflıkta)	Girişim yapan iyonların etkisinin incelenmesinde

Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasal maddeler (Devamı)

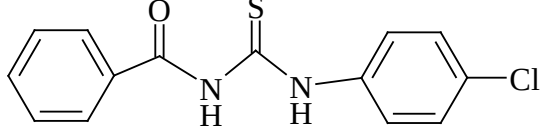
Kimyasalın Adı	Formül ve Özellikleri	Kullanım Amacı
Nikel(II) nitrat	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ MA=290.70 g/mol Alfa Aesar (analitik saflıkta)	Girişim yapan iyonların etkisinin incelenmesinde
Orto-Fosforik asit	H_3PO_4 MA=98.00 g/mol Merck (analitik saflıkta)	Britton-Robinson tamponunun hazırlanması
Asetik asit	CH_3COOH MA=60.05 g/mol Riedel-de Haen (analitik saflıkta)	Britton-Robinson tamponunun hazırlanması
Borik asit	H_3BO_3 MA=61.83 g/mol Merck (analitik saflıkta)	Britton-Robinson tamponunun hazırlanması

Modifiye elektrotların hazırlanmasında ilk kez mofiyer olarak kullanılan tiyoürelerin ve ticari olarak temin edilen Cyanex 921'in isimleri, kapalı formülleri ve molekül ağırlıkları Çizelge 3.2, 3.3 ve 3.4'te verilmiştir. Kullanılan bazı kimyasallar kısaltılmış ve bundan sonrada bu kısaltmalar kullanılarak adlandırılmıştır.

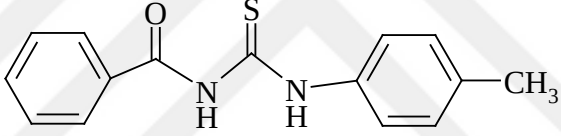
Çizelge 3.2. Cyanex 921 (TOPO) özellikleri

Trioktilfosfin oksit (Cyanex 921-TOPO)		
Kapalı formülü	Açık formülü	Molekül Ağırlığı
$[\text{C}_{24}\text{H}_{51}\text{OP}]$	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{-P-}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_2)_7\text{CH}_3 \end{array} $	386.63 g/mol

Çizelge 3.3. KATU'nun özellikleri

N-Benzoil-N'-(4-klorofenil)tiyoüre (KATU)		
Kapalı formülü	Açık formülü	Molekül Ağırlığı
[C ₁₄ H ₁₁ ClN ₂ OS]		290.76 g/mol

Çizelge 3.4. TTU'nun özellikleri

N-Benzoil-N'-(4-metilfenil)tiyoüre (TTU)		
Kapalı formülü	Açık formülü	Molekül Ağırlığı
[C ₁₅ H ₁₄ N ₂ OS]		270.34 g/mol

3.5. Kullanılan Çözeltiler

3.5.1. Elektrotların hazırlanmasında kullanılan çözeltiler

KGE/PPy elektrodun hazırlanmasında; 0.1 M (107 µL) pirol monomeri, 0.1 M (0.513 g) TBAP destek elektrolit içeren asetonitril çözeltisi kullanılmıştır.

KGE/PPy/Cyanex 921 elektrodun hazırlanmasında; 0.1 M (107 µL) pirol monomeri, 0.05 M (0.290 g) Cyanex 921, 0.1 M TBAP (0.513 g) destek elektrolit içeren asetonitril çözeltisi kullanılmıştır.

KGE/PPy/KATU elektrodun hazırlanmasında; 0.1 M (107 µL) pirol monomeri, 0.04 M KATU (0.175 g), 0.1 M (0.513 g) TBAP destek elektrolit içeren asetonitril çözeltisi kullanılmıştır.

KGE/PPy/TTU elektrodun hazırlanmasında; 0.1 M (107 μ L) pirol monomeri, 0.02 M TTU (0.081 g), 0.1 M TBAP (0.513 g) destek elektrolit içeren asetonitril çözeltisi kullanılmıştır.

3.5.2. Girişim yapan türlerin stok çözeltilerinin hazırlanması

Pb(II) çözeltisinin hazırlanması: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 'den gerekli miktarda alınarak 1000 ppm' lik 50 mL'lik stok çözelti hazırlanmış ve girişim yapan türlerin belirlenmesinde kullanılmıştır.

Cd(II) çözeltisinin hazırlanması: $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 'dan gerekli miktarda alınarak 1000 ppm' lik 50 mL'lik stok çözelti hazırlanmış ve girişim yapan türlerin belirlenmesinde kullanılmıştır.

Ni(II) çözeltisi hazırlanması: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 'dan gerekli miktarda alınarak 1000 ppm' lik 50 mL'lik stok çözelti hazırlanmış ve girişim yapan türlerin belirlenmesinde kullanılmıştır.

Zn(II) çözeltisi hazırlanması: $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'dan gerekli miktarda alınarak 1000 ppm' lik 50 mL'lik stok çözelti hazırlanmış ve girişim yapan türlerin belirlenmesinde kullanılmıştır.

3.5.3. Su numunesinin hazırlanması

Su numunesinin hazırlanmasında saf su kullanılmıştır. Su numunesinin analiz için hazırlanması şu şekildedir:

Su numunesi içerisine kalibrasyon aralığındaki bakır(II) derişimlerinde olacak şekilde, 64 ve 128 ppm bakır(II) çözeltisi ilave edilmiştir.

3.6. Metot

Bu bölümde yalın ve modifiye elektrotların hazırlık aşamaları, elektrot hazırlama parametrelerinin optimizasyonu, bakır(II) iyonları, su numunesi analizi ve girişim yapan türlerin belirlenmesi anlatılmıştır.

3.6.1. Polimer modifiye elektrotların hazırlanması

KGE/PPy elektrodun hazırlanması, 0.1 M (107 μ L) pirol monomeri ve 0.1 M (0.513 g) tetrabütülamonyum perklorat (TBAP) destek elektroliti içeren asetonitril (ACN) ortamında -0.6 V ile +1.2 V gerilim aralığında 80 mV/s tarama hızı ve 8 döngülü gerilim taraması uygulanarak gerçekleştirilmiştir.

KGE/PPy/Cyanex 921 elektrot, 0.1 M (107 μ L) pirol monomeri, 0.05 M (0.290 g) Cyanex 921 ve 0.1 M (0.513 g) TBAP destek elektroliti içeren ACN ortamında -0.6 V ile +1.2 V gerilim aralığında 80 mV/s tarama hızında 8 döngülü gerilim taraması uygulanarak hazırlanmıştır.

KGE/PPy/KATU elektrodun hazırlanmasında; 0.1 M (107 μ L) pirol monomeri, 0.04 M (0.175 g) KATU, 0.1 M (0.513 g) TBAP destek elektrolit içeren ACN ortamında -0.6 V ile +1.2 V gerilim aralığında 80 mV/s tarama hızında 8 döngülü gerilim taraması uygulanarak hazırlanmıştır.

KGE/PPy/TTU elektrodun hazırlanmasında; 0.1 M (107 μ L) pirol monomeri, 0.02 M (0.081 g) TTU, 0.1 M (0.513 g) TBAP destek elektrolit içeren ACN ortamında -0.6 V ile +1.2 V gerilim aralığında 60 mV/s tarama hızında 5 döngülü gerilim taraması uygulanarak hazırlanmıştır.

3.6.2. Elektrot hazırlama parametrelerinin optimizasyonu

3.6.2.1. Döngü sayısı

Modifiye elektrodun performansına döngü sayısının etkisini araştırmak amacıyla dönüşümlü voltametride 2, 3, 4, 5, 8, 10 ve 12 döngü alınarak pirolün elektropolimerizasyonu gerçekleştirilmiştir.

3.6.2.2. Tarama hızı

Tarama hızının optimizasyonu için ise 40 mV/s ile 120 mV/s arasında 20 mV/s aralıklarla dönüşümlü voltametride elektropolimerizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

3.6.2.3. Optimum pH

Elektrokimyasal olarak bakır(II) iyonu tayini farklı pH değerlerinde (1.0; 2.0; 3.0; 4.0; 5.0; 6.0; 7.0) hazırlanan Britton-Robinson tampon (BR) çözeltilerine 0.1 M LiClO₄ ilave edilerek, önerilen elektrotlar kullanılarak diferansiyel puls voltametrisi yöntemi ile belirlenmiştir.

3.6.2.4. Trioktilfosfin oksit (Cyanex 921-TOPO) derişimi

Cyanex 921 derişiminin elektrodun performansına etkisini belirlemek amacıyla 0.03 M, 0.05 M, 0.1 M, ve 0.2 M Cyanex 921 içeren polimerizasyon çözeltilerinde optimum koşullar altında elektrotlar hazırlanmıştır.

3.6.2.5. N-Benzoil-N'-(4-klorofenil)tiyoüre (KATU) derişimi

KATU derişiminin elektrodun performansına etkisini belirlemek amacıyla 0.01 M, 0.02 M, 0.03 M, 0.04 M, ve 0.05 M KATU içeren polimerizasyon çözeltilerinde optimum koşullar altında elektrotlar hazırlanmıştır.

3.6.2.6. N-Benzoil-N'-(4-metilfenil)tiyoüre (TTU) derişimi

TTU derişiminin elektrodun performansına etkisini belirlemek amacıyla 0.01 M, 0.02 M, 0.03 M, 0.04 M, ve 0.05 M TTU içeren polimerizasyon çözeltilerinde optimum koşullar altında elektrotlar hazırlanmıştır

3.6.3. Analiz işleminin yapılması

Analiz işlemine başlamadan önce ilk olarak KGE, KGE/PPy, KGE/PPy/Cyanex 921, KGE/PPy/KATU ve KGE/PPy/TTU elektrotların kendi elektroaktivitelerini azaltmak amacıyla 0.1 M LiClO₄ özeltisi içerisinde 0 V ile 1.4 V arasında 5' er kez diferansiyel puls voltamogramları alınmıştır.

İkinci aşamada 0.1 M LiClO₄ özeltisi içerisine 2-200 ppm aralığındaki farklı bakır(II) derişimleri için diferansiyel puls voltamogramları alınarak derişim ile pik akımları arasındaki ilişki incelenmiştir

3.6.4. Girişim Yapan Türler

KGE, KGE/PPy, KGE/PPy/Cyanex 921, KGE/PPy/KATU ve KGE/PPy/TTU elektrotlara bakır(II) tayininde girişim yapma olasılığı olan iyonların etkileri incelenmiştir.

3.6.4.1. Pb(II) iyonu

Pb(II) iyonunun KGE, KGE/PPy, KGE/PPy/Cyanex 921, KGE/PPy/KATU ve KGE/PPy/TTU elektrotların bakır(II) tayinindeki girişim etkisini incelemek amacıyla 160 ppm bakır(II) içeren çözeltiye 10-50 ppm derişim aralığında Pb(II) iyonu ilave edilerek alınan voltamogramlar incelenmiştir.

3.6.4.2. Ni(II) iyonu

Ni(II) iyonunun KGE, KGE/PPy, KGE/PPy/Cyanex 921, KGE/PPy/KATU ve KGE/PPy/TTU elektrotların bakır(II) tayinindeki girişim etkisini incelemek amacıyla

160 ppm bakır(II) içeren çözeltiye 10-50 ppm derişim aralığında Ni(II) iyonu ilave edilerek alınan voltamogramlar incelenmiştir.

3.6.4.3. Cd(II) iyonu

Cd(II) iyonunun KGE, KGE/PPy, KGE/PPy/Cyanex 921, KGE/PPy/KATU ve KGE/PPy/TTU elektrotların bakır(II) tayinindeki girişim etkisini incelemek amacıyla 160 ppm bakır(II) içeren çözeltiye 10-50 ppm derişim aralığında Cd(II) iyonu ilave edilerek alınan voltamogramlar incelenmiştir.

3.6.4.4. Zn(II) iyonu

Zn(II) iyonunun KGE' nin, KGE/PPy, KGE/PPy/Cyanex 921, KGE/PPy/KATU ve KGE/PPy/TTU elektrotların bakır(II) tayinindeki girişim etkisini incelemek amacıyla 160 ppm bakır(II) içeren çözeltiye 10-50 ppm derişim aralığında Zn(II) iyonu ilave edilerek alınan voltamogramlar incelenmiştir.

3.6.5. Su numunesinde bakır(II) iyonunun analizi

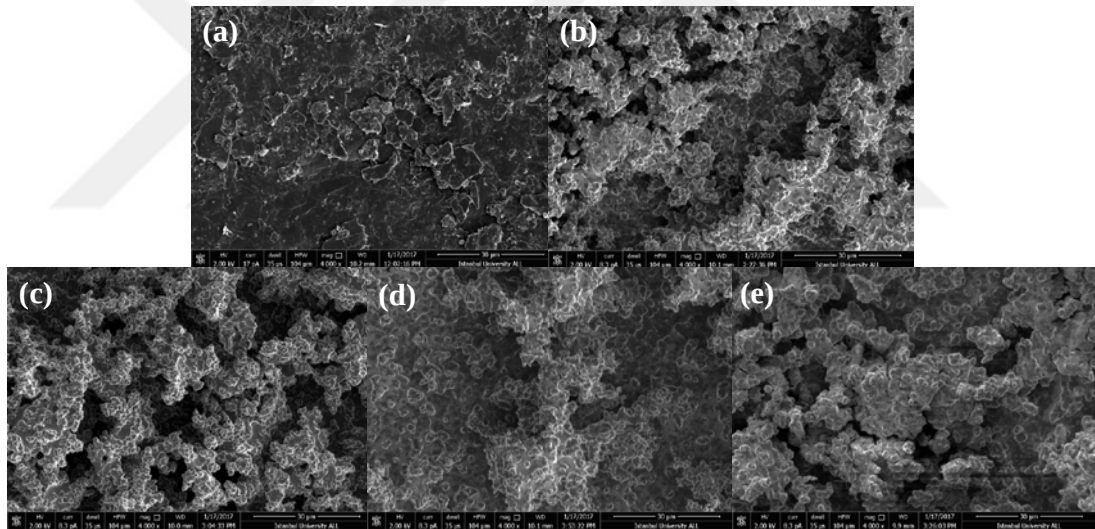
Optimum koşullarda hazırlanan KGE/PPy/Cyanex 921 elektrotlar ile kalibrasyon grafiğı oluşturulup bakır(II) iyonu için analizler yapıldıktan sonra kalibrasyon grafiğindeki doğru aralığına giren derişimlerde bakır(II) içeren su numunesi hazırlanarak analizleri yapılmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Tez kapsamında, yalın kalem grafit, polipirol ve farklı modifiyer maddeler kullanılarak polipirol elektrotların geliştirilmesi, yüzey karakterizasyonu ve bakır(II) tayinindeki elektrokimyasal cevapları incelenmiştir. Bu amaçla, çalışma kapsamında gerçekleştirilen deneylerin bulguları bu bölümde toplanmıştır.

4.1. SEM Analizi

Yalın kalem grafit elektrot (KGE) ve optimum şartlar altında hazırlanan KGE/PPy, KGE/PPy/Cyanex 921, KGE/PPy/KATU, KGE/PPy/TTU elektrotların yüzey karakteristiklerinin belirlenmesi için SEM görüntüleri alınarak yüzeyleri hakkında bilgi edinilmiştir.



Şekil 4.1. Analizlerde kullanılan elektrotların SEM görüntüleri (a) KGE, (b) KGE/PPy elektrot, (c) KGE/PPy/Cyanex 921 elektrot, (d) KGE/PPy/TTU elektrot, (e) KGE/PPy/KATU elektrot

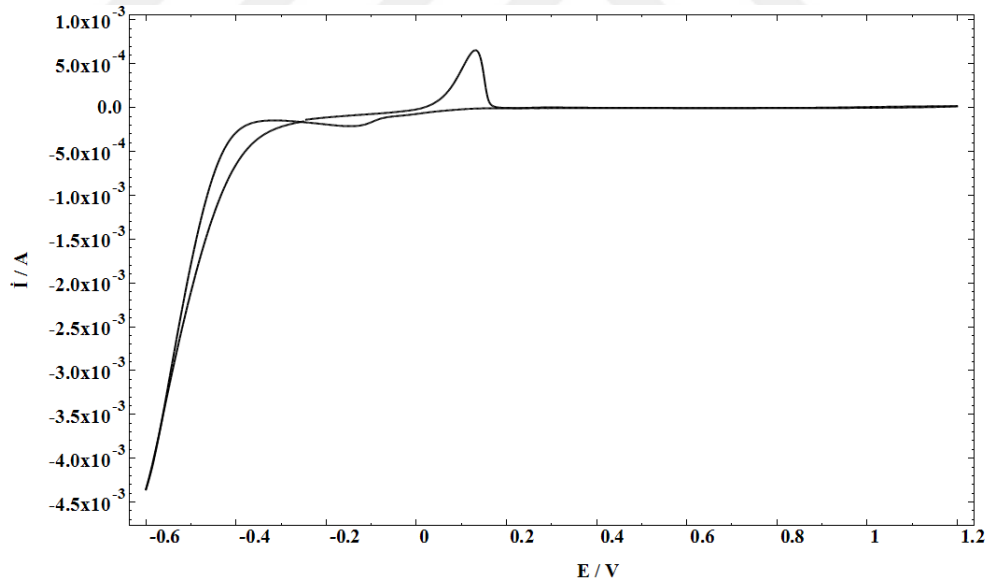
SEM görüntülerinden de görüldüğü gibi modifiye elektrotların yüzeyi, yalın kalem grafit elektroda göre daha gözeneklidir (Şekil 4.1.). KGE/PPy/Cyanex 921, KGE/PPy/KATU ve KGE/PPy/TTU elektrotların SEM görüntülerinin, KGE ve KGE/PPy elektrotların SEM görüntülerinden farklı olması tiyöüre bileşiklerinin ve Cyanex 921 bileşiğinin polimerizasyon boyunca yapı içine girdiğini göstermektedir (Şekil 4.1 (a-e)). Bu bağlamda, modifiye elektrotlarda yalın kalem grafit elektrodun

yüzeyine kıyasla daha sıkı istiflenmiş kristalize yapılar gözlemlendiği söylenebilir. Ayrıca ilk defa modifiyer olarak kullanılan iki tiyoüre bileşiğinin (KATU ve TTU) SEM görüntüleri kendi arasında kıyaslandığında yapılarındaki farklı substitüye gruplardan dolayı bu iki elektrodun yüzeyindeki kristalize yapılar da farklılık göstermiştir (Şekil 4.1 (d), (e)). Bu SEM görüntüleri ile modifikasyon işleminin tam anlamıyla gerçekleştiği kanıtlanmıştır

4.2. Elektrotların CV Ölçümleri

4.2.1. KGE' nin CV ölçümü

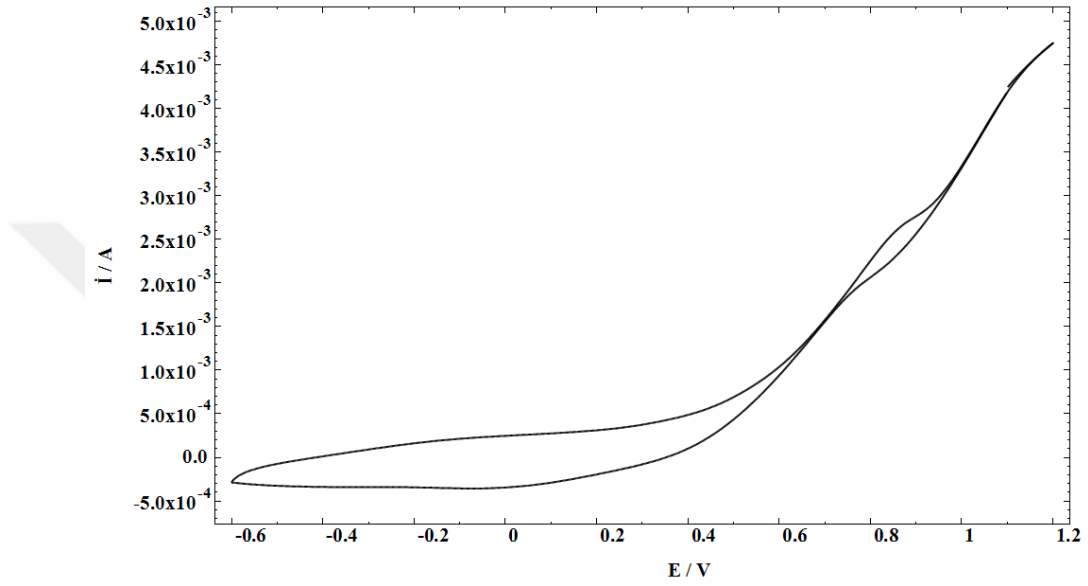
KGE kullanılarak 128 ppm bakır(II) ve 0.1 M TBAP destek elektrolit içeren asetonitril çözeltisinde -0.6 V ile +1.2 V gerilim aralığında anodik yönde gerilim taraması uygulandığında +0.18 V gerilimde tersinmez bir pik gözlemlenmiştir (Şekil 4.2).



Şekil 4.2. Kalem grafit elektrotun dönüşümlü voltamogramı (LiClO₄/128 ppm bakır(II) ortamında). Tarama hızı 40 mV/s

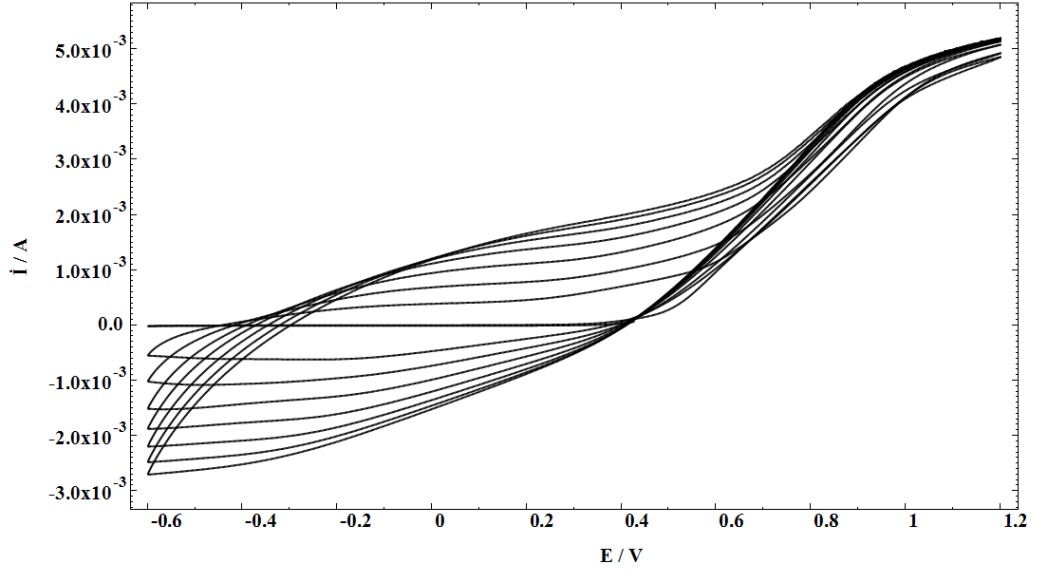
4.2.2. KGE/PPy elektrodun CV ölçümü

KGE elektrot ile, 0.1 M pirol ve 0.1 M TBAP destek elektrolitin bulunduğu asetonitril çözeltisinde -0.6 V ile +1.2 V arasında anodik yönde gerilim taraması uygulandığında yaklaşık +0.8 V civarında pirolün yükseltgenmesine ait tersinmez bir pik gözlemlenmiştir (Şekil 4.3).



Şekil 4.3. Pirolün dönüşümlü voltamogramı (0.1 M pirol-0.1 M TBAP/ACN).
Tarama hızı 80 mV/s

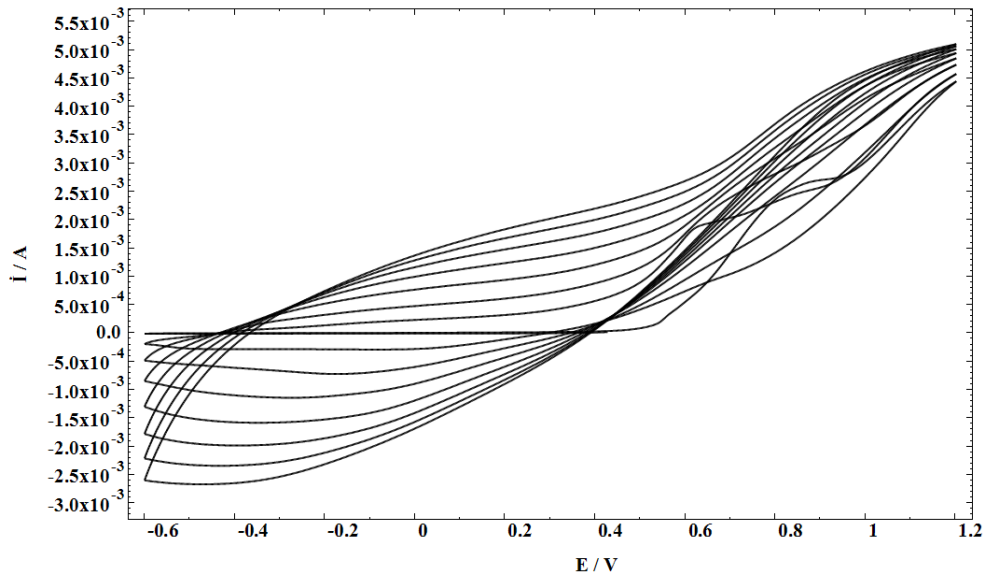
KGE yüzeyinde polipirol film tabakasının oluşması için 0.1 M pirol içeren polimerizasyon çözeltisine -0.6 V ile +1.2 V arasında 8 döngülü gerilim taraması uygulanmıştır. Polipirol filmine ait indirgenme ve yükseltgenme pik akımları film tabakasının büyümesi ile artış gösterirken pirole ait yükseltgenme pikinde ise azalma gözlemlenmiştir (Şekil 4.4).



Şekil 4.4. Pirolün 0.1 M TBAP/ACN çözeltisinde gerilim taramalı elektroliz ile biriktirilen filmin 8 döngülü voltamogramı. Tarama hızı 80 mV/s

4.2.3. KGE/PPy/Cyanex 921 elektrodun CV ölçümü

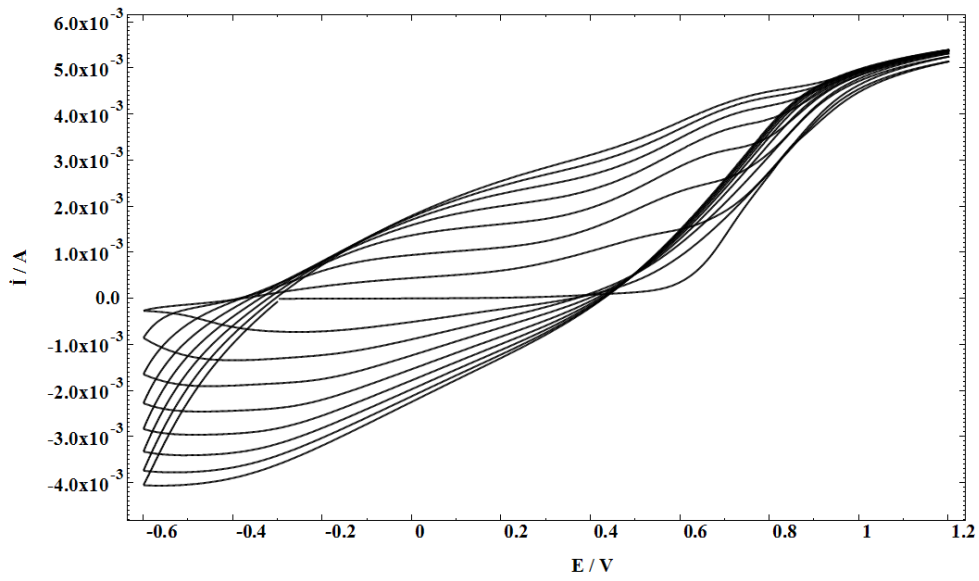
KGE/PPy/Cyanex 921 elektrot, 0.1 M pirol monomeri, 0.05 M Cyanex 921 ve 0.1 M TBAP destek elektroliti içeren asetonitril çözeltisinde -0.6 V ile +1.2 V gerilim aralığında, 80 mV/s tarama hızında ve 8 döngü gerilim taraması uygulanarak hazırlanmıştır. Bu uygulamadan sonra kalem grafit elektrot yüzeyinde ince bir film tabakası meydana gelmiştir. Polipirole ait pik akımlarının ise giderek arttığı gözlenmiştir. Şekil 4.5'te elde edilen çok döngülü voltamogram verilmiştir.



Şekil 4.5. 0.1 M TBAP+0.1 M pirol ve 0.05 M Cyanex 921/ACN çözeltisinde gerilim taramalı elektroliz ile biriktirilen filmin 8 döngülü voltamogramı. Tarama hızı 80 mV/s

4.2.4. KGE/PPy/KATU elektrodun CV ölçümü

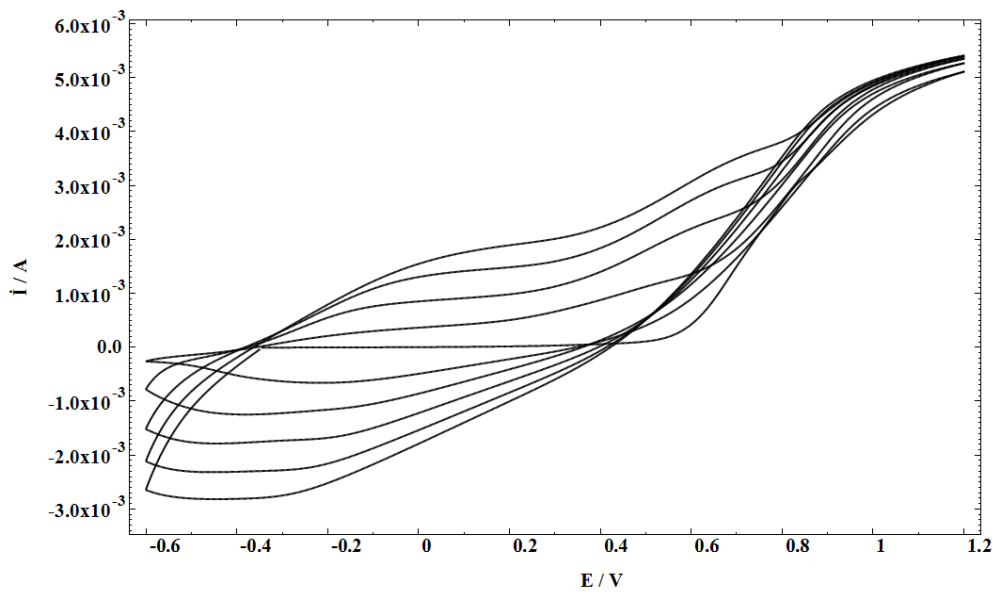
KGE/PPy/KATU elektrot 0.1 M pirol monomeri, 0.04 M KATU ve 0.1 M TBAP destek elektrolit içeren asetonitril çözeltisi ortamında -0.6 V ile +1.2 V gerilim aralığında, 80 mV/s tarama hızında ve 8 döngü gerilim taraması uygulanarak hazırlanmıştır. Bu uygulamadan sonra kalem grafit elektrot yüzeyinde ince bir film tabakası meydana gelmiştir. Polipirole ait pik akımlarının ise giderek arttığı gözlenmiştir. Şekil 4.6'da elde edilen çok döngülü voltamogram verilmiştir.



Şekil 4.6. 0.1 M TBAP+0.1 M pirol ve 0.04 M KATU /ACN çözeltisinde gerilim taramalı elektroliz ile biriktirilen filmin 8 döngülü voltamogramı. Tarama hızı 80 mV/s

4.2.5. KGE/PPy/TTU elektrodun CV ölçümü

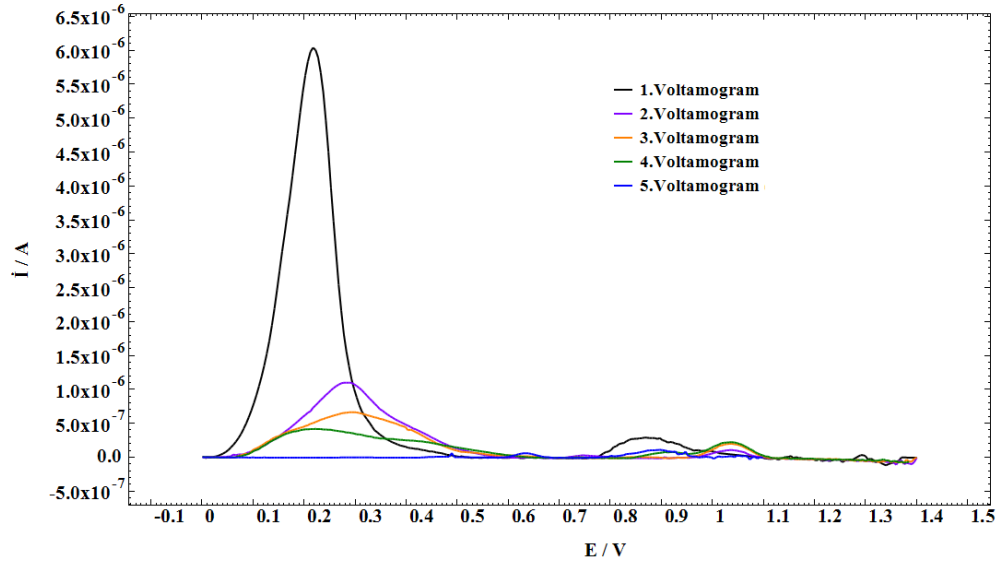
KGE/PPy/TTU elektrot 0.1 M pirol monomeri, 0.02 M TTU ve 0.1 M TBAP destek elektroliti içeren asetonitril çözeltisi ortamında -0.6 V ile +1.2 V gerilim aralığında, 60 mV/s tarama hızında ve 5 döngü gerilim taraması uygulanarak hazırlanmıştır. Bu uygulamadan sonra kalem grafit elektrot yüzeyinde ince bir film tabakası meydana gelmiştir. Polipirole ait pik akımlarının ise giderek arttığı gözlenmiştir. Şekil 4.7’de elde edilen çok döngülü voltamogram verilmiştir.



Şekil 4.7. 0.1 M TBAP+0.1 M pirol ve 0.02 M TTU /ACN çözeltisinde gerilim taramalı elektroliz ile biriktirilen filmin 5 döngülü voltamogramı. Tarama hızı 60 mV/s

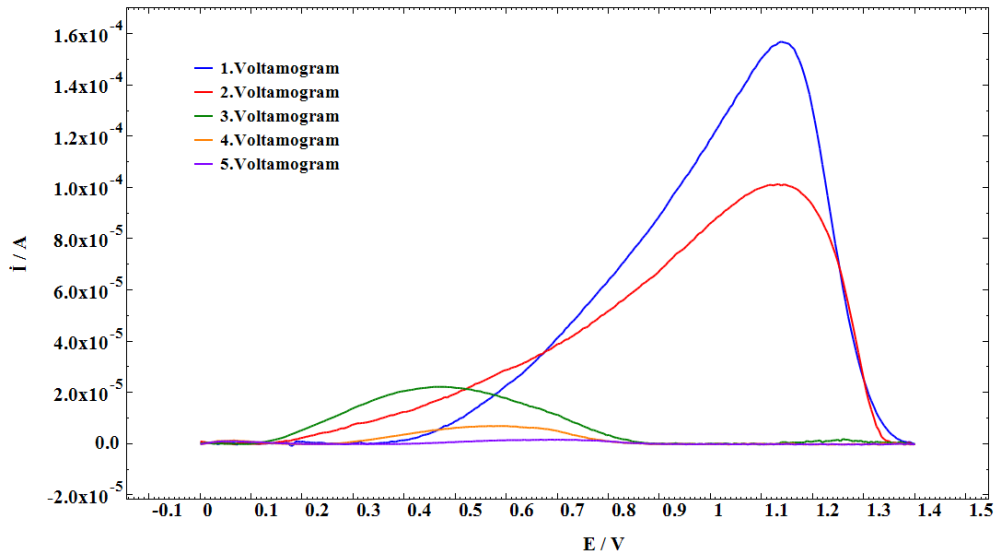
4.3. KGE ve Modifiye Elektrotların Elektroaktivitelerinin Azaltılması

Kalem grafit elektrodun elektroaktivitesini azaltmak amacıyla 0.1 M LiClO₄ çözeltisi içerisine bakır(II) ilave edilmeden önce 0 V ile 1.4 V arasında 5 kez diferansiyel puls voltamogramları alınmıştır ve bu elektrot için yükseltgenme pikinin giderek azaldığı gözlenmiştir. KGE için 5 kez ard arda alınan diferansiyel puls voltamogramı Şekil 4.8’de verilmiştir.



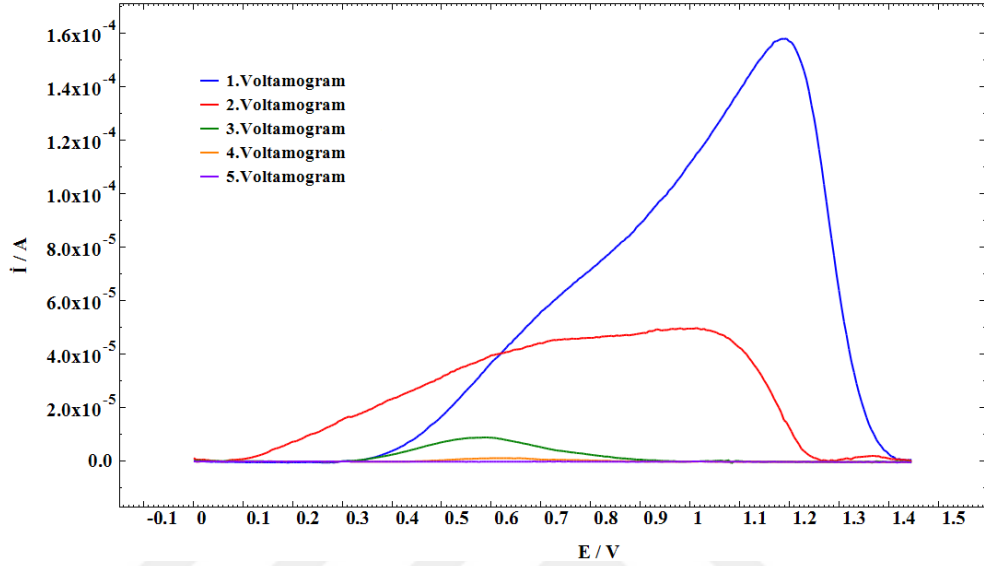
Şekil 4.8. 0.1 M LiClO₄ çözeltisinde KGE' nin boş çözeltide ard arda alınan 5 DP voltamogramı

KGE yüzeyinde polipirol film tabakası oluşturulduktan sonra oluşan polipirol filmlerinin elektroaktivitesini azaltmak amacıyla 0.1 M LiClO₄ çözeltisi içerisine bakır(II) ilave edilmeden önce 0 V ile 1.4 V arasında 5 kez diferansiyel puls voltamogramı alınmış ve polipirole ait yükseltgenme pikinin giderek azaldığı gözlenmiştir. Polipirol filmi için 5 kez ard arda alınan diferansiyel puls voltamogramları Şekil 4.9'da verilmiştir.



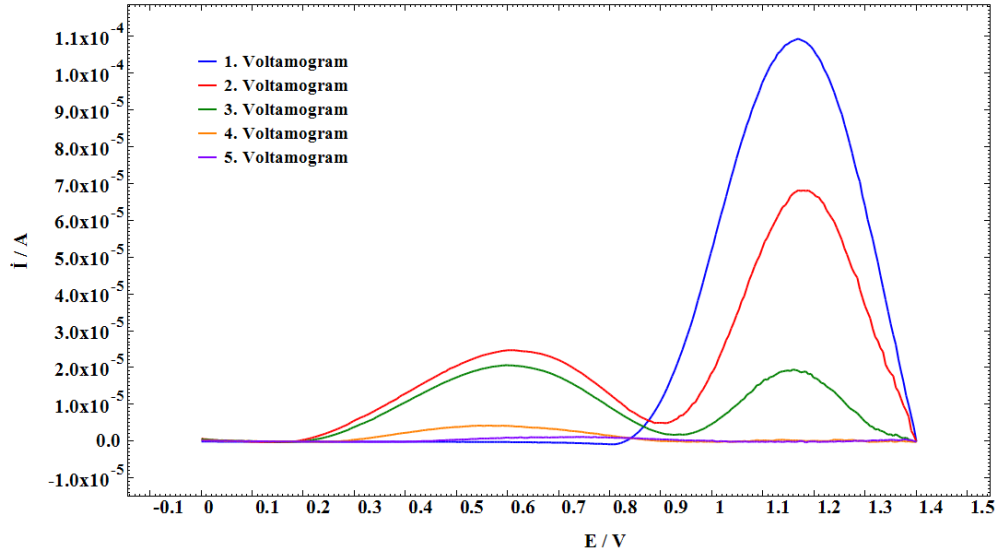
Şekil 4.9. 0.1 M LiClO₄ çözeltisinde polipirol filminin boş çözeltide ard arda alınan 5 DP voltamogramı

KGE/PPy/Cyanex 921 elektrodun elektroaktivitesini azaltmak amacıyla 0.1 M LiClO_4 çözeltisi içerisinde bakır(II) ilave edilmeden önce 0 V ile 1.4 V arasında 5 kez diferansiyel puls voltamogramı alınmıştır. KGE/PPy/Cyanex 921 elektrot için 5 kez ard arda alınan diferansiyel puls voltamogramları Şekil 4.10'da verilmiştir



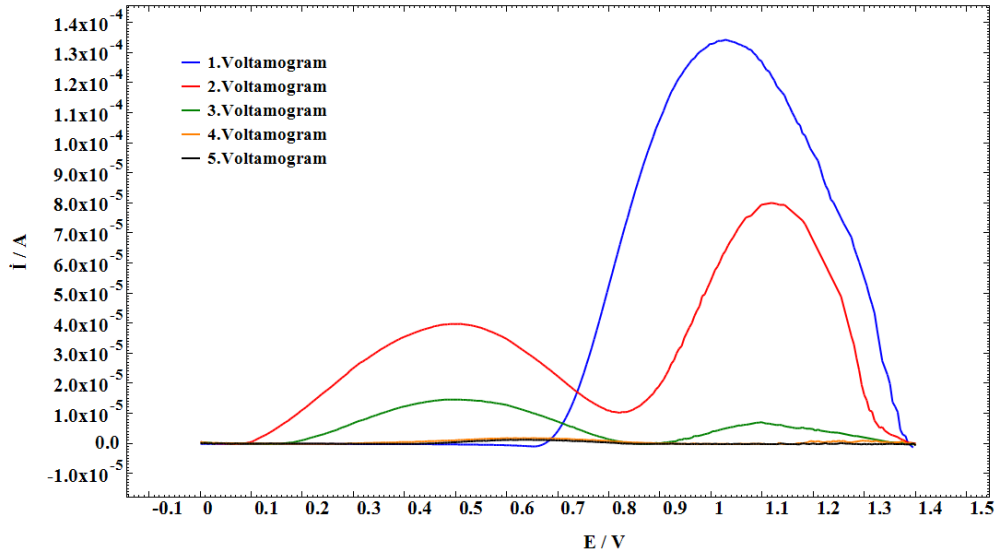
Şekil 4.10. 0.1 M LiClO_4 çözeltisinde KGE/PPy/Cyanex 921 elektrodun boş çözeltide ard arda alınan 5 DP voltamogramı

KGE/PPy/KATU elektrodun elektroaktivitesini azaltmak amacıyla 0.1 M LiClO_4 çözeltisi içerisinde bakır(II) ilave edilmeden önce 0 V ile 1.4 V arasında 5 kez diferansiyel puls voltamogramı alınmıştır. KGE/PPy/KATU elektrot için 5 kez ard arda alınan diferansiyel puls voltamogramları Şekil 4.11'de verilmiştir.



Şekil 4.11. 0.1 M LiClO₄ çözeltisinde KGE/PPy/KATU elektrodun boş çözeltide ard arda alınan 5 DP voltamogramı

KGE/PPy/TTU elektrodun elektroaktivitesini azaltmak amacıyla 0.1 M LiClO₄ çözeltisi içerisine bakır(II) ilave edilmeden önce 0 V ile 1.4 V arasında 5 kez diferansiyel puls voltamogramı alınmıştır. KGE/PPy/TTU elektrot için 5 kez ard arda alınan diferansiyel puls voltamogramları Şekil 4.12’de verilmiştir.



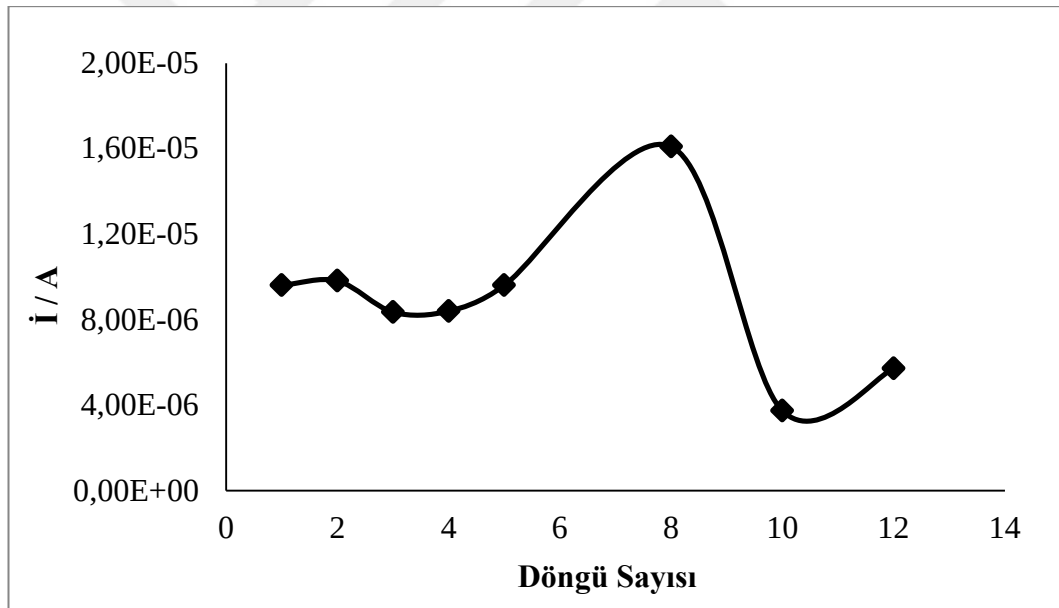
Şekil 4.12. 0.1 M LiClO₄ çözeltisinde KGE/PPy/TTU elektrodun boş çözeltide ard arda alınan 5 DP voltamogramı

4.4. Elektrot Hazırlama Parametrelerinin Optimizasyonu

4.4.1. Elektrot cevabına döngü sayısının etkisi

Dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılarak hazırlanan modifiye elektrotların optimum döngü sayısının belirlenmesi amacıyla farklı döngü sayılarında (1, 2, 3, 4, 5, 8, 10, 12) elektropolimerizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Modifiye elektrotlardan elde edilen akım değerleri ile döngü sayısı arasındaki ilişkiler aşağıdaki excel grafiklerinde verilmiştir.

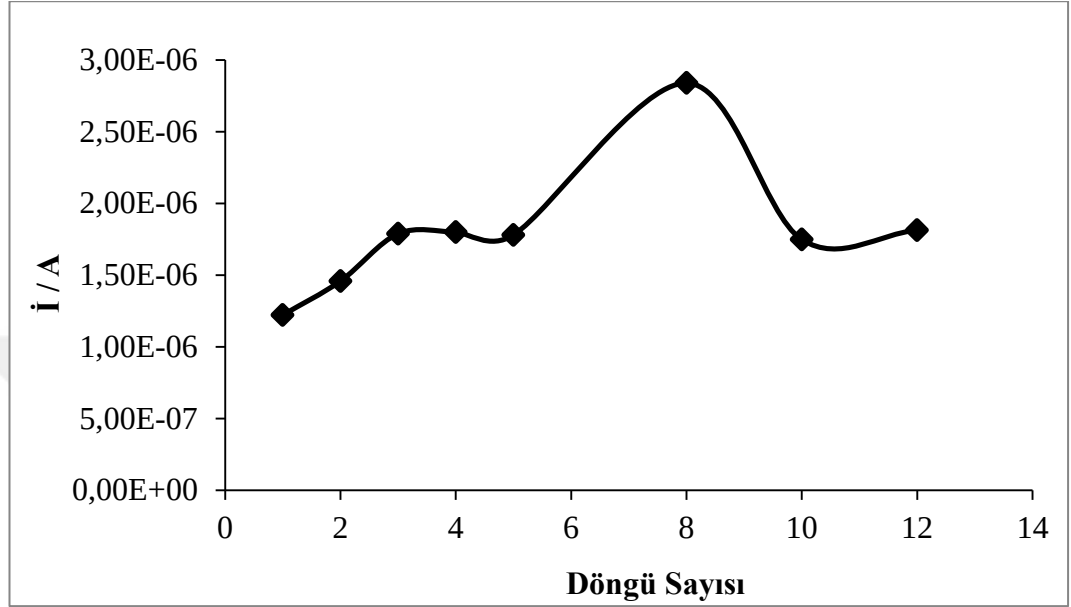
KGE/PPy elektrot ile 128 ppm bakır(II) içeren 0.1 M LiClO₄ çözeltisinde döngü sayısının belirlenmesi için yapılan analizler sonucunda 8 farklı döngü sayısında elde edilen maksimum akım değerleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.13).



Şekil 4.13. KGE/PPy elektrodun cevabına döngü sayısının etkisi

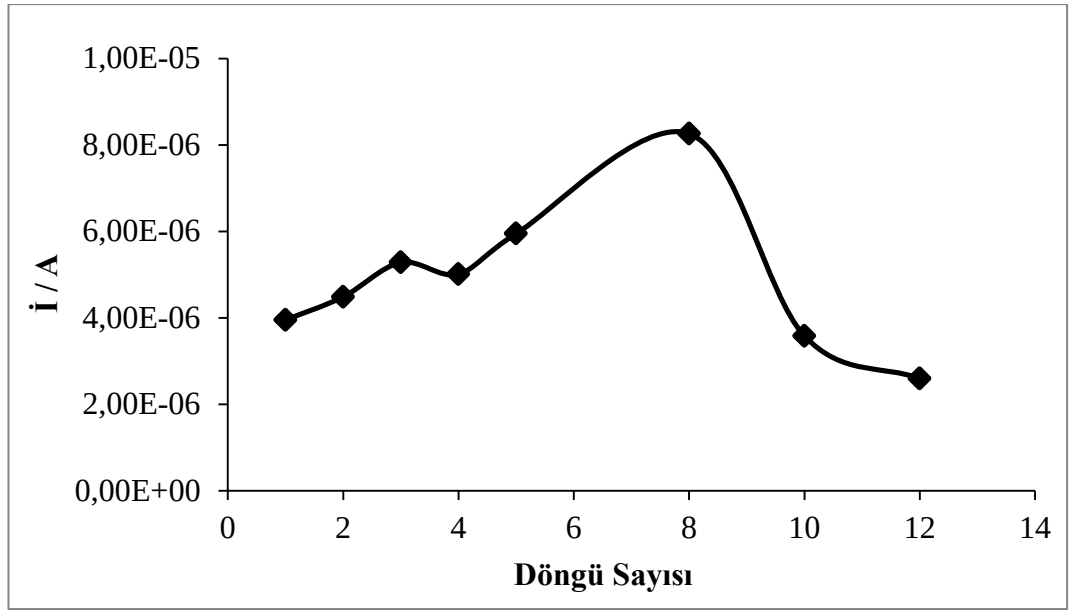
KGE/PPy elektrot için optimum döngü sayısı maksimum akımın gözlemlendiği 8 olarak belirlenmiştir. Polipirölün elektrokimyasal davranışı ile ilgili çalışmalar incelendiğinde, benzer sonuçların elde edildiği görülmektedir (Percin Ozkorucuklu, 2017).

KGE/PPy/Cyanex 921 elektrot için 128 ppm bakır(II) içeren 0.1 M LiClO₄ çözeltisinde optimum döngü sayısının belirlenmesi için yapılan analizler sonucunda herbir döngü sayısı için maksimum akım değeri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.14). Şekilden de görüldüğü gibi optimum döngü sayısı 8 olarak belirlenmiştir.



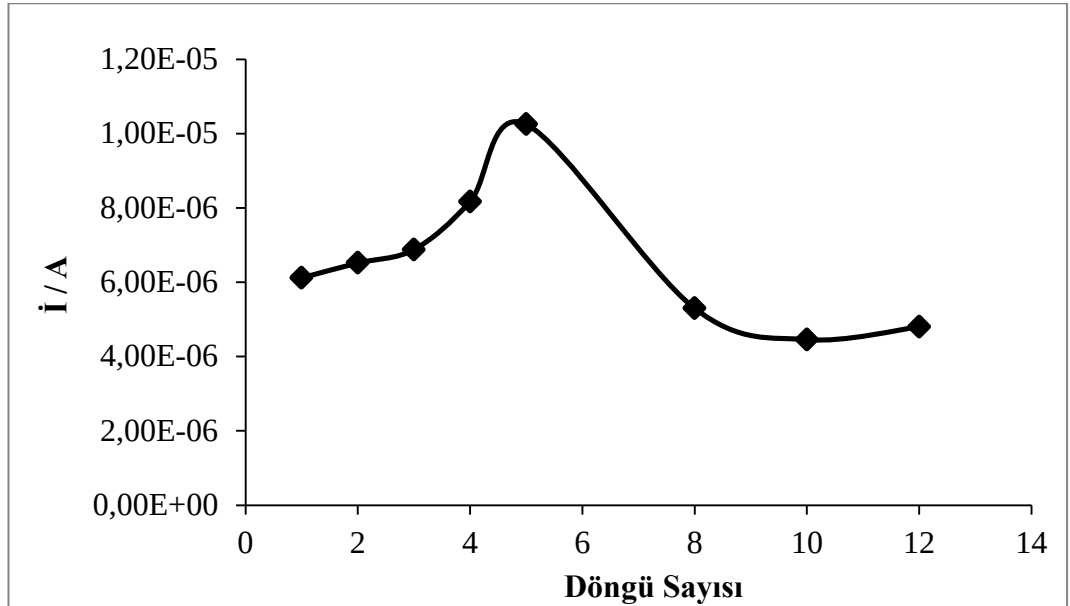
Şekil 4.14. KGE/PPy/Cyanex 921 elektrodun cevabına döngü sayısının etkisi

KGE/PPy/KATU elektrot için 128 ppm bakır(II) içeren 0.1 M LiClO₄ çözeltisinde döngü sayısı için maksimum akım değerleri grafiğe geçirilmiş ve en yüksek akım değerinin döngü sayısının 8 olduğu durumda elde edildiği görülmektedir (Şekil 4.15).



Şekil 4.15. KGE/PPy/KATU elektrodun cevabına döngü sayısının etkisi

KGE/PPy/TTU elektrot için 128 ppm bakır(II) içeren 0.1 M LiClO₄ çözeltisinde optimum döngü sayısının belirlenmesi amacıyla maksimum akım değerleri farklı döngü sayılarına karşı grafiğe geçirilmiş ve en yüksek akım değeri döngü sayısının 5 olduğu durumda elde edilmiştir (Şekil 4.16)

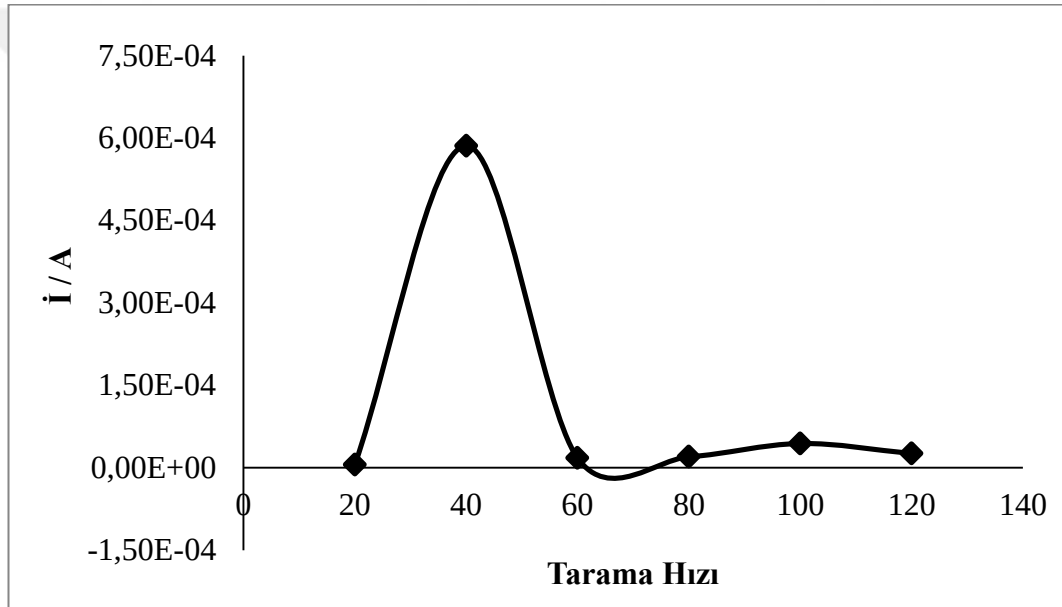


Şekil 4.16. KGE/PPy/TTU elektrodun cevabına döngü sayısının etkisi

4.4.2. Elektrot cevabına tarama hızının etkisi

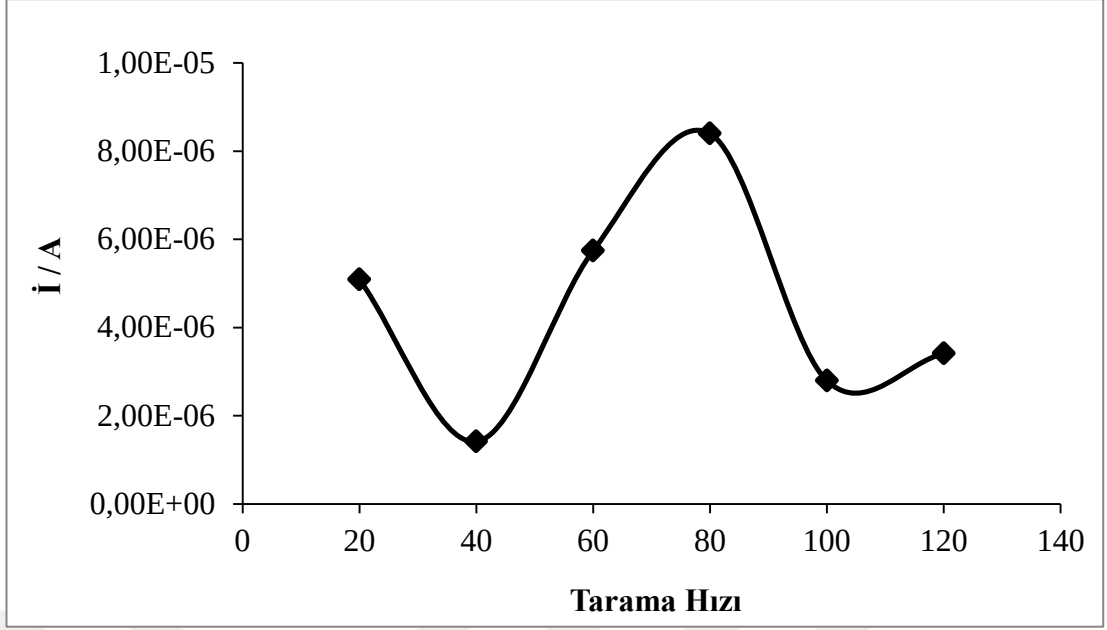
Tarama hızı elektrot hazırlama parametrelerinden biridir. Bu amaçla, tarama hızının optimizasyonu için 20 mV/s ile 120 mV/s aralığında 20 mV/s aralıklarla elektropolimerizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Modifiye elektrotlar ve kalem grafit elektrottan elde edilen maksimum akım değerleri ile tarama hızı arasındaki ilişki excel grafiklerinde verilmiştir

KGE için 0.1 M LiClO₄ ortamında 128 ppm bakır(II) çözeltisi ile tarama hızının maksimum akım değeri 40 mV/s olarak elde edilmiştir (Şekil 4.17).



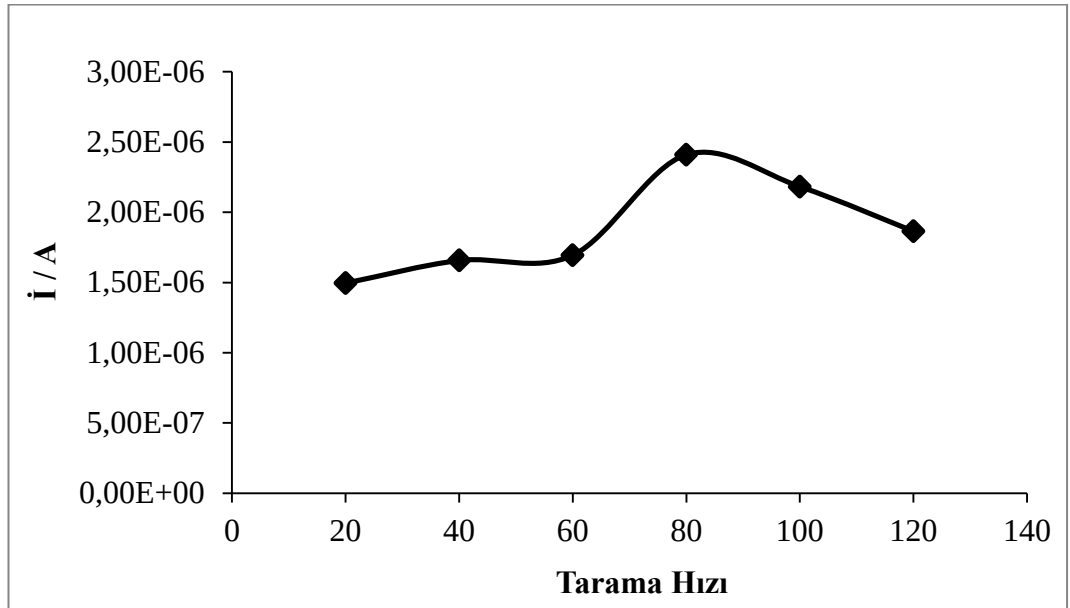
Şekil 4.17. KGE için tarama hızı ile elde edilen akım değerleri arasındaki ilişki

KGE/PPy elektrot için 0.1 M LiClO₄ ortamında 128 ppm bakır(II) çözeltisi ile farklı tarama hızlarına karşılık elde edilen maksimum akım değerleri grafiğe geçirilmiş ve optimum tarama hızı 80 mV/s olarak bulunmuştur (Şekil 4.18). Polipirolün elektrokimyasal davranışı ile ilgili çalışmalar incelendiğinde, çalışmamızda elde edilen tarama hızı değerinin literatürle uyumlu olduğu görülmüştür (Percin Ozkorucuklu, 2017).



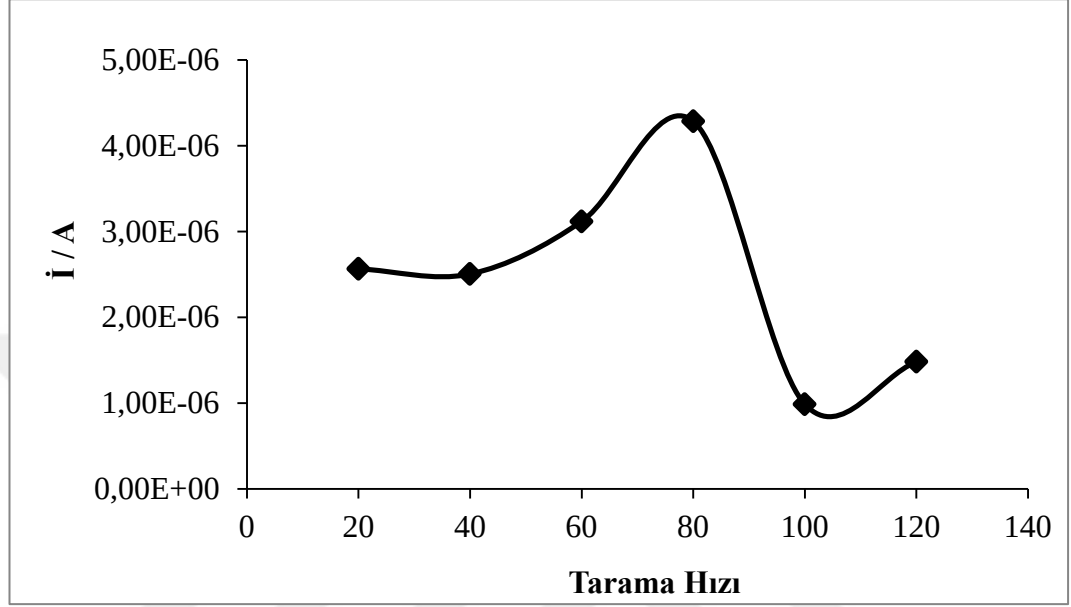
Şekil 4.18. KGE/PPy elektrot için tarama hızı ile elde edilen akım değerleri arasındaki ilişki

KGE/PPy/Cyanex 921 elektrot için 128 ppm bakır(II) içeren 0.1 M LiClO₄ ortamında optimum tarama hızının belirlenmesi için maksimum akım değerleri grafiğe geçirilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi en yüksek akım değeri tarama hızının 80 mV/s olduğu durumda elde edilmiştir (Şekil 4.19).



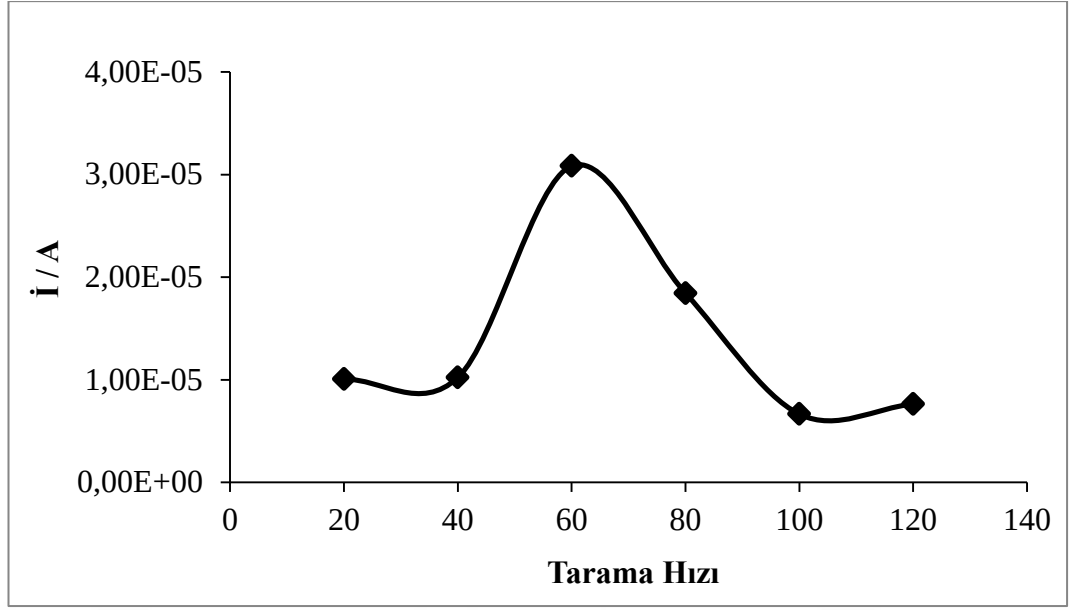
Şekil 4.19. KGE/PPy/Cyanex 921 elektrot için tarama hızı ile elde edilen akım değerleri arasındaki ilişki

KGE/PPy/KATU elektrot kullanılarak 128 ppm bakır(II) içeren 0.1 M LiClO₄ ortamında farklı tarama hızları için maksimum akım değerleri grafiğe geçirilmiştir. Maksimum akım değeri tarama hızının 80 mV/s olduğu durumda elde edilmiştir (Şekil 4.20).



Şekil 4.20. KGE/PPy/KATU elektrot için tarama hızı ile elde edilen akım değerleri arasındaki ilişki

KGE/PPy/TTU elektrot için 128 ppm bakır(II) içeren 0.1 M LiClO₄ ortamında optimum tarama hızının belirlenmesi için maksimum akım değeri tarama hızının 60 mV/s olduğu durumda elde edilmiştir (Şekil 4.21).

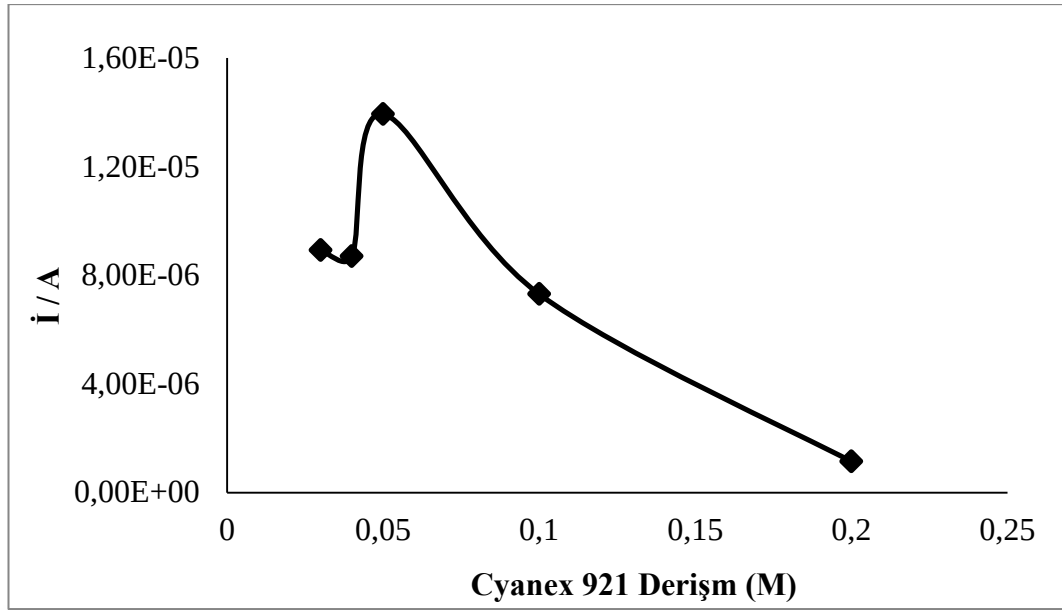


Şekil 4.21. KGE/PPy/TTU elektrot için tarama hızı ile elde edilen akım değerleri arasındaki ilişki

4.4.3. Elektrot cevabına modifiyer madde derişiminin etkisi

4.4.3.1. Cyanex 921 derişimi

Polimerizasyon çözeltisine ilave edilen Cyanex 921'in optimum derişimini belirlemek için, farklı madde derişimlerinde (0.03 M, 0.05M, 0.1 M, 0.2 M) hazırlanan KGE/PPy/Cyanex 921 elektrotların maksimum akım değerleri incelenmiştir. KGE/PPy/Cyanex 921 elektrot derişimi ile 128 ppm bakır(II) içeren 0.1 M LiClO₄ çözeltisinde elde edilen akım değerleri arasındaki ilişki Şekil 4.22'de verilmiştir.

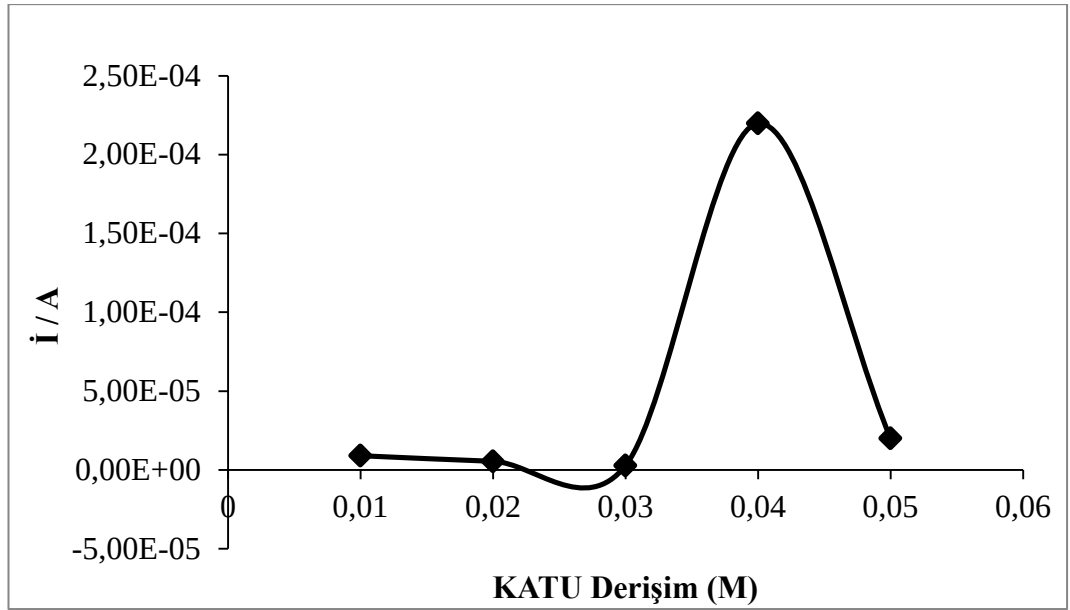


Şekil 4.22. KGE/PPy/Cyanex 921 elektrot için farklı derişimlerde elde edilen akım değerleri arasındaki ilişki

KGE/PPy/Cyanex 921 elektrodun optimum derişiminin belirlenmesi için yapılan analizler sonucunda maksimum akım değerinin, derişimin 0.05 M olduğu durumda elde edildiği görülmüştür (Şekil 4.22).

4.4.3.2. KATU derişimi

Polimerizasyon çözeltisine ilave edilen KATU'nun optimum derişimini belirlemek için, farklı madde derişimlerinde (0.01M, 0.02M, 0.03M, 0.04M, 0.05M) hazırlanan KGE/PPy/KATU elektrotların maksimum akım değerleri incelenmiştir. KGE/PPy/KATU elektrot derişimi ile 128 ppm bakır(II) içeren 0.1 M LiClO₄ çözeltisinde elde edilen akım değerleri arasındaki ilişki Şekil 4.23'de verilmiştir.

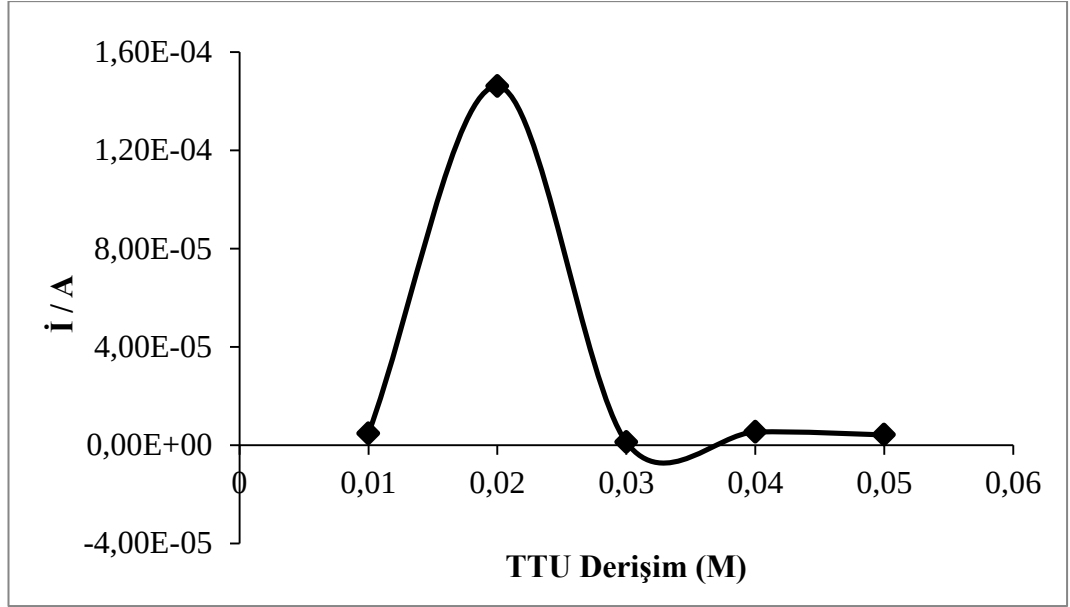


Şekil 4.23. KGE/PPy/KATU elektrot için farklı derişimlerde elde edilen akım değerleri arasındaki ilişki

KGE/PPy/KATU elektrodun optimum derişiminin belirlenmesi için yapılan analizler sonucunda maksimum akım değeri KATU derişiminin 0.04 M olduğu durumda elde edilmiştir (Şekil 4.23).

4.4.3.3. TTU derişimi

Polimerizasyon çözeltisine ilave edilen TTU'nun optimum derişimini belirlemek için, farklı madde derişimlerinde (0.01M, 0.02M, 0.03M, 0.04M, 0.05M) hazırlanan KGE/PPy/TTU elektrotların maksimum akım değerleri incelenmiştir. KGE/PPy/TTU elektrot derişimi ile 128 ppm bakır(II) içeren 0.1 M LiClO₄ çözeltisinde elde edilen akım değerleri arasındaki ilişki Şekil 4.24'te verilmiştir.

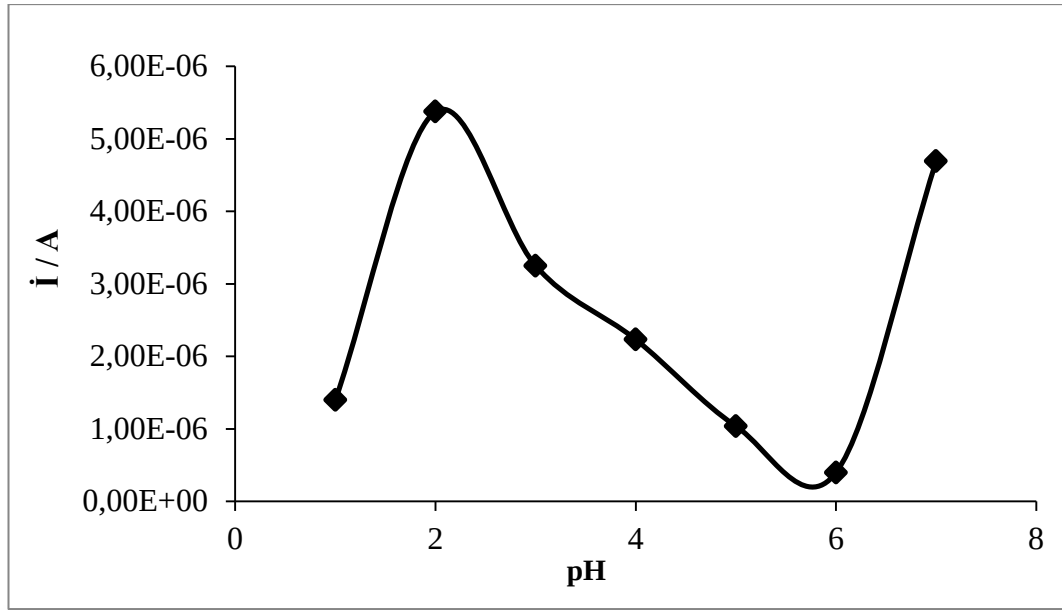


Şekil 4.24. KGE/PPy/TTU elektrot için farklı derişimlerde elde edilen akım değerleri arasındaki ilişki

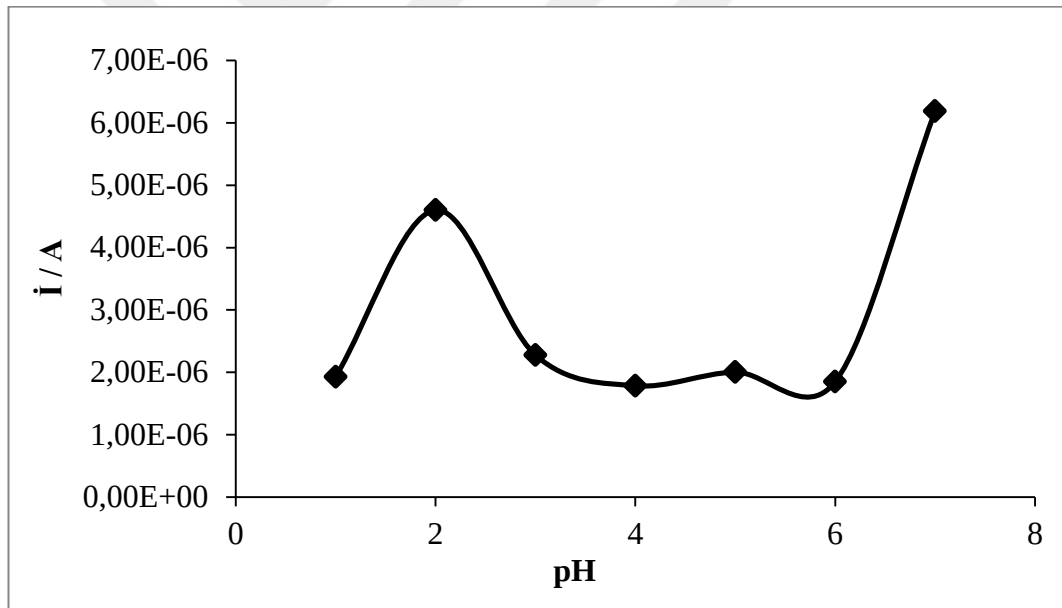
KGE/PPy/TTU elektrodun optimum derişiminin belirlenmesi için yapılan analizler sonucunda, derişimin 0.02 M olduğu durumda maksimum akım değerleri elde edilmiştir (Şekil 4.24).

4.4.4. Elektrot cevabına pH etkisi

KGE ve modifiye elektrotlar için optimum döngü sayısı, tarama hızı ve derişim belirlendikten sonra optimum koşullarda elektrotlar hazırlanmıştır. 0.1 M LiClO_4 destek elektrolit ortamında farklı pH değerlerinde (pH 1-7 arasında) çözeltiler ayarlanarak 128 ppm bakır(II) için analizler yapılmış ve elde edilen maksimum akım değerleri incelenmiştir. KGE ve modifiye elektrotlar için pH analizi sonucunda voltamogramlardan elde edilen akım değerleri grafiğe geçirilmiştir.

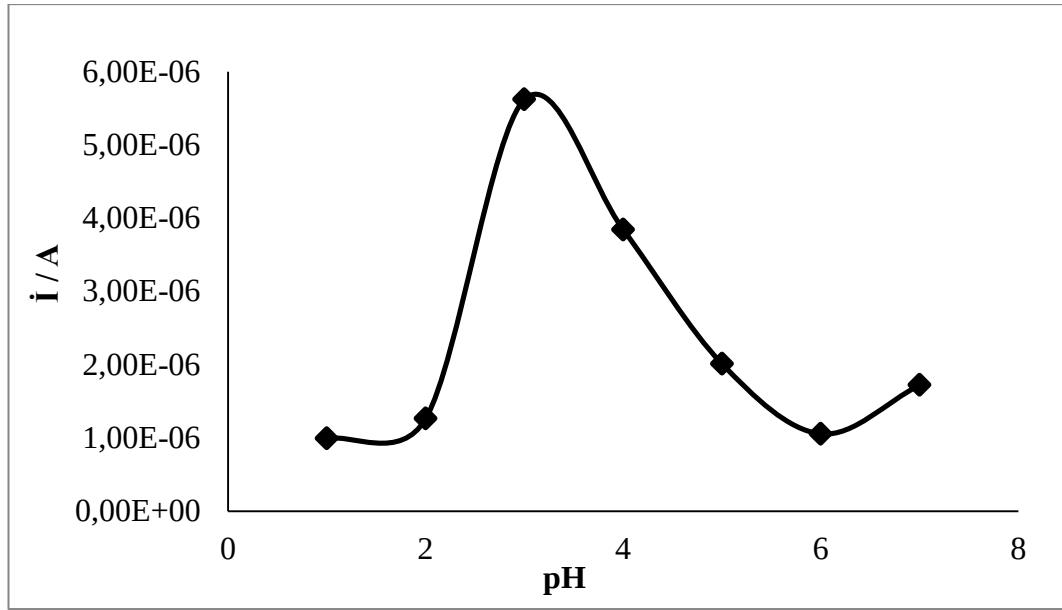


Şekil 4.25. KGE' nin cevabına pH' nın etkisi

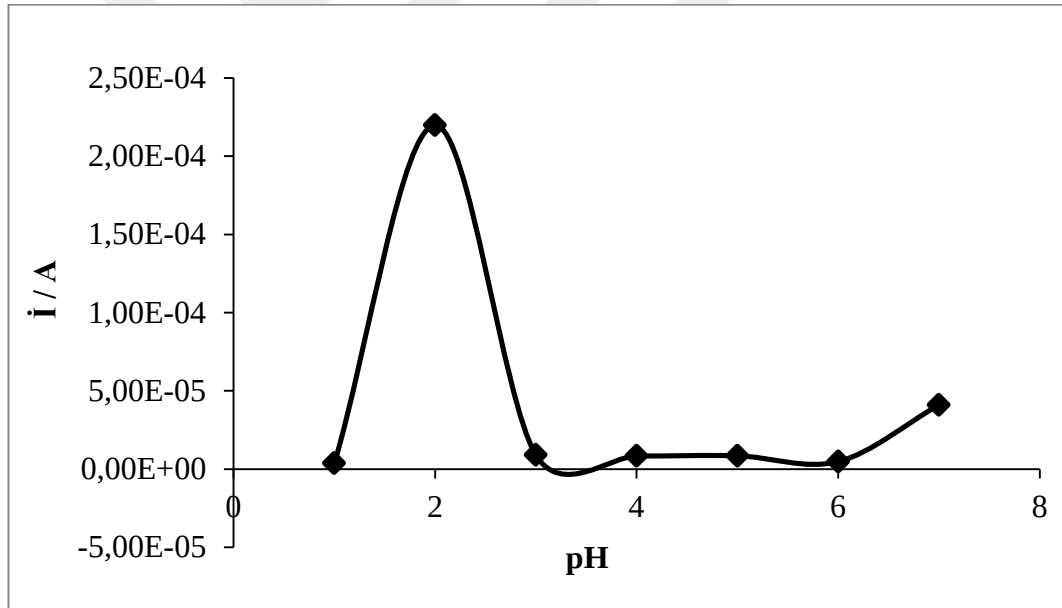


Şekil 4.26. KGE/PPy elektrodun cevabına pH' nın etkisi

KGE ve KGE/PPy için farklı pH değerlerinde yapılan ölçümler sonucunda Şekil 4.25 ve Şekil 4.26 grafikleri elde edilmiştir. Grafiklerden de anlaşıldığı gibi yalın kalem grafit elektrot ve polipirol elektrot için pH 7'de maksimum akım değerleri gözlenmiştir. Ancak bu pH değerinde çözeltide çökme gerçekleştiği için ikinci maksimum akım değerlerinin elde edildiği pH 2 değeri her iki elektrot için optimum pH değeri olarak belirlenmiştir.,

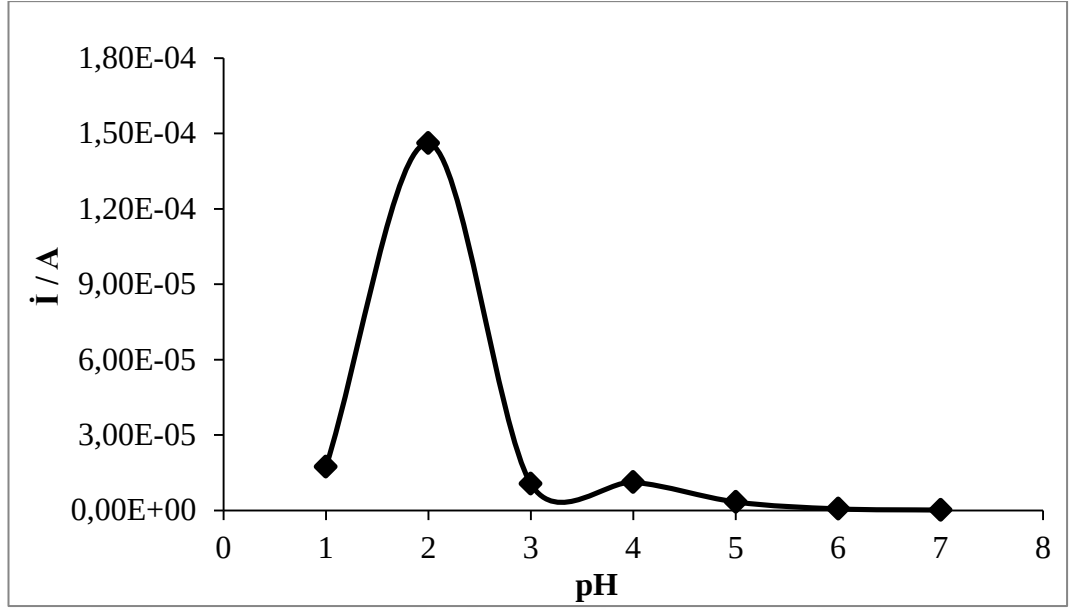


Şekil 4.27. KGE/PPy/Cyanex 921 elektrodun cevabına pH' nın etkisi



Şekil 4.28. KGE/PPy/KATU elektrodun cevabına pH' nın etkisi

KGE/PPy/Cyanex 921 ve KGE/PPy/KATU elektrot için yapılan pH optimizasyon çalışması sonucunda uygulanan potansiyele göre maksimum akım değeri KGE/PPy/Cyanex 921 elektrot için pH 3'te, KGE/PPy/KATU elektrot için ise pH 2' de elde edilmiştir (Şekil 4.27, Şekil 4.28).

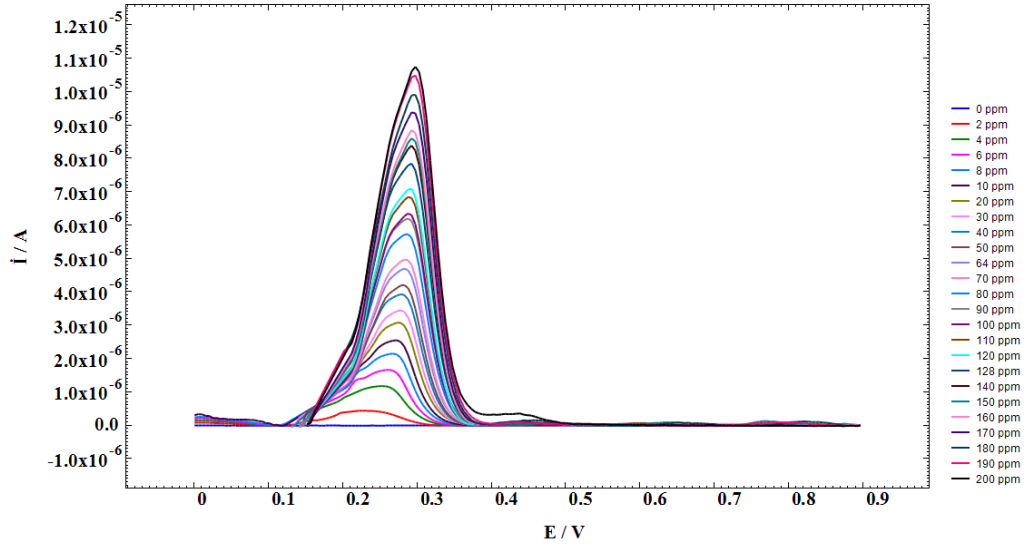


Şekil 4.29. KGE/PPy/TTU elektrodun cevabına pH'nın etkisi

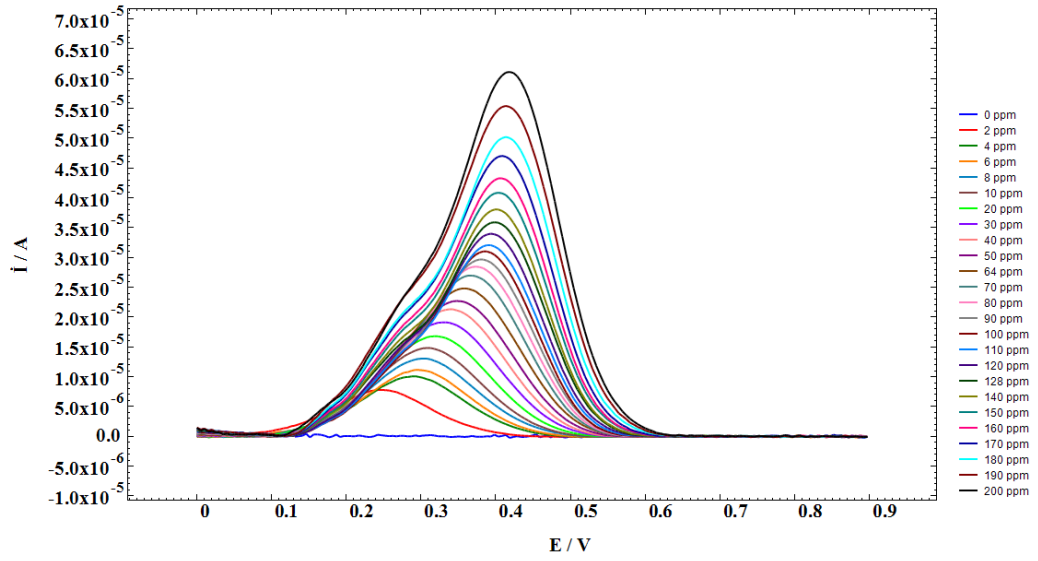
KGE/PPy/TTU elektrot için ise pH optimizasyonu sonucunda elde edilen voltamogramlardan akım değerleri grafiğe geçirilmiş ve maksimum akım değerleri pH 2'de elde edilmiştir (Şekil 4.29).

4.5. Bakır(II) İyonunun Analizi

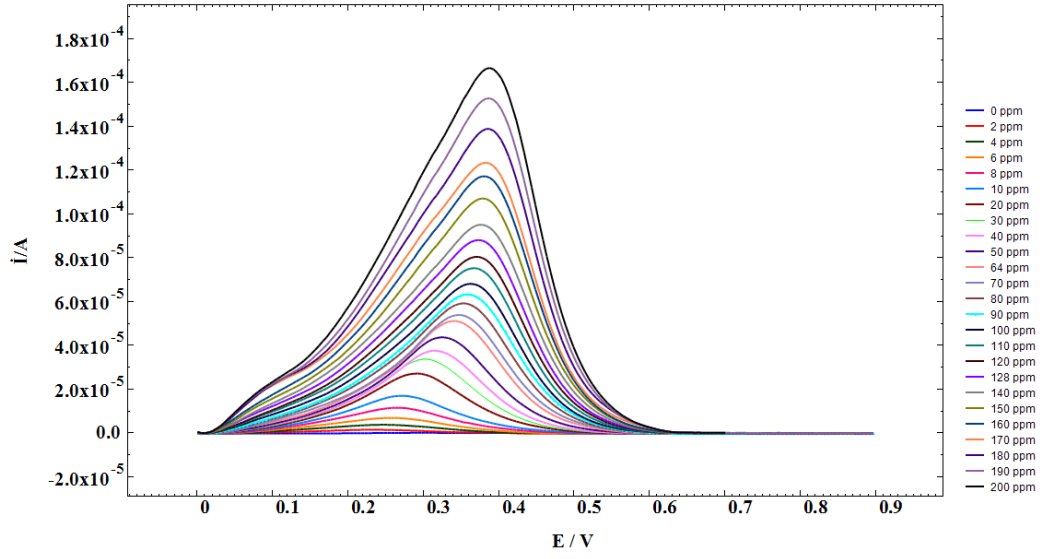
KGE ve optimum koşullarda hazırlanan modifiye elektrotlar bakır(II) iyonunun tayininde karşılaştırmalı olarak kullanılmıştır. KGE, KGE/PPy, KGE/PPy/Cyanex 921, KGE/PPy/KATU ve KGE/PPy/TTU elektrotlar ile 0.1 M LiClO₄ içerisinde 2-200 ppm bakır(II) iyonu bulunan çözeltide alınan diferansiyel puls voltamogramları sırasıyla Şekil 4.30, Şekil 4.31, Şekil 4.32, Şekil 4.33, ve Şekil 4.34'de verilmiştir.



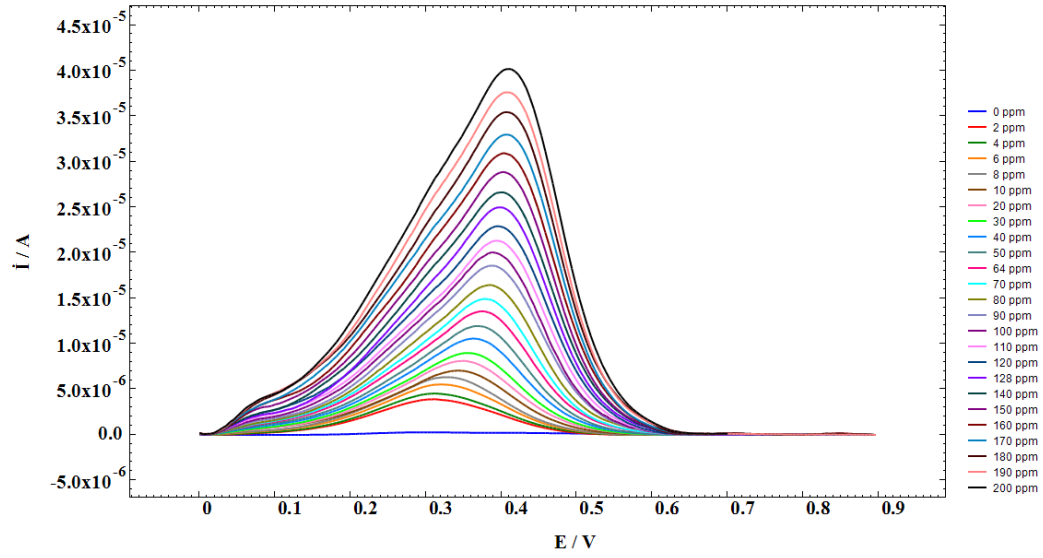
Şekil 4.30. 2-200 ppm bakır(II) çözeltisi için KGE ile alınan diferansiyel puls voltamogramları



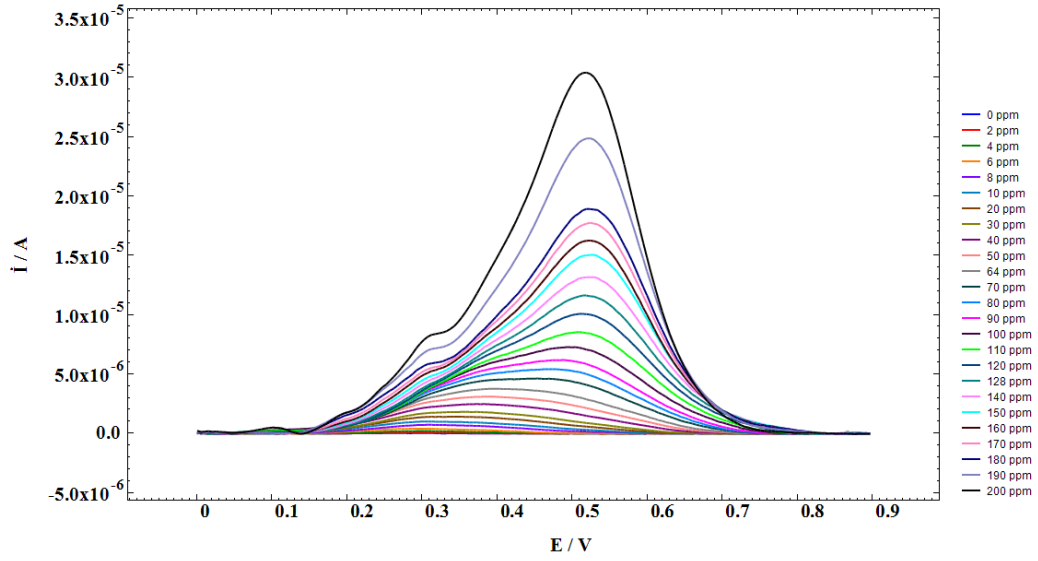
Şekil 4.31. 2-200 ppm bakır(II) çözeltisi için KGE/PPy elektrot ile alınan diferansiyel puls voltamogramları



Şekil 4.32. 2-200 ppm bakır(II) çözeltisi için KGE/PPy/Cyanex-921 elektrot ile alınan diferansiyel puls voltamogramları

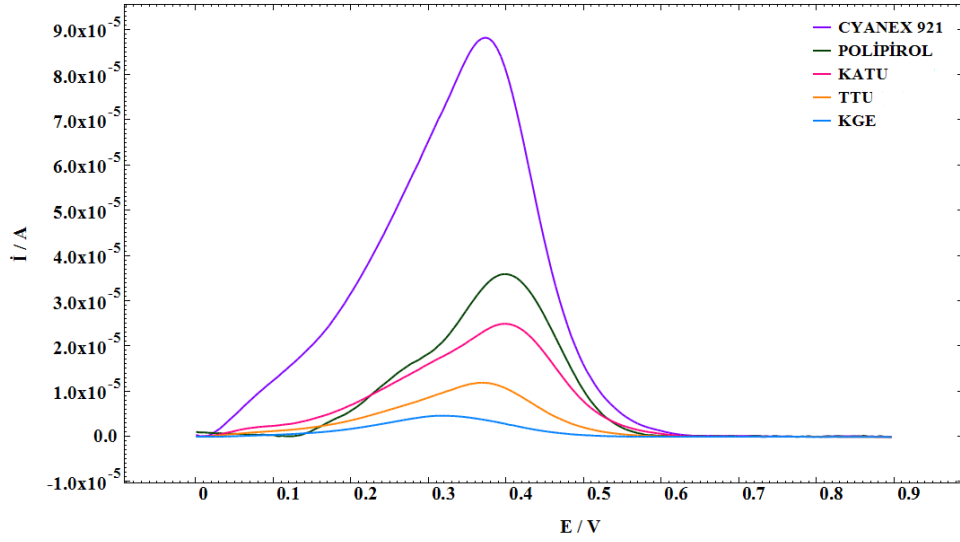


Şekil 4.33. 2-200 ppm bakır(II) çözeltisi için KGE/PPy/KATU elektrot ile alınan diferansiyel puls voltamogramları



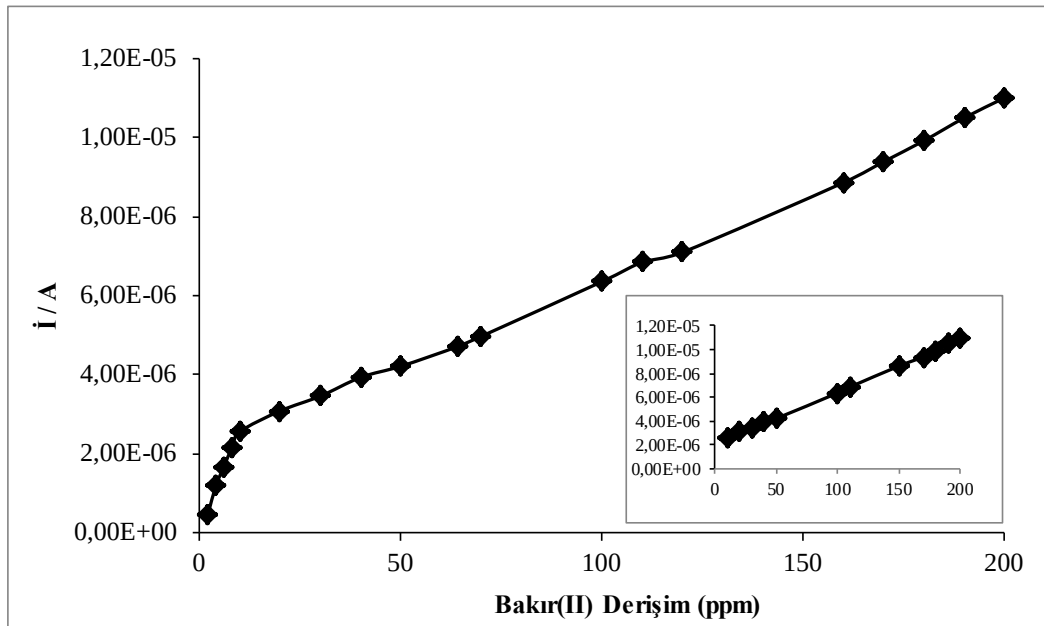
Şekil 4.34. 2-200 ppm bakır(II) çözeltisi için KGE/PPy/TTU elektrot ile alınan diferansiyel puls voltamogramları

128 ppm bakır(II) çözeltisinde KGE, KGE/PPy, KGE/PPy/Cyanex 921, KGE/PPy/KATU ve KGE/PPy/TTU elektrotlar ile alınan diferansiyel puls voltamogramları Şekil 4.35’de karşılaştırılmıştır. Şekilden de görüldüğü gibi KGE/PPy/Cyanex 921 elektrodun bakır(II) iyonuna karşı cevabının, diğer elektrotlara göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu sonuç, Cyanex 921 bileşiğinin bakır(II) iyonu tayininde elektrokataliz görevi yaparak pik akım değerini artırdığı ve bu elektrodun bakır(II) iyonuna karşı daha seçici davrandığını göstermektedir.



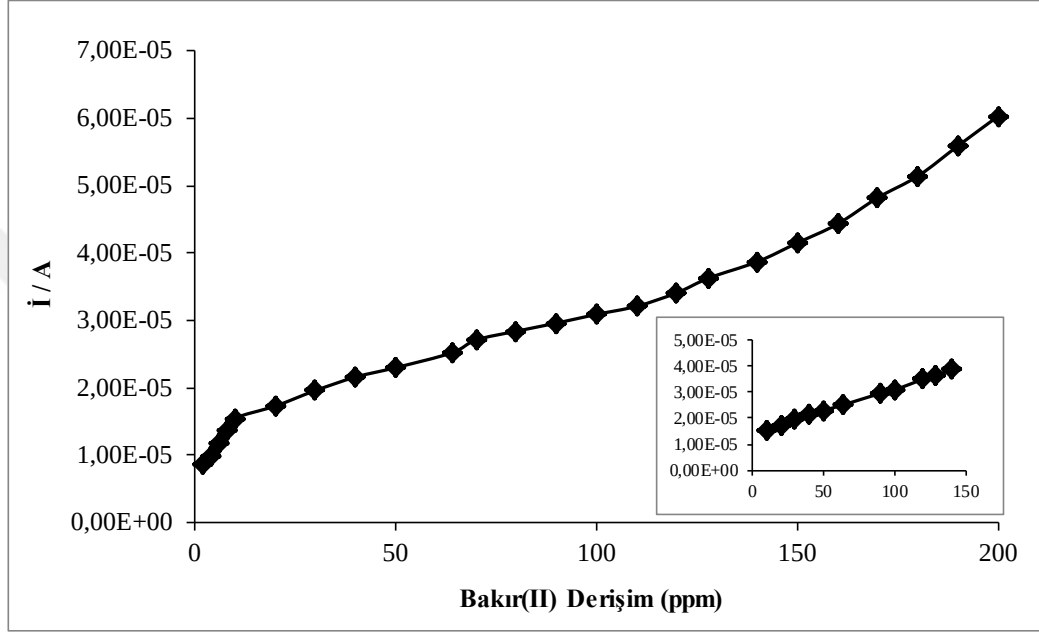
Şekil 4.35. Elektrotlar ile 128 ppm bakır(II) çözeltisinde elde edilen diferansiyel puls voltamogramlarının karşılaştırılması

KGE ile 2 ile 200 ppm aralığındaki bakır(II) derişimleri için diferansiyel puls voltamogramları alınarak derişime karşı maksimum pik akım değerleri grafiğe geçirilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi derişimler ile akım değerleri arasında lineer bir ilişkinin olduğu saptanmıştır (Şekil 4.36) ($R^2=0.9991$). Bu doğrusal ilişkidenden tayin limiti (LOD) ve kantitatif tayin limiti (LOQ) sırasıyla 3.60 ppm ve 11.98 ppm olarak hesaplanmıştır ($S/N=3$).



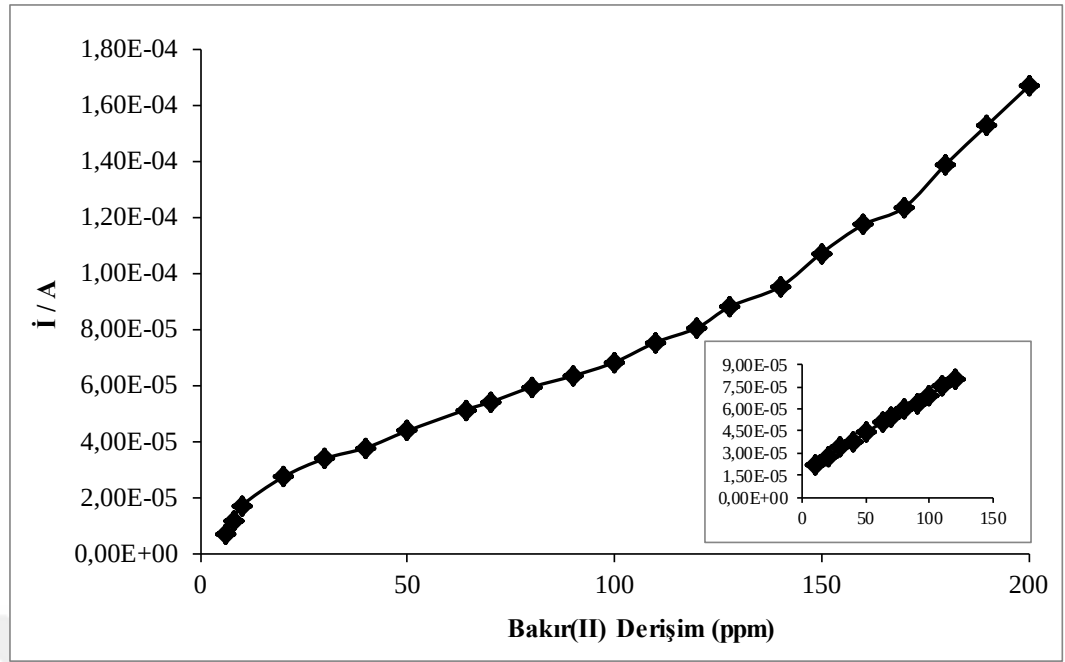
Şekil 4.36. KGE ile 2-200 ppm bakır (II) derişimlerine karşı DPV ile elde edilen akım değerlerinin grafiği

KGE/PPy elektrot ile 2-200 ppm aralığındaki bakır(II) derişimleri için diferansiyel puls voltamogramları alınarak derişime karşı maksimum pik akım değerleri grafiğe geçirilmiş ve derişimler ile akım değerleri arasında lineer bir ilişkinin olduğu saptanmıştır ($R^2=0.9983$) (Şekil 4.37). Bu doğrusal ilişkiden tayin limiti (LOD) ve kantitatif tayin limiti (LOQ) sırasıyla 3.51 ppm ve 11.68 ppm olarak hesaplanmıştır ($S/N=3$).



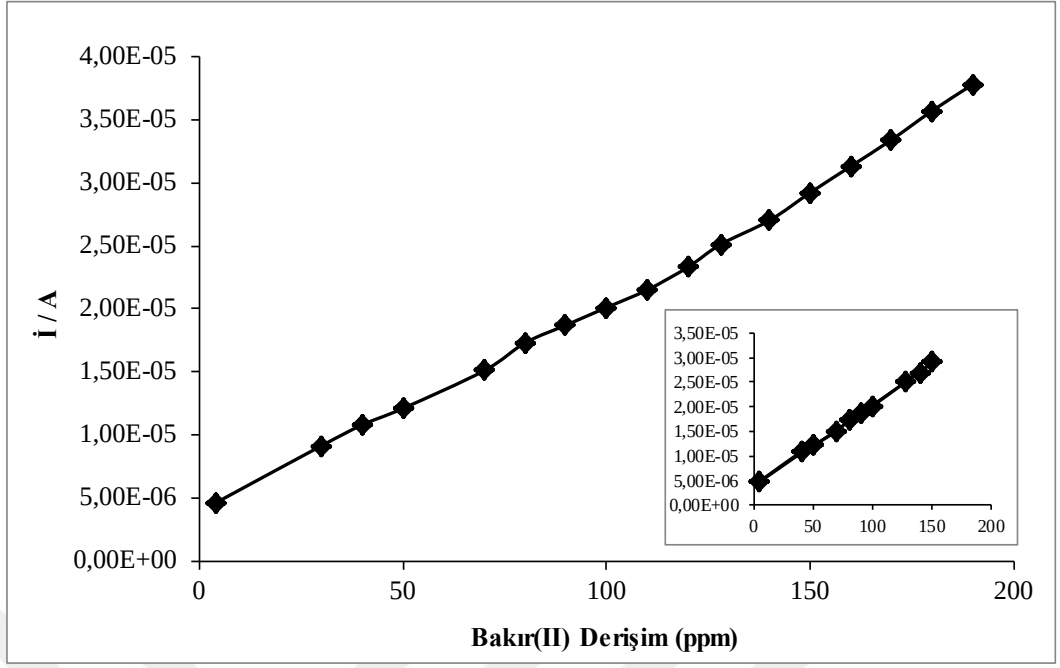
Şekil 4.37. KGE/PPy elektrot ile 2-200 ppm arasında değişen bakır(II) derişimlerine karşı DPV ile elde edilen akım değerlerinin grafiği

KGE/PPy/Cyanex 921 elektrot ile 2-200 ppm aralığındaki bakır(II) derişimleri için diferansiyel puls voltamogramları alınarak derişime karşı pik akımları değerleri grafiğe geçirilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi derişimler ile akım değerleri arasında lineer bir ilişkinin olduğu saptanmıştır ($R^2=0.9991$) (Şekil 4.38). Bu doğrusal ilişkiden tayin limiti (LOD) ve kantitatif tayin limiti (LOQ) sırasıyla 2.15 ppm ve 7.15 ppm olarak hesaplanmıştır ($S/N=3$).



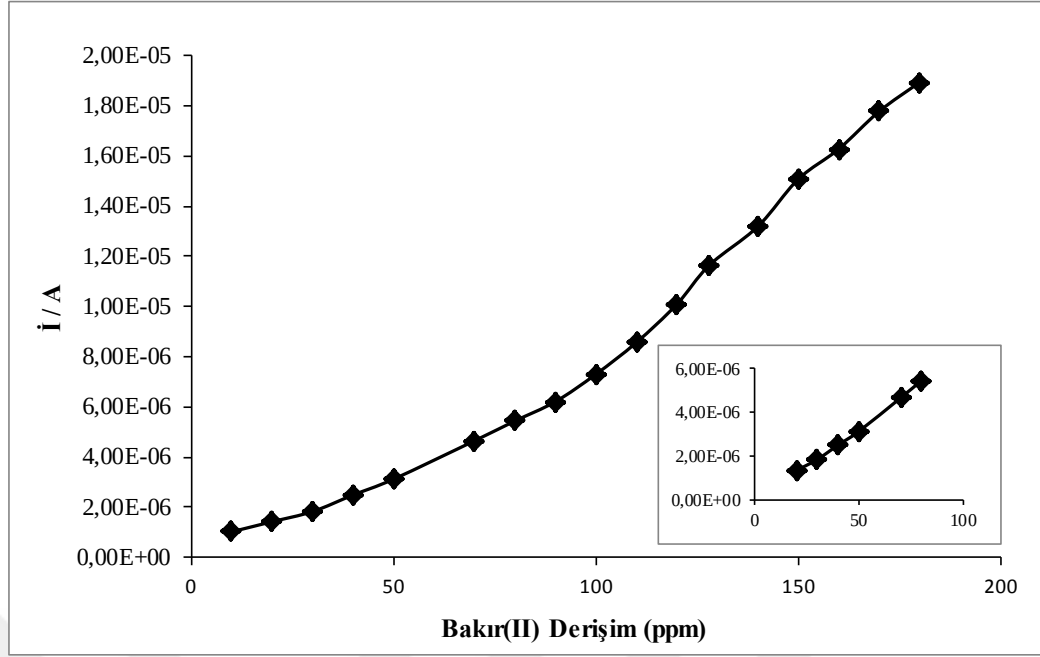
Şekil 4.38. KGE/PPy/Cyanex 921 elektrot ile 2-200 ppm arasında değişen bakır(II) derişimlerine karşı DPV ile elde edilen akım değerlerinin grafiğı

KGE/PPy/KATU elektrot ile 2-200 ppm aralığındaki bakır(II) derişimleri için diferansiyel puls voltamogramları alınarak derişime karşı pik akımları değerleri grafiğı geçirilmiştir. Sonuçlar incelendiğindederişimler ile akım değerleri arasında lineer bir ilişkinin olduğı saptanmıştır ($R^2=0.9989$) (Şekil 4.39). Bu doğrusal ilişkiden tayin limiti (LOD) ve kantitatif tayin limiti (LOQ) sırasıyla 3.36 ppm ve 11.18 ppm olarak hesaplanmıştır ($S/N=3$).



Şekil 4.39. KGE/PPy/KATU elektrot ile 2-200 ppm arasında değişen bakır(II) derişimlerine karşı DPV ile elde edilen akım değerlerinin grafiğı

KGE/PPy/TTU elektrot ile 2-200 ppm aralığındaki bakır(II) derişimleri için diferansiyel puls voltamogramları alınarak derişime karşı pik akımları değerleri grafiğı geçirilmiş ve derişimler ile akım değerleri arasında lineer bir ilişkinin olduğu saptanmıştır ($R^2=0.9955$) (Şekil 4.40). Bu doğrusal ilişkidten tayin limiti (LOD) ve kantitatif tayin limiti (LOQ) sırasıyla 4.77 ppm ve 15.88 ppm olarak hesaplanmıştır ($S/N=3$).



Şekil 4.40. KGE/PPy/TTU elektrot ile 2-200 ppm arasında değişen bakır(II) derişimlerine karşı DPV ile elde edilen akım değerlerinin grafiğı

4.6. Girişim Etkisi

Ortamda farklı metallerin bulunması durumunda, geliştirilen sensörlerin bakır(II) iyonlarına karşı verdiği elektrokimyasal cevaplar araştırılmıştır. KGE ve optimum koşullarda hazırlanan KGE/PPy, KGE/PPy/Cyanex 921, KGE/PPy/KATU ve KGE/PPy/TTU elektrotlar ile 160 ppm bakır(II) iyonu bulunan çözelti içerisine 0-50 ppm arasında (10' ar ppm arttırılarak) değişen derişimlerde kadmiyum(II), nikel(II), kurşun(II) ve çinko(II) iyonları eklenmiştir. Girişim yapabileceğı düşünölen bu iyonların, elektrotların bakır(II) iyonuna karşı verdikleri cevap üzerindeki etkileri diferansiyel puls voltametri yöntemi ile incelenmiştir.

4.6.1. KGE için girişim analiz sonuçları

Girişim etkisi, 160 ppm bakır(II) iyonu içeren 0.1 M LiClO₄ çözeltisine, kadmiyum(II), nikel(II), kurşun(II) ve çinko(II) iyonlarının 0-50 ppm ilaveleriyle incelenmiştir. Girişim yapabileceği düşünülen iyonların KGE' nin bakır(II) iyonuna karşı verdiği cevap üzerindeki etkileri DPV ile değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. KGE'nin 160 ppm bakır(II) iyonu varlığındaki DPV cevabına bazı girişim yapan türlerin etkisi

Girişim Yapan Türler	Derişim (ppm)	Akım Cevabındaki Değişim (µA)
Kadmiyum(II)	10	3.86
	20	4.53
	30	6.05
	40	7.19
	50	8.77
Nikel(II)	10	12.04
	20	12.92
	30	13.73
	40	13.84
	50	14.16
Kurşun(II)	10	9.53
	20	9.75
	30	11.01
	40	11.45
	50	14.02
Çinko(II)	10	10.84
	20	11.25
	30	11.44
	40	11.76
	50	12.13

KGE ile bakır(II) iyonu tayininde girişim etkisi incelenen metallerden nikel(II) en fazla, çinko(II) ve kurşun(II)'nin ise daha az, kadmiyum(II)'nin ise bu dört metal içinde elektrokimyasal cevabı en az etkilediği görülmüştür.

4.6.2. KGE/PPy elektrot için girişim analiz sonuçları

KGE/PPy elektrot ile 160 ppm bakır(II) içeren 0,1 M LiClO₄ çözeltine 0-50 ppm arasında kadmiyum(II), nikel(II), kurşun(II) ve çinko(II) iyonları eklendikten sonra DPV ölçümleri alınmıştır. Bu iyonların KGE/PPy elektrodun bakır(II) iyonuna karşı verdiği cevap üzerindeki etkileri Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2. KGE/PPy elektrodun 160 ppm bakır(II) iyonu varlığındaki DPV cevabına bazı girişim yapan türlerin etkisi

Girişim Yapan Türler	Derişim (ppm)	Akım Cevabındaki Değişim (μA)
Kadmiyum(II)	10	10.86
	20	12.25
	30	13.45
	40	14.95
	50	17.05
Nikel(II)	10	8.75
	20	10.46
	30	11.16
	40	12.39
	50	12.73
Kurşun(II)	10	1.00
	20	2.62
	30	3.84
	40	5.69
	50	7.81
Çinko(II)	10	11.71
	20	13.52
	30	15.25
	40	16.98
	50	17.25

KGE/PPy elektrot ile bakır(II) iyonu tayininde girişim etkisi incelenen metallerden elektrokimyasal cevabı, çinko(II) ve kadmiyum(II)’nin en fazla, nikel(II)’nin daha az, kurşun(II)’nin ise bu dört metal içinde en az etkilediği görülmüştür.

4.6.3. KGE/PPy/Cyanex 921 elektrot için girişim analizi sonuçları

KGE/PPy/Cyanex 921 elektrot ile 160 ppm bakır(II) içeren 0,1 M LiClO₄ çözelti içerisine 0-50 ppm arasında kadmiyum(II), nikel(II), kurşun(II) ve çinko(II) iyonları eklendikten sonra DPV ölçümleri alınmıştır. KGE/PPy/Cyanex 921 elektrodun bakır(II) iyonuna karşı verdiği cevap üzerine değişim Çizelge 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.3. KGE/PPy/Cyanex 921 elektrodun 160 ppm bakır(II)iyon varlığındaki DPV cevabına bazı girişim yapan türlerin etkisi

Girişim Yapan Türler	Derişim (ppm)	Akım Cevabındaki Değişim (µA)
Kadmiyum(II)	10	3.67
	20	5.39
	30	8.03
	40	11.89
	50	14.72
Nikel(II)	10	3.92
	20	5.97
	30	7.53
	40	8.65
	50	8.93
Kurşun(II)	10	1.15
	20	2.79
	30	4.08
	40	5.37
	50	7.51
Çinko(II)	10	-
	20	-
	30	-
	40	-
	50	-

KGE/PPy/ Cyanex 921 elektrot ile bakır(II) iyonu tayininde girişim etkisi incelenen metallere elektrokimyasal cevabı, en fazla kadmiyum(II)'nin, daha sonra nikel(II)'nin, kurşun(II)'nin ise kadmiyum(II) daha az etkilediği, çinko(II)'nin ise hiçbir etkisinin olmadığı görülmüştür.

4.6.4. KGE/PPy/KATU elektrot için girişim analiz sonuçları

KGE/PPy/KATU elektrot ile 160 ppm bakır(II) içeren 0,1 M LiClO₄ çözelti içerisinde 0-50 ppm arasında kadmiyum(II), nikel(II), kurşun(II) ve çinko(II) iyonları eklendikten sonra DPV ölçümleri alınmıştır. KGE/PPy/KATU elektrodun bakır(II) iyonuna karşı verdiği cevaptaki değişim değerleri Çizelge 4.4'te verilmiştir.

Çizelge 4.4. KGE/PPy/KATU elektrodun 160 ppm bakır(II) iyonu varlığındaki DPV cevabına bazı girişim yapan türlerin etkisi

Girişim Yapan Türler	Derişim (ppm)	Akım Cevabındaki Değişim (µA)
Kadmiyum(II)	10	-0.49
	20	0.27
	30	1.43
	40	2.07
	50	3.16
Nikel(II)	10	3.36
	20	5.81
	30	7.65
	40	7.71
	50	7.75
Kurşun(II)	10	0.88
	20	1.48
	30	2.26
	40	2.43
	50	3.33
Çinko(II)	10	3.21
	20	4.16
	30	4.42
	40	4.38
	50	4.56

KGE/PPy/KATU elektrot ile bakır(II) iyonu tayininde girişim etkisi incelenen metallerden elektrokimyasal cevabı, en fazla nikel(II)'nin, daha sonra çinko(II)'nin, kurşun(II) ve kadmiyum(II)'nin ise çok az etkilediği görülmüştür.

4.6.5. KGE/PPy/TTU elektrot için girişim analiz sonuçları

KGE/PPy/TTU elektrot ile 160 ppm bakır(II) içeren 0,1 M LiClO₄ çözelti içerisinde 0-50 ppm arasında kadmiyum(II), nikel(II), kurşun(II) ve çinko(II) iyonları eklendikten sonra DPV ölçümleri alınmıştır. Bu iyonların, KGE/PPy/TTU elektrot ile yapılan bakır(II) iyonu analizlerinde verdiği cevap üzerindeki etkileri Çizelge 4.5'te verilmiştir

Çizelge 4.5. KGE/PPy/TTU elektrodun 160 ppm bakır(II) iyonu varlığındaki DPV cevabına bazı girişim yapan türlerin etkisi

Girişim Yapan Türler	Derişim (ppm)	Akım Cevabındaki Değişim (μA)
Kadmiyum(II)	10	1.27
	20	1.62
	30	2.33
	40	3.44
	50	3.69
Nikel(II)	10	-1.75
	20	-1.45
	30	-0.42
	40	0.27
	50	0.51
Kurşun(II)	10	0.31
	20	1.58
	30	2.48
	40	2.54
	50	3.04
Çinko(II)	10	2.38
	20	3.38
	30	3.41
	40	3.50
	50	3.64

KGE/PPy/KATU elektrot ile bakır(II) iyonu tayininde girişim etkisi incelenen metallere elektrokimyasal cevabı, en fazla çinko(II)'nin, daha sonra kadmiyum(II) ve kurşun(II)'nin, nikel(II)'nin ise çok az etkilediği görülmüştür.

4.7. Su Numunesinde Bakır(II) İyonunun Tayini

Optimum koşullarda hazırlanan KGE/PPy/Cyanex 921 elektrot ile elde edilen kalibrasyon doğrusu aralığına giren derişimlerde bakır(II) iyonu standart ekleme yöntemi ile ilave edilerek su numunesi hazırlanmış ve DPV ölçümleri alınmıştır. DPV ölçümlerinden elde edilen maksimum akım değerleri kalibrasyon denklemi kullanılarak tayin edilen bakır(II) derişimi ve geri kazanım değerleri hesaplanmıştır (Çizelge 4.6).

Çizelge 4.6. Su numunesine ilave edilen ve KGE/PPy/Cyanex 921 elektrot ile tayin edilen bakır(II) derişimi

İlave edilen Cu(II) derişimi (ppm)	Tayin edilen Cu(II) derişimi (ppm)	% Geri Kazanım
64.00	63.19	129.00
128.00	98.74	100.78

5. SONUÇ

Çevre kirliliği dünyadaki tüm canlıları olumsuz etkileyen, havaya, suya ve toprağa yoğun bir şekilde karışarak doğal kaynakların yok olmasına sebep olan önemli sorunlardan biridir. Sanayinin gelişmesi ile artan endüstriyel üretim yapan işletmelerin çoğalması sonucu ortaya çıkan ağır metal atıklarının fazlalığı ve çevreye yayılması çevre kirliliğini oldukça arttırmıştır. Ağır metal tayinlerinde kullanılan analiz yöntemleri çok yüksek maliyetli ve uzun süre alan yöntemlerdir. Çevre kirliliğinin daha fazla artmasını önlemek için üretim ve geri kazanım aşamalarının sürekli kontrol altında tutulması gerekir. Bu amaçla da duyarlılığı fazla, uzun ömürlü, taşınabilir, kullanımı kolay ve hızlı cevap verebilen sensörlere olan ihtiyaç artmıştır. Son yıllarda bu analiz yöntemleri üzerine yapılan çalışmalar giderek artmaktadır.

Teknolojinin ilerlemesi ile daha pratik, numunenin alınacağı yerde ve anında analiz yapabilen, daha duyarlı cihazların üretilmesi mümkün hale gelmiştir. Elektrokimyasal sensörler ve dedektörler ağır metaller gibi kirleticilerin yerinde ve anında analizi için oldukça uygundur. Üretilen bu cihazlar çevresel analizlerin yapılabilmesi için gerekli olan özelliklerin çoğunu taşımaktadır (Thongngamdee, 2006).

Bu tez çalışmasında, KGE, KGE/PPy, ticari modifiyer Cyanex 921 bileşiği (KGE/PPy/Cyanex-921), ve anorganik çalışma grubu tarafından sentezlenen KATU ve TTU (KGE/PPy/KATU, KGE/PPy/TTU) tiyoüre bileşiklerinin ilk kez modifiyer olarak kullanıldığı modifiye elektrotlar hazırlanmıştır. Elektrot malzemesi olarak karbon bazlı kurşun kalem ucu tercih edilmiştir.

Karbon bazlı kurşun kalem ucu,

- Çok ucuz olması,
- Kolay temin edilebilmesi,
- Elektrokimyasal olarak inaktif olması
- Tek veya çok kullanılabilirlik sağlaması

gibi avantajları ile elektrokimyasal çalışmalarda sıklıkla tercih edilmektedir. Elektrot temizliğinin önemi göz önüne alındığında analizler için bir çalışma elektrodu olarak kurşun kalem ucunun çok uygun bir elektrot malzemesi olduğu düşünülmektedir. Bunun yanı sıra şimdiye kadar yapılan çalışmalar incelendiğinde bakır(II) iyonunun elektrokimyasal tayinlerinde elektrot malzemesi olarak altın, grafit, camsı karbon ve karbon pasta elektrotların kullanıldığı (Shabanı vd., 2009; Öztekin vd.,2009; Zhihua vd., 2011; Öztekin vd., 2011; Chaiyo vd., 2013; Dai vd., 2014; Azhari vd., 2015; Dedelaite vd., 2015; Xiong vd., 2016; Nilüfer ve Öztekin, 2016) karbon bazlı kurşun kalem ucunun ise kullanılmadığı saptanmıştır. Ayrıca, modifiyer olarak kullanılan bileşiklerin hem elektrokimyasal sensör hazırlanmasında hem de bakır(II) tayininde daha önceden kullanımlarının literatürde mevcut olmadığı, bu nedenle bu çalışmanın literatürde bir ilk olup bu türdeki bilimsel çalışmalar için kaynak oluşturacağı düşünülmektedir. Bu durum çalışmanın orjinalliğini arttırmaktadır.

Çalışmanın ilk aşamasında elektrotların SEM görüntüleri alınarak yüzey karakterizasyonları incelenmiştir (Şekil 4.1). Görüntüler incelendiğinde modifiye elektrotların yalın kalem grafit elektrodun yüzeyine göre daha gözenekli olduğu görülmektedir. Ayrıca ilk defa modifiyer olarak kullanılan iki tiyoüre bileşiğinin (KATU ve TTU) SEM görüntülerindeki farklılığın yapılarında bulunan farklı substitüye gruplardan olduğu belirlenmiştir. (Şekil 4.1 (d), (e)). Bu SEM görüntüleri de modifikasyon işleminin tam anlamıyla gerçekleştiğini göstermiştir.

Çalışmada her bir elektrot için elektrotların elektrokimyasal cevabına etki eden parametrelerin optimizasyonu (döngü sayısı, tarama hızı, pH, modifiyer madde derişimi) dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Optimum koşullar belirlendikten sonra karbon bazlı kurşun kalem yüzeyi polipirol, Cyanex 921, KATU ve TTU bileşikleri ile modifiye edilmiştir. Modifikasyon işlemi, dönüşümlü voltametri (CV) yöntemi ile -0.6 V ile +1.2 V arasında her bir elektrot için optimum tarama hızı ve döngü sayısında gerçekleştirilmiştir. Polipirolün oluşum ve büyüme voltamogramları (Şekil 4.4, Şekil 4.5, Şekil 4.6 ve 4.7) incelendiğinde, pirolün +0,8 V civarında gözlenen yükseltgenme piki giderek azalırken; polipirole ait yükseltgenme ve indirgenme pik akımlarının giderek arttığı görülmüştür. Modifiye elektrotların hazırlanmasında polipirole ait yükseltgenme ve indirgenme gerilimleri Çizelge 5.1’de verilmiştir.

Çizelge 5.1. KGE/PPy, KGE/PPy/Cyanex 921, KGE/PPy/KATU ve KGE/PPy/TTU elektrotların CV yöntemi ile hazırlanmasında polipirol için gözlenen pik gerilimleri

Elektrot	Polipirol yükseltgenme pik gerilimi (V)	Polipirol indirgenme pik gerilimi (V)
KGE/PPy	0.80	-0.40
KGE/PPy/Cyanex 921	0.60	-0.50
KGE/PPy/KATU	0.70	-0.20
KGE/PPy/TTU	0.70	-0.30

Elektropolimerizasyon çözeltisine Cyanex 921, KATU ve TTU bileşiklerinin ilave edilmesi ile polipirolün yükseltgenme ve indirgenme pik gerilimlerinin değiştiği Çizelge 5.1’de görülmektedir. Yükseltgenme ve indirgenme piklerindeki bu değişme polipirol yapısına Cyanex 921, KATU ve TTU bileşiklerinin girdiğini göstermektedir. Ayrıca çözeltiye eklenen Cyanex 921, KATU ve TTU bileşiklerinin birbirinden farklı olmasına bağlı olarak gerilim değerlerinin de değişmesi farklı özellikte modifiye elektrotların elde edildiğini kanıtlamaktadır.

Polipirolün sahip olduğu yüksek iletkenlikten dolayı yükseltgenme ve indirgenme pik şiddetleri geniş bir aralıkta gözlenmektedir. Bu durum düşük derişimdeki analit pikleriyle girişim yapmasına, piklerin kapanmasına ve gözlenememelerine neden olabilmektedir. Polipirol filmlerinin elektroaktivitesini azaltmak için boş çözeltide ard arda 5 kez diferansiyel puls voltamogramı alınmış ve giderek polipirolün elektroaktivitesinin azaldığı; beşinci voltamogramda ise polipirole ait pikin tamamen kaybolduğu görülmüştür (Şekil 4.8).

Modifiye elektrotların performansı üzerine etki eden farklı parametreler incelenmiş ve her birinin optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Elektropolimerizasyon işlemi ile optimum döngü sayısını belirlemek için dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılmış ve diğer koşullar sabit tutularak farklı döngü sayılarında (1-12 döngü arası) elektrotlar hazırlanmıştır. Optimum döngü sayısı KGE/PPy için 8, KGE/PPy/Cyanex 921 için 8, KGE/PPy/KATU için 8 ve KGE/PPy/TTU için ise 5 olarak bulunmuştur.

Elektrokimyasal çalışmalarda duyarlılığı etkileyen diğer bir faktör de gerilim tarama hızıdır. Farklı tarama hızlarının bakır(II) iyonunun voltametrik yöntemle tayinindeki etkilerini belirleyebilmek için 20-120 mV/s aralığında analizler yapılmıştır. 128 ppm bakır(II) iyonu içeren çözeltilerde modifiye elektrotların dönüşümlü voltametri yöntemi ile 20, 40, 60, 80, 100 ve 120 mV/s' lik tarama hızlarında verdikleri pikler incelendiğinde; optimum tarama hızı KGE için 40 mV/s, KGE/PPy için 80 mV/s, KGE/PPy/Cyanex 921 için 80 mV/s, KGE/PPy/KATU için 80 mV/s ve KGE/PPy/TTU için ise 60 mV/s olarak belirlenmiştir.

Cyanex 921, KATU ve TTU bileşiklerinin modifiyer olarak kullanıldığı polipirol elektrotların hazırlanmasında polimerizasyon çözeltisine ilave edilen optimum madde derişimini belirlemek amacıyla farklı derişimlerde modifiyer bileşikler kullanılarak elektrotlar hazırlanmıştır. Farklı modifiyer derişimlerinde hazırlanan elektrotlar ile bakır(II) iyonu için elde edilen pik akımlarının farklı olduğu dolayısıyla elektrokimyasal cevap üzerinde modifiyer bileşiklerinin derişiminin etkili olduğu belirlenmiştir. Optimum modifiyer derişimleri KGE/PPy/Cyanex 921 için 0.05 M, KGE/PPy/KATU için 0.04 M, KGE/PPy/TTU için ise 0.02 M olarak belirlenmiştir.

Optimum koşullarda hazırlanan KGE/PPy, KGE/PPy/Cyanex 921, KGE/PPy/KATU, KGE/PPy/TTU elektrotlar ve KGE, bakır(II) iyonu tayininde karşılaştırmalı olarak kullanılmıştır. 128 ppm bakır(II) iyonu için bu elektrotlar ile alınan diferansiyel puls voltamogramlarındaki pik akım değerleri Çizelge 5.2'de verilmiştir

Çizelge 5.2. 128 ppm bakır(II)'nın KGE/PPy, KGE/PPy/Cyanex 921, KGE/PPy/KATU, KGE/PPy/TTU elektrotlar ve KGE ile elde edilen pik akımları ve % RSD değerleri

Elektrot	Pik Akımı (mA)	%RSD
KGE	0.0083	1.77
KGE/PPy	0.0363	1.78
KGE/PPy/Cyanex 921	0.0856	0.26
KGE/PPy/KATU	0.0251	0.38
KGE/PPy/TTU	0.0115	1.98

Çizelge 5.2’de görüldüğü gibi Cyanex 921 ve KATU bileşiklerinin modifiyer olarak kullanıldığı polimer elektrotların % RSD değerlerinin iyi olduğu görülmüştür. KGE/PPy/Cyanex 921 elektrodun bakır(II) iyonuna karşı cevabının, diğer elektrotlara göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu sonuç, Cyanex 921 bileşiğinin bakır(II) iyonu tayininde elektrokataliz görevi yaparak pik akım değerini artırdığı ve bu elektrodun bakır(II) iyonuna karşı daha seçici davrandığını göstermektedir. Sonuç olarak, modifiye elektrotların modifikasyon işlemlerinin başarıyla gerçekleştiği sonucuna varılmıştır.

KGE ve modifiyer olarak kullanılan bileşikler ile hazırlanan elektrotlar ile 2-200 ppm aralığındaki bakır(II) derişimleri için diferansiyel puls voltamogramları alınarak derişime karşı pik akımları değerleri grafiğe geçirilmiş ve derişimler ile akım değerleri arasında lineer bir ilişkinin olduğu saptanmıştır (Şekil 4.36, Şekil 4.37, Şekil 4.38, Şekil 4.39, Şekil 4.40). Bu doğrusal ilişkiden tayin limiti (LOD) ve kantitatif tayin limiti (LOQ) sırasıyla hesaplanmıştır ($S/N=3$)(Çizelge 5.10)

Optimum koşullarda hazırlanan elektrotlar ile yapılan 2-200 ppm aralığındaki derişim taraması analitik olarak yüksek derişimlerdir. Ancak bu tez çalışması çevre mühendisliği ile ortak yürütülen 114Y585 projesi kapsamındadır. Çalışılan derişim aralığı proje için belirlenen derişim değerlerini içerdiğinden bu derişim aralığı tercih edilmiştir. Elektrotlar daha düşük çalışma aralıklarında da çalışabilmektedir. Ayrıca elektrotların % RSD (Çizelge 5.2) değerleri incelendiğinde tekrarlanabilirliğin çok iyi olduğu ve derişim analizi sonuna kadar aynı elektrotların kullanılabilmesi ve elektrotların temizlik işlemi gerektirmemesi de bu çalışma için büyük avantaj sağlamaktadır.

Farklı metallerin ortamda bulunması durumunda bu metallerin girişim yapma etkisi incelenmiş ve elektrotların bakır(II) iyonuna karşı verdiği elektrokimyasal cevaplar araştırılmıştır. Ortamda sabit miktarda 160 ppm bakır(II) iyonu varken, artan metal konsantrasyonlarının (0-50 ppm) bakır(II) iyonuna cevabı üzerindeki etkileri DPV tekniği ile incelenmiş ve Çizelge 4.1, Çizelge 4.2, Çizelge 4.3, Çizelge 4.4 ve Çizelge 4.5’te verilmiştir. 160 ppm bakır(II) iyonu çözeltisinde metal iyonlarının bulunmadığı durumda DP voltamogramında gözlenen akım değeri yaklaşık 0.00397 mA’dır. Girişim etkisi için değerler incelendiğinde KGE/PPy/Cyanex 921,

KGE/PPy/KATU ve KGE/PPy/TTU elektrotların, KGE, KGE/PPy elektrotlara göre bakır(II) iyonunun elektrokimyasal tayininde, eklenen metal iyonlarından daha az etkilediği görülmüştür. Bu da geliştirilen elektrotların girişim yapan türlerin varlığında bile bakır(II) iyonuna karşı yüksek seçicilik ve hassasiyet gösterdiğini kanıtlamıştır.

Çalışmamızın son aşamasında geliştirilen yöntem, su örneğindeki bakır(II) iyonu tayininde kullanılmıştır. Bu analizler için standart ekleme yöntemi kullanılmıştır. Su örneğine kalibrasyon aralığına giren derişimlerde bakır(II) iyonu ilave edilerek geri kazanım değerleri hesaplanmıştır. KGE/PPy/Cyanex 921 elektrodun sensör olarak kullanıldığı bu yöntem ile yapılan analiz sonucunda su numunesindeki bakır(II) iyonlarının geri kazanım değerlerinin çok tatmin edici olduğu tesbit edilmiştir.

Sonuç olarak kullanılan bu yöntem, elektrot hazırlama koşullarının ve analiz zamanının çok kısa sürmesi, maliyetin oldukça düşük olması nedeniyle diğer birçok analitik yöntemle göre çok daha fazla avantajlar sunmaktadır. Geliştirilen elektrotlar, diferansiyel puls voltametri yöntemi kullanılarak bakır(II) iyonunun duyarlı, güvenilir olarak tayinine olanak sağlamıştır. Ayrıca farklı su örneklerindeki eser miktardaki bakır(II) iyonunun analizine uygunluğu belirtilmiştir.

Bu çalışmanın devamında geliştirilen yöntemin farklı sulardaki bakır(II) iyonunun tayininde ve geri kazanımında kullanılabilirliğinin araştırılması planlanmaktadır. Ayrıca literatürlerde KGE, kalem ucu materyali üzerine KGE/PPy elektrot, Cyanex 921, KATU ve TTU bileşiklerinin modifiyer olarak kullanıldığı polipirrol elektrot ile bakır(II) iyonu tayinine ilişkin bir çalışma bizim bilgimiz dâhilinde bulunmadığından orjinal bir çalışmadır ve bu yönde yapılacak çalışmalara destek olacağı düşünülmektedir.

Çizelge 5.3. Çalışmada kullanılan elektrotlar ve analizler sonucu elde edilen parametre değerleri

Parametre	KGE	KGE/PPy	KGE/PPy/ Cyanex 921	KGE/PPy/ KATU	KGE/PPy/ TTU
Döngü sayısı	-	8	8	8	5
Tarama hızı (mV/s)	40	80	80	80	60
pH	2	2	3	2	2
Derişim (M)	-	-	0.05	0.04	0.02
R ²	0.9991	0.9983	0.9991	0.9989	0.9955
LOD (ppm)	3.60	3.51	2.15	3.36	4.77
LOQ (ppm)	11.98	11.68	7.15	11.18	15.88

KAYNAKLAR

- Adhikari, B., Majumdar, S., 2004. Polymers in Sensor Applications. Progress in Polymer Science, 29, 7, 699-766
- Al-Awadi, N., Elnagdi, M.H., Mathew, T., and El-Gamry, I., 1997. The Mechanism of Thermal Elimination of Urea and Thiourea Derivatives. Part 2. Rate Data for Pyrolysis of N-Acetyl-N'- phenylthiourea and N-Benzoyl-N'-arylthioureas. Heteroatom Chemistry, 8(1), 63-66.
- Anderson, J.L., Bowden, E.F., Pickup, P.G., 1996. Dynamic Electrochemistry: Methodology and Application. Analytical Chemistry, 68-379.
- Asadollahzadeh, H., 2010. Solid-phase Microextraction of Phthalate Esters from Aqueous Media by Electrochemically Deposited Carbon Nanotube/Polypyrrole Composite on Astainless Steel Fiber. Analytica Chimica Acta , 669:32-36.
- Asıldığ, M., 2006. Laktik Asitin Fizikokimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 77, Adana.
- Aydın, A., 2002. Pirolün Elektrokimyasal Polimerizasyonuna Organik Asit Etkilerinin İncelenmesi. Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 66, Eskişehir.
- Azhari, S., Ahamad, R., Ahmad, F., 2015. Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry Determination of Copper(II) at Glassy Carbon Electrode in the Presence of Bis(benzylidene)etylenediamine as a Novel Complexing Agent. Malaysian Journal of Analytical Sciences, 19(2), 309-317.
- Bansal, B., Chen, X.D., Hossain, Md.M., 2005. Transport of Lithium Through a Supported Liquid Membrane of LIX54 and TOPO in Kerosene. Chemical Engineering and Processing, 1327-1336.
- Bebek, M.T., 2001. Uluabat Gölü ve Gölü Besleyen Su Kaynaklarında Ağır Metal Kirliliğinin Araştırılması. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 16-25, 29-36, 56, 62-65, Ankara,
- Bernier, P., Lefrant, S., and Bidan, G., 1999. Advances in Synthetic Metals. Twenty Years of Progress in Science and Technology, 1.Ed., Elsevier Science S.A., Lausanne, Switzerland, p.56-57.
- Beşergil, B., 2003, Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi, 445, Ankara.
- Betelu, S., Vautrin-Ul, C., Chaussé, A., 2009. Novel 4-carboxyphenyl-grafted Screen-Printed Plectrode for Trace Bakır(II) Determination. Electrochemistry Communications, 11, 383-386.

- Bigersson, B., Sterner, O., Zimerson, E., 1988. Chemie und Gesundheit “Eine verst ndliche Einführung in die Toxikologie”. VCHVerlagsgesellschaft, ISBN 3-527-26455-8.
- Bilgin, C., 2012. Çok Duvarlı Karbon Nanotüp Elektrot Kullanılarak Kare Dalga Voltametrisi İle 4-Metiltiyo-3,5-Ksilil Metilkarbamat (Metiyokarb) İnspektisinin Tayini. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 111, Ankara
- Bond, A.M., 1980. Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry. New York Marcel Dekker Inc.
- Boşgelmez, A., Boşgelmez, İ.İ., Paşlı, N., Savaşçı, S., Kaynaş, S., 2001. Ekoloji II Toprak. ISVAK yayınları No: 6, 460-707, Isparta.
- Cesur, E., 2008. Polipirolün Asidik  z lttilerde Elektrokimyasal Olarak Eldesi ve Karakterizasyonu. Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 87, Zonguldak.
- Chaiyo, S., Chailapakul, O., Sakai T., Teshima, N., Siangproh, W., 2013. Highly Sensitive Determination of Trace Copper in Food by Adsorptive Stripping Voltammetry in the Presence of 1,10-phenanthroline. Elsevier, Volume 108, Pages 1–6.
- Chandrasekhar, P., 1999. Conducting Polymers, Fundamentals and Applications, Kluwer Academic Publishers, A.B.D., 1, 718.
- Charles, E.M., 1987. Chemistry, Sixth Edition. Wadsworth Publishing Company, Belmont California, USA.
- Clemens, S., 2001. Molecular Mechanisms of Plant Metal Tolerance and Homeostasis. Planta 212, 475–486.
- Custelcean, R., Gorbunova, M. G., Bonnesen, P. V., 2005. Steric Control over Hydrogen Bonding in Crystalline Organic Solids. A Structural Study of N,N Dialkylthioureas, 11, 1459–1466.
- Czerwinski, A., Cunningham, D.D., Amer, A., Schrader, J.R., Vanpham, C., Zimmer, H., Mark, H.B., Pons, S., 1987. The Electrochemical-Behavior in Aqueous-Media of Conducting Polymers. Journal Electrochemical Society, 134, 1158- 1164.
- Costero, A. M., Gavin, P., Rodriguez, G. M., Gila, M. S., 2007. Relationship between ligand conformations and complexation properties inditopic biphenyl thioureas. Tetrahedron, 63, 7899–7905.
- Dai, X., Qiu, F., Zhou, X., Long, Y., Li, W., Tu, Y., 2014. Amino-Functionalized Mesoporous Silica Modified Glassy Carbon Electrode for Ultra-Trace Copper(II) Determination. Analytica Chimica Acta, 848, 25-31.

- Dalkıran, B., Demirel Özel, A., Parlayan, S., Canel, E., Ocak, Ü., Kılıç, E., 2010. A Novel Lariat Crown Compound as Ionophore for Construction of a Mercury(II) Selective Electrode. *Monatshefte für Chemie*, 141, 829-839.
- Dall'Olio, A., Dascola, Y., Varacca, V., Bocchi V., 1968. *Comptes Rendus C*:267, 433
- Dede, B., Gülce, A., 2006. 3,4-Dietilpirolün Sentezi ve Karakterizasyonu. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 10-1, 21-24.
- Dedelaite, L., Kizilkaya, S., Incebay, H., Ciftci, H., Ersoz, M., Yazicigil, Z., Oztekin, Y., Ramanaviciene, A., Ramanavicius, A., 2015. Electrochemical Determination of Bakır(II) Ions Using Glassy Carbon Electrode Modified by Some Nanomaterials and 3-nitro aniline. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 483, 279–284.
- Diaz, A.F., Kanazawa, K.K., Gardini, G.P. 1979. Electrochemical Polymerization of Pyrrole. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 14, 635-636.
- Diaz, A.F., Castillo, J.I., Logan, J.A., Lee, W.Y., 1981. Electrochemistry of conducting polypyrrole films, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 129, 115-132.
- Doğan Topal, B., 2011. Bazı Antiviral Ve Antineoplastik İlaç Etken Maddelerinin Dna ile Etkileşimi ve Elektrokimyasal Analizleri. Ankara Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 338, Ankara.
- Dökmeci, İ., 1994. Toksikoloji Akut Zehirlenmelerde Tanı ve Tedavi. *Nobel Tıp Kitabevleri*, 339-351, İstanbul, Türkiye.
- Dubois, M, Ghanbaja J and Billaud D., 1997. Electrochemical Intercalation of Sodium Ions into Poly (para-phenylene)in Carbonate. *Synthetic Metals*, 90, 127-134.
- Duffus, J.H., Worth, H.G., 1996. *Fundamental Toxicology for Chemists*. Royal Society of Chemistry. Information Services, Cambridge, UK.
- Dziwinski, E., and Szymanowski, J., 1998. Composition of Cyanex® 923, Cyanaex® 925, Cyanex® 921 and TOPO. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 16:6, 1515-1525.
- Eggins, B.R.,1996. *Biosensors: An Introduction*. John Wiley & Sons Ltd and B.G. Teubner, 300, Wiesbaden.
- Eltem, R., 2002. Atık Sular ve Arıtım Kitabı. Ege Üniversitesi, Fen Fakültesi Yayınları, 172.

- Ercan, B., 2006. Polipirolün Elektrokimyasal Katı Faz Ekstraksiyon Kolonu Olarak Kullanımı. Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 97, Eskisehir.
- Gadd, G.M., Griffiths, A.J., 1978. Microorganisms and Heavy Metal Toxicity. *Microbial Ecology* 4, 303-317.
- Garret, A.B., Hakins J.F., Sisler, H.H., 1959. *Essential of Chemistry*, Second Edition. Ginn and Company, USA.
- Genies, E.M, Bidan, G., 1983. Spectroelectrochemical Study of Polypyrrole Films, *J.Electroanal. Chem.*,149, s.101-113
- Grossie, N, Micheill, J.C., 1958. Electropolimerization and Phsicochemical Properties of Aniline. *J. Polym.Sci.*, vol.B7, pp.625-626.
- Güler, Ç., Çobanoğlu, Z., 1997. “Kimyasallar ve Çevre”, Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi. No:50, 9-24, Ankara.
- Güney, S., 2010. Modifiye Elektrotların Geliştirilmesi ve Voltametrik Tayinlerde Kullanılmalarının İncelenmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 131, İstanbul.
- Gürler, B., 2011. Bazı Tetrasiklinlerin Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi ve Voltametrik Tayinleri İçin Moleküler Baskılanmış Polipirol Modifiye Elektrotların Hazırlanması. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 24, Isparta.
- Güven, A., Kartal Şireli, G., Kahvecioğlu Feridun, O., Timur, S. Metallerin çevresel etkileri–2. *Metalurji Dergisi*, No. 137, 2004, s. 47-53, İstanbul.
- Haktanır, K., 1983. Çevre Kirliliği Ders Notu. Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi, Teksir no:107, 82-99, Ankara.
- Heinze, J., Merz, A., and Schafer, H.J., 1990., *Elektronically Conducting Polymers*, *Topics in Current Chemistry*,152, pp. 1-90.
- Henden, E, Gökçel, H.İ, Ertaş, F.N., 2001. Eser Analiz Yaz Okulu. Ege Üniversitesi Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Analitik Kimya Anabilimdalı, 151–160, İzmir.
- Henden, E, Gökçel, H.İ, Ertaş, F.N., 2001. Eser Analiz Yaz Okulu. Ege Üniversitesi Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Analitik Kimya Anabilimdalı, 151–160, İzmir.
- Hopps, H.C., Cannon, H.L., 1972. Geochemical Environment on Relation to Healty and Disease. *Annals of the New York Academy of Science*, 199.

- Hsu, F.P., Ciou W.L., Chen, P.Y., 2010. Electrochemical Determination of Bakır(II) Ions in Chloride-Rich Environment Using Polyviologen-Modified Glassy Carbon Electrodes. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 57, 244-251.
- Imanishi, K., Satoh, M., Yasuda, Y., Tsushima, R., Aoki, S., 1988. "Solvent Effect on Electrochemical Polymerization of Aromatic Compounds," *J. Electroanal. Chem.*, 242, 203-208.
- Jovanovic, V. M., Terzić, S., and Dekanski, A., 2005. Characterization and Electrocatalytic Application of Silver Modified Polypyrrole Electrodes, *J. Serb. Chem. Soc.*, 70(1), 41-49.
- Kahvecioğlu Feridun, Ö., Kartal Şireli, G., Güven, A., Timur, S., 2004. Metallerin Çevresel Etkileri-1. *Metalurji Dergisi*, No:136, 47-53.
- Karaman, Y. 2003. 8-Hidroksi-7-(4-Sülfo-1-Naftilazo)-5-Kinolinsülfonik Asit ve Bazı Geçiş Metalleri Komplekslerinin Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi. Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 107, Samsun.
- Karthikeyan, M., 2009. Removal of Fluoride Ions from Aqueous Solution by Conducting Polypyrrole. *Journal of Hazardous Materials*, 167:300-305.
- Kaya, S., 2016. Bazı Tiyoüre Bileşikleri Kullanılarak Mikro Kapsüllerin Hazırlanması Ve Sorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 64, Isparta.
- Koçak, S., ve Koçak, Ç.C., (Ed.) 2016. IV. Ulusal Uygulamalı Elektrokimya Yaz Okulu ve Çalıştayı. 426, Manisa.
- Kuan Chiao, C., Po-Yu C., 2007. Polyviologen Modified Glassy Carbon Electrode Employed for Anodic Stripping Voltammetric Determination of Mercury(II). *Electroanalysis*, 20, 207-210.
- Kudoh, Y., 1996. Properties Of Polypyrrole Prepared By Chemical Polymerization Using Aqueous Solution Containing $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ And Anionic Surfactant. *Synthetic Metals*, 79, 17-22.
- Kugimiya, A., Takei, H., 2006. Preparation of molecularly imprinted polymers with thiourea group for phosphate., *Analytica Chimica Acta*, 564 : 179–183.
- Kumbasar, R.A., 2009. Extraction of Chromium (VI) from Multicomponent Acidic Solutions by Emulsion Liquid Membranes Using TOPO as Extractant. *Journal of Hazardous Materials*, 167, 1141-1147.
- Kumbasar, R.A., Tutkun, O., 2004. Separation and Concentration of Gallium from Acidic Leach Solutions Containing Various Metal İons by Emulsion Type of Liquid Membranes Using TOPO as Mobile Carrier. *Hydrometallurgy*, 75, 111–121.

- Lau, O.W., Ho, S.Y., 1993. Simultaneous Determination of Trace of Iron, Cobalt, Nickel, Copper, Mercury and Lead in Water by Energy-Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry After Preconcentration as Their Piperazino-1,4-bis(dithiocarbamate) complexes. *Analytica Chimica Acta*, 280-269.
- Li, J., 2004. Reaction Kinetics of Gold Dissolution in Acid Thiourea Solutions Phd Thesis University Of Utah United State.
- Li, S., Ragu-Nathanb, B., Ragu-Nathanb, T.S., et al., 2006. The Impact of Supply Chain Management Practices on Competitive Advantage and Organizational Performance. *Omega-International Journal of Management Science*, v.34, n.2, p.107–124.
- Liu, R.M., Liu, D.J., Sun, A.L., 1993. Simultaneous Determination of Multicomponents by Flow Injection Analysis: Determination of Copper and Zinc in Serum by Using Zincon as Coluring Reagent. *Talanta*, 40-511.
- MacGlashan, J.D., Bixby, J.L., King, C.J., 2007. Separation of Phenols from Dilute Aqueous Solution by use of Tri-o-Octyl Phosphine Oxide as Extractant. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 1-25.
- Machida, S., Mayata, S., and Techagumpuch, A., 1989., Chemical Synthesis of Highly Electrically Conductive Polypyrrole, *Synthetic Met.*, 31, pp.311-318.
- Madane, N. S., 2013. Extraction studies of some Lanthanide and Actinides using Cyanex and Crown Ethers. Shivaji University, 138.
- Majidi, M.R., Asadpour-Zeynali, K., Hafezi, B., 2009. Reaction and Nucleation Mechanisms of Copper Electrodeposition on Disposable Pencil Graphite Electrode. *Electrochimica Acta*, 54, 1119–1126.
- Majidi, M.R., Jouyban, A., Asadpour-Zeynali, A., 2006. Voltametric Behaviour and Determination of Isoniazid in Pharmaceuticals by Using 94 Overoxidized Polypyrrole Glassy Carbon Modified Electrode. *Journal Electroanalysis Chemical*, 589, 32-37.
- Marschner, H., 1995. Mineral Nutrition of Higher Plants. Academic Press, London.
- Masunov, A., Dannenberg, J.J., 2000. Theoretical Study of Urea and Thiourea, 2. Chains and Ribbons *J. Phys. Chem B* 10: 806-810.
- Mazeikiene, R., Malinauskas, A., 2002. Kinetics of Electrochemical Degradation of Polypyrrole. *Polymer Degradation and Stability*, 75: 255-258.
- Mohammadi, A., 2005. Dodecylsulfate-doped Polypyrrole Film Prepared by Electrochemical Fiber Coating Technique for Headspace Solid-phase Microextraction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Journal of Chromatography A*, 1063:1–8.

- Moloto, M.J., Malik, M.A., O'brien, P., Motevalli, M., Kolawole, G.A., 2003. Synthesis and characterisation of some N-alkyl/aryl and N,N' dialkyl/aryl thiourea cadmium(II) complexes: the single crystal X-ray structures of $[CdCl_2(CS(NH_2)NHCH_3)_2]n$ and $[CdCl_2 (CS(NH_2) NHCH_2CH_3)_2]$. Polyhedron, 22, 595-603.
- Nagaosa, Y., Mizuyuki, T., 1995. Determination of Cu(II) and Ni(II) as Chelates with Buyl Xanthate by Liquid Chromatography with Electrochemical and Spectrophotometric Detection. Analytica Chimica Acta, 311-225.
- Nicholson, R.S., Shain, I., 1964. Theory of stationary electrode polarography. Anal. Chem. 36: 706 – 723
- Nilüfer, Ş., Öztekin, Y., 2016. Etilendiamin Tetraasetik Asit Varlığında Yeni Yüzeylerin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Metal Sensör Olarak Uygulanabilirliği. Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Fen Dergisi, 42 (2), 161-177.
- Nürnberg, H.W., 1984. The Voltammetric Approach in Trace Metal Chemistry of Natural Waters and Atmospheric Precipitation. Analytica Chimica Acta, 164-1.
- Öztekin, Y., 2008. Camsı Elektrot Yüzeyine Çeşitli Fenantrolin Türevlerinin Modifikasyonu, Yüzey Karakterizasyonu, Elektrokimyasal ve Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Lisans Tezi, 164, Konya.
- Öztekin, Y., Ramanaviciene, A., Ramanavicius, A., 2011. Electrochemical Copper(II) Sensor Based on Self-assembled 4-amino-6-hydroxy-2-mercaptopyrimidine monohydrate. Sensors and Actuators B Chemical, 155, 612-617.
- Öztekin, Y., Ramanaviciene, A., Ramanavicius, A., 2011. Electrochemical Determination of Bakır(II) Ions by 4-Formylphenylboronic Acid Modified Gold. Electroanalysis, 23, No. 7, 1645–1653.
- Öztekin, Y., Yazicigil, Z., 2009. Preparation and Characterization of a 1,10-Phenanthroline-Modified Glassy Carbon Electrode. Electrochimica Acta, 54, 7294–7298.
- Öztekin, Y., Yazicigil, Z., Ramanaviciene, A., Ramanavicius, A., 2011. Polyphenol-Modified Glassy Carbon Electrodes for Copper Detection. Sensors and Actuators B Chemical, 152, 37-48.
- Öztekin, Y., Tok, M., Nalvuran, H., Kiyak, S., Gover, T., Yazicigil, Z., Ramanaviciene, A., Ramanavicius, A., 2010. Electrochemical Modification of Glassy Carbon Electrode by Poly-4-nitroaniline and its Application for Determination of Copper(II). Electrochimica Acta, 54, 387-395.

- Panelli, M.G., Voulgaropoulos, A., 1993. Applications of Adsorptive Stripping Voltammetry in the Determination of Trace and Ultratrace Metals. *Electroanalysis*, 5-355.
- Pascal, S., Constant M. G., 2006. Voltammetric Detection of Mercury and Copper in Seawater Using a Gold Microwire Electrode. *Analytical Chemistry*, 78, 5052-5060.
- Perçin, S., 2008. Bazı Sülfonamitlerin Elektrokimyasal ve Kromatografik Davranışlarının İncelenmesi. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 170, Isparta.
- Qiu, S., Xie, L., Gao, S., Liu, Q., Lin, Z., Qiu, B., Chen, G., 2011. Determination of Copper(II) in the Dairy Product by an Electrochemical Sensor Based on Click Chemistry. *Analytica Chimica Acta*, 707, 57-61.
- Ramanavicius, A., Ramanaviciene, A., Malinauskas, A., 2006. Electrochemical Sensors Based on Conducting Polymer-Polypyrrole. *Electrochimica Acta*, 51, 6025-6037.
- Resmi Gazete Tarihi: 17.02.2005 Resmi Gazete Sayısı: 25730 İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik
- Rether, A., (2002). Entwicklung und Charakterisierung Wasserlöslicher benzoylthioharnstoff-funktionalisierter Polymere zur Selektiven Abtrennung von Schwermetallionen aus Abwässern und Prozesslösungen. Doctoral dissertation, Universität München, Germany.
- Saçak, M., 2002. Polimer Kimyası. 2.Basım, Gazi Kitapevi Yayınları, Fersa Matbaacılık, 525, Ankara.
- Sadıkoğlu, M., 2005. Camsı Karbon Ve Modifiye Edilmiş Camsı Karbon Elektrotlar Kullanılarak Bazı Schiff Bazlarının Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 123, Ankara.
- Sadki, S., Schottland, P., Brodie, N., Sabouraud, G., 2000., The Mechanisms of Pyrrole Electropolymerization. *Chem.Soc.Rev.*, 29, pp.283-293.
- Sallam, M. M., El-Sayed, B. A., 1999. Temperature and frequency dependent electrical transport in thiourea and tris thiourea copper sulphate. *Journal Of Materials Science, Materials In Electronics* 10, 63-66.
- Sardohan-Koseoglu, T., Ogul, U. B., Kır, E., Karipcin, F., 2015. Chemical modification of expanded glass aggregate with N-Benzoyl-N'-(4-methylphenyl) thiourea (TTU) for the adsorptive removal of Cr (III) ion. *Arabian Journal of Chemistry*. DOI: 10.1016/j.arabjc.2015.11.009, in press.
- Sarıbıyık, O.Y., 2008. Oksim İçeren Tiyoüre Bileşiklerinin Ve Metal Komplekslerinin Sentezi Ve Karakterizasyonu. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 73, Adana.

- Sayılı, M., & Akman, Z. 1994. Tarımsal uygulamalar ve çevreye olan etkileri. *Ekoloji*, 12, 28-32.
- Shabani, R., Mozaffari, S.A., Husain, S.W., and Tehrani, S.M., 2009. Selective Nanosensing of Copper(II) Ion Using L-Lysine Functionalized Gold Cysteamine Self-Assembled Monolayer. *Iranian Journal of Science & Technology, Transaction A*, Vol. 33, No. A4.
- Shirakawa, H., Louis, E.J., Macdiarmid, A.G., Chiang, C.K., Heeger, A.J., 1977. Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. *Journal of the Chemical Society*, 578- 580.
- Skoog, D., Nieman, T., Holler, J. 1998. *Enstrümental Analiz İlkeleri*. Bilim Yayıncılık, 850, Ankara.
- Skoog, D., West, D., Holler, J., 1996. *Analitik Kimya*. Bilim Yayıncılık, 497, Ankara.
- Skoog, D.A., West, D.A., Holler, F. J., 2007. *Fundamentals of Analytical Chemistry*. Sounders College Publishing. Fort Worth, USA, 706.
- Sönmez, G., Saraç, A.S., 2002., Akrilamid Varlığında Pirel Oligomerlerinin Spektroelektrokimyası, *İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, Cilt:1, Sayı:1, 23-31.
- Sönmez, S., 2010. Klorür Katkılı Polipirelün Eser Düzeydeki Bakırın Katı Faz Ekstraksiyonunda Kullanımı. Pamukkale Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, 56, Denizli.
- Şen, S., 2014. Tetra Sodyum;3-[[4-[[4-[(6-Amino-1-Hidroksi-3-Sülfonato-2-Naftilazo)]-6-Sülfonato-1-Naftil]Azo]-1-Naftil]Azo]Naftalin-1,5 Disülfonat (Direct Blue 71)' in Elektrokimyasal İndirgenme Davranışının Belirlenmesi. Giresun Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 74, Giresun.
- Takakubo, M., 1987. Electrochemical Polymerization of Pyrrole in Aqueous Solutions. *Synthetic Metals*, 18(1-3), 53-58.
- Tamer, U., 2005. Electrochemically Controlled Solid-phase Microextraction (ECSPME) Based on Overoxidized Sulfonated Polypyrrol. *Talanta*. 67:245–251.
- Tan, C.K., Blackwood, D.J., 2003. Corrosion Protection by Multilayered Conducting Polymer Coatings. *Corrosion Science*, 45(3) 545-557.
- Tercier, M.L., Buffle, J., 1993. In Situ Voltammetric Measurements in Natural Waters: Future Prospects and Challenges. *Electroanalysis*, 5-187.
- Ting, Y.P., Lawson, F., Prince, J.G., 1991. Uptake of Cadmium and Zinc by the Alga *Chlorella vulgaris* II Multi- ion stiation. *Biotechnology and Bioengineering*, 37, 445-455.

- Tok, H.H., 1997. Çevre Kirliliği, Anadolu Matbaa Ambalaj San. Tic. Ltd. Şti., sf. 266-283, İstanbul.
- Trojanowicz, M., 2003. Application of Conducting Polymers in Chemical Analysis. *Microchimica Acta*, 143, 75-91.
- Tural, H., Gökçel, H.İ., Ertaş, F.N., 2003. Enstrümental Analiz I Elektroanalitik Yöntemler. Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları No:186, p.131, Bornova-İzmir.
- Tüken, T 2006. Polypyrrole films on stainless steel, *Surface and Coatings Technology*, 200, pp.4713-4719.
- Tüken, T., Tansuğ, G., Yazıcı, B., Erbil, M., 2007. Polypyrrole Films Modified with Graphite Layer on Mild Steel. *Progress in Organic Coatings*, 59(1), 88-94.
- Tüzün, C., 2006. Organik Kimya. Palme Yayıncılık, Özkan Matbaacılık, 116-706, Ankara.
- Uzunoglu, O., 1999. Gediz Nehrinden Alınan Su ve Sediment Örneklerinde Bazı Ağır Metal Konsantrasyonlarının Belirlenmesi. Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, sf. 2-12, 26-73, Manisa.
- Wallace, G.G., Spinks, G.M., Kane-Maguire, L.A.P., Teasdale, P.R. 2003. *Conductive Electroactive Polymers: Intelligent Materials Systems* CRC Press, New York, A.B.D.
- Wang, J., 2000. *Analytical Electrochemistry*. Second Edition. John Wiley & Sons., Inc., New York, USA
- Wang, J., 2000a. *Analytical Electrochemistry*, Second Edition, John Wiley & Sons Inc. Publication.
- Watson, E.K., Rickelton, W.A., Robertson, A.J., Brown, T.J., 2007. A Liquid Phosphine Oxide: Solvent Extraction of Phenol, Acetic Acid and Ethanol. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 25, 207-220.
- Watson, E.K.; Rickelton, W.A., 1992. Trioctylphosphine Oxide'in Endüstriyel ve Son Potansiyel Uygulamaları. *Solvent Ekstraksiyonu ve İyon Değişimi*, 10, 879-89.
- Weiqun, Z., Wen, Y., Lihua, Q., 2005. Structure and stability of thiourea with water, DFT and MP2 calculations *Journal of Molecular Structure*. *Theochem* 730, 131-139.
- Wong, P.K., Kwok, S.C., 1992. Accumulation of Ni (II) İon by İmmobilized Cells of *Enterobacter* Species. *Biotechnology Letters*, 14, 629-634.

- Xiong, W. Zhou, L., Liu, S., 2016. Development of Gold-doped Carbon Foams as a Sensitive Electrochemical Sensor for Simultaneous Determination of Pb(II) and Cu(II). Chemical Engineering Journal, 284, 650-656.
- Yavaş, A.N., 2015. Karbon Pasta Elektrotların Bitki Dokuları İle Modifikasyonu Ve Elektrokataliz Özelliklerinin İncelenmesi. Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 79, Aydın.
- Yıldırım, G., 2013. Bazı Ağır Metal İyonlarının Tayininde Oksim Bileşiğinin Elektrokatalitik Etkisinin İncelenmesi. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 106, Isparta
- Yıldırım, G., 2013. Bazı Ağır Metal İyonlarının Tayininde Oksim Bileşiğinin Elektrokatalitik Etkisinin İncelenmesi. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 106, Isparta.
- Yıldız, A., Genç, Ö., Bektaş S., 1997. Enstrümental Analiz Yöntemleri 2. baskı. Hacettepe Üniversitesi Yayınları, A-64, Ankara.
- Yılmaz, S., 2008. Analitik Voltametri. 1.Basım, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Yayınları, 8, Çanakkale.
- Yuqing, M., Jianrong, C. ve Xiaohua, W., 2004. "Using electropolymerized nonconducting polymers to develop enzyme amperometric biosensors," Trends in Biotechnology, 22(5), 227-231.
- Zanganeh, A.R., Amini, M.K., 2008. Polypyrrole-Modified Electrodes With Induced Recognition Sites for Potentiometric and Voltammetric Detection of Copper(II) Ion. Sensors and Actuators B Chemical, 135, 358–365.
- Zarras, P., Anderson N., Webber, C., Irvın, D.J., Guetherner A., Stenger- Smith J.D., 2003. Progress in Using Conductive Polymers as Corrosion- İnhibiting Coatings. Radiation Physics and Chemistry, 68, 387-394.
- Zhihua, W., Xiaole, L., Jianming, Y., Yaxin, Q., Xiaoquan, L., 2011. Copper(II) Determination by Using Carbon Paste Electrode Modified With Molecularly Imprinted Polymer. Electrochimica Acta, 58, 750-756.
- Zhoua, W., Lua, J., Zhanga, Z., Zhanga, Y., Caoa, Y., Lub, L., Yang, X., 2004. Structure and vibration spectra of N-4-chlorobenzoyl–N0-4-methoxylphenylthiourea. Vibrational Spectroscopy, 34, 199–204.
- Zidi, C., Tayeb, R., Dhahbi, M., 2011. Extraction of Phenol from Aqueous Solutions by Means of Supported Liquid Membrane (MLS) Containing Tri-n-octyl Phosphine Oxide (TOPO). Journal of Hazardous Materials, 194, 62-88.
- Zolotov, Y.A., Morosanova, E.I., Zhalavannaya, S.V., Dyukarev, S., 1995. Continuous Flow Analysis: Simultaneous Spectrophotometric Determinations of Metals. Analytica Chimica Acta, 308, 386-396.

Zuman, P., Brezina, M. 1962. Polarographic Analysis in Pharmacy. Progress in Polarography. Vol. 2th Ed.P. Zuman, I.M. Kolthoff, New York.

106M304 nolu TUBİTAK (MAG) projesi



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Berrin KIR
Doğum Yeri ve Yılı : Bursa, 1984
Medeni Hali : Bekâr
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : berrin198430@gmail.com

Eğitim Durumu

Lise : Bursa Atatürk Lisesi
2002
Ön Lisans : SDÜ, Şarkikaraağaç MYO, Gıda Teknikerliği Bölümü
2006-2008
Lisans : SDÜ, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü
2011-2014
Lisans : SDÜ, Ziraat Fakültesi, Zootečni Bölümü
2013-2015

Mesleki Deneyim

Oben Kristal Züccaciye LTD ŞTİ: Mağaza Müdürlüğü ve Satış Danışmanlığı
2002-2006

Gülal Tar. Hay. LTD ŞTİ: Laboratuvar Sorumlusu
Süt ve Süt Ürünleri Üretim Bölümleri
2006-2010

Yayınlar

Ulusal toplantıda sunularak özet metin olarak yayınlanan bildiri

Kır, B., Poturcu, K., Ozmen, I., 2014. Tarımsal artıkların geri dönüşümü ve pektinaz üretimi." 9. Kimya Bilim Çalıştayı, Isparta, 30-31.

Sardohan Köseoğlu, T., Kır, E., Kır, B., Aydın, A., Orazova, M., Bayriyeva, J., Yoldashova, D., Çılgın, F.N., 2016. Ditiyofosfat Esaslı Polisülfon Mikrokapsüller Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Ni(II) İyonunun Geri Kazanımı. 8. Ulusal Analitik Kimya Kongresi, 30 Mayıs-3 Haziran, Isparta, 169.

Sardohan Köseoğlu, T., Kır, B., Perçin Özkorucuklu, S., Köseoğlu, H., Karipcin, F., Özmen, İ., 2016. Bakır(II) Tayininde Tiyoüre Bileşiklerinin Elektrokatalitik Etkisinin İncelenmesi. 8. Ulusal Analitik Kimya Kongresi, 30 Mayıs-3 Haziran, Isparta, 49.

Sardohan Köseoğlu, T., Kır, B., Perçin Özkorucuklu, S., Köseoğlu, H., Kır, E., Karipcin, F., 2016. Bakır(II) İyonunun Voltametrik Tayininde Oksim Bileşiklerinin Modifiyer Olarak Kullanımı. 4. Ulusal Lisansüstü Uygulamalı Elektrokimya Yaz Okulu, 24-27 Mayıs 2016, Celal Bayar Üniversitesi, Manisa, Türkiye, 416.

Uluslararası toplantıda sunularak tam metin olarak yayınlanan bildiri

Poturcu, K., Kır, B., Akyol, A., Ozmen, I. Pectinase production from 2 submerged media and its application on clarification and ascorbic acid determination of apricot and lemon juices. XII International Conference on Biochemistry, Biophysics and Molecular Biology (XII. ICBMB), 10-11 November 2014, Madrid, Spain.

Uluslararası toplantıda sunularak özet metin olarak yayınlanan bildiri

Gursoy, C., Tosun, G., Kır, B., Poturcu, K., and I. Ozmen. "Action of metal ions and organic substance on pectin lyase activity." 2nd International Conference on Environmental Science and Technology, The ICOEST' 2014, 14-17 May 2014, Side- Antalya, Turkey, 292.

Kır, B., Poturcu, K., Ozmen, I. "Optimization of submerged culture conditions and purification of pectin lyase".International "Enzymes for Biocatalysis" Workshop 3 - 5 June 2014, Istanbul, Turkey.

Tosun, G., Kır, B., Gürsoy, C., Komurcu, A.I., Poturcu, K., Ozmen, I. 'Purification Of Pectin Lyase With Chromatographic Techniques And Effects Of Detergents On Enzyme Activity '. Black Sea Basin Conference On Analytical Chemistry (6BBCAC), 10-14 September 2013, Trabzon, Turkey.

Sardohan Köseoğlu, T., Kır, B., Perçin Özkorucuklu, S., Köseoğlu, H., Kır, E., Karıpcın, F., İlker Harman, B., Yigit N.O., Kitis, M., Koseoglu, H., 2016. Electrocatalytic Activity of Cyanex 921 on Cu(II) Determination. 10th Aegean Analytical Chemistry Days, 29 September – 2 October, 2016, Çanakkale, TURKEY, 273.

Sardohan Koseoglu, T., Kır, B., Dede, B., Kır, E., Karıpcın, F., 2017. 4-(4-Klorofenilaminoisonitrosoasetil)bifenil (KAKO) ile Modifiye Edilmiş Genleştirilmiş Cam Küreciklerin Karakterizasyonu ve Ni(II) Giderimi. International Congress of the New Approaches and Technologies for Sustainable Development September 21-24, 2017 Isparta/TURKEY.

