

**MORDANT, ASİT SİYAHİ 1 VE DİREKT
BOYA BOYARMADDELERİNİN CİVA,
CAMSI KARBON VE GÜMÜŞ
ELEKTROTLARDA ELEKTROKİMYASAL
DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

SERPİL (BAŞARAN) ZEYREKLİ

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MORDANT, ASİT SİYAHİ 1 VE DİREKT BOYA BOYARMADDELERİNİN
CIVA, CAMSI KARBON VE GÜMÜŞ ELEKTROTLARDA
ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

SERPİL (BAŞARAN) ZEYREKLİ

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
Prof. Dr. NECATİ MENEK

SAMSUN-2011

T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Bu çalışma jürimiz tarafından .../.../2011 tarihinde yapılan sınav ile
KİMYA Anabilim Dalı'nda DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan :

Üye :

Üye:

Üye :

Üye :

ONAY:

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

.../.../2011

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ÖZ

MORDANT, ASİT SİYAHİ 1 VE DİREKT BOYA BOYARMADDELERİNİN CIVA, CAMSI KARBON VE GÜMÜŞ ELEKTROTLARDA ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

Azo boyarmaddeleri sınıfının önemli ve büyük bir kısmını oluşturmaktadır. Belirleyici özellikleri, yapısında bulunan azo grubundan kaynaklanır. Azo boyarmaddelerinin kullanım alanları dikkate alındığında başta tekstil kimyası olmak üzere, gıda ve ilaç sanayisi gibi birçok endüstriyel alanda uygulamaları vardır. Özellikle teknolojik gelişmelere bağımlı olarak sensörlerde, bilgi depolama başta olmak üzere enformatik alanda da kullanılır. Çevresel etkileri ve başta kanserojen gibi toksik özellikleri olmak üzere insan sağlığı ve ekolojik dengeyi bozma özelliğinden dolayı araştırma alanlarının her geçen gün yaygınlaştığı görülür.

Bu çalışmanın amacı, analog seri olarak mono, di, tri azo grubu içeren sırasıyla Mordant Boya (C.I.17135) Asit Siyahı 1 (C.I. 20470) ve Direkt Boya (C.I. 31793) boyarmaddelerin farklı elektrot ortamında, farklı teknikler kullanılarak elektrokimyasal özelliklerinin karşılaştırılmalı olarak incelenmesidir.

Boyarmaddelerin BR tamponunda (pH:2,0-12,0) Kare Dalga Voltametrisi (SWV), Diferansiyel Puls Polarografisi (DPP), Doğru Akım Polarografisi (DCP), Dönüşümlü Voltametri (CV) teknikleri kullanılarak damlayan cıva (SMDE), asılı cıva damla (HMDE), camsi karbon (GC) ve gümüş (Ag) elektrotlar üzerindeki elektrokimyasal davranışları araştırılmıştır.

Mordant boyarmaddesinde cıva çalışma elektrotta SWV, DPP, DCP ve CV tekniklerinde tek katodik pik elde edilmiştir. Fakat anodik pik gözlenmemiştir. dE/dpH değişimi gibi deneysel sonuçlar Mordant boyarmaddesinin $2e^-/2H^+$ katılımıyla elektrokimyasal indirgendiğini ve elektrot reaksiyon mekanizması ile birlikte adsorpsiyonun olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak mordant azo boyarmadde için öneri niteliğinde elektrot reaksiyon mekanizması karşılık gelen aminlere indirgenmesi şeklinde önerilmiştir.

Asit Siyahı 1 boyarmaddesinin formülüne bakıldığında Mordant boyarmaddeden farklı üç elektroaktif grup vardır. Bunlardan ikisi azo diğeri nitro grubudur. AS 1 de iki katodik pik oluşmuştur. Bunlardan birincisinin Mordant boyarmaddesindeki gibi azo

grubuna ikincisinin ise diğer azo ve nitro grubuna ait olduğu belirlenmiştir. Pik potansiyellerinin negatif değerlere kaydığı ve buna göre hız belirleyen basamakta proton olduğu belirlenmiştir. Mordant boyarmaddede olduğu gibi tersinmez elektrot reaksiyonunun yanında adsorpsiyon varlığı da gözlenmiştir. Elde edilen verilerden boyarmadde için toplam elektrot reaksiyon mekanizması önerilmiştir.

Direkt boyarmaddede azodan oluşan üç elektroaktif grup vardır. Direkt boyarmaddenin Mordant ve Asit Siyahı 1 boyarmaddeleri ile benzerlik göstermesi nedeniyle elde edilen polarogram ve voltamogramlar dikkate alınarak değerlendirmeler yapılmıştır. Yapıda üç elektroaktif grup olmasına rağmen iki pikin medyana gelmesi iki azo grubuna ait indirgenmenin aynı potansiyelde diğer azo grubunun ise farklı potansiyelde indirgendiğini göstermektedir. Elde edilen verilerde Mordant ve Asit Siyahı 1 boyarmaddelerinde olduğu gibi adsorpsiyon etkisi vardır. Bununla beraber Direkt boyarmaddenin makro molekül olması nedeniyle çözünürlük problemleriyle karşılaşmıştır. Elde edilen veriler kullanılarak boyarmadde için elektrot reaksiyon mekanizması önerilmiştir.

Boyarmaddeler için cıva çalışma elektrotta çalışılan teknikler GC ve Ag elektrotlarda da yapılmıştır. Özellikle katı elektrotlarda cıvaya göre yüksek konsantrasyonlarda çalışma zorunluluğu vardır. Boyarmaddelerin çalışılan ortamlarda çözünürlük problemlerinden dolayı arzu edilen konsantrasyon değerine ulaşılamaması nedeniyle yeterli analitik verilerin elde edilememesine rağmen cıva damla elektrottakine benzer değişimler ve aynı zamanda kuvvetli adsorpsiyon etkisi gözlenmiştir. Bununla beraber elektrot reaksiyon mekanizmasında farklı piklerin oluşması sebebiyle cıva elektrottaki gibi kademeli reaksiyon mekanizmalarının oluştuğu sonucuna varılmıştır.

Anahtar kelimeler: Azo boyarmaddeler, Polarografi, Voltametri, Reaksiyon Mekanizması, GCE ve Ag katı elektrot.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF ELECTROCHEMICAL BEHAVIOURS OF MORDANT, ACID BLACK 1 AND DIRECT DYE DYES AT MERCURY, GLASSY CARBON AND SILVER ELECTRODES

Azo dyes constitute the major of class. The determining properties are due to in azo group of the structure. Considering the application areas, azo dyes are primarily used textile chemistry, such as food and pharmaceutical industry, has applications in many industrial areas. In particular, depending on technological developments in sensors, information storage, mainly used in the informatics field, too. Research areas are widespread with each passing day due to environmental effects and toxic properties such as carcinogenic which is hazardous to human health and ecological balance.

The aim of this study is to investigate comparatively of electrochemical properties as a series of analogs of containing mono, di, tri-azo groups, respectively, Mordant Dye (C.I. 17135), Acid Black 1 (C.I. 20470) and Direct Dye (C.I. 31793) dyes in different electrodes by using different techniques.

Electrochemical behaviours of dyes have been investigated in Britton-Robinson buffer (pH:2,0-12,0) solution by using Square Wave Voltammetry, Differential Puls Polarography, Direct Current Polarography and Cyclic Voltammetry techniques at static mercury drop electrode (SMDE), hanging mercury drop electrode (HMDE), glassy carbon electrode (GCE) and silver (Ag) electrode.

A single cathodic peak is observed at mercury working electrode by using SWV, DPP, DCP and CV techniques in Mordant Dye. But anodic peak is not observed. The experimental results such as dE/dpH changing indicate that electrochemical reduction of Mordant Dye involves $2e^-/2H^+$ and adsorption onto electrode together with irreversible electrode reaction mechanism. As a result tentative electrode reaction mechanism for Mordant azo dye is suggested for reduction of corresponding amines.

Looking at the Acid Black 1 dye formula is clear that are the three electroactive groups which are different from Mordant dye. Two of these are azo groups, the other is the nitro group. Two cathodic peaks are formed in Acid Black 1. First of these is belong to azo group as mordant dye and second of these is belong to the other azo and nitro groups are determined. Adsorption to electrode together irreversible electrode reaction

mechanism was observed as Mordant Dye. The peak potential of reduction peak depends on pH and shifted to more negative potential with increase in pH indicates that involves proton in rate determination step. As a result, a tentative total electro reaction mechanism is suggested for dye from experimental data.

There are three electroactive groups consisting of azo groups at Direct Dye. Experimental results of Direct Dye are evaluated considering polarograms and voltammograms of mordant and Acid Black 1 dyes because of show similarity with Mordant and Acid Black 1 dyes. Two peaks are occur although there are electroactive groups in structure indicates reduction of two azo groups is the same and the other one is different potential values. Adsorption effect is observed as Mordant and Acid Black 1 dyes. However, there is solubility problems because it is quite a large molecule that is seen to looking at structure formula of dye. As a results, a tentative total electro reaction mechanism is suggested for dye from experimental datas.

Experimental conditions and techniques are used at GC and Ag working electrodes that is similiar to mercury working electrode. Especially, there is high concentrations at solid electrode according to mercury electrode. Similiar changing of mercury electrode present at solid electrode although there are not enough analytical evidence that due to not rise concertration values which are require because of solubility problems and also strong adsorption is observed. Therefore, different peaks occur at electrode reaction mechanism indicating that it follows more steps.

Key words: Azo dyes, polarography, voltammetry, reaction mechanism, GCE and Ag solid electrodes.

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans ve Doktora çalışmalarında bana yardımcı olan, çalışmalarımın her aşamasında yanımda olan, teşvikleriyle bana güç veren, engin tecrübelerinden yararlandığım, ilgi ve desteğini her zaman gördüğüm değerli hocam Prof. Dr. Necati MENEK'e en içten duygularıyla teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım sırasında bana yardımcı olan, ihtiyacım olduğunda yanımda olan değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Saim TOPÇU'ya en içten duygularıyla teşekkür ederim.

Üniversite yıllarından beri, gerek bilgi gerekse manevi yönden birlikte pek çok şey paylaştığım sevgili arkadaşım Yrd. Doç. Dr. Yeliz KARAMAN ve Hilal EREN'e çok teşekkür ederim.

Çalışmalarına sağladığı maddi destekten dolayı Ondokuz Mayıs Üniversitesi Araştırma Fonu'na teşekkür ederim.

Maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen başta sevgili babam Fahreddin (Çakır) BAŞARAN ve sevgili annem Selver BAŞARAN'a ve manevi desteğinin yanı sıra teknik konulardaki tecrübesi ve fikirleri ile her zaman yanımda yer alan sevgili eşim Üzeyir ZEYREKLİ'ye en içten duygularıyla teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

1. GİRİŞ.....	1
1.1. AZO BOYARMADDELERİN ÖNEMİ	1
1.2. ÇALIŞMANIN AMACI	2
2. GENEL BİLGİLER.....	5
2.1. ELEKTROKİMYA.....	5
2.1.1. Voltametri ve Polarografi.....	6
2.1.1.1. Artık Akım.....	8
2.1.1.2. Bozunma Potansiyeli.....	8
2.1.1.3. Sınır Akım.....	9
2.1.1.4. Difüzyon Akımı (I_d)	9
2.1.1.5. Yarı Dalga Potansiyeli ($E_{1/2}$)	9
2.1.1.6. Destek Elektrolitin Rolü.....	9
2.1.1.7. Azot Gazı	10
2.1.1.8. Ilkoviç Denklemi.....	11
2.1.1.9. Heyrovsky – Ilkoviç Denklemi	12
2.1.1.10. Polarografik Teknikler	14
2.1.1.10.1. Puls Teknikleri	15
2.1.1.10.1.1. Normal Puls Polarografisi.....	15
2.1.1.10.1.2. Diferansiyel Puls Polarografisi	16
2.1.1.10.1.3. Kare Dalga Voltametrisi	18
2.1.1.10.1.4. Potansiyel Tarama Teknikleri.....	19
2.1.2.1. Damlayan Cıva Elektrodu	21
2.1.2.2. Katı Elektrotlar.....	21
2.2. AZO BOYARMADDELERİ	22
2.2.1. Azo Boyarmaddelerinin Genel Özellikleri.....	22
2.2.2. Azo Boyarmaddelerin Sınıflandırılması	23
2.2.2.1. Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırılma	23
2.2.2.1.1. Mordan Boyarmaddeler	23
2.2.2.1.2. Asit Boyarmaddeler.....	24
2.2.2.1.3. Direkt Boyarmaddeler (Substantif Boyarmaddeler).....	24
2.2.3. Çalışma Elektrotlarının Genel Özellikleri.....	24
2.2.5. Sübstitüe Azobenzenler.....	28
2.2.5.1. Elektron Çekici Sübstitüentler.....	28
2.2.5.2. Kuvvetli Elektron Verici Sübstitüentler	28
2.2.6. Azo Boyarmaddelerin Spektroskopik Özellikleri	29
2.3. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	30
3. DENEYSEL TEKNİK VE METOTLAR	46
3.1. KULLANILAN SİSTEM VE TEMEL BİLEŞENLERİ.....	46
3.2. ÇALIŞILAN BOYARMADDELER	48
3.3. POLAROGRAFİK VE VOLTAMETRİK ÇALIŞMALAR	49
3.3.1. Kullanılan Polarografik ve Voltametrik Yöntemler ve DeneySEL Şartlar	49
3.3.2. Kullanılan Çözeltiler	50
3.3.3. Kullanılan Elektrotlar ve temizleme işlemi	51
4. DENEYSEL BULGULAR	52
4.1. MORDANT BOYA.....	52
4.1.1. Cıva Elektrot	52
4.1.2. Camlı Karbon Elektrot (GCE).....	63
4.1.3. Gümüş Elektrot.....	75

4.1.4. UV çalışması	88
4.2. ASİT SİYAHİ 1	90
4.2.1. Cıva Elektrot	90
4.2.2. Camı Karbon Elektrot.....	105
4.2.3. Gümüş Elektrot.....	121
4.2.4. UV çalışması	135
4.3.DİREKT BOYA.....	137
4.3.1. Cıva Elektrot	137
4.3.2. Camı Karbon Elektrot.....	153
4.3.3. Gümüş Elektrot.....	167
4.3.4. UV çalışması	178
5. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	180
5.1. MORDANT BOYA.....	180
5.1.1. Cıva Elektrot	180
5.1.2. Camı Karbon Elektrot.....	186
5.1.3. Gümüş Elektrot.....	187
5.2. ASİT SİYAHİ 1	190
5.2.1. Cıva Elektrot	190
5.2.2. Camı Karbon Elektrot.....	197
5.2.3. Gümüş Elektrot.....	198
5.3. DİREKT BOYA	201
5.3.1. Cıva Elektrot	201
5.3.2. Camı Karbon Elektrot.....	206
5.3.3. Gümüş Elektrot.....	207
6. KAYNAKLAR.....	210

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
Ag	Gümüş Çalışma Elektrodu
Ads. CSV	Adsorptif Katodik Sıyırma Voltametrisi
AS 1	Asit Siyahı 1
ASV	Anodik Sıyırma Voltametrisi
BRT	Britton Robinson Tamponu
C	Ana çözeltideki depolarizer konsantrasyonu, (mol/m^3), (mol/l)
$C_{\text{çt}}$	Kapasitans (farad)
CSV	Katodik Sıyırma Voltametrisi
CV	Dönüşümlü Voltametri
D	Difüzyon katsayısı, (cm^2/s)
DB	Direkt Boya
DCE	Damlayan Cıva Elektrot
DCP	Doğru Akım Polarografisi
DCV	Doğru Akım Voltametrisi
dC/dx	Derişim değişimi
DKE	Doygun Kalomel Elektrot
dN	x uzaklığına S yüzey alanından karşı tarafa difüze olan maddenin mol sayısı
dN/dt	Birim zamanda elektroda ulaşan elektroaktif maddenin mol sayısı
DPP	Diferansiyel Puls Polarografisi
DPV	Diferansiyel Puls Voltametrisi
E	Uygulanan potansiyel, (V)
EC	Elektrokimyasal-kimyasal mekanizma
ECE	Elektrokimyasal-kimyasal-elektrokimyasal mekanizma
E_p	Pik potansiyeli, (V)
E_{pa}	Anodik pik potansiyeli, (V)
E_{pc}	Katodik pik akımı, (V)
Et_4NOH	Tetraetilamonyum hidroksit

E^0	Standart potansiyel, (V)
$E_{1/2}$	Yarı dalga potansiyeli (DCP), (V)
F	Faraday sabiti, (C)
f	Aktiflik katsayısı
f	Frekans, (SWV), (s^{-1})
GCE	Camsı Karbon Elektrot
HClO ₄	Perklorik asit
HMDE	Asılı cıva elektrot
H ₂ SO ₄	Sülfürik asit
I	Damla ömrü sonundaki akım, (A)
I_{ct}	Kapasitif akım (A)
I_d	Difüzyon akımı, (A)
$(I_d)_a$	Anodik difüzyon akımı
$(I_d)_c$	Katodik difüzyon akımı
I_g	Göç akımı
I_p	Pik akımı, (A)
I_{pa}	Anodik pik akımı, (A)
I_{pc}	Katodik pik akımı, (A)
LSV	Doğrusal Tarama Voltametrisi
m	Cıvanın akış hızı, (kg/s)
MB	Mordant Boya
N	Elektrolizlenen maddenin mol sayısı, (mol)
n	Aktarılan elektron sayısı
NaOH	Sodyum hidroksit
NPP	Normal Puls Polarografisi
PC	Propilen karbonat
Q	Devreden geçen yük miktarı, (C)
R	İdeal gaz sabiti, (J/K mol)
R^2	Regresyon katsayısı
RE	Referans elektrot

S	Elektrodun yüzey alanı, (cm ²)
SMDE	Damlayan cıva elektrot
SWV	Kare Dalga Voltametrisi
T	Sıcaklık, (K)
t	Cıva damla ömrü, (s)
TBAP	Tetra-n-bütilamonyum perklorat
TBABF ₄	Tetra-n-bütilamonyufloroborat
TBATFB	Tetrabutilamonyumtetrafloroborat
TEAP	Tetra-n-etilamonyum perklorat
THF	Tetrahidrofuran
u _(i)	İyonik taneciğin hareketliliği
x	Uzaklık
v	Tarama hızı (V/s), (mV/s)
v ^{1/2}	Tarama hızının karekökü
Z _(i)	İyonik taneciğin yükü
α	Elektrot reaksiyonunun transfer katsayısı
λ	Dalga boyu(nm)

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.1. Bir voltamogramın genel gösterimi.....	6
Şekil 2.1.2. Bir polarogramın genel görünümü ve önemli kısımları	7
Şekil 2.1.3. Kondansatör.....	8
Şekil 2.1.4. a) Puls, b) akım-zaman grafikleri (Greef ve ark., 1985).....	15
Şekil 2.1.5. a) DPP potansiyel-zaman ilişkisi, b) Yüklenen akım-zaman ilişkisi,.....	17
Şekil 2.1.6. SWV’inde potansiyel-zaman değişimi	18
Şekil 2.1.7. Tersinir bir sistem için SWV voltamogramı	19
Şekil 2.1.8. Taramalı voltametri potansiyel-zaman ilişkisi	20
Şekil 2.1.9. Farklı potansiyel tarama hızlarında elde edilen LSV voltamogramları	20
Şekil 3.1.1. Metrohm cihazının temel bileşenleri.....	47
Şekil 4.1.1. MB için Hg elektrotta BR tamponunda pH: 2,01, 3,00, 4,00, 5,01, 6,00, 7,01, 8,01, 9,00, 10,00, 11,01’de elde edilen SWV voltamogramları, ($v=200\text{mV/s}$)	52
Şekil 4.1.2. MB için Hg elektrotta BR tamponunda E_p -pH değişimi (SWV, $v=200\text{mV/s}$).....	53
Şekil 4.1.3. MB için Hg elektrotta BR tamponunda I_p -pH değişimi (SWV, $v=200\text{mV/s}$)	54
Şekil 4.1.4. MB için Hg elektrotta BR tamponunda pH: 2,01, 3,00, 4,00, 5,01, 6,00, 7,01, 8,01, 9,00, 10,00, 11,01’de elde edilen DPP polarogramları, ($v=4\text{mV/s}$).....	54
Şekil 4.1.5. MB için Hg elektrotta BR tamponunda E_p -pH değişimi (DPP, $v=4\text{mV/s}$).....	55
Şekil 4.1.6. MB için Hg elektrotta BR tamponunda I_p -pH değişimi (DPP, $v=4\text{mV/s}$)	56
Şekil 4.1.7 MB için Hg elektrotta BR tamponunda pH:3,00, 4,00, 5,01, 6,00, 7,01, 8,01, 9,00, 10,00, 11,0’de elde edilen DCP polarogramları, ($v=4\text{mV/s}$).....	56
Şekil 4.1.8. MB için Hg elektrotta BR tamponunda $E_{1/2}$ -pH değişimi (DCP, $v=4\text{mV/s}$)	57
Şekil 4.1.9. MB için Hg elektrotta BR tamponunda I_d -pH değişimi (DCP, $v=4\text{mV/s}$).....	57
Şekil 4.1.10. Mordant boyarmaddesinin Hg elektrotta BR tamponu α n-pH değişimi (DCP, $v=4\text{mV/s}$)	58

Şekil 4.1.11. MB için Hg elektrotta BR tamponunda pH: 3,0, 4,5, 6,0, 7,0, 9,5, 11,0'de elde edilen CV voltamogramları, ($v = 200$ mV/s)	58
Şekil 4.1.12. MB için Hg elektrotta BR tamponunda E_{pc} -pH değişimi (CV, $v = 200$ mV/s).....	59
Şekil 4.1.13. MB için Hg elektrotta BR tamponunda I_{pc} -pH değişimi (CV, $v = 200$ mV/s).....	59
Şekil 4.1.14. MB için Hg elektrotta BR tamponunda pH:3,00, 4,50, 6,00, 7,01, 9,50, 11,01'de farklı tarama hızlarındaki CV voltamogramları.....	60
Şekil 4.1.15. MB için Hg elektrotta BR tamponunda I_{pc} - v grafiği	62
Şekil 4.1.16. MB için Hg elektrotta BR tamponunda I_{pc} - $v^{1/2}$ grafiği	62
Şekil. 4.1.17. MB için GC elektrotta BR tamponunda a) pH: 4,00, 5,00, 6,00, 7,00, b) pH: 9,50, 10,00, 11,00'de elde edilen SWV voltamogramları, ($v = 200$ mV/s)	63
Şekil. 4.1.18. MB için GC elektrotta BR tamponunda E_p -pH değişimi (SWV, $v = 200$ mV/s).....	64
Şekil. 4.1.19. MB için GC elektrotta BR tamponunda I_p -pH değişimi (SWV, $v = 200$ mV/s).....	64
Şekil. 4.1.20. MB için GC elektrotta BR tamponunda pH:4,00, 5,00, 6,00, 7,00'de elde edilen DPV voltamogramları ($v = 4$ mV/s)	65
Şekil. 4.1.21. MB için GC elektrotta BR tamponunda E_p -pH değişimi (DPV, $v = 4$ mV/s).....	66
Şekil. 4.1.22. MB için GC elektrotta BR tamponunda I_p -pH değişimi (DPV, $v = 4$ mV/s)	66
Şekil. 4.1.23. MB için GC elektrotta BR tamponunda a) pH:3,00, 3,50, 4,00'de, b) pH: 7,0, 10,02'de elde edilen DCV voltamogramları, ($v = 4$ mV/s)	67
Şekil. 4.1.24. MB için GC elektrotta BR tamponunda $E_{1/2}$ -pH değişimi (DCV, $v = 4$ mV/s).....	67
Şekil. 4.1.25. MB için GC elektrotta BR tamponunda I_d -pH değişimi (DCV, $v = 4$ mV/s)	68
Şekil. 4.1.26. MB için GC elektrotta BR tamponunda αn -pH değişimi (DCV, $v = 4$ mV/s).....	68

Şekil. 4.1.27. MB için GC elektrotta BR tamponunda a) pH:2,03, 3,01, 4,04, 5,00, 6,00 b) pH: 9,50, 10,00, 10,50'de elde edilen CV voltamogramları ($v= 200$ mV/s).....	69
Şekil. 4.1.28. MB için GC elektrotta BR tamponunda E_{pc} -pH değişimi (CV, $v= 200$ mV/s).....	70
Şekil. 4.1.29. MB için GC elektrotta BR tamponunda I_{pc} -pH değişimi (CV, $v= 200$ mV/s).....	70
Şekil. 4.1.30. MB için GC elektrotta BR tamponunda E_{pa} -pH değişimi (CV, $v= 200$ mV/s).....	71
Şekil. 4.1.31. MB için GC elektrotta BR tamponunda I_{pa} -pH değişimi (CV, $v= 200$ mV/s).....	71
Şekil 4.1.32. MB için GC elektrotta BR tamponunda pH:3,01, 4,50, 6,00, 7,00'de farklı tarama hızlarındaki CV voltamogramları	72
Şekil. 4.1.33. MB için GC elektrotta BR tamponunda I_{pc} - v değişimi	74
Şekil. 4.1.34. MB için GC elektrotta BR tamponunda I_{pc} - $v^{1/2}$ değişimi.....	74
Şekil. 4.1.35. MB için Ag elektrotta BR tamponunda pH:6,01, 7,01, 9,50, 11,00'de elde edilen SWV voltamogramları ($v= 200$ mV/s)	75
Şekil. 4.1.36. MB için Ag elektrotta BR tamponunda E_p -pH değişimi (SWV, $v= 200$ mV/s).....	76
Şekil. 4.1.37. MB için Ag elektrotta BR tamponunda I_p -pH değişimi (SWV, $v= 200$ mV/s).....	77
Şekil. 4.1.38. MB için Ag elektrotta BR tamponunda pH: 3,00, 4,03, 5,02, 6,01, 7,01, 8,01, 9,03'da elde edilen DPV voltamogramları ($v= 4$ mV/s)	77
Şekil. 4.1.39. MB için Ag elektrotta BR tamponunda E_p -pH değişimi (DPV, $v= 4$ mV/s)	78
Şekil. 4.1.40. MB için Ag elektrotta BR tamponunda I_p -pH değişimi (DPV, $v= 4$ mV/s)	79
Şekil. 4.1.41. MB için Ag elektrotta BR tamponunda a) pH: 3,02, 3,50, 4,03, 4,52'de, b) pH: 6,01, 8,01, 9,03'de elde edilen DCV voltamogramları ($v= 4$ mV/s). 79	
Şekil. 4.1.42. MB için Ag elektrotta BR tamponunda $E_{1/2}$ -pH değişimi (DCV, $v= 4$ mV/s).....	81

Şekil. 4.1.43. MB için Ag elektrotta BR tamponunda I_d -pH değişimi (DCV, $v=4$ mV/s)	81
Şekil. 4.1.44. MB için Ag elektrotta BR tamponunda αn -pH değişimi (DCV, $v=4$ mV/s)	82
Şekil. 4.1.45. MB için Ag elektrotta BR tamponunda a) pH: 2,01,3,02, 3,50, 4,03'de, b) pH: 7,01, 9,00, 11,00'e elde edilen CV voltamogramları ($v=200$ mV/s)	82
Şekil. 4.1.46. MB için Ag elektrotta BR tamponunda E_p -pH değişimi (CV, $v=200$ mV/s)	83
Şekil. 4.1.47. MB için Ag elektrotta BR tamponunda I_p -pH değişimi (CV, $v=200$ mV/s)	83
Şekil. 4.1.48. MB için Ag elektrotta BR tamponunda pH:3,04, 4,50, 6,03, 7,00, 9,50, 11,00'de farklı tarama hızlarındaki CV voltamogramları	84
Şekil. 4.1.49. Mordant boyarmaddesinin Ag elektrotta BR tamponunda I_{pc} - v değişimi	87
Şekil. 4.1.50. MB için Ag elektrotta BR tamponunda I_{pc} - $v^{1/2}$ değişimi	87
Şekil. 4.1.51. MB için Ag elektrotta BR tamponunda I_{pa} - v ve I_{pa} - $v^{1/2}$ değişimi	87
Şekil. 4.1.52. MB için BR tamponunda pH: 3,00, 5,00, 7,00, 9,00, 11,00'da Absorbans değerleri	88
Şekil. 4.1.53. MB için BR tamponunda pH: 2,06, 3,01, 4,00, 5,01, 6,00, 7,00, 8,00, 9,00, 10,01, 11,00'da λ (nm)-pH değişimi	89
Şekil. 4.1.54. MB için BR tamponunda pH: 2,06, 3,01, 4,00, 5,01, 6,00, 7,00, 8,00, 9,00, 10,01, 11,00'da Abs-pH değişimi	89
Şekil 4.2.1. AS 1 için Hg elektrotta BR tamponunda a) pH: 3,00, 5,01, 7,00, b)8,00, 9,00, 10,00'da elde edilen SWV voltamogramları, ($v=200$ mV/s)	90
Şekil 4.2.2. AS 1 için Hg elektrotta BR tamponunda E_p -pH değişimi (SWV, $v=200$ mV/s)	91
Şekil 4.2.3. AS 1 için Hg elektrotta BR tamponunda I_p -pH değişimi (SWV, $v=200$ mV/s)	92
Şekil 4.2.4. AS 1 için Hg elektrotta BR tamponunda pH: 5,50, 7,01, 11,00'de elde edilen DPP polarogramları, ($v=4$ mV/s)	92
Şekil 4.2.5. AS 1 için Hg elektrotta BR tamponunda E_p -pH değişimi (DPP, $v=4$ mV/s)	93

Şekil 4.2.6. AS 1 için BR tamponunda I_p -pH değişimi (DPP, $v=4$ mV/s)	94
Şekil 4.2.7. AS 1 için Hg elektrotta BR tamponunda pH: 6,00, 6,50, 7,00, 8,00, 9,00, 9,50, 10,00, 10,50, 11,00'de elde edilen DCP polarogramları, ($v=4$ mV/s)	94
Şekil 4.2.8. AS 1 için Hg elektrotta BR tamponunda $E_{1/2}$ -pH değişimi (DCP, $v=4$ mV/s)	95
Şekil 4.2.9. AS 1 için Hg elektrotta BR tamponunda I_d -pH değişimi (DCP, $v=4$ mV/s)	96
Şekil 4.2.10. AS 1 için Hg elektrotta BR tamponunda α n-pH değişimi (DCP, $v=4$ mV/s)	96
Şekil 4.2.11. AS 1 için Hg elektrotta BR tamponunda pH: 3,01, 5,01, 7,01, 9,01'de elde edilen CV voltamogramları, ($v=200$ mV/s)	97
Şekil 4.2.12. AS 1 için Hg elektrotta BR tamponunda E_{pc} -pH değişimi (CV, $v=200$ mV/s)	98
Şekil 4.2.13. AS 1 için Hg elektrotta BR tamponunda I_{pc} -pH değişimi (CV, $v=200$ mV/s)	98
Şekil 4.2.14. AS 1 için Hg elektrotta BR tamponunda E_{pa} -pH değişimi (CV, $v=200$ mV/s)	99
Şekil 4.2.15. AS 1 için Hg elektrotta BR tamponunda I_{pa} -pH değişimi (CV, $v=200$ mV/s)	99
Şekil 4.2.16. AS 1 için Hg elektrotta BR tamponunda pH:3,00, 4,50, 6,01, 7,00, 9,51, 11,01'de farklı tarama hızlarındaki CV voltamogramları	100
Şekil 4.2.17. AS 1 için Hg elektrotta BR tamponunda I_{pc} - v grafiği (1. pik)	103
Şekil 4.2.18. AS 1 için Hg elektrotta BR tamponunda I_{pc} - $v^{1/2}$ grafiği (1. pik)	103
Şekil 4.2.19. AS 1 için Hg elektrotta BR tamponunda I_{pc} - v grafiği (2. pik)	104
Şekil 4.2.20. AS 1 için BR tamponunda I_{pc} - $v^{1/2}$ grafiği (2. pik)	104
Şekil 4.2.21. AS 1 için GC elektrotta BR tamponunda a) pH: 4,00, 5,05, 6,00'da b) pH:7,02, 9,00, 10,00'da elde edilen SWV voltamogramları ($v=200$ mV/s)	105
Şekil 4.2.22. AS 1 için GC elektrotta BR tamponunda E_p -pH değişimi (SVW, $v=200$ mV/s)	106

Şekil 4.2.23. AS 1 için GC elektrotta BR tamponunda I_p -pH değişimi (SVW, $v=200$ mV/s).....	107
Şekil 4.2.24. AS 1 için GC elektrotta BR tamponunda pH:4,00, 5,05, 6,00, 9,00, 10,00'da elde edilen DPV voltamogramları ($v=4$ mV/s).....	107
Şekil 4.2.25. AS 1 için GC elektrotta BR tamponunda E_p -pH değişimi (DPV, $v=4$ mV/s).....	108
Şekil 4.2.26. AS 1 için GC elektrotta BR tamponunda I_p -pH değişimi (DPV, $v=4$ mV/s).....	109
Şekil 4.2.27. AS 1 için GC elektrotta BR tamponunda a) pH: 4,00, 5,05, 6,00, b) pH: 7,00, 9,0, 10,00'da elde edilen DCV voltamogramları ($v=4$ mV/s).....	109
Şekil 4.2.28. AS 1 için GC elektrotta BR tamponunda $E_{1/2}$ -pH değişimi (DCV, $v=4$ mV/s).....	110
Şekil 4.2.29. AS 1 için GC elektrotta BR tamponunda I_d -pH değişimi (DCV, $v=4$ mV/s).....	111
Şekil 4.2.30. AS 1 için GC elektrotta BR tamponunda αn -pH değişimi (DCV, $v=4$ mV/s).....	111
Şekil 4.2.31. AS 1 için GC elektrotta BR tamponunda pH: 3,00, 5,05, 7,02, 9,00'da elde edilen CV voltamogramları ($v=200$ mV/s).....	112
Şekil 4.2.32. AS 1 için GC elektrotta BR tamponunda E_p -pH değişimi (CV, $v=200$ mV/s).....	113
Şekil 4.2.33. AS 1 için GC elektrotta BR tamponunda I_p -pH değişimi (CV, $v=200$ mV/s).....	113
Şekil 4.2.34. AS 1 için GC elektrotta BR tamponunda pH:3,05, 4,50, 6,03, 7,01, 9,50, 11,00'de farklı tarama hızlarındaki CV voltamogramları	114
Şekil 4.2.35. AS 1 için GC elektrotta BR tamponunda $I_{pc}-v$ grafiği (1.pik).....	117
Şekil 4.2.36. AS 1 için GC elektrotta BR tamponunda $I_{pc}-v^{1/2}$ grafiği (1.pik).....	117
Şekil 4.2.37. AS 1 için GC elektrotta BR tamponunda $I_{pc}-v$ grafiği (2.pik).....	118
Şekil 4.2.38. AS 1 için GC elektrotta BR tamponunda $I_{pc}-v^{1/2}$ grafiği (2.pik).....	118
Şekil 4.2.39. AS 1 için GC elektrotta BR tamponunda $I_{pa}-v$ grafiği (1.pik).....	119
Şekil 4.2.40. AS 1 için GC elektrotta BR tamponunda $I_{pa}-v^{1/2}$ grafiği (1.pik).....	119
Şekil 4.2.41. AS 1 için GC elektrotta BR tamponunda $I_{pa}-v$ grafiği (2.pik).....	120
Şekil 4.2.42. AS 1 için GC elektrotta BR tamponunda $I_{pa}-v^{1/2}$ grafiği (2.pik).....	120

Şekil 4.2.43. AS 1 için Ag elektrotta BR tamponunda a) pH: 4,00, 5,00, 6,00, 7,03, b) pH: 9,50, 10,00, 10,52, 11,00, 11,52’de elde edilen SWV voltamogramları ($v=200$ mV/s)	121
Şekil 4.2.44. AS 1 için Ag elektrotta BR tamponunda E_p -pH değişimi (SWV, $v=200$ mV/s)	122
Şekil 4.2.45. AS 1 için Ag elektrotta BR tamponunda I_p -pH değişimi (SWV, $v=200$ mV/s)	122
Şekil 4.2.46. AS 1 için Ag elektrotta BR tamponunda pH: 4,00, 5,00, 9,00, 11,00’de elde edilen DPV voltamogramları ($v=4$ mV/s)	123
Şekil 4.2.47. AS 1 için Ag elektrotta BR tamponunda E_p -pH değişimi (DPV, $v=4$ mV/s)	123
Şekil 4.2.48. AS 1 için Ag elektrotta BR tamponunda I_p -pH değişimi (DPV, $v=4$ mV/s)	124
Şekil 4.2.49. AS 1 için Ag elektrotta BR tamponunda pH: 5,00, 6,06, 7,03, 8,04, 9,01’de elde edilen DCV voltamogramları ($v=4$ mV/s)	124
Şekil 4.2.50. AS 1 için Ag elektrotta BR tamponunda $E_{1/2}$ -pH grafiği	125
Şekil 4.2.51. AS 1 için Ag elektrotta BR tamponunda I_d -pH grafiği	126
Şekil 4.2.52. AS 1 için Ag elektrotta BR tamponunda αn -pH grafiği	126
Şekil 4.2.53. AS 1 için Ag elektrotta BR tamponunda pH: 4,50, 6,06, 7,03, 9,01’de elde edilen CV voltamogramları ($v=200$ mV/s)	127
Şekil 4.2.54. AS 1 için Ag elektrotta BR tamponunda E_p -pH değişimi grafiği	127
Şekil 4.2.55. AS 1 için Ag elektrotta BR tamponunda pH: 4,50, 6,00, 7,00, 9,00’da elde edilen CV voltamogramları ($v=200$ mV/s)	128
Şekil 4.2.56. AS 1 için Ag elektrotta BR tamponunda pH:3,00, 4,50, 6,00, 7,00, 9,50, 11,00’de farklı tarama hızlarındaki CV voltamogramları	129
Şekil 4.2.57. AS 1 için Ag elektrotta BR tamponunda $I_{pc}-v$ grafiği (1.pik)	132
Şekil 4.2.58. AS 1 için Ag elektrotta BR tamponunda $I_{pc}-v^{1/2}$ grafiği (1.pik)	132
Şekil 4.2.59. AS 1 için Ag elektrotta BR tamponunda $I_{pc}-v$ grafiği (2.pik)	133
Şekil 4.2.60. AS 1 için Ag elektrotta BR tamponunda $I_{pc}-v^{1/2}$ grafiği (2.pik)	133
Şekil 4.2.61. AS 1 için Ag elektrotta BR tamponunda $I_{pa}-v$ grafiği	134
Şekil 4.2.62. AS 1 için Ag elektrotta BR tamponunda $I_{pa}-v^{1/2}$ grafiği	134

Şekil 4.2.63. AS 1 için BR tamponunda pH: 2,06, 3,01, 4,00, 5,01, 6,00, 7,00, 8,00, 9,00, 10,01, 11,00'da a) $\lambda(\text{nm})$ -pH ve b) Abs-pH değişimi	135
Şekil 4.2.64. AS 1 için BR tamponu içinde pH: 3,00, 5,00, 7,00, 9,00, 11,00'de Absorbans değerleri.....	136
Şekil 4.3.1. DB için Hg elektrotta BR tamponunda pH: 2,0, 3,0, 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0, 9,0, 10,0, 11,0, 12,0'de elde edilen SWV voltamogramları, ($v= 200\text{mV/s}$)	137
Şekil 4.3.2. DB için Hg elektrotta BR tamponunda I_p -pH değişimi (SWV, $v= 200\text{mV/s}$)	139
Şekil 4.3.3. DB için Hg elektrotta BR tamponunda E-pH değişimi (SWV, $v= 200\text{mV/s}$)	139
Şekil 4.3.4. DB için Hg elektrotta BR tamponu için pH:2,32, 3,00, 4,03, 5,01, 6,01, 7,01, 8,01, 9,01, 10,01, 11,0'de elde edilen DPP polarogramları, ($v= 4\text{mV/s}$)	140
Şekil 4.3.5. DB için Hg elektrotta BR tamponunda E_p -pH değişimi (DPP, $v= 4 \text{ mV/s}$)	141
Şekil 4.3.6. DB için Hg elektrotta BR tamponunda I_p -pH değişimi (DPP, $v= 4\text{mV/s}$)	141
Şekil 4.3.7. DB için Hg elektrotta BR tamponunda a) pH:2,50, 4,03, 5,00, 6,00, 7,01 'de, b) pH: 7,0, 8,0, 9,0, 9,5, 10,0'da elde edilen DCP polarogramları, ($v=4 \text{ mV/s}$)	142
Şekil 4.3.8. DB için Hg elektrotta BR tamponunda $E_{1/2}$ -pH değişimi (DCP, $v= 4 \text{ mV/s}$)	143
Şekil 4.3.9. DB için Hg elektrotta BR tamponunda $-I_d$ -pH değişimi (DCP, $v= 4 \text{ mV/s}$)	143
Şekil 4.3.10. DB için Hg elektrotta BR tamponunda αn -pH değişimi (DCP, $v= 4 \text{ mV/s}$)	144
Şekil 4.3.11. DB için Hg elektrotta BR tamponunda pH: 3,03, 4,01, 5,01, 6,01, 7,01, 8,01, 9,02, 10,00'da elde edilen CV voltamogramları, ($v= 200\text{mV/s}$)....	145
Şekil 4.3.12. DB için Hg elektrotta BR tamponunda I_{pc} -pH değişimi (CV, $v= 200 \text{ mV/s}$)	146
Şekil 4.3.13. DB için Hg elektrotta BR tamponunda E_{pc} -pH değişimi (CV, $v= 200 \text{ mV/s}$)	146

Şekil 4.3.14. DB için Hg elektrotta BR tamponunda I_{pa} -pH değişimi (CV, $v=200$ mV/s)	147
Şekil 4.3.15. DB için Hg elektrotta BR tamponunda E_{pa} -pH değişimi (CV, $v=200$ mV/s)	147
Şekil 4.3.16. DB için Hg elektrotta BR tamponunda pH:3,00, 4,50, 6,00, 7,00, 9,50, 11,00'de farklı tarama hızlarındaki CV voltamogramları	148
Şekil 4.3.17. DB için Hg elektrotta BR tamponunda I_{pc} - v grafiği (1.pik)	151
Şekil 4.3.18. DB için Hg elektrotta BR tamponunda I_{pc} - $v^{1/2}$ grafiği (1.pik)	151
Şekil 4.3.19. DB için Hg elektrotta BR tamponunda I_{pc} - v grafiği (2.pik)	152
Şekil 4.3.20. DB için Hg elektrotta BR tamponunda I_{pc} - $v^{1/2}$ grafiği (2.pik)	152
Şekil 4.3.21. DB için GC elektrotta BR tamponunda pH: 2,0, 3,0, 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0, 9,0, 10,0, 11,0'de elde edilen SWV voltamogramları, ($v=200$ mV/s)	153
Şekil 4.3.22. DB için GC elektrotta BR tamponunda I_p -pH değişimi (SWV, $v=200$ mV/s)	154
Şekil 4.3.23. DB için GC elektrotta BR tamponunda E-pH değişimi (SWV, $v=200$ mV/s)	154
Şekil 4.3.24. DB için GC elektrotta BR tamponunda pH:2,0, 3,0, 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0, 9,0, 10,0, 11,0'de elde edilen DPV voltamogramları, ($v=4$ mV/s)	155
Şekil 4.3.25. DB için GC elektrotta BR tamponunda I_p -pH değişimi (DPV, $v=4$ mV/s)	155
Şekil 4.3.26. DB için GC elektrotta BR tamponunda E-pH değişimi (DPV, $v=4$ mV/s)	156
Şekil 4.3.27. DB için GC elektrotta BR tamponunda asidik bölgede I_p -pH değişimi (DPV, $v=4$ mV/s)	156
Şekil 4.3.28. DB için GC elektrotta BR tamponunda a) pH: 4,0, 5,0, 6,0'da, b) pH: 8,0, 9,0, 10,0, 11,0'de elde edilen DCV voltamogramları, ($v=4$ mV/s).....	157
Şekil 4.3.29. DB için GC elektrotta BR tamponunda $E_{1/2}$ -pH değişimi ($v=4$ mV/s) ...	157
Şekil 4.3.30. DB için GC elektrotta BR tamponunda I_d -pH değişimi ($v=4$ mV/s)	158
Şekil 4.3.31. DB için GC elektrotta BR tamponunda αn -pH değişimi ($v=4$ mV/s).....	158
Şekil 4.3.32. DB için GC elektrotta BR tamponunda pH: 2,0, 3,0, 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0, 9,0, 10,0'da elde edilen CV voltamogramları, ($v=200$ mV/s).....	160

Şekil 4.3.33. DB için GC elektrotta BR tamponunda I_p -pH değişimi (CV, $v=200$ mV/s)	161
Şekil 4.3.34. DB için GC elektrotta BR tamponunda E_p -pH değişimi (CV, $v=200$ mV/s)	161
Şekil 4.3.35. DB için GC elektrotta BR tamponunda pH:3,0, 4,5, 6,0, 7,0, 9,0, 11,0'de farklı tarama hızlarındaki CV voltamogramları	162
Şekil 4.3.36. DB için GC elektrotta BR tamponunda I_{pc} - v grafiği (1. pik)	165
Şekil 4.3.37. DB için GC elektrotta BR tamponunda I_{pc} - $v^{1/2}$ grafiği (1. pik)	165
Şekil 4.3.38. DB için GC elektrotta BR tamponunda I_{pc} - v grafiği (2. pik)	166
Şekil 4.3.39. DB için GC elektrotta BR tamponunda I_{pc} - $v^{1/2}$ grafiği (2. pik)	166
Şekil 4.3.40. DB için Ag elektrotta BR tamponunda pH:4,00, 5,00, 6,00, 8,00, 10,00'da elde edilen SWV voltamogramları ($v=200$ mV)	167
Şekil 4.3.41. DB için Ag elektrotta BR tamponunda E_p -pH değişimi (SWV)	168
Şekil 4.3.42. DB için Ag elektrotta BR tamponunda I_p -pH değişimi (SWV)	168
Şekil 4.3.43. DB için Ag elektrotta BR tamponunda pH:3,00, 5,00, 7,00, 9,00'da elde edilen DPV voltamogramları.....	169
Şekil 4.3.44. DB için Ag elektrotta BR tamponunda E_p -pH değişimi (DPV).....	169
Şekil 4.3.45. DB için Ag elektrotta BR tamponunda I_p -pH değişimi (DPV).....	170
Şekil 4.3.46. DB için Ag elektrotta BR tamponunda pH:3,00, 5,00, 7,00, 9,00'da elde edilen DCV voltamogramları	171
Şekil 4.3.47. DB için Ag elektrotta BR tamponunda $E_{1/2}$ -pH değişimi	171
Şekil 4.3.48. DB için Ag elektrotta BR tamponunda I_d -pH değişimi.....	172
Şekil 4.3.49. DB için Ag elektrotta BR tamponunda αn -pH değişimi	172
Şekil 4.3.50. DB için Ag elektrotta BR tamponunda pH:3,00, 5,00, 7,00, 9,00'da elde edilen CV voltamogramları	173
Şekil 4.3.51. DB için Ag elektrotta BR tamponunda E_{pc} -pH değişimi	174
Şekil 4.3.52. DB için Ag elektrotta BR tamponunda I_{pc} -pH değişimi	174
Şekil 4.3.53. DB için Ag elektrotta BR tamponunda pH:3,00, 4,50, 6,00, 7,00, 9,50, 11,00'de farklı tarama hızlarındaki CV voltamogramları	175
Şekil 4.3.54. DB için Ag elektrotta BR tamponunda I_{pc} - v grafiği.....	177
Şekil 4.3.55. DB için Ag elektrotta BR tamponunda I_{pc} - $v^{1/2}$ grafiği	177
Şekil 4.3.56. DB için BR tamponunda pH: 3,00, 5,02, 7,02, 9,00, 11,00'de elde edilen Absorbans değerleri.....	178

- Şekil 4.3.57.** DB için BR tamponunda pH: 2,0, 3,00, 4,01, 5,02, 6,02, 7,02, 8,01, 9,00, 10,00, 11,00'da $\lambda(\text{nm})$ -pH değişimi 179
- Şekil 4.3.58.** DB için BR tamponunda pH: 2,00, 3,00, 4,01, 5,02, 6,02, 7,02, 8,01, 9,00, 10,00, 11,00'da Abs-pH değişimi..... 179

ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge 2.1. Nitrobenzenin farklı ortam ve elektrotlardaki indirgenme ürünleri	25
Çizelge 2.2. Hg, Pt ve C elektrotlarının çözelti ortamları ve çalışma aralıkları	26
Çizelge 4.1.1. MB için Hg elektrotta BR tamponunda pik potansiyeli ve pik akım değerleri (SWV)	53
Çizelge 4.1.2. MB için Hg elektrotta BR tamponunda pik potansiyeli ve pik akım değeri (DPP)	55
Çizelge 4.1.3. MB için Hg elektrotta BR tamponunda pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimi (DCP)	57
Çizelge 4.1.4. MB için Hg elektrotta BR tamponunda pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimi (CV, $v=200\text{mV/s}$)	59
Çizelge 4.1.5. MB için Hg elektrotta BR tamponunda pH: 3,01, 4,51, 6,01, 7,01, 9,51, 11,00'da elde edilen farklı tarama hızlarındaki CV voltamogramlarının pik potansiyeli ve pik akım değerleri.....	61
Çizelge 4.1.6. MB için GC elektrotta BR tamponunda pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimi	63
Çizelge 4.1.7. MB için GC elektrotta BR tamponunda pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimi (DPV).....	65
Çizelge 4.1.8. MB için GC elektrotta BR tamponunda pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimi (DCV)	67
Çizelge 4.1.9. MB için GC elektrotta BR tamponunda pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimi (CV)	69
Çizelge 4.1.10. MB için GC elektrotta BR tamponunda pH:3,01, 4,50, 6,01, 7,00'de elde edilen farklı tarama hızlarındaki CV voltamogramlarının pik potansiyeli ve pik akım değerleri.....	73
Çizelge 4.1.11. MB için Ag elektrotta BR tamponunda pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimi (SWV).....	76
Çizelge 4.1.12. MB için Ag elektrotta BR tamponunda pik potansiyeli ve pik akım değerleri (DPV)	78
Çizelge 4.1.13. MB için Ag elektrotta BR tamponunda pik potansiyeli ve pik akım değerleri (DCV).....	80
Çizelge 4.1.14. MB için Ag elektrotta BR tamponunda pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimi (CV)	83

Çizelge 4.1.15. MB için Ag elektrotta BR tamponunda pH:3,04,4,51, 6,04, 7,01, 9,50, 11,00'de elde edilen farklı tarama hızlarındaki CV voltamogramlarının pik potansiyeli ve pik akım değerleri (1.pik).....	85
Çizelge 4.1.16. MB için Ag elektrotta BR tamponunda pH:3,04, 4,51, 6,04, 7,01, 9,50, 11,00'de elde edilen farklı tarama hızlarındaki CV voltamogramlarının pik potansiyeli ve pik akım değerleri (2.pik).....	86
Çizelge 4.1.17. MB için BR tamponu için farklı pH değerlerindeki Abs - λ (nm) değerleri.....	89
Çizelge 4.2.1. AS 1 için Hg elektrotta BR tamponunda pik potansiyeli ve pik akım değerleri (SWV)	91
Çizelge 4.2.2. AS 1 için Hg elektrotta BR tamponunda pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimi (DPP)	93
Çizelge 4.2.3. AS 1 için BR tamponunda pik potansiyeli ve pik akım değerleri (DCP) 95	
Çizelge 4.2.4. AS 1 için Hg elektrotta BR tamponunda pik potansiyeli ve pik akım değerleri (CV).....	97
Çizelge 4.2.5. AS 1 için Hg elektrotta BR tamponunda anodik yönde pik potansiyeli ve pik akım değerleri (CV).....	99
Çizelge 4.2.6. AS 1 için Hg elektrotta BR tamponunda pH:3,01, 4,50, 6,02, 7,01, 9,51, 11,01'de elde edilen farklı tarama hızlarındaki CV voltamogramlarının pik potansiyeli ve pik akım değerleri (1. pik).....	101
Çizelge 4.2.7. AS 1 için Hg elektrotta BR tamponunda pH: 3,01, 4,50, 6,02, 7,01, 9,51, 11,01'de elde edilen farklı tarama hızlarındaki CV voltamogramlarının pik potansiyeli ve pik akım değerleri (2. pik).....	102
Çizelge 4.2.8. AS 1 için GC elektrotta BR tamponunda pik potansiyeli ve pik akım değerleri (SVW)	106
Çizelge 4.2.9. AS 1 için GC elektrotta BR tamponunda pik potansiyeli ve pik akım değerleri (DPV)	108
Çizelge 4.2.10. AS 1 için GC elektrotta BR tamponunda pik potansiyeli ve pik akım değerleri (DCV).....	110
Çizelge 4.2.11. AS 1 için GC elektrotta BR tamponunda pik potansiyeli ve pik akım değerleri (CV).....	112

Çizelge 4.2.12. AS 1 için GC elektrotta BR tamponunda pH:3,05, 4,50, 6,03, 7,02, 9,50, 11,00'de elde edilen farklı tarama hızlarındaki CV voltamogramlarının pik potansiyeli ve pik akım değerleri (1. pik).....	115
Çizelge 4.2.13. AS 1 için GC elektrotta BR tamponunda pH: 3,05, 4,50, 6,03, 7,02, 9,50, 11,00'de elde edilen farklı tarama hızlarındaki CV voltamogramlarının pik potansiyeli ve pik akım değerleri (2. pik).....	116
Çizelge 4.2.14. AS 1 için Ag elektrotta BR tamponunda pik potansiyeli ve pik akım değerleri (SWV)	121
Çizelge 4.2.15. AS 1 için Ag elektrotta BR tamponunda pik potansiyeli ve pik akım değerleri (DCV).....	125
Çizelge 4.2.16. AS 1 için Ag elektrotta BR tamponunda pik potansiyeli ve pik akım değerleri (CV).....	128
Çizelge 4.2.17. AS 1 için Ag elektrotta BR tamponunda pH:3,02, 4,50, 6,06, 7,03, 9,50, 11,00'de elde edilen farklı tarama hızlarındaki CV voltamogramlarının pik potansiyeli ve pik akım değerleri (1. pik).....	130
Çizelge 4.2.18. AS 1 için Ag elektrotta BR tamponunda pH:3,02, 4,50, 6,06, 7,03, 9,50, 11,00'de elde edilen farklı tarama hızlarındaki CV voltamogramlarının pik potansiyeli ve pik akım değerleri (2.pik).....	131
Çizelge 4.2.19. AS 1 için BR tamponu için farklı pH değerlerindeki Abs - λ (nm) değerleri	135
Çizelge 4.3.1. DB için Hg elektrotta BR tamponunda pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimi (SWV).....	138
Çizelge 4.3.2. DB için Hg elektrotta BR tamponunda pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimi (DPP)	140
Çizelge 4.3.3. DB için Hg elektrotta BR tamponunda pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimi (DCP).....	142
Çizelge 4.3.4. DB için Hg elektrotta BR tamponunda pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimi (CV)	145
Çizelge 4.3.5. DB için Hg elektrotta BR tamponunda pH:3,0, 4,5, 6,0,'da elde edilen farklı tarama hızlarında CV voltamogramlarının pik potansiyeli ve pik akım değerleri	149

Çizelge 4.3.6. DB için Hg elektrotta BR tamponunda pH:7,00, 9,50, 11,00'de elde edilen farklı tarama hızlarında CV voltamogramlarının pik potansiyeli ve pik akım değerleri.....	150
Çizelge 4.3.7. DB için GC elektrotta BR tamponunda pik potansiyel ve akım değerleri (DCV).....	159
Çizelge 4.3.8. DB için GC elektrotta BR tamponunda pH:3,0, 4,5, 6,0,'da elde edilen farklı tarama hızlarında CV voltamogramlarının pik potansiyeli ve pik akım değerleri	163
Çizelge 4.3.9. DB için GC elektrotta BR tamponunda pH:7,0, 9,0, 11,0'de elde edilen farklı tarama hızlarında CV voltamogramlarının pik potansiyeli ve pik akım değerleri	164
Çizelge 4.3.10. DB için Ag elektrotta BR tamponunda pik potansiyel ve akım değerleri	168
Çizelge 4.3.11. DB için Ag elektrotta BR tamponunda pik potansiye ve akım değerleri	170
Çizelge 4.3.12. DB için Ag elektrotta BR tamponunda pik potansiyel ve akım değerleri	172
Çizelge 4.3.13. DB için Ag elektrotta BR tamponunda pik potansiyel ve akım değerleri	174
Çizelge 4.3.14. DB için Ag elektrotta BR tamponunda pH:3,00, 4,51, 6,00, 7,01, 9,50, 11,00'de elde edilen farklı tarama hızlarında CV voltamogramlarının pik potansiyeli ve pik akım değerleri.....	176
Çizelge 4.3.15. DB için BR tamponunda farklı pH değerlerindeki Abs. - λ (nm) değerleri	179

1. GİRİŞ

1.1. AZO BOYARMADDELERİN ÖNEMİ

Azo boyarmaddeleri boyarmadde sınıfının önemli ve büyük bir kısmını oluşturmaktadır. Belirleyici özellikleri, yapısında bulunan azo grubundan kaynaklanır. Alifatik azo bileşiklerinin uygulama alanının az olması nedeniyle, azo boyarmadde tanımlamasında, genellikle aromatik yapılı azo boyarmaddelerden söz edilir. Çünkü uygulama alanları dikkate alındığında aromatik azo boyarmaddeleri yer almaktadır. Azo boyarmaddelerin belirleyici özellikleri aromatik halkaya bağlı sübstitüentlerin özelliklerine bağlı olarak farklı karakteristik özellikler kazandırmaktadır.

Azo boyarmaddelerinin kullanım alanları dikkate alındığında başta tekstil kimyası gelmektedir (Yang ve ark., 2007; Ojala ve ark., 1996; Ikawa ve ark., 2006). Bunun yanında gıda ve ilaç sanayisi gibi birçok endüstriyel uygulamaları vardır (Ni, 1997; Chanlon, 2005; Fogg ve ark., 1986; Combeau ve ark., 2002).

Özellikle teknolojik gelişmelere bağımlı olarak sensörlerde, bilgi depolama başta olmak üzere enformatik alanda da kullanılır (Makedonski ve ark., 2004; Grafe ve ark., 2006; Yin ve ark., 2007). Bununla beraber kimyasal maddelerin analitik uygulamaları dikkate alındığında bütün enstrumental tekniklerde kullanıldığı görülür.

Çevresel etkileri ve toksik özellikleri başta kanserojen olmak üzere insan sağlığı ve ekolojik dengeyi bozma açısından bakıldığında araştırma alanlarının her geçen gün yaygınlaştığı görülür.

Ayrıca yeni uygulama alanları geliştirilmekte olup bunlar arasında optik derleyiciler, ink-jet yazıcının mürekkeplerinde ve sıvı kristal alanlarında uygulamaları yaygınlık kazanmaktadır.

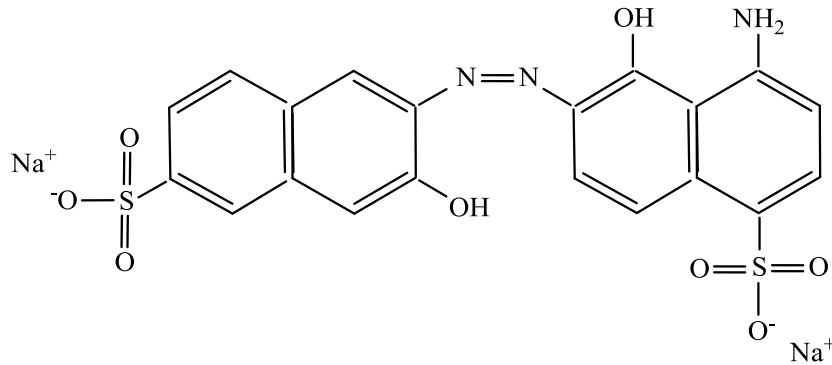
1.2. Çalışmanın Amacı

Literatürde spektroskopik ve elektrokimyasal özellikleri başta olmak üzere, yapılmış birçok araştırma mevcuttur. Günümüzde enstrümental yöntemlerin çeşitliliği sayesinde azo boyarmaddelerinin belirleyici özelliklerinin ve moleküler ölçekte tanımlanmaları hususunda tatminkar gelişmeler kaydedilmiştir.

Çalışmalar dikkate alındığında boyarmaddeler sistematik incelemelerin genellikle cıva çalışma elektrot kullanılarak yapıldığı görülür. Özellikle monoazo boyarmaddeler ile ilgili yaygın birçok araştırma vardır. Son yıllarda yapılan araştırmalarda yeni çalışma elektrodu arayışları vardır. Özellikle camı karbon elektrot üzerinde araştırmalar yoğunlaşmakla beraber gümüş, platin, altın ve modifiye elektrotlar üzerinde de çalışmalar yapılmaktadır. Camı karbon çalışma elektrotta elektrokimyasal özelliklerin belirlenmesi açısından bakıldığında monoazo boyarmaddelerle yapılan araştırmalar da çok olmakla beraber gümüş elektrotta yok denecek kadar azdır. Özellikle bisazo boyarmaddeleri ile ilgili araştırmalar camı karbon elektrotta az olmakla birlikte gümüş elektrotta monoazo boyarmaddeler gibi yok denecek kadar azdır. Özellikle cıva, camı karbon ve gümüş elektrot üzerinde azo boyarmaddelerle ilgili çalışmaya rastlanmamıştır.

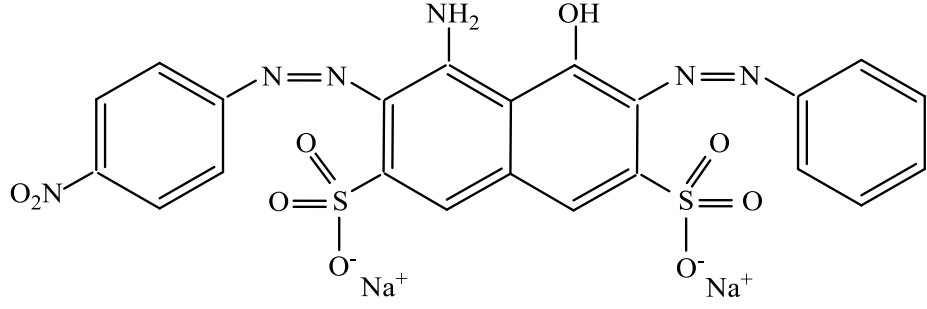
Elektrokimyasal reaksiyonlarda her bir çalışma elektrotun çözelti ortamına bağlı olarak farklı çalışma aralığının olması çalışmalarda tercih edilme konusunda ilgi çekici olmaktadır.

Yapılan çalışmalarda aşağıda formülleri verilen analog seri olarak mono, bis, tri azo boyarmaddelerin farklı elektrot ortamında, farklı teknikler kullanılarak bir bütünlük içinde elektrokimyasal özelliklerinin karşılaştırılmalı olarak incelenmesi amaçlanmıştır.

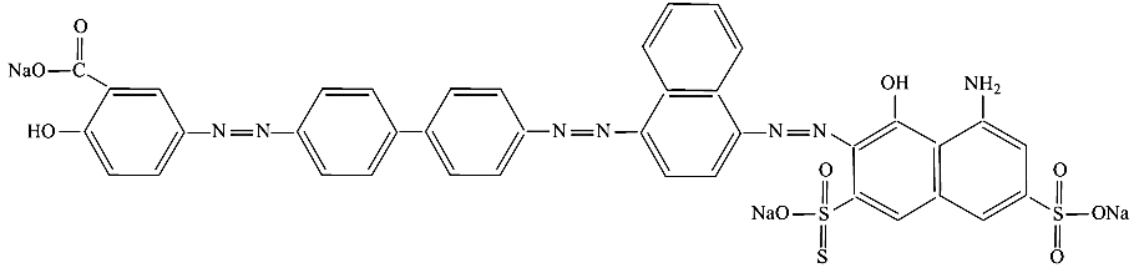


4-amino-5-hidroksi-6-[(Z)-2-(3-hidroksi-6-sülfonatnaftalin-2-il)diazen-1-il]naftalin-1-sülfonat

Mordant Boya (C.I. 17135)



4-amino-5-hidroksi-3-(4-nitrofenilazo)-6-fenilazo-naftalin-2,7-disülfonik asit
Asit Siyahı 1(C. I. 20470)



5-[(E)-2-(4-{4-[(Z)-2-{4-[(E)-2-{8-amino-1-hidroksi-3-[oksido(sülfaniliden)sülfinil]-6-sülfonatnaftalin-2-il}diazon-1-il]naftalin-1-il}diazon-1-il]fenil}fenil)diazon-1-il]-2-hidroksibenzoat

Direkt Boya (C.I. 31793)

Yukarıda açık formülleri ve ticari adları verilen azo boyarmaddelerinden mordant azo boyarmaddesine benzer yapıdaki monoazo boyarmaddeleri ile ilgili araştırmaları olmakla beraber diğer boyarmaddelerin polarografik ve voltametrik davranışları üzerine yapılmış herhangi bir araştırmaya rastlanmamıştır. Bundan sonraki bölümlerde boyarmaddelerin kısaltılmış adları aşağıdaki gibi

MB: Mordant Boya,

AS 1: Asit Siyahı 1 ve

DB: Direkt Boya

kullanılacaktır.

Bu çalışmalarda yukarıda seçilen boyarmaddelerinin elektrokimyasal davranışlarının belirlenmesi amacıyla çalışma elektrodu olarak,

1. Cıva
2. Camsı karbon
3. Gümüş

seçilerek polarografik ve voltametrik teknikler kullanılarak incelemeler yapılmıştır. Yapılan incelemelerde,

1. Kare Dalga Voltametrisi (SWV),
2. Diferansiyel Puls Polarografisi (DPP),
3. Dönüşümlü Voltametri (CV),
4. Doğru Akım Polarografisi (DCP),
5. Diferansiyel Puls Voltametrisi (DPV),
6. Doğru Akım Voltametrisi (DCV)

teknikleri kullanılarak azo boyarmaddelerin elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi amaçlanmıştır. Her bir boyarmaddenin yukarıda tanımlanan elektrokimyasal yöntemlerle farklı çalışma elektrotlarında ve farklı pH değerlerinde elde edilen verilerin karşılaştırılması suretiyle polarografik ve voltametrik davranışların bir bütünlük içerisinde incelenmesi, elektrokimyasal reaksiyon mekanizmaları belirlenmesi hedeflenmiştir. Aynı zamanda yukarıda tercih edilen farklı çalışma elektrotlarındaki elektrokimyasal davranışlardaki uyum ve farklılıklar ortaya konularak reaksiyon mekanizmalarındaki değişimlerin belirlenmesi amaçlanmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. ELEKTROKİMYA

Elektrokimya, elektrik ve kimyasal olaylarda eş zamanlı olarak meydana gelen değişimleri inceleyen bir bilim dalıdır. Elektrokimyanın uygulama alanları dikkate alındığında tüm bilim dalları için vazgeçilmez bir enstrümental teknik olarak kullanılmaktadır.

Elektrokimya fazla bir teknik donanıma ihtiyaç duyulmaması, ucuz ve seçici bir yöntem olması, önemini her geçen gün artırmaktadır. Özellikle elektronik donanımlardaki gelişmelere bağlı olarak bütün laboratuvarlarda uygulama alanı bulmaktadır.

Elektroliz, özellikle indirgenebilen veya yükseltgenebilen tüm türlerin uygun ortamlarda fiziksel ve kimyasal özelliklerinin incelenmesi yanında, bazı maddelerin endüstriyel üretimlerinin gerçekleşmesine de imkan sağlamaktadır. Elektroliz ile ilgili ilk sistematik çalışmalar 1830'lu yıllarda Faraday tarafından incelenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucu birim zamanda elektroda ulaşan elektroaktif maddenin mol sayısına bağlı olarak elektrotlardaki değişim ile devreden geçen akım arasında;

$$I = nF (dN/dt) \quad 2.1.1.$$

ilişkisi kurulmuştur (Bard ve Faulker,1980). Bu denklemlerden yararlanılarak maddelerin kimyasal reaksiyonlarda uğradıkları miktar değişimleri incelenmiştir. Elektrolizin tersi durumunda ise kimyasal süreçlerden yararlanılarak piller üretilmiştir.

Potansiyometri,

Kulometri,

İletkenlik,

Voltametri ve Polarografi

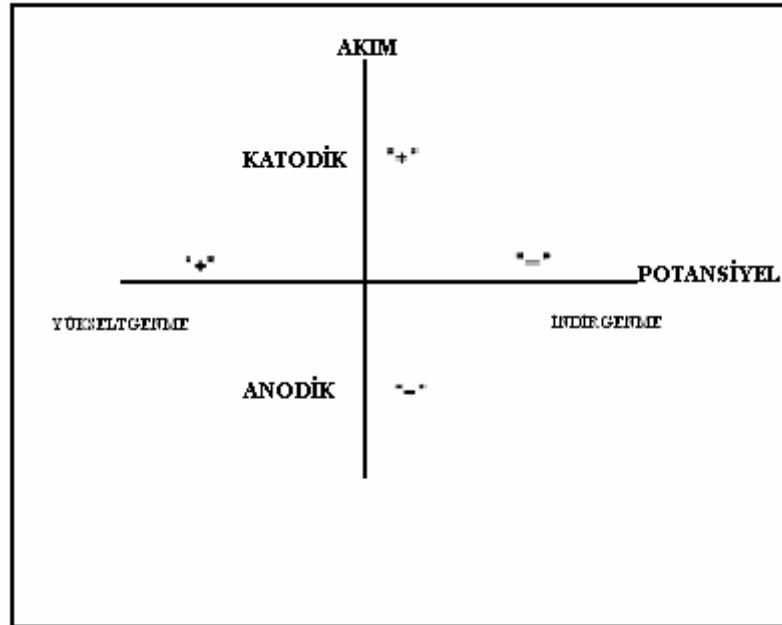
gibi alt bilim dallarına ayrılabilen elektrokimya, maddelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesinde yaygın bir biçimde kullanılmaktadır.

2.1.1. Voltametri ve Polarografi

Elektrokimyasal bir yöntem olan polarografi, ilk kez 1922 yılında Jaroslav Heyrovsky tarafından Çekoslovakya'da Charles Üniversitesi'nde uygulanmış ve geliştirilmiştir (Kortyta,1990).

Polarografi, elektrokimyasal olarak indirgenebilen veya yükseltgenebilen elektroaktif maddeler içeren bir çözeltinin damlayan cıva elektrodu (DCE) ve referans elektrot (RE) kullanmak suretiyle potansiyel-akım (E-I) değişimini inceleyen bir bilim dalıdır. Başka bir deyişle sistemde elektroliz yapılır. Elektrotlar üzerine uygulanan potansiyel değiştirilerek akımdaki değişim ölçülür. Elektroliz süresince elektrotlardan birinin potansiyeli sabit tutularak (referans elektrot), diğer elektrodun (indikatör veya çalışma elektrodu) polarizasyon eğrisi çizilir.

Çizilen potansiyel-akım eğrilerine genel olarak “voltamogram veya polarogram” adı verilir. Şekil 2.1.1.'de bir voltamogramın genel gösteriminde uygulanan potansiyele karşı pik akımındaki değişim incelenmiştir. Burada pozitif potansiyel bölgesi anodik yönde taramayı, negatif potansiyel bölgesi ise katodik yönde taramayı, pozitif akım bölgesi katodik yöndeki akımı, negatif akım bölgesi ise anodik yöndeki elektrokimyasal reaksiyonu temsil etmektedir.



Şekil 2.1.1. Bir voltamogramın genel gösterimi

Şekil 2.1.2.'de bir polarogramın genel görünümü ve önemli kısımları verilmiştir (Zuman ve Perrin, 1969). Herhangi bir elektroaktif madde M^{n+} ile gösterilirse, M^{n+} iyonlarının elektrot yüzeyinde indirgenmesiyle veya yükseltgenmesiyle

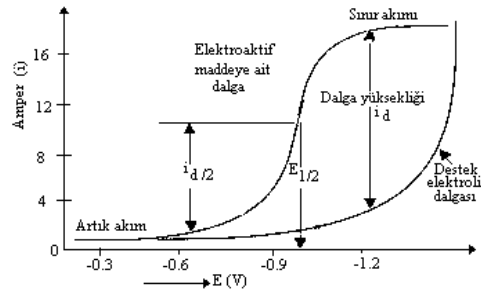


reaksiyonu meydana gelebilir. Çözelti içerisindeki M^{n+} iyonları elektroda (cıva damlası) üç çeşit hareketle ulaşabilir (Meites, 1965; Zuman ve Perrin, 1969; Crow, 1969; Bard ve Faulkner, 1980; Riley ve Watson, 1987; Menek, 1994);

1. Konveksiyon
2. Elektrostatik çekim (İyon göçü)
3. Difüzyon

Konveksiyon, mekanik ve termik karışırmalardan dolayı oluşur. Elektrostatik çekim, elektrotlara uygulanan potansiyel, elektrotlardan birini pozitif diğerini ise negatif yüklediği için (elektroliz sisteminde katot negatif, anot ise pozitif yüklüdür) çözeltideki iyonlar elektrostatik kuvvet altında elektroda doğru sürüklenir. Difüzyon, maddenin yoğun bölgeden seyreltik bölgeye doğru derişim farkı nedeniyle hareketidir (Riley ve Watson, 1987). Konveksiyon olayı, analiz durgun bir ortamda ve sabit sıcaklıkta yapılarak önlenabilir. Elektrostatik çekim ise, ortama analizi yapılacak maddeden daha zor indirgenebilen, iyonik iletkenliği daha fazla olan ve anyon ile katyon hareketlilikleri birbirine yakın elektroaktif madde (destek elektrolit) ilave edilerek engellenir. Polarografide maddelerin elektroda sadece difüzyon yoluyla ulaşması istenir.

Elektroaktif madde elektroda ulaşarak ve elektrokimyasal reaksiyona uğradığında Şekil 2.1.2.'de görüldüğü gibi artık akım, sınır akımı, difüzyon akımı, yarı dalga potansiyeli ve bozunma potansiyeli gibi kısımlardan oluşan bir polarogram ortaya çıkar. Aşağıda polarogramın önemli kısımları özetlenmiştir.



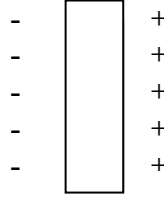
Şekil 2.1.2. Bir polarogramın genel görünümü ve önemli kısımları

2.1.1.1. Artık Akım

Elektroaktif madde bozunmaya başlamadan önce ortamda çok az da olsa bir akım mevcuttur. Bu akıma “artık akım” denir. Bu akım, iki nedenden dolayı meydana gelir.

a. Çözelti içerisinde analiz edilecek maddeden daha elektroaktif safsızlıkların bulunması.

b. Cıva damlası etrafında elektriksel çift tabakanın (kondansatör) oluşması. Elektriksel çift tabaka Şekil 2.1.3.’de görüldüğü gibi bir kondansatör olarak davranır.



Şekil 2.1.3. Kondansatör

Bu nedenle çok küçük bir akım meydana gelir. Bir kondansatörde akım,

$$C_{\text{çt}} = dQ / dE$$

$$I = dQ / dt$$

$$I_{\text{çt}} = C_{\text{çt}} dE / dt$$

ifadesinde olduğu gibi zamana bağlı olarak değişir. Burada $C_{\text{çt}}$ kapasitans (farad), t zaman (s), E elektrot potansiyeli (volt), $I_{\text{çt}}$ kapasitif akımdır (amper).

2.1.1.2. Bozunma Potansiyeli

Elektroaktif maddenin bozunmaya başladığı potansiyele “bozunma potansiyeli” denir. Bu potansiyelden önce elektroaktif madde bozunmaz. Bu noktadan itibaren çok küçük bir potansiyel değişimine karşılık oluşan akımda hızlı bir artış meydana gelir. Bu artış bölgesinde elektrot yüzeyindeki elektroaktif maddenin tamamının reaksiyon vermesi için uygulanan potansiyel yeterli değildir.

2.1.1.3. Sınır Akım

Akım-potansiyel eğrisinde akımın sabit kaldığı bölgedir, bu akıma “sınır veya limit akım” denir. Sınır akım bölgesinde potansiyel, elektrot yüzeyine ulaşan bütün elektroaktif maddeyi tamamen indirgeyebilecek büyüklüktedir ve bu bölgede elektroda ulaşan elektroaktif madde elektrotta hemen indirgenir. Böylelikle elektrot yüzeyinde madde derişimi sıfır olur ve elektrot yüzeyi ile çözelti arasındaki net derişim farkından dolayı sabit difüzyon kontrollü akım meydana gelir.

2.1.1.4. Difüzyon Akımı (I_d)

Limit akım ile artık akım arasındaki farka “difüzyon akım (I_d)” denir.

2.1.1.5. Yarı Dalga Potansiyeli ($E_{1/2}$)

Difüzyon akımının yarısına karşılık gelen potansiyel değerine “yarı dalga potansiyeli ($E_{1/2}$)” denir.

2.1.1.6. Destek Elektrolitin Rolü

Polarografide istenmeyen elektrostatik çekim, destek elektrolit kullanılarak engellenir. Destek elektrolitin iki önemli rolü vardır (Riley ve Watson, 1987; Menek, 1994):

1. Hücresinin elektriksel direncini düzenler, yani direnci düşürür. Çözücünün su olması halinde bile direnç oldukça yüksektir. Hatta aprotik çözücülerde direnç daha da yüksektir. Destek elektrolit ilave edilmedikçe elektroliz uygulaması yapılamaz.

2. Çalışma elektrodu ile referans elektrot arasındaki iyonik göçü kontrol eder. Çözeltide taşıma sayılarının ölçülmesiyle ve toplam iyonik göçün belirlenmesiyle iyonların hareketlilikleri bulunur. Çözeltide potansiyel değişimi altında iyonların göçü, yalnız net iyon aktarma işlemiyle olur. Bununla beraber elektrot civarında özellikle karıştırılmayan çözeltilerde derişim farkı meydana gelebilir. Bu farklılık difüzyon akımını artırır. Bu difüzyon akımı ve göç akımlarının bağıl büyüklüklerinin belirlenmesi polarografide çok önemlidir. Elektrotta toplam akım;

$$I = I_d + I_g \quad 2.1.4.$$

dir. Taşıma sayısı;

$$t_{(i)} = Z_{(i)} u_{(i)} C_{(i)} / \sum (Z_{(i)} u_{(i)} C_{(i)}) \quad 2.1.5.$$

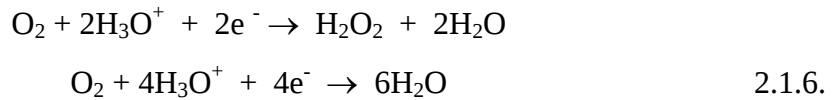
şeklinde ifade edilirse, I_g / I_d oranı polarografik çalışmalarda destek elektrolitin ne denli önemli olduğunu gösterir. Yukarıdaki eşitliklerde I_d , difüzyon akımı, I_g , göç akımı, $Z_{(i)}$, iyonik taneciğin yükü, $u_{(i)}$ iyonik taneciğin hareketliliği ve $C_{(i)}$ derişimi gösterir. Buradaki taşıma sayısı iyonik göçten kaynaklanan taşıma sayısıdır.

Yukarıdaki eşitliklerde görüldüğü gibi destek elektrolitin aşırı çözeltiye ilave edilerek, elektroaktif maddenin elektroda sadece difüzyon ile ulaşması sağlanır ve iyonik göçten meydana gelen akım ihmal edilecek kadar küçültülmüş olur. Çözeltiye incelenmek istenen elektroaktif maddeden en az 100 kat daha derişik destek elektrolit ilave edilir.

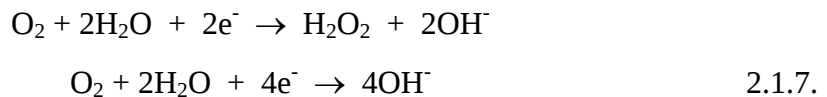
Çok yaygın olarak kullanılan destek elektrolitler KCl, LiClO₄, HCl, HClO₄, KOH ve NaOH çözeltileridir. Bununla beraber zayıf organik asitlerin tampon çözeltileri de kullanılır. Susuz ve sulu karışımlardaki çözücülerde tetraalkil amonyum tuzları ($R_4N^+X^-$, R = CH₃, C₂H₅, t-C₄H₉ ve $X^- = ClO_4^-, BF_4^-, Cl^-, Br^-, I^-$) kullanılır.

2.1.1.7. Azot Gazı

Bütün çözücülerde oksijen az veya çok çözünür. 25 °C suda yaklaşık 10⁻³ mol/l ya da 30 ppm kadar oksijen çözünür. Oksijen elektroaktif bir madde olup sulu ortamda iki basamaklı indirgenme reaksiyonu verir. Asidik ortamda (Riley ve Watson, 1987; Menek, 1994):



nötral ve bazik ortamda;



indirgenme reaksiyonları verirler. Bunlar DCE çalışma aralığına düşer. 2.1.6. ve 2.1.7. reaksiyonları polarografide iki çeşit probleme neden olur (Riley and Watson, 1987; Üneri, 1979).

1. Çalışma aralığına düşen indirgenme reaksiyonlarına ait polarogramlar, bu bölgede alınan polarogramları maskeler ve iyi bir ayırma gözlenemez.

2. Oksijenin indirgenme ürünleri, olan H_2O_2 ve OH^- elektroaktif maddeyle reaksiyon verebilir. Bu durum elektrot reaksiyonunu etkiler.

Bu nedenlerden dolayı polarogram alınmadan önce ortamdan azot gazı geçirmek suretiyle hücrede çözünmüş halde bulunan oksijen uzaklaştırılarak ortam inert kılınır.

2.1.1.8. Ilkoviç Denklemleri

Ilkoviç denkleminin türetilmesi üç temel üzerine dayanmaktadır (Meites, 1965; Crow, 1969).

1. Faraday Kanunu
2. Fick'in I. Kanunu
3. Fick'in II. Kanunu

Faraday kanunu

$$I = nF\left(\frac{dN}{dt}\right) \quad 2.1.8.$$

şeklinde ifade edilir. Burada I, elektroliz süresince uygulanan akımı, n, elektrokimyasal reaksiyon sırasında aktarılan elektron sayısını ve dN/dt ise birim zamanda elektroda ulaşan elektroaktif maddenin mol sayısını göstermektedir.

Fick'in I. Kanununa göre;

$$dN = DS\left(\frac{dC}{dx}\right)dt \quad 2.1.9.$$

dN , x uzaklığına S yüzey alanından karşı tarafa difüze olan maddenin mol sayısı, dC/dx derişim değışimini, D difüzyon katsayısını göstermektedir.

Fick'in II. Kanunu göre; birim zamanda birim hacimde derişimdeki net değışme,

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}\right) \quad 2.1.10.$$

eşitliği ile ifade edilir. 2.1.8., 2.1.9., ve 2.1.10. denklemlerinin birlikte değerlendirilmesiyle, akım düzlemsel bir elektroda doğru olursa;

$$I = nFSD \frac{(C_{\text{çöz}} - C_o)}{(\pi Dt)^{1/2}} \quad 2.1.11.$$

ya da limit akım için;

$$I_1 = nFSD \frac{C_{\text{öz}}}{(\pi Dt)^{1/2}} \quad 2.1.12.$$

ifadesi elde edilir. 2.1.12. denklemi Cottrell eşitliği olarak bilinir. Küresel bir elektroda elektroaktif maddenin difüzyonu için Fick'in II. kanununda küresel koordinatlar dikkate alınarak, difüzyon akımı;

$$I_d = 708nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}C \quad 2.1.13.$$

ortalama difüzyon akımı ise;

$$I_d = 607nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}C \quad 2.1.14.$$

ile verilir. Burada C, derişim (mol/m^3), m, cıvanın akış hızı (kg/s), t, cıva damla ömrünü (s) göstermektedir. 2.1.13. ve 2.1.14. eşitlikleri “Ilkoviç denklemi” olarak adlandırılır.

2.1.1.9. Heyrovsky – Ilkoviç Denklemi

Elektrokimyasal bir reaksiyonda, indirgenebilen veya yükseltgenebilen maddelere uygulanan Heyrovsky–Ilkoviç denklemi iki denklemden türetilir (Riley ve Watson, 1987; Meites, 1965).

1. Ilkoviç denklemi

2. Nernst denklemi

İndirgenebilen veya yükseltgenebilen maddeler elektrokimyasal reaksiyon sonunda ya çözeltiye geçer ya da cıva damlasıyla amalgam oluşturur.



şeklinde bir reaksiyon için Ilkoviç denklemi;

$$I = 708nD_{\text{yük}}^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}(C^{\text{yük}} - C_o^{\text{yük}}) \quad 2.1.16.$$

veya

$$I = k(C^{\text{yük}} - C_o^{\text{yük}}) \quad 2.1.17.$$

şeklinde verilebilir. Benzer reaksiyon,



$$I = 708nD_{\text{ind}}^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}(C_o^{\text{ind}} - C^{\text{ind}}) \quad 2.1.19.$$

veya

$$I = k'(C_o^{\text{ind}} - C^{\text{ind}}) \quad 2.1.20.$$

şeklinde ifade edilebilir. Elektroda ulaşan elektroaktif madde süratle indirgendiğinden, indirgenme reaksiyonları için (katodik) çözeltide indirgenmiş madde derişimi sıfırdır.

$$I = k' C_o^{\text{ind}} \quad 2.1.21.$$

Bu eşitlikler Nernst eşitliğinde yerleştirilirse,

$$E = E^{\circ} - \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln\left(\frac{C_o^{\text{ind}}}{C_o^{\text{yük}}}\right) \quad 2.1.22.$$

elde edilir.

Yukarıda elde edilen eşitliklerden C_o^{ind} ve $C_o^{\text{yük}}$ çekilerek Nernst eşitliğinde yerine konur ve gerekli düzenlemeler yapıldığında aşağıdaki eşitliklere erişilir.

$$E = E^{\circ} - \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln\left[\left(\frac{D_{\text{yük}}^{1/2}}{D_{\text{ind}}^{1/2}}\right)\left(\frac{I}{I_d - I}\right)\right] \quad 2.1.23.$$

$$E = E^{\circ} - \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln\left[\frac{D_{\text{yük}}^{1/2}}{D_{\text{ind}}^{1/2}}\right] - \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln\left[\frac{I}{I_d - I}\right] \quad 2.1.24.$$

Yukarıdaki eşitliklerde derişim yerine aktiflikler (çözeltinin çok seyreltik olması durumunda aktiflik yerine derişim alınabilir) alındığında;

$$E = E^{\circ} - \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln\left[\left(\frac{f_o^{\text{ind}}}{f_o^{\text{yük}}}\right)\left(\frac{D_{\text{yük}}^{1/2}}{D_{\text{ind}}^{1/2}}\right)\right] - \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln\left[\frac{I}{I_d - I}\right] \quad 2.1.25.$$

Heyrovsky-Ilkoviç denklemi elde edilmiş olur. Burada f elektrot yüzeyinde indirgenebilen veya yükseltgenebilen elektroaktif maddenin aktiflik katsayılarıdır. Söz konusu denklem yarı dalga potansiyelinin nicel belirlenmesi ve elektroaktif maddelerin fizikokimyasal özelliklerinin belirlenmesi açısından önemlidir. $E_{1/2}$ için,

$$E_{1/2} = E^{\circ} - \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln\left[\left(\frac{f_o^{\text{ind}}}{f_o^{\text{yük}}}\right)\left(\frac{D_{\text{yük}}^{1/2}}{D_{\text{ind}}^{1/2}}\right)\right] \quad 2.1.26.$$

ifadesi yazılabilir. Sonuçta Heyrovsky – Ilkoviç denklemi aşağıdaki gibi verilir.

$$E = E_{1/2} - \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln\left[\frac{I}{(I_d - I)}\right] \quad 2.1.27.$$

Anodik reaksiyon için benzer şekilde,



reaksiyonu için,

$$E = E^{\circ} - \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln\left(\frac{D_{\text{ind}}^{1/2}}{D_{\text{yük}}^{1/2}}\right) - \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln\left[\frac{(I_d - I)}{I}\right] \quad 2.1.29.$$

eşitliği elde edilir.

Anodik ve katodik reaksiyonların her ikisi birlikte olduğunda Heyrovsky – Ilkoviç denklemi, katodik reaksiyonlar için;

$$E = E_{1/2} - \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln \left[\frac{I}{(I_d - I)} \right] \quad 2.1.30.$$

eşitliğiyle ve anodik reaksiyonlar için ise,

$$E = E_{1/2} - \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln \left[\frac{(I_d - I)}{I} \right] \quad 2.1.31.$$

eşitliğiyle ifade edilir. Türetilen eşitlikler birlikte değerlendirilerek,

$$E = E_{1/2} - \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln \left[\frac{(I_d)_a - I}{I - (I_d)_c} \right] \quad 2.1.32.$$

genel denklemi elde edilir. Burada $(I_d)_a$ ve $(I_d)_c$ sırasıyla anodik ve katodik difüzyon akımlarını temsil etmektedir.

2.1.1.10. Polarografik Teknikler

DCE çalışma elektrodunun kullanıldığı, potansiyel-akım değişimini inceleyen elektrokimyasal tekniğe “polarografi” denildiği daha önce belirtilmişti. Çalışma elektrodu olarak yüzeyi sabit olan bir elektrot kullanılması durumunda bu yönteme genel olarak “voltametri” adı verilir. Başlıca polarografi ve voltametri türleri:

1. Doğru Akım Polarografisi (DCP)
2. Puls Teknikleri
 - a) Normal Puls Polarografisi (NPP)
 - b) Diferansiyel Puls Polarografisi (DPP)
 - c) Kare Dalga Voltametrisi (SWV)
3. Potansiyel Tarama Teknikleri
 - a) Doğrusal Tarama Voltametrisi (LSV)
 - b) Dönüşümlü Voltametri (CV)

biçiminde sıralanabilir.

2.1.1.10.1. Puls Teknikleri

2.1.1.10.1.1. Normal Puls Polarografisi

NPP’de başlangıçta reaksiyon mevcut değildir. Elektroda kare dalgalar şeklinde potansiyel uygulanır. Şekil 2.1.4.’de akımın zamanla değişimi ve dalga şekilleri gösterilmiştir. Elektroda potansiyel uygulandıktan bir süre sonra puls uygulanır. Akım, potansiyeli başlangıç noktasına dönmeden çok kısa bir süre içerisinde kaydedilir. Burada puls uygulaması süresince elektrotta meydana gelen çift tabakadan dolayı oluşan akım sıfıra doğru gider. Sonuçta ölçülen akım yalnız faradaik akım olur. Takip eden damlada ise puls genliği hafifçe artırılarak tekrarlanır. Bu işlem istenilen potansiyel sınırına kadar devam eder (Nişli, 1982).

NPP’de I-E değişimi, DCP’ye benzerdir. Bu nedenle limit akım, Cottrell denklemi ile verilir;

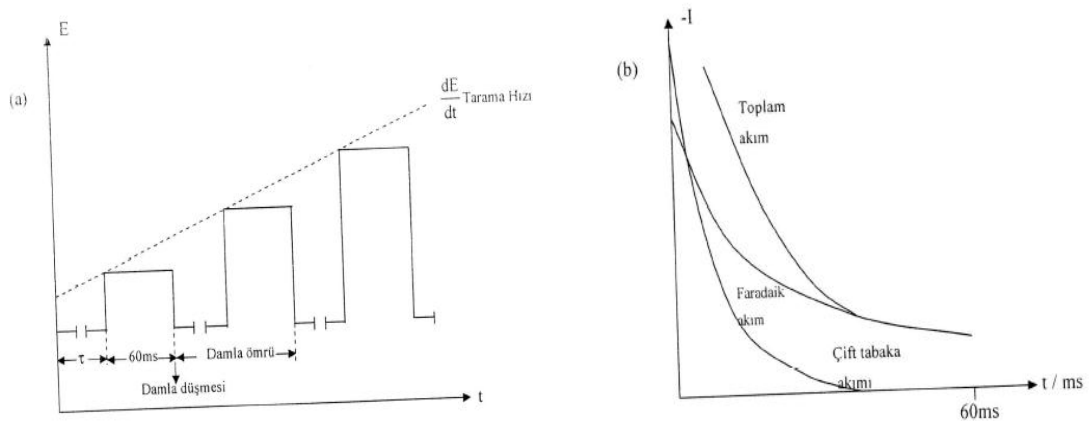
$$I = nFCA \left(\frac{D}{\pi t_m} \right)^{1/2} \quad 2.1.32.$$

Bu eşitlik, tersinir durumlar için akım-potansiyel (I-E) eğrisi doğru akım polarografisinde olduğu gibi, Heyrovsky – Ilkoviç denklemi şeklinde yazılabilir.

$$E = E_{1/2} + 2,303 \left(\frac{RT}{nF} \right) \log \left[\frac{(I_1 - I)}{I} \right] \quad 2.1.33.$$

I_1 (NPP’de limit akım) / I_d (DCP’de limit akım) oranı 6 ile 7 arasında bir değer alır. Bu oran NPP ile elde edilen değerlerin DCP ile edilen değerlerden daha duyarlı olduğunu gösterir.

Ilkoviç denkleminin, doğru akım ve normal puls polarografisi için geliştirilmiş şekilleri vardır.



Şekil 2.1.4. a) Puls, b) akım-zaman grafikleri (Greef ve ark., 1985)

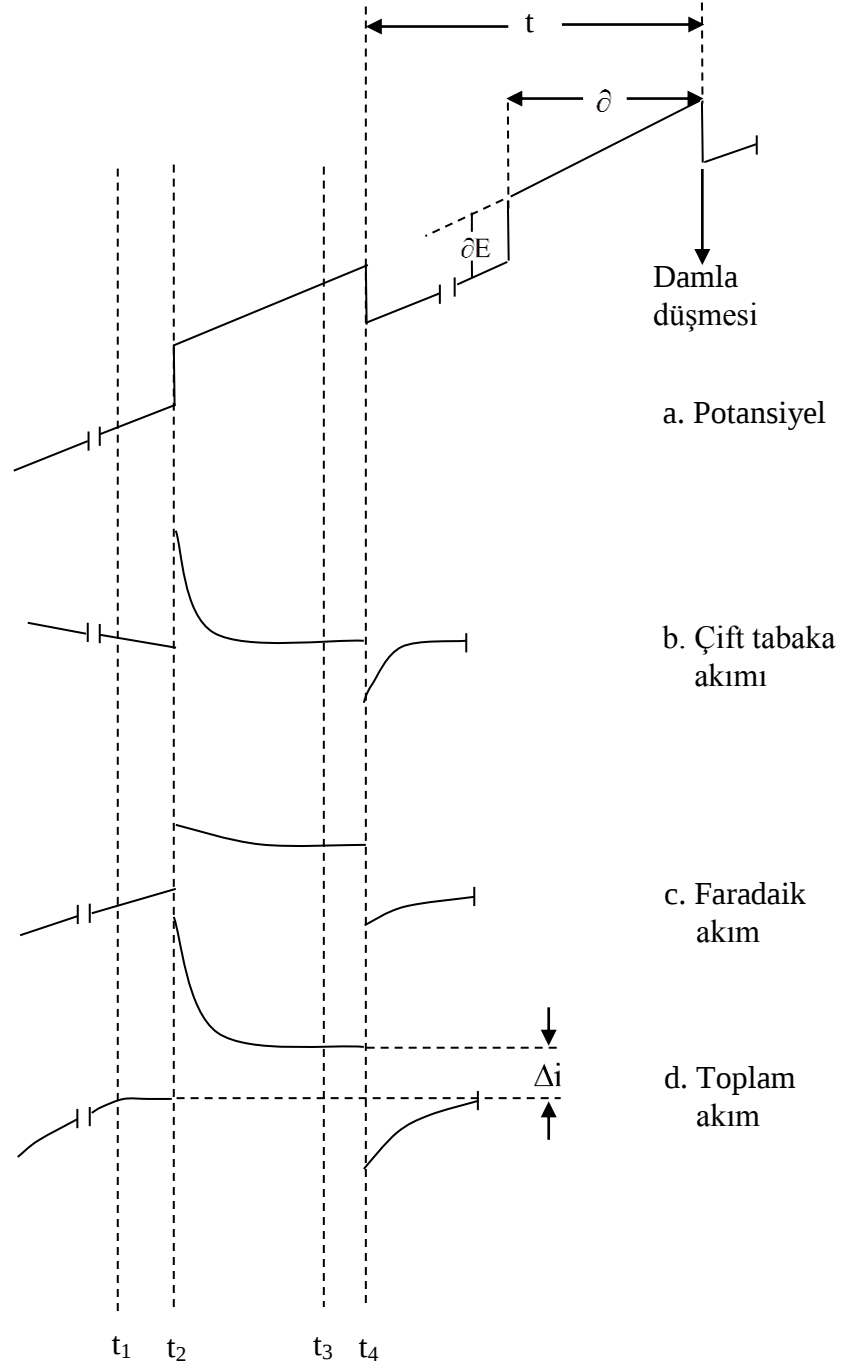
2.1.1.10.1.2. Diferansiyel Puls Polarografisi

DPP’de doğru akım potansiyeli üzerine her cıva damlası ömrü sonuna doğru sabit genlikli (yaklaşık 50 mV) pulsar bindirilir. Akım puls uygulamadan hemen önce ve pulsun sonuna doğru ölçülerek fark alınır. Bu nedenle DPP’de polarografik pik şeklinde ortaya çıkar. DPP’de uygulanan potansiyel-zaman grafiği Şekil 2.1.5.’de verildiği gibidir (Greef ve ark.,1985).

DPP’de piklerin ayırma gücü oldukça yüksektir. DCP’de pikler arası potansiyel farkının 300 mV veya daha fazla olması gerekirken DPP’de pikler arası potansiyel farkının 50-100 mV arasında olması analitik çalışmalar için yeterlidir. Bu da DPP’nin diğer yöntemlere olan üstünlüğünü göstermektedir. Bu nedenle günümüz polarografi çalışmalarında DCP ve NPP tekniklerinden ziyade DPP tekniği tercih edilmektedir. Polarografik çalışmalarda DPP’de puls genliği seçimi önemlidir. DPP cihazlarının çoğunda puls genliği genellikle 50 mV olarak seçilmiştir. Pik akımı tersinir reaksiyonlar ve difüzyon kontrollü sistemler için Parry ve Osteryoung tarafından türetilen aşağıdaki denklem ile verilir (Riley ve Watson,1987; Bard ve Faulkner,1980; Greef ve ark.,1985).

$$I_p = n^2 F^2 A C D^{1/2} E / 4RT (\pi t_m)^{1/2} \quad 2.1.34.$$

Pik genişliği ayırma gücünü azaltır. Bu nedenle puls genliği seçimi yapılırken ayırma gücü dikkate alınmaktadır. DPP’de düşük tarama hızları seçilmelidir. Tarama hızları yüksek seçilirse piklerin ayrımı güçleşir. Kalibrasyon çalışmaları için pik alanları ya da pik yükseklikleri seçilmelidir. Pik alanına göre pik yüksekliğinin ölçümü daha uygundur. Pik alanları elektroliz süresince geçen akımla orantılı olduğundan dolayı derişimle de orantılıdır (Menek, 1994).



Şekil 2.1.5. a) DPP potansiyel-zaman ilişkisi, **b)** Yüklenen akım-zaman ilişkisi, **c)** Faradaik akım-zaman ilişkisi, **d)** Toplam akım-zaman ilişkisi

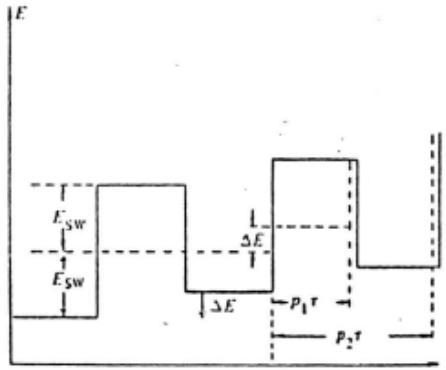
2.1.1.10.1.3. Kare Dalga Voltametrisi

SWV tekniği, nicel analizlerde büyük gelişme sağlamış bir yöntemdir. Bu tekniğe göre, zamana bağlı olarak uygulanan potansiyel Şekil 2.1.6.'da görüldüğü gibidir. Her bir kare dalga periyodunda, $p_1\tau$ zamanında ileri yöndeki pulsun sonu ve $p_2\tau$ tersi yöndeki pulsun uygulanmasıyla I_{ileri} ve I_{geri} yöndeki akımlar ölçülür (Greef ve ark., 1985) ve aradaki fark potansiyele karşı olarak kaydedilir. Tersinir bir sistem için Şekil 2.1.7.'de SWV ile elde edilen bir voltamogram görülmektedir.

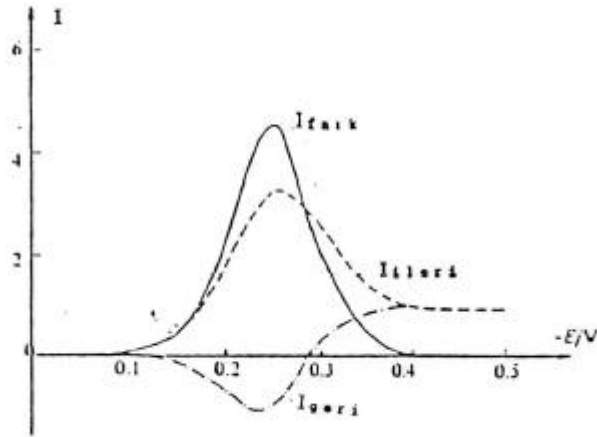
Son yıllarda SWV kinetik çalışmalar için kullanılmaya başlanmıştır (Greef ve ark., 1985; Menek, 1994). Genellikle uygulanan puls yüksekliği 5 ile 100 mV arasındadır ve tarama hızı 30 mV'dan birkaç yüz volta kadar değişebilir.

SWV, NPP ve DPP'ne göre daha yaygın kullanılan, daha hızlı ve duyarlı bir tekniktir. DPP ve NPP ile birkaç dakikada yapılan analizler SWV ile birkaç saniyede yapılabilmektedir.

Bütün bu polarografik puls tekniklerinde amaç, kapasitif akımı minimuma indirerek, analitik çalışmalar için de uygulanabilir yöntemler geliştirmektir. Puls teknikleri DC polarografi tekniğinden çok daha duyarlıdır ve ayırma gücü daha yüksektir.



Şekil 2.1.6. SWV'inde potansiyel-zaman değişimi



Şekil 2.1.7. Tersinir bir sistem için SWV voltamogramı

2.1.1.10.1.4. Potansiyel Tarama Teknikleri

a) Doğrusal Tarama Voltametrisi (LSV)

b) Dönüşümlü Voltametri (CV)

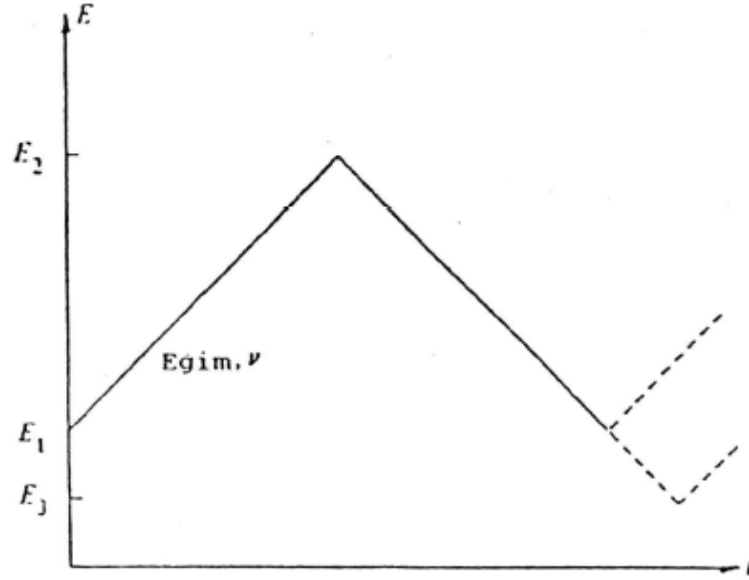
Potansiyel tarama teknikleri içerisinde yer alan LSV ve CV teknikleri benzer özelliklerinden dolayı aynı grupta incelenir.

Reaksiyon mekanizmalarının aydınlatılmasında CV ve LSV voltametrik teknikler tercih edilir.

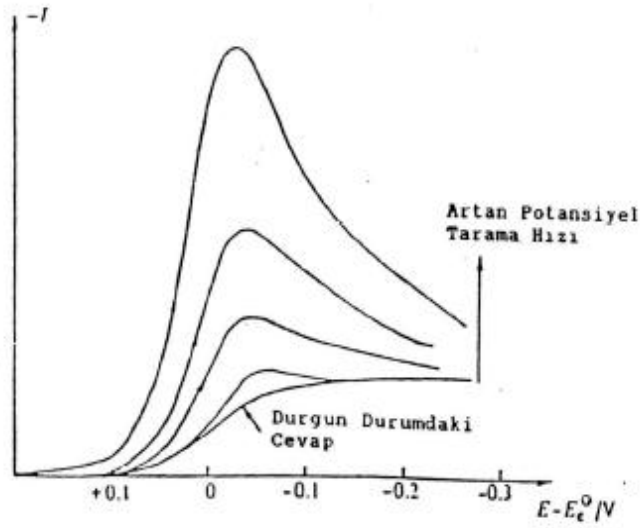
Taramalı ölçümler için potansiyel-zaman ilişkisi Şekil 2.1.8.'de ve farklı tarama hızlarında elde edilen LSV voltamogramları Şekil 2.1.9.'da görülmektedir. E_1-E_2 veya E_2-E_3 aralığı tarandığında teknik "Doğrusal Tarama Voltametrisi (LSV)" olarak adlandırılır. Eğer tarama işlemi E_1 'den E_2 'ye, E_2 'den tekrar aynı tarama hızıyla başlangıç potansiyeline (E_1) doğru tarama yapılırsa teknik "Dönüşümlü Voltametri (CV)" adını alır (Greef ve ark., 1985).

Eğer doğrusal tarama işlemi (E_1-E_2) potansiyeli ters yönde uygulanarak başlangıç değerinde (E_1-E_2) sonuçlandırılırsa; katodik yönde indirgenen elektroaktif madde, kararlılığına bağlı olarak anodik yönde tekrar yükseltgenir. Tarama hızları, deney şartlarına bağlı olarak birkaç mV/s'den birkaç yüz V/s'ye kadar olabildiği gibi birkaç bin V/s' ye kadar da uygulanabilmektedir. Yüksek tarama hızlarında çift tabaka oluşumu ve (IR) düşmesi gibi deneysel hatalara neden olan problemlerle karşılaşilmektedir. Bu tür problemler mikro elektrotlar kullanılarak minimuma indirilir.

CV'de tarama hızları değiştirilerek pik yüksekliklerinden, ileri ve geri tarama piklerinden hareketle elektrokimyasal reaksiyonlar hakkında bilgi edinmeye ilaveten ileri tarama hızlarından hareketle kinetik verilere de erişilebilmektedir.



Şekil 2.1.8. Taramalı voltametri de potansiyel-zaman ilişkisi



Şekil 2.1.9. Farklı potansiyel tarama hızlarında elde edilen LSV voltamogramları

2.1.2.1. Damlayan Cıva Elektrodu

Oldukça basit yapıya sahip olan Damlayan Cıva Elektrot (DCE) avantajları şu şekilde sıralanabilir [Meites, 1965; Riley ve Watson, 1987; Menek, 1994]:

1. Elektrot yüzeyi daima taze olduğu için elektrokimyasal reaksiyon tekrarlanabilir özelliğe sahiptir. Ayrıca akım şiddeti elektroliz süresine bağlı değildir.
2. Elektrokimyasal değişikliğe uğrayan madde miktarı çok az olduğu için deney çok defa tekrarlanabilir.
3. Hidrojenin Cıva üzerindeki yüksek aşırı geriliminden dolayı oldukça negatif potansiyellerde çalışılabilir.
4. Cıva geniş bir potansiyel aralığında soy metal karakteri taşır. +0,4 ile -2,6 V gibi geniş bir çalışma aralığına sahiptir.
5. Boyutları küçük olduğundan küçük hacimli çözeltilerle çalışılabilir.
6. Küresel olduğu için yüzeyi kolaylıkla hesaplanabilir.
7. Normal şartlar altında sıvı olduğu için homojen yüzeylidir.

En önemli dezavantajı ise, toksik etkiye yani zehirleyici özelliğe sahip olmasıdır.

Bu nedenle polarografi yerine git gide katı elektrotların kullanıldığı voltametri tercih edilmeye başlanmıştır.

2.1.2.2. Katı Elektrotlar

Voltametrde, çalışma elektrodu olarak karbon, platin, altın ve gümüş vb. katı elektrotların yanı sıra modifiye katı elektrotlar da kullanılır. Katı elektrotların genel olarak özellikleri aşağıda sıralanmıştır (Meites, 1965; Riley ve Watson, 1987; Menek, 1994):

1. Elektrokimyasal değişikliğe uğrayan madde miktarı çok az olduğu için deney çok defa tekrarlanabilir.
2. Hidrojenin aşırı gerilimi büyük olan katı elektrotlar tercih edilir.
3. Boyutları küçük olduğundan küçük hacimli çözeltilerle çalışılabilir.
4. Yüzeyi kolaylıkla hesaplanamaz.

2.2. AZO BOYARMADDELERİ

2.2.1. Azo Boyarmaddelerinin Genel Özellikleri

Tekstil, kağıt, plastik, deri, kozmetik ve besin endüstrisi gibi çeşitli alanlarda maddelerin çekiciliğini artırmak ve göze hoş görünmelerini sağlamak için cisimlerin renklendirilmesinde kullanılan bileşiklere genel olarak boyarmadde denir (Mastragostino ve ark., 1968).

Boyarmaddeler, genellikle organik bileşiklerden sentezlenmiş olup, yapılarında bulundukları gruplara (azo, antrakınon, indigo, triarilmetan, azometin, ftalosiyenin) ve uygulama yöntemlerine (asidik, bazik, küpe, reaktif ve mordant) göre sınıflandırılırlar (Başer ve İnancı, 1990). Boyarmaddeler yapılarına göre sınıflandırıldıklarında en başta azo boyarmaddeler gelmektedir. Azo boyarmaddelerin yapısında iki ya da daha fazla sayıda aromatik halkayı birleştiren ve meydana gelen konjuge sistemin bir parçasını oluşturan kromofor olarak azo grubu ($-N=N-$) bulunmaktadır.

Bir azo bileşiğinin boyarmadde karakterini alabilmesi için azobenzendeki azo kromofor ($-N=N-$) grubundan başka amino, hidroksi gibi kimyasal reaksiyon verebilecek oksokrom gruplarını da yapısında taşımalıdır. Oksokrom gruplar boyarmaddenin mevcut renginin derinleşmesini sağlarken, boyarmaddenin erime noktasını ve çözünürlüğü gibi fiziksel ve kimyasal özelliklerini değiştirmektedir.

Azo boyarmaddeleri yapılarında bulundukları azo grubunun sayısına göre; mono-, di-, tri- ve poliazo boyarmaddeleri olarak adlandırılırlar (Mastragostino ve ark., 1968; Başer ve İnancı, 1990). Azo grubunu taşıyan bileşiklere çeşitli süstitüe grupların girmesi veya molekülde iki, üç ya da daha fazla azo grubunun bulunması ile hemen hemen tüm renklerin oluşturulması mümkün olmaktadır. Örnek olarak aşağıdaki azo boyarmaddeleri verilebilir:

$\text{Aril}-N=N-\text{Aril}$	Sarı, Oranj
$\text{Aril}-N=N-\text{Heterosiklik Halka}$	Kırmızı, Sarı
$\text{Aril}-N=N-\text{Aril(veya Naftalin)}-N=N-\text{Aril}$	Kırmızı, Mavi, Yeşil, Siyah

2.2.2. Azo Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

Boyarmaddeler birkaç şekilde sınıflandırılabilir. Sınıflandırmada çözünürlük, kimyasal yapı, boyama özellikleri, kullanım yerleri gibi çeşitli karakteristikler göz önüne alınabilir. Çalışmalarda tercih edilen boyarmaddelerin boyama özelliklerine göre adlandırılmasından dolayı boyama özelliklerine göre sınıflandırma incelenmiştir (Başer ve İnanıcı, 1990)

2.2.2.1. Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırılma

1. Bazik (katyonik) Boyarmaddeler
2. Asit Boyarmaddeler
3. Direkt Boyarmaddeler (Substantif Boyarmaddeler)
4. Mordan Boyarmaddeler
5. Reaktif Boyarmaddeler
6. Küpe Boyarmaddeleri
7. İnkişaf Boyarmaddeleri
8. Metal-kompleks Boyarmaddeler
9. Dispersiyon Boyarmaddeleri
10. Pigment Boyarmaddeleri

şeklinde sınıflandırılabilir (Başer ve İnanıcı, 1990). Çalışılan boyarmaddelerin adlandırılmasından dolayı asit, direkt ve mordan boyarmaddeler kısaca açıklanmıştır.

2.2.2.1.1. Mordan Boyarmaddeler

Mordan sözcüğü ,boyarmaddeyi elyafa tesbit eden madde veya bileşim anlamını taşır. Bunlar asidik ve bazik fonksiyonel gruplar içerir ve bitkisel ve hayvansal elyaf ile kararsız bileşikler oluşturur. Bu nedenle hem elyaf hem de boyarmaddeye karşı aynı kimyasal ilgiyi gösteren bir madde (mordan), önce elyafa yerleştirilir; daha sonra elyaf ile boyarmadde suda çözünmeyen bir bileşik vermek üzere reaksiyona sokulur. Böylece boyarmaddenin elyaf üzerine tutunması sağlanır.

2.2.2.1.2. Asit Boyarmaddeler

Genel formülü $Bm-SO_3^-Na^+$ (Bm: boyarmadde, renkli kısım) şeklinde yazılabilen asit boyarmaddeleri, molekülde bir veya birden fazla $-SO_3H$ sülfonik asit grubu veya $-COOH$ karboksilik asit grubu içerir. Bu boyarmaddelere asit boyarmaddeler ismi verilmesinin nedeni uygulamanın asit banyolarında olması ve hemen hemen hepsinin organik asitlerin tuzları oluşudur.

2.2.2.1.3. Direkt Boyarmaddeler (Substantif Boyarmaddeler)

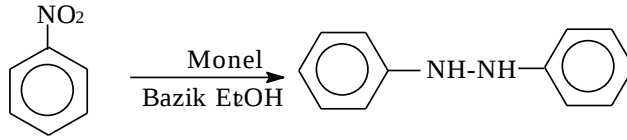
Direkt boyarmaddeler genellikle sülfonik, bazen de karboksilik asitlerin sodyum tuzlarıdır. Yapı bakımından direkt ve asit boyarmaddeler arasında kesin bir sınır yoktur. Boyama yöntemi bakımından farklıdır. Direkt boyarmaddeler önceden bir işlem yapılmaksızın (mordanlama) boyarmadde çözeltisinden selüloz veya yüne doğru doğrudan doğruya çekilir.

2.2.3. Çalışma Elektrotlarının Genel Özellikleri

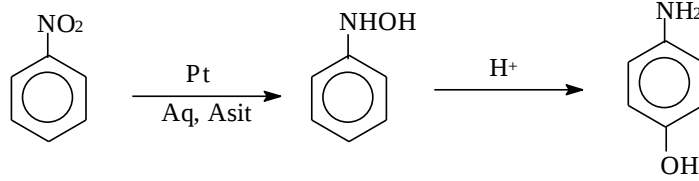
Elektrotlar yapı özelliklerine bağlı olarak farklı türden elektrokimyasal reaksiyonlar verebilir. Özellikle organik moleküller dikkate alındığında farklı elektrot materyalleri üzerinde indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarında farklılıklar gözlenebilir ve dolayısıyla farklı ürün veya ürünlerle karşılaşılır. Bu açıdan bakıldığında elektrokimya için reaksiyon seçiciliğinden söz edilir. Aynı zamanda farklı elektrot materyalleri kullanılmak suretiyle farklı ürünler sentezlemek üzere endüstriyel tasarımlar yapılabilir.

Aşağıda farklı elektrot ve elektrolitler kullanılarak nitro bileşiklerinden elde edilen farklı ürünler gösterilmiştir.

Aromatik ve alifatik nitro bileşikleri bir çok organik maddelerin sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanılır. Bazik ortamda monel alaşımı kullanılarak nitrobenzenden %90 verimle hidrazo benzen bileşiği sentez edilir. Nitro bileşiklerin alifatik türevleri ise asidik ortamda karşılık gelen aminlere indirgenir.



Aromatik nitro bileşikler, Pt elektrot kullanıldığında asidik ortamda hidroksil amine ve daha sonra ise paraaminofenole dönüşür.



Nitrobenzenin farklı ortam ve elektrotlardaki indirgenme ürünleri aşağıdaki çizelgede verilmiştir.

Çizelge 2.1. Nitrobenzenin farklı ortam ve elektrotlardaki indirgenme ürünleri

Mol başına elektron	Reaksiyon ortamı	katot	ürün
6	% 10 HCl	Pt	
4	Asit çözeltisi	Zn	
4	Asit çözeltisi	Monel ¹	
3	Su-etanol NaAc	Ni	
4	Organik asit Na tuzu	Bronz	
5	Bazik etanol	Sn, Monel	

Çizelgedeki örnekler incelendiğinde, elektrokimyasal reaksiyonların gidişatını belirlemede çözelti ortamı ve kullanılan elektrotların önemli ölçüde rol oynadıkları görülür. Bu nedenle moleküler düzeyde meydana gelebilecek olası reaksiyon mekanizmalarının aydınlatılmasına yönelik araştırmalar voltametrik teknikler yardımıyla gerçekleştirilir.

¹ Monel*: %68 Ni-%29 Cu-%3 Fe, Mn, Si, C karışımından oluşan sert, aşınmaya dayanıklı alaşım Bronz: Cu-Sn karışımından oluşan alaşım

Voltametrde elektrot reaksiyonları farklı elektrot materyalleri kullanılarak incelenir. En önemlisi seçilen elektrot, çalışılan ortamda inert davranmalıdır. Yani herhangi bir indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonuna maruz kalmamalıdır. Bu özellikler nedeniyle voltametrde bir çok elektrot materyali kullanılır ve araştırma amaçlı denemeler yapılır.

Aşağıda çizelgede Hg, Pt ve C elektrotlarının farklı çözelti ortamlarına bağlı olarak çalışma aralıkları verilmiştir.

Çizelge 2.2. Hg, Pt ve C elektrotlarının çözelti ortamları ve çalışma aralıkları

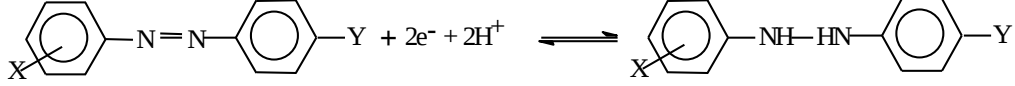
Elektrot	Çözücü	Destek Elektrolit	Potansiyel(V)							
			+4	+3	+2	+1	0	-1	-2	-3
Hg	su	1M H ₂ SO ₄								
		1M KCl								
		1M NaOH								
		0,1M Et ₄ NOH								
C	su	1M HClO								
		1M KCl								
Pt	su	1M H ₂ SO ₄								
		tampon pH 7								
		1M NaOH								
	asetonitril	0,1M TBABF								
	benzonitril	0,1M TBABF								
	PC	0,1M TEAP								
	tetrahidrofuran	0,1M TBAP								
	dimetilformamit	0,1M TBAP								
	klorodimetilen	0,1M TBAP								

Çizelge incelendiğinde elektrodun ve çözelti ortamının doğasına bağlı olarak çalışılan potansiyel aralığının değiştiği görülmektedir.

Altın, Platin ve Camsı karbon elektrotlar, temel olarak anodik tarama için kullanılır. Anodik tarama için sınırlama, asidik çözeltilerde 1 V'dan (DKE'ya karşı) daha pozitif potansiyellerde suyun yükseltgenmesinden kaynaklanır (Adams, 1969).

2.2.4. Azo Bileşiklerinin Polarografik ve Voltametrik Davranışları

Azo bileşiklerinin elektrokimyasal indirgenmeleri aşağıda görüldüğü gibidir (Thomas ve Boto,1975; Menek,1994).



2.2.1.

Bu tip indirgenme reaksiyonları genellikle iki ya da dört elektron transferi ile oluşur. Buna göre yukarıda denklemde verilen reaksiyonlardaki, X ve Y sübstituentlerine bağımlı olarak kompleks elektrot reaksiyonları gözlenebilir. Yukarıdaki 2.2.1. reaksiyonu oldukça basit ve temel bir indirgenme mekanizması olmasına rağmen, yapılan çalışmalar bu bileşiklerin polarografik davranışlarının çok karışık olduğunu gösterir. (2.2.1.) reaksiyonunun tersinir olduğu kabul edilirse polarografik dalganın şekli Nernst denklemi ile tanımlanabilir. Yarı dalga potansiyelinin ($E_{1/2}$), pH ile değişimi (25°C),

$$E_{1/2} = \text{Sabit} - (0,0591 \frac{p}{n})\text{pH} \quad 2.2.2.$$

şeklinde verilir. Burada p ve n sırasıyla reaksiyona katılan proton ve elektron sayılarını gösterir.

Azo bileşiğinin indirgenmesi için yarı dalga potansiyeli $p=n=2$ olması durumunda çözeltinin pH'sının her bir birim artması durumunda $E_{1/2}$, -0,0591 V değişir.

Azo bileşikleri üzerine çalışmalar ilk olarak 1920'li yıllarda Connant ve Pratt (1926) tarafından yapılmıştır. Birçok araştırmacı azo boyarmaddesi ve onun türevlerinin elektrokimyasal reaksiyon mekanizması ile ilgili yıllarca çalışmalar yapmıştır. Yapılan çalışmalarda -N=N- çift bağının bir ya da iki basamakta azo boyarmaddesinin yapısına, komşu sübstituentlerin doğasına ve destek elektrolitin pH değerine bağlı olarak $2\text{e}^-/2\text{H}^+$ harcanmasıyla hidrazo (-NH-NH-) ya da $4\text{e}^-/4\text{H}^+$ harcanmasıyla amine (-NH_2) elektrokimyasal olarak indirgendiği görülmektedir (Laitinen ve Kneip, 1956; Florence, 1965a,1965b; Barek, 1985; 1989a, 1989b; Menek, 1994; Florence ve Farrar, 1964; Issa ve ark., 1973; Goyal ve Srivastova, 1993; Jain ve ark., 2003; Jayadevappa ve ark., 2006; Menek ve Karaman, 2006; Mandic ve ark., 2004; Ghoneim ve ark., 2008).

2.2.5. Sübstitüe Azobenzenler

Sübstitüe azobenzenlerin elektrokimyası temel olarak sübstitüentlerin elektron çekici ya da kuvvetli elektron verici gruplar olduğu zaman yukarıda azo bileşikleri için anlatılanlara benzerdir (Menek,1994).

Sübstitüe azobenzenlerdeki azo grubunun elektrokimyasal indirgenme sonucu sübstitüent etkisi yarı dalga potansiyelinde kaymalara neden olur. Aynı zamanda elektrokimyasal reaksiyon mekanizmasını da etkiler. Elde edilen verilerden hareketle teorik organik kimyada karşılaşılan problemlere açıklık getirmek için yararlanılır.

Azo bileşikleri üzerine yapılan çalışmalarda orto pozisyonundaki sübstitüentler haricinde, Hammet sabitleri ile yarı dalga potansiyeli arasında doğrusal bir ilişkinin olduğu gözlenmiş (sübstitüe etkisine bağlı olarak incelenen aromatik azo bileşikleri için yarı dalga potansiyelleri ile Hammet sabitleri arasında doğrusal ilişkinin olduğu bulunmuş), fakat orto pozisyonunda bulunan azo bileşikleri için yarı dalga potansiyeli ile Hammet sabitleri arasında sterik etkiden dolayı doğrusal bir ilişkinin olmadığı belirlenmiştir (Menek, 1994).

2.2.5.1. Elektron Çekici Sübstitüentler

Elektron çekici sübstitüentler (-COOH, -SO₃H ve -CN gibi) azo grubunun iki elektronlu indirgenmesini kolaylaştırır. Aynı zamanda azo grubu üzerindeki bazikliği azaltır. Bu nedenle protonlama reaksiyonunun gerçekleşmesi zorlaşır (Menek, 1994).

Sübstitüentlerin aromatik halkadaki pozisyonuna bağlı olarak elektrot reaksiyonunda farklılıklar meydana gelebilir. Genellikle elektron çekici grup bulunduran azo bileşikleri için elektrot reaksiyonu 2.2.1.'deki gibi verilir.

2.2.5.2. Kuvvetli Elektron Verici Sübstitüentler

Denklem 2.2.1.'de belirtildiği gibi aromatik azo bileşiklerinin indirgenmesi yalnız iki elektron katılmasıyla olur. Bununla beraber, elektron verici sübstitüentler, azo grubu üzerindeki elektron yoğunluğunu artıracığından ve protonlanma reaksiyonu kolaylıkla oluşacağından indirgenme reaksiyonları dört elektron ve dört proton katılmasıyla gerçekleşir, yani molekül azo grubundan parçalanarak karşılık geldikleri aminlere dönüşür (Patai, 1975; Menek, 1994).

2.2.6. Azo Boyarmaddelerin Spektroskopik Özellikleri

Azo boyarmaddelerinde molekül orbitallerinin oluşumu sırasında azo grubunu oluşturan azot atomlarının sp^2 hibritleşmesi, aynı zamanda kalan p elektronlarının azot atomları arasında π bağıını oluşturduğu düşünülmektedir (Patai, 1975).

UV-Gör spektroskopi tekniği ile azo boyarmaddelerin yapılarında bulunan azo grubunun $n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri nedeniyle renkli çözelti ve bileşikler oluştururlar. Hazırlanan çözeltiler incelendiğinde asidik, bazik ve çözücü bileşimlerine bağlı olarak farklı renkler oluştururlar. Bu durum molar absorpsiyon katsayılarının yüksek olması ve analitik olarak karakteristik absorpsiyon bandlarına sahip olduklarını gösterir ve dolayısıyla tayin edilebilir.

Alifatik azo bileşiklerinde uzun dalga boyundaki band 34-380 nm de gözlenmektedir. Bir veya iki benzen halkası ile bu grubun konjugasyonu en uzun dalga boyundaki geçişte büyük bir batokromik kaymaya sebep olmakta ve azo benzen için bu geçiş 449 nm'de gözlenmektedir. Konjugasyonla birlikte π^* enerjisi düşürülürken n orbitallerinin enerjisi değişmez. Bu durumda $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin enerjileri azalır ve daha uzun dalga boyuna kayar. Ancak dolu en yüksek enerjili π orbitalinin enerjisi konjugasyonla artar ve dolayısıyla $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinin de enerjisi azalır ve yine uzun dalga boyuna kayar (Patai, 1975; Griffith, 1976; Topçu, 2004; Karcı, 2008).

2.3. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Aromatik azo boyarmaddelerinin yaygın olarak tekstilde kullanılmaktadır (Sawada ve ark., 2003; Dixit ve ark., 2007; Trofimov ve ark., 2006; Towns, 1999; Hallas ve Towns, 1997; Ma ve Song, 2008).

Azo boyarmaddeleri ayrıca sensörlerde (Makedonski ve ark., 2004; Mohr ve ark., 1999; Herzog ve Arrigan, 2005; Yin ve ark., 2007), çevreye zarar veren elementlerin eser miktarda analizlerinde (Eisner ve ark., 1999; Bas ve Kakubowska, 2008) kullanılması, nedenleriyle de yeni azo boyarmaddeleri sentezlenmektedir. Ayrıca yeni uygulama alanları geliştirilmekte olup bunlar arasında optik derleyiciler, ink-jet yazıcının mürekkeplerinde ve sıvı kristal alanlarında uygulamaları yaygınlık kazanmaktadır.

Azo boyarmaddelerinin geniş çaplı kullanılmasından kaynaklanan çevre kirliliğinin azaltılması amacıyla azo boyarmaddeleri elektroliz ile atık sulardan uzaklaştırılmaları boyarmadde giderim yöntemlerinden biridir (Daneshvar, 2004; Hepel ve Hazelton, 2005). Bu tip boyarmaddelerin elektrokimyasal özelliklerinin belirlenmesi yapılacak çalışmalara temel oluşturması bakımından önem taşımaktadır. Bir başka çalışmada ticari tekstil azo boyarmaddesi olarak kullanılan monoazo (C.I. Direct Green 29), diazo (C.I. Acid Red 151) ve triazo (C.I. Acid Red 29) fotokatalitik ve fotokimyasal olarak sulu çözeltilerde giderilmesi çalışılmıştır (Silva, 2006)

Mordan boyarmaddelerinin lif üzerine uygulanması mordanlama işlemi denilen bir yöntemle yapılır. Bu yöntemle göre boyarmadde direkt olarak lif üzerine uygulanmaz. Boyanın lif üzerine kuvvetle tutunmasını sağlamak üzere çoğunlukla metal iyonları kullanılır. Mordan boyarmaddelerinin lif üzerindeki tutunması oluşacak metal kompleksinin kararlılığına bağlı olduğundan literatürde bisazo boyarmaddelerinin metal komplekslerinin fizikokimyasal özelliklerinin belirlenmesi üzerine çok sayıda çalışma mevcuttur (Abu-El-Wafa ve ark., 2005).

Elektropolimerizasyonla azo boyarmaddelerin biyorensizleştirilmesi, çalışma elektrodu (GCE) nun kaplanması ve elektroaktifliğinin artması (Ensafi ve ark, 2010) çalışmalarında da azo boyarmaddeleri kullanılmaktadır.

Asit Siyahı 1 boyarmaddesi üzerine literatürde farklı enstrümental yöntemlerle ilgili çalışmalar mevcuttur. Nasr ve ark. tarafından Naphthol Blue Black (Asit Siyahı 1)

boyarmaddesi üzerine yapılan çalışmada lazer flash fotoliz ve puls radyoliz tekniklerle spektral özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır (Nasr ve ark., 1997). Yapılan bir başka çalışmada ise Amido Black (Asit Siyahı 1) boyarmaddesinin UV spektroskopisi, HPLC ve LC-MS teknikleriyle takip edilmesi suretiyle fotokatalitik bozunması çalışılmıştır (Meetani, 2010). Priya ve ark. tarafından yapılan çalışma ise C.I. Acid Black 1 boyarmaddesinin “*marine cyanobacterium*” tarafından azot kaynağı olarak kullanım kabiliyeti ile ilgilidir (Priya ve ark., 2011).

Yukarıda da belirtildiği üzere boyarmaddeler ile ilgili farklı enstrumental cihazlarla farklı yöntemler kullanılarak çeşitli ortamlardaki davranışları ile ilgili birçok çalışmaya rastlanmaktadır. Ancak bu durum boyarmaddelerin kullanım ve uygulama alanlarındaki öneminden kaynaklanmaktadır. Çalışmalarda elektrokimyasal yöntemlerden polarografik ve voltametrik teknikler kullanılması nedeniyle aşağıda konu ilgili genel literatür araştırması verilmiştir.

N,N-dimetilaminoazobenzen üzerine yapılan çalışmada, azo grubuna ait indirgenme reaksiyonlarının pH'ya bağımlı olarak yarı dalga potansiyelinin negatif değerlere doğru değiştiği ve elektrot reaksiyonunun asidik ve bazik bölgede dört elektron ve dört proton katılımıyla parçalanarak karşılık gelen amine dönüştüğü belirtilmektedir (Laitinen ve Kneip, 1956; Florence, 1965; Barek, 1985). Yalnız bazik ortamda CV voltamogramlarında anodik pik gözlenmesine rağmen kısmen hidrazo bileşiğinin oluşabileceği belirtilmektedir (Menek, 1994).

Azobenzen ve onun para-sülfonik asit türevleri üzerine yapılan polarografik çalışmada bütün pH değerlerinde azo grubunun hidrazo grubuna dönüştüğü ve elektrot reaksiyonunun iki elektron içerdiği belirtilmektedir (Florence, 1964; Menek, 1994). Başka bir çalışmada, sübstitüente bağlı olarak pik potansiyellerinin değiştiği belirtilmiştir (Florence, 1965).

Yine sübstitüent etkisine bağımlı olarak bazı azo bileşiklerinde iki elektron, bazı azo bileşiklerinde ise dört elektron katılması şeklinde indirgenme reaksiyonlarının olduğu vurgulanmaktadır. Yapılan çalışma özellikle para hidroksi azobenzenler üzerine yoğunlaşmakla birlikte nitro grupları da yer almaktadır. Düşük pH'larda dört elektron katılmasıyla azo grubunun parçalanması şeklinde bir reaksiyon verirken, dalga yüksekliklerinden hareketle, bazik ortamlarda iki elektron katılması şeklinde reaksiyonun olduğu belirtilmektedir. Bileşikte $-NO_2$ grubu yer aldığı zaman nitro

grubundan kaynaklanan indirgenme azo grubuna ait dalgada bozunmaya neden olmaktadır (Issa ve ark., 1973). Süstitüe azo bileşikleri üzerine yapılan çalışmada, indirgenme potansiyellerinin aromatik halkaya bağlı gruba göre değiştiği, aynı zamanda elektrot reaksiyonlarının süstitüente bağımlı olduğu belirtilmektedir (Malik ve ark., 1978; Goyal ve ark., 1981).

Bazı azo bileşikleri üzerine yapılan çalışmalarda, adsorpsiyon etkisinin gözleendiği ve bunun derişime bağılı olduğu vurgulanmaktadır (Florence, 1965; Nygrad, 1966). DCP çalışmasından hareketle azo bileşiklerinin tersinmez elektrot reaksiyonu verdiği ileri sürülmüştür (Zuhri, 1986). Farklı azo bileşiklerinin DPP ve sıyırma voltametrik teknikleriyle tayinlerine dayanarak bazı kozmetik ve ilaçlardaki boyarmaddelerin nicel olarak tayin edilmeleri üzerine çalışılmıştır (Fogg ve ark., 1983, 1986). CV tekniğiyle 4,4'-disülfonatazobenzen ile ilgili çeşitli pH'larda çalışma yapılmıştır. Sonuçta iki elektron iki proton katılması şeklinde bir katılma reaksiyonunun oluştuğu tespit edilmiştir (Goyal ve Srivastova, 1993). Bir başka çalışmada ise azo bileşiklerinin kanserojen özellik taşıdıkları vurgulanmakta ve bu amaçla yapılan çalışmada DCP tekniği ile azo bileşiklerinin tayin edilebileceği belirtilmektedir (Carruthers, 1976).

Semipyrene blue için yapılan DPP ve CV çalışmalarında azo bağıının parçalanması şeklinde bir elektrot reaksiyonu verdiği, yine 2,4-dikloro-4'-nitro-2'-asetilamino-4'-dietilaminoazobenzen'in DPP ve CV çalışmalarında iki pik gözleendiği ve bunun molekülde iki elektroaktif grubun olmasından (azo ve nitro) kaynaklandığı belirtilmekte, CV voltamogramında anodik pikin gözlenmemesi molekülde azo grubunun parçalandığı ve nitro grubunun ise dört elektron katılımıyla hidroksilamine dönüştüğü şeklinde elektrot reaksiyonun gerçekleştiği belirtilmektedir (Barek ve ark., 1989a, 1989b). 4-N,N-dimetilamino-3'-metilazobenzen ve benzer azo bileşikleri ile yapılan çalışmalarda yüksek pH'larda anodik pikin gözleendiği fakat anodik ve katodik piklerin birbirinden uzakta oluştuğu belirtilmektedir (Barek ve ark., 1989a, 1989b). Molekülün elektrot reaksiyonunun yarı tersinir olduğu düşünölmekle beraber reaksiyon mekanizması azo bağıının parçalanması şeklinde verilmektedir (Menek, 1994). Önerilen elektrot reaksiyon mekanizmaları dikkate alındığında, azo boyarmaddelerin polarografik ve voltametrik davranışları sonucu önerilen elektrot reaksiyon mekanizmalarında farklılıklar olmaktadır. Bu durum, azo grubuna bağılı süstitüentlere

bağımlı olarak mekanizmanın değişebileceği gibi çözelti ortamının da etkili olduğunu göstermektedir.

Azorubin (E 122), Ponceau 4R (E 124) ve Allura red (E 129) monoazo boyarmaddeleri alkolsüz içecek imalatında kırmızı boya olarak oldukça kullanılır. Bu çalışma DPP yöntemi kullanılarak bu sentetik boyarmaddelerin meyvelerden sağlanan doğal boyalardan ayırt edilebildiğini göstermesi ve buna ek olarak boyalar karıştırıldığında karakteristik ve nicel analizlerini ayırt edebilecek uygun destek elektrolit bulmak hedeflenmiştir. Birçok elektrolit çözelti test edilmiş ve potasyum klorür ve sodyum sitrat çözelti ortamının bu üç boyarmaddenin belirgin ve anlamlı bir şekilde ayrımı için uygun olduğu deneysel verilerle belirlenmiştir (Combeau ve ark., 2002).

Yapılan çalışmada amaçlardan biri DPP ve CSV temel olmak üzere boyarmaddeler için duyarlı metot geliştirmek ve diğeri ise boyarmaddelerin hidrolizlerini polarografik ve voltametrik olarak denetlemektir. 4-karboksipridil ve 1,4-diazabisiklo[2,2,2]oktanil (DABCO) ayrılan gruplarını içeren triazin bazlı reaktif azo boyarmaddelerinin DC ve DP polarogramları, bir dalga veya pikin azo grubunun ve daha negatif potansiyellerde gelen pikler veya dalgaların ise reaktif grupların indirgenmesine karşılık geldiğini gösterir (Fogg ve ark., 1998).

Menek ve Çakır (1993) tarafından yapılan çalışmada 4-nitro-2'-hidroksi-5'-ter-bütillazobenzen'in asılı ve damlayan cıva elektrotta BR tamponunda voltametrik ve polarografik davranışı incelenmiştir. DP polarogramlarında iki pik gözlenmektedir. Birinci pik azo, ikinci pik nitro grubunun indirgenmesine ait olduğu belirtilmiştir. Yarı dalga potansiyelinin pH'nın artmasıyla negatif değerlere kayması elektrot reaksiyonunun H^+ iyonu içerdiğini gösterir. $E_{1/2}$ -pH grafiğinde azo grubunda pH:10,5, nitro grubu için pH: 8,8 civarında hafif değişim olduğu görülmektedir. Bu olay elektrot reaksiyonlarının bu pH değerlerinde değiştiğini göstermektedir.

Menek ve arkadaşları tarafından yapılan diğer çalışmalarda süstitüent ve çözelti ortamına bağlı olarak elektrot reaksiyon mekanizmaları önerilmiştir (Menek ve Erdem, 1997; Menek ve ark., 2004). Menek ve Karaman (2005) tarafından yapılan çalışmada ise azo boyarmaddesinin çözelti ortamına bağlı olarak elektrot reaksiyonu SWV, DPP, DCP ve CV tekniklerinden yararlanarak ortaya konulmuştur.

Yapılan bir başka çalışmada 4-metoksiazobenzen'in 2'-halojen türevlerinin cıva elektrotta BR tamponunda elektrokimyasal davranışı araştırılmıştır. 4-metoksi-

azobenzen'in 2'-halojen türevlerinin elektrokimyasal indirgenmesinin $\text{pH} < 4,0$ 'de dört elektronla ECE, $\text{pH} > 4,0$ 'de iki elektron transferi ile EC mekanizmaları üzerinden yürüdüğü tespit edilmiştir (Uçar ve ark., 2010).

Ghoneim ve ark. (2008) tarafından yapılan çalışmada 3-asetilamino-1-fenil-5-pirazolinden türetilmiş bazı pirazol boyarmaddelerin BR tamponunda DCP yöntemi kullanılarak elektroindirgenme ve spektroskopik çalışmaları incelenmiştir. DC polarogramları, türetilen azo boyarmaddelerin dört elektron içeren tersinmez tek dalganın olduğunu göstermektedir. Bu durumdan azo grubunun karşılık gelen amine dört elektron tüketimiyle indirgendiği sonucu çıkarılmıştır. pH 'nın artması ile indirgenme dalgası ikiye yarılmıştır. Yüksek pH değerlerinde kaydedilen birinci yarılmış dalga pH 'nın artmasıyla daha negatif değerlere kaymaktadır. Bu durum indirgenme tepkimesinde hız belirleme basamağının hidrojen içerdiğini gösterir. $\text{pH}: 2,0-12,0$ aralığında BR tamponunda 200-600 nm dalgaboyunda absorpsiyon spektra değerleri alınmıştır. Bileşiklerden birinin spektrasında iki absorbans band gözlenmiştir. Uzun dalga boyundaki (400 nm) bandın varlığı, kısa dalgaboyundaki gelişirken pH nın artmasıyla azalmaktadır. Bu durum azo bileşiğin yapısındaki fenolik $-\text{OH}$ grubunun iyonize olmasından veya olmamasından kaynaklanır. Absorbans- pH eğrisi azo boyarmaddelerin pK_a değerlerini belirlemek için yapılmıştır.

Orange II monoazo boyarmaddesinin asetat tamponunda cıva elektrotta CV tekniği kullanılarak elektrokimyasal özelliklerinin belirlenmesi üzerine yapılan çalışmada anodik pik gözlenmezken $-0,364$ V potansiyelde tek katodik pik görülmektedir. Bu, elektrot reaksiyonunun tersinmez olduğunu gösterir. Tekrarlanan dönüş sayısına bağlı olarak CV voltamogramlarda ikinci dönüşte katodik pik akımının azalması ve sabit bir değere ulaşması pik akımındaki değişimin difüzyon kontrollü olduğunu gösterir. Farklı konsantrasyonlarda pH 'nın tarama hızı ve tarama hızının kare köküne karşı değişim grafikleri incelendiğinde Orange II azo boyarmaddesinin düşük konsantrasyonlarda ($< 1.10^{-4}$ M) tersinmez pikin adsorpsiyon davranışı gösterdiği ve bunun yanı sıra yüksek konsantrasyonlarda ($> 1.10^{-4}$ M) akımdaki değişimin difüzyon kontrollü olduğu sonucu çıkarılır (Guo ve ark., 2004). Guo ve ark., tarafından yapılan bir başka çalışma Acid Red 1 (AR 1) monoazo boyarmaddesinin farklı polarografi ve voltametri teknikler kullanılarak en uygun elektroanalitik method geliştirme üzerine yapılmıştır. NaCl destek elektrolit çözeltisinde AR 1 için hassas ikinci türetilmiş

indirgenme piki LSV tekniğinde bulunmuştur. Deneysel şartlarda AR 1 tersinmez indirgenme elektrot reaksiyonu göstermiştir (Guo ve ark., 2006).

Hemoglobinin katalitik etkisiyle o-dianisidin'in hidrojen peroksitle yükseltgenmesi sonucu oluşan ürün monoazo boyarmaddesinin cıva elektrotta farklı tampon ortamlarında optimum çalışma şartları belirlenerek elektrokimyasal davranışı incelenmiştir. CV voltamogramlarda 0,44 V'da anodik pik, -0,59 V'da katodik pik gözlenmiştir. Anodik pik akımının katodik pik akımına oranının birden farklı olmasıyla anodik ve katodik pik potansiyel değerlerinin ortalamasından potansiyel farkının 0,15 V olarak hesaplanması, yükseltgenme ürünü monoazo boyarmaddesinin cıva elektrotta yarı tersinir bir elektrot reaksiyonu olduğunu gösterir. Tarama hızının artmasıyla pik akımının artması, tarama hızının kareköküne karşı değişimin doğrusal olmaması azo boyarmaddesinin cıva elektrot yüzeyine absorbe olabileceğini göstermektedir. dE/dpH değişimin -0,058 olması transfer edilen elektron sayısı ile proton sayısının eşit olduğunu göstermektedir. Tüm veriler birlikte değerlendirildiğinde yükseltgenme ürünü monoazo boyarmaddesi iki elektron iki protonla cıva elektrotta adsorptif yarı tersinir elektrot reaksiyonu ile karşılık gelen hidrazo bileşiğine indirgenir (Sun ve ark., 2005a)

Yapılan bir başka çalışmada (Sun, 2005b) Amaranth azo boyarmaddesinin elektrokimyasal olarak davranışı araştırılmıştır. Amaranth, pH:3,0'de BR tamponunda -0,12 V'da tek bir tersinmez indirgenme piki vermektedir. Tarama hızının artmasıyla birlikte pik akım değerlerinin arttığı görülmektedir. Pik potansiyeli pH'nın artmasıyla daha negatif değerlere kaymaktadır. Bu durum elektrot reaksiyonunun hidrojen iyonu içerdiğini gösterir. Aynı zamanda yapılan UV çalışmasında Amaranth boyarmaddesinin 300-700 nm aralığında 330 ve 540 nm'de iki absorpsiyon piki verdiği gözlenmiştir. Serum albumin katıldığında ve miktarı arttırıldığında absorpsiyonun azaldığı gözlenmiş olup bu durum, kompleks oluştuğu sonucunu doğurmuştur. Amarant ve Sunset Yellow boyarmaddeleri (Ni, 1997) ile yapılan bir başka çalışmada içeceklerde miktar tayini yapılmış ve imalatçıların değerleriyle uyumlu olduğu görülmüştür. Chanlon ve ark. (2005) tarafından yapılan benzer bir başka çalışmada Carmoisine, Allura Red ve Ponceau 4R boyarmaddeleri tatlılarda ve hafif içeceklerde DPP tekniği kullanılarak belirlenmiştir.

Jain ve ark. (2009) tarafından yapılan çalışmada farmakolojik özellik gösteren amaranth boyarmaddesinin atık sulardan elektrokimyasal olarak iyileştirilmesi

incelenmiştir. Yapılan çalışmada tek katodik ve anodik pik gözlenmiştir. Tarama hızının artmasıyla anodik ve katodik pik potansiyelleri arasındaki fark artmıştır ve tersinmez elektrot reaksiyonu olduğu kanısına varılmıştır. Özellikle pH:6,5’de tarama hızının kareköküne karşı pH değişimin doğrusal olması ve orjinden geçmesi difüzyon kontrollü bir elektrot reaksiyon mekanizması olduğunu göstermektedir. Transfer edilen elektron sayısı hesaplanarak ve tüm veriler birlikte değerlendirilerek farklı elektrotlarda olası reaksiyon mekanizması önerilmiştir.

Dubenska ve ark. (2001), bazı azo bileşiklerin ve komplekslerinin polarografik olarak davranışlarını incelemiştir. Çalışılan azo boyarmaddeleri DME de indirgenmiş ve pH’nın artmasıyla pik potansiyelinin daha negatif değerlere kaydığı gözlenmiştir. Bu durum indirgenme işleminde hidrojen iyonu olduğunu gösterir. Boyaların o,o'-pozisyonlarında elektron çekici gruplarının olması boyaların indirgenmesini güçleştirdiği ve tersinmezliği artırdığı belirtilmiştir.

Socha ve ark. (2007) tarafından modifiye titanyum elektrot kullanarak C.I.Acid Violent 1 boyarmaddesinin elektrokimyasal yükseltgenmesi çalışılmıştır. Cıva elektrotta CV tekniğiyle yapılan deneyde tersinmez iki katodik pik gözlenmiştir. Birinci pik (-0,55 V) nitro grubunun, ikinci pik (-0,9 V) ise azo grubunun indirgenmesine karşılık gelmektedir. Lund (2006) tarafından 2,4,6-trifenilnitrobenzen ve benzer bileşiklerinin DMF ortamında camı karbon elektrotta CV tekniği kullanılarak elektrokimyası çalışılmıştır.

Jayadevappa ve ark. (2006) tarafından yapılan çalışmada endüstriyel öneme sahip bazı azonaftol türevlerinin camı karbon elektrotta elektrokimyasal davranışı incelenmiştir. Seçilen monoazo boyarmaddelerden üç tanesinde o-, m-, p-pozisyonlarında nitro ve diğerinde ise hidroksi grubu yer almaktadır. Azo ve nitro gruplarını her ikisini içeren boyarmaddelerde azo grubu nitro grubundan daha önce indirgenir. Nitro içeren boyarmaddelerde yarı tersinir iki pik gözlenmektedir. Bunlardan biri azo grubunun parçalanmasına, diğeri ise nitro grubunun aminlere kadar indirgenmesine karşılık geldiği belirtilmiştir. Tarama hızının artmasıyla yükseltgenme ve indirgenme pik potansiyelinin negatif değerlere kayması elektrokimyasal yarı tersinir işlemin olduğunu gösterir. Kayma tarama hızının artmasından daha yüksektir. Bunun anlamı bu şartlar altında elektrot reaksiyonunun oldukça yarı tersinir olmasıdır. Tarama

hızının kareköküne karşı pik akımlarında değişimin doğrusal olması difüzyon kontrollü bir elektrot reaksiyonu olduğu göstermektedir.

Karcı (2008), barbiturik asitten sentezlenen bazı yeni heterosiklik diazo boyarmaddelerin solvatokromik özelliklerini incelemiştir. Boyarmaddelerin spektral özelliklerine çözücü, asit ve bazlık ve substitüent etkisi araştırılmıştır. Metanol ortamında boyarmadde çözeltisine baz (0,1 M KOH) ilave edildiğinde dalga boyunda batokromik kayma (uzun dalga boyuna) olduğu gözlenmiştir. Bu durum metanoldeki tautomerik formun bazik çözeltideki tautomerik formla değiştiğini göstermektedir. Yapılan benzer başka bir çalışmada monoazo boyarmaddesinin UV-vis spektroskopik davranışına pH'nın etkisi araştırılmıştır (Zhan, 1998; Daneshvar, 2003).

Eriksson ve Nyhomn (1999) tarafından yapılan çalışmada azo salisilik asit ve bazı türevlerinin camsı karbon elektrotta farklı tampon ortamlarında (asetat, fosfat vb.) CV ve farklı voltametrik teknikler kullanılarak elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Yapılan çalışma azo salisilik asit ve türevlerinin indirgenme özelliğinin farklı süstitüente ve pozisyonuna bağlı olduğunu göstermektedir. Azo salisilik asit bileşiklerinin aromatik halkaya bağlı hidroksil gruplarının (elektron verici) pozisyonuna bağlı olarak azo bağının kırılma hızının değiştiği belirlenmiştir. Çalışmada karşılaştırılan azosalisilik asit bileşiklerinin biri hariç tümünün düşük tarama hızında (10 mV/s) karşılık gelen aminlere tersinmez olarak indirgendiği gözlenmiştir.

Eriksson ve Nyhomn (2001) tarafından yapılan bir başka çalışmada yine bazı azo salisilik asitlerin indirgenme ve yükseltgenmeleri camsı karbon elektrotta farklı tampon ortamlarında kulometri, CV, NMR ve UV-Vis spektroskopisi ile çalışılmıştır. İki bileşik hariç diğer bileşiklerin kulometrik indirgenmesi dört elektron içermektedir. Bu sonuçlar daha önceki dönen disk elektrot (RDE) and CV çalışmalarıyla da uyumludur. Bileşiklerin dört elektronla indirgenmesi azo bağının karşılık gelen aminlere parçalandığını göstermektedir. Yapılan çalışmada sonuçlar, para pozisyonunda hidroksil grup bulunan azo salisilik asitlerin karşılık gelen aminlere dört elektronla indirgendiğini göstermektedir (biri hariç). 250-350 nm dalga boyu bölgesinde spektroskopik araştırmalar bazı salisilik asit bileşiklerinin indirgenme ürünlerinin spektralarının benzer olduğunu göstermektedir.

Nigovic ve ark. (2001) tarafından 2-hidroksi-5-[(4-sulfofenil)azo] benzoik asit (SPSA) ve 5-aminosalisilik asit (5-ASA)'in camsı karbon elektrotta BR tamponunda

CV tekniği ile voltametrik çalışmaları yapılmıştır. Reaksiyon basamağına pH ve uygulama zamanının etkisi araştırılmıştır. SPSA'nın elektrokimyasal indirgenmesinde ECE mekanizması önerilmiştir. Asidik ortamda SPSA $4e^-/4H^+$ işlemiyle 5-ASA ve sülfonilik asit ürününe indirgenmiştir. Nötral ve zayıf bazik ortamda SPSA, $2e^-/2H^+$ işlemiyle hidrazo ara ürüne indirgenir. Nigovic ve Simunic (2003a) tarafından 5-aminosalisilik asitin (5-ASA) camısı karbon elektrot kullanılarak farklı tampon sistemlerde DPV tekniği ile voltametrik çalışmaları yapılmıştır. Çözelti şartları ve enstrumental parametreler optimize edilmiştir. BR tamponu uygun analitiksel ortam olarak belirlenmiştir. Pik akımı, ilaç konsantrasyonunun 1×10^{-4} M ve 2×10^{-6} M aralığında doğrusal olarak değişmektedir. Nigovic (2006), bir başka çalışmada pravastatinin CV ve SWV teknikleri kullanarak asılı cıva elektrotta (HMDE) elektrokimyasal özelliğini belirlemiştir. Yapmış olduğu çalışmada pravastatin BR tamponunda pH: 2,0-9,0'da -1,22 V-1,44 V potansiyel aralığında tek voltametrik pik gözlemlemiştir.. Kimyasal değişim hızının proton konsantrasyonu tarafından kontrol edildiği belirtilmektedir. SWV tekniği yeterli hassasiyette geliştirilmiş ve farmokolojik formulasyonda ilacın direkt belirlenmesinde başarıyla uygulanmıştır.

Nigovic ve ark. (2005) tarafından asılı cıva elektrotta BR tamponunda biyolojik aktif olan azosalisilik asitin elektroanalitik çalışmaları yapılmıştır. Farklı sübstituentlerin bağlı olduğu üç azo boyarmaddenin CV voltamogramları incelendiğinde benzerlik görülür. pH:6,0'da -0,33 V ve -0,48 V'da iki katodik pik görülmektedir. İndirgenmenin kolaylığı aromatik halkaya bağlı sübstituentlerin doğasına bağlıdır. Elektron çekici grupların varlığı indirgenmeyi kolaylaştırmaktadır. Asidik bölgede elektron transferini takip eden bir kimyasal reaksiyonu içeren tersinmez katodik pik gözlemlenmiştir. I_{pa}/I_{pc} oranı tarama hızının ve pH'nın artmasıyla artmış ve birinci madde için pH>7,0'da 500 mV/s tarama hızından büyük değerlerde anodik pik gözlenmiştir. Bu oluşum yarı tersinirliği gösterir. Bu sonuçlar birinci madde için transferi hızlı bir kimyasal reaksiyonun izlediğini gösterir. Elektron verici grup -OH'ın para pozisyonunda olması azo köprüsünü bölünerek karşılık gelen aminlere dönüşmesini destekler. Pik potansiyelinin artan pH ile negatif değerlere kaydığı görülmekte ve değişimin doğrusal olduğu, eğim değerlerinin teorik değere -0,059 V/pH yakın olması azo bileşiğinin $2e^-/2H^+$ ya da $4e^-/4H$ işlemi ile indirgendiğini göstermektedir. Asidik çözeltide tüm bileşikler için ECE mekanizması önerilmiştir.

Tarama hızı verileri değerlendirildiğinde $\log I$ - $\log V$ grafiklerinde eğimin yaklaşık 0,9 olması elektrot reaksiyonunun adsorpsiyon kontrollü olduğunu gösterir.

Mandic ve ark. (2004) tarafından yapılan bir başka çalışmada 2-hidroksi-5-sülfenil-azo-benzoik asitlerin (farmakolojik özellik gösteren maddeler) elektrokimyasal indirgenmesi BR ortamında camı karbon elektrot, CV ve kronoamperometri teknikleri kullanılarak ortaya konulmuştur. Tüm bileşiklerin camı karbon elektrotta tersinmez olarak indirgendiği gözlenmiştir. Sonuçta 5-ASA ve sülfonik asit oluşmuştur. Reaksiyonun ilk basamağı karşılık gelen hidrazo ara ürünü verecek şekilde hidrazon tautomerisinin indirgenmesidir. Hidrazo bağının kırılması asit katalizli reaksiyondur ve homojen redoks tepkimesi tarafından takip edilir. Bu redoks tepkimesi tepkime hızını belirleyen basamaktır.

Yapılan bir başka çalışmada ise (Roman, 2000) pridin-4-aldoksim (PA) maddesinin camı karbon elektrotta DMF ortamında CV tekniği kullanılarak voltametrik çalışması yapılmıştır. Aynı indirgenme ürünü (4-amino-metil pridin (PA)) oluşmasına rağmen sulu tampon çözeltilerde bulunan sonuçlardan farklılar gözlenmiştir. Bu aprotik ortamda belirgin iki pik olarak dört elektron indirgenme prosesi gözlenmiştir. Birinci pik oksijen azot bağının kırılmasını içeren hızlı reaksiyon tarafından takip edilen radikal ürüne karşılık gelmektedir (Proton verici ürünler sadece çözeltilerde de olduğu gibi).

Yasin (2006), tarafından yapılan çalışmada sitrazinik asit azo boyarmaddesi ve nitro türevlerinin BR-DMF tamponunda camı karbon elektrotta CV ve DCP teknikler kullanılarak elektrokimyasal ve termodinamik davranışları belirlenmiştir. DC polarogramları sübstitüentin doğasına ve elektrolit çözeltinin pH' sına bağlı olarak bir ya da iki indirgenme dalgası olduğunu göstermiştir. İndirgenme işlemleri tersinmez ve difüzyon kontrollü ve nitro grubu içeren bileşikler molekül başına sekiz elektronla, içermeyen tek bir bileşik ise dört elektron ile indirgenmiştir. Nitro grubu içeren üç bileşikte gözlenen iki dalga iki elektroaktif grupların ($-\text{NO}_2$ ve $-\text{N}=\text{N}-$) sırasıyla indirgendiğini göstermiştir. Nitro grubunun azo grubundan daha kolay indirgendiği belirtilmektedir. Elektron çekici grup içeren bileşikler daha düşük potansiyellerde indirgenirken, elektron verici grup içeren bileşikler daha negatif potansiyellerde indirgenir.

Desimoni ve ark. (2006) tarafından yapılan çalışmada Patern Blue V(E 131) boyarmaddesi sulu ortamda nafyon kaplı camı karbon elektrotta DPV tekniği kullanılarak incelenmiştir. Modifiye camı karbon elektrotta tayin edilebilir sınırın daha düşük olduğu gözlenmiştir. Metodun hassasiyeti çok seyreltik numunelerin matriks etkilerini minimuma indirerek analiz edilmesine olanak sağlamaktadır.

Azo boyarmaddelerin voltametrik davranışları ve kozmetik ürünlerinde belirlenmesi üzerine farklı tampon çözeltilerde GC elektrotta CV tekniği kullanılarak araştırma yapılmıştır. Yapılan çalışmada elde edilen verilere göre asetat tamponu tercih edilmiştir. CV voltamogramlar D&C orange no.4 ve Lithol Rubine B mono azo boyarmaddelerinin sırasıyla -0,4099 V ve -0,3035 V potansiyellerde tersinmez bir katodik pik verdiğini göstermiştir. Pik akımının tarama hızının karekökü ile doğrusal değişim göstermesi ve pik potansiyeli ile tarama hızının logaritması arasındaki bağlantı katalitik reaksiyonun yaklaşık elektron sayısını hesaplanabileceğini düşündürmüştür. Elde edilen veriler değerlendirildiğinde elektron sayısı iki olarak bulunmuştur. Ticari kozmetik ürünlerinden Lithol Rubine B azo boyarmaddesinin konsantrasyonu standart ekleme metodu ile belirlenmiştir (Wang ve Huang, 2010).

Yapılan çalışmada bazı azo boyarmaddelerin ilaç, tekstil ve yiyeceklerdeki kullanımı incelenerek, elektrot reaksiyon mekanizmasının azo grubunun parçalanması şeklinde olduğu belirtilmektedir. BR tamponunda DCP ve DPP teknikleri kullanılarak monoazo Direct Orange 34 ve diazo Acid Red 73, Direct Blue 84, Direct Red 80 boyarmaddelerinin polarografik davranışı belirlenmiştir. Yapılan çalışmada elde edilen DCP polarogramlarda iki dalga gözlemlenmiş ve birinci dalganın süstitüe içermeyen azo bağının kırılmasına diğerini ise fenolun yanındaki azo bağının indirgenmesine ait olduğu belirtilmiştir (Acid Red 73). Her bir azo boyarmadde için indirgenme elektrot reaksiyon mekanizması önerilmiştir. Ayrıca diazo boyarmaddesinin yarı dalga potansiyelinin monoazo yapısındakilerden daha negatif değerlerde olduğu belirtilmiştir. Tüm azo boyarmaddelerinin asidik çözeltide karşılık gelen aminlere indirgendiği, $\text{pH} \geq 6,0$ Direct Orange 34, Acid Red 73 ve Direct Red 80 boyarmaddeleri sadece hidrazo türevlerine indirgenmiştir. Aynı pH bölgesinde Direct Blue 84 diğer üç boyarmaddeden farklıdır. Bu farklılığın tautomerizm varlığından olduğu düşünülmektedir (Hart ve Smyth, 1980).

Bir başka çalışmada 1-[4-(4-sodyum-sülfonat-fenilazo)-3-sodyumsülfonat-fenil azo]-2-naftol boyarmaddesinin (diazo) damlayan cıva elektrotta BR tamponunda polarografik davranışı incelenmiş ve tersinmez iki dalga gözlenmiştir. İndirgenme, asit çözeltisinde her iki azo grubunun parçalanması üzerinden yürürken, alkali ortamda ($\text{pH} \geq 9,5$) gözlenen iki dalga hidrazo ve bishidrazo türevlerine dönüştüğüne işaret etmektedir. Asit çözeltisinde birinci dalga $2\text{e}^-/2\text{H}^+$, ikinci dalga ise $6\text{e}^-/6\text{H}^+$ katılımıyla toplam $8\text{e}^-/8\text{H}^+$ ile indirgenmiştir (Temerk, 1979).

Guaratini ve ark. (2001a), diazo reaktif boyarmaddelerin cıva elektrotta BR tamponunda voltametrik olarak davranışını belirlemiştir. C.I. Reactive Red 120 (RR120) ve C.I. Reactive Green 19 (RG19) boyarmaddeleri üzerine yapılan çalışmada RR120 için iki, RG19 için üç katodik pik gözlemlenmiştir. RR120 için yapılan çalışmada ön pik olması kuvvetli adsorpsiyonun olduğunu gösterir. Birinci pikten ters tarandığında anodik pik gözlenmemesi birinci pikin tersinmez olduğunu gösterir. RR19 da birinci indirgenme basamağı o-hidroksi azo grubunun indirgenmesine ikinci basamağın ise o-amino azo grubunun indirgenmesine karşılık geldiği belirtilmiş ve her iki boyarmadde için reaksiyon mekanizması önerilmiştir.

Guaratini ve ark. (2001b) tarafından yapılan bir başka çalışmada iki reaktif boyarmadde, C.I. Reactive Red 120 (RR120) ve C.I. Reactive Green 19 (RG19) ve hidroliz ürünlerinin HMDE ve sulu ortamda adsorptive/katodik sıyırma voltametri kullanılarak düşük miktarlarda belirlenmesi araştırılmıştır. Yapılan çalışmada RR120’de üç pik gözlenmiş olup birinci pik azo grupların indirgenmesini gösterirken ikinci ve üçüncü pik yapıdaki bis-monoklorotriazin grupların indirgenmesine atfedilmiştir. RR19’da ise dört katodik pik gözlenmiş olup ilk ikisi sırayla o-hidroksi azo grup ve o-amino azo grupların indirgenmesini, diğer ikisi ise yapıdaki bis-monoklorotriazin gruplarının indirgenmesini göstermektedir.

Li ve ark. (2007) tarafından yapılan çalışmada bisazo Basic Brown G (BBG) boyarmaddesi CV ve LSV teknikleriyle asılı cıva elektrotta elektrokimyasal davranışları araştırılmıştır. LSV voltamogramında -0,67 V potansiyeline sahip indirgenme piki gözlenmiştir. Anodik pik ise gözlenmemiştir. Bu durum BBG’nin indirgenmesinin tersinmez olduğunu göstermektedir. $I_p-v^{1/2}$ grafiğinin regresyon sabitinin I_p-v grafiğinkinden daha iyi olması BBG’nin indirgenmesinin difüzyon kontrollü

olduğunu göstermektedir. Ayrıca dönüş sayısına bağlı CV voltamogramları değerlendirildiğinde pik akımının adsorpsiyon davranış gösterdiği sonucu çıkmaktadır

Sun ve ark. tarafından (2011) diazo (Congo Red) boyarmaddesinin standart redoks potansiyel değerini belirlemek için 300 mg/l boyarmadde içeren sulu çözeltide CV voltamogramlarıyla yeni bir karbon kağıt anot sentezlenmiştir. Alınan voltamogramlarda Congo Red boyarmaddesinin standart redoks potansiyeli +0,3 V civarında olduğu görülmektedir. Çalışma anodik yönde yapılmış olup elde edilen CV voltamogramlarında iki anodik pik gözlenmektedir. Bu çalışmada, Congo Red boyarmaddesinin renksizleşmesi sırasında mikrobiyal yakıt hücresi (MFC) bioanotun cevap mekanizması kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır.

Goyal (1998) tarafından yapılan bir başka çalışmada bis azo boyarmaddesi Direct Orange -31 prolitik grafit elektrot kullanılarak pH: 2,0-10,0 aralığında elektrokimyasal indirgenmesi araştırılmıştır. $4e^-$, $4H^+$ katılımıyla iki belirgin indirgenme piki gözlenmiştir. Azo grubunun indirgenmesinin hidrazo basamağında durmadığı son ürün olarak amino bileşiklerin olduğu belirlenmiştir. Aynı zamanda olası reaksiyon mekanizması önerilmiştir.

C.I. Acid Blue 120 boyarmaddesinin karbon pasta elektrotta CV ve SWV teknikleri kullanılarak elektrokimyasal davranışı incelenmiştir. Yapılan çalışmada 0,1 V/s tarama hızında 0,61 V ve 0,90 V potansiyel değerlerinde gelen iki tersinmez yükseltgenme piki gözlenmiş olup indirgenme piki gözlenmemiştir. Tarama hızının artmasıyla pik akımlarında doğrusal artış gözlenmesi elektrot reaksiyonun adsorpsiyon kontrollü olduğunu göstermektedir. Elektrot reaksiyonları $2e^-/2H^+$ adsorpsiyon kontrollüdür (Ma., 2009).

Kariyajjanavar ve ark. (2010) tarafından yapılan çalışmada Cibacron Navy WB boyarmaddesinin camı karbon elektrotta CV tekniği kullanılarak elektrokimyasal metot ile giderilmesi araştırılmıştır. Elde edilen CV voltamogramlarında +50 mV, 150 mV ve -317 mV'da üç katodik pik ve -382 mV ve -547 mV'da iki anodik pik görülmektedir. Bu durum azo boyarmaddesinin elektrokimyasal reaksiyonunun yarı tersinir olduğunu gösterir. Katodik pik akımının görülmesi tek basamakta azo gruplarının aminlere indirgendiği şeklinde yorumlanır. İndirgenme pik akımının tarama hızının karekökü ile doğrusal artması difüzyon kontrollü bir işlem olduğunu gösterir.

Yapılan bir başka çalışma ise kalem grafit karbon elektrot kullanılarak reaktif azo boyarmaddelerinin (Novacron Orange C-RN ve Novacron Deep Red C-D) sulu çözeltide elektrokimyasal bozunması ile ilgilidir. Elde edilen CV voltamogramlarında Novacron Deep Red C-D boyarmaddesinde tek katodik indirgenme piki ve iki anodik yükseltgenme piki yarı tersinir, Novacron Orange C-RN boyarmaddesinde ise tek katodik ve anodik pik ile tersinir elektrot reaksiyonu gözlenmektedir. İndirgenme pikin tarama hızının kareköküne karşı çizilen grafikte değişimin doğrusal olması elektrot reaksiyonunun difüzyon kontrollü olduğunu gösterir (Kariyajjanavar ve ark., 2011).

Bir başka çalışmada azo ve antrakinon türevlerinin CV tekniğiyle elektrokimyasal özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Farklı tarama hızlarındaki CV voltamogramlar incelendiğinde her iki azo boyarmadde için tarama hızının artmasıyla pik potansiyelinin daha pozitif değerlere kaydığı görülmektedir. Bu durum sentez edilen azo ve antrakinon türevinin sırasıyla -1,3 V-1,9 V ve -1,2 V-(+1,8) V potansiyel aralığında elektrokimyasal olarak indirgenebildiğini gösterir. Antrakinon türevinin azo boyarmaddesinden daha çok yükseltgenme piki vermesi kimyasal yapısında daha çok azo-amin grubu içermesiyle açıklanabilir. $\log I_{pa}$ - $\log v$ grafiklerinde her iki azo boyarmaddesi için eğimin 0,5 değerinden düşük çıkması elektrot reaksiyonunun difüzyon kontrollü olmadığını gösterir (Jung, 2010).

Manisankar ve ark. (2004) tarafından yapılan çalışmada Direct Orange 8 (bis azo) boyarmaddesinin 50% (v/v) asetonitril-su karışımında camı karbon üzerine poliprol modifiye elektrot ve çeşitli voltametrik teknikler kullanılarak elektrokimyasal davranışı incelenmiştir. CV voltamogramlarda çalışılan tüm pH aralığında iki katodik ve iki anodik pik gözlenmiştir. Yapılan çalışmada pH:13,0'de 0,3 V'da gelen pikin tersinir 0,1 V'da gelen pikin ise tersinmez olduğu belirlenmiştir. Pik akımı tarama hızıyla doğru orantılıdır. Tarama sayısı arttıkça pik yüksekliğinin azaldığı gözlenmiştir. Bu sonuçlar ise adsorpsiyon kontrollü bir yükseltgenmenin olduğunu belirtmektedir. SWV voltametrisinde $\log I_p$ 'nin $\log \text{frekans(Hz)}$ karşı çizilen grafiğinde eğimin yaklaşık 0,6 civarında olması yine adsorpsiyon kontrollü bir reaksiyonun olduğunu göstermektedir.

Diazo Reactive Black 5 boyarmaddesinin farklı yıllarda biyobozunması ve renksizleşmesi üzerine çalışmalar yapılmıştır. Lucas ve ark. (2006), yabani izole edilmiş "*Candida oleophila*" türü bira mayası tarafından Reactive Black 5 boyarmaddesinin biyobozunmasını incelemişlerdir. Reaktif azo boyarmaddeleri atık

suları iyileştirme işlemlerinde yüksek dirence sahiptir. Bu nedenle reaktif boyarmaddelerin %90'ı aktive edilmiş sulu çamur iyileştirmesinden sonra etkisiz kalabilir. Bu nedenle fabrika atığı boyaların kirletme etkisini hafifletmek için alternatif metotlar geliştirilebilir. Bir başka araştırmada inatçı diazo Reactive Black 5'in beyaz çürük mantar "*Trametes pubescens*" tarafından renksizleşmesi çalışılmıştır. Reactive Black 5'in renksizleşmesi iki işlem için gereklidir; fungal misel üzerine boya adsorpsiyonu ve mantar tarafından üretilen laccase enzimleriyle boya bozunması (Enayatzamir ve ark., 2009). Başka bir çalışmada yine Reactive Black 5 diazo boyarmaddesinin "*Phanerochaete chrysosporium*" tarafından biyo bozunması araştırılmıştır. İnce tabaka kromatografisi, UV-vis spektroskopisi, FT-IR teknikleri kullanılarak bozunma çalışması yapılmıştır (Enayatzamir ve ark., 2011). Başka bir çalışmada monoazo (Acid Orange 7) ve diazo (Direct Red 254) boyarmaddelerinin HPLC ve UV-vis spektroskopi yöntemleriyle renksizleştirme çalışmaları yapılmıştır (Bras ve ark., 2005).

Razus, A. ve ark. (2011), yüksek konjugasyona sahip azo-aromatik sistemlerin sentezi ve fiziko-kimyasal özelliklerini araştırmışlardır. Mono ve bis yapıda olan bazı azo bileşikleri sentezlenmiş ve spektroskopik ve elektrokimyasal özellikleri belirlenmiştir. CV voltamogramları değerlendirildiğinde yapıda elektron çekici ve verici grupların varlığı konjugasyonu etkileyerek elektrot reaksiyonunda farklılıklara neden olduğu belirtilmektedir. Azo fonksiyonel grubun indirgenmesi sübstitüsyonun neden olduğu polarizasyon etkisinden çok fazla etkilenmektedir.

Bir başka çalışmada iki bis (azo) boyarmadde türevlerinin, (E,E)-*m*-1 ve (E,E)-*p*-1, fotokimyasal, fotofiziksel ve elektrokimyasal özellikleri araştırılmıştır. İki azo boyarmaddenin fenolik grupları aynı, sadece biri meta diğeri para olmak üzere bağlı sübstitüentlerin pozisyonları farklıdır. UV-vis absorpsiyon spektra ve fotoizomerizasyon özellikleri iki yapı izomeri için belirgin bir şekilde farklılık göstermektedir; (E,E)-*p*-1 boyarmaddesi absorpsiyon bandında önemli kırmızıya kayma ve azalan foto reaktivite gösterirken, (E,E)-*m*-1 boyarmaddesi (E)-azobenzen ile benzer davrandığı belirtilmiştir. (E,E)-*m*-1 ve (E,E)-*p*-1 boyarmaddeleri oldukça kompleks elektrokimyasal davranışa sahip zayıf tersinir indirgenme ve tersinmez yükseltgenme işlemi içerir (Cisnetti ve ark., 2004).

Literatür çalışmalarında gümüş elektrot daha çok amalgam ve modifiye formlarında ve özellikle eser element analizlerinde kurşun, antimon (III), molibden (IV), krom (VI), mangan (II), kurşun ve kadmiyum gibi bir çok element için tayin edilebilirlik sınırı, optimum şartları ve yeni uygulanabilir elektrot metotları üzerine araştırmalar yer almaktadır.

Piech ve ark. (2008a) tarafından yapılan çalışmada gümüş kaplı cıva film çalışma elektrotta diferansiyel puls anodik sıyırma (DPASV) voltametrisi ile eser miktarda mangan (II) elementi analiz edilmiştir. Yeni çalışma elektrodu Hg(Ag)FE hazırlanmasının kolaylığı, ekonomik olması ve kolay uygulanabilirliği her ölçümden önce taze bir yüzeye sahip olması seçilme nedenidir. Hg(Ag)FE ile HMDE nin dezavantajları (küçük yüzey alanı, zayıf mekaniksel direnç vb.) büyük ölçüde elimine edilmektedir. Piech ve ark. (2008b) tarafından yapılan benzer bir başka çalışmada ise molibden (IV) elementinin eser miktarda tayini belirlenmiştir. Bonfil ve ark. (2002) tarafından yapılan çalışmada anodik sıyırma voltametrisi kullanılarak gümüş ve altın elektrotlarda kurşun ve kadmiyum tayini yapılmıştır. Kullanılan yöntem iki pikin iyi ayrımı için oldukça uygundur ve nitrat iyonlarını elimine etmekte aynı zamanda ortamdan oksijen uzaklaştırmaksızın oldukça düşük konsantrasyonda analize izin vermektedir. Bas (2006) ise katalitik sıyırma tekniği kullanarak yenilenebilir gümüş bazlı cıva film elektrotta krom (VI) miktar tayini yapmıştır. Eisner ve ark.,(1999) tarafından gümüş elektrotta anodik sıyırma tekniği kullanılarak kurşun tayini yapılmıştır. Bas ve Kakubowska (2008) tarafından yine benzer bir çalışma yapılmış ve diferansiyel puls anodik sıyırma voltametrisi ve yenilenebilir gümüş dönen elektrot kullanılarak eser miktarda kurşun tayini yapılmıştır. Renedo ve Martinez (2007) modifiye edilmiş gümüş nano parçacıkları ve anodik sıyırma tekniğiyle kullanılarak antimon (III) miktarı belirlenmiştir. Antimon için tayin edilebilir sınır konsantrasyonu 1.10^{-10} civarında belirlenmiştir.

Yukarıda da görüldüğü üzere gümüş elektrotta genellikle metal iyonlarının analizleri sıyırma voltametrik teknikleri kullanılarak yapıldığı görülür. Organik bileşikler ve azo boyarmaddeler ile ilgili yine çok az kaynak olup gümüş elektrotta çalışılan boyarmaddelerle ilgili herhangi bir literatür bilgisine rastlanmamıştır.

3. DENEYSEL TEKNİK ve METOTLAR

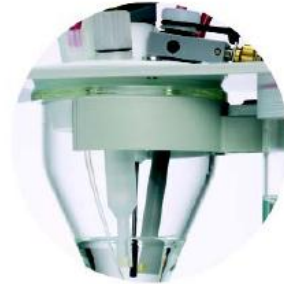
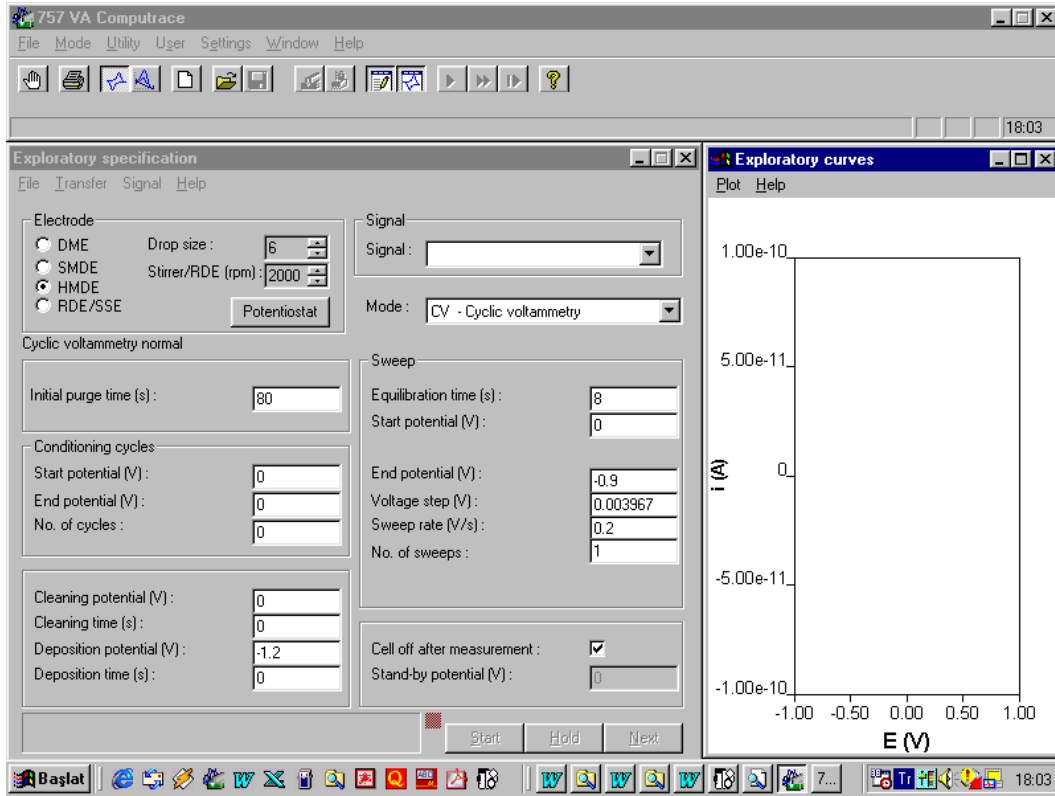
3.1. Kullanılan Sistem ve Temel Bileşenleri

Polarografik ve voltametrik çalışmalar Metrohm 757 Computrace Voltametrik analiz cihazı ile yapılmıştır. Bu cihaz ile aşağıdaki elektrokimyasal yöntemler kullanılarak araştırma geliştirme analizleri yapılabilmektedir.

1. Kare Dalga Voltametrisi (SWV)
2. Diferansiyel Puls Polarografisi (DPP)
3. Normal Puls Polarografisi (NPP)
4. Doğru Akım Polarografisi (DCP)
5. Dönüşümlü Voltametri (CV)
6. Potansiyometrik Sıyırma Analizi (PSA)
7. Alternatif Akım Voltametrisi (ACV)

Metrohm 757 Computrace Analizör cihazı 6 bölümden oluşmaktadır.

1. Bilgisayar
 - a- Potansiyostat Kontrol Kartı
 - b- Bilgisayar Programı
2. Multi Mode Elektrode Sistemi (DME, SMDE, HMDE)
3. RDE/SSE Elektrot Sistemi
4. Yazıcı
5. Otomatik örnek ekleyicisi (Dosimat özelliği)
6. Termostat (Huber polystat cc1 $\pm$ 0,1 °C)



Rotating disk electrode (RDE) can be used in the same stand

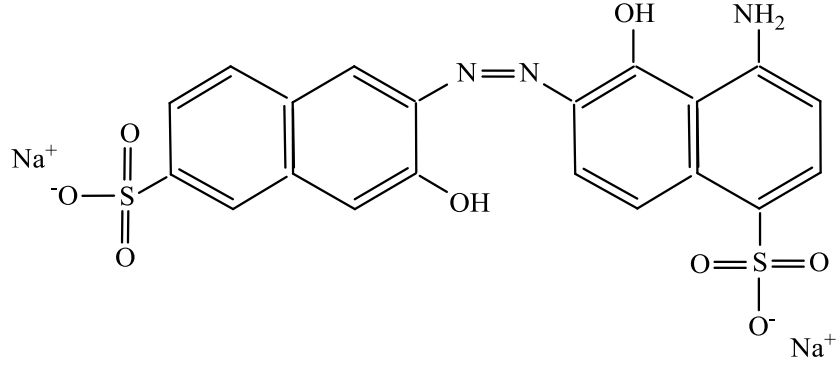


Multi-Mde Electrode ME - the time-proven all-purpose electrode

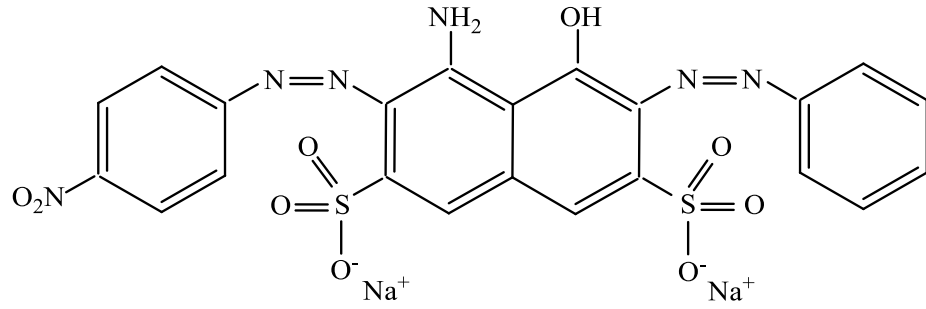
Şekil 3.1.1. Metrohm cihazının temel bileşenleri

3.2. Çalışılan Boyarmaddeler

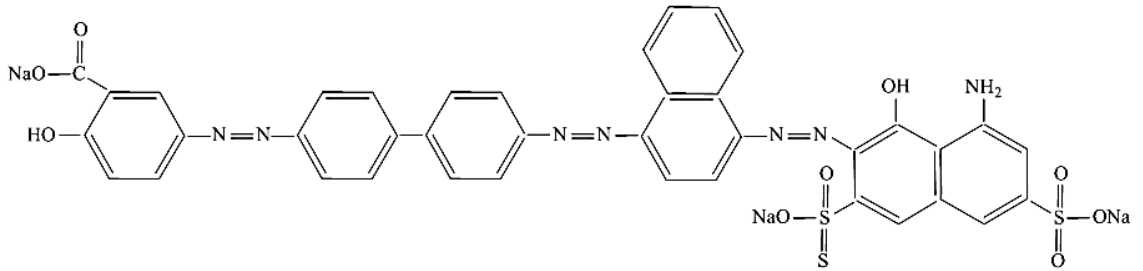
Çalışılan azo bileşiklerinin açık formülleri ve adları aşağıda verilmiştir.



Mordant Boya (MB)



Asit Siyahı 1(AS 1)



Direkt Boya (DB)

3.3. Polarografik ve Voltametrik Çalışmalar

Polarografik ve voltametrik çalışmalar Bölüm 3.1.'de verilen bilgisayar kontrollü elektroanaliz sistemi Metrohm 757 VA Computrace model voltametrik analiz cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

pH ölçümleri Jenway 3040 model pH metre ile yapılmıştır. pH ölçümleri yapılmadan önce pH:4,00, pH:7,00 ve pH:9,00 stok çözeltileriyle kalibre edilmiştir. Çalışmalarda kalibrasyon yapıldıktan sonra pH ölçümleri sürekli izlenerek denge konumuna geldiğinde hazırlanan çözeltiler kullanılmıştır.

3.3.1. Kullanılan Polarografik ve Voltametrik Yöntemler ve DeneySEL Şartlar

Yapılan deneylerin tamamı oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Seçilen polarografik tekniklerin deneySEL parametreleri aşağıda verilmiştir.

Kare Dalga Voltametrisi (SWV)		Dönüşümlü Voltametri (CV)	
Denge zamanı	5 saniye	Denge zamanı	5 saniye
Gaz geçirme süresi	300 saniye	Gaz geçirme süresi	300 saniye
Damla boyutu	9	Damla boyutu	9
Potansiyel adımı	4 mV	Potansiyel adımı	4 mV
Puls yüksekliği	50 mV	Puls yüksekliği	
Tarama hızı	200 mV	Tarama hızı	5-1000 mV
Diferansiyel Puls Polarografisi (DPP)		Diferansiyel Puls Voltametrisi (DPV)	
Denge zamanı	5 saniye	Denge zamanı	5 saniye
Gaz geçirme süresi	300 saniye	Gaz geçirme süresi	300 saniye
Damla boyutu	9	Damla boyutu	9
Potansiyel adımı	4 mV	Potansiyel adımı	4 mV
Puls yüksekliği	50 mV	Puls yüksekliği	50 mV
Damla süresi	1 saniye	Damla süresi	1 saniye
Tarama hızı	4 mV/s	Tarama hızı	4 mV/s

Doğru Akım Polarografisi (DCP)		Doğru Akım Voltametrisi (DCV)	
Denge zamanı	5 saniye	Denge zamanı	5 saniye
Gaz geçirme süresi	300 saniye	Gaz geçirme süresi	300 saniye
Damla boyutu	9	Damla boyutu	9
Potansiyel adımı	4 mV	Potansiyel adımı	4 mV
Puls yüksekliği	50 mV	Puls yüksekliği	50 mV
Damla süresi	1 saniye	Damla süresi	1 saniye
Tarama hızı	4 mV/s	Tarama hızı	4 mV/s

3.3.2. Kullanılan Çözeltiler

Azo boyarmaddelerin stok çözeltileri 10^{-3} M hazırlanarak polarografik hücreye gerekli seyreltmeler yapıldıktan sonra konulmuş, polarogramlar ve voltamogramlar alınmıştır.

Polarografik ve voltametrik çalışmalarda çözücü olarak su kullanılmıştır. Hazırlanan stok çözeltilerin gün ışığından etkilenmemeleri için renkli şişelerde saklanmıştır.

Tampon çözeltisi olarak Britton Robinson Tamponu (BRT) kullanılmıştır.

Asetik Asit (Merck, %100)

Fosforik Asit (Merck, %85)

Borik asit (Gehalt/assay, %99,8)

Bütün çözeltilerin hazırlanmasında deiyonize su kullanılmıştır. Bu özellikteki su ELGASTAT-PRIMA 2 ve ELGASTAT-MAKSIMA UF cihazlarıyla elde edilmiştir. Cihazdan direnci 10 MΩ ve üzeri olan su alınmıştır.

BR tampon çözeltileri 0,5 M asetik asit, 0,5 M fosforik asit ve 0,5 M borik asit kullanılarak 0,04 M olacak şekilde hazırlanmıştır. Hazırlanan BR tampon çözeltisinin çalışılacak pH değerine ayarlanması derişik sodyum hidroksit çözeltisi kullanılarak

yapılmıştır. Tampon çözeltilerin çalışma aralığı pH: 2,0-12,0 seçilerek deneysel çalışmalarda kullanılmıştır.

3.3.3. Kullanılan Elektrotlar ve temizleme işlemi

Elektrokimyasal ölçümler üçlü elektrot sistemi ile yapılmıştır. Karşıt elektrot olarak platin tel; referans elektrot olarak Ag/AgCl; çalışma elektrodu olarak ise cıva (Hg), camı karbon (GC) ve gümüş (Ag) elektrotlar kullanılmıştır.

Yüzey temiz olmadığı zaman pik akım değerlerinde azalma olduğu için çalışmalarda elektrotların temizliği önem kazanmaktadır. Bu nedenle her deney öncesinde temizlik tekrarlanmıştır. Katı elektrot temizliği için önerilen yöntemlerden biri elektrodu kromik asit-sülfürik asit çözeltisine daldırılarak kimyasal ön işlem yapılmasıdır (Adams,1969). Bir çok araştırmacı (Eriksson ve ark., 1998,1999,2001; Nigovic ve ark., 2001, 2003a, 2003b; Mandic ve ark., 2004; Roman ve ark., 2000; Desimoni ve ark., 2006) tarafından yapılan çalışmalarda ise bir başka temizleme yöntemi tercih edilmiştir. Katı elektrotların temizliği için önce özel hazırlanmış kağıt üzerine alümina tozu ilave edilerek elektrot (∞) şeklinde yumuşak hareketlerle temizlenmiştir. Temizleme işleminden sonra elektrot yüzeyinde kalan alümina tozlarını uzaklaştırmak için elektrot önce sonikasyona tabi tutulur ve sonra deiyonize su ile yıkanır.

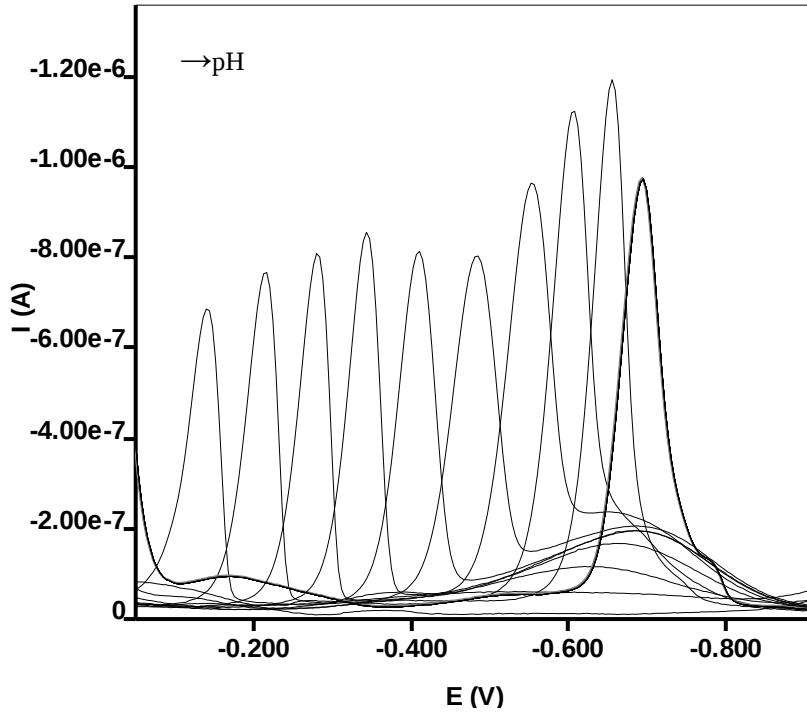
4. DENEYSEL BULGULAR

4.1. MORDANT BOYA

4.1.1. Cıva Elektrot

Mordant boyarmaddesinin cıva elektrotta SWV, DPP, DCP, CV davranışını incelemek amacıyla Bölüm 3.3.1.'de verilen deneysel şartlar kullanılmıştır. Destek elektrolit olarak BR tamponu Bölüm 3.3.2.'deki gibi hazırlanarak kullanılmıştır.

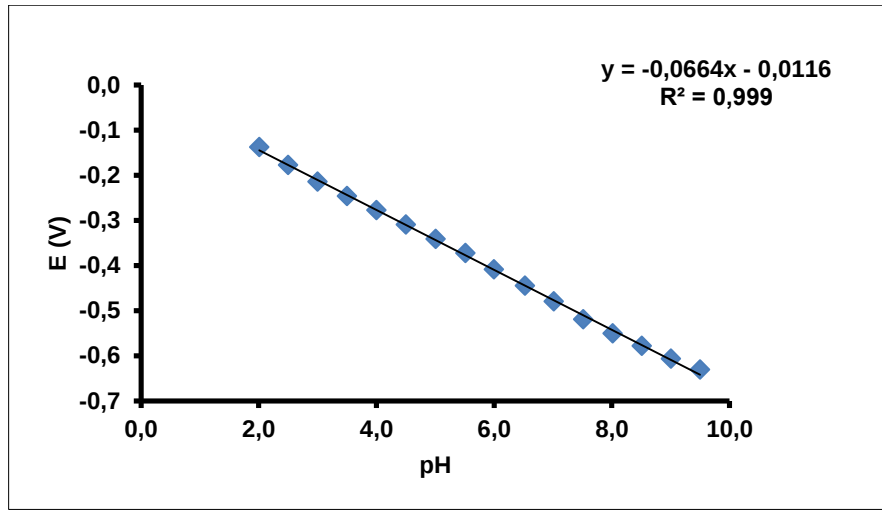
Mordant boyarmaddesinin Hg elektrotta SWV tekniğiyle yapılan çalışmada elde edilen voltamogramlar Şekil 4.1.1.'de, pik potansiyelleri ve akım değerleri Çizelge 4.1.1.' de, pik potansiyellerinin ve akımlarının pH ile değişimleri ise Şekil 4.1.2. ve Şekil 4.1.3.'de verilmiştir.



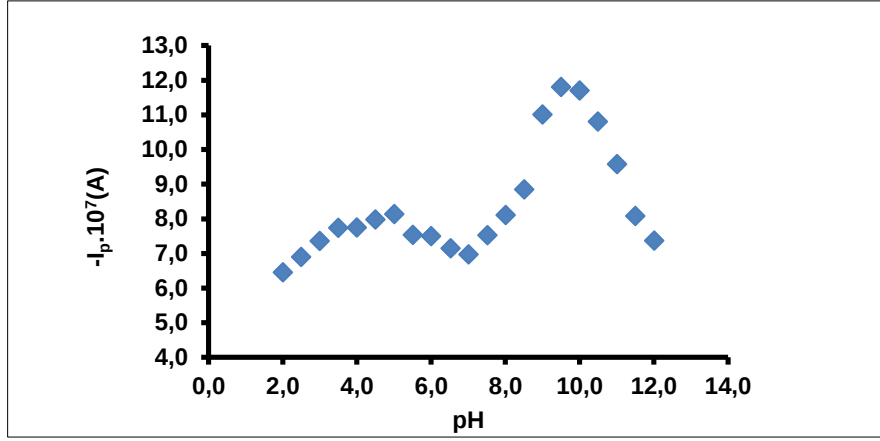
Şekil 4.1.1. MB için Hg elektrotta BR tamponunda pH: 2,01, 3,00, 4,00, 5,01, 6,00, 7,01, 8,01, 9,00, 10,00, 11,01'de elde edilen SWV voltamogramları, ($\nu = 200 \text{ mV/s}$)

Çizelge 4.1.1. MB için Hg elektrotta BR tamponunda pik potansiyeli ve pik akım değerleri (SWV)

pH	$E_p(V)$	$-I_p \cdot 10^7 (A)$	pH	$E_p(V)$	$-I_p \cdot 10^7 (A)$
2,01	-0,138	6,45	7,52	-0,520	7,52
2,50	-0,178	6,89	8,02	-0,551	8,10
3,00	-0,215	7,35	8,51	-0,579	8,84
3,50	-0,247	7,73	9,01	-0,607	10,97
4,00	-0,278	7,74	9,50	-0,631	11,80
4,50	-0,310	7,97	10,01	-0,655	11,70
5,01	-0,342	8,13	10,50	-0,674	10,80
5,51	-0,373	7,53	11,01	-0,694	9,57
6,00	-0,409	7,49	11,51	-0,706	8,07
6,52	-0,445	7,11	12,01	-0,718	7,36
7,02	-0,480	6,93			

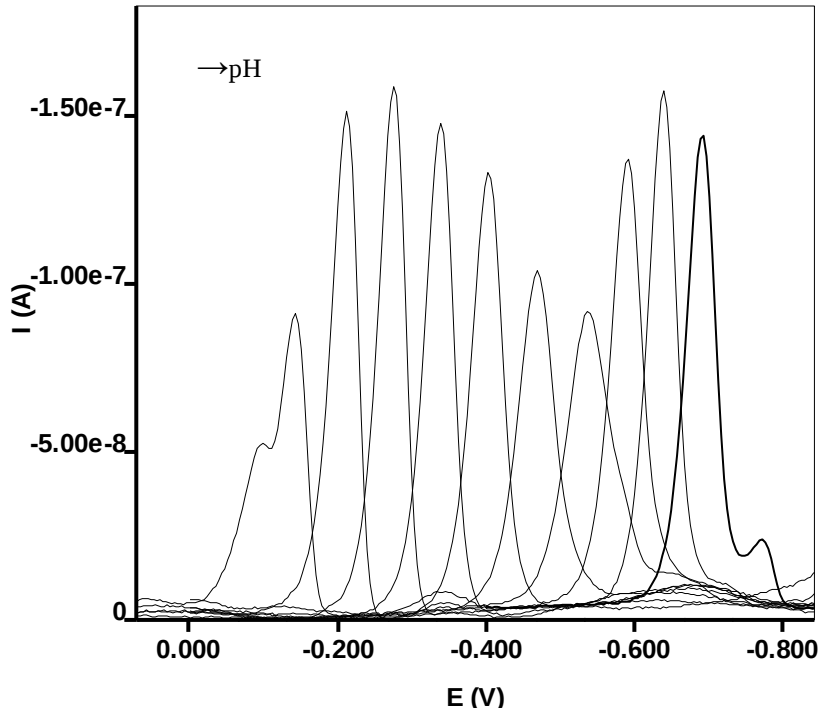


Şekil 4.1.2. MB için Hg elektrotta BR tamponunda E_p -pH değişimi (SWV, $v=200\text{mV/s}$)



Şekil 4.1.3. MB için Hg elektrotta BR tamponunda I_p -pH değişimi (SWV, $\nu = 200 \text{ mV/s}$)

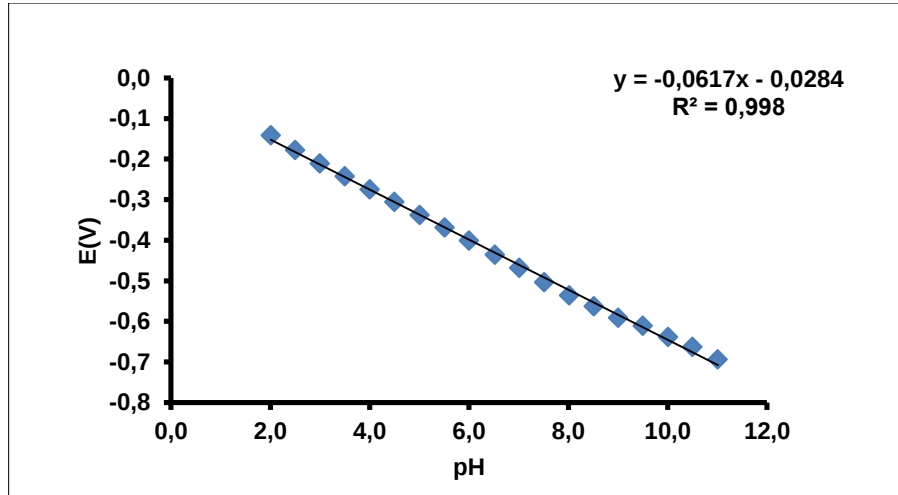
Mordant boyarmaddesinin DPP tekniğiyle yapılan çalışmada elde edilen polarogramlar Şekil 4.1.4.'de, pik potansiyelleri ve akım değerleri Çizelge 4.1.2.'de, pik potansiyellerinin ve akımlarının pH ile değişimleri ise Şekil 4.1.5. ve Şekil 4.1.6.'da verilmiştir.



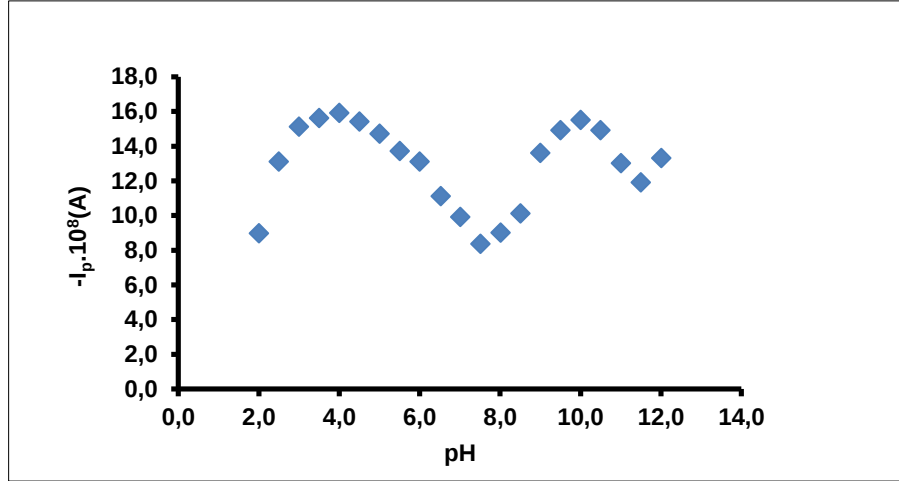
Şekil 4.1.4. MB için Hg elektrotta BR tamponunda pH: 2,01, 3,00, 4,00, 5,01, 6,00, 7,01, 8,01, 9,00, 10,00, 11,01'de elde edilen DPP polarogramları, ($\nu = 4 \text{ mV/s}$)

Çizelge 4.1.2. MB için Hg elektrotta BR tamponunda pik potansiyeli ve pik akım değeri (DPP)

pH	$E_p(V)$	$-I_p \cdot 10^8 (A)$	pH	$E_p(V)$	$-I_p \cdot 10^8 (A)$
2,01	-0,142	8,96	7,52	-0,504	8,36
2,50	-0,178	13,10	8,02	-0,536	8,99
3,00	-0,211	15,10	8,51	-0,563	10,10
3,50	-0,243	15,60	9,01	-0,591	13,60
4,00	-0,275	15,90	9,50	-0,611	14,90
4,50	-0,306	15,40	10,01	-0,639	15,50
5,01	-0,338	14,70	10,50	-0,663	14,90
5,51	-0,369	13,70	11,01	-0,694	13,00
6,00	-0,401	13,10	11,51	-0,713	11,90
6,52	-0,436	11,10	12,01	-0,733	13,30
7,02	-0,468	9,91			

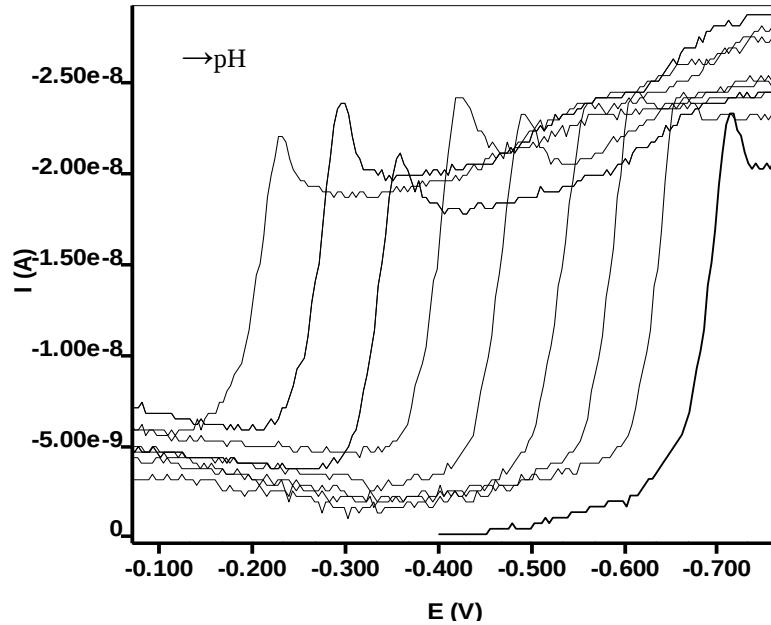


Şekil 4.1.5. MB için Hg elektrotta BR tamponunda E_p -pH değişimi (DPP, $v = 4$ mV/s)



Şekil 4.1.6. MB için Hg elektrotta BR tamponunda I_p -pH değişimi (DPP, $v = 4$ mV/s)

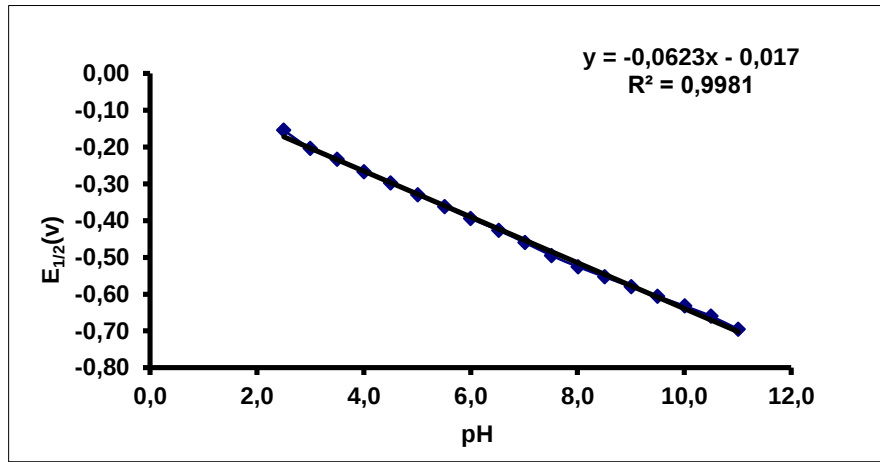
Mordant boyarmaddesinin Hg elektrotta DCP tekniğiyle yapılan çalışmada elde edilen polarogramlar Şekil 4.1.7.'de, pik potansiyelleri ve akım değerleri Çizelge 4.1.3.'de, pik potansiyellerinin ve akımlarının pH ile değişimleri ise Şekil 4.1.8. ve Şekil 4.1.9.'da verilmiştir. DCP'den elde edilen polarogramlar (Denklem 2.1.27.) kullanılarak elde edilen ön değerlerinin pH ile değişimi Şekil 4.1.10.'da verilmiştir.



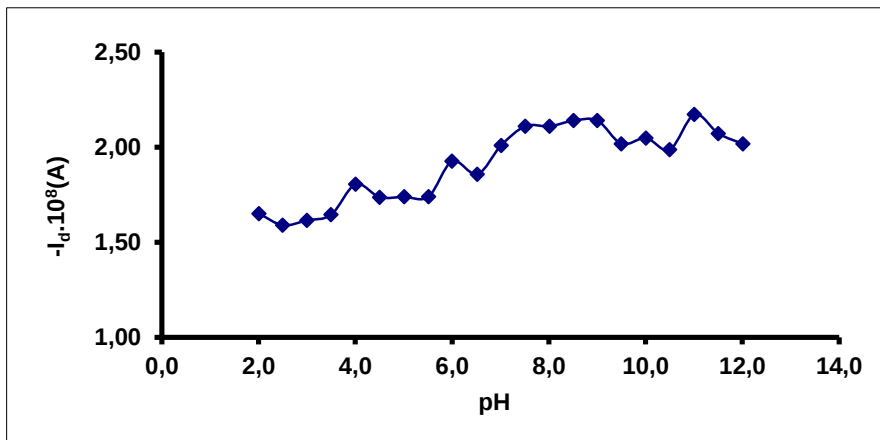
Şekil 4.1.7. MB için Hg elektrotta BR tamponunda pH:3,00, 4,00, 5,01, 6,00, 7,01, 8,01, 9,00, 10,00, 11,0'de elde edilen DCP polarogramları, ($v = 4$ mV/s)

Çizelge 4.1.3. MB için Hg elektrotta BR tamponunda pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimi (DCP)

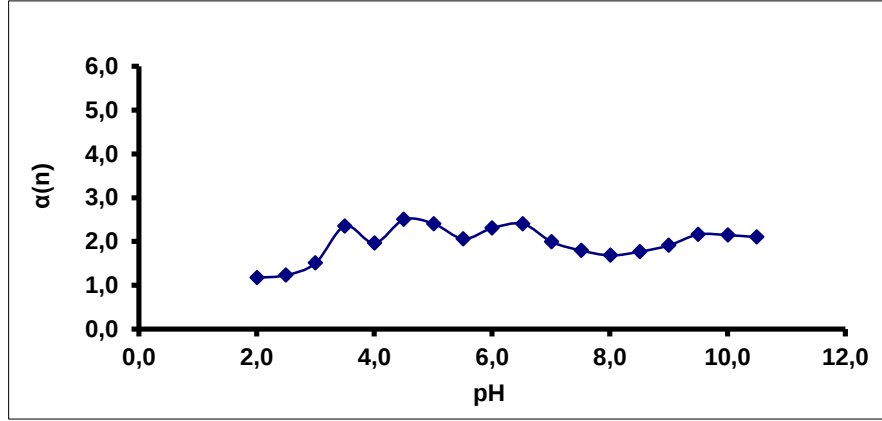
pH	αn	$E_{1/2}(V)$	$-I_d \cdot 10^9 (A)$	pH	αn	$E_{1/2}(V)$	$-I_d \cdot 10^9 (A)$
2,01	1,17	-0,092	16,50	7,52	1,79	-0,495	21,11
2,50	1,23	-0,155	15,90	8,02	1,68	-0,526	21,10
3,00	1,51	-0,204	16,15	8,51	1,77	-0,553	21,40
3,50	2,35	-0,234	16,45	9,01	1,91	-0,580	21,40
4,00	1,96	-0,268	18,05	9,50	2,16	-0,606	20,18
4,50	2,50	-0,298	17,37	10,01	2,15	-0,632	20,48
5,01	2,40	-0,330	17,39	10,50	2,10	-0,660	19,87
5,51	2,06	-0,363	17,40				
6,00	2,30	-0,395	19,26				
6,52	2,40	-0,427	18,58				
7,02	1,99	-0,460	20,10				



Şekil 4.1.8. MB için Hg elektrotta BR tamponunda $E_{1/2}$ -pH değişimi (DCP, $v = 4$ mV/s)

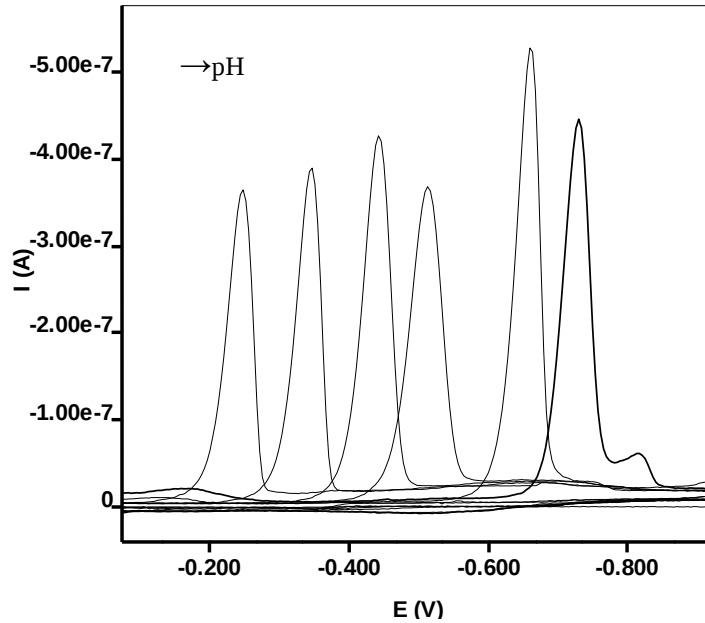


Şekil 4.1.9. MB için Hg elektrotta BR tamponunda I_d -pH değişimi (DCP, $v = 4$ mV/s)



Şekil 4.1.10. Mordant boyarmaddesinin Hg elektrotta BR tamponu αn -pH değişimi (DCP, $v=4$ mV/s)

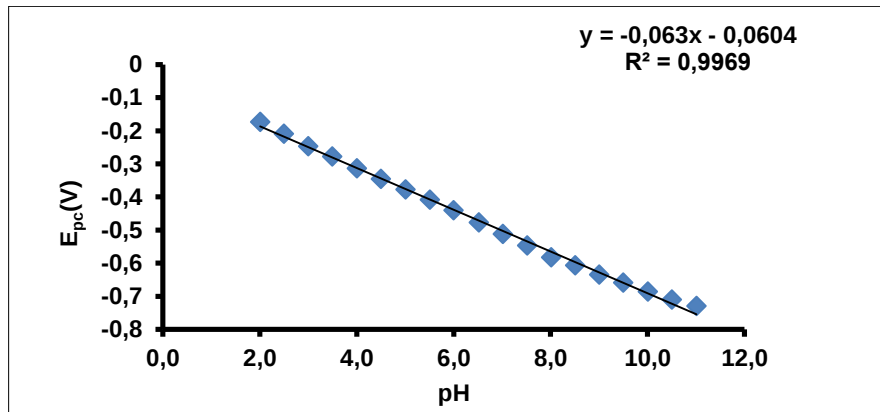
Mordant boyarmaddesinin Hg elektrotta CV tekniğiyle yapılan çalışmada elde edilen voltamogramlar Şekil 4.1.11.'de, pik potansiyelleri ve akım değerleri Çizelge 4.1.4.'de, pik potansiyellerinin ve akımlarının pH ile değişimleri Şekil 4.1.12. ve Şekil 4.1.13.'de, farklı tarama hızlarında elde edilen CV voltamogramları Şekil 4.1.14.'de farklı tarama hızlarında pik potansiyelleri ve akım değerleri Çizelge 4.1.5.'de, tarama hızı ve tarama hızının kareköküne karşı pik akımlarındaki değişim ise Şekil 4.1.15. ve Şekil 4.1.16.'da verilmiştir.



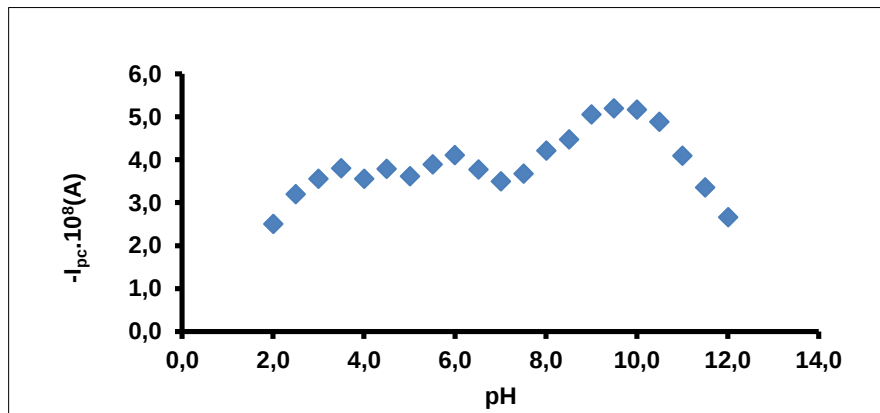
Şekil 4.1.11. MB için Hg elektrotta BR tamponunda pH: 3,0, 4,5, 6,0, 7,0, 9,5, 11,0'de elde edilen CV voltamogramları, ($v=200$ mV/s)

Çizelge 4.1.4. MB için Hg elektrotta BR tamponunda pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimi (CV, $v = 200 \text{ mV/s}$)

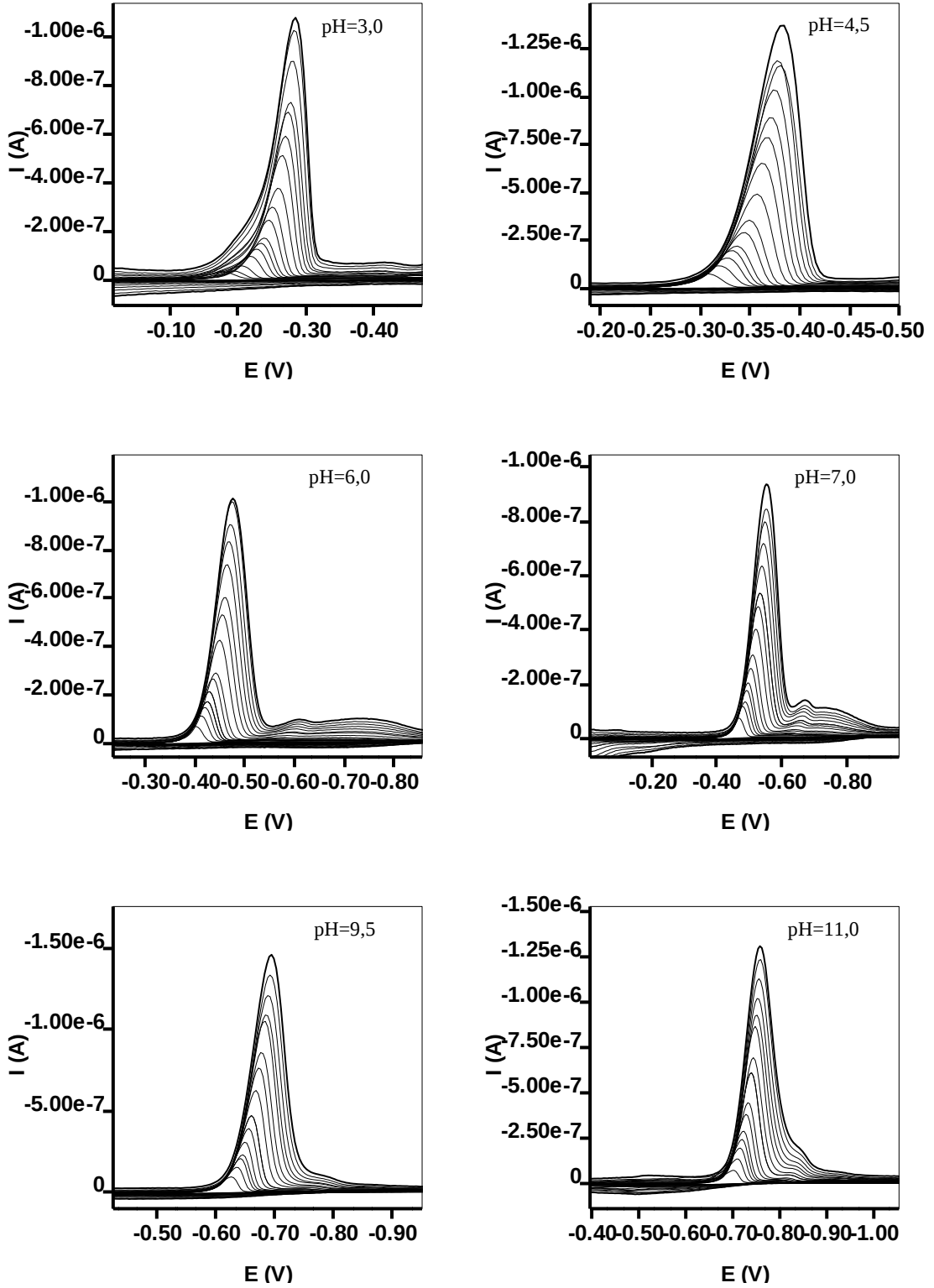
pH	$E_{pc}(\text{V})$	$(-I_{pc} \cdot 10^7) \text{ A}$	pH	$E_c(\text{V})$	$(-I_{pc} \cdot 10^7) \text{ A}$
2,01	-0,174	2,50	7,52	-0,547	3,67
2,50	-0,21	3,19	8,02	-0,583	4,21
3,00	-0,247	3,55	8,51	-0,607	4,47
3,50	-0,278	3,79	9,01	-0,635	5,05
4,00	-0,314	3,55	9,50	-0,659	5,19
4,50	-0,346	3,78	10,01	-0,686	5,16
5,01	-0,378	3,61	10,50	-0,71	4,88
5,51	-0,409	3,89	11,01	-0,73	4,09
6,00	-0,441	4,10	11,51	-0,746	3,35
6,52	-0,477	3,77	12,01	-0,755	2,66
7,02	-0,512	3,49			



Şekil 4.1.12. MB için Hg elektrotta BR tamponunda E_{pc} -pH değişimi (CV, $v = 200 \text{ mV/s}$)



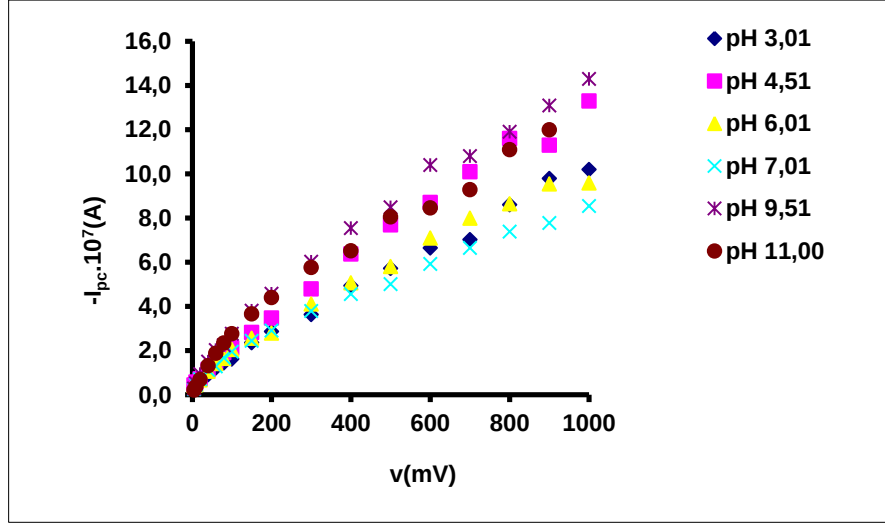
Şekil 4.1.13. MB için Hg elektrotta BR tamponunda I_{pc} -pH değişimi (CV, $v = 200 \text{ mV/s}$)



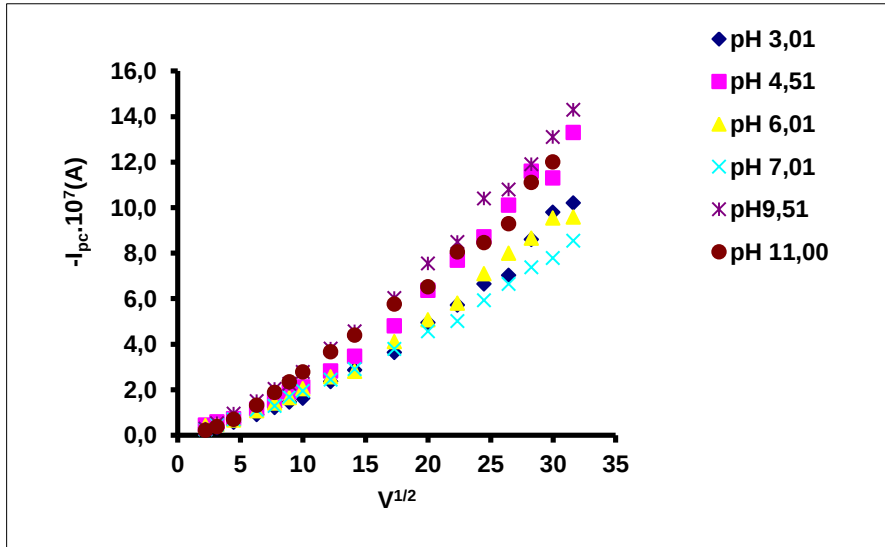
Şekil 4.1.14. MB için Hg elektrotta BR tamponunda pH:3,00, 4,50, 6,00, 7,01, 9,50, 11,01’de farklı tarama hızlarındaki CV voltamogramları

Çizelge 4.1.5. MB için Hg elektrotta BR tamponunda pH: 3,01, 4,51, 6,01, 7,01, 9,51, 11,00'da elde edilen farklı tarama hızlarındaki CV voltamogramlarının pik potansiyeli ve pik akım değerleri

	pH=3,01		pH=4,51		pH=6,01		pH=7,01		pH=9,51		pH=11,00	
Tarama Hızı (mV/s)	E _{pc} (V)	-I _{pc} ·10 ⁷ (A)	E _{pc} (V)	-I _{pc} ·10 ⁷ (A)	E _{pc} (V)	-I _{pc} ·10 ⁷ (A)	E _{pc} (V)	I _{pc} ·10 ⁷ (A)	E _{pc} (V)	I _{pc} ·10 ⁷ (A)	E _{pc} (V)	I _{pc} ·10 ⁷ (A)
5	-0,174	0,33	-0,285	0,45	-0,377	0,42	-0,444	0,27	-0,609	0,28	-0,685	0,21
10	-0,190	0,33	-0,293	0,58	-0,389	0,47	-0,456	0,45	-0,616	0,52	-0,693	0,38
20	-0,206	0,56	-0,305	0,73	-0,401	0,67	-0,464	0,70	-0,624	0,95	-0,701	0,70
40	-0,217	0,91	-0,317	1,14	-0,413	1,07	-0,479	1,12	-0,632	1,50	-0,706	1,31
60	-0,225	1,22	-0,325	1,52	-0,417	1,41	-0,484	1,28	-0,640	2,03	-0,714	1,88
80	-0,233	1,45	-0,332	1,91	-0,424	1,65	-0,488	1,68	-0,644	2,25	-0,718	2,34
100	-0,237	1,62	-0,336	2,12	-0,428	2,05	-0,492	1,95	-0,648	2,77	-0,722	2,77
150	-0,245	2,36	-0,344	2,82	-0,432	2,56	-0,5	2,44	-0,655	3,81	-0,726	3,66
200	-0,249	2,86	-0,348	3,47	-0,444	2,80	-0,508	2,91	-0,659	4,57	-0,730	4,40
300	-0,257	3,63	-0,356	4,80	-0,448	4,11	-0,516	3,79	-0,667	6,03	-0,738	5,76
400	-0,265	4,94	-0,360	6,37	-0,452	5,07	-0,524	4,56	-0,670	7,55	-0,742	6,52
500	-0,269	5,72	-0,368	7,69	-0,460	5,80	-0,528	5,01	-0,674	8,49	-0,746	8,05
600	-0,273	6,65	-0,368	8,71	-0,464	7,09	-0,536	5,93	-0,682	10,40	-0,750	8,46
700	-0,277	7,02	-0,372	10,10	-0,468	7,99	-0,54	6,65	-0,682	10,80	-0,750	9,29
800	-0,281	8,60	-0,376	11,60	-0,468	8,65	-0,544	7,38	-0,686	11,90	-0,754	11,10
900	-0,281	9,79	-0,380	11,30	-0,472	9,54	-0,547	7,78	-0,690	13,10	-0,758	12,00
1000	-0,285	10,20	-0,384	13,30	-0,476	9,59	-0,551	8,54	-0,694	14,30	-0,758	12,70



Şekil 4.1.15. MB için Hg elektrotta BR tamponunda I_{pc} - v grafiği

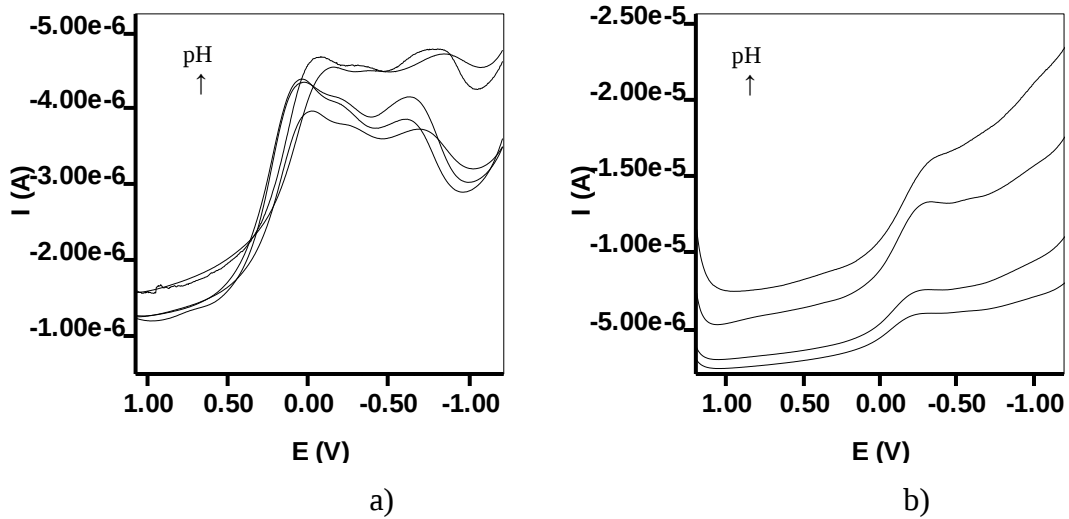


Şekil 4.1.16. MB için Hg elektrotta BR tamponunda I_{pc} - $v^{1/2}$ grafiği

4.1.2. Camsı Karbon Elektrot (GCE)

Mordant boyarmaddesinin GC elektrotta SWV, DPV, DCV, CV davranışını incelemek amacıyla Bölüm 3.3.1.'de verilen deneysel şartlar kullanılmıştır. Destek elektrolit olarak BR tamponu Bölüm 3.3.2.'deki gibi hazırlanarak kullanılmıştır.

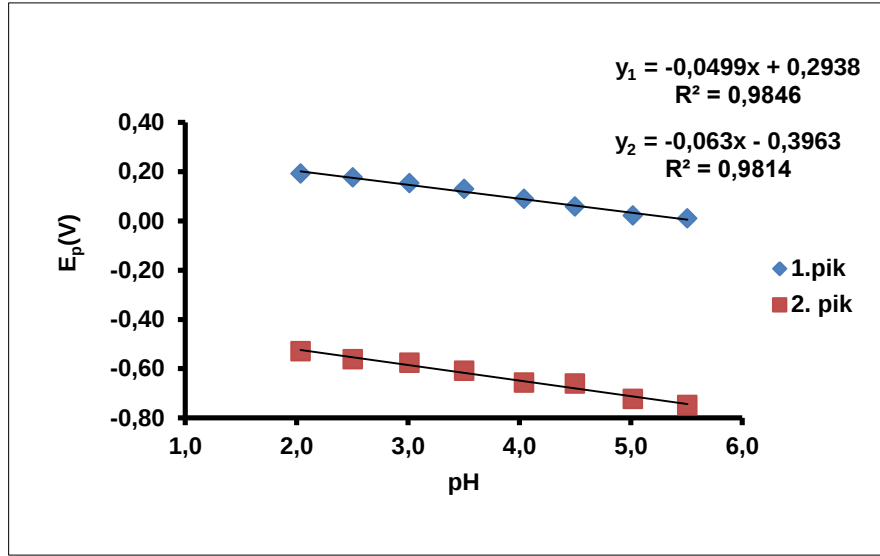
Mordant boyarmaddesinin GC elektrotta SWV tekniğiyle yapılan çalışmada elde edilen voltamogramlar Şekil 4.1.17.'de, pik potansiyelleri ve akım değerleri Çizelge 4.1.6.' da, pik potansiyellerinin ve akımlarının pH ile değişimleri ise Şekil 4.1.18. ve Şekil 4.1.19.'da verilmiştir.



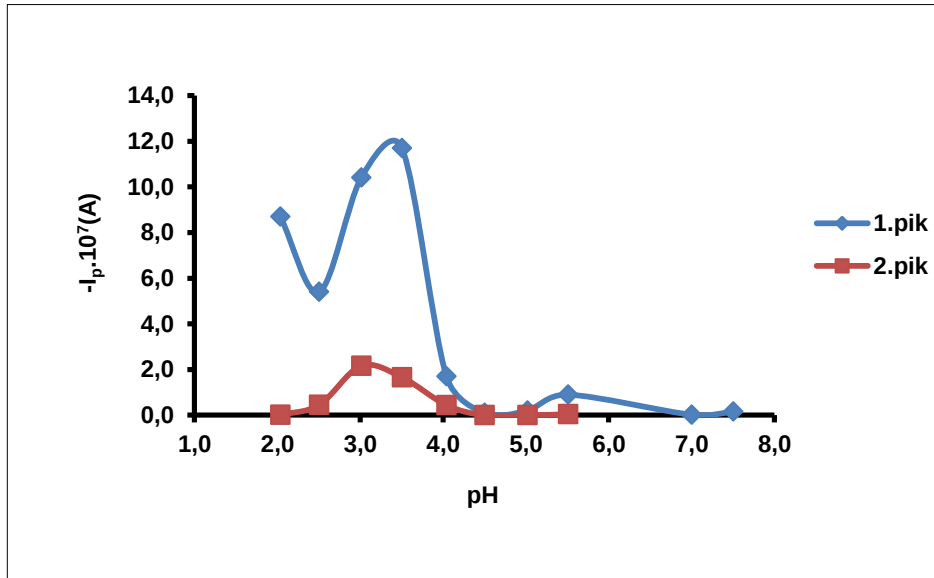
Şekil. 4.1.17. MB için GC elektrotta BR tamponunda a) pH: 4,00, 5,00, 6,00, 7,00, b) pH: 9,50, 10,00, 11,00'de elde edilen SWV voltamogramları, ($v = 200 \text{ mV/s}$)

Çizelge 4.1.6. MB için GC elektrotta BR tamponunda pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimi

pH		$E_p(\text{V})$	$-I_p \cdot 10^7 (\text{A})$	pH		$E_p(\text{V})$	$-I_p \cdot 10^7 (\text{A})$
2,04	1. pik	0,192	8,70	4,04	1. pik	0,089	1,7
	2. pik	-0,530	0,01		2. pik	-0,657	0,44
2,51	1. pik	0,176	5,4	4,50	1. pik	0,057	0,10
	2. pik	-0,562	0,45		2. pik	-0,661	-
3,01	1. pik	0,153	10,40	5,02	1. pik	0,022	0,20
	2. pik	-0,577	2,16		2. pik		
3,50	1. pik	0,129	11,70	5,51	1. pik	0,010	0,90
	2. pik	-0,609	1,66		2. pik	-0,748	0,04

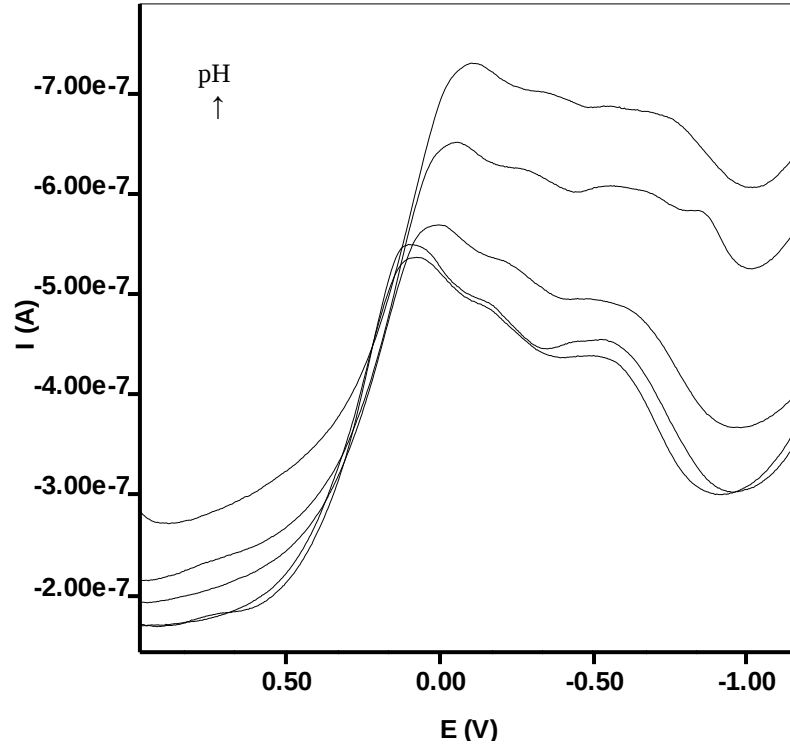


Şekil. 4.1.18. MB için GC elektrotta BR tamponunda E_p -pH değişimi (SWV, $\nu = 200\text{mV/s}$)



Şekil. 4.1.19. MB için GC elektrotta BR tamponunda I_p -pH değişimi (SWV, $\nu = 200\text{mV/s}$)

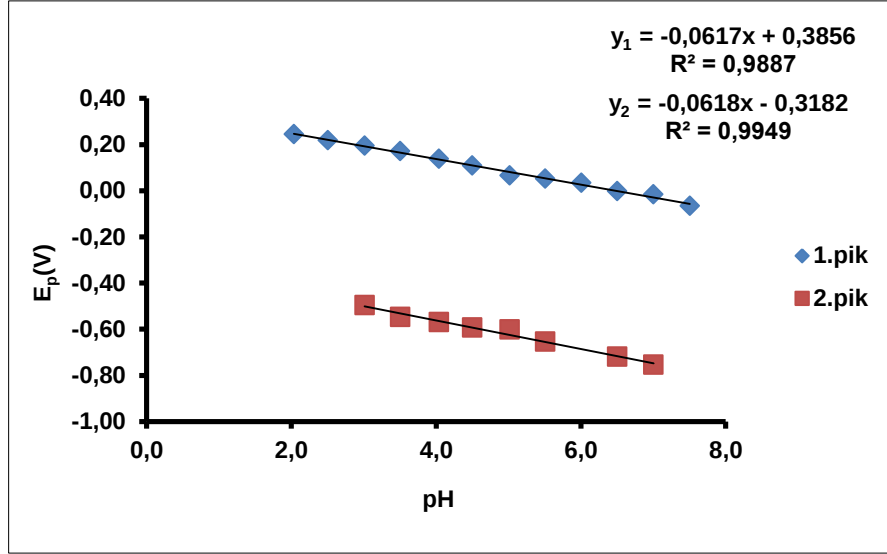
Mordant boyarmaddesinin GC elektrotta DPV tekniğiyle yapılan çalışmada elde edilen voltamogramlar Şekil 4.1.20.'de, pik potansiyelleri ve akım değerleri Çizelge 4.1.7.'de, pik potansiyellerinin ve akımlarının pH ile değişimleri ise Şekil 4.1.21. ve Şekil 4.1.22.'de verilmiştir.



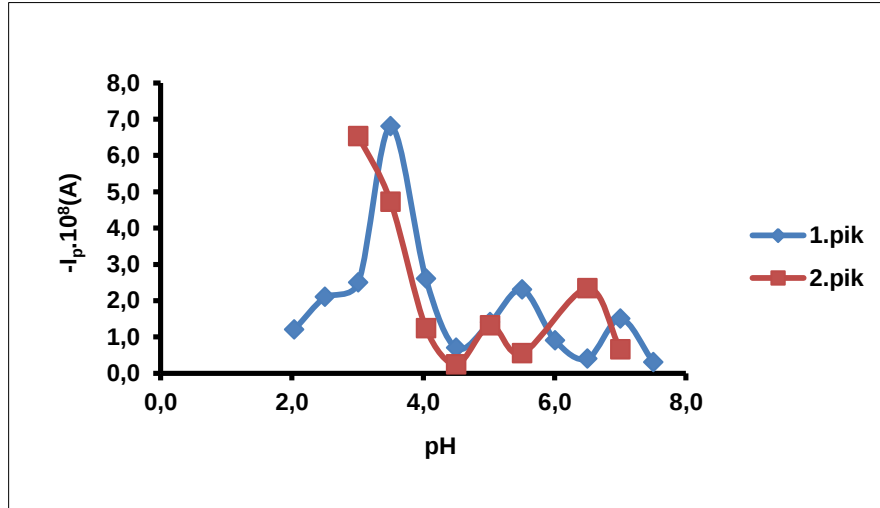
Şekil. 4.1.20. MB için GC elektrotta BR tamponunda pH:4,00, 5,00, 6,00, 7,00'de elde edilen DPV voltamogramları ($v = 4 \text{ mV/s}$)

Çizelge 4.1.7. MB için GC elektrotta BR tamponunda pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimi (DPV)

pH		$E_p(\text{V})$	$-I_p \cdot 10^8 (\text{A})$	pH		$E_p(\text{V})$	$-I_p \cdot 10^8 (\text{A})$
2,04	1. pik	0,244	1,20	5,02	1. pik	0,065	1,40
	2. pik				2. pik	-0,601	1,32
2,51	1. pik	0,218	2,10	5,52	1. pik	0,052	2,30
	2. pik				2. pik	-0,654	0,55
3,01	1. pik	0,195	2,50	6,01	1. pik	0,034	0,90
	2. pik	-0,496	6,53		2. pik		
3,50	1. pik	0,171	6,80	6,50	1. pik	-0,002	0,40
	2. pik	-0,547	4,72		2. pik	-0,720	2,34
4,04	1. pik	0,137	2,60	7,00	1. pik	-0,016	1,50
	2. pik	-0,569	1,24		2. pik	-0,754	0,65
4,50	1. pik	0,109	0,70	7,51	1. pik	-0,066	0,30
	2. pik	-0,593	0,24		2. pik		

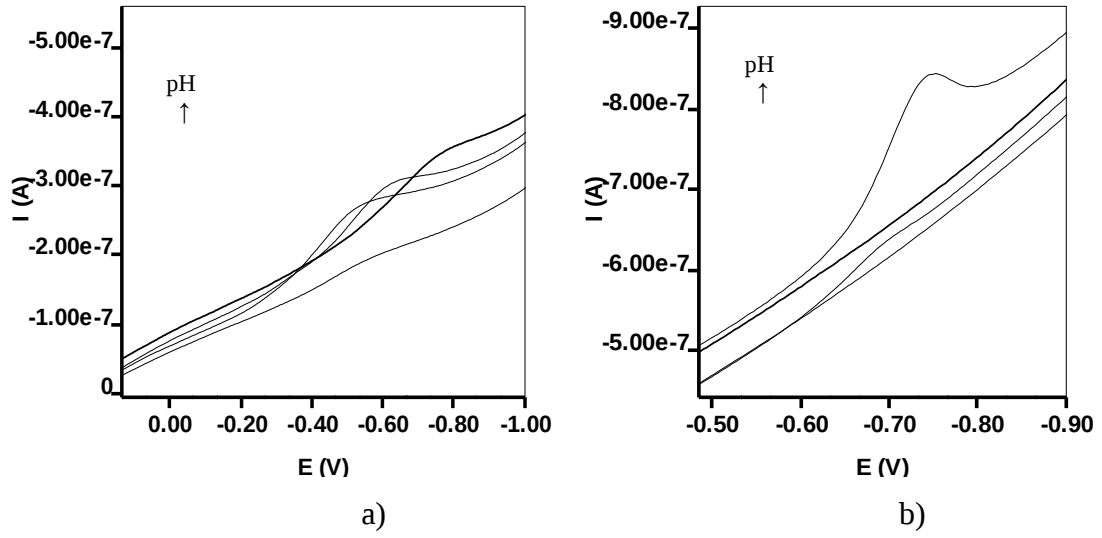


Şekil. 4.1.21. MB için GC elektrotta BR tamponunda E_p -pH değişimi (DPV, $v=4$ mV/s)



Şekil. 4.1.22. MB için GC elektrotta BR tamponunda I_p -pH değişimi (DPV, $v=4$ mV/s)

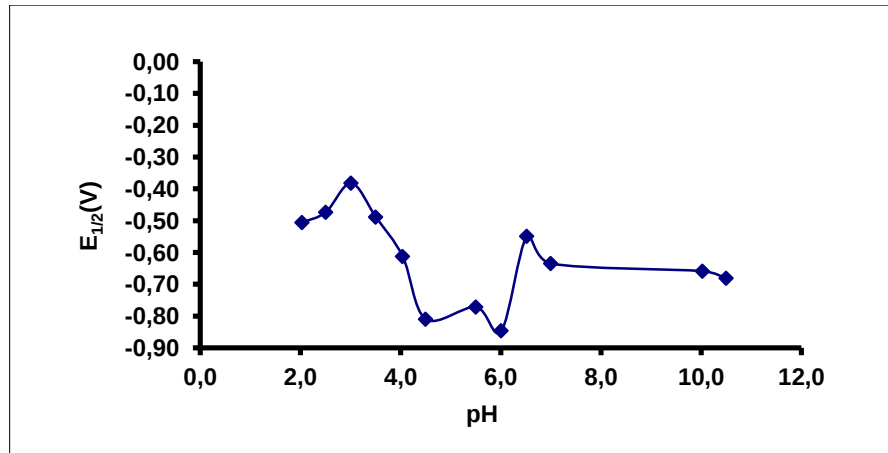
Mordant boyarmaddesinin GC elektrotta DCV tekniğiyle yapılan çalışmada elde edilen voltamogramlar Şekil 4.1.23.'de, pik potansiyelleri ve akım değerleri Çizelge 4.1.8.'de, pik potansiyellerinin ve akımlarının pH ile değişimleri ise Şekil 4.1.24. ve Şekil 4.1.25.'de verilmiştir. DCV'den elde edilen voltamogramlar (Denklem 2.1.27.) kullanılarak elde edilen ön değerlerinin pH ile değişimi Şekil 4.1.26.'da verilmiştir.



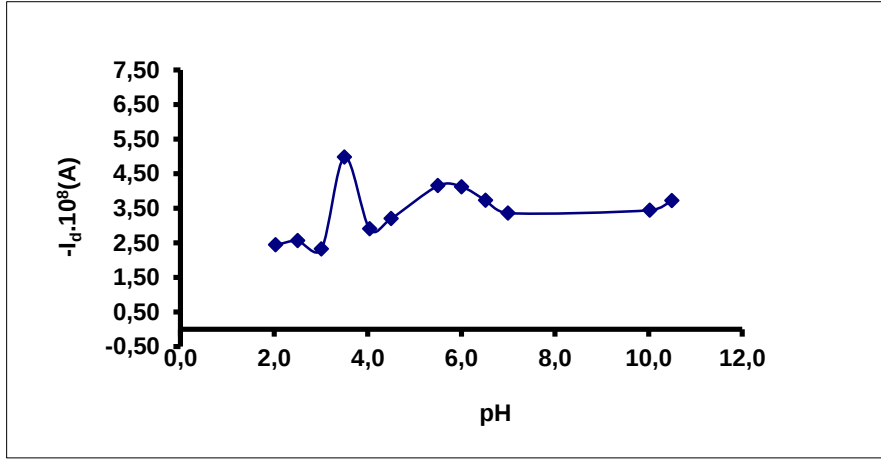
Şekil. 4.1.23. MB için GC elektrotta BR tamponunda a) pH:3,00, 3,50, 4,00'de, b) pH: 7,0, 10,02'de elde edilen DCV voltamogramları, ($\nu = 4 \text{ mV/s}$)

Çizelge 4.1.8. MB için GC elektrotta BR tamponunda pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimi (DCV)

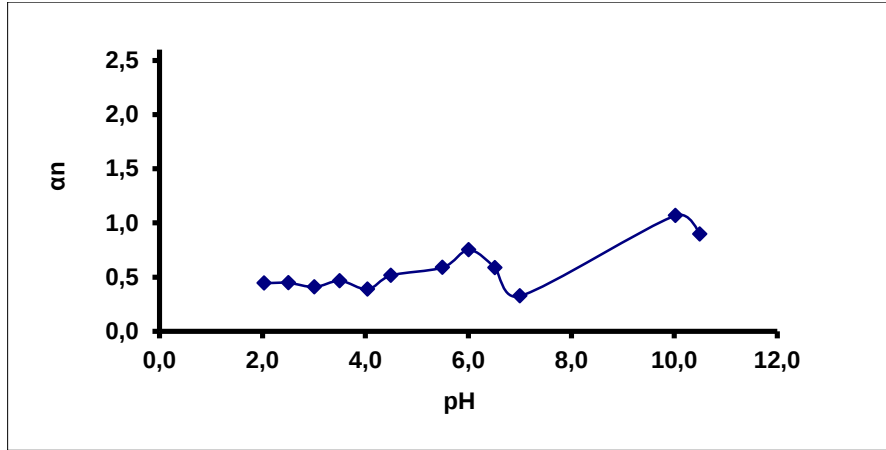
pH	αn	$E_{1/2}(\text{V})$	$-I_d \cdot 10^8 (\text{A})$	pH	αn	$E_{1/2}(\text{V})$	$-I_d \cdot 10^8 (\text{A})$
2,04	0,44	-0,506	2,44	5,50	0,59	-0,772	4,15
2,51	0,45	-0,473	2,56	6,01	0,75	-0,846	4,12
3,01	0,41	-0,382	2,32	6,52	0,58	-0,549	3,73
3,50	0,47	-0,489	4,98	7,00	0,32	-0,635	3,36
4,04	0,39	-0,613	2,90	10,03	1,07	-0,659	3,44
4,50	0,52	-0,809	3,20	10,50	0,90	-0,681	3,72



Şekil. 4.1.24. MB için GC elektrotta BR tamponunda $E_{1/2}$ -pH değişimi (DCV, $\nu = 4 \text{ mV/s}$)

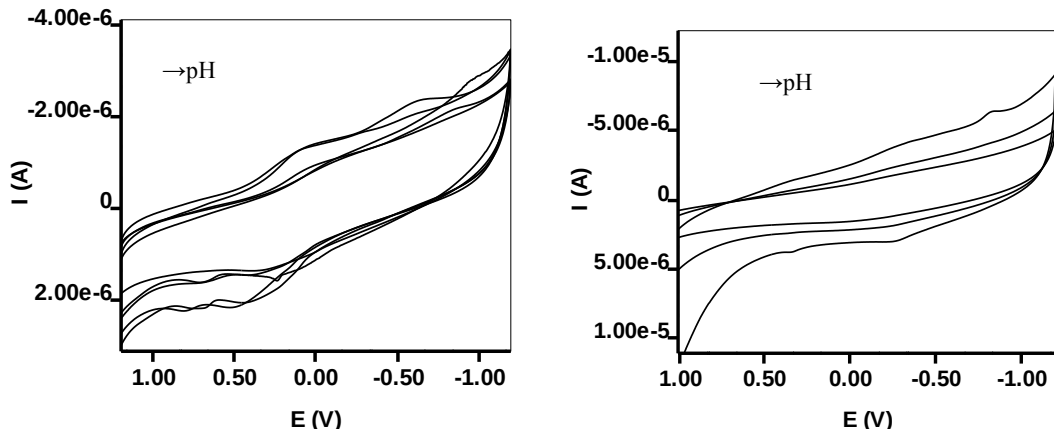


Şekil. 4.1.25. MB için GC elektrotta BR tamponunda I_d -pH değişimi (DCV, $v=4$ mV/s)



Şekil. 4.1.26. MB için GC elektrotta BR tamponunda E_p -pH değişimi (DCV, $v=4$ mV/s)

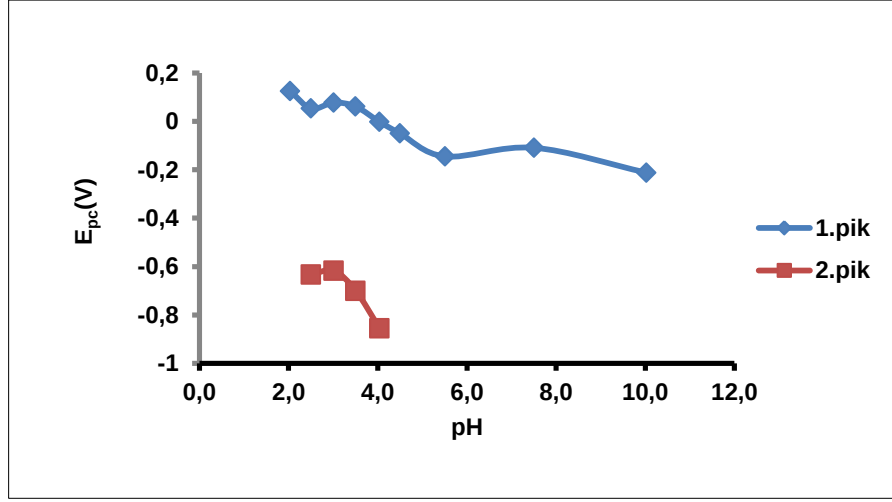
Mordant boyarmaddesinin GC elektrotta CV tekniğiyle yapılan çalışmada elde edilen voltamogramlar Şekil 4.1.27.'de, pik potansiyelleri ve akım değerleri Çizelge 4.1.9.'da, pik potansiyellerinin ve akımlarının pH ile değişimleri Şekil 4.1.28., Şekil 4.1.29., Şekil 4.1.30. ve Şekil 4.1.31.'de, farklı tarama hızlarında pik potansiyelleri ve akım değerleri Çizelge 4.1.10.'da, farklı tarama hızlarında elde edilen CV voltamogramları Şekil 4.1.32.'de, tarama hızı ve tarama hızının kareköküne karşı pik akımlarındaki değişimi ise Şekil 4.1.33. ve Şekil 4.1.34.'de verilmiştir.



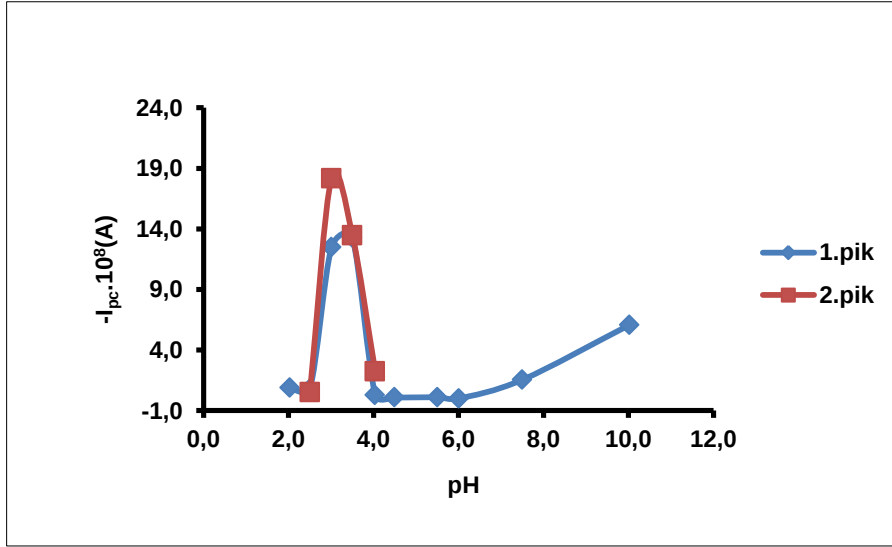
Şekil. 4.1.27. MB için GC elektrotta BR tamponunda a) pH: 2,03, 3,01, 4,04, 5,00, 6,00 b) pH: 9,50, 10,00, 10,50'de elde edilen CV voltamogramları ($v = 200$ mV/s)

Çizelge 4.1.9. MB için GC elektrotta BR tamponunda pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimi (CV)

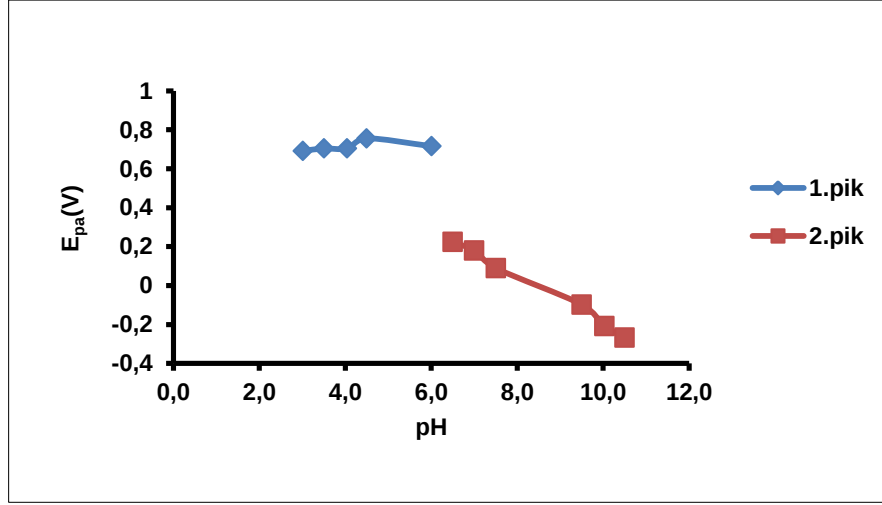
pH		$E_{pc}(V)$	$-I_{pc} \cdot 10^8 (A)$	pH		$E_{pc}(V)$	$-I_{pc} \cdot 10^8 (A)$
2,04	1. pik	0,125	0,90	4,50	1. pik	-0,049	0,10
	2. pik	-	-		2. pik	-	-
2,51	1. pik	0,053	0,80	5,51	1. pik	-0,145	0,10
	2. pik	-0,633	0,52		2. pik	-	-
3,01	1. pik	0,077	12,50	6,01	1. pik	-0,109	0,01
	2. pik	-0,617	18,17		2. pik	-	-
3,50	1. pik	0,061	13,30	7,51	1. pik	-0,212	1,55
	2. pik	-0,700	13,49		2. pik	-	-
4,04	1. pik	-0,002	0,30	10,29	1. pik	-0,276	6,08
	2. pik	-0,855	2,26		2. pik	-	-



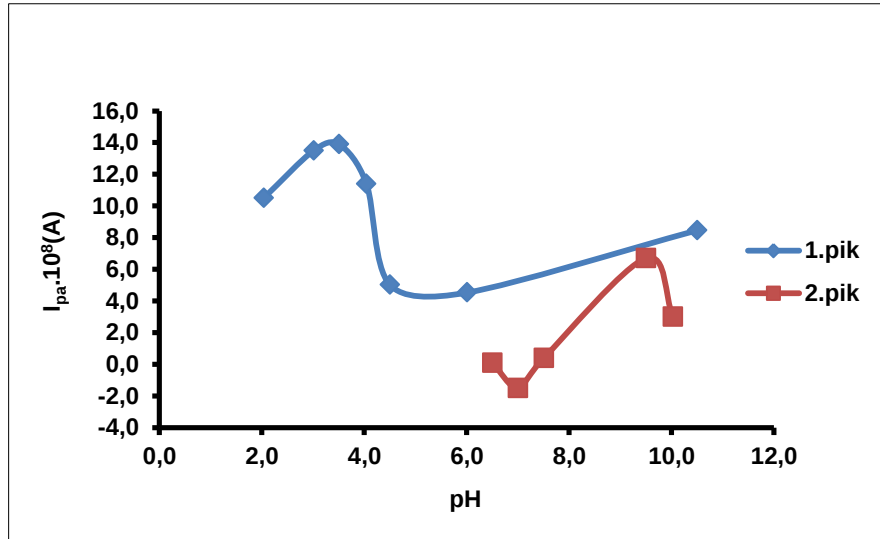
Şekil. 4.1.28. MB için GC elektrotta BR tamponunda E_{pc} -pH değişimi (CV, $v=200$ mV/s)



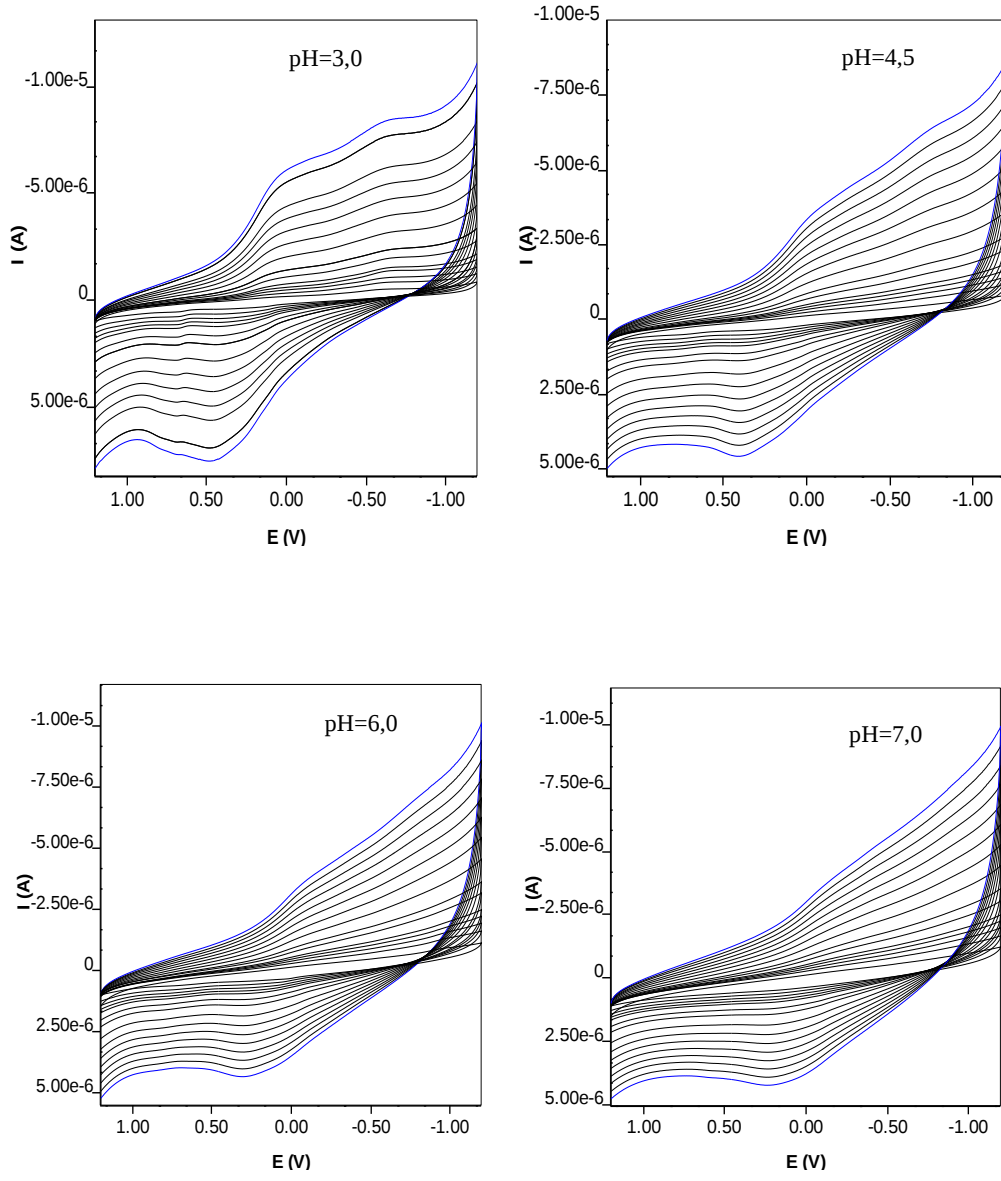
Şekil. 4.1.29. MB için GC elektrotta BR tamponunda I_{pc} -pH değişimi (CV, $v=200$ mV/s)



Şekil. 4.1.30. MB için GC elektrotta BR tamponunda E_{pa} -pH değişimi (CV, $v=200$ mV/s)



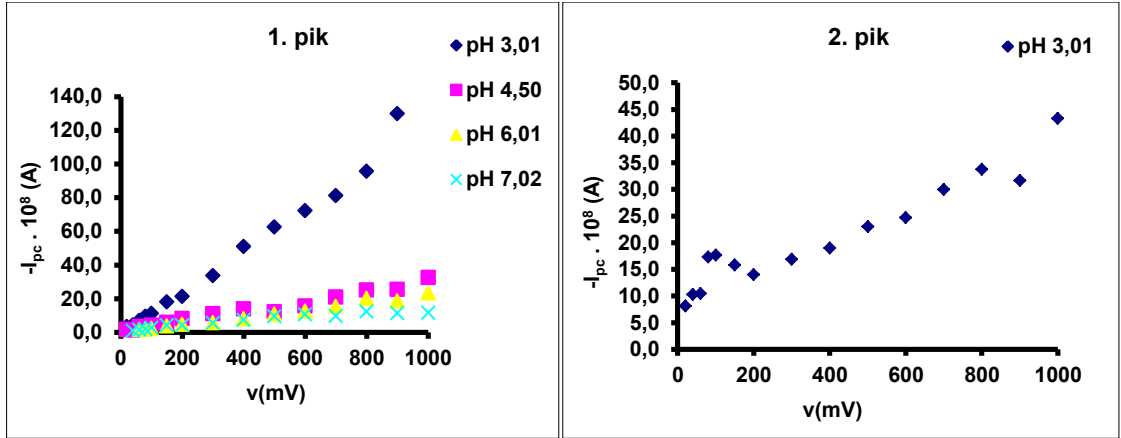
Şekil. 4.1.31. MB için GC elektrotta BR tamponunda I_{pa} -pH değişimi (CV, $v=200$ mV/s)



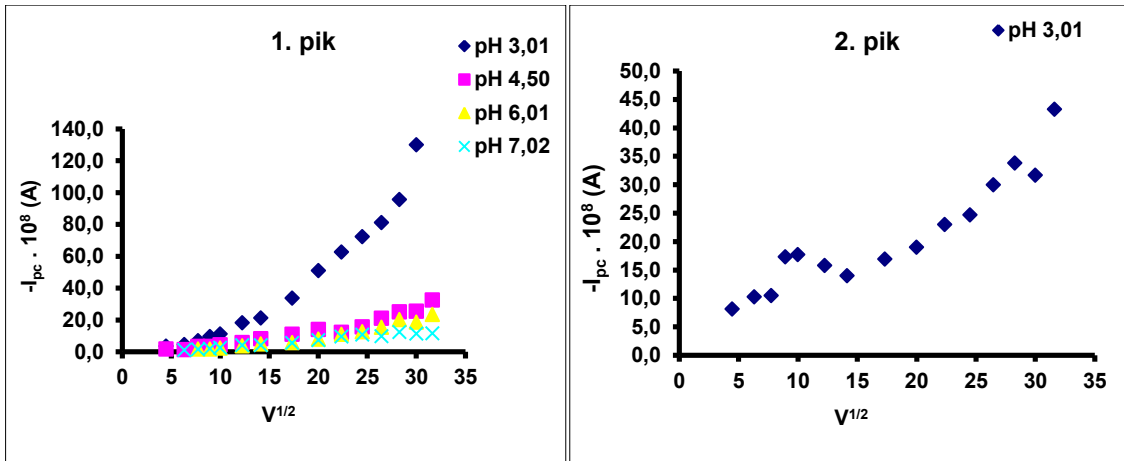
Şekil 4.1.32. MB için GC elektrotta BR tamponunda pH:3,01, 4,50, 6,00, 7,00'de farklı tarama hızlarındaki CV voltamogramları

Çizelge 4.1.10. MB için GC elektrotta BR tamponunda pH: 3,01, 4,50, 6,01, 7,00'de elde edilen farklı tarama hızlarındaki CV voltamogramlarının pik potansiyeli ve pik akım değerleri

	1. pik		2. pik		1. pik		1. pik		1. pik	
	pH= 3,01		pH= 3,01		pH= 4,50		pH=6,01		pH=7,00	
Tarama Hızı (mV/s)	E _{pc} (V)	I _{pc} ·10 ⁸ (A)	E _{pc} (V)	I _{pc} ·10 ⁸ (A)	E _{pc} (V)	I _{pc} ·10 ⁸ (A)	E _{pc} (V)	I _{pc} ·10 ⁸ (A)	E _{pc} (V)	I _{pc} ·10 ⁸ (A)
20	0,0772	3,51	-0,585	8,15	-0,0339	1,79	0,0000	0,00	0	0,00
40	0,1210	4,54	-0,609	10,30	-0,0061	1,48	0,0000	0,00	-0,193	1,10
60	0,0891	7,11	-0,625	10,50	-0,0656	3,47	-0,1170	1,76	-0,189	1,63
80	0,1210	9,58	-0,629	17,30	-0,0577	3,34	-0,1130	1,77	-0,197	2,04
100	0,0772	11,20	-0,629	17,70	-0,0616	4,31	-0,0974	2,33	-0,177	2,67
150	0,0732	18,20	-0,645	15,80	-0,0696	5,88	-0,1090	3,81	-0,193	4,25
200	0,0851	21,30	-0,645	14,00	-0,0497	8,22	-0,1090	4,91	-0,189	4,22
300	0,0693	33,70	-0,625	16,90	-0,0458	11,10	-0,1090	5,80	-0,208	5,67
400	0,0693	51,00	-0,625	19,00	-0,0339	14,00	-0,1050	7,98	-0,189	7,40
500	0,0693	62,70	-0,609	23,00	-0,0220	12,30	-0,1170	11,00	-0,201	9,63
600	0,0574	72,30	-0,613	24,70	-0,0259	15,70	-0,1090	12,60	-0,187	10,80
700	0,0574	81,20	-0,317	30,00	-0,0220	21,00	-0,1010	15,50	-0,177	9,78
800	0,0594	95,70	-0,601	33,80	-0,0259	25,10	-0,0894	20,20	-0,177	12,40
900	0,0494	130,00	-0,613	31,70	-0,0259	25,50	-0,0894	18,70	-0,157	11,50
1000	0,0574	112,00	-0,613	43,30	-0,0259	32,50	-0,1050	23,50	-0,137	11,60



Şekil. 4.1.33. MB için GC elektrotta BR tamponunda I_{pc} - v değişimi

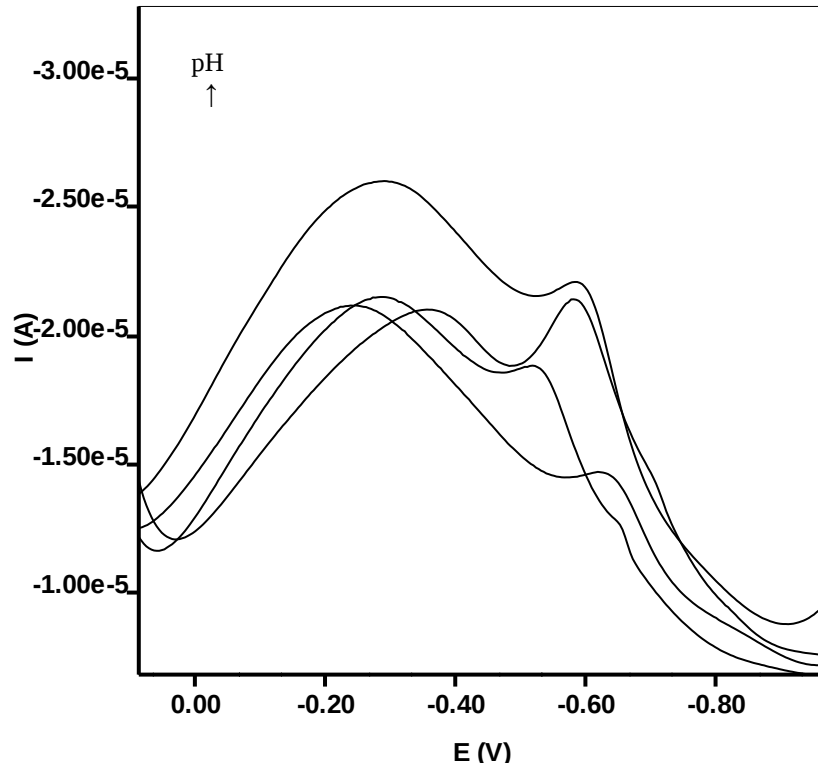


Şekil. 4.1.34. MB için GC elektrotta BR tamponunda I_{pc} - $v^{1/2}$ değişimi

4.1.3. Gümüş Elektrot

Mordant boyarmaddesinin gümüş elektrotta SWV, DPV, DCV, CV davranışını incelemek amacıyla Bölüm 3.3.1.'de verilen deneysel şartlar kullanılmıştır. Destek elektrolit olarak BR tamponu Bölüm 3.3.2.'deki gibi hazırlanarak kullanılmıştır.

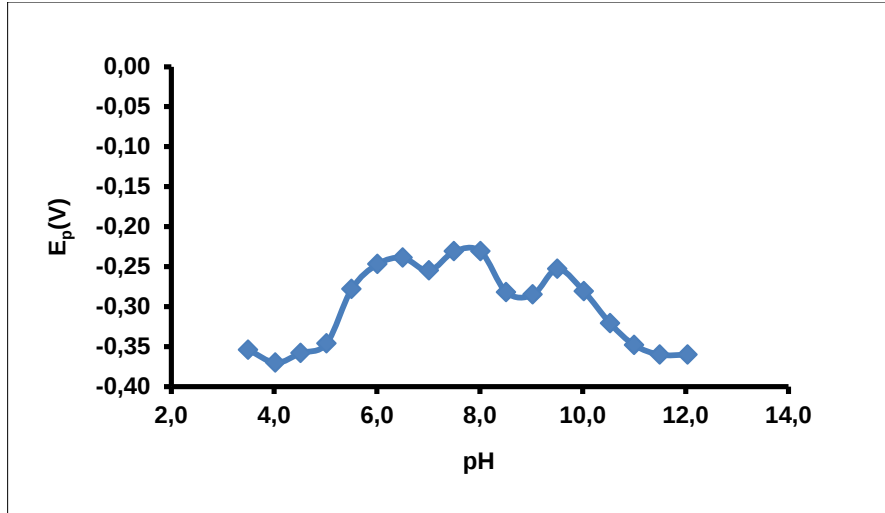
Mordant boyarmaddesinin Ag elektrotta SWV tekniğiyle yapılan çalışmada elde edilen voltamogramlar Şekil 4.1.35.'de, pik potansiyelleri ve akım değerleri Çizelge 4.1.11.'de, pik potansiyellerinin ve akımlarının pH ile değişimleri ise Şekil 4.1.36. ve Şekil 4.1.37.'de verilmiştir.



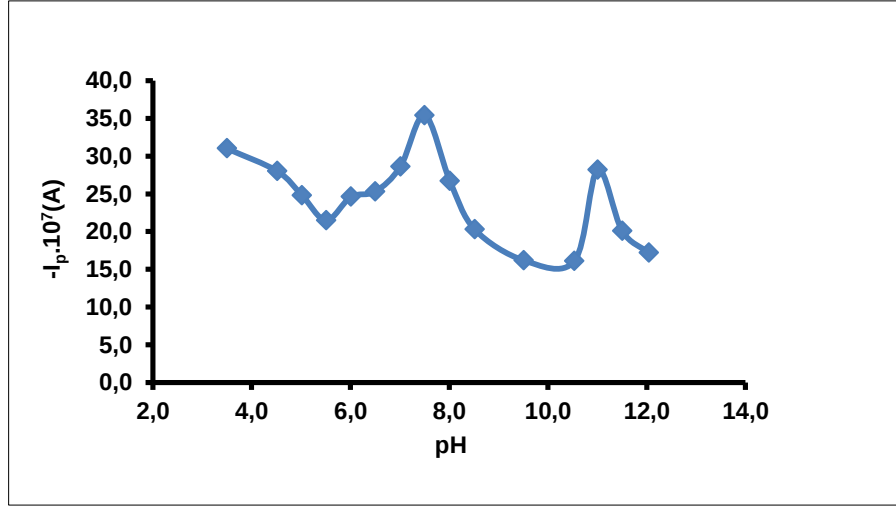
Şekil. 4.1.35. MB için Ag elektrotta BR tamponunda pH:6,01, 7,01, 9,50, 11,00'de elde edilen SWV voltamogramları ($v=200$ mV/s)

Çizelge 4.1.11. MB için Ag elektrotta BR tamponunda pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimi (SWV)

pH	$E_p(V)$	$-I_p \cdot 10^7 (A)$	pH	$E_p(V)$	$-I_p \cdot 10^7 (A)$
3,50	-0,354	31,00	8,01	-0,231	26,70
4,03	-0,370	5,00	8,5	-0,282	20,30
4,52	-0,358	28,00	9,03	-0,285	6,80
5,02	-0,346	24,80	9,50	-0,253	16,20
5,51	-0,278	21,50	10,03	-0,281	9,30
6,01	-0,247	24,60	10,54	-0,321	16,10
6,50	-0,239	25,30	11,00	-0,348	28,20
7,01	-0,255	28,60	11,50	-0,360	20,10
7,50	-0,231	35,40	12,04	-0,360	17,20

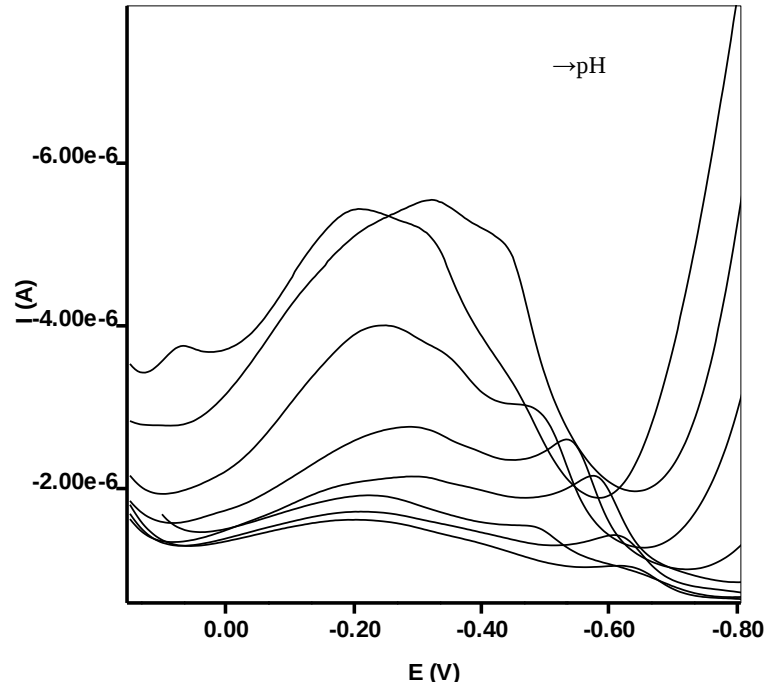


Şekil. 4.1.36. MB için Ag elektrotta BR tamponunda E_p -pH değişimi (SWV, $\nu = 200$ mV/s)



Şekil. 4.1.37. MB için Ag elektrotta BR tamponunda I_p -pH değişimi (SWV, $v=200$ mV/s)

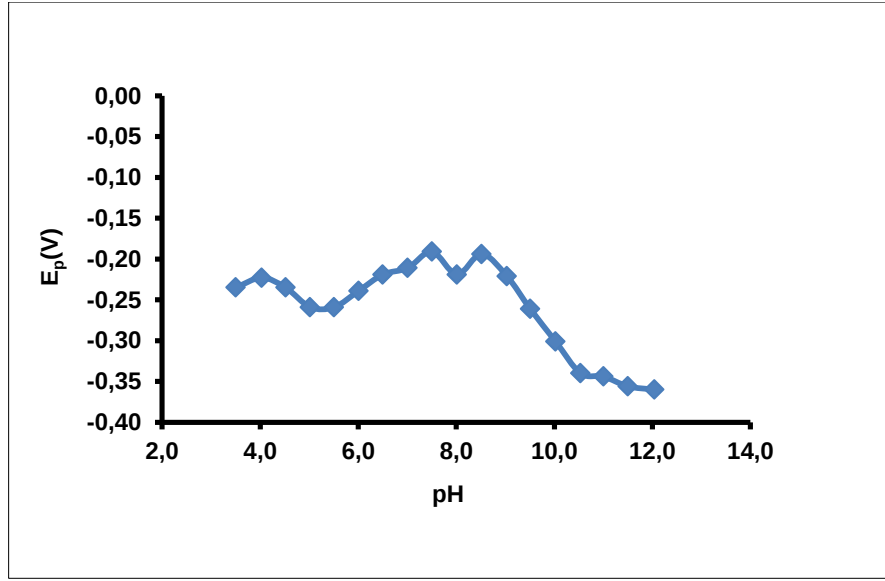
Mordant boyarmaddesinin Ag elektrotta DPV tekniğiyle yapılan çalışmada elde edilen voltamogramlar Şekil 4.1.38.'de, pik potansiyelleri ve akım değerleri Çizelge 4.1.12.'da, pik potansiyellerinin ve akımlarının pH ile değişimleri ise Şekil 4.1.39. ve Şekil 4.1.40.'da verilmiştir.



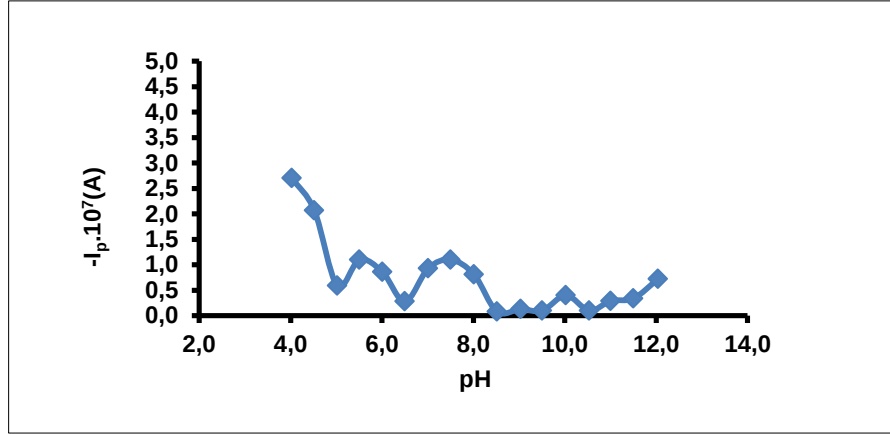
Şekil. 4.1.38. MB için Ag elektrotta BR tamponunda pH: 3,00, 4,03, 5,02, 6,01, 7,01, 8,01, 9,03'da elde edilen DPV voltamogramları ($v=4$ mV/s)

Çizelge 4.1.12. MB için Ag elektrotta BR tamponunda pik potansiyeli ve pik akım değerleri (DPV)

pH	$E_p(V)$	$-I_p \cdot 10^7 (A)$	pH	$E_p(V)$	$-I_p \cdot 10^7 (A)$
4,03	-0,223	2,70	8,52	-0,194	0,08
4,52	-0,235	2,07	9,03	-0,221	0,13
5,02	-0,259	0,59	9,51	-0,261	0,10
5,51	-0,259	1,10	10,03	-0,301	0,40
6,01	-0,239	0,86	10,54	-0,340	0,10
6,50	-0,219	0,28	11,00	-0,344	0,29
7,01	-0,211	0,93	11,50	-0,356	0,34
7,50	-0,191	1,10	12,04	-0,360	0,72
8,01	-0,219	0,81			

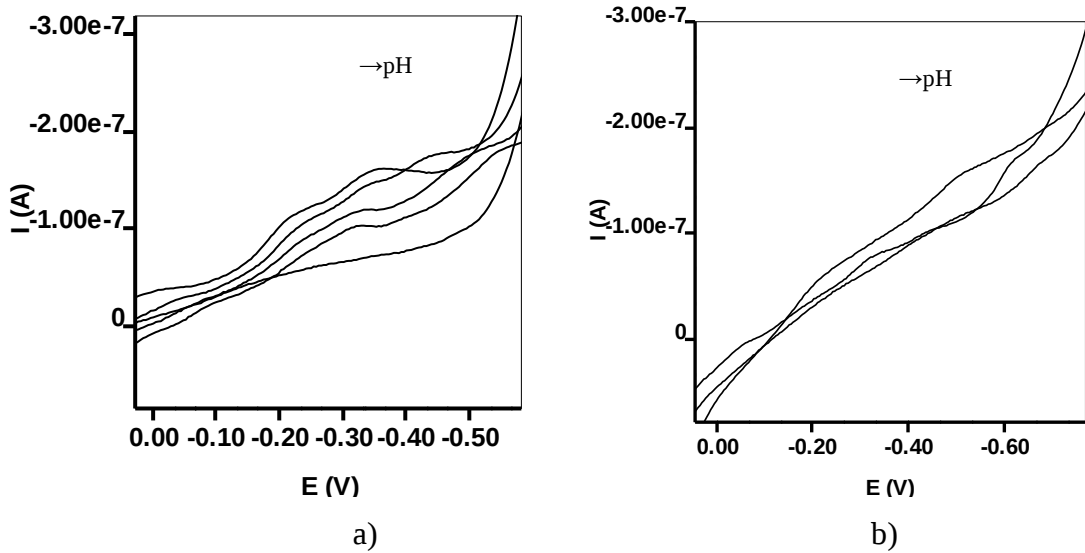


Şekil. 4.1.39. MB için Ag elektrotta BR tamponunda E_p -pH değişimi (DPV, $v=4$ mV/s)



Şekil. 4.1.40. MB için Ag elektrotta BR tamponunda I_p -pH değişimi (DPV, $v= 4$ mV/s)

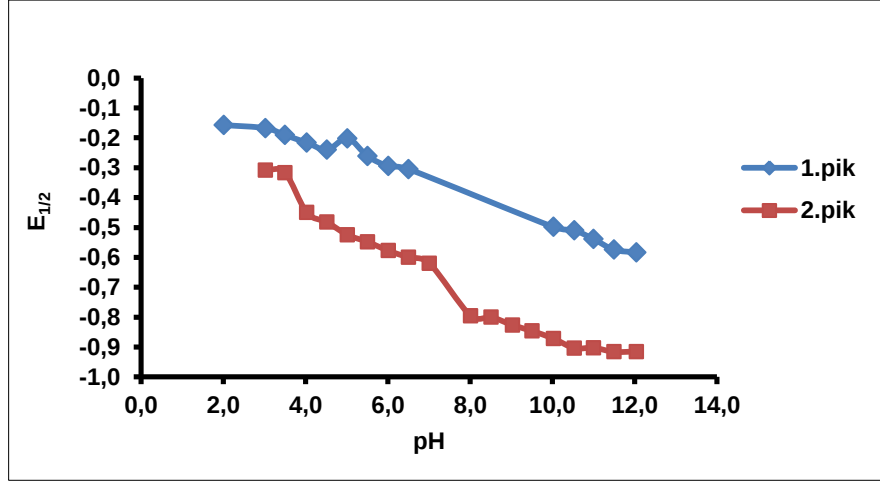
Mordant boyarmaddesinin Ag elektrotta DCV tekniğiyle yapılan çalışmada elde edilen voltamogramlar Şekil 4.1.41.'de, pik potansiyelleri ve akım değerleri Çizelge 4.1.13.'de, pik potansiyellerinin ve akımlarının pH ile değişimleri ise Şekil 4.1.42. ve Şekil 4.1.43.'de verilmiştir. DCV'den elde edilen voltamogramlar (Denklem 2.1.27.) kullanılarak elde edilen ön değerlerinin pH ile değişimi Şekil 4.1.44.'de verilmiştir.



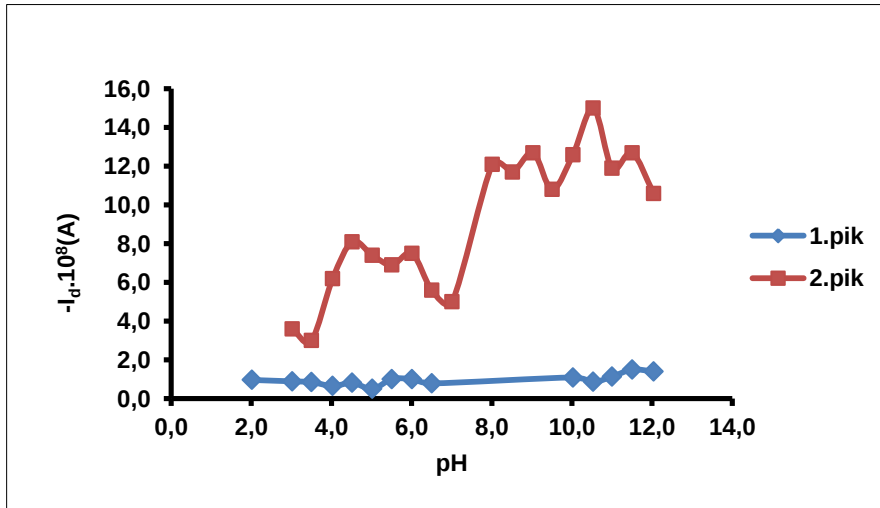
Şekil. 4.1.41. MB için Ag elektrotta BR tamponunda a) pH: 3,02, 3,50, 4,03, 4,52'de, b) pH: 6,01, 8,01, 9,03'de elde edilen DCV voltamogramları ($v= 4$ mV/s)

Çizelge 4.1.13. MB için Ag elektrotta BR tamponunda pik potansiyeli ve pik akım değerleri (DCV)

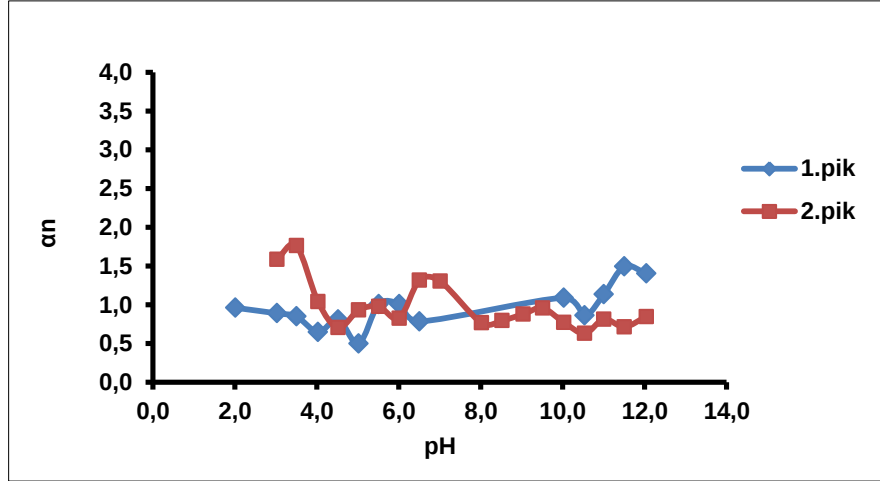
pH		αn	$E_{1/2}(V)$	$-I_d \cdot 10^8 (A)$
2,02	1. pik	0,96	-0,158	13,11
	2. pik	-	-	-
3,02	1. pik	0,89	-0,168	7,79
	2. pik	1,58	-0,308	3,60
3,50	1. pik	0,85	-0,191	8,00
	2. pik	1,76	-0,317	3,00
4,03	1. pik	0,65	-0,216	8,62
	2. pik	1,04	-0,450	6,20
4,52	1. pik	0,81	-0,240	6,13
	2. pik	0,70	-0,482	8,10
5,02	1. pik	0,50	-0,202	8,65
	2. pik	0,93	-0,525	7,40
5,51	1. pik	1,01	-0,261	5,07
	2. pik	0,98	-0,548	6,90
6,01	1. pik	1,01	-0,295	4,24
	2. pik	0,83	-0,577	7,50
6,50	1. pik	0,79	-0,305	4,64
	2. pik	1,32	-0,600	5,60
7,01	1. pik	-	-	-
	2. pik	1,30	-0,620	5,00
8,01	1. pik	-	-	-
	2. pik	0,77	-0,795	12,10
8,52	1. pik	-	-	-
	2. pik	0,80	-0,800	11,70
9,03	1. pik	-	-	-
	2. pik	0,88	-0,827	12,70
9,51	1. pik	-	-	-
	2. pik	0,96	-0,846	10,80
10,03	1. pik	1,09	-0,498	6,36
	2. pik	0,77	-0,872	12,60
10,54	1. pik	0,86	-0,509	7,09
	2. pik	0,63	-0,903	15,00
11,00	1. pik	1,13	-0,539	5,80
	2. pik	0,81	-0,902	11,90
11,50	1. pik	1,49	-0,574	5,50
	2. pik	0,72	-0,916	12,70
12,04	1. pik	1,40	-0,583	5,30
	2. pik	0,85	-0,915	10,60



Şekil. 4.1.42. MB için Ag elektrotta BR tamponunda $E_{1/2}$ -pH değişimi (DCV, $v=4$ mV/s)

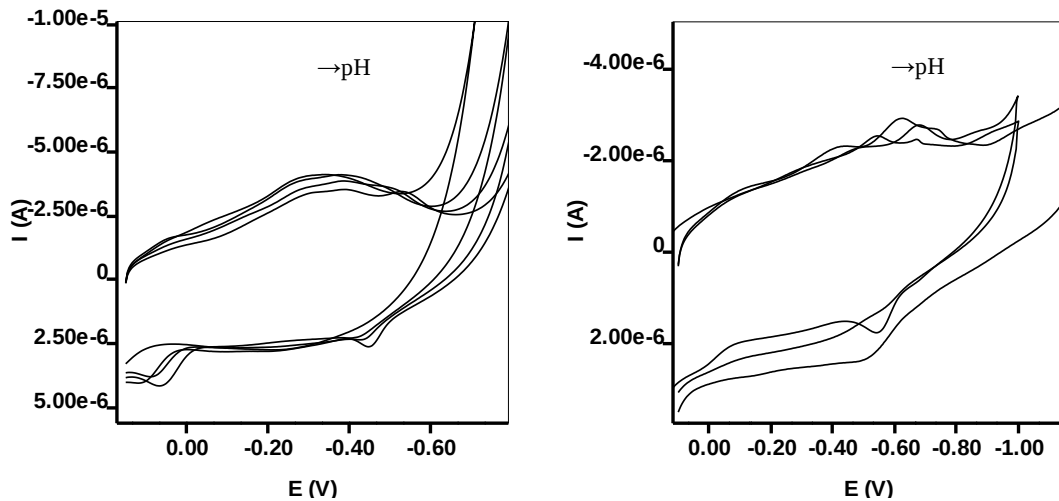


Şekil. 4.1.43. MB için Ag elektrotta BR tamponunda I_d -pH değişimi (DCV, $v=4$ mV/s)



Şekil. 4.1.44. MB için Ag elektrotta BR tamponunda an-pH değişimi (DCV, $v= 4$ mV/s)

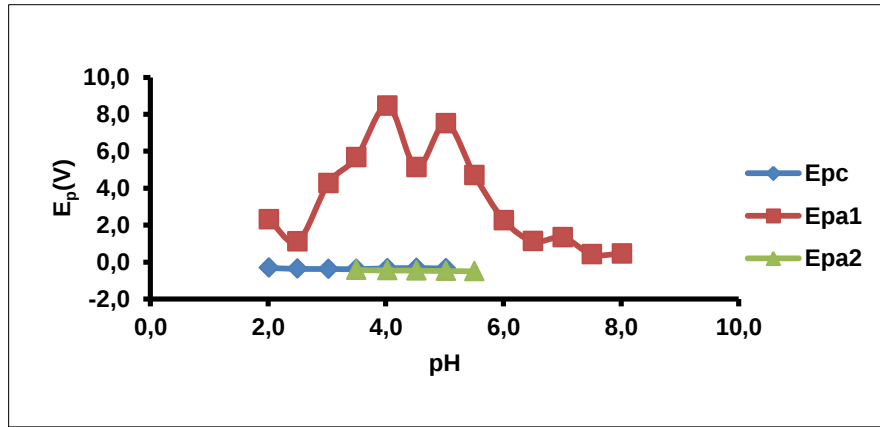
Mordant boyarmaddesinin Ag elektrotta CV tekniğiyle yapılan çalışmada elde edilen voltamogramlar Şekil 4.1.45.'de, pik potansiyelleri ve akım değerleri Çizelge 4.1.14.'de, pik potansiyellerinin ve akımlarının pH ile değişimleri Şekil 4.1.46. ve Şekil 4.1.47.'de, farklı tarama hızlarında pik potansiyelleri ve akım değerleri Çizelge 4.1.15. ve Çizelge 4.1.16.'da, farklı tarama hızlarında elde edilen CV voltamogramları Şekil 4.1.48.'de, tarama hızı ve tarama hızının kareköküne karşı pik akımlarındaki değişimi ise Şekil 4.1.49., Şekil 4.1.50. ve Şekil 4.1.51.'de verilmiştir.



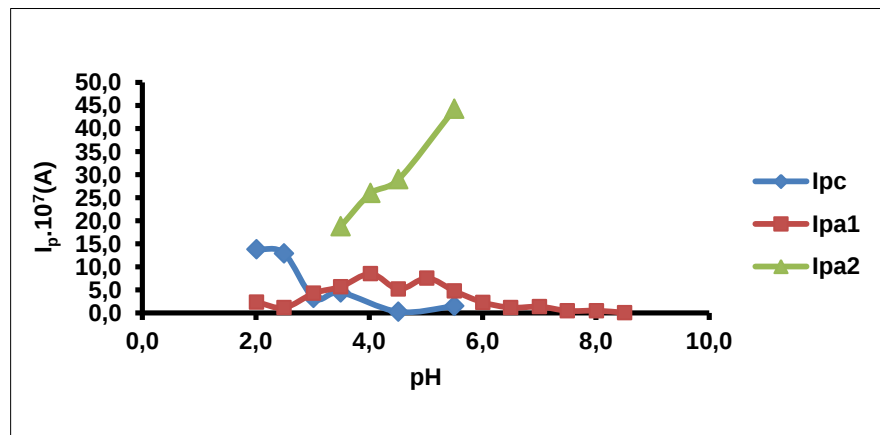
Şekil. 4.1.45. MB için Ag elektrotta BR tamponunda a) pH: 2,01,3,02, 3,50, 4,03'de, b) pH: 7,01, 9,00, 11,00'e elde edilen CV voltamogramları ($v= 200$ mV/s)

Çizelge 4.1.14. MB için Ag elektrotta BR tamponunda pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimi (CV)

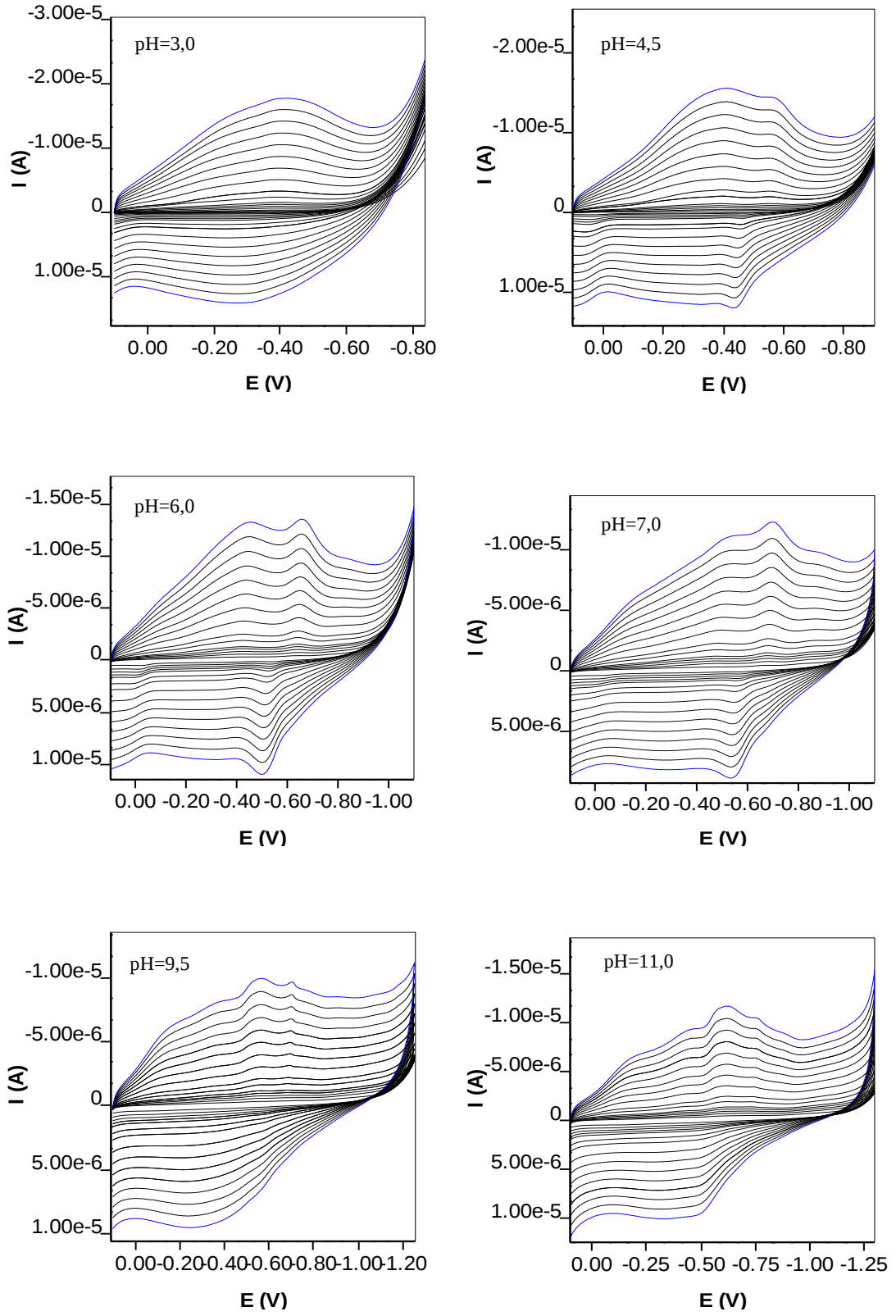
Anodik 1. pik			Anodik 2. pik			Katodik		
pH	$E_{pa}(V)$	$-I_{pa} \cdot 10^7 (A)$	pH	$E_{pa}(V)$	$-I_{pa} \cdot 10^7 (A)$	pH	$E_{pc}(V)$	$-I_{pc} \cdot 10^7 (A)$
2,02	-0,211	2,30	3,50	-0,437	18,80	2,02	-0,318	13,80
2,50	-0,207	1,11	4,03	-0,453	26,00	2,50	0,370	12,90
3,02	0,098	4,26	4,52	-0,465	29,00	3,02	-0,374	3,20
3,50	0,079	5,66	5,51	-0,501	44,30	3,50	-0,386	4,40
4,03	0,060	8,46				4,52	-0,330	0,21
4,52	0,050	5,13						
5,02	0,030	7,50						
5,51	0,020	4,70						
6,01	0,020	2,26						
6,50	0,020	1,13						
7,01	0,020	1,33						
7,50	0,020	0,42						
8,01	0,003	0,46						



Şekil. 4.1.46. MB için Ag elektrotta BR tamponunda E_p -pH değişimi (CV, $v = 200$ mV/s)



Şekil. 4.1.47. MB için Ag elektrotta BR tamponunda I_p -pH değişimi (CV, $v = 200$ mV/s)



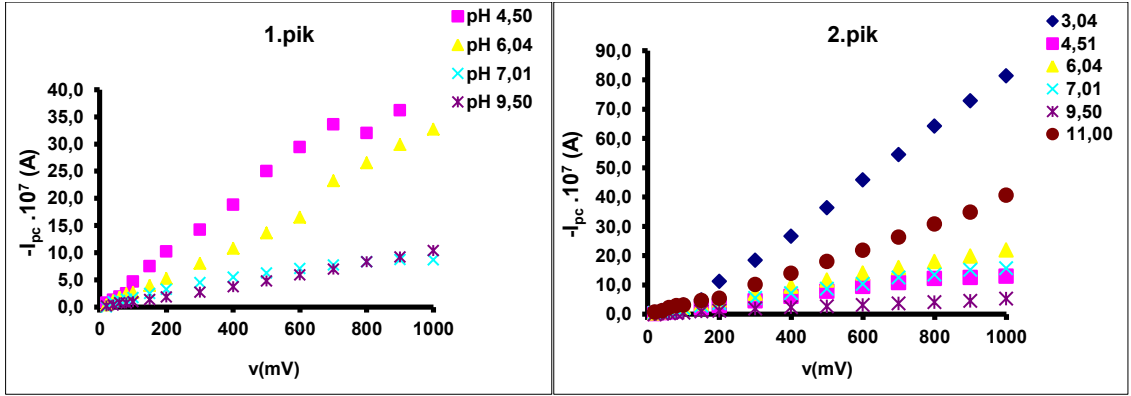
Şekil. 4.1.48. MB için Ag elektrotta BR tamponunda pH:3,04, 4,50, 6,03, 7,00, 9,50, 11,00'de farklı tarama hızlarındaki CV voltamogramları

Çizelge 4.1.15. MB için Ag elektrotta BR tamponunda pH: 3,04, 4,51, 6,04, 7,01, 9,50, 11,00'de elde edilen farklı tarama hızlarındaki CV voltamogramlarının pik potansiyeli ve pik akım değerleri (1.pik)

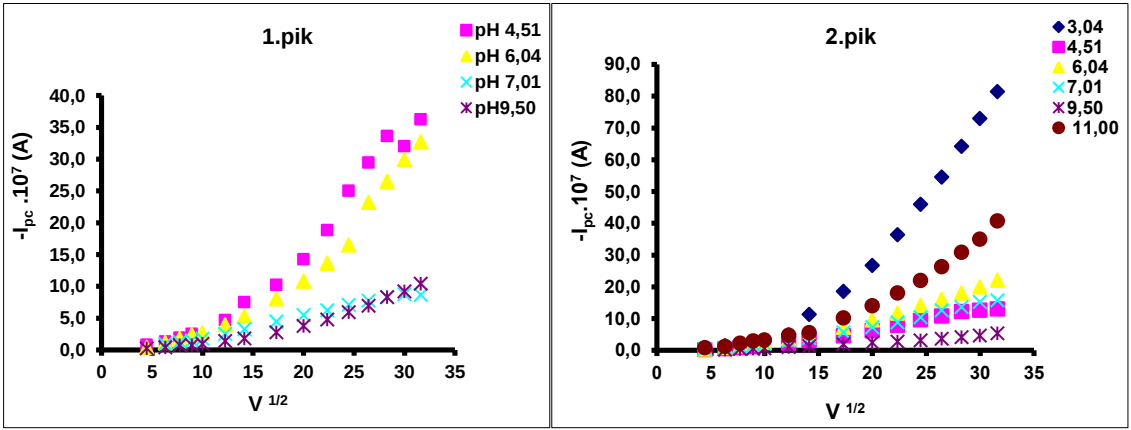
1. pik	pH=3,04		pH=4,51		pH=6,04		pH=7,01		pH=9,50		pH=11,00	
Tarama Hızı (mV/s)	E _{pc} (V)	-I _{pc} ·10 ⁷ (A)	E _{pc} (V)	-I _{pc} ·10 ⁷ (A)	E _{pc} (V)	-I _{pc} ·10 ⁷ (A)	E _{pc} (V)	-I _{pc} ·10 ⁷ (A)	E _{pc} (V)	-I _{pc} ·10 ⁷ (A)	E _{pc} (V)	-I _{pc} ·10 ⁷ (A)
20	-	-	-0,336	0,78	-0,360	0,35	-	-	-0,543	0,20	-	-
40	-	-	-0,372	1,29	-0,372	1,13	-0,444	0,95	-0,535	0,36	-	-
60	-	-	-0,380	1,90	-0,396	1,78	-0,448	1,21	-0,551	0,74	-	-
80	-	-	-0,380	2,47	-0,408	2,40	-0,44	1,42	-0,547	0,71	-	-
100	-	-	-	-	-0,396	2,63	-0,444	1,74	-0,547	0,93	-	-
150	-	-	-0,380	4,66	-0,400	3,94	-0,452	2,50	-0,547	1,38	-	-
200	-	-	-0,329	7,46	-0,396	5,27	-0,459	3,26	-0,551	1,81	-	-
300	-	-	-0,368	10,20	-0,412	8,03	-0,467	4,47	-0,547	2,73	-	-
400	-	-	-0,380	14,20	-0,408	10,80	-0,471	5,46	-0,547	3,74	-	-
500	-	-	-0,368	18,80	-0,412	13,60	-0,483	6,23	-0,551	4,75	-	-
600	-	-	-0,356	25,00	-0,412	16,50	-0,487	7,05	-0,543	5,89	-	-
700	-	-	-0,360	29,40	-0,404	23,20	-0,491	7,73	-0,547	6,94	-	-
800	-	-	-0,364	33,60	-0,408	26,50	-0,491	8,30	-0,547	8,29	-	-
900	-	-	-0,380	32,00	-0,412	29,90	-0,495	8,73	-0,555	9,20	-	-
1000	-	-	-0,372	36,20	-0,416	32,70	-0,503	8,65	-0,555	10,40	-	-

Çizelge 4.1.16. MB için Ag elektrotta BR tamponunda pH:3,04, 4,51, 6,04, 7,01, 9,50, 11,00’de elde edilen farklı tarama hızlarındaki CV voltamogramlarının pik potansiyeli ve pik akım değerleri (2.pik)

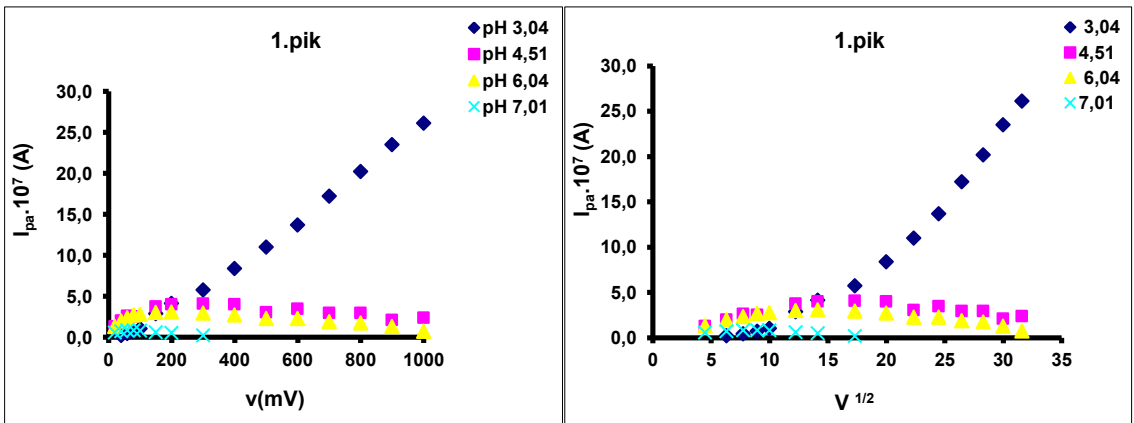
2. pik	pH=3,04		pH=4,51		pH=6,04		pH=7,01		pH=9,50		pH=11,00	
Tarama Hızı (mV/s)	E _{pc} (V)	-I _{pc} ·10 ⁷ (A)	E _{pc} (V)	-I _{pc} ·10 ⁷ (A)	E _{pc} (V)	-I _{pc} ·10 ⁷ (A)	E _{pc} (V)	-I _{pc} ·10 ⁷ (A)	E _{pc} (V)	-I _{pc} ·10 ⁷ (A)	E _{pc} (V)	-I _{pc} ·10 ⁷ (A)
20	-0,364	0,65	-0,547	0,19	-0,626	0,40	-0,662	0,39	-	-	-0,602	0,81
40	-0,372	1,36	-0,551	0,49	-0,630	0,89	-0,670	0,80	-0,674	0,22	-0,614	1,18
60	-0,372	1,88	-0,551	0,81	-0,634	1,42	-0,670	1,20	-0,678	0,34	-0,602	2,24
80	-0,372	2,51	-0,551	1,12	-0,634	1,91	-0,674	1,61	-0,682	0,48	-0,602	2,93
100	-0,372	3,15	-	-	-0,634	2,42	-0,674	2,02	-0,686	0,58	-0,614	3,20
150	-0,372	4,87	-0,555	2,22	-0,638	3,66	-0,678	2,97	-0,686	1,03	-0,614	4,74
200	-0,376	11,30	-0,555	2,96	-0,642	4,90	-0,682	3,86	-0,690	1,25	-0,622	5,49
300	-0,392	18,50	-0,567	4,54	-0,646	7,26	-0,686	5,61	-0,690	1,92	-0,610	10,20
400	-0,384	26,70	-0,567	6,13	-0,650	9,56	-0,690	7,22	-0,697	2,39	-0,614	14,00
500	-0,372	36,40	-0,567	7,87	-0,650	11,70	-0,694	8,78	-0,697	2,75	-0,610	18,00
600	-0,372	45,90	-0,571	9,52	-0,654	14,10	-0,694	10,40	-0,701	3,14	-0,614	21,90
700	-0,372	54,50	-0,571	10,80	-0,654	16,00	-0,697	12,60	-0,701	3,66	-0,614	26,30
800	-0,372	64,20	-0,574	12,20	-0,662	18,00	-0,697	13,60	-0,705	4,12	-0,610	30,80
900	-0,376	72,90	-0,578	12,60	-0,662	19,90	-0,701	15,20	-0,705	4,62	-0,618	34,90
1000	-0,380	81,40	-0,582	13,00	-0,666	22,00	-0,705	15,70	-0,705	5,30	-0,614	40,70



Şekil. 4.1.49. MB için Ag elektrotta BR tamponunda I_{pc} -v değişimi



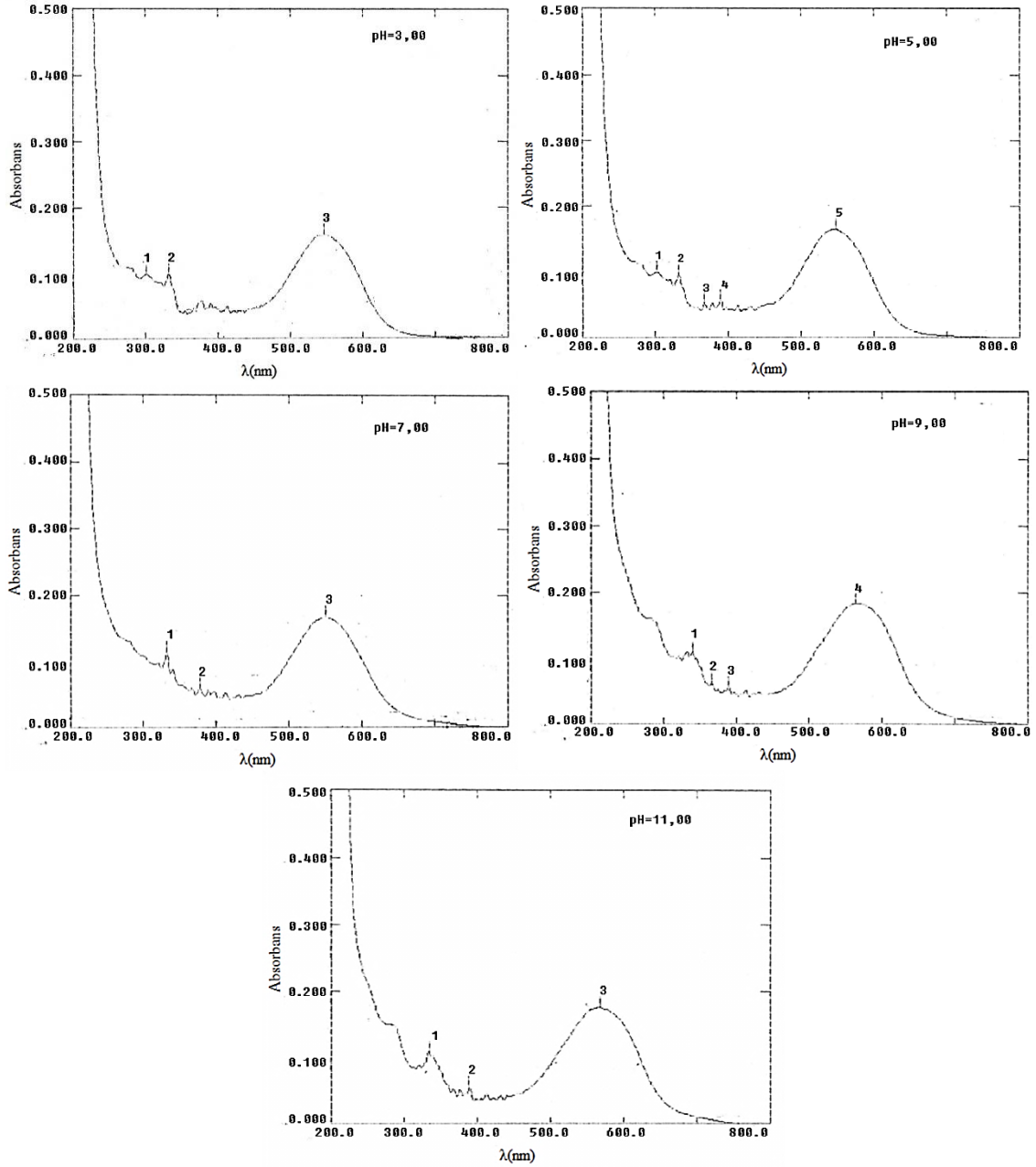
Şekil. 4.1.50. MB için Ag elektrotta BR tamponunda I_{pc} - $v^{1/2}$ değişimi



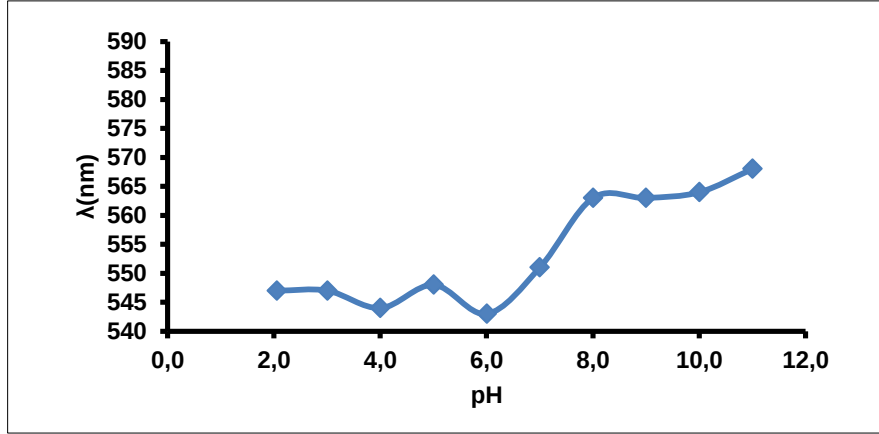
Şekil. 4.1.51. MB için Ag elektrotta BR tamponunda I_{pa} -v ve I_{pa} - $v^{1/2}$ değişimi

4.1.4. UV çalışması

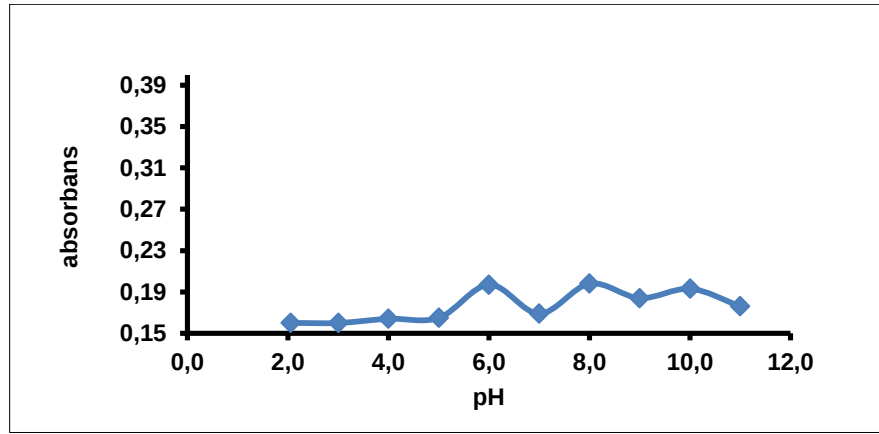
Mordant boyarmaddesinin yapılan çalışmada farklı pH değerlerde elde edilen spektrumlar Şekil 4.1.52.'de, absorbans ve dalga boyu değerleri Çizelge 4.1.18.'de, pH ile değişimleri ise Şekil 4.1.53. ve Şekil 4.1.54.'de verilmiştir.



Şekil. 4.1.52. MB için BR tamponunda pH: 3,00, 5,00, 7,00, 9,00, 11,00'da Absorbans değerleri



Şekil. 4.1.53. MB için BR tamponunda pH: 2,06, 3,01, 4,00, 5,01, 6,00, 7,00, 8,00, 9,00, 10,01, 11,00’da $\lambda(\text{nm})$ -pH değişimi



Şekil. 4.1.54. MB için BR tamponunda pH: 2,06, 3,01, 4,00, 5,01, 6,00, 7,00, 8,00, 9,00, 10,01, 11,00’da Abs-pH değişimi

Çizelge 4.1.17. MB için BR tamponu için farklı pH değerlerindeki Abs - $\lambda(\text{nm})$ değerleri

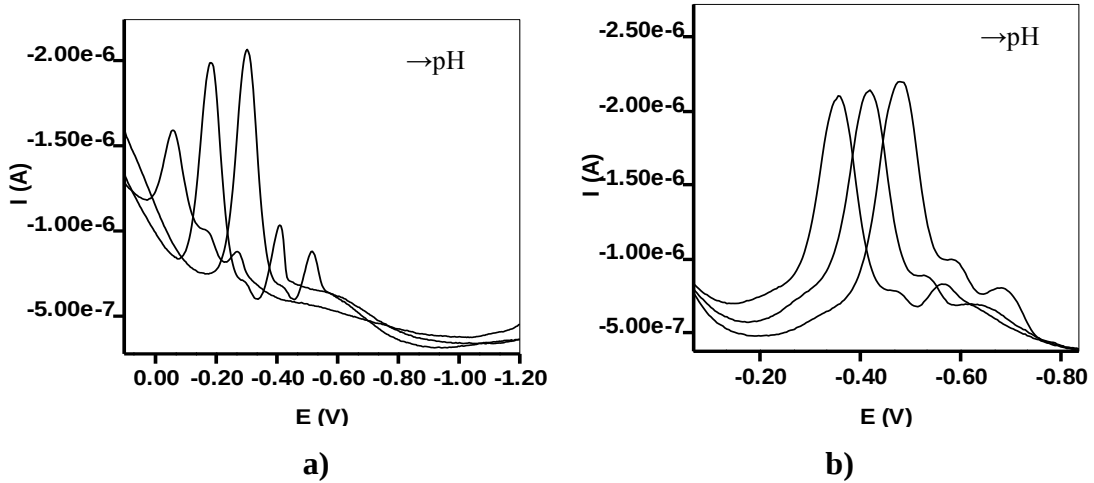
pH	$\lambda(\text{nm})$	Absorbans
2,06	547	0,16
3,01	547	0,16
4,00	544	0,164
5,01	548	0,165
6,00	543	0,197
7,00	551	0,169
8,00	563	0,198
9,00	563	0,184
10,01	564	0,193
11,00	568	0,176

4.2. ASİT SİYAHİ 1

4.2.1. Cıva Elektrot

AS 1 boyarmaddesinin Hg elektrotta SWV, DPP, DCP, CV davranışını incelemek amacıyla Bölüm 3.3.1.'de verilen deneysel şartlar kullanılmıştır. Destek elektrolit olarak BR tamponu Bölüm 3.3.2.'deki gibi hazırlanarak kullanılmıştır.

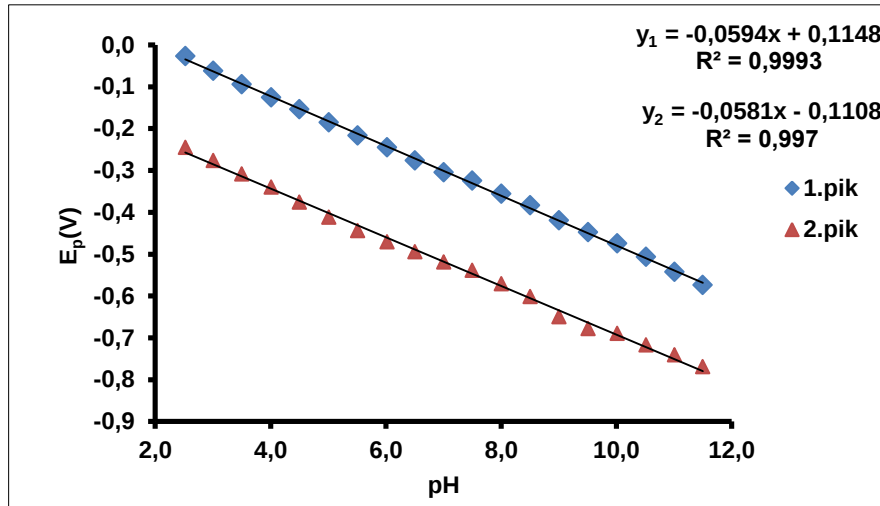
AS 1 boyarmaddesinin Hg elektrotta SWV tekniğiyle yapılan çalışmada elde edilen voltamogramlar Şekil 4.2.1.'de, pik potansiyelleri ve akım değerleri Çizelge 4.2.1.'de, pik potansiyellerinin ve akımlarının pH ile değişimleri ise Şekil 4.2.2. ve Şekil 4.2.3.'de verilmiştir.



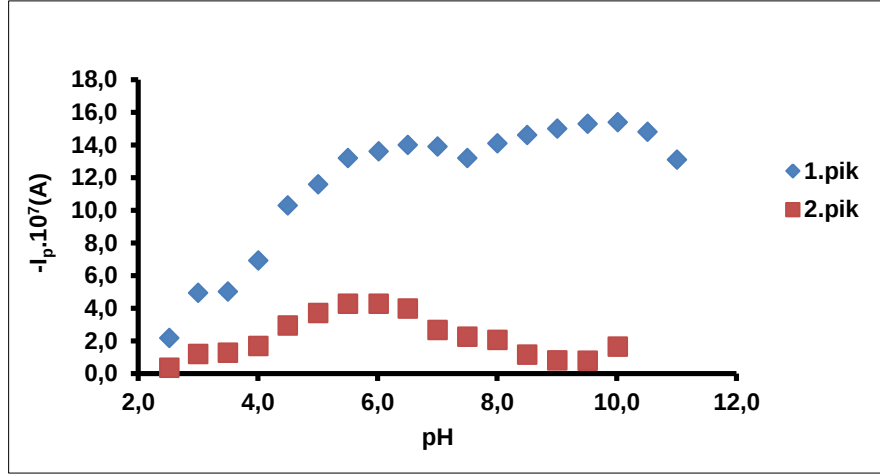
Şekil 4.2.1. AS 1 için Hg elektrotta BR tamponunda a) pH: 3,00, 5,01, 7,00, b) 8,00, 9,00, 10,00'da elde edilen SWV voltamogramları, ($\nu = 200 \text{ mV/s}$)

Çizelge 4.2.1. AS 1 için Hg elektrotta BR tamponunda pik potansiyeli ve pik akım değerleri (SWV)

pH		$E_p(V)$	$-I_p \cdot 10^7 (A)$	pH		$E_p(V)$	$-I_p \cdot 10^7 (A)$
2,52	1. pik	-0,027	2,18	7,50	1. pik	-0,325	13,20
	2. pik	-0,245	0,34		2. pik	-0,539	2,25
3,01	1. pik	-0,063	4,94	8,01	1. pik	-0,356	14,10
	2. pik	-0,277	1,20		2. pik	-0,571	2,05
3,50	1. pik	-0,095	5,01	8,501	1. pik	-0,384	14,60
	2. pik	-0,309	1,27		2. pik	-0,602	1,15
4,01	1. pik	-0,126	6,91	9,01	1. pik	-0,420	15,00
	2. pik	-0,340	1,69		2. pik	-0,650	0,80
4,50	1. pik	-0,154	10,30	9,51	1. pik	-0,448	15,30
	2. pik	-0,376	2,93		2. pik	-0,678	0,77
5,01	1. pik	-0,186	12,50	10,01	1. pik	-0,475	15,40
	2. pik	-0,412	3,70		2. pik	-0,690	1,64
5,51	1. pik	-0,217	13,20	10,51	1. pik	-0,507	14,80
	2. pik	-0,444	4,27		2. pik	-0,717	3,79
6,02	1. pik	-0,245	13,60	11,01	1. pik	-0,543	13,10
	2. pik	-0,471	4,27		2. pik	-0,741	5,47
6,50	1. pik	-0,277	14,00	11,50	1. pik	-0,574	13,70
	2. pik	-0,495	3,98		2. pik	-0,769	9,50
7,01	1. pik	-0,305	13,90	12,00	1. pik	-0,610	14,40
	2. pik	-0,519	2,67		2. pik	-0,805	10,40

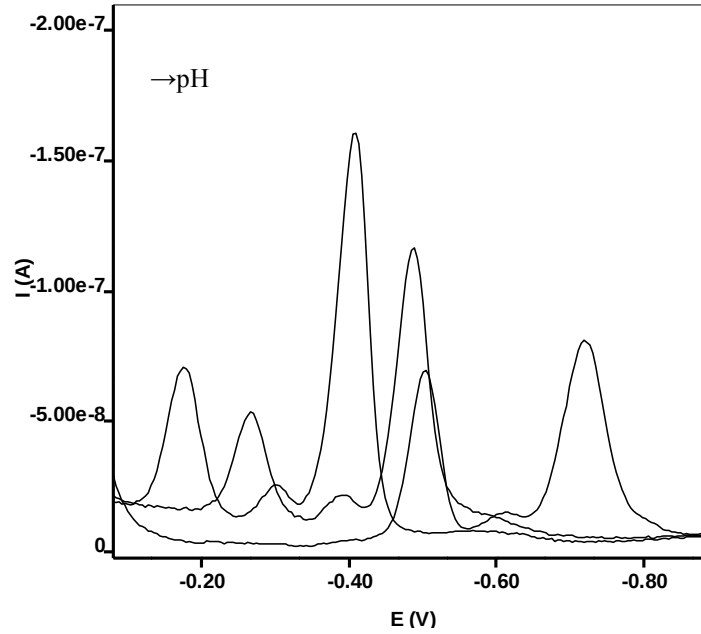


Şekil 4.2.2. AS 1 için Hg elektrotta BR tamponunda E_p -pH değişimi (SWV, $v=200\text{mV/s}$)



Şekil 4.2.3. AS 1 için Hg elektrotta BR tamponunda I_p -pH değişimi (SWV, $\nu=200\text{mV/s}$)

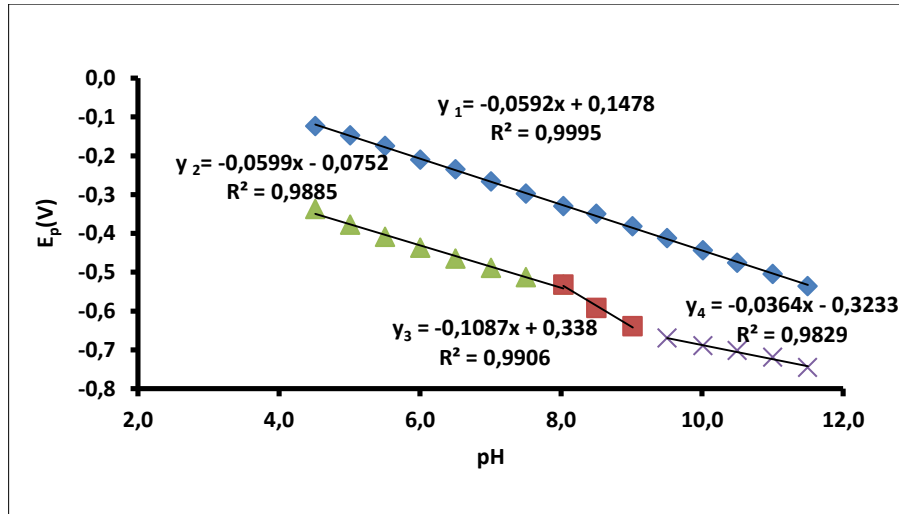
AS 1 boyarmaddesinin Hg elektrotta BR tamponunda DPP tekniğiyle yapılan çalışmada elde edilen polarogramlar Şekil 4.2.4.'de, pik potansiyelleri ve akım değerleri Çizelge 4.2.2.'de, pik potansiyellerinin ve akımlarının pH ile değişimleri ise Şekil 4.2.5. ve Şekil 4.2.6.'da verilmiştir.



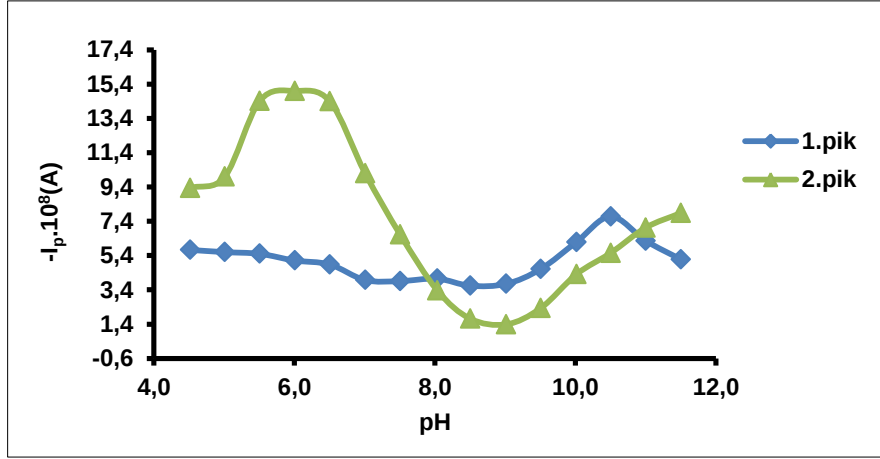
Şekil 4.2.4. AS 1 için Hg elektrotta BR tamponunda pH: 5,50, 7,01, 11,00'de elde edilen DPP polarogramları, ($\nu=4\text{ mV/s}$)

Çizelge 4.2.2. AS 1 için Hg elektrotta BR tamponunda pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimi (DPP)

pH		$E_p(V)$	$-I_p \cdot 10^8 (A)$	pH		$E_p(V)$	$-I_p \cdot 10^8 (A)$
4,51	1. pik	-0,124	5,73	8,50	1. pik	-0,350	3,64
	2. pik	-0,338	9,34		2. pik	-0,592	1,72
5,01	1. pik	-0,148	5,60	9,01	1. pik	-0,382	3,75
	2. pik	-0,378	10,00		2. pik	-0,639	1,39
5,50	1. pik	-0,175	5,50	9,50	1. pik	-0,413	4,61
	2. pik	-0,409	14,42		2. pik	-0,670	2,33
6,01	1. pik	-0,211	5,11	10,01	1. pik	-0,444	6,19
	2. pik	-0,437	15,00		2. pik	-0,690	4,31
6,50	1. pik	-0,235	4,88	10,50	1. pik	-0,476	7,68
	2. pik	-0,465	14,40		2. pik	-0,702	5,55
7,01	1. pik	-0,267	3,97	11,00	1. pik	-0,505	6,26
	2. pik	-0,489	10,20		2. pik	-0,719	7,03
7,50	1. pik	-0,298	3,91	11,50	1. pik	-0,536	5,18
	2. pik	-0,513	6,63		2. pik	-0,746	7,88
8,03	1. pik	-0,330	4,05				
	2. pik	-0,532	3,37				

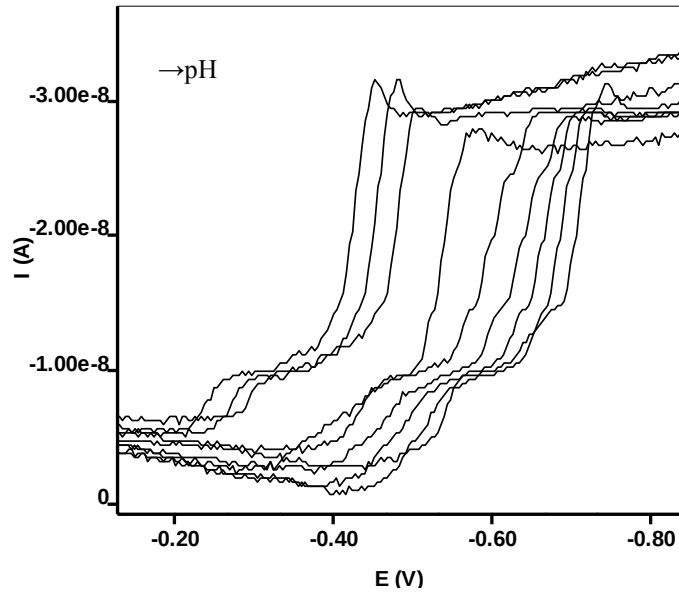


Şekil 4.2.5. AS 1 için Hg elektrotta BR tamponunda E_p -pH değişimi (DPP, $v = 4$ mV/s)



Şekil 4.2.6. AS 1 için BR tamponunda I_p -pH değişimi (DPP, $v = 4$ mV/s)

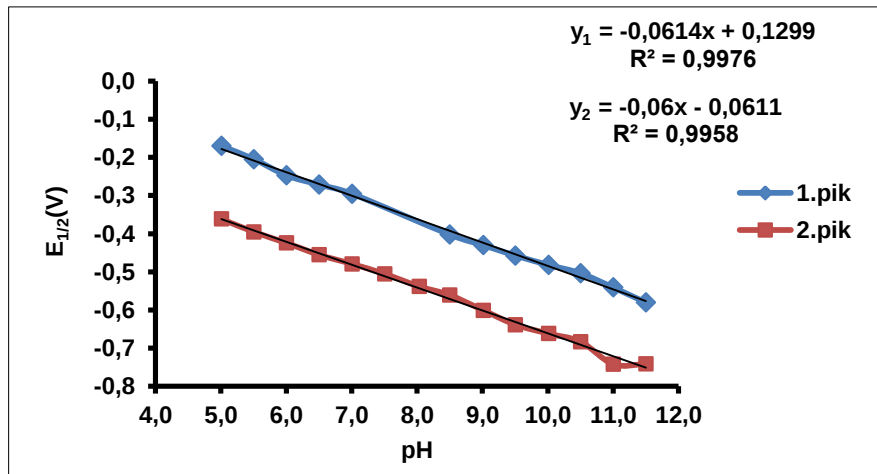
AS 1 boyarmaddesinin Hg elektrotta DCP tekniğiyle yapılan çalışmada elde edilen polarogramlar Şekil 4.2.7.'de, pik potansiyelleri ve akım değerleri Çizelge 4.2.3.'de, pik potansiyellerinin ve akımlarının pH ile değişimleri ise Şekil 4.2.8. ve Şekil 4.2.9.'da verilmiştir. DCP'den elde edilen polarogramlar (Denklem 2.1.27.) kullanılarak elde edilen ön değerlerinin pH ile değişimi Şekil 4.2.10.'da verilmiştir.



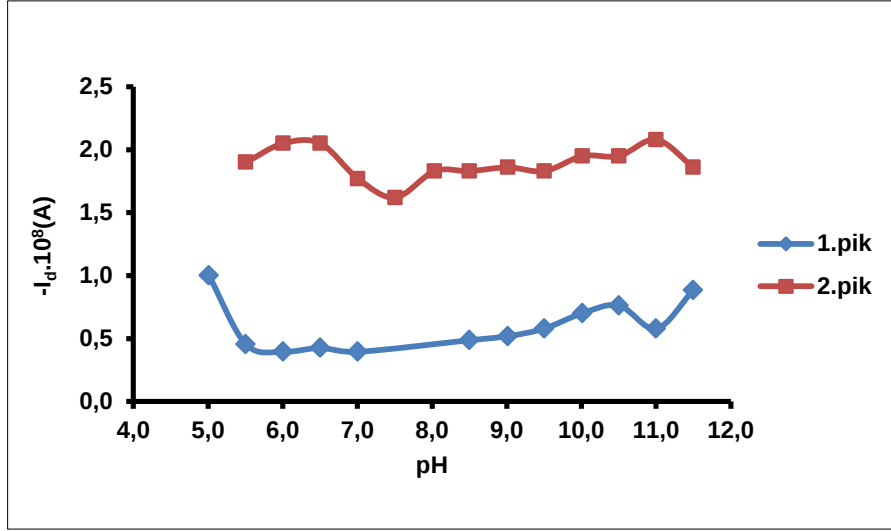
Şekil 4.2.7. AS 1 için Hg elektrotta BR tamponunda pH: 6,00, 6,50, 7,00, 8,00, 9,00, 9,50, 10,00, 10,50, 11,00'de elde edilen DCP polarogramları, ($v = 4$ mV/s)

Çizelge 4.2.3. AS 1 için BR tamponunda pik potansiyeli ve pik akım değerleri (DCP)

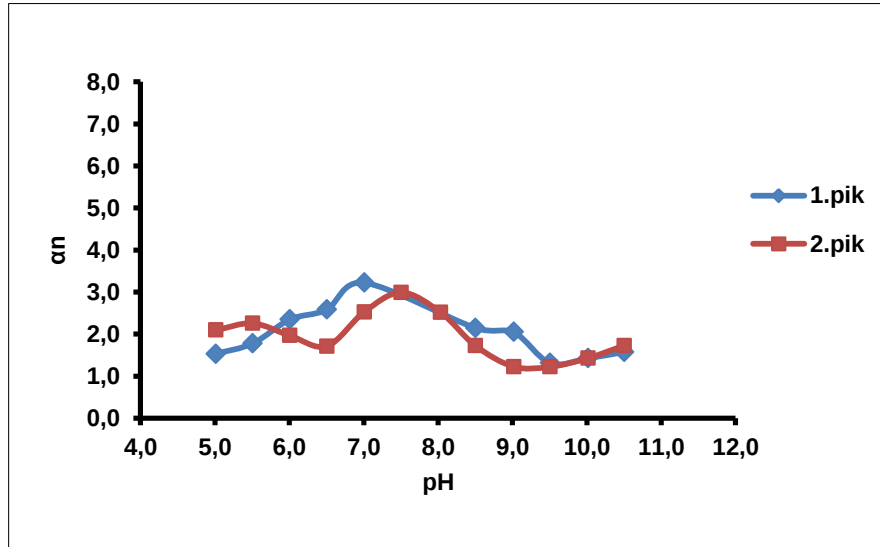
pH		αn	$E_{1/2}(V)$	$-I_d \cdot 10^8 (A)$
5,01	1. pik	1,53	-0,170	1,00
	2. pik	2,09	-0,362	4,49
5,51	1. pik	1,78	-0,205	0,46
	2. pik	2,25	-0,395	1,90
6,01	1. pik	2,35	-0,247	0,40
	2. pik	1,97	-0,424	2,05
6,50	1. pik	2,58	-0,272	0,43
	2. pik	1,71	-0,455	2,05
7,01	1. pik	3,22	-0,295	0,40
	2. pik	2,53	-0,479	1,77
7,51	1. pik	0,77	-0,361	0,61
	2. pik	2,99	-0,505	1,62
8,03	1. pik	0,66	-0,399	0,67
	2. pik	2,52	-0,538	1,83
8,50	1. pik	2,15	-0,403	0,49
	2. pik	1,72	-0,561	1,83
9,02	1. pik	2,05	-0,430	0,52
	2. pik	1,22	-0,601	1,86
9,51	1. pik	1,31	-0,457	0,58
	2. pik	1,22	-0,639	1,83
10,02	1. pik	1,43	-0,482	0,70
	2. pik	1,43	-0,662	1,95
10,50	1. pik	1,57	-0,504	0,76
	2. pik	1,73	-0,683	1,95
11,00	1. pik	2,95	-0,541	0,58
	2. pik	0,57	-0,742	2,08
11,50	1. pik	0,96	-0,580	0,89
	2. pik	2,86	-0,742	1,86



Şekil 4.2.8. AS 1 için Hg elektrotta BR tamponunda $E_{1/2}$ -pH değişimi (DCP, $v=4$ mV/s)



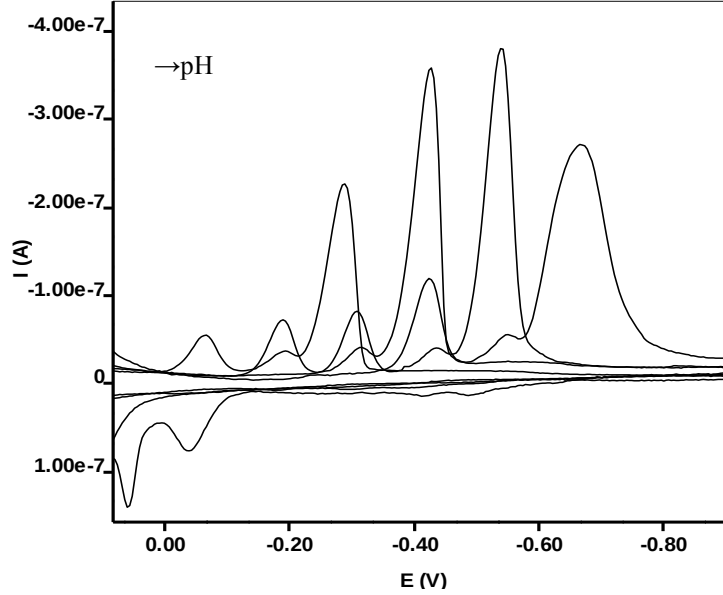
Şekil 4.2.9. AS 1 için Hg elektrotta BR tamponunda I_d -pH değişimi (DCP, $v=4$ mV/s)



Şekil 4.2.10. AS 1 için Hg elektrotta BR tamponunda αn -pH değişimi (DCP, $v=4$ mV/s)

AS 1 boyarmaddesinin Hg elektrotta CV tekniğiyle yapılan çalışmada elde edilen voltamogramlar Şekil 4.2.11.'de, pik potansiyelleri ve akım değerleri Çizelge 4.2.4. ve Çizelge 4.2.5.'de, pik potansiyellerinin ve akımlarının pH ile değişimleri Şekil 4.2.12. ve Şekil 4.2.13. Şekil 4.2.14. ve Şekil 4.2.15.'de, farklı tarama hızlarında pik potansiyelleri ve akım değerleri Çizelge 4.2.6. ve Çizelge 4.2.7.'de, farklı tarama hızlarında elde edilen CV voltamogramları Şekil 4.2.16.'da, tarama hızı ve tarama

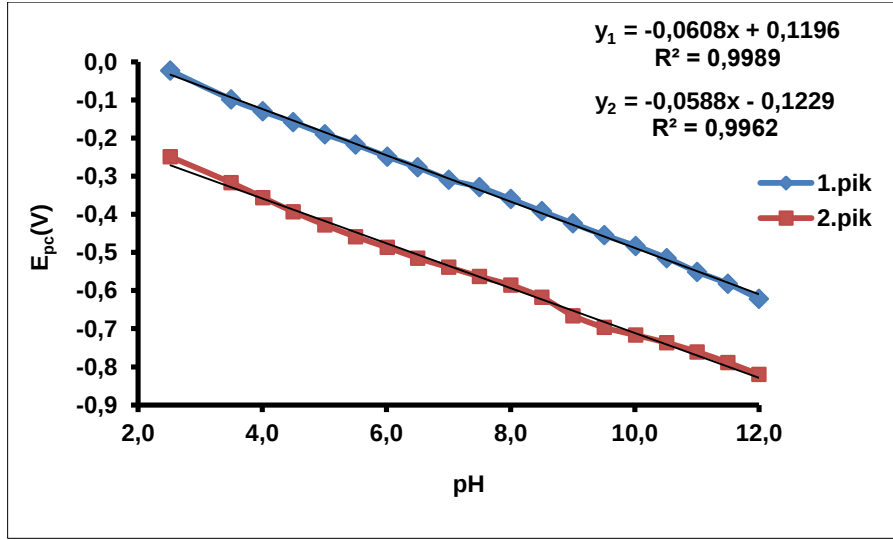
hızının kareköküne karşı pik akımlarındaki değişim Şekil 4.2.17., 4.2.18., 4.2.19., 4.2.20.'de verilmiştir.



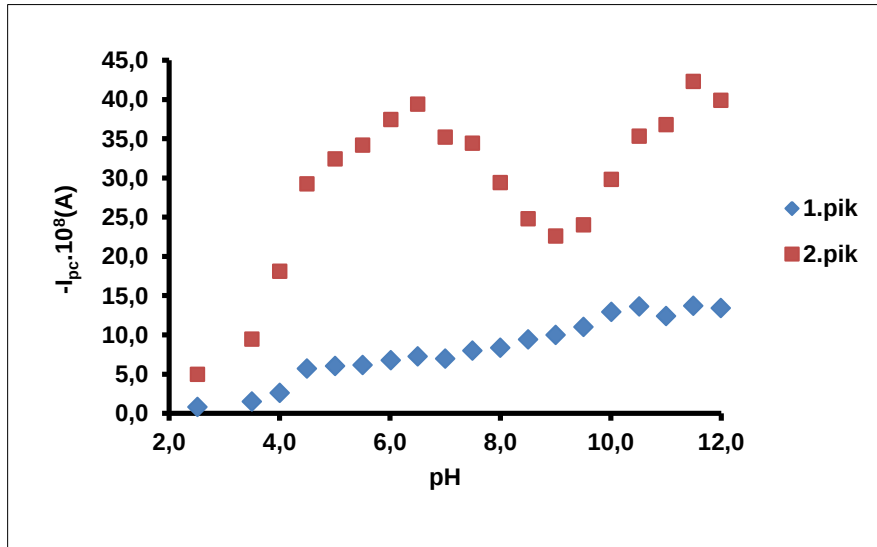
Şekil 4.2.11. AS 1 için Hg elektrotta BR tamponunda pH: 3,01, 5,01, 7,01, 9,01'de elde edilen CV voltamogramları, ($v = 200$ mV/s)

Çizelge 4.2.4. AS 1 için Hg elektrotta BR tamponunda pik potansiyeli ve pik akım değerleri (CV)

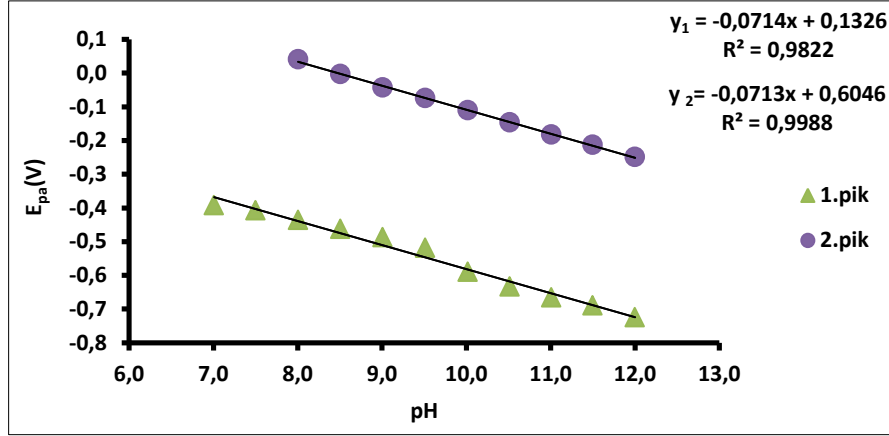
pH		$E_{pc}(V)$	$-I_{pc} \cdot 10^8 (A)$	pH		$E_{pc}(V)$	$-I_{pc} \cdot 10^8 (A)$
2,52	1. pik	-0,023	0,81	8,01	1. pik	-0,360	8,34
	2. pik	-0,249	4,98		2. pik	-0,586	29,40
3,50	1. pik	-0,098	1,48	8,50	1. pik	-0,392	9,42
	2. pik	-0,317	9,43		2. pik	-0,618	24,80
4,01	1. pik	-0,130	2,59	9,01	1. pik	-0,424	9,98
	2. pik	-0,356	18,10		2. pik	-0,666	22,60
4,50	1. pik	-0,158	5,69	9,51	1. pik	-0,455	11,00
	2. pik	-0,393	29,25		2. pik	-0,697	24,00
5,01	1. pik	-0,190	6,02	10,01	1. pik	-0,483	12,90
	2. pik	-0,428	32,41		2. pik	-0,717	29,80
5,51	1. pik	-0,217	6,16	10,51	1. pik	-0,515	13,60
	2. pik	-0,459	34,17		2. pik	-0,737	35,30
6,02	1. pik	-0,249	6,77	11,01	1. pik	-0,551	12,40
	2. pik	-0,487	37,45		2. pik	-0,761	36,80
6,50	1. pik	-0,277	7,23	11,50	1. pik	-0,582	13,70
	2. pik	-0,515	39,40		2. pik	-0,789	42,30
7,01	1. pik	-0,309	6,97	12,00	1. pik	-0,622	13,40
	2. pik	-0,539	35,20		2. pik	-0,82	39,90
7,50	1. pik	-0,329-	8,00				
	2. pik	-0,563	34,40				



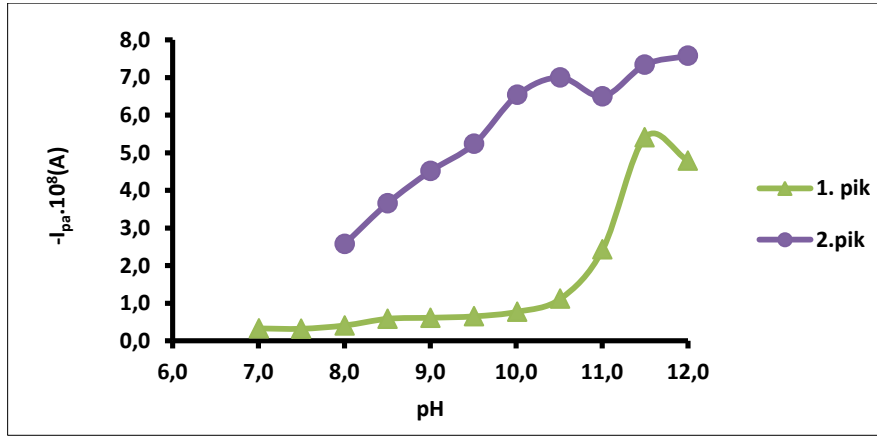
Şekil 4.2.12. AS 1 için Hg elektrotta BR tamponunda E_{pc} -pH değişimi (CV, $v=200$ mV/s)



Şekil 4.2.13. AS 1 için Hg elektrotta BR tamponunda I_{pc} -pH değişimi (CV, $v=200$ mV/s)



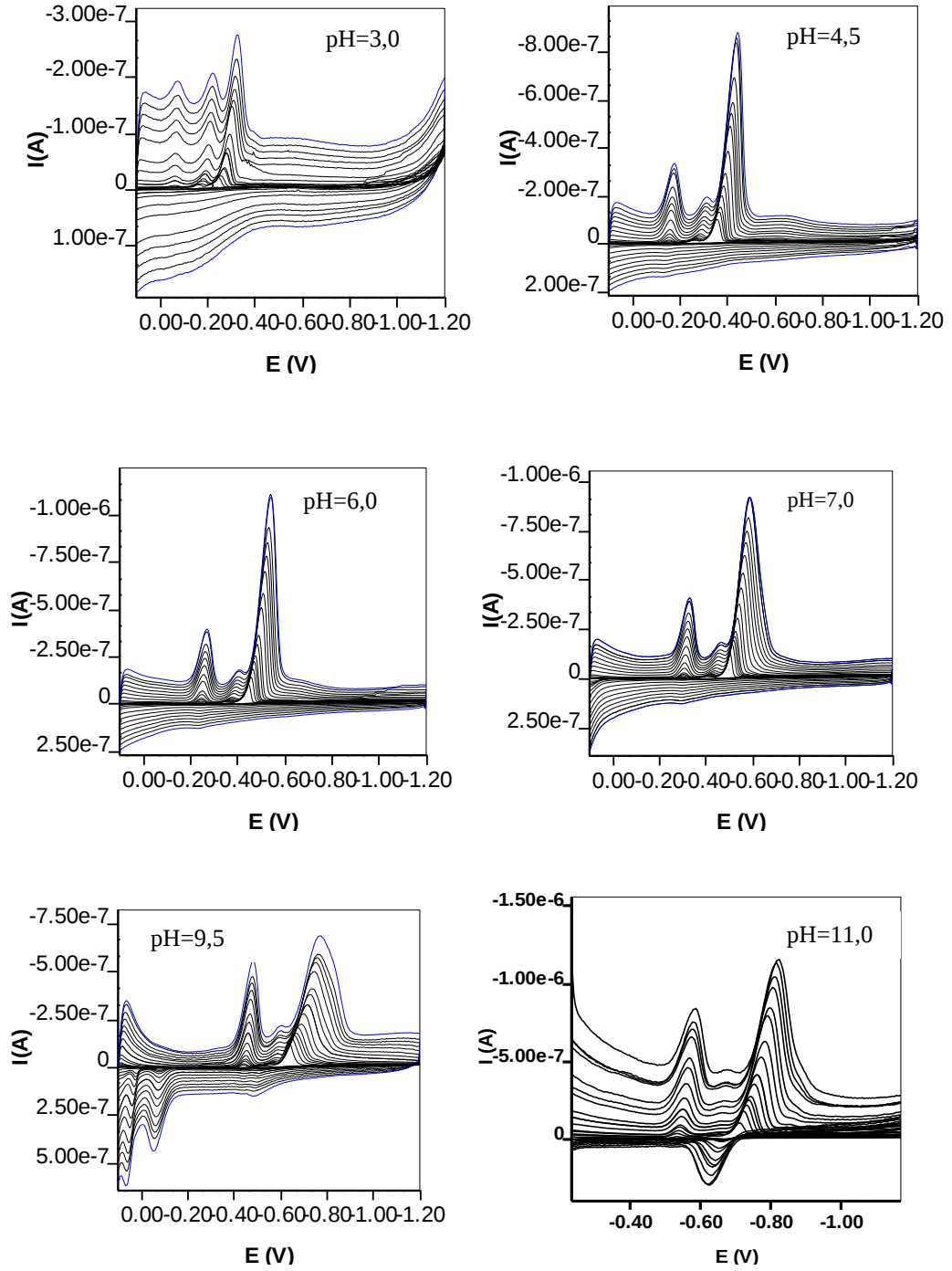
Şekil 4.2.14. AS 1 için Hg elektrotta BR tamponunda E_{pa} -pH değişimi (CV, $v=200$ mV/s)



Şekil 4.2.15. AS 1 için Hg elektrotta BR tamponunda I_{pa} -pH değişimi (CV, $v=200$ mV/s)

Çizelge 4.2.5. AS 1 için Hg elektrotta BR tamponunda anodik yönde pik potansiyeli ve pik akım değerleri (CV)

pH		$E_{pa}(V)$	$-I_{pa} \cdot 10^8 (A)$	pH		$E_{pa}(V)$	$-I_{pa} \cdot 10^8 (A)$
7,50	1. pik	-	-	10,51	1. pik	-0,146	7,00
	2. pik	-	-		2. pik		
8,01	1. pik	0,040	2,58	11,01	1. pik	-0,182	6,50
	2. pik	-	-		2. pik		
8,50	1. pik	-0,003	3,66	11,50	1. pik	-0,213	7,34
	2. pik	0,0801			2. pik		
9,01	1. pik	-0,043	4,52	12,00	1. pik	-0,249	7,58
	2. pik				2. pik		
9,51	1. pik	-0,075	5,24				
	2. pik	-	-				



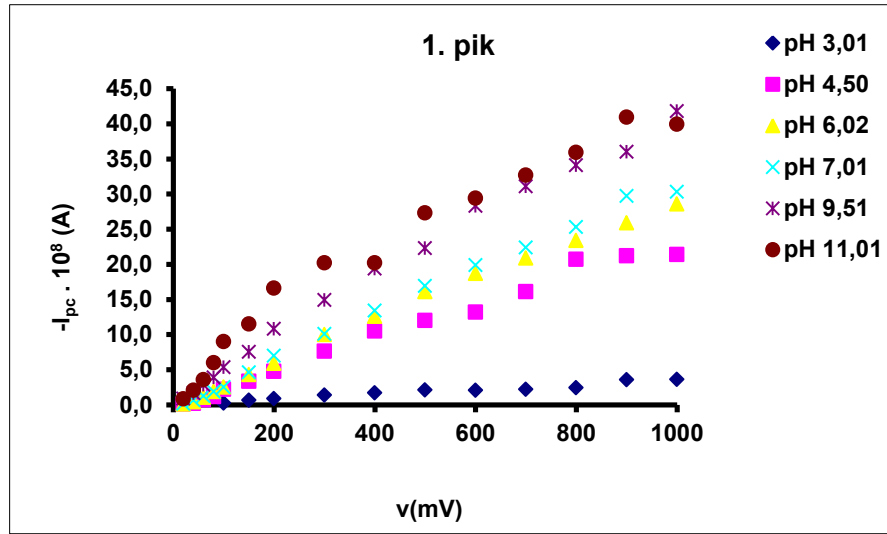
Şekil 4.2.16. AS 1 için Hg elektrotta BR tamponunda pH:3,00, 4,50, 6,01, 7,00, 9,51, 11,01’de farklı tarama hızlarındaki CV voltamogramları

Çizelge 4.2.6. AS 1 için Hg elektrotta BR tamponunda pH: 3,01, 4,50, 6,02, 7,01, 9,51, 11,01’de elde edilen farklı tarama hızlarındaki CV voltamogramlarının pik potansiyeli ve pik akım değerleri (1. pik)

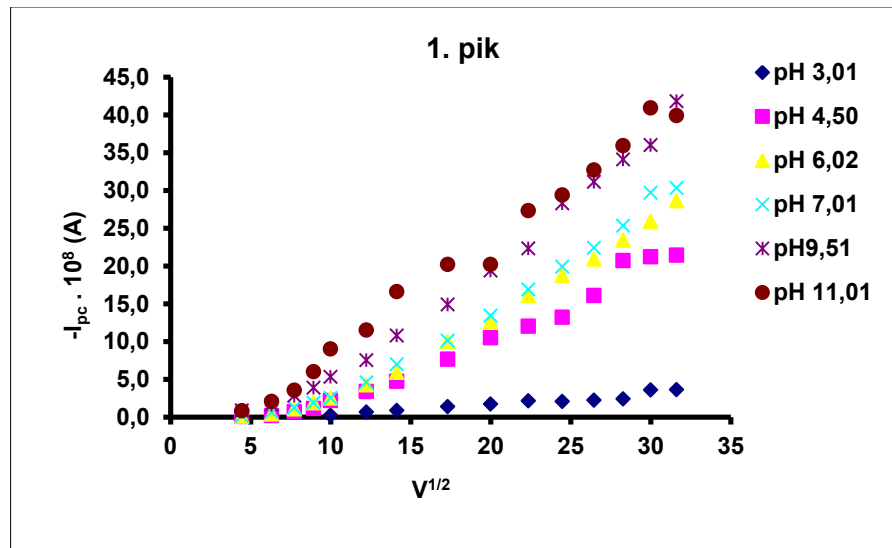
1. pik	pH=3,01		pH=4,50		pH=6,02		pH=7,01		pH=9,51		pH=11,01	
Tarama Hızı (mV/s)	E _{pc} (V)	I _{pc} ·10 ⁸ (A)	E _{pc} (V)	I _{pc} ·10 ⁸ (A)	E _{pc} (V)	I _{pc} ·10 ⁸ (A)	E _{pc} (V)	I _{pc} ·10 ⁸ (A)	E _{pc} (V)	I _{pc} ·10 ⁸ (A)	E _{pc} (V)	I _{pc} ·10 ⁸ (A)
20	0,000	0,00	-0,146	0,09	-0,229	0,11	-0,285	0,16	-0,436	0,89	-0,531	0,84
40	0,000	0,00	-0,150	0,20	-0,241	0,43	-0,297	0,66	-0,440	1,64	-0,531	2,07
60	0,000	0,00	-0,150	0,69	-0,241	1,08	-0,301	1,26	-0,444	2,83	-0,539	3,56
80	0,000	0,00	-0,154	1,14	-0,245	1,88	-0,305	1,89	-0,448	3,87	-0,539	5,99
100	-0,059	0,24	-0,154	2,20	-0,245	2,53	-0,305	2,52	-0,448	5,33	-0,543	9,00
150	-0,059	0,66	-0,154	3,36	-0,245	4,28	-0,305	4,60	-0,455	7,53	-0,543	11,50
200	-0,059	0,87	-0,158	4,74	-0,249	5,90	-0,309	6,97	-0,455	10,80	-0,547	16,60
300	-0,063	1,39	-0,162	7,65	-0,253	10,00	-0,309	10,10	-0,459	14,90	-0,551	20,20
400	-0,067	1,71	-0,162	10,50	-0,257	12,60	-0,313	13,40	-0,463	19,40	-0,555	20,20
500	-0,067	2,13	-0,166	12,00	-0,257	16,10	-0,317	16,90	-0,467	22,30	-0,563	27,30
600	-0,071	2,05	-0,166	13,20	-0,261	18,70	-0,321	19,90	-0,467	28,30	-0,567	29,40
700	-0,071	2,22	-0,170	16,10	-0,261	20,90	-0,321	22,40	-0,475	31,10	-0,574	32,70
800	-0,067	2,42	-0,174	20,70	-0,265	23,40	-0,325	25,30	-0,475	34,10	-0,574	35,90
900	-0,071	3,57	-0,174	21,20	-0,269	25,90	-0,329	29,70	-0,479	36,00	-0,578	40,90
1000	-0,075	3,64	-0,174	21,40	-0,269	28,60	-0,329	30,30	-0,479	41,80	-0,586	39,90

Çizelge 4.2.7. AS 1 için Hg elektrotta BR tamponunda pH: 3,01, 4,50, 6,02, 7,01, 9,51, 11,01’de elde edilen farklı tarama hızlarındaki CV voltamogramlarının pik potansiyeli ve pik akım değerleri (2. pik)

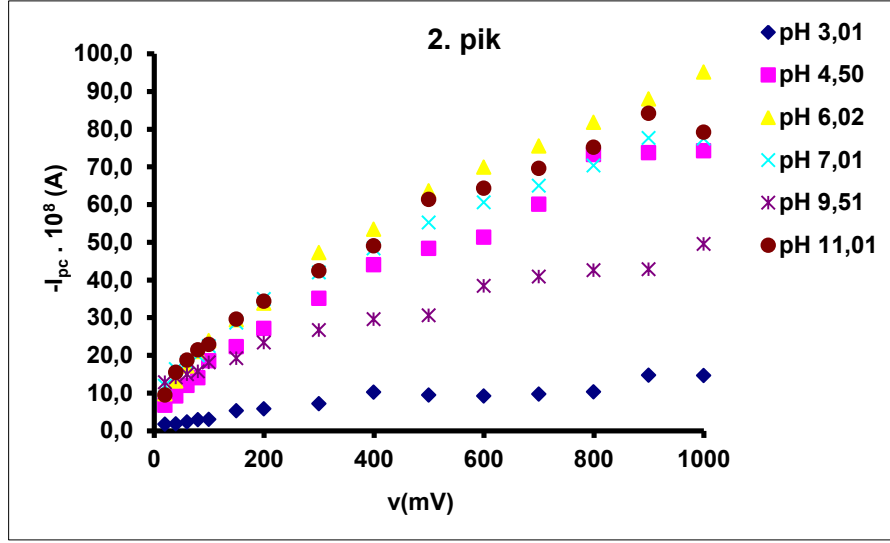
2. pik	pH=3,01		pH=4,50		pH=6,02		pH=7,01		pH=9,51		pH=11,01	
Tarama Hızı (mV/s)	E _{pc} (V)	I _{pc} ·10 ⁸ (A)	E _{pc} (V)	I _{pc} ·10 ⁸ (A)	E _{pc} (V)	I _{pc} ·10 ⁸ (A)	E _{pc} (V)	I _{pc} ·10 ⁸ (A)	E _{pc} (V)	I _{pc} ·10 ⁸ (A)	E _{pc} (V)	I _{pc} ·10 ⁸ (A)
20	-0,241	1,74	-0,340	6,70	-0,444	9,82	-0,499	11,90	-0,634	12,80	-0,709	9,46
40	-0,257	1,80	-0,356	9,15	-0,455	13,20	-0,511	16,30	-0,646	14,10	-0,725	15,50
60	-0,261	2,32	-0,364	12,00	-0,463	17,20	-0,515	18,10	-0,654	15,00	-0,729	18,70
80	-0,269	2,90	-0,368	14,00	-0,467	21,00	-0,523	20,00	-0,666	15,70	-0,737	21,40
100	-0,273	2,96	-0,376	18,50	-0,475	23,90	-0,527	22,40	-0,674	18,10	-0,741	22,90
150	-0,281	5,29	-0,384	22,30	-0,483	29,40	-0,535	28,60	-0,690	19,20	-0,753	29,60
200	-0,285	5,76	-0,388	27,10	-0,487	33,80	-0,539	34,90	-0,697	23,40	-0,761	34,30
300	-0,293	7,19	-0,400	35,10	-0,499	47,20	-0,551	42,00	-0,713	26,70	-0,773	42,40
400	-0,301	10,20	-0,412	44,00	-0,507	53,40	-0,559	48,30	-0,729	29,60	-0,785	49,00
500	-0,305	9,47	-0,416	48,30	-0,515	63,60	-0,563	55,20	-0,733	30,60	-0,793	61,30
600	-0,309	9,22	-0,420	51,30	-0,519	69,90	-0,571	60,60	-0,745	38,40	-0,797	64,30
700	-0,317	9,70	-0,428	60,10	-0,527	75,50	-0,574	65,00	-0,749	40,90	-0,805	69,60
800	-0,317	10,30	-0,436	73,20	-0,531	81,80	-0,582	70,30	-0,757	42,60	-0,813	75,20
900	-0,325	14,70	-0,436	73,70	-0,535	88,00	-0,586	77,60	-0,757	42,80	-0,816	84,20
1000	-0,329	14,60	-0,444	74,20	-0,543	95,10	-0,586	77,50	-0,773	49,50	-0,824	79,20



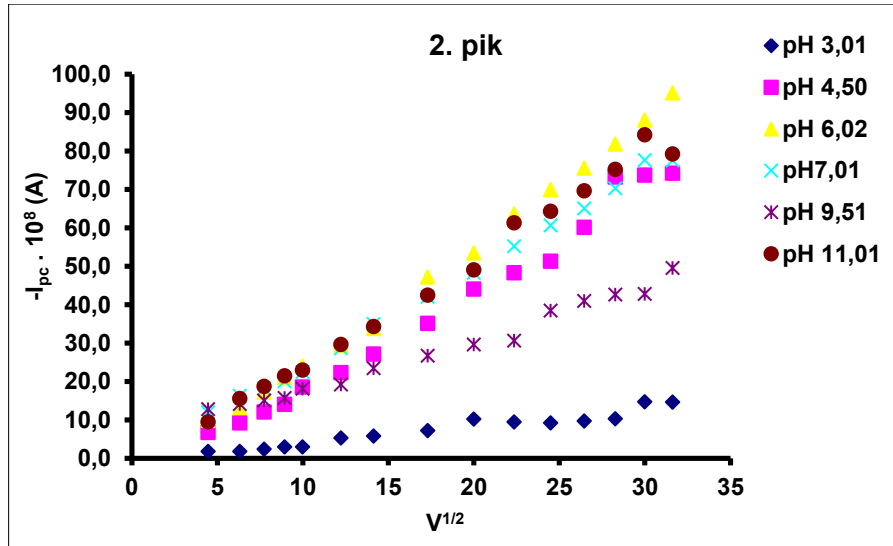
Şekil 4.2.17. AS 1 için Hg elektrotta BR tamponunda I_{pc} - v grafiği (1.pik)



Şekil 4.2.18. AS 1 için Hg elektrotta BR tamponunda I_{pc} - $v^{1/2}$ grafiği (1. Pik)



Şekil 4.2.19. AS 1 için Hg elektrotta BR tamponunda I_{pc} - v grafiği (2.pik)

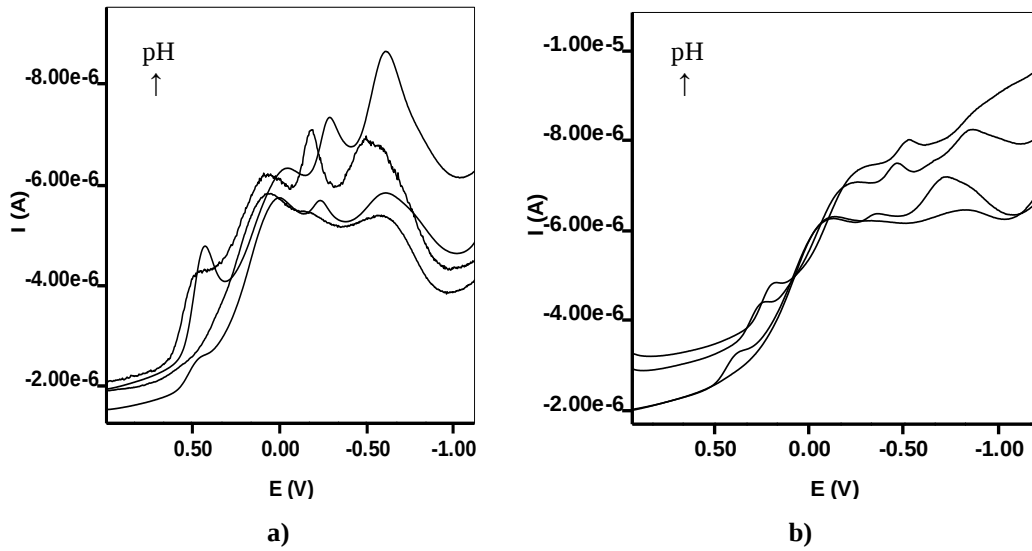


Şekil 4.2.20. AS 1 için BR tamponunda I_{pc} - $v^{1/2}$ grafiği (2. Pik)

4.2.2. Camı Karbon Elektrot

AS 1 boyarmaddesinin camı karbon elektrotta SWV, DPV, DCV, CV davranışını incelemek amacıyla Bölüm 3.3.1.'de verilen deneysel şartlar kullanılmıştır. Destek elektrolit olarak BR tamponu Bölüm 3.1.2.'deki gibi hazırlanarak kullanılmıştır.

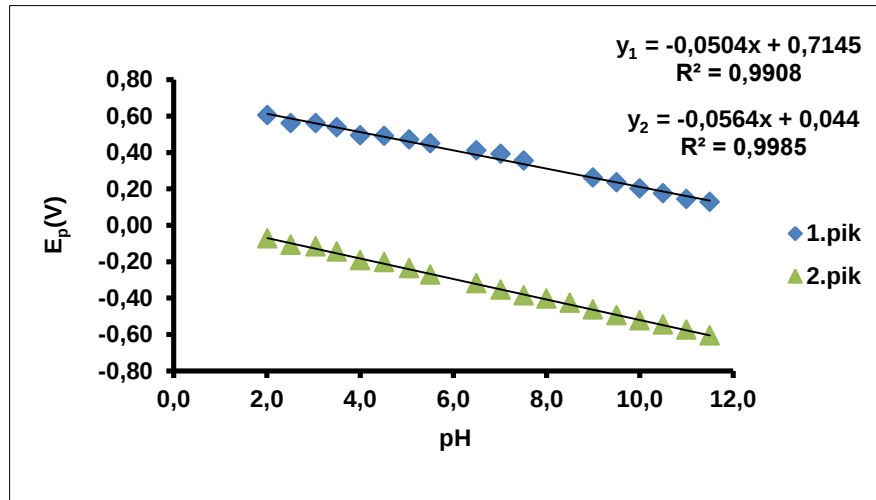
AS 1 boyarmaddesinin GC elektrotta SWV tekniğiyle yapılan çalışmada elde edilen voltamogramlar Şekil 4.2.21.'de, pik potansiyelleri ve akım değerleri Çizelge 4.2.8.'de, pik potansiyellerinin ve akımlarının pH ile değişimleri ise Şekil 4.2.22. ve Şekil 4.2.23.'de verilmiştir.



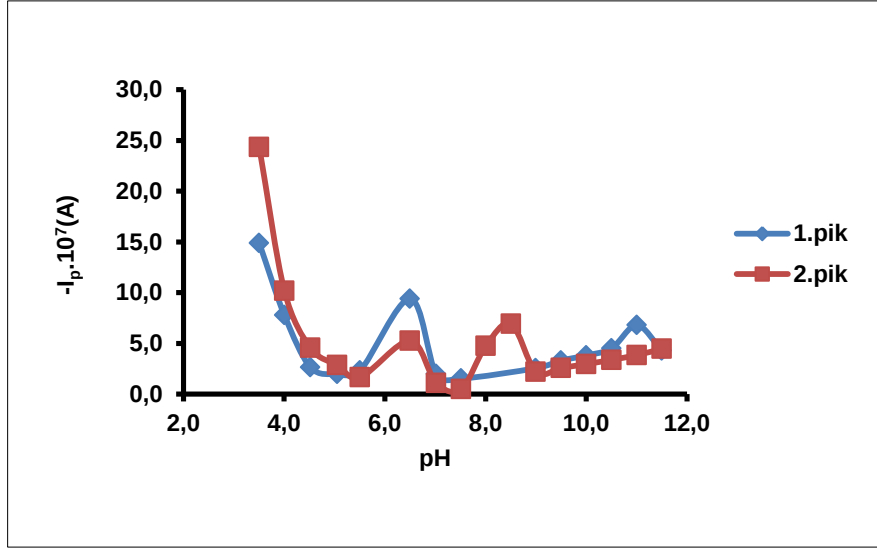
Şekil 4.2.21. AS 1 için GC elektrotta BR tamponunda a) pH: 4,00, 5,05, 6,00'da b) pH: 7,02, 9,00, 10,00'da elde edilen SWV voltamogramları ($v = 200$ mV/s)

Çizelge 4.2.8. AS 1 için GC elektrotta BR tamponunda pik potansiyeli ve pik akım değerleri (SVW)

pH		$E_p(V)$	$-I_p \cdot 10^7 (A)$	pH		$E_p(V)$	$-I_p \cdot 10^7 (A)$
3,51	1. pik	0,537	14,90	7,52	1. pik	0,355	1,54
	2. pik	-0,145	24,36		2. pik	-0,387	0,51
4,01	1. pik	0,494	7,79	9,00	1. pik	0,262	2,57
	2. pik	-0,193	10,19		2. pik	-0,464	2,19
4,52	1. pik	0,490	2,66	9,50	1. pik	0,234	3,32
	2. pik	-0,204	4,56		2. pik	-0,496	2,59
5,06	1. pik	0,470	2,00	10,00	1. pik	0,202	3,82
	2. pik	-0,236	2,88		2. pik	-0,524	2,97
5,51	1. pik	0,450	2,33	10,50	1. pik	0,175	4,52
	2. pik	-0,272	1,67		2. pik	-0,547	3,39
6,50	1. pik	0,410	9,41	11,01	1. pik	0,143	6,80
	2. pik	-0,320	5,27		2. pik	-0,575	3,86
7,02	1. pik	0,391	2,00	11,50	1. pik	0,127	4,29
	2. pik	-0,355	1,11		2. pik	-0,607	4,47

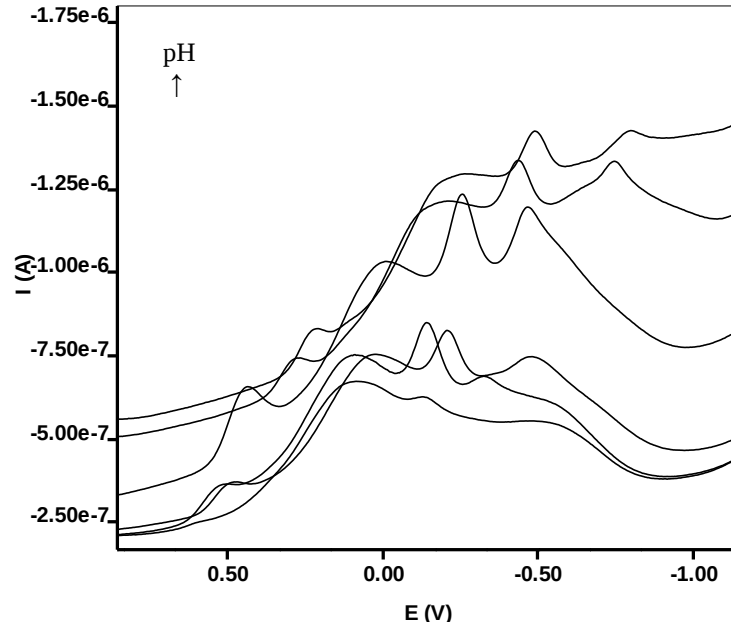


Şekil 4.2.22. AS 1 için GC elektrotta BR tamponunda E_p -pH değişimi (SVW, $v=200$ mV/s)



Şekil 4.2.23. AS 1 için GC elektrotta BR tamponunda I_p-pH değişimi (SVW, v= 200 mV/s)

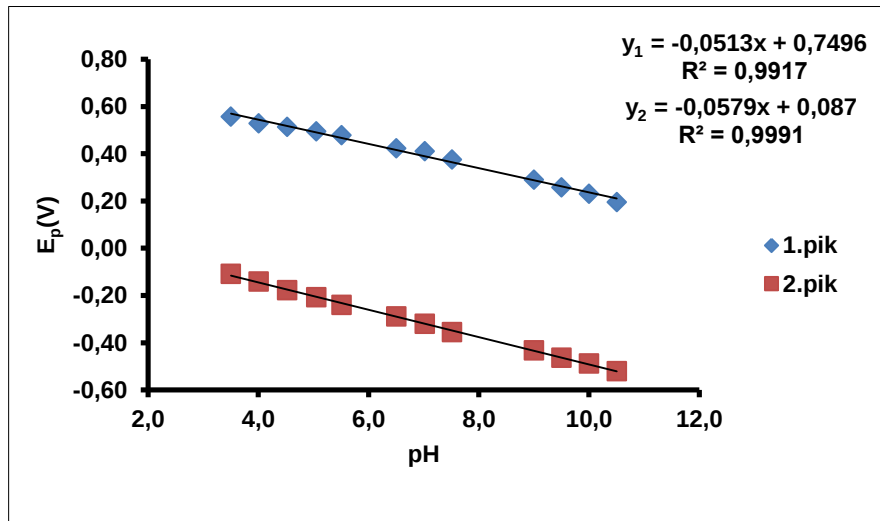
AS 1 boyarmaddesinin DPV tekniğiyle yapılan çalışmada elde edilen voltamogramlar Şekil 4.2.24.'de, pik potansiyelleri ve akım değerleri Çizelge 4.2.9.'da, pik potansiyellerinin ve akımlarının pH ile değişimleri ise Şekil 4.2.25. ve Şekil 4.2.26.'da verilmiştir.



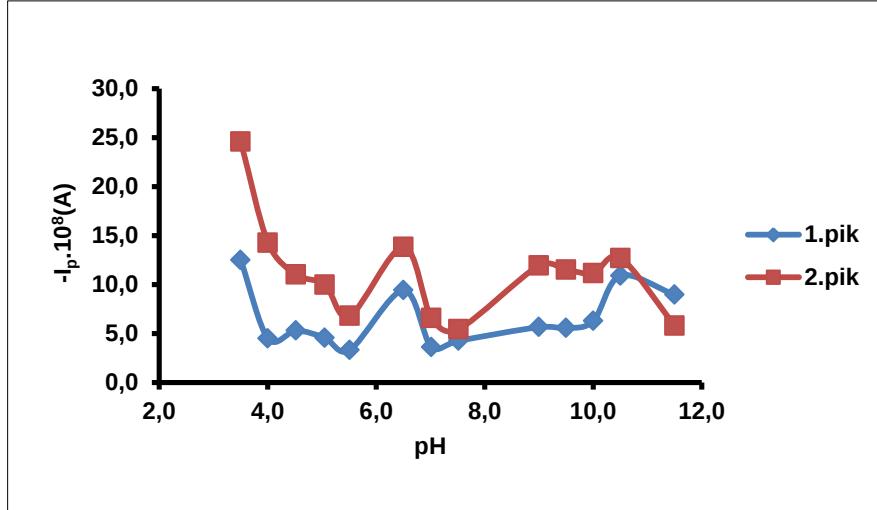
Şekil 4.2.24. AS 1 için GC elektrotta BR tamponunda pH: 4,00, 5,05, 6,00, 9,00, 10,00'da elde edilen DPV voltamogramları (v= 4 mV/s)

Çizelge 4.2.9. AS 1 için GC elektrotta BR tamponunda pik potansiyeli ve pik akım değerleri (DPV)

pH		$E_p(V)$	$-I_p \cdot 10^8 (A)$	pH		$E_p(V)$	$-I_p \cdot 10^8 (A)$
3,50	1. pik	0,557	12,57	7,52	1. pik	0,375	4,25
	2. pik	-0,109	24,60		2. pik	-0,355	5,44
4,01	1. pik	0,529	4,49	9,00	1. pik	0,290	5,65
	2. pik	-0,141	14,27		2. pik	-0,432	11,94
4,52	1. pik	0,514	5,29	9,50	1. pik	0,258	5,55
	2. pik	-0,177	11,03		2. pik	-0,464	11,51
5,06	1. pik	0,494	4,55	10,00	1. pik	0,230	6,28
	2. pik	-0,208	9,98		2. pik	-0,488	11,16
5,51	1. pik	0,478	3,31	10,50	1. pik	0,195	10,90
	2. pik	-0,240	6,79		2. pik	-0,520	12,70
6,50	1. pik	0,422	9,41	11,50	1. pik	0,147	8,96
	2. pik	-0,288	13,84		2. pik	-0,579	5,80
7,02	1. pik	0,410	3,60				
	2. pik	-0,320	6,59				

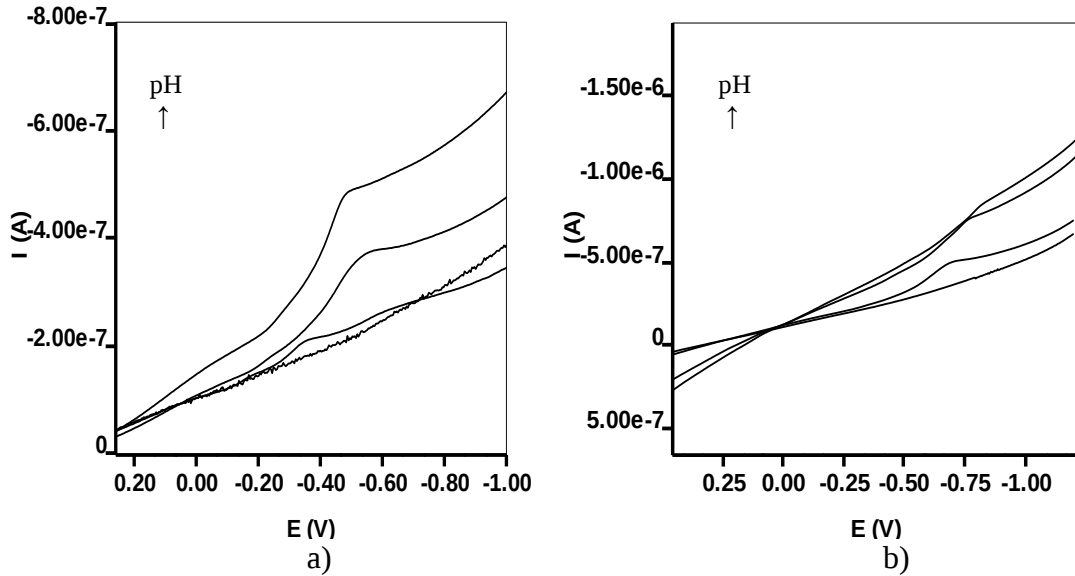


Şekil 4.2.25. AS 1 için GC elektrotta BR tamponunda E_p -pH değişimi (DPV, $v=4$ mV/s)



Şekil 4.2.26. AS 1 için GC elektrotta BR tamponunda I_p -pH değişimi (DPV, $v = 4$ mV/s)

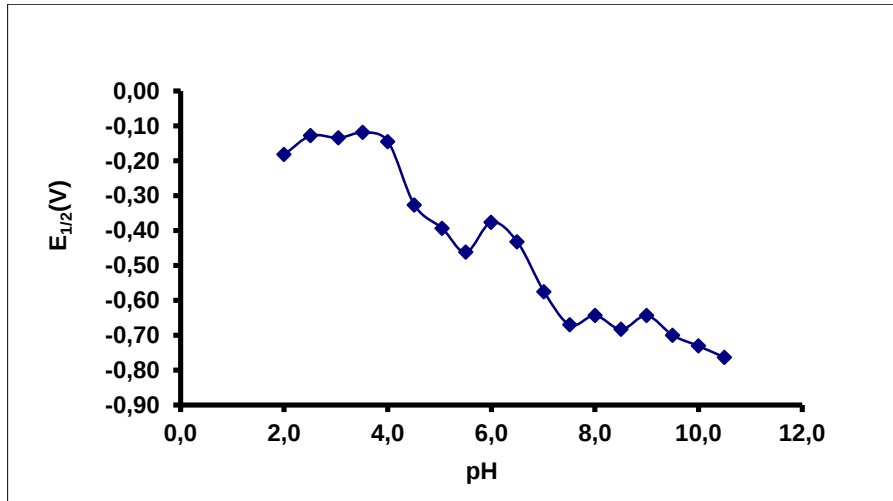
AS 1 boyarmaddesinin GC elektrotta DCV tekniğiyle yapılan çalışmada elde edilen voltamogramlar Şekil 4.2.27.'de, pik potansiyelleri ve akım değerleri Çizelge 4.2.10.'da, pik potansiyellerinin ve akımlarının pH ile değişimleri ise Şekil 4.2.28. ve Şekil 4.2.29.'da verilmiştir. DCV'den elde edilen voltamogramlar (Denklem 2.1.27.) kullanılarak elde edilen α_n değerlerinin pH ile değişimi Şekil 4.2.30.'da verilmiştir.



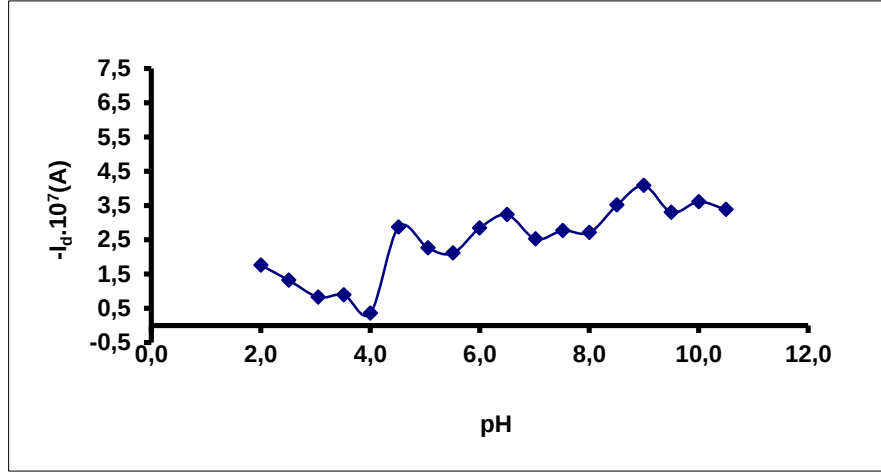
Şekil 4.2.27. AS 1 için GC elektrotta BR tamponunda a) pH: 4,00, 5,05, 6,00, b) pH: 7,00, 9,0, 10,00'da elde edilen DCV voltamogramları ($v = 4$ mV/s)

Çizelge 4.2.10. AS 1 için GC elektrotta BR tamponunda pik potansiyeli ve pik akım değerleri (DCV)

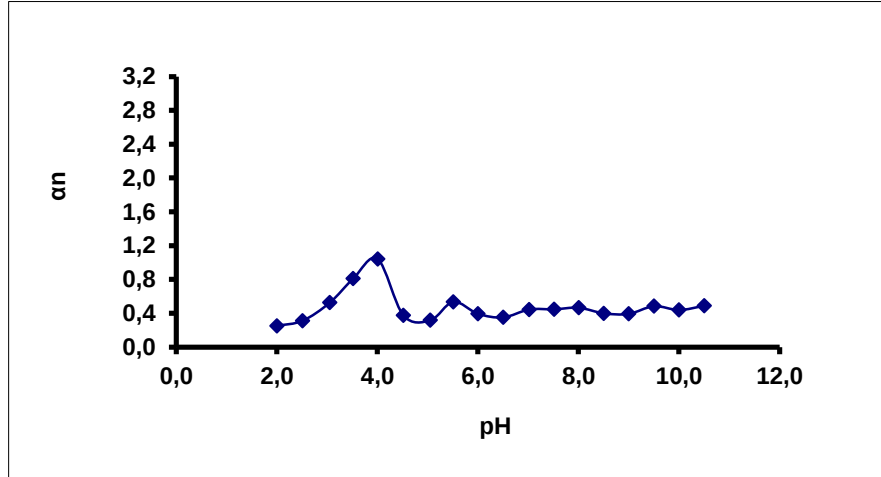
pH	αn	$E_{1/2}(V)$	$-I_a \cdot 10^7 (A)$	pH	αn	$E_{1/2}(V)$	$-I_a \cdot 10^7 (A)$
2,00	0,25	-0,182	1,76	6,50	0,35	-0,432	3,23
2,51	0,31	-0,128	1,32	7,02	0,44	-0,576	2,52
3,05	0,52	-0,134	0,83	7,52	0,45	-0,671	2,77
3,52	0,81	-0,119	0,89	8,01	0,46	-0,644	2,71
4,01	1,04	-0,145	0,36	8,51	0,40	-0,684	3,51
4,52	0,38	-0,327	2,87	9,00	0,39	-0,644	4,08
5,06	0,32	-0,394	2,26	9,50	0,48	-0,701	3,30
5,51	0,54	-0,462	2,11	10,00	0,44	-0,731	3,61
6,00	0,39	-0,376	2,84	10,50	0,49	-0,764	3,38



Şekil 4.2.28. AS 1 için GC elektrotta BR tamponunda $E_{1/2}$ -pH değişimi (DCV, $v=4$ mV/s)

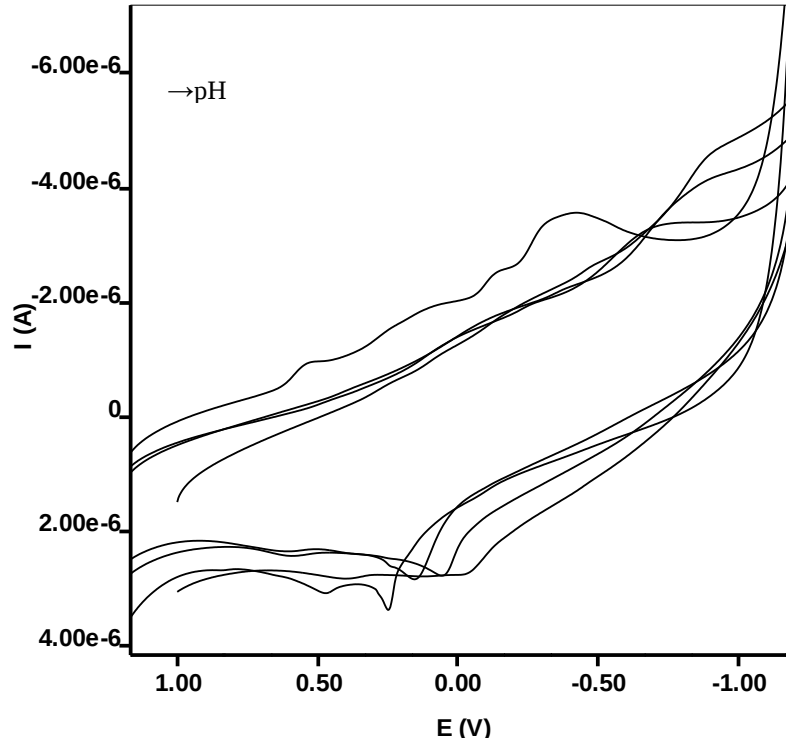


Şekil 4.2.29. AS 1 için GC elektrotta BR tamponunda I_d -pH değişimi (DCV, $v=4$ mV/s)



Şekil 4.2.30. AS 1 için GC elektrotta BR tamponunda αn -pH değişimi (DCV, $v=4$ mV/s)

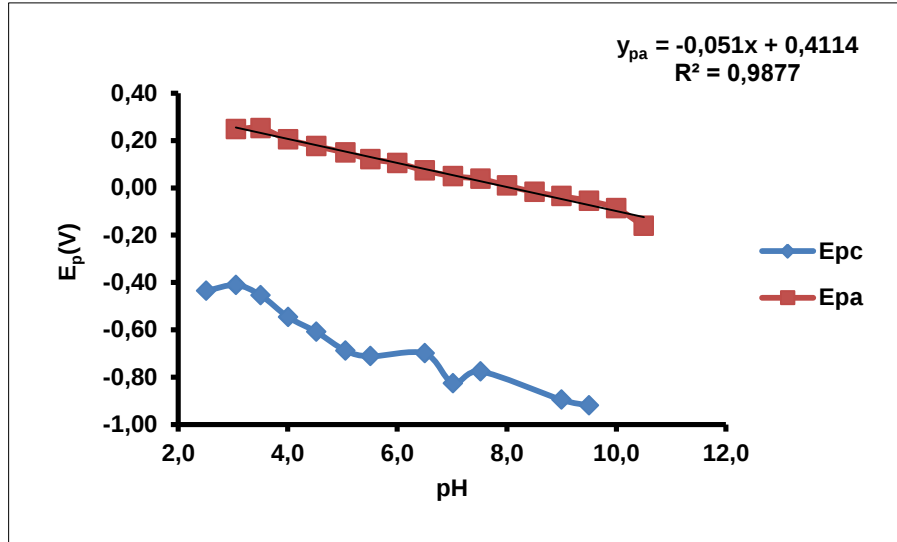
AS 1 boyarmaddesinin GC elektrotta CV tekniğiyle yapılan çalışmada elde edilen voltamogramlar Şekil 4.2.31.'de, pik potansiyelleri ve akım değerleri Çizelge 4.2.11.'de ve pik potansiyellerinin ve akımlarının pH ile değişimleri Şekil 4.2.32. ve Şekil 4.2.33.'de, farklı tarama hızlarında pik potansiyelleri ve akım değerleri Çizelge 4.2.12 ve Çizelge 4.2.13.'de, farklı tarama hızlarında elde edilen CV voltamogramları Şekil 4.2.34.'de, tarama hızı ve tarama hızının kareköküne karşı pik akımlarındaki değişim Şekil 4.2.35., 4.2.36., 4.2.37. ve 4.2.38.'de verilmiştir.



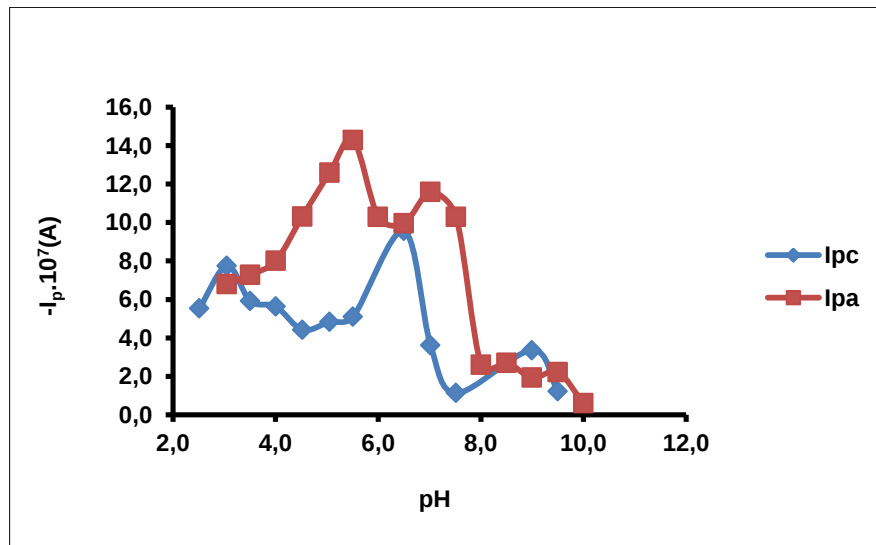
Şekil 4.2.31. AS 1 için GC elektrotta BR tamponunda pH: 3,00, 5,05, 7,02, 9,00'da elde edilen CV voltamogramları ($\nu = 200 \text{ mV/s}$)

Çizelge 4.2.11. AS 1 için GC elektrotta BR tamponunda pik potansiyeli ve pik akım değerleri (CV)

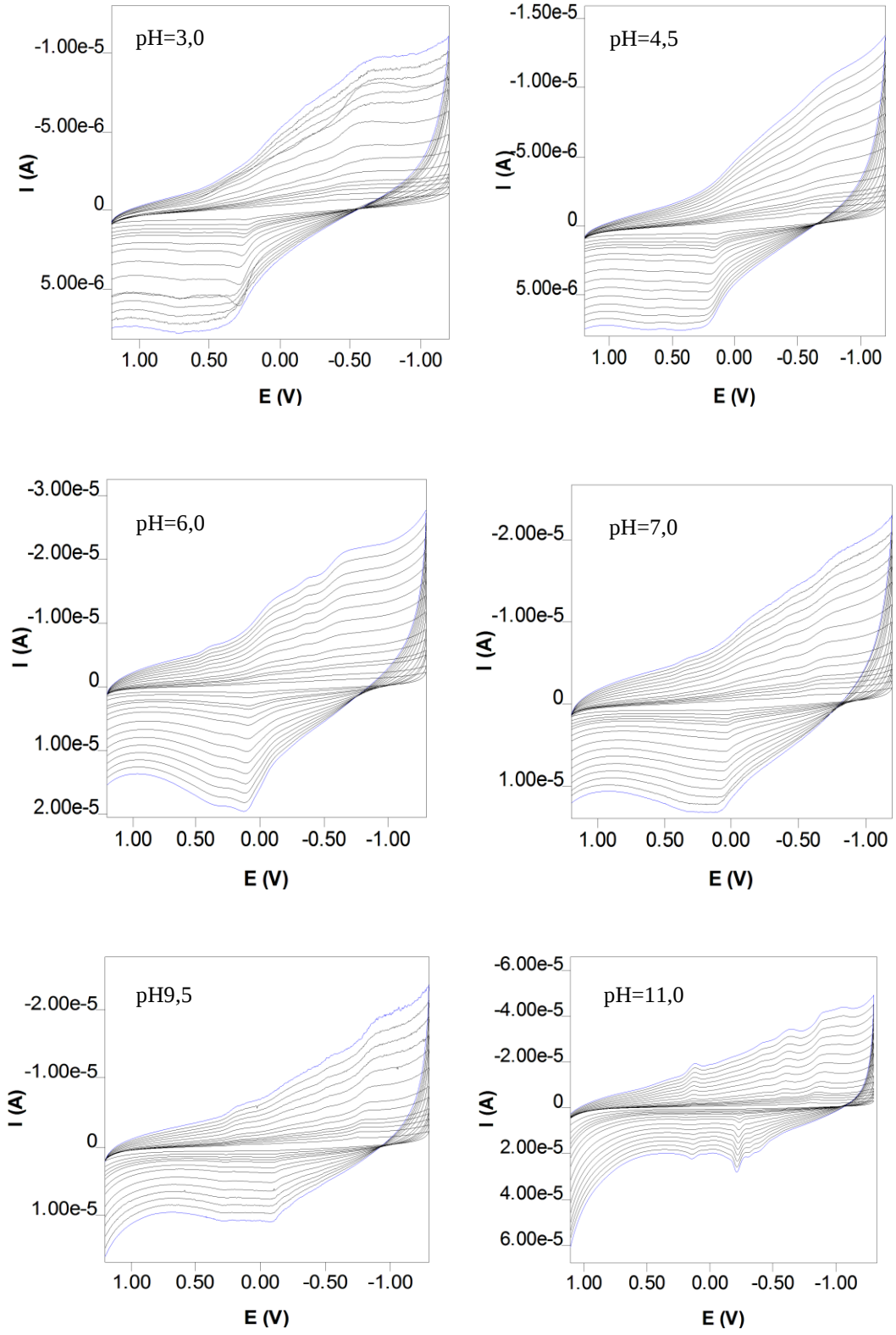
pH	$E_{pc}(V)$	$-I_{pc} \cdot 10^7 (A)$	pH	$E_{pa}(V)$	$I_{pa} \cdot 10^7 (A)$
2,51	-0,435	5,53	3,05	0,248	6,80
3,05	-0,411	7,75	3,51	0,252	7,28
3,51	-0,454	5,91	4,01	0,204	8,02
4,01	-0,546	5,63	4,52	0,176	10,32
4,52	-0,609	4,42	5,06	0,149	12,60
5,06	-0,688	4,84	5,51	0,121	14,30
5,51	-0,712	5,10	6,00	0,105	10,30
6,50	-0,7	9,57	6,50	0,073	9,96
7,02	-0,827	3,62	7,02	0,049	11,60
7,52	-0,776	1,13	7,52	0,038	10,30
9,00	-0,896	3,36			
9,50	-0,92	1,22			



Şekil 4.2.32. AS 1 için GC elektrotta BR tamponunda E_p -pH değişimi (CV, $v=200$ mV/s)



Şekil 4.2.33. AS 1 için GC elektrotta BR tamponunda I_p -pH değişimi (CV, $v=200$ mV/s)



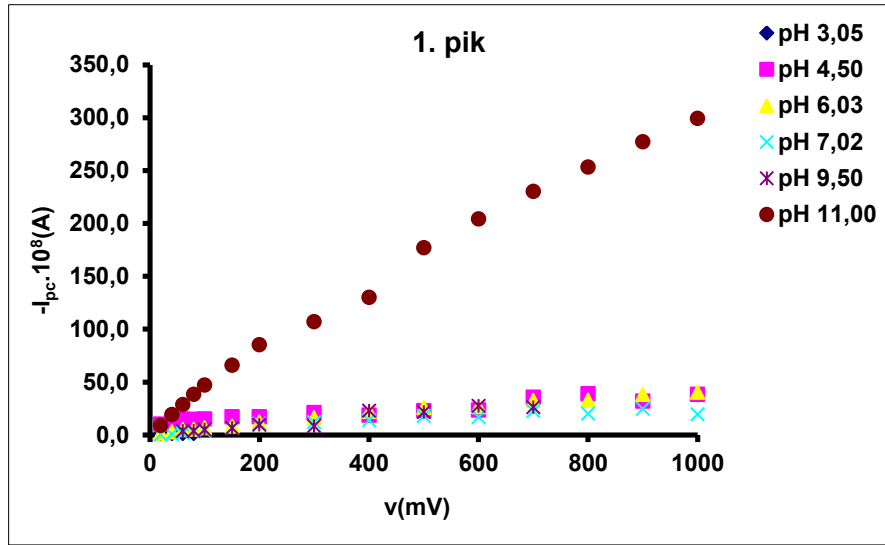
Şekil 4.2.34. AS 1 için GC elektrotta BR tamponunda pH: 3,05, 4,50, 6,03, 7,01, 9,50, 11,00'de farklı tarama hızlarındaki CV voltamogramları

Çizelge 4.2.12. AS 1 için GC elektrotta BR tamponunda pH: 3,05, 4,50, 6,03, 7,02, 9,50, 11,00'de elde edilen farklı tarama hızlarındaki CV voltamogramlarının pik potansiyeli ve pik akım değerleri (1. pik)

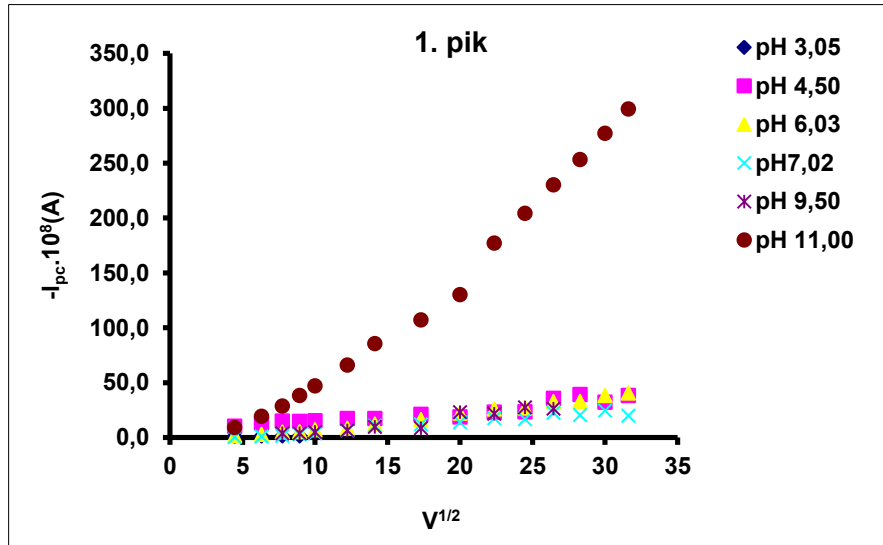
1. pik	pH=3,05		pH=4,50		pH=6,03		pH=7,02		pH=9,50		pH=11,00	
Tarama Hızı (mV/s)	E_{pc} (V)	$-I_{pc} \cdot 10^8$ (A)	E_{pc} (V)	$-I_{pc} \cdot 10^8$ (A)	E_{pc} (V)	$-I_{pc} \cdot 10^8$ (A)	E_{pc} (V)	$-I_{pc} \cdot 10^8$ (A)	E_{pc} (V)	$-I_{pc} \cdot 10^8$ (A)	E_{pc} (V)	$-I_{pc} \cdot 10^8$ (A)
20	-0,149	1,03	-0,534	10,10	-0,296	1,64	-0,363	0,16	-	-	-0,577	8,88
40	-0,157	1,20	-0,601	13,00	-0,304	2,86	-0,367	0,75	-	-	-0,577	19,20
60	-0,153	1,34	-0,633	14,70	-0,312	4,91	-0,371	1,47	-0,494	3,78	-0,581	28,60
80	-0,141	1,25	-0,653	14,60	-0,312	5,12	-0,363	2,66	-0,498	3,80	-0,581	38,20
100	-	-	-0,677	14,90	-0,316	6,88	-0,367	3,62	-0,494	4,97	-0,581	46,90
150	-	-	-0,700	17,00	-0,320	8,37	-0,383	6,44	-0,502	6,41	-0,585	65,70
200	-	-	-0,708	17,00	-0,327	12,10	-0,383	10,60	-0,506	9,51	-0,589	85,20
300	-	-	-0,708	20,90	-0,335	16,20	-0,391	11,80	-0,498	8,32	-0,589	107,00
400	-	-	-0,740	18,50	-0,339	22,10	-0,391	13,60	-0,534	22,80	-0,601	130,00
500	-	-	-0,728	22,80	-0,343	25,80	-0,411	17,50	-0,502	21,60	-0,601	177,00
600	-	-	-0,772	23,30	-0,355	26,80	-0,411	16,60	-0,522	27,40	-0,605	204,00
700	-	-	-0,716	35,50	-0,355	32,50	-0,419	22,40	-0,510	26,10	-0,609	230,00
800	-	-	-0,685	38,90	-0,363	32,70	-0,431	20,20	-	-	-0,617	253,00
900	-	-	-0,736	31,90	-0,367	38,10	-0,439	24,50	-	-	-0,621	277,00
1000	-	-	-0,736	38,20	-0,371	40,40	-0,446	19,60	-	-	-0,629	299,00

Çizelge 4.2.13. AS 1 için GC elektrotta BR tamponunda pH: 3,05, 4,50, 6,03, 7,02, 9,50, 11,00'de elde edilen farklı tarama hızlarındaki CV voltamogramlarının pik potansiyeli ve pik akım değerleri (2. pik)

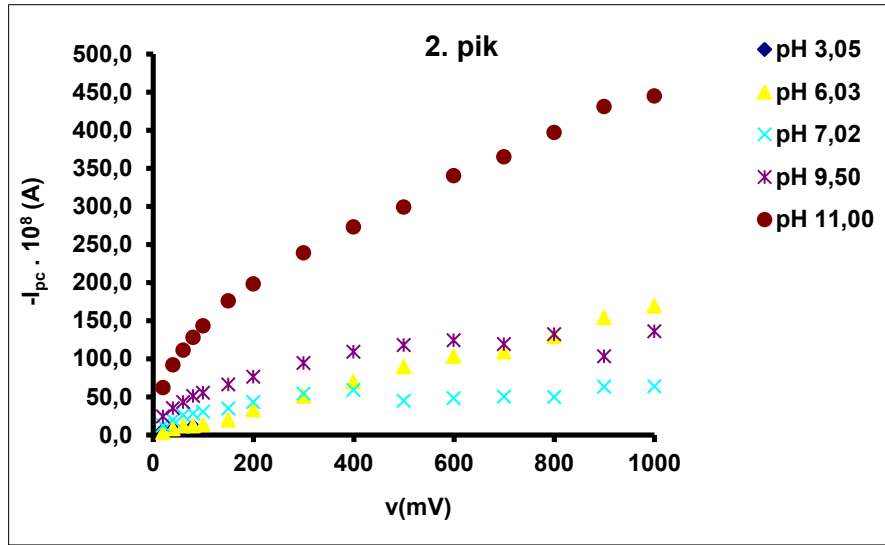
2. pik	pH=3,05		pH=4,50		pH=6,03		pH=7,02		pH=9,50		pH=11,00	
Tarama Hızı (mV/s)	E _{pc} (V)	-I _{pc} ·10 ⁸ (A)	E _{pc} (V)	-I _{pc} ·10 ⁸ (A)	E _{pc} (V)	-I _{pc} ·10 ⁸ (A)	E _{pc} (V)	-I _{pc} ·10 ⁸ (A)	E _{pc} (V)	-I _{pc} ·10 ⁸ (A)	E _{pc} (V)	-I _{pc} ·10 ⁸ (A)
20	-0,363	5,41	-	-	-0,450	3,06	-0,605	12,30	-0,436	23,90	-0,800	62,00
40	-0,391	7,33	-	-	-0,585	8,08	-0,637	19,30	-0,440	35,00	-0,815	91,70
60	-0,415	8,14	-	-	-0,581	11,80	-0,653	25,60	-0,444	42,80	-0,827	111,00
80	-0,450	10,60	-	-	-0,585	11,90	-0,653	27,80	-0,448	50,90	-0,835	128,00
100	-	-	-	-	-0,593	13,70	-0,669	30,50	-0,448	55,20	-0,843	143,00
150	-	-	-	-	-0,597	19,50	-0,667	34,70	-0,455	66,30	-0,859	176,00
200	-	-	-	-	-0,609	33,10	-0,688	42,80	-0,455	76,10	-0,867	198,00
300	-	-	-	-	-0,625	50,70	-0,712	54,10	-0,459	94,20	-0,879	239,00
400	-	-	-	-	-0,625	69,50	-0,7	58,80	-0,463	109,00	-0,883	273,00
500	-	-	-	-	-0,633	89,40	-0,756	44,70	-0,467	118,00	-0,883	299,00
600	-	-	-	-	-0,645	103,00	-0,792	48,20	-0,467	124,00	-0,887	340,00
700	-	-	-	-	-0,645	109,00	-0,772	50,30	-0,475	119,00	-0,887	365,00
800	-	-	-	-	-0,665	129,00	-0,744	49,90	-0,475	132,00	-0,887	397,00
900	-	-	-	-	-0,665	154,00	-0,807	63,20	-0,479	103,00	-0,899	431,00
1000	-	-	-	-	-0,669	169,00	-0,804	63,40	-0,479	136,00	-0,895	445,00



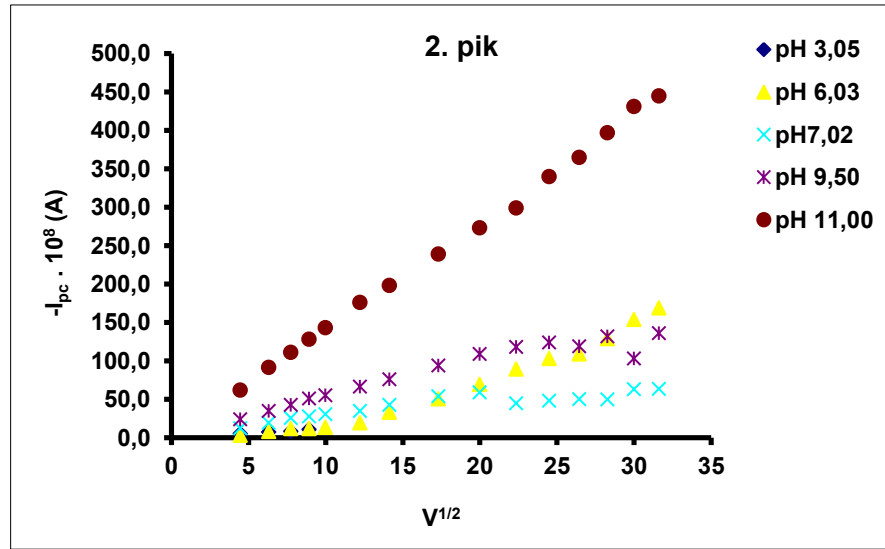
Şekil 4.2.35. AS 1 için GC elektrotta BR tamponunda I_{pc} - v grafiği (1.pik)



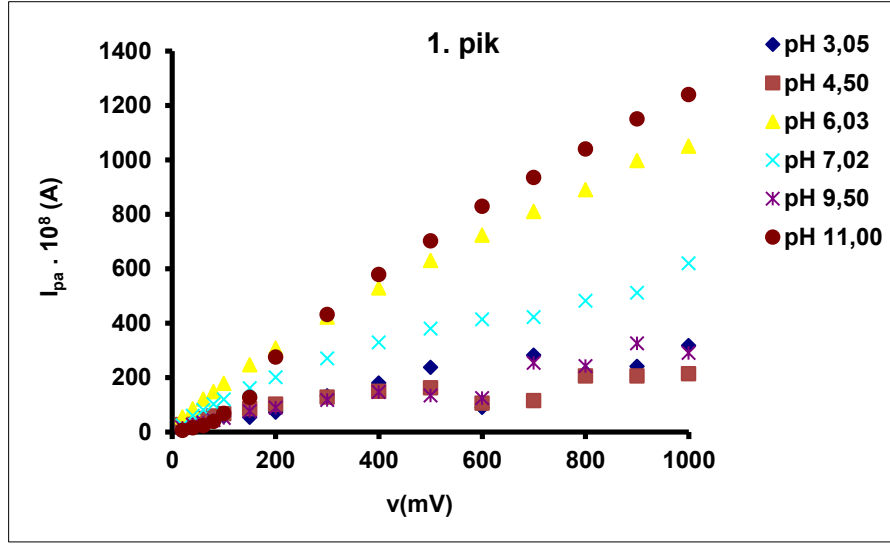
Şekil 4.2.36. AS 1 için GC elektrotta BR tamponunda I_{pc} - $v^{1/2}$ grafiği (1.pik)



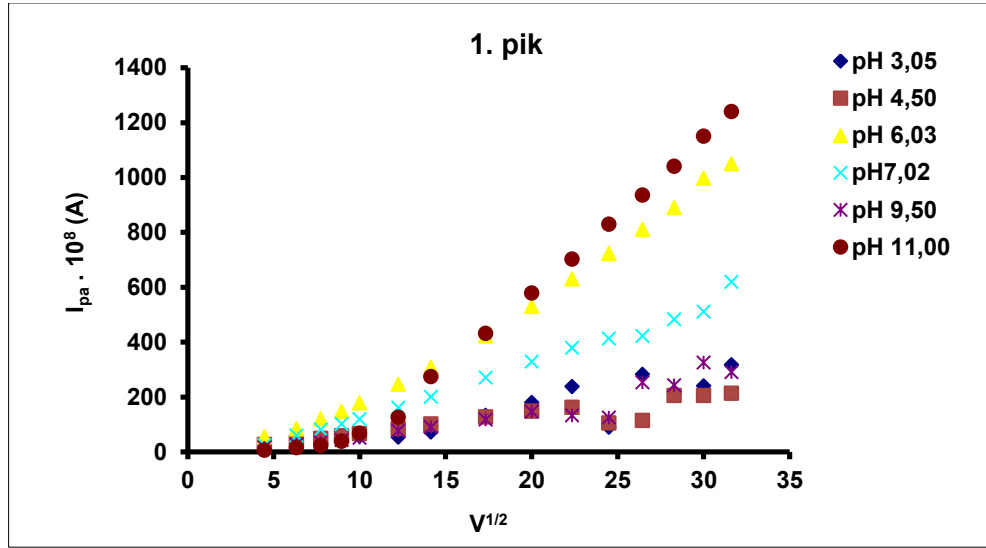
Şekil 4.2.37. AS 1 için GC elektrotta BR tamponunda I_{pc} - v grafiği (2.pik)



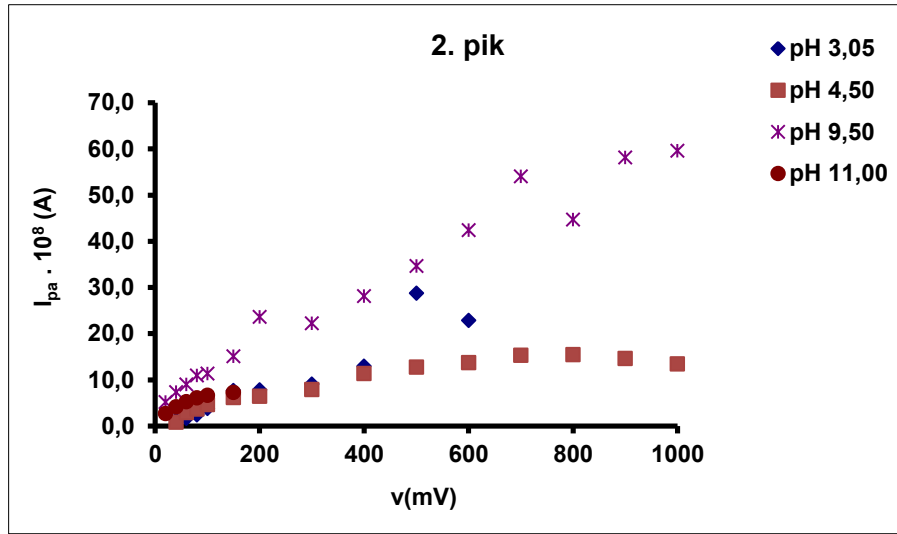
Şekil 4.2.38. AS 1 için GC elektrotta BR tamponunda I_{pc} - $v^{1/2}$ grafiği (2.pik)



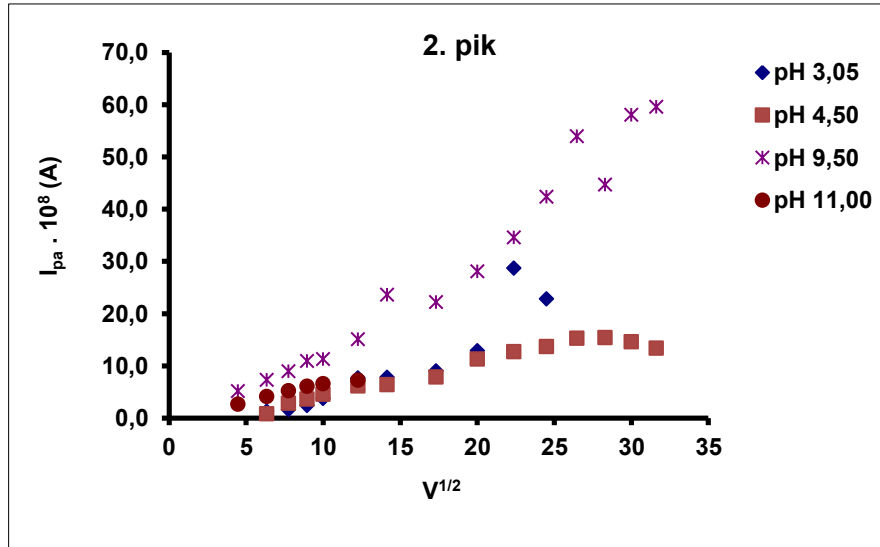
Şekil 4.2.39. AS 1 için GC elektrotta BR tamponunda I_{pa} - v grafiği (1. pik)



Şekil 4.2.40. AS 1 için GC elektrotta BR tamponunda I_{pa} - $v^{1/2}$ grafiği (1. pik)



Şekil 4.2.41. AS 1 için GC elektrotta BR tamponunda I_{pa} - v grafiği (2. pik)

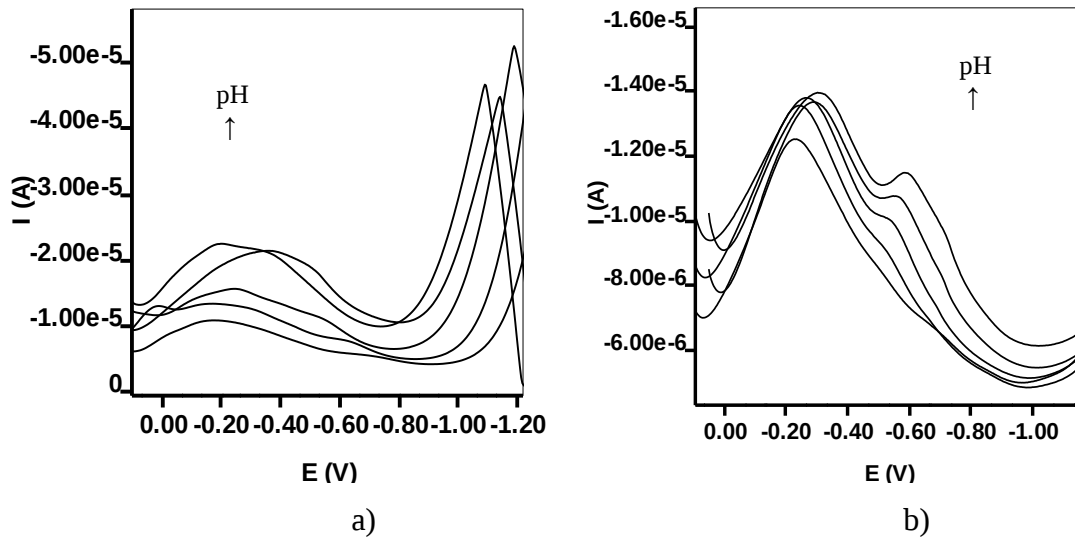


Şekil 4.2.42. AS 1 için GC elektrotta BR tamponunda I_{pa} - $v^{1/2}$ grafiği (2. pik)

4.2.3. Gümüş Elektrot

AS 1 boyarmaddesinin gümüş elektrotta SWV, DPV, DCV, CV davranışını incelemek amacıyla Bölüm 3.3.1.'de verilen deneysel şartlar kullanılmıştır. Destek elektrolit olarak BR tamponu Bölüm 3.3.2.'deki gibi hazırlanarak kullanılmıştır.

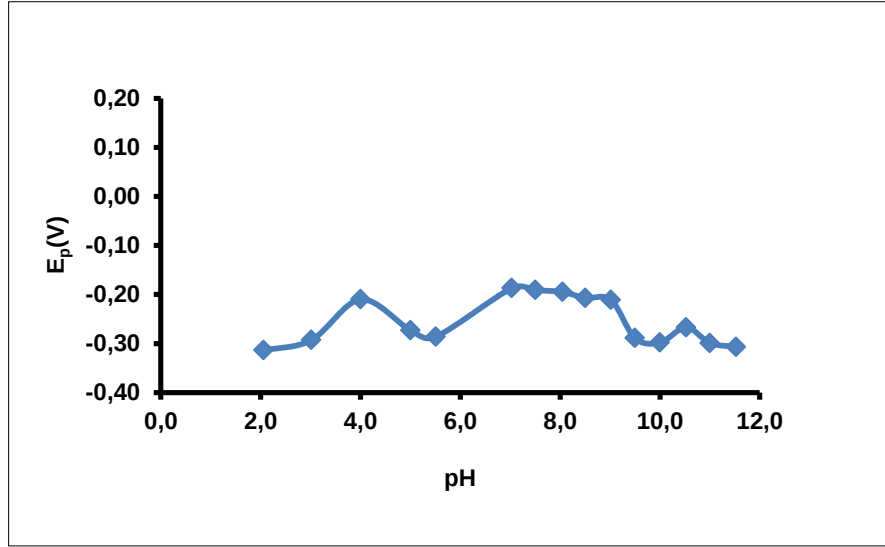
AS 1 boyarmaddesinin gümüş elektrotta SWV tekniğiyle yapılan çalışmada elde edilen voltamogramlar Şekil 4.2.43.'de, pik potansiyelleri ve akım değerleri Çizelge 4.2.14.'de, pik potansiyellerinin ve akımlarının pH ile değişimleri ise Şekil 4.2.44. ve Şekil 4.2.45.'de verilmiştir.



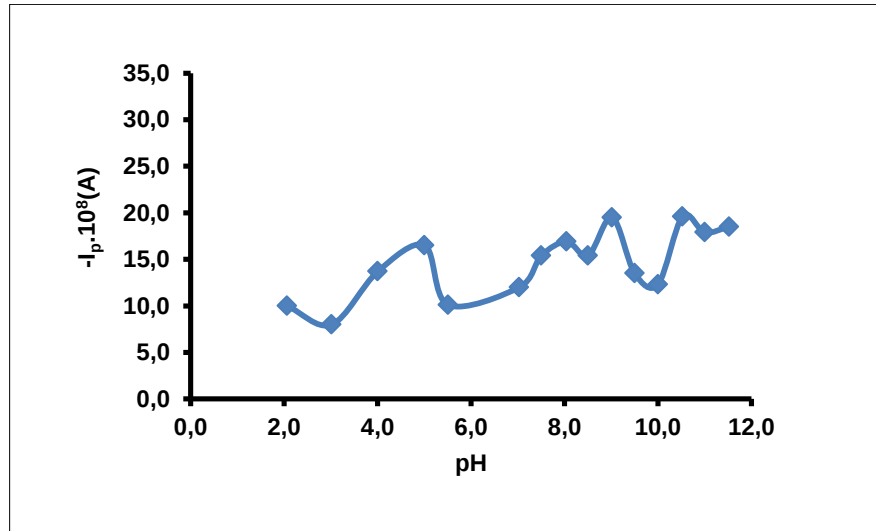
Şekil 4.2.43. AS 1 için Ag elektrotta BR tamponunda a) pH: 4,00, 5,00, 6,00, 7,03, b) pH: 9,50, 10,00, 10,52, 11,00, 11,52'de elde edilen SWV voltamogramları ($\nu = 200$ mV/s)

Çizelge 4.2.14. AS 1 için Ag elektrotta BR tamponunda pik potansiyeli ve pik akım değerleri (SWV)

pH	$E_p(V)$	$-I_p \cdot 10^8 (A)$	pH	$E_p(V)$	$-I_p \cdot 10^8 (A)$
2,06	-0,314	10,00	8,51	-0,207	15,40
3,02	-0,293	8,00	9,02	-0,211	19,50
4,01	-0,210	13,70	9,50	-0,289	13,50
5,00	-0,273	16,50	10,00	-0,298	12,30
5,51	-0,286	10,10	10,53	-0,267	19,60
7,03	-0,187	12,00	11,00	-0,299	17,90
7,51	-0,191	15,40	11,52	-0,307	18,50
8,05	-0,195	16,90			

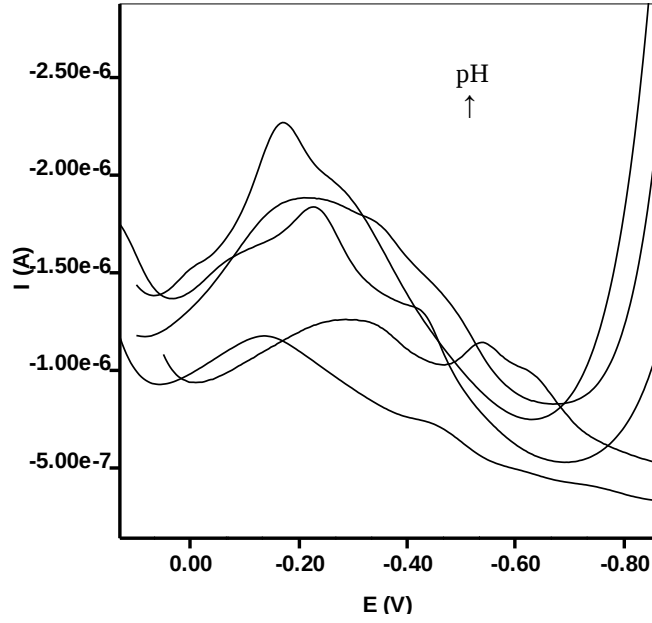


Şekil 4.2.44. AS 1 için Ag elektrotta BR tamponunda E_p -pH değişimi (SWV, $v=200$ mV/s)

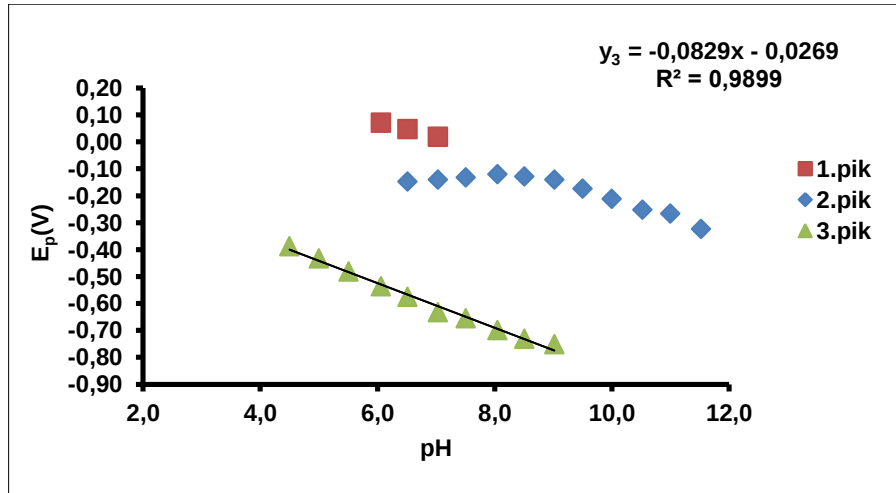


Şekil 4.2.45. AS 1 için Ag elektrotta BR tamponunda I_p -pH değişimi (SWV, $v=200$ mV/s)

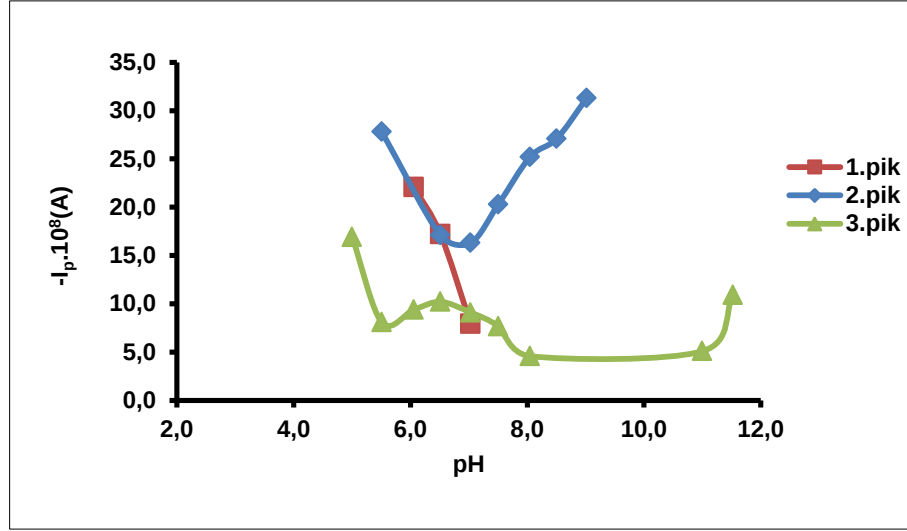
AS 1 boyarmaddesinin Ag elektrotta DPV tekniğiyle yapılan çalışmada elde edilen voltamogramlar Şekil 4.2.46.'da, pik potansiyellerinin ve akımlarının pH ile değişimleri ise Şekil 4.2.47. ve Şekil 4.2.48.'de verilmiştir.



Şekil 4.2.46. AS 1 için Ag elektrotta BR tamponunda pH: 4,00, 5,00, 9,00, 11,00’de elde edilen DPV voltamogramları ($v=4$ mV/s)

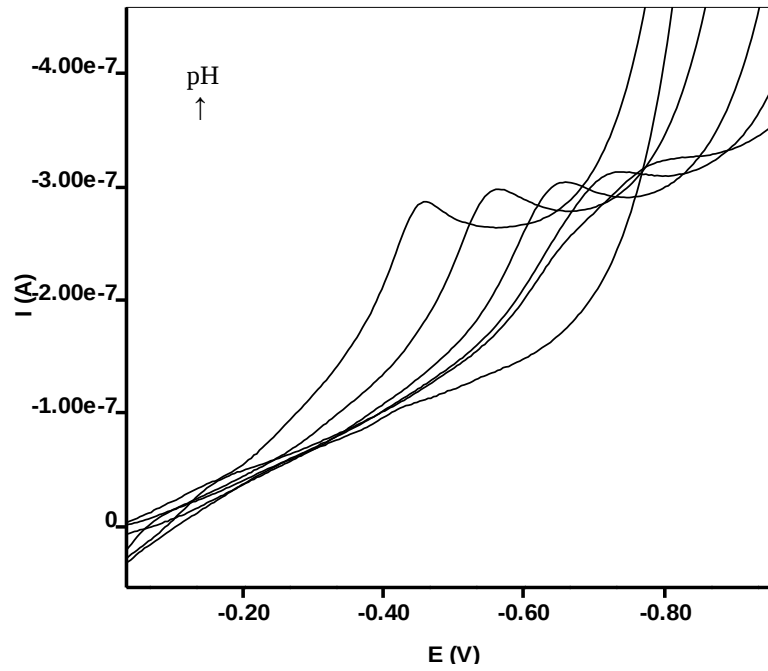


Şekil 4.2.47. AS 1 için Ag elektrotta BR tamponunda E_p -pH değişimi (DPV, $v=4$ mV/s)



Şekil 4.2.48. AS 1 için Ag elektrotta BR tamponunda I_p -pH değişimi (DPV, $v=4$ mV/s)

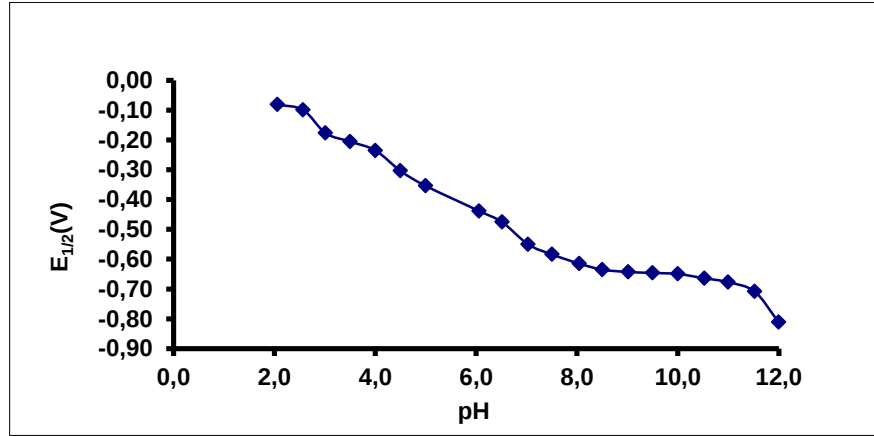
AS 1 boyarmaddesinin Ag elektrotta DCV tekniğiyle yapılan çalışmada elde edilen voltamogramlar Şekil 4.2.49.'da, pik potansiyelleri ve akım değerleri Çizelge 4.2.15.'de, pik potansiyellerinin ve akımlarının pH ile değişimleri ise Şekil 4.2.50. ve Şekil 4.2.51.'de verilmiştir. DCV'den elde edilen voltamogramlar (Denklem 2.1.27.) kullanılarak elde edilen ön değerlerinin pH ile değişimi Şekil 4.2.52.'de verilmiştir.



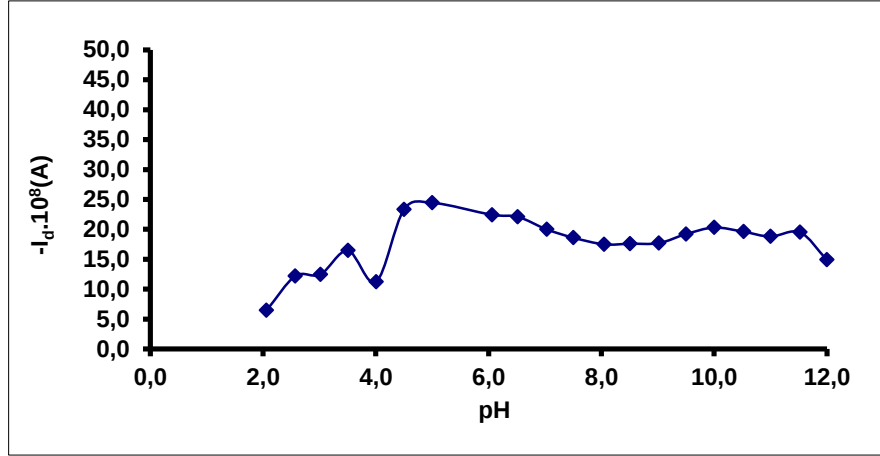
Şekil 4.2.49. AS 1 için Ag elektrotta BR tamponunda pH: 5,00, 6,06, 7,03, 8,04, 9,01'de elde edilen DCV voltamogramları ($v=4$ mV/s)

Çizelge 4.2.15. AS 1 için Ag elektrotta BR tamponunda pik potansiyeli ve pik akım değerleri (DCV)

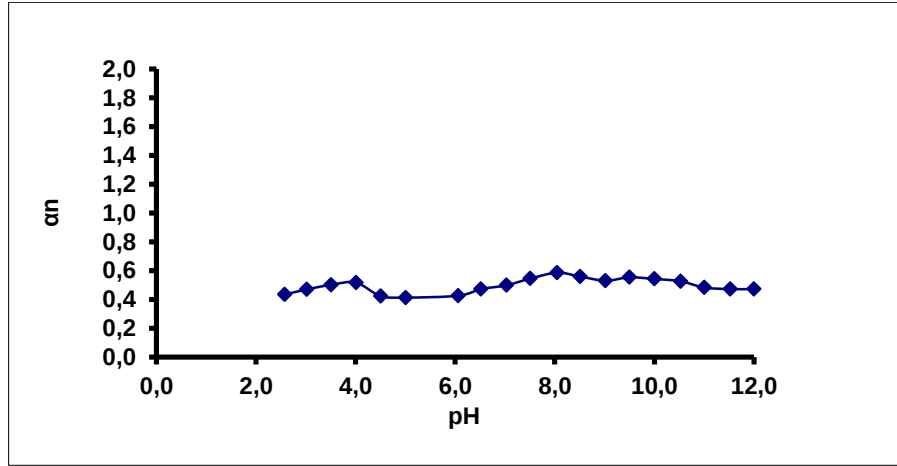
pH	αn	$E_{1/2}(V)$	$-I_d \cdot 10^8 (A)$	pH	αn	$E_{1/2}(V)$	$-I_d \cdot 10^8 (A)$
2,06	0,70	-0,081	6,47	7,51	0,55	-0,584	18,60
2,57	0,43	-0,100	12,20	8,05	0,59	-0,615	17,50
3,02	0,47	-0,177	12,46	8,51	0,56	-0,635	17,60
3,51	0,50	-0,206	16,45	9,02	0,53	-0,643	17,70
4,01	0,52	-0,236	11,23	9,50	0,55	-0,646	19,20
4,50	0,42	-0,304	23,32	10,00	0,54	-0,650	20,30
5,00	0,41	-0,354	24,44	10,53	0,53	-0,664	19,60
6,06	0,43	-0,439	22,43	11,00	0,48	-0,677	18,80
6,51	0,47	-0,475	22,11	11,52	0,47	-0,709	19,50
7,03	0,50	-0,550	20,00	12,00	0,47	-0,812	14,90



Şekil 4.2.50. AS 1 için Ag elektrotta BR tamponunda $E_{1/2}$ -pH grafiği

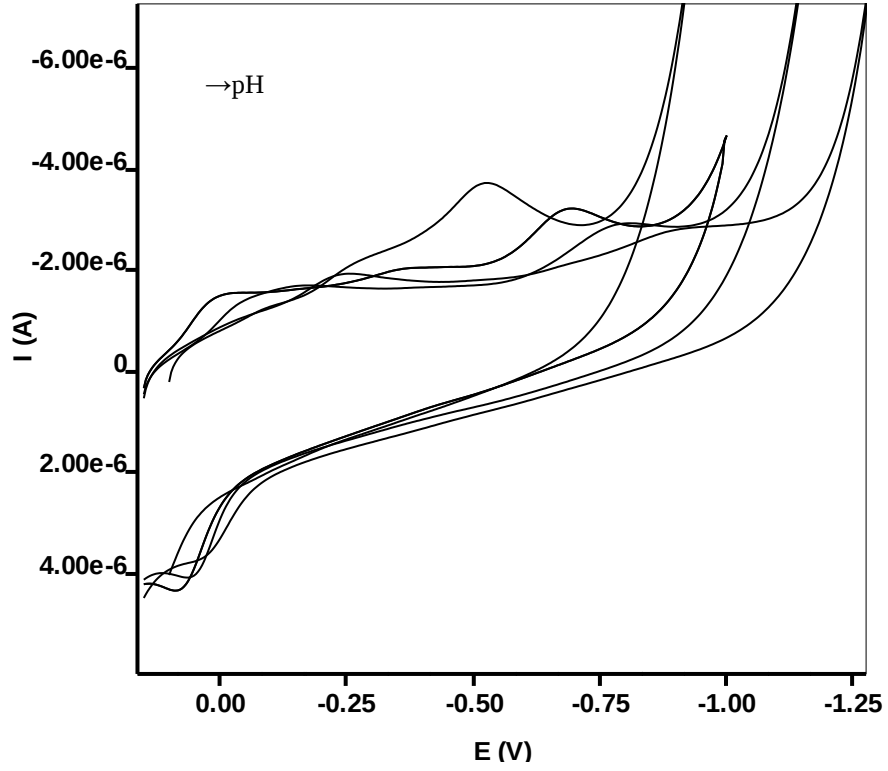


Şekil 4.2.51. AS 1 için Ag elektrotta BR tamponunda I_d -pH grafiği

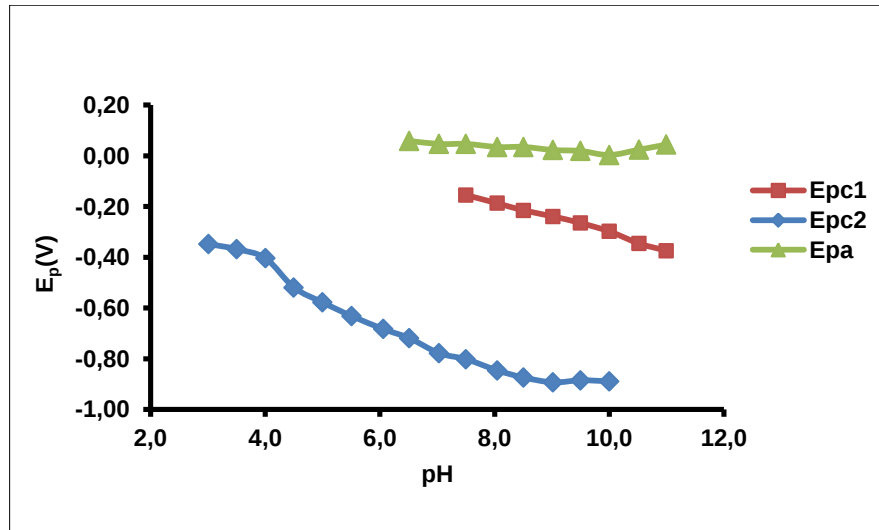


Şekil 4.2.52. AS 1 için Ag elektrotta BR tamponunda αn -pH grafiği

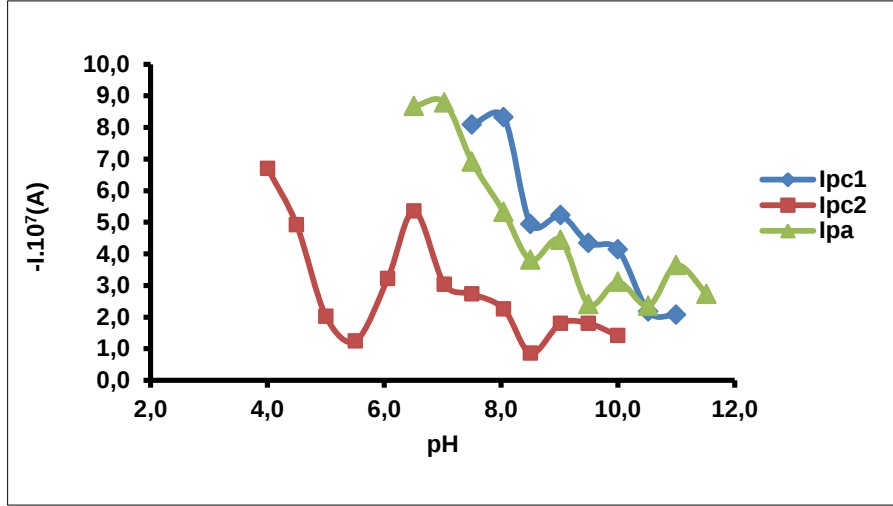
AS 1 boyarmaddesinin Ag elektrotta CV tekniğiyle yapılan çalışmada elde edilen voltamogramlar Şekil 4.2.53.'de, pik potansiyelleri ve akım değerleri Çizelge 4.2.16.'da, pik potansiyellerinin ve akımlarının pH ile değişimleri Şekil 4.2.54 ve Şekil 4.2.55.'de farklı tarama hızlarında pik potansiyelleri ve akım değerleri Çizelge 4.2.17. ve Çizelge 4.2.18.'de, farklı tarama hızlarında elde edilen CV voltamogramları Şekil 4.2.56.'da, tarama hızı ve tarama hızının kareköküne karşı pik akımlarındaki değişim Şekil 4.2.57., 4.2.58., 4.2.59., 4.2.60., 4.2.61., 4.2.62.'de verilmiştir.



Şekil 4.2.53. AS 1 için Ag elektrotta BR tamponunda pH: 4,50, 6,06, 7,03, 9,01’de elde edilen CV voltamogramları ($v = 200 \text{ mV/s}$)



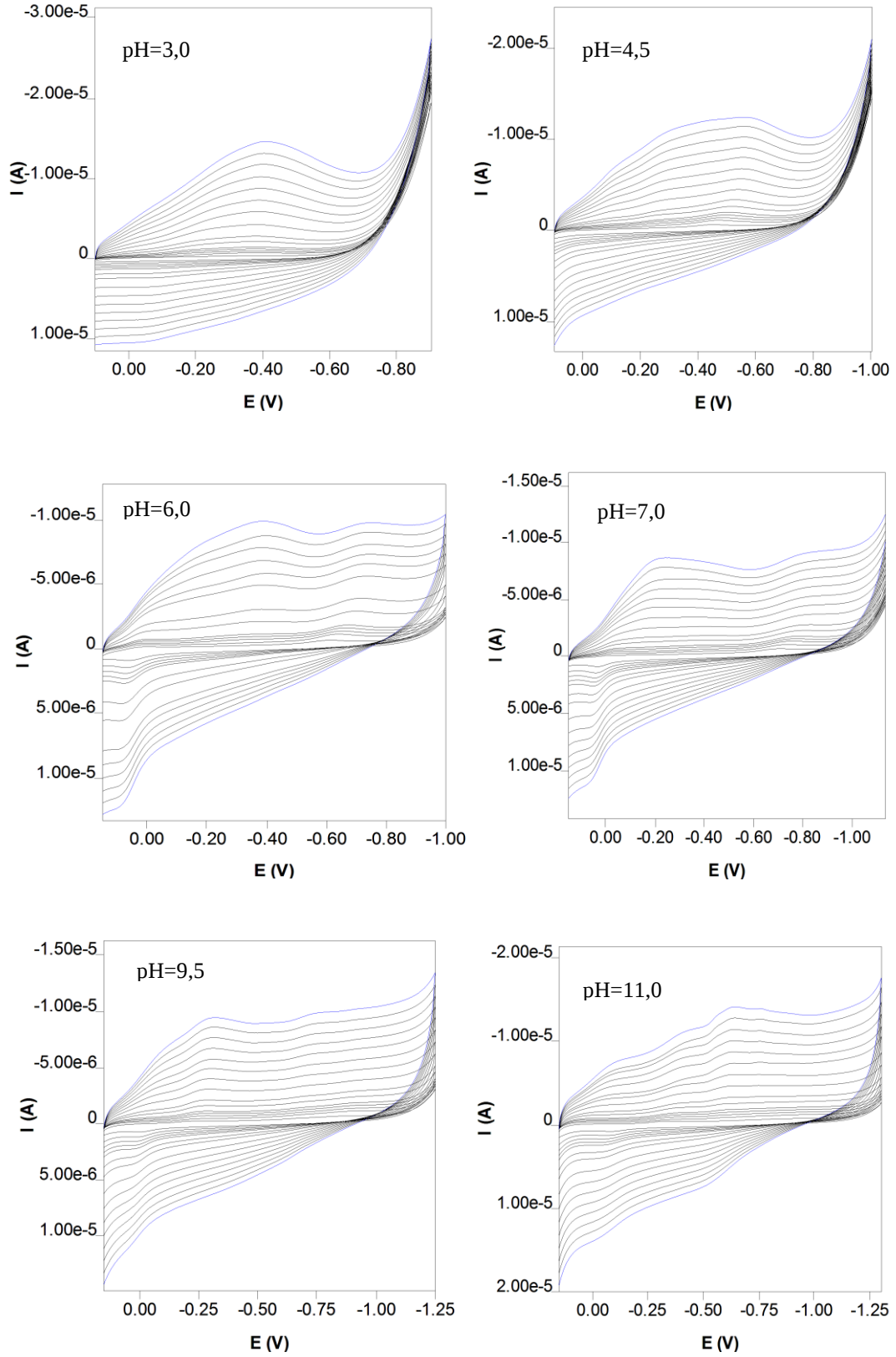
Şekil 4.2.54. AS 1 için Ag elektrotta BR tamponunda E_p -pH değişimi grafiği



Şekil 4.2.55. AS 1 için Ag elektrotta BR tamponunda pH: 4,50, 6,00, 7,00, 9,00'da elde edilen CV voltamogramları ($v = 200 \text{ mV/s}$)

Çizelge 4.2.16. AS 1 için Ag elektrotta BR tamponunda pik potansiyeli ve pik akım değerleri (CV)

pH		$E_{pc}(V)$	$-I_{pc} \cdot 10^7 (A)$	pH		$E_{pc}(V)$	$-I_{pc} \cdot 10^7 (A)$
3,02	1. pik	-	-	7,51	1. pik	-0,155	8,09
	2. pik	-0,348	0,30		2. pik	-0,802	2,73
3,51	1. pik	-	-	8,05	1. pik	-0,187	8,32
	2. pik	-0,368	1,54		2. pik	-0,846	2,25
4,01	1. pik	-	-	8,56	1. pik	-0,215	4,94
	2. pik	-0,404	6,70		2. pik	-0,874	0,86
4,50	1. pik	-	-	9,02	1. pik	-0,239	5,22
	2. pik	-0,519	4,92		2. pik	-0,893	1,80
5,00	1. pik	-	-	9,50	1. pik	-0,265	4,34
	2. pik	-0,578	2,02		2. pik	-0,885	1,80
5,51	1. pik	-	-	10,00	1. pik	-0,298	4,14
	2. pik	-0,632	1,24		2. pik	-0,889	1,41
6,06	1. pik	-	-	10,53	1. pik	-0,346	2,17
	2. pik	-0,683	3,22		2. pik	-	-
6,51	1. pik	-	-	11,00	1. pik	-0,374	2,07
	2. pik	-0,719	5,35		2. pik	-	-
7,03	1. pik	-	-				
	2. pik	-0,778	3,03				



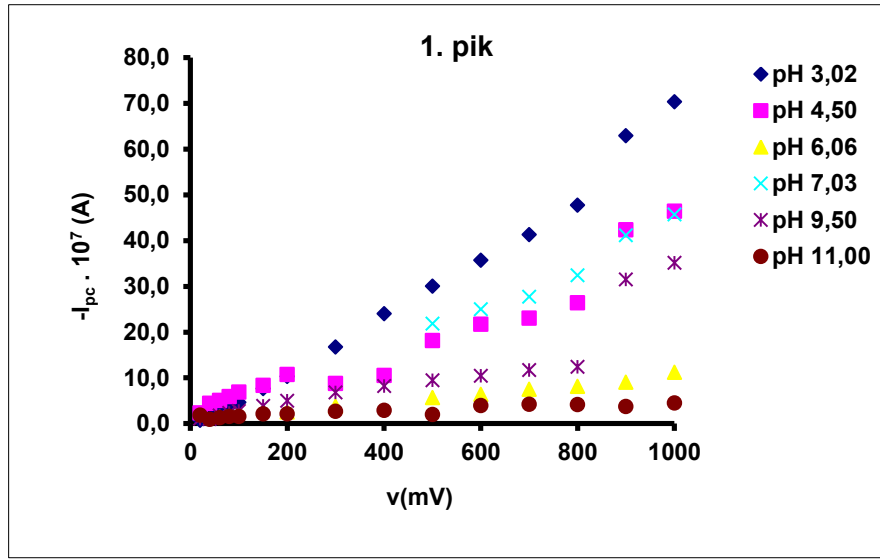
Şekil 4.2.56. AS 1 için Ag elektrotta BR tamponunda pH: 3,00, 4,50, 6,00, 7,00, 9,50, 11,00'de farklı tarama hızlarındaki CV voltamogramları

Çizelge 4.2.17. AS 1 için Ag elektrotta BR tamponunda pH: 3,02, 4,50, 6,06, 7,03, 9,50, 11,00’de elde edilen farklı tarama hızlarındaki CV voltamogramlarının pik potansiyeli ve pik akım değerleri (1. pik)

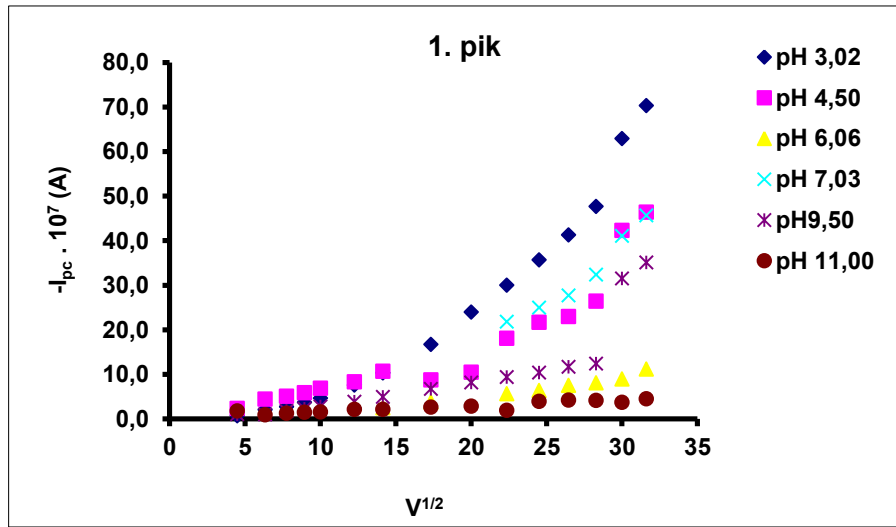
1. pik	pH=3,02		pH=4,50		pH=6,06		pH=7,03		pH=9,50		pH=11,00	
Tarama Hızı (mV/s)	E_{pc} (V)	$-I_{pc} \cdot 10^7$ (A)	E_{pc} (V)	$-I_{pc} \cdot 10^7$ (A)	E_{pc} (V)	$-I_{pc} \cdot 10^7$ (A)	E_{pc} (V)	$-I_{pc} \cdot 10^7$ (A)	E_{pc} (V)	$-I_{pc} \cdot 10^7$ (A)	E_{pc} (V)	$-I_{pc} \cdot 10^7$ (A)
20	-0,364	0,72	-0,444	2,33	-	-	-	-	-0,219	1,02	-0,334	1,78
40	-0,340	2,08	-0,459	4,41	-	-	-	-	-0,243	0,96	-0,346	0,88
60	-0,360	2,74	-0,471	5,05	-	-	-	-	-0,255	1,75	-0,362	1,24
80	-0,364	3,70	-0,483	5,88	-	-	-	-	-0,255	2,30	-0,358	1,52
100	-0,360	4,64	-0,491	6,84	-	-	-	-	-0,259	2,75	-0,366	1,54
150	-0,360	7,59	-0,507	8,29	-	-	-	-	-0,263	3,85	-0,374	2,10
200	-0,364	10,30	-0,515	10,70	-0,342	2,80	-	-	-0,271	4,93	-0,382	2,11
300	-0,360	16,70	-0,539	8,72	-0,358	4,11	-	-	-0,278	6,75	-0,382	2,66
400	-0,372	24,00	-0,547	10,50	-	-	-	-	-0,278	8,18	-0,386	2,88
500	-0,376	30,00	-0,539	18,10	-0,374	5,80	-0,171	21,80	-0,282	9,42	-0,401	1,92
600	-0,376	35,70	-0,547	21,70	-0,382	7,09	-0,175	25,00	-0,294	10,40	-0,394	3,93
700	-0,372	41,30	-0,547	23,00	-0,374	7,99	-0,219	27,70	-0,290	11,70	-0,394	4,18
800	-0,384	47,70	-0,543	26,40	-0,382	8,65	-0,219	32,40	-0,294	12,40	-0,386	4,11
900	-0,384	62,90	-0,523	42,30	-0,386	9,54	-0,195	41,10	-0,271	31,50	-0,413	3,73
1000	-0,388	70,30	-0,523	46,40	-0,390	9,59	-0,199	45,70	-0,275	35,10	-0,397	4,47

Çizelge 4.2.18. AS 1 için Ag elektrotta BR tamponunda pH: 3,02, 4,50, 6,06, 7,03, 9,50, 11,00'de elde edilen farklı tarama hızlarındaki CV voltamogramlarının pik potansiyeli ve pik akım değerleri (2. pik)

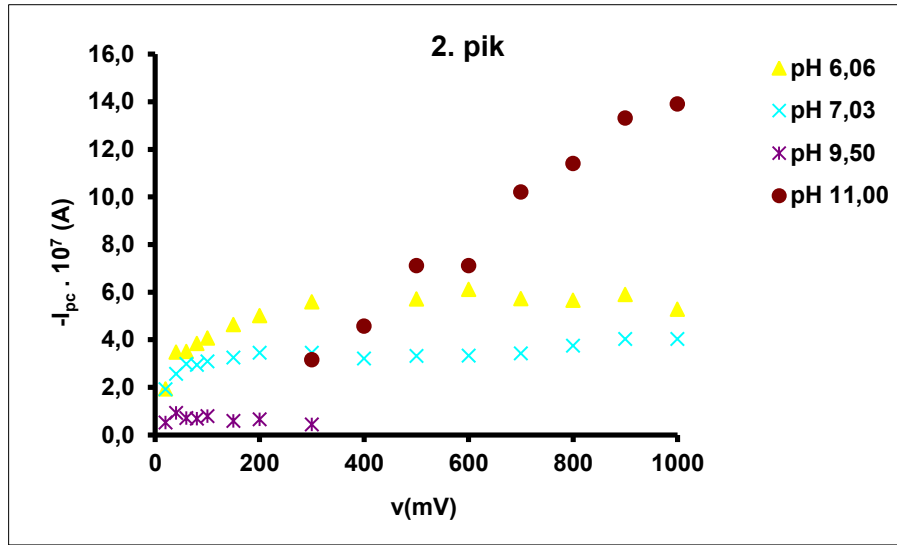
2. pik	pH=3,02		pH=4,50		pH=6,06		pH=7,03		pH=9,50		pH=11,00	
Tarama Hızı (mV/s)	E_{pc} (V)	$-I_{pc} \cdot 10^7$ (A)	E_{pc} (V)	$-I_{pc} \cdot 10^7$ (A)	E_{pc} (V)	$-I_{pc} \cdot 10^7$ (A)	E_{pc} (V)	$-I_{pc} \cdot 10^7$ (A)	E_{pc} (V)	$-I_{pc} \cdot 10^7$ (A)	E_{pc} (V)	$-I_{pc} \cdot 10^7$ (A)
20	-	-	-	-	-0,604	1,93	-0,691	1,91	-0,850	0,52	-	-
40	-	-	-	-	-0,632	3,47	-0,723	2,56	-0,870	0,92	-	-
60	-	-	-	-	-0,643	3,50	-0,739	2,97	-0,878	0,70	-	-
80	-	-	-	-	-0,655	3,84	-0,751	2,94	-0,885	0,67	-	-
100	-	-	-	-	-0,663	4,06	-0,755	3,09	-0,893	0,78	-	-
150	-	-	-	-	-0,679	4,63	-0,766	3,25	-0,905	0,58	-	-
200	-	-	-	-	-0,687	5,01	-0,782	3,44	-0,909	0,64	-	-
300	-	-	-	-	-0,699	5,58	-0,786	3,45	-0,909	0,44	-0,608	3,15
400	-	-	-	-	-	-	-0,802	3,20	-	-	-0,612	4,56
500	-	-	-	-	-0,715	5,71	-0,798	3,31	-	-	-0,612	7,11
600	-	-	-	-	-0,719	6,11	-0,794	3,33	-	-	-0,612	7,10
700	-	-	-	-	-0,723	5,72	-0,802	3,42	-	-	-0,616	10,20
800	-	-	-	-	-0,723	5,65	-0,802	3,74	-	-	-0,620	11,40
900	-	-	-	-	-0,727	5,89	-0,794	4,03	-	-	-0,616	13,30
1000	-	-	--		-0,723	5,27	-0,798	4,02	-	-	-0,616	13,90



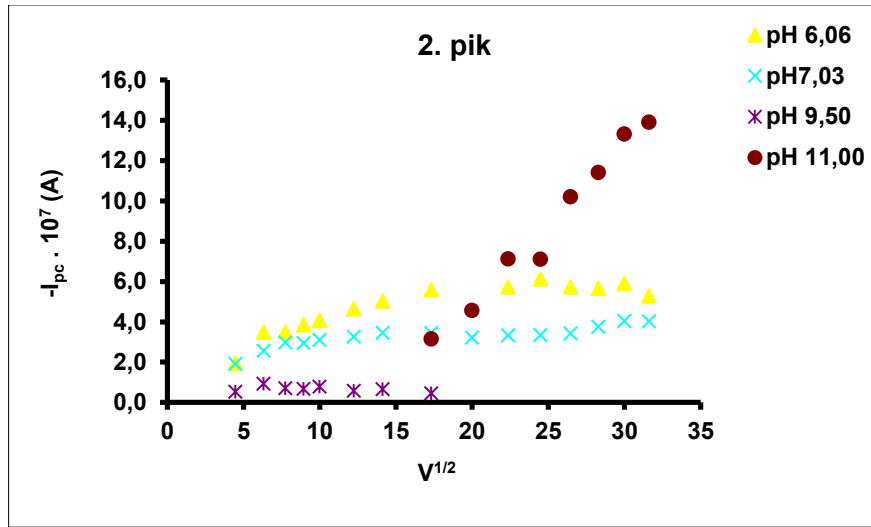
Şekil 4.2.57. AS 1 için Ag elektrotta BR tamponunda I_{pc} - v grafiği (1. pik)



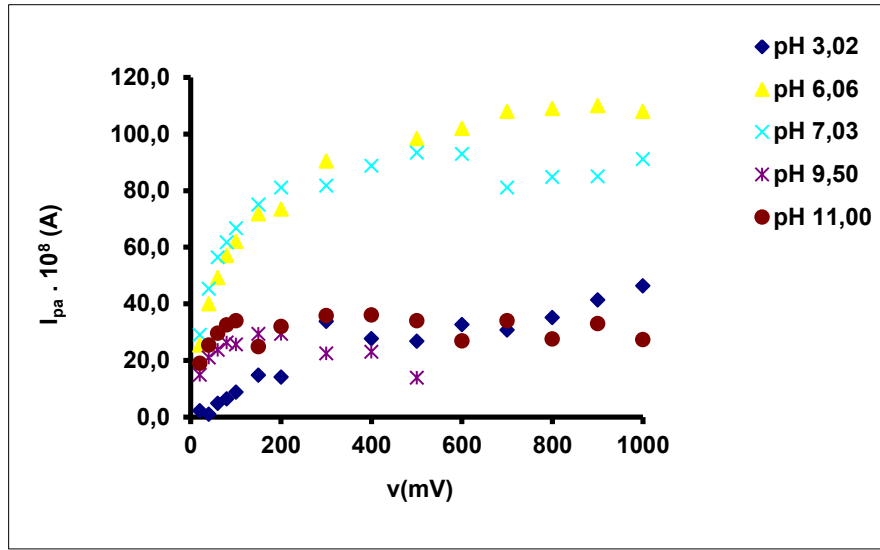
Şekil 4.2.58. AS 1 için Ag elektrotta BR tamponunda I_{pc} - $v^{1/2}$ grafiği (1. pik)



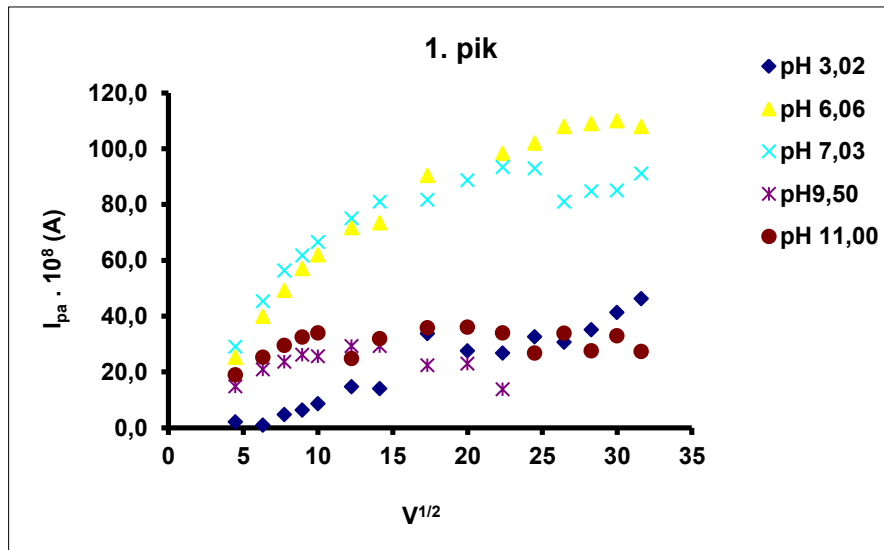
Şekil 4.2.59. AS 1 için Ag elektrotta BR tamponunda I_{pc} - v grafiği (2. pik)



Şekil 4.2.60. AS 1 için Ag elektrotta BR tamponunda I_{pc} - $v^{1/2}$ grafiği (2. pik)



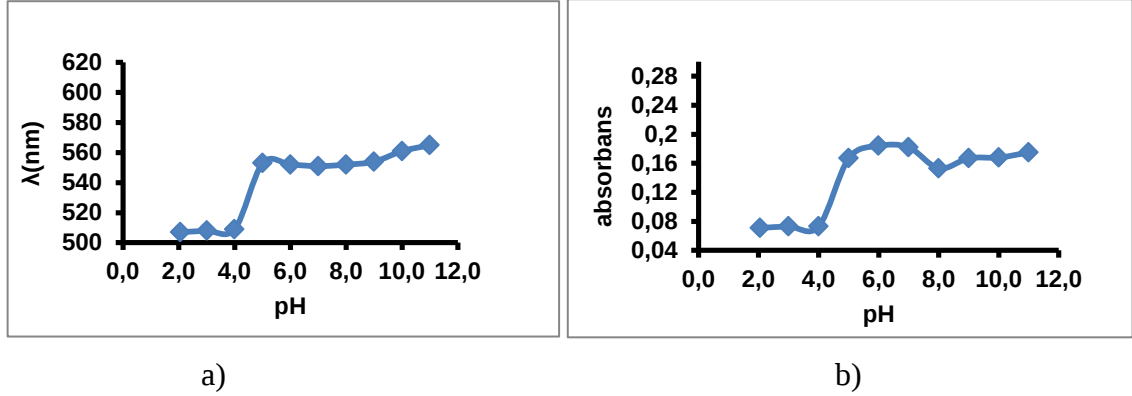
Şekil 4.2.61. AS 1 için Ag elektrotta BR tamponunda I_{pa} - v grafiği



Şekil 4.2.62. AS 1 için Ag elektrotta BR tamponunda I_{pa} - $v^{1/2}$ grafiği

4.2.4. UV çalışması

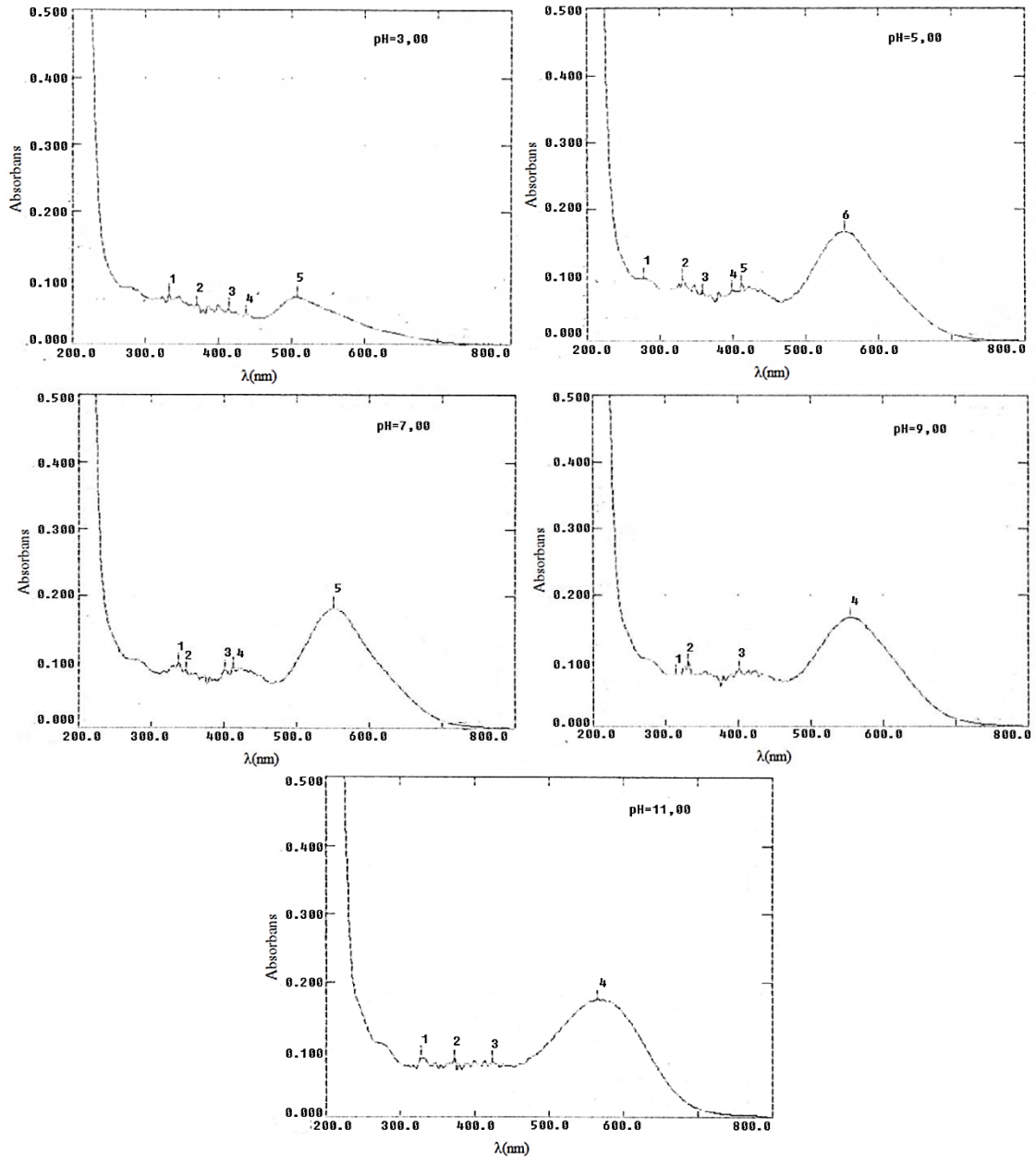
AS 1 boyarmaddesinin yapılan çalışmada farklı pH değerlerde elde edilen spektrumlar Şekil 4.2.64.'de, absorbans ve dalga boyu değerleri Çizelge 4.2.19.'da, absorbans ve dalga boyu değerlerinin pH ile değişimleri ise Şekil 4.2.63.'de verilmiştir.



Şekil 4.2.63. AS 1 için BR tamponunda pH: 2,06, 3,01, 4,00, 5,01, 6,00, 7,00, 8,00, 9,00, 10,01, 11,00'da a) $\lambda(\text{nm})$ -pH ve b) Abs-pH değişimi

Çizelge 4.2.19. AS 1 için BR tamponu için farklı pH değerlerindeki Abs – $\lambda(\text{nm})$ değerleri

pH	$\lambda(\text{nm})$	Absorbans
2,06	507	0,071
3,01	508	0,073
4,00	509	0,073
5,01	553	0,167
6,00	552	0,184
7,00	551	0,182
8,00	552	0,153
9,00	554	0,167
10,01	561	0,168
11,00	565	0,175



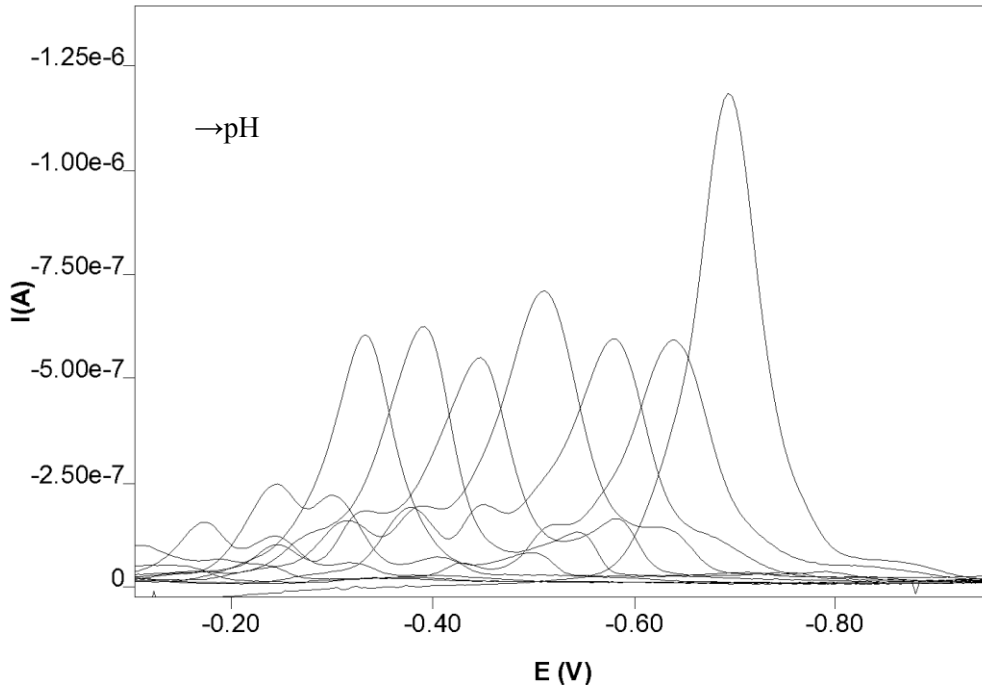
Şekil 4.2.64. AS 1 için BR tamponu içinde pH: 3,00, 5,00, 7,00, 9,00, 11,00'de Absorbans değerleri

4.3. DİREKT BOYA

4.3.1. Cıva Elektrot

Direkt boyarmaddesinin Hg elektrotta SWV, DPP, DCP, CV davranışını incelemek amacıyla Bölüm 3.3.1.'de verilen deneysel şartlar kullanılmıştır. Destek elektrolit olarak BR tamponu Bölüm 3.3.2.'deki gibi hazırlanarak kullanılmıştır.

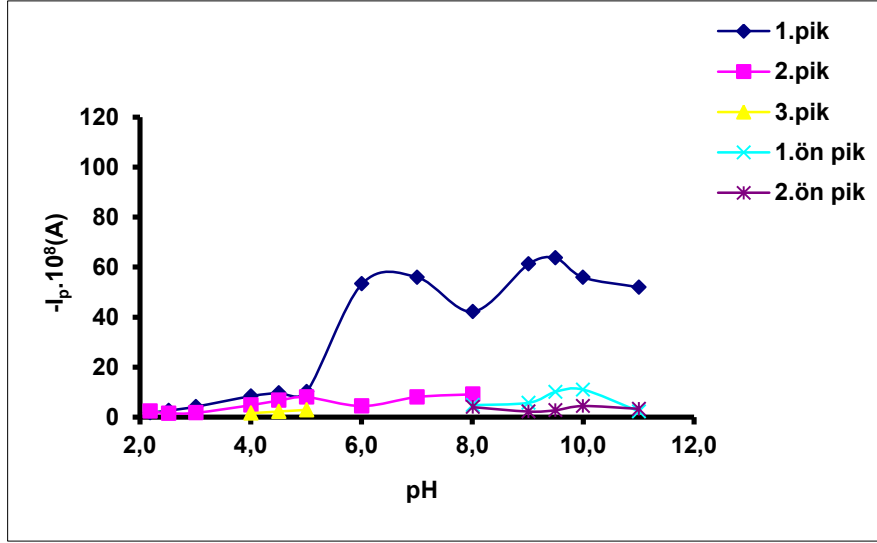
Direkt boyarmaddesinin Hg elektrotta SWV tekniğiyle yapılan çalışmada elde edilen voltamogramlar Şekil 4.3.1.'de, pik potansiyelleri ve akım değerleri Çizelge 4.3.1.'de, pik potansiyellerinin ve akımlarının pH ile değişimleri ise Şekil 4.3.2. ve Şekil 4.3.3.'de verilmiştir.



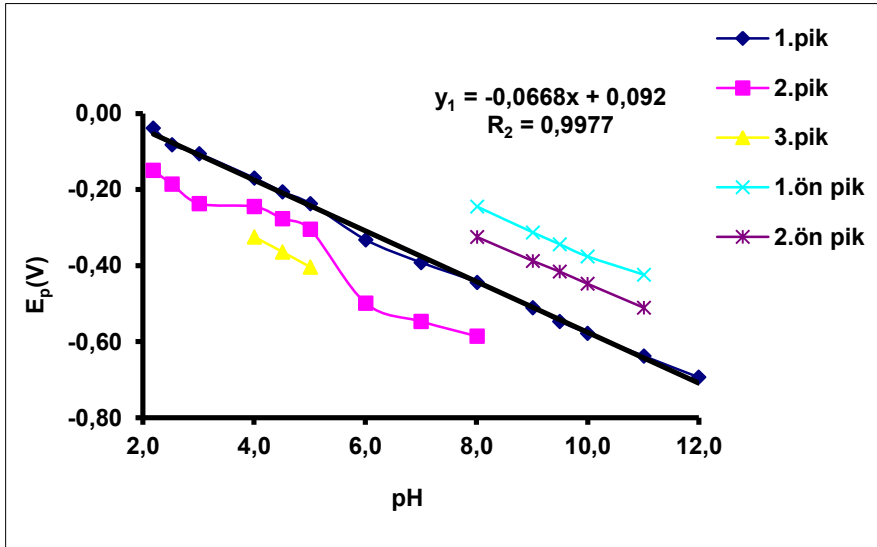
Şekil 4.3.1. DB için Hg elektrotta BR tamponunda pH: 2,0, 3,0, 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0, 9,0, 10,0, 11,0, 12,0'de elde edilen SWV voltamogramları ($\nu = 200\text{mV/s}$)

Çizelge 4.3.1. DB için Hg elektrotta BR tamponunda pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimi (SWV)

pH	E_p (V) 1. ön pik	$-I_p \cdot 10^8$ (A) 1. ön pik	E_p (V) 2. ön pik	$-I_p \cdot 10^8$ (A) 2.ön pik	E_p (V) 1. pik	$-I_p \cdot 10^8$ (A) 1. pik	E_p (V) 2. pik	$-I_p \cdot 10^8$ (A) 2. pik	E_p (V) 3. pik	$-I_p \cdot 10^8$ (A) 3. pik
2,19					-0,039	1,78	-0,150	2,32		
2,53					-0,083	2,63	-0,186	1,53		
3,02					-0,106	4,21	-0,237	1,72		
4,01					-0,170	8,40	-0,245	4,79	-0,325	1,59
4,51					-0,206	9,71	-0,277	6,66	-0,364	2,24
5,01					-0,237	10,22	-0,305	7,97	-0,404	2,92
6,01					-0,332	53,27	-0,499	4,43		
7,01					-0,392	55,90	-0,547	8,04		
8,01	-0,245	4,81	-0,325	3,98	-0,444	42,18	-0,586	9,11		
9,02	-0,313	5,74	-0,388	2,22	-0,511	61,23				
9,50	-0,344	10,10	-0,416	2,75	-0,547	63,65				
10,00	-0,376	11,00	-0,448	4,43	-0,578	55,86				
11,01	-0,424	2,28	-0,511	3,32	-0,638	51,89				
12,00					-0,694	109,99				

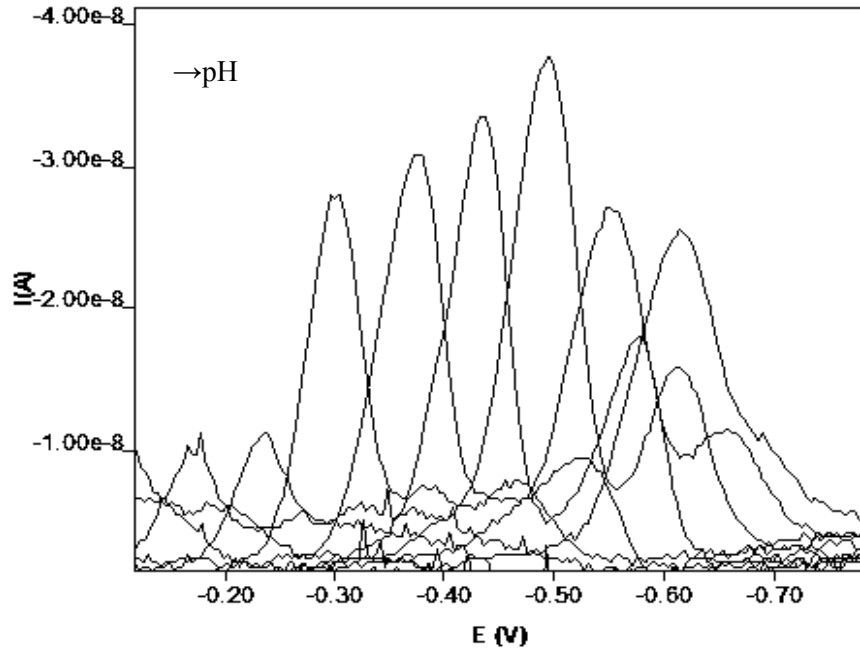


Şekil 4.3.2. DB için Hg elektrotta BR tamponunda I_p -pH değişimi (SWV, $v=200\text{mV/s}$)



Şekil 4.3.3. DB için Hg elektrotta BR tamponunda E_p -pH değişimi (SWV, $v=200\text{mV/s}$)

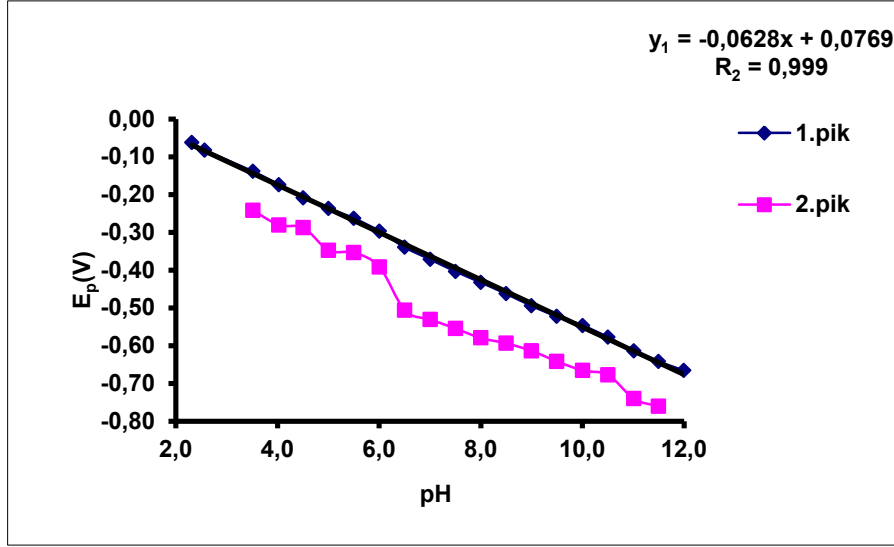
Direkt boyarmaddenin DPP davranışını incelemek amacıyla yapılan deneysel çalışmalarda elde edilen polarogramlar Şekil 4.3.4.'de, pik potansiyelleri ve akım değerleri Çizelge 4.3.2.'de, pik akımlarının ve potansiyellerinin, pH ile değişimleri ise Şekil 4.3.5. ve Şekil 4.3.6.'da verilmiştir.



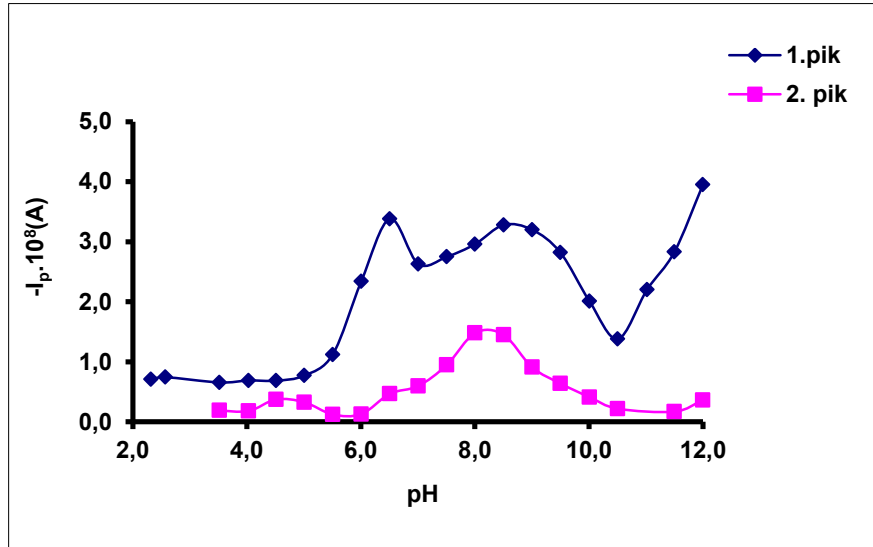
Şekil 4.3.4. DB için Hg elektrotta BR tamponu için pH: 2,32, 3,00, 4,03, 5,01, 6,01, 7,01, 8,01, 9,01, 10,01, 11,0’de elde edilen DPP polarogramları ($v=4\text{mV/s}$)

Çizelge 4.3.2. DB için Hg elektrotta BR tamponunda pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimi (DPP)

pH	E_p (V) 1. pik	$-I_p \cdot 10^8$ (A) 1. pik	E_p (V) 2. pik	$-I_p \cdot 10^8$ (A) 2.pik
2,32	-0,063	0,71		
2,57	-0,083	0,74		
3,52	-0,139	0,66	-0,242	0,19
4,03	-0,174	0,69	-0,281	0,18
4,51	-0,209	0,69	-0,288	0,37
5,01	-0,237	0,77	-0,348	0,33
5,51	-0,263	1,12	-0,354	0,12
6,01	-0,297	2,34	-0,392	0,13
6,51	-0,340	3,38	-0,507	0,47
7,01	-0,372	2,63	-0,531	0,60
7,51	-0,404	2,75	-0,555	0,95
8,00	-0,433	2,96	-0,580	1,48
8,50	-0,463	3,10	-0,594	1,45
9,00	-0,495	3,03	-0,614	0,91
9,50	-0,523	2,82	-0,642	0,64
10,01	-0,547	2,01	-0,666	0,41
10,51	-0,578	1,38	-0,678	0,22
11,50	-0,642	2,83	-0,741	-0,17
12,00	-0,666	3,95	-0,761	-0,36

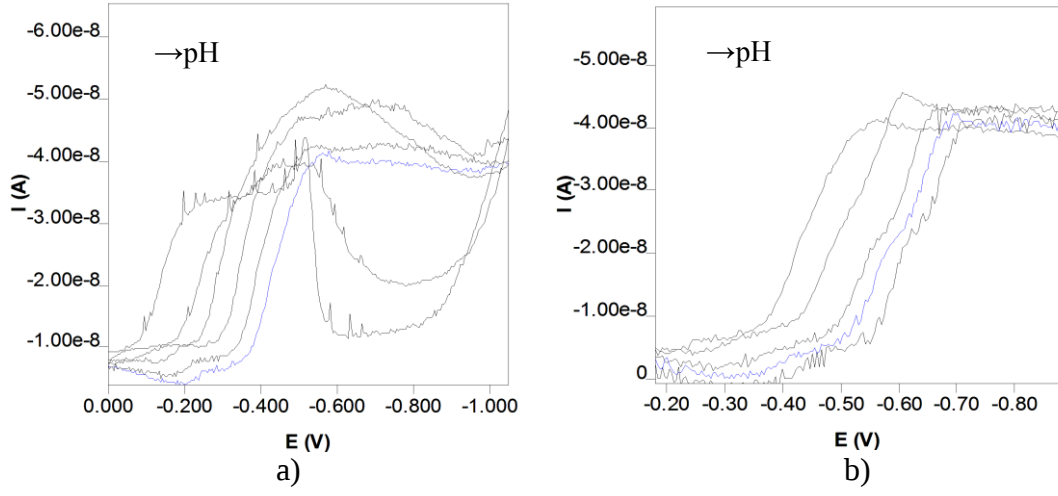


Şekil 4.3.5. DB için Hg elektrotta BR tamponunda E_p -pH değişimi (DPP, $v = 4$ mV/s)



Şekil 4.3.6. DB için Hg elektrotta BR tamponunda I_p -pH değişimi (DPP, $v = 4$ mV/s)

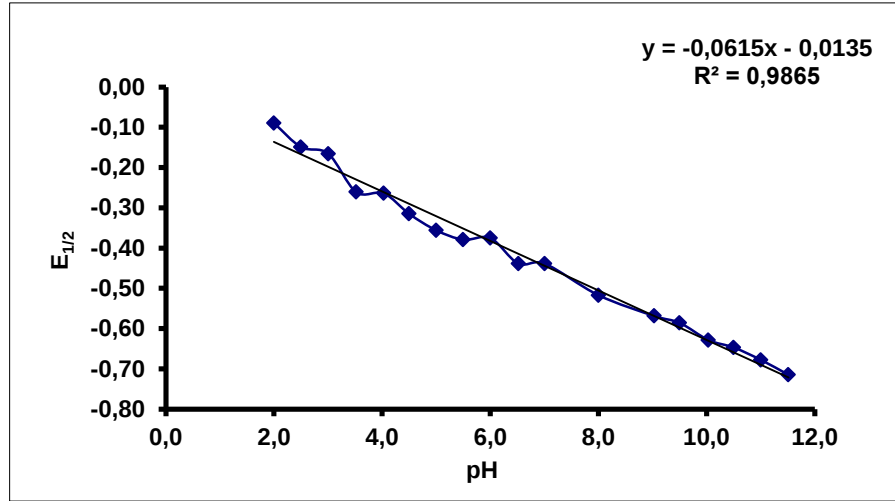
Direkt boyarmaddesinin Hg elektrotta DCP davranışını incelemek amacıyla yapılan deneysel çalışmalarda elde edilen polarogramlar Şekil 4.3.7'de, pik potansiyelleri ve akım değerleri Çizelge 4.3.3.'de, pik akımlarının ve potansiyellerinin, pH ile değişimleri ise Şekil 4.3.8.ve Şekil 4.3.9.'da verilmiştir. DCP'den elde edilen polarogramlar (Denklem 2.1.27.) kullanılarak elde edilen αn değerlerinin pH ile değişimi Şekil 4.3.10.'da verilmiştir.



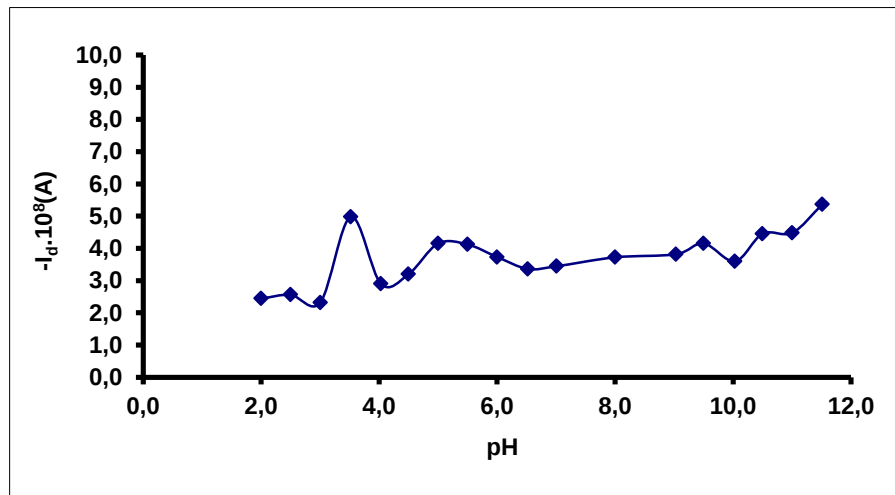
Şekil 4.3.7. DB için Hg elektrotta BR tamponunda a) pH:2,50, 4,03, 5,00, 6,00, 7,01 'de, b) pH: 7,0, 8,0, 9,0, 9,5, 10,0'da elde edilen DCP polarogramları ($v=4$ mV/s)

Çizelge 4.3.3. DB için Hg elektrotta BR tamponunda pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimi (DCP)

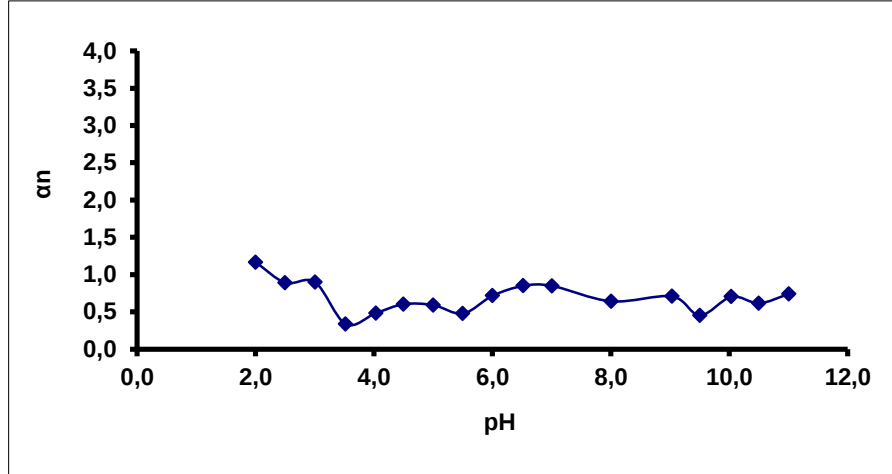
pH	$E_{1/2}$ (V)	$-I_d \cdot 10^7$ (A)	pH	$E_{1/2}$ (V)	$-I_d \cdot 10^7$ (A)
2,00	-0,090	2,44	6,52	-0,439	3,36
2,50	-0,149	2,56	7,01	-0,439	3,44
3,00	-0,166	2,32	8,00	-0,517	3,72
3,52	-0,261	4,98	9,03	-0,569	3,82
4,03	-0,264	2,90	9,50	-0,586	4,15
4,50	-0,315	3,20	10,03	-0,628	3,60
5,00	-0,356	4,15	10,50	-0,647	4,45
5,50	-0,379	4,12	11,01	-0,678	4,48
6,00	-0,375	3,73	11,51	-0,715	5,37



Şekil 4.3.8. DB için Hg elektrotta BR tamponunda $E_{1/2}$ -pH değişimi (DCP, $v = 4$ mV/s)

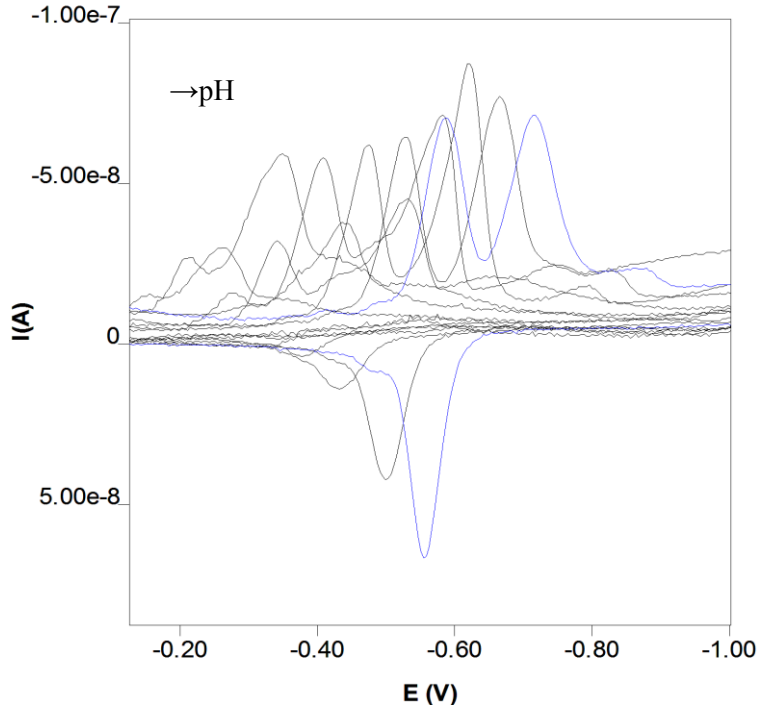


Şekil 4.3.9. DB için Hg elektrotta BR tamponunda $-I_d$ -pH değişimi (DCP, $v = 4$ mV/s)



Şekil 4.3.10. DB için Hg elektrotta BR tamponunda an-pH değişimi (DCP, $v= 4$ mV/s)

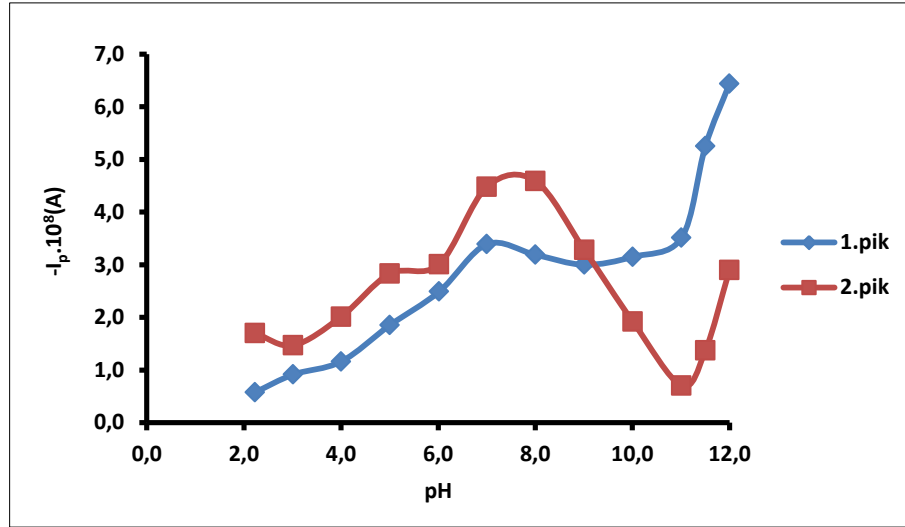
Direkt boyarmaddesinin CV davranışını incelemek amacıyla yapılan deneysel çalışmalarda elde edilen voltamogramlar Şekil 4.3.11’de, pik akımlarının ve potansiyellerinin pH ile değişimleri Şekil 4.3.12., 4.3.13., 4.3.14., 4.3.15. ve Çizelge 4.3.4.’de, farklı tarama hızlarındaki CV voltamogramları Şekil 4.3.16.’da, pik akım ve potansiyelleri Çizelge 4.3.5. ve Çizelge 4.3.6.’da, pik akımlarının tarama hızı ve tarama hızının karekökü ile değişimleri ise sırasıyla Şekil 4.3.17., 4.3.18., 4.3.19. ve 4.3.20.’de verilmiştir.



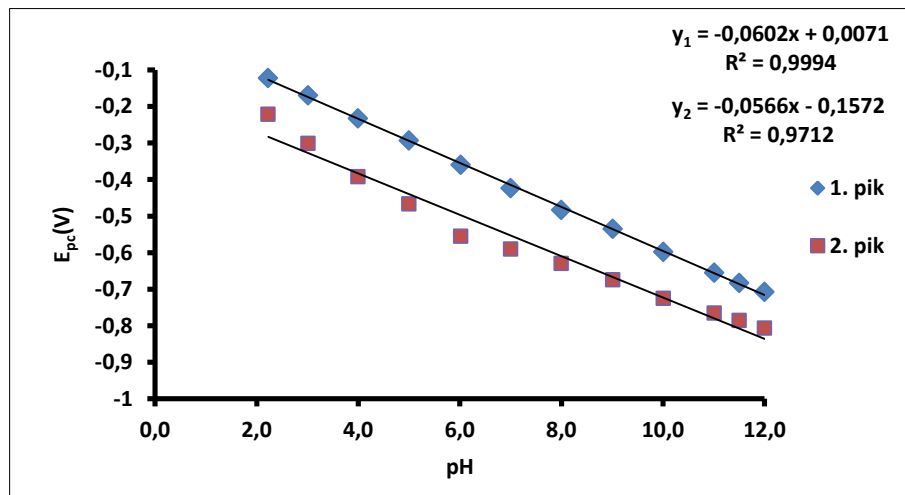
Şekil 4.3.11. DB için Hg elektrotta BR tamponunda pH: 3,03, 4,01, 5,01, 6,01, 7,01, 8,01, 9,02, 10,00’da elde edilen CV voltamogramları ($v= 200\text{mV/s}$)

Çizelge 4.3.4. DB için Hg elektrotta BR tamponunda pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimi (CV)

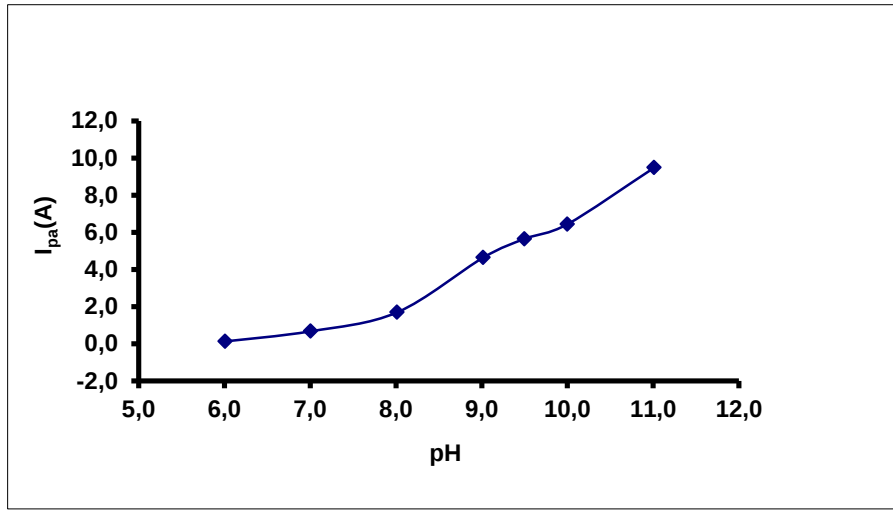
pH	E_{pc} (V) 1. pik	$-I_{pc} \cdot 10^8$ (A) 1. pik	E_{pc} (V) 2. pik	$-I_{pc} \cdot 10^8$ (A) 2. pik	E_{pc} (V) 3. pik	$-I_{pc} \cdot 10^8$ (A) 3. pik
2,23	-0,122	0,58	-0,221	1,70	-0,336	0,12
3,02	-0,17	0,92	-0,301	1,47	-0,412	0,70
4,00	-0,233	1,16	-0,392	2,01	-0,52	0,80
5,00	-0,293	1,85	-0,467	2,83	-0,63	0,49
6,02	-0,36	2,49	-0,555	3,01	-0,729	0,49
7,00	-0,424	3,39	-0,59	4,48	-0,753	0,56
8,00	-0,483	3,19	-0,63	4,59	-0,801	0,50
9,01	-0,535	3,00	-0,674	3,28	-0,836	0,64
10,01	-0,598	3,15	-0,725	1,92	-0,88	0,22
11,01	-0,655	3,51	-0,766	0,70	-0,889	1,49
11,50	-0,683	5,25	-0,786	1,37	-0,889	2,56
12,00	-0,708	6,44	-0,807	2,90	-0,886	3,33



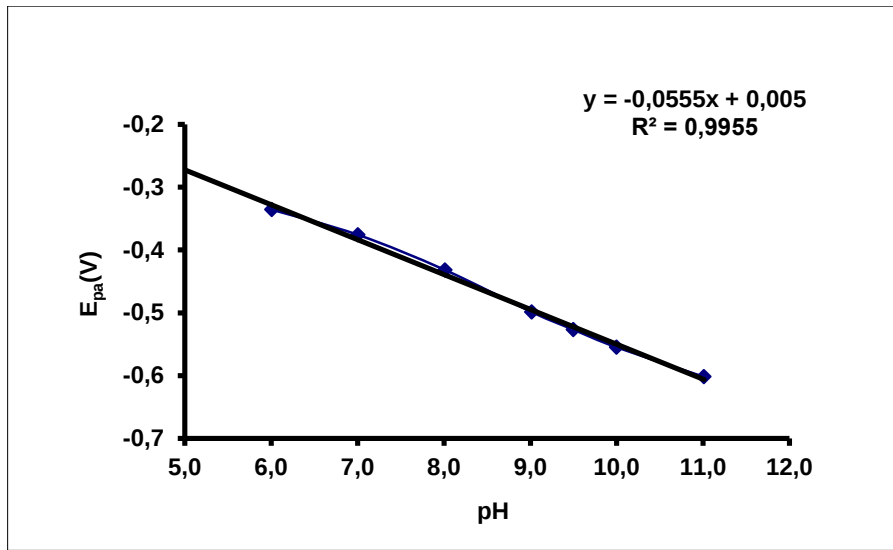
Şekil 4.3.12. DB için Hg elektrotta BR tamponunda I_{pc} -pH değişimi (CV, $v = 200$ mV/s)



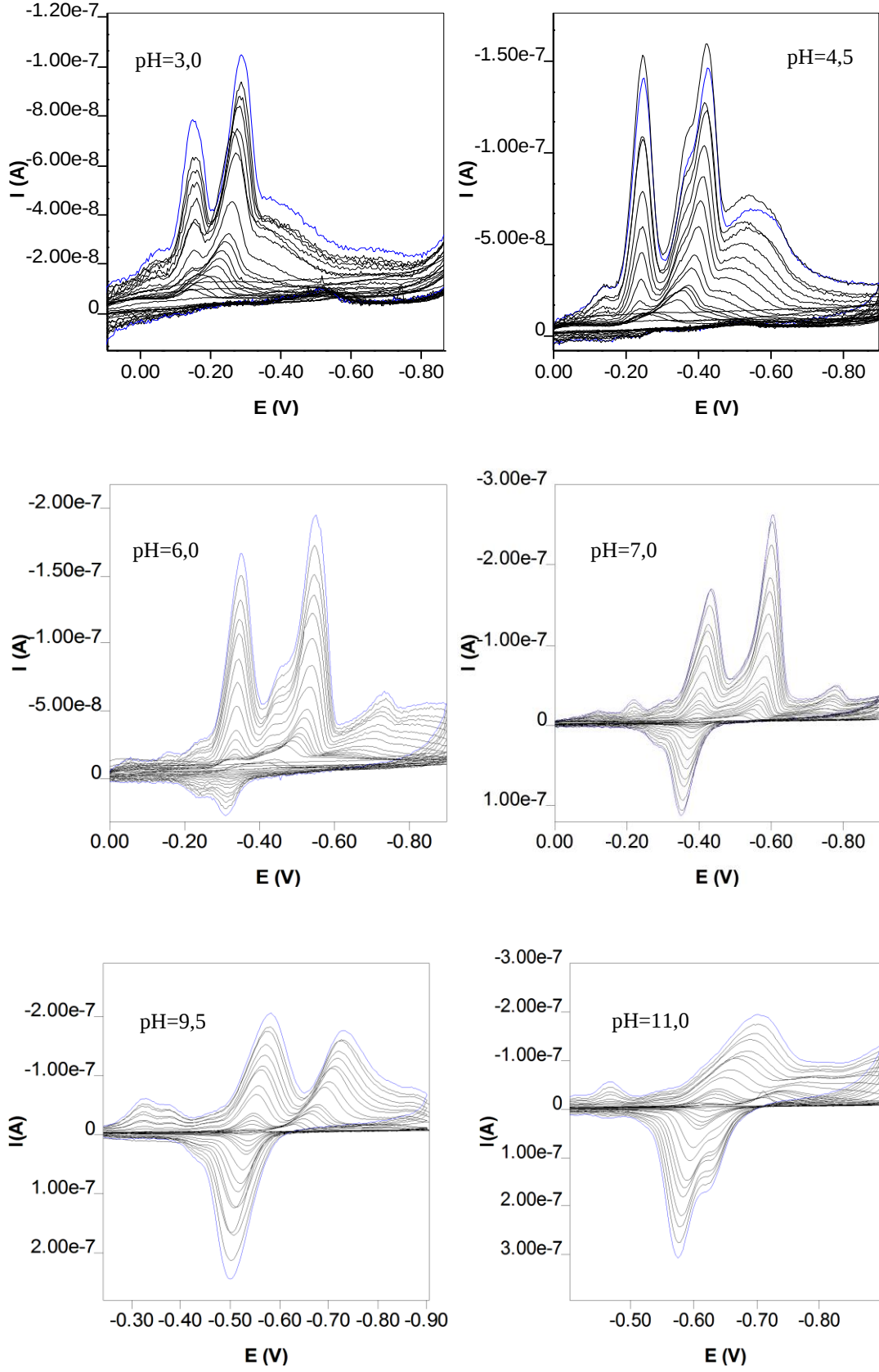
Şekil 4.3.13. DB için Hg elektrotta BR tamponunda E_{pc} -pH değişimi (CV, $v = 200$ mV/s)



Şekil 4.3.14. DB için Hg elektrotta BR tamponunda I_{pa} -pH değişimi (CV, $v=200$ mV/s)



Şekil 4.3.15. DB için Hg elektrotta BR tamponunda E_{pa} -pH değişimi (CV, $v=200$ mV/s)



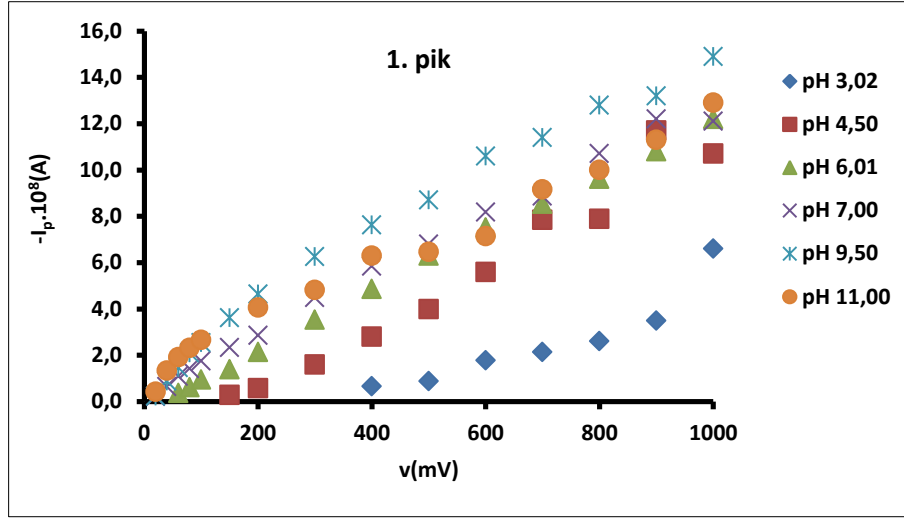
Şekil 4.3.16. DB için Hg elektrotta BR tamponunda pH:3,00, 4,50, 6,00, 7,00, 9,50, 11,00'de farklı tarama hızlarındaki CV voltamogramları

Çizelge 4.3.5. DB için Hg elektrotta BR tamponunda pH: 3,0, 4,5, 6,0,'da elde edilen farklı tarama hızlarında CV voltamogramlarının pik potansiyeli ve pik akım değerleri

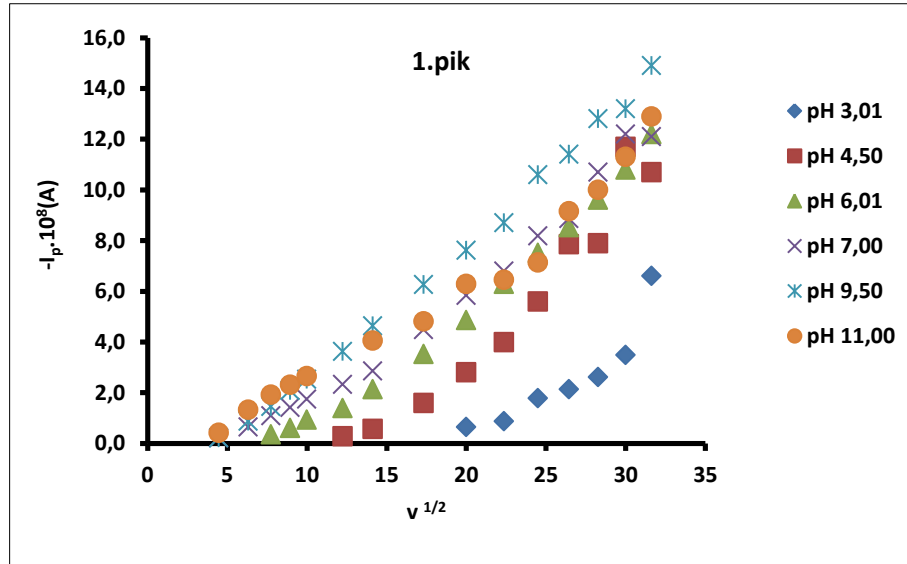
Tarama Hızı(mV/s)	pH=3,0				pH=4,5				pH=6,0			
	E_{pc} (V) 1. pik	$-I_{pc} \cdot 10^8$ (A) 1. pik	E_{pc} (V) 2. pik	$-I_{pc} \cdot 10^8$ (A) 2. pik	E_{pc} (V) 1. pik	$-I_{pc} \cdot 10^8$ (A) 1. pik	E_{pc} (V) 2. pik	$-I_{pc} \cdot 10^8$ (A) 2. pik	E_{pc} (V) 1. pik	$-I_{pc} \cdot 10^8$ (A) 1. pik	E_{pc} (V) 2. pik	$-I_{pc} \cdot 10^8$ (A) 2. pik
5	-0,139	0,35			-0,246	0,51			-0,353	0,63		
10	-0,163	0,47			-0,270	0,64			-0,440	0,78		
20	-0,163	0,88			-0,313	0,95			-0,472	0,99		
40	-0,202	0,90			-0,341	1,35			-0,484	1,57		
60	-0,222	1,11			-0,353	1,86			-0,500	1,52	-0,329	0,36
80	-0,222	1,46			-0,365	2,06			-0,500	1,72	-0,329	0,61
100	-0,230	1,44			-0,372	2,43			-0,512	2,09	-0,333	0,94
150	-0,250	1,35			-0,381	3,00	-0,238	0,28	-0,520	2,71	-0,333	1,39
200	-0,254	1,92	-0,151	0,18	-0,392	3,43	-0,238	0,57	-0,528	3,24	-0,337	2,14
300	-0,266	2,53	-0,151	0,40	-0,401	4,23	-0,242	1,59	-0,536	4,47	-0,337	3,53
400	-0,270	3,46	-0,147	0,65	-0,405	4,27	-0,242	2,80	-0,540	5,77	-0,341	4,84
500	-0,278	3,56	-0,155	0,87	-0,409	5,18	-0,246	3,99	-0,540	7,49	-0,345	6,29
600	-0,282	4,45	-0,143	1,16	-0,417	6,32	-0,246	5,59	-0,544	8,96	-0,345	7,67
700	-0,286	6,84	-0,147	2,14	-0,417	7,78	-0,242	7,85	-0,547	10,00	-0,345	8,53
800	-0,290	7,64	-0,147	2,61	-0,424	8,24	-0,246	7,89	-0,547	11,40	-0,349	9,61
900	-0,290	7,76	-0,143	3,49	-0,421	9,91	-0,246	11,70	-0,547	13,10	-0,349	10,80
1000	-0,290	10,40	-0,143	6,60	-0,428	10,50	-0,250	10,70	-0,551	15,10	-0,349	12,20

Çizelge 4.3.6. DB için Hg elektrotta BR tamponunda pH: 7,00, 9,50, 11,00'de elde edilen farklı tarama hızlarında CV voltamogramlarının pik potansiyeli ve pik akım değerleri

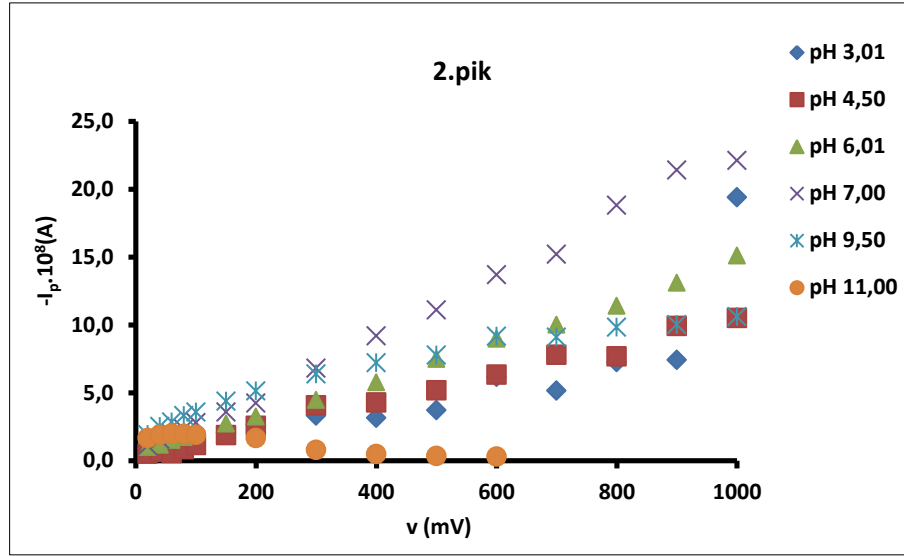
	pH=7,0				pH=9,5				pH=11,0			
Tarama Hızı (mV/s)	E_{pc} (V) 1. pik	$-I_{pc} \cdot 10^8$ (A) 1. pik	E_{pc} (V) 2. pik	$-I_{pc} \cdot 10^8$ (A) 2. pik	E_{pc} (V) 1. pik	$-I_{pc} \cdot 10^8$ (A) 1. pik	E_{pc} (V) 2. pik	$-I_{pc} \cdot 10^8$ (A) 2. pik	E_{pc} (V) 1. pik	$-I_{pc} \cdot 10^8$ (A) 1. pik	E_{pc} (V) 2. pik	$-I_{pc} \cdot 10^8$ (A) 2. pik
5	-0,504	0,60			-0,635	1,06	-0,520	0,16	-0,710	1,50	-0,607	0,56
10	-0,532	0,83			-0,639	1,51	-0,528	0,06	-0,710	1,47	-0,623	0,19
20	-0,547	1,10			-0,651	1,91	-0,540	0,22	-0,722	1,66	-0,631	0,42
40	-0,563	1,57	-0,397	0,64	-0,659	2,50	-0,544	0,88	-0,730	2,00	-0,631	1,33
60	-0,567	1,97	-0,397	1,09	-0,667	2,83	-0,544	1,46	-0,734	1,97	-0,631	1,92
80	-0,571	2,33	-0,397	1,42	-0,674	3,30	-0,547	2,09	-0,742	1,89	-0,635	2,31
100	-0,575	2,80	-0,397	1,75	-0,674	3,58	-0,547	2,53	-0,750	1,65	-0,639	2,66
200	-0,583	4,44	-0,409	2,86	-0,694	5,13	-0,551	4,64	-0,762	0,78	-0,647	4,05
300	-0,587	6,60	-0,413	4,48	-0,702	6,37	-0,559	6,26	-0,770	0,78	-0,655	4,61
400	-0,591	9,19	-0,417	5,84	-0,710	7,20	-0,563	7,62	-0,774	0,48	-0,663	6,29
500	-0,595	11,00	-0,421	6,79	-0,714	8,03	-0,563	8,70	-0,786	0,34	-0,674	6,46
600	-0,595	13,70	-0,421	8,18	-0,718	9,15	-0,567	10,60	-0,797	0,29	-0,674	7,14
700	-0,599	15,20	-0,424	8,87	-0,722	9,10	-0,571	11,40			-0,690	9,16
800	-0,603	18,80	-0,428	10,70	-0,722	9,81	-0,575	12,80			-0,694	10,00
900	-0,603	21,40	-0,432	12,20	-0,726	10,00	-0,575	13,20			-0,694	11,30
1000	-0,607	22,10	-0,432	12,10	-0,730	10,60	-0,583	14,90			-0,702	12,90



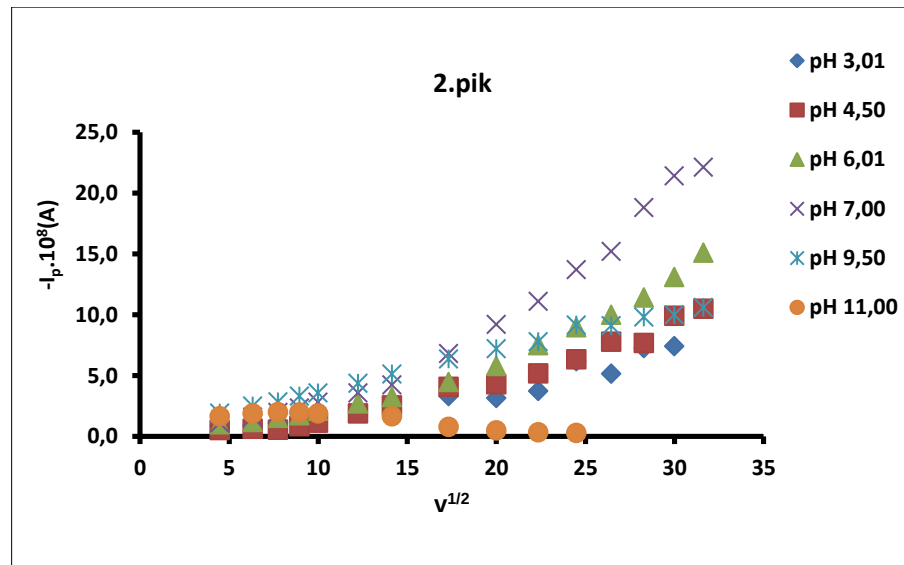
Şekil 4.3.17. DB için Hg elektrotta BR tamponunda I_{pc} - v grafiği (1. pik)



Şekil 4.3.18. DB için Hg elektrotta BR tamponunda I_{pc} - $v^{1/2}$ grafiği (1. pik)



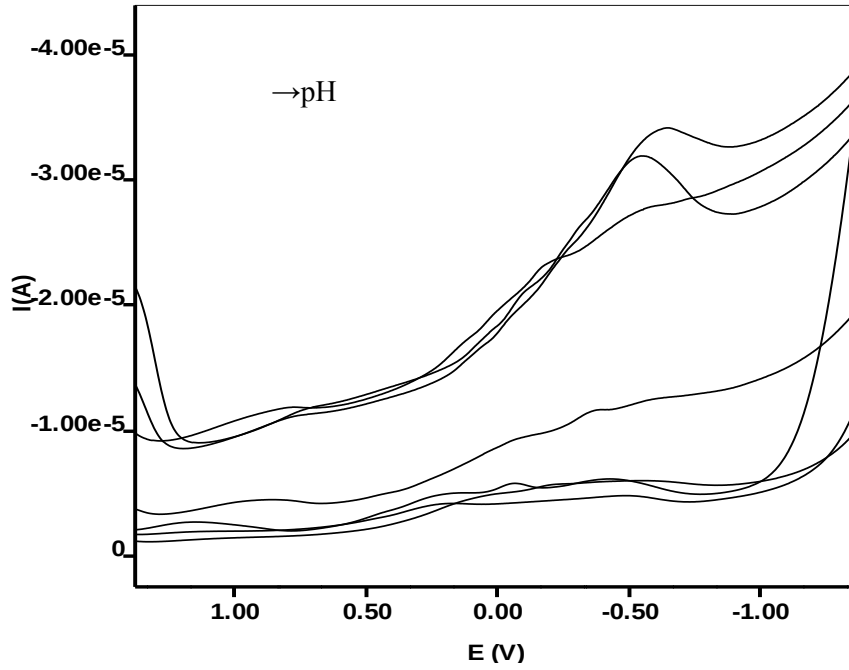
Şekil 4.3.19. DB için Hg elektrotta BR tamponunda I_{pc} - v grafiği (2. pik)



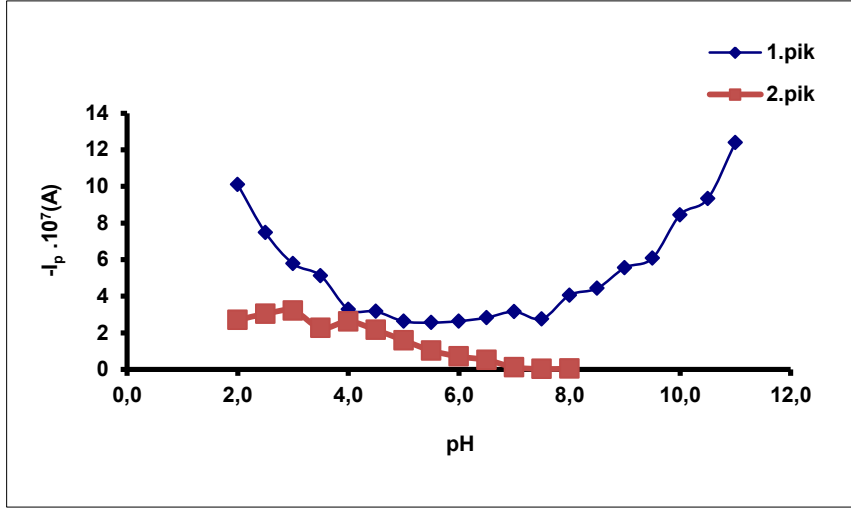
Şekil 4.3.20. DB için Hg elektrotta BR tamponunda I_{pc} - $v^{1/2}$ grafiği (2. pik)

4.3.2. Camsı Karbon Elektrot

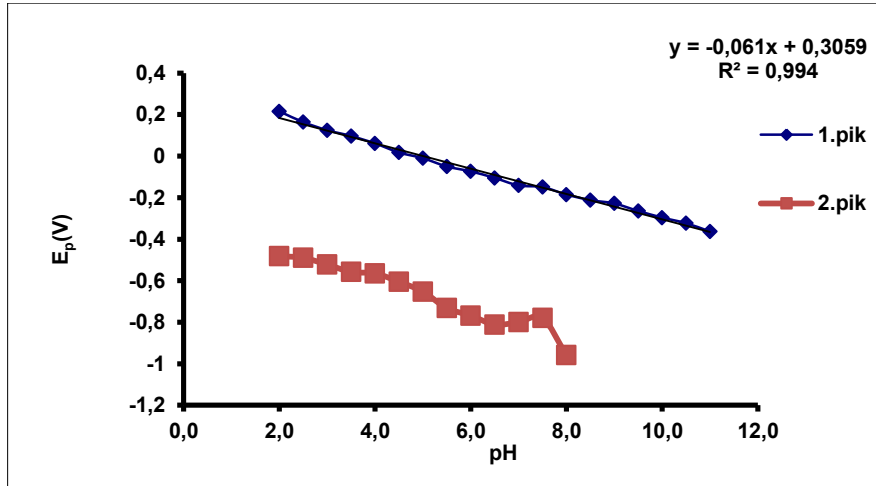
Direkt boyarmaddesinin camsı karbon elektrotta SWV davranışını incelemek amacıyla yapılan deneysel çalışmalarda elde edilen polarogramlar Şekil 4.3.21’de, pik akımlarının ve potansiyellerinin, pH ile değişimleri ise Şekil 4.3.22. ve Şekil 4.3.23.’de verilmiştir.



Şekil 4.3.21. DB için GC elektrotta BR tamponunda pH: 2,0, 3,0, 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0, 9,0, 10,0, 11,0’de elde edilen SWV voltamogramları ($v= 200\text{mV/s}$)

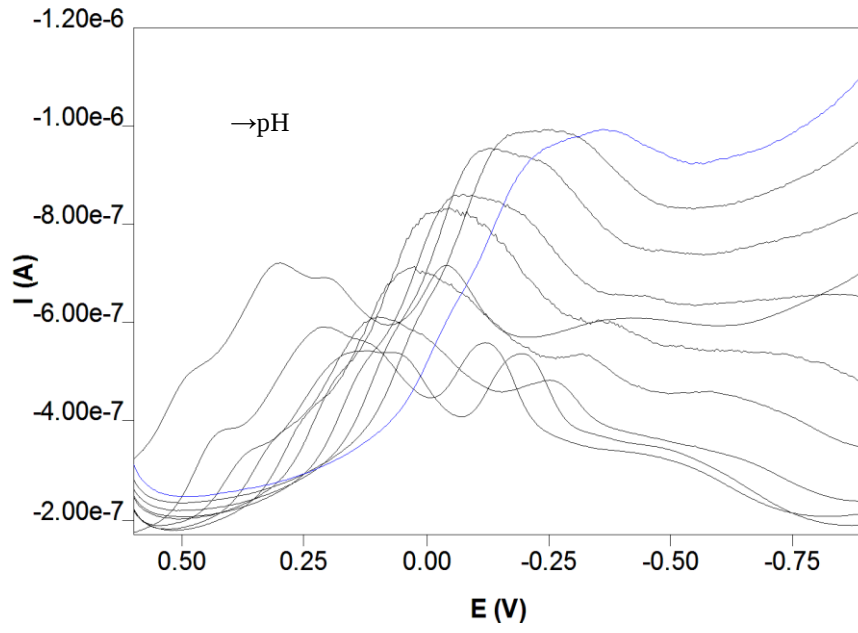


Şekil 4.3.22. DB için GC elektrotta BR tamponunda I_p -pH değişimi (SWV, $v=200$ mV/s)

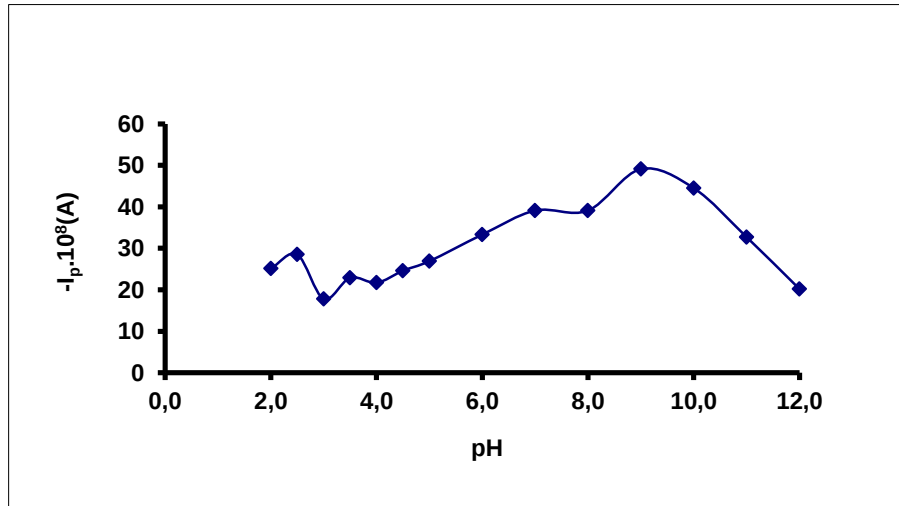


Şekil 4.3.23. DB için GC elektrotta BR tamponunda E_p -pH değişimi (SWV, $v=200$ mV/s)

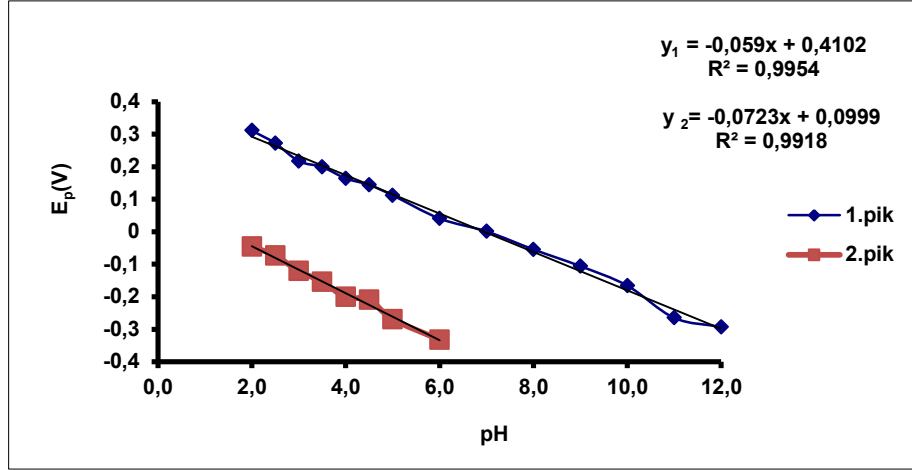
Direkt boyarmaddesinin GC elektrotta DPV davranışını incelemek amacıyla yapılan deneysel çalışmalarda elde edilen voltamogramlar Şekil 4.3.24.'de, pik akımlarının ve potansiyellerinin, pH ile değişimleri ise Şekil 4.3.25., 4.3.26. ve 4.3.27.'de verilmiştir.



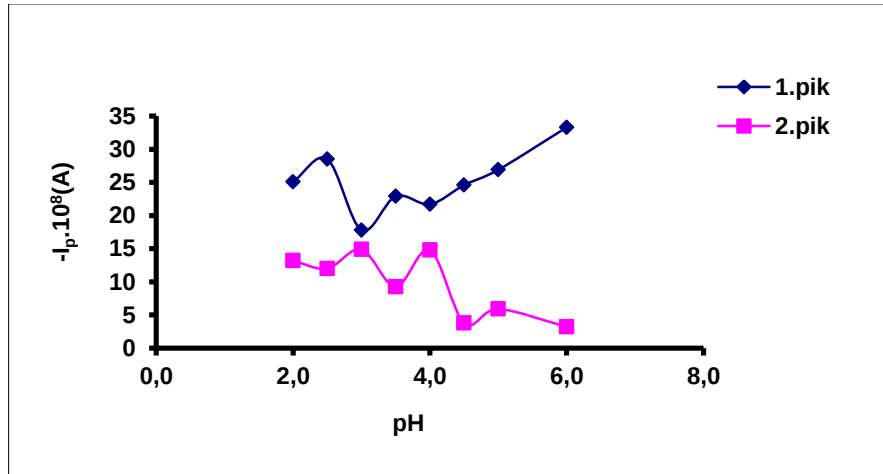
Şekil 4.3.24. DB için GC elektrotta BR tamponunda pH: 2,0, 3,0, 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0, 9,0, 10,0, 11,0'de elde edilen DPV voltamogramları ($v=4\text{mV/s}$)



Şekil 4.3.25. DB için GC elektrotta BR tamponunda I_p -pH değişimi (DPV, $v=4\text{mV/s}$)

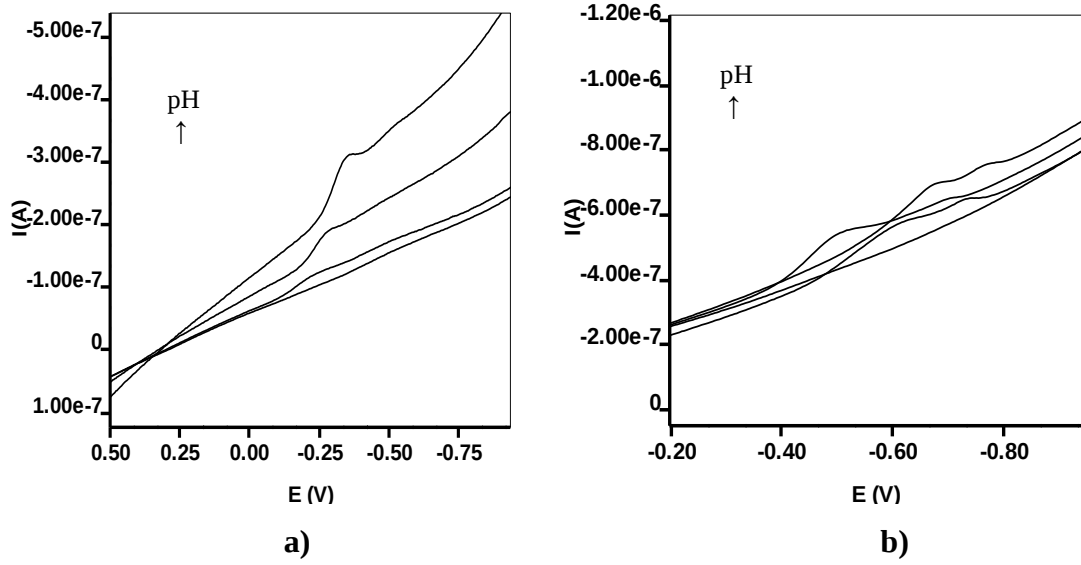


Şekil 4.3.26. DB için GC elektrotta BR tamponunda E-pH değişimi (DPV, v= 4 mV/s)

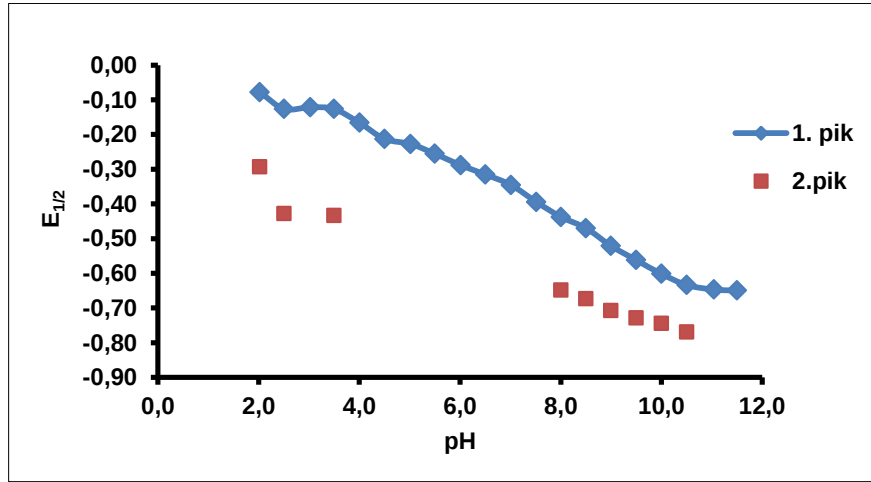


Şekil 4.3.27. DB için GC elektrotta BR tamponunda asidik bölgede I_p-pH değişimi (DPV, v= 4 mV/s)

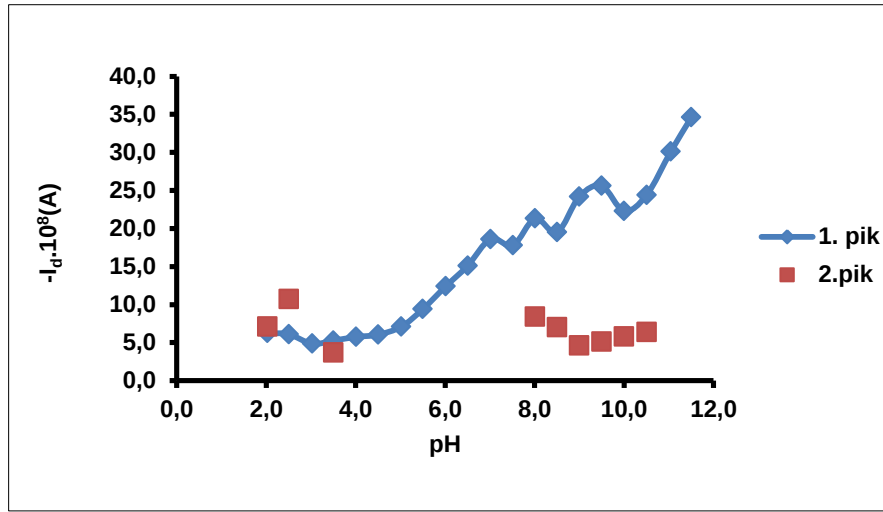
Direkt boyarmaddesinin GC elektrotta DCV davranışını incelemek amacıyla yapılan deneysel çalışmalarda elde edilen voltamogramlar Şekil 4.3.28'de, pik potansiyelleri ve akım değerleri Çizelge 4.3.7.'de, pik akımlarının ve potansiyellerinin, pH ile değişimleri ise Şekil 4.3.29. ve Şekil 4.3.30.'da verilmiştir. DCV'den elde edilen voltamogramlar (Denklem 2.1.27.) kullanılarak elde edilen αn değerlerinin pH ile değişimi Şekil 4.3.31.'de verilmiştir.



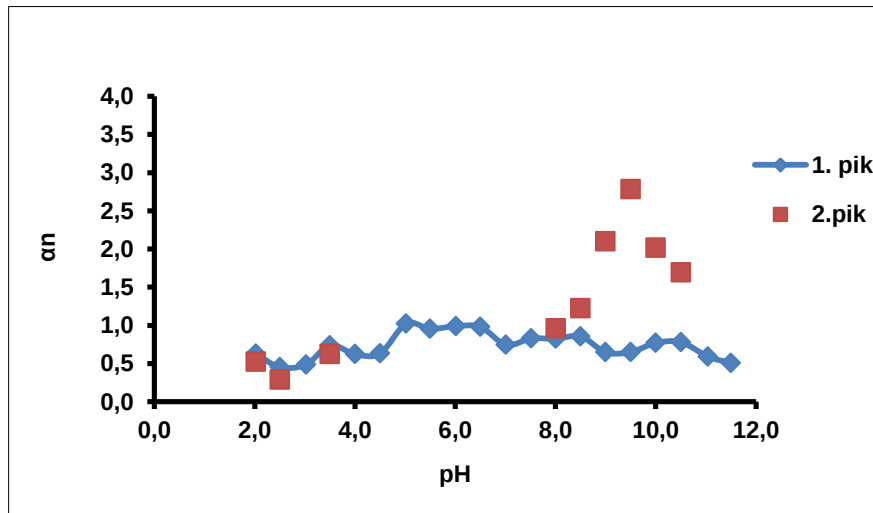
Şekil 4.3.28. DB için GC elektrotta BR tamponunda a) pH: 4,0, 5,0, 6,0'da, b) pH: 8,0, 9,0, 10,0, 11,0'de elde edilen DCV voltamogramları ($v=4$ mV/s)



Şekil 4.3.29. DB için GC elektrotta BR tamponunda $E_{1/2}$ -pH değişimi ($v=4$ mV/s)



Şekil 4.3.30. DB için GC elektrotta BR tamponunda I_d -pH değişimi ($v=4$ mV/s)

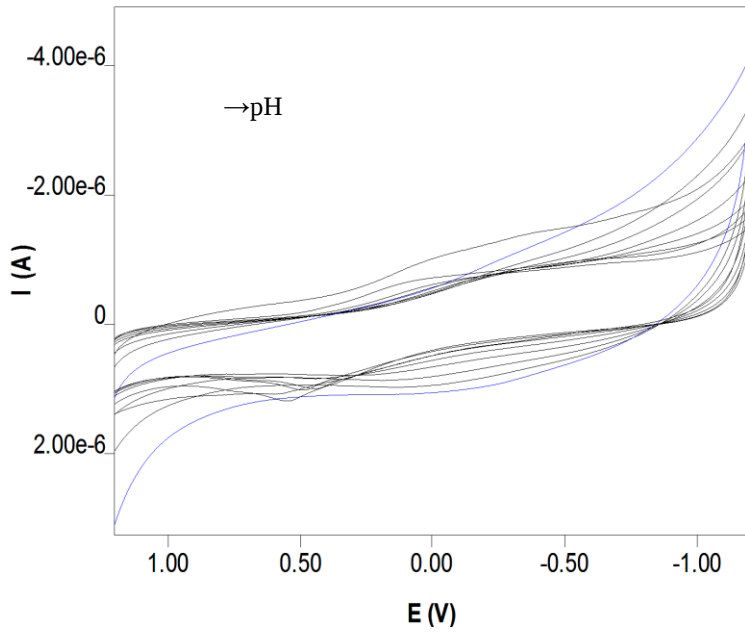


Şekil 4.3.31. DB için GC elektrotta BR tamponunda αn -pH değişimi ($v=4$ mV/s)

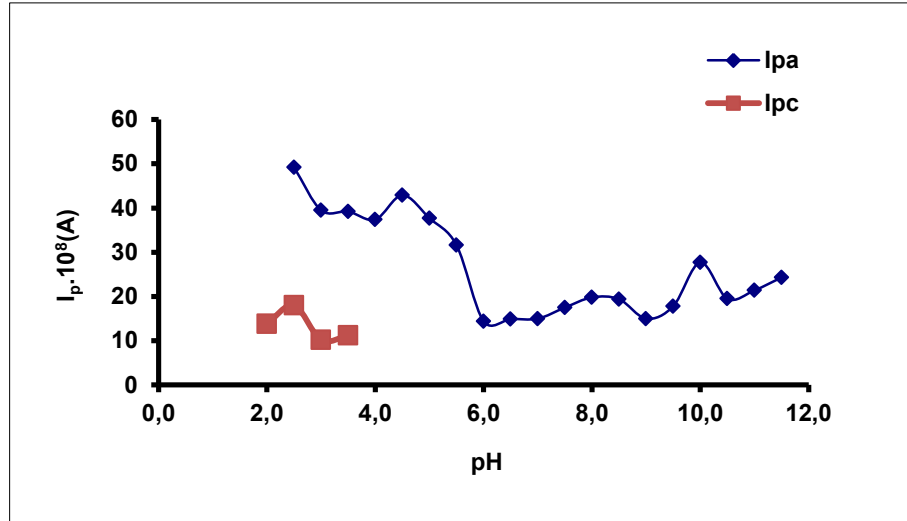
Çizelge 4.3.7. DB için GC elektrotta BR tamponunda pik potansiyel ve akım değerleri (DCV)

pH		αn	$E_{1/2}(V)$	$-I_d \cdot 10^8 (A)$
2,03	1. pik	0,63	-0,078	6,25
	2. pik	0,53	-0,293	7,10
2,50	1. pik	0,45	-0,126	6,09
	2. pik	0,29	-0,428	10,70
3,03	1. pik	0,49	-0,121	4,86
	2. pik	-	-	-
3,50	1. pik	0,74	-0,127	5,26
	2. pik	0,62	-0,433	3,70
4,01	1. pik	0,62	-0,166	5,75
	2. pik	-	-	-
4,50	1. pik	0,63	-0,213	6,04
	2. pik	-	-	-
5,02	1. pik	1,02	-0,227	7,10
	2. pik	-	-	-
5,50	1. pik	0,96	-0,255	9,40
	2. pik	-	-	-
6,01	1. pik	0,99	-0,288	12,40
	2. pik	-	-	-
6,50	1. pik	0,98	-0,315	15,10
	2. pik	-	-	-
7,01	1. pik	0,75	-0,346	18,60
	2. pik	-	-	-
7,52	1. pik	0,83	-0,395	17,80
	2. pik	-	-	-
8,01	1. pik	0,82	-0,438	21,30
	2. pik	0,96	-0,649	8,40
8,50	1. pik	0,86	-0,470	19,50
	2. pik	1,22	-0,673	7,00
9,00	1. pik	0,65	-0,521	24,20
	2. pik	2,10	-0,707	4,60
9,50	1. pik	0,65	-0,562	25,60
	2. pik	2,78	-0,729	5,10
10,00	1. pik	0,77	-0,602	22,30
	2. pik	2,02	-0,744	5,80
10,50	1. pik	0,78	-0,634	24,40
	2. pik	1,69	-0,769	6,40
11,04	1. pik	0,59	-0,647	30,10
	2. pik	-	-	-
11,50	1. pik	0,51	-0,650	34,60
	2. pik	-	-	-

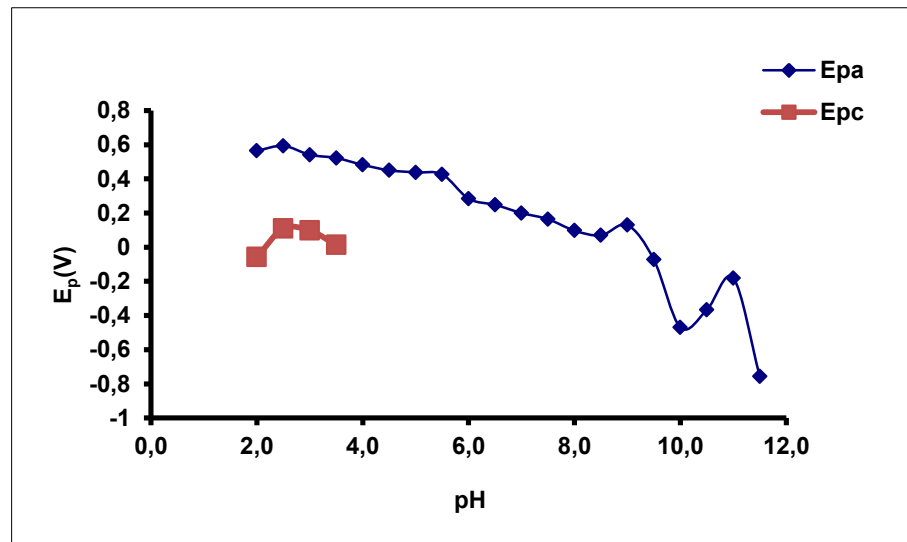
Direkt boyarmaddesinin GC elektrotta CV davranışını incelemek amacıyla yapılan deneysel çalışmalarda elde edilen voltamogramlar Şekil 4.3.32.'de, pik akımlarının ve potansiyellerinin pH ile değişimleri Şekil 4.3.33. ve Şekil 4.3.34.'de, farklı tarama hızlarındaki CV voltamogramları Şekil 4.3.35.'de, pik akım ve potansiyelleri Çizelge 4.3.8.ve Çizelge 4.3.9.'da, pik akımlarının tarama hızı ve tarama hızının karekökü ile değişimleri ise Şekil 4.3.37. ,4.3.38., 4.3.39. ve 4.3.40.'da verilmiştir.



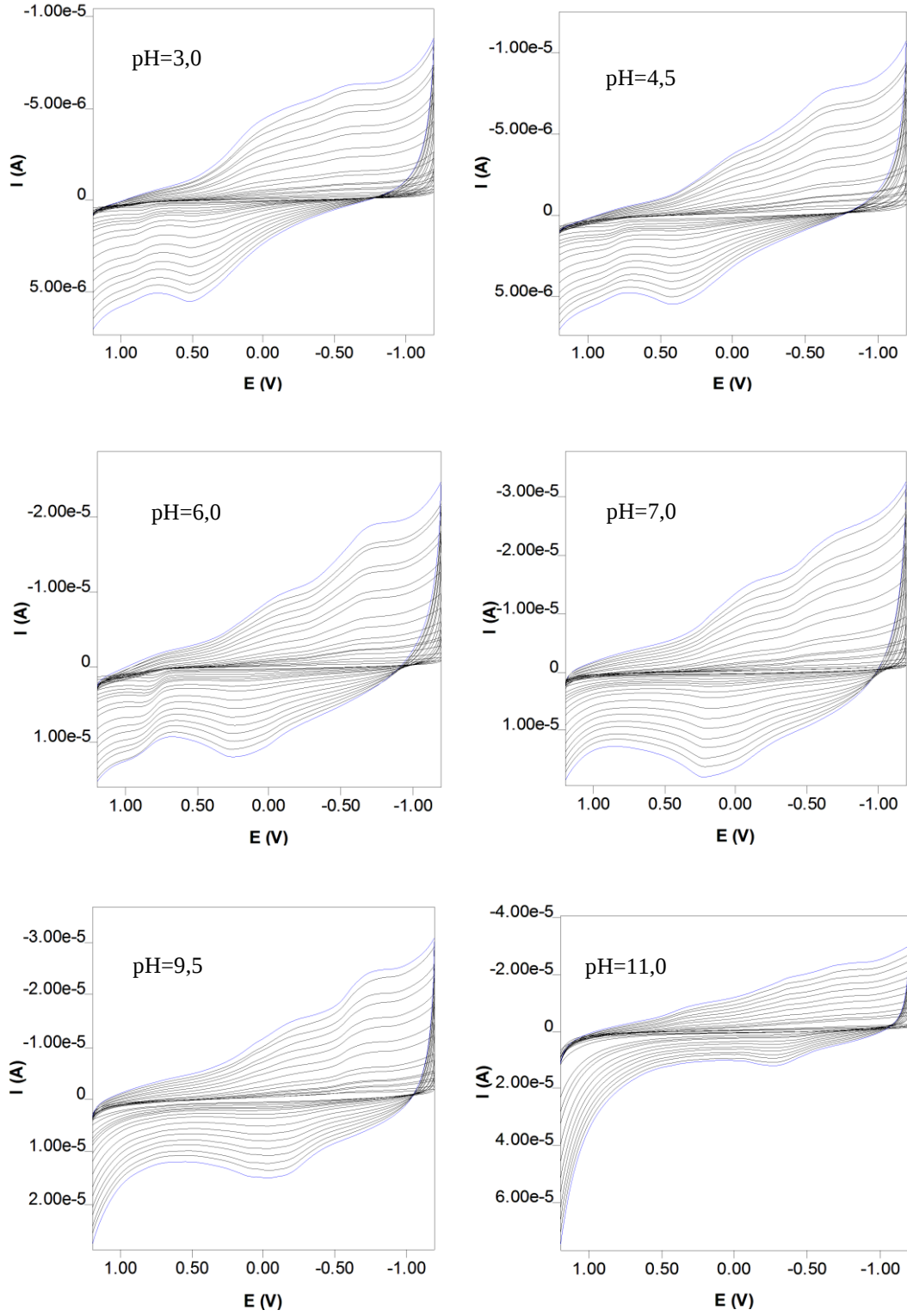
Şekil 4.3.32. DB için GC elektrotta BR tamponunda pH: 2,0, 3,0, 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0, 9,0, 10,0'da elde edilen CV voltamogramları ($v= 200\text{mV/s}$)



Şekil 4.3.33. DB için GC elektrotta BR tamponunda I_p -pH değişimi (CV, $v=200$ mV/s)



Şekil 4.3.34. DB için GC elektrotta BR tamponunda E_p -pH değişimi (CV, $v=200$ mV/s)



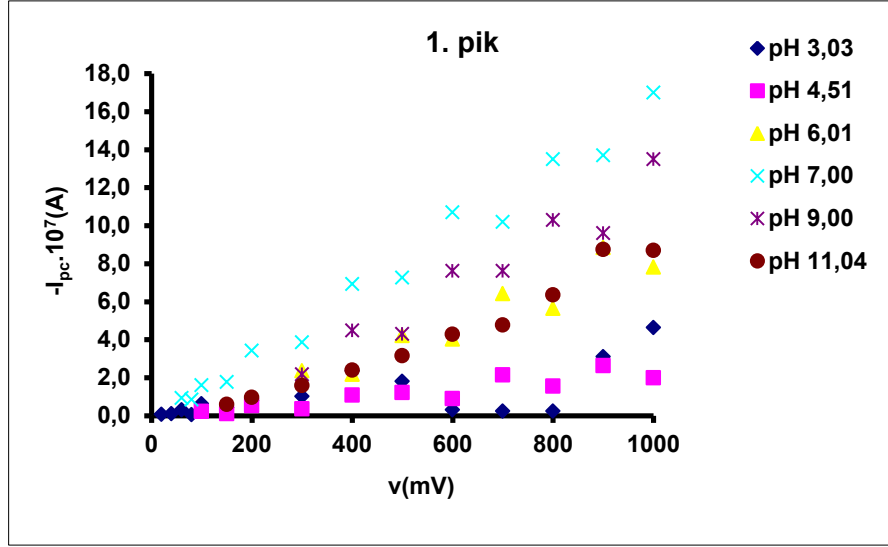
Şekil 4.3.35. DB için GC elektrotta BR tamponunda pH:3,0, 4,5, 6,0, 7,0, 9,0, 11,0'de farklı tarama hızlarındaki CV voltamogramları

Çizelge 4.3.8. DB için GC elektrotta BR tamponunda pH: 3,0, 4,5, 6,0,'da elde edilen farklı tarama hızlarında CV voltamogramlarının pik potansiyeli ve pik akım değerleri

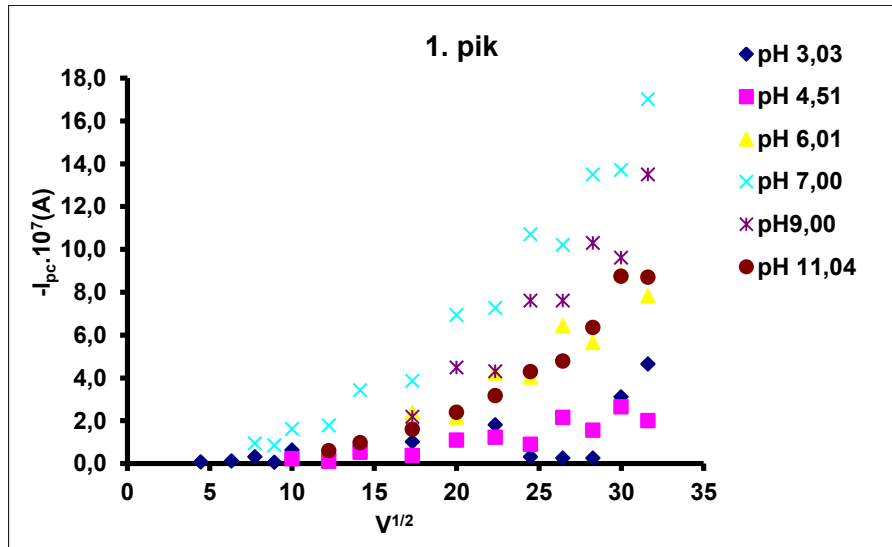
Tarama Hızı(mV/s)	pH=3,0				pH=4,5				pH=6,0			
	E_{pc} (V) 1. pik	$-I_{pc} \cdot 10^7$ (A) 1. pik	E_{pc} (V) 2. pik	$-I_{pc} \cdot 10^7$ (A) 2. pik	E_{pc} (V) 1. pik	$-I_{pc} \cdot 10^7$ (A) 1. pik	E_{pc} (V) 2. pik	$-I_{pc} \cdot 10^7$ (A) 2. pik	E_{pc} (V) 1. pik	$-I_{pc} \cdot 10^7$ (A) 1. pik	E_{pc} (V) 2. pik	$-I_{pc} \cdot 10^7$ (A) 2. pik
5												
10			-0,482	0,22			-0,534	0,33			-0,573	0,45
20	0,101	0,07	-0,522	0,22			-0,550	0,57			-0,577	0,78
40	0,093	0,11	-0,534	0,38			-0,569	0,75			-0,593	1,65
60	0,105	0,31	-0,550	0,27			-0,554	0,52			-0,613	1,64
80	0,105	0,06	-0,534	0,46			-0,573	1,06			-0,609	0,93
100	0,081	0,63	-0,562	0,35	0,049	0,22	-0,558	0,73			-0,601	3,74
150	0,081	0,43	-0,550	0,70	0,081	0,11	-0,585	1,69			-0,590	3,72
200	0,089	0,80	-0,569	0,73	0,014	0,52	-0,585	1,39			-0,617	6,86
300	0,057	1,02	-0,558	1,49	0,038	0,37	-0,601	2,36	-0,002	2,37	-0,617	6,60
400	0,053	2,37	-0,573	1,28	0,026	1,09	-0,597	2,62	-0,003	2,17	-0,633	11,50
500	0,053	1,80	-0,573	1,91	0,018	1,22	-0,609	3,08	-0,018	4,22	-0,641	11,40
600	0,053	0,32	-0,569	1,94	0,022	0,89	-0,617	4,74	-0,018	4,03	-0,645	15,50
700	0,077	0,25	-0,569	1,70	0,018	2,15	-0,617	4,84	-0,014	6,43	-0,653	14,10
800	0,042	0,25	-0,569	2,68	0,022	1,55	-0,621	5,43	-0,026	5,65	-0,669	15,70
900	0,034	3,11	-0,573	3,13	0,010	2,64	-0,625	5,54	-0,026	8,84	-0,657	18,10
1000	0,049	4,64	-0,593	2,87	0,018	2,00	-0,641	6,82	-0,034	7,82	-0,669	20,90

Çizelge 4.3.9. DB için GC elektrotta BR tamponunda pH: 7,0, 9,0, 11,0'de elde edilen farklı tarama hızlarında CV voltamogramlarının pik potansiyeli ve pik akım değerleri

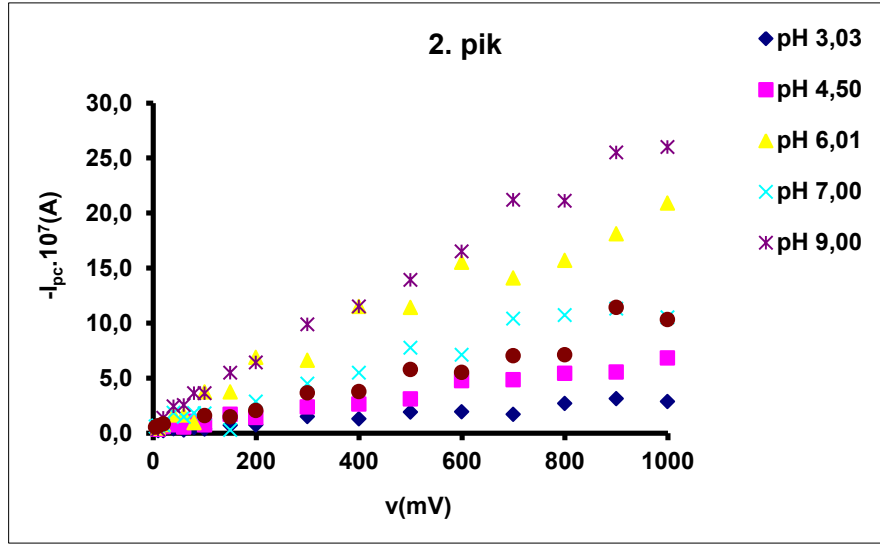
Tarama Hızı (mV/s)	pH=7,0				pH=9,0				pH=11,0			
	E_{pc} (V) 1.pik	$-I_{pc} \cdot 10^7$ (A) 1. pik	E_{pc} (V) 2. pik	$-I_{pc} \cdot 10^7$ (A) 2. pik	E_{pc} (V) 1. pik	$-I_{pc} \cdot 10^7$ (A) 1. pik	E_{pc} (V) 2. pik	$-I_{pc} \cdot 10^7$ (A) 2. pik	E_{pc} (V) 1.pik	$-I_{pc} \cdot 10^7$ (A) 1. pik	E_{pc} (V) 2. pik	$-I_{pc} \cdot 10^7$ (A) 2. pik
5			-0,415	0,58							-0,724	0,54
10			-0,435	0,68			-0,748	0,34			-0,740	0,64
20			-0,450	0,72			-0,645	1,37			-0,744	0,81
40			-0,490	1,85			-0,661	2,42				
60	-0,038	0,94	-0,490	1,47			-0,661	2,53				
80	-0,070	0,84	-0,514	1,80			-0,673	3,61				
100	-0,026	1,61	-0,506	1,79			-0,665	3,61			-0,764	1,59
150	-0,074	1,77	-0,550	0,28			-0,685	5,49	-0,351	0,60	-0,776	1,45
200	-0,042	3,42	-0,538	2,87			-0,681	6,40	-0,355	0,97	-0,780	2,03
300	-0,062	3,86	-0,569	4,49	-0,177	2,18	-0,688	9,88	-0,351	1,59	-0,772	3,63
400	-0,058	6,93	-0,589	5,48	-0,137	4,48	-0,700	11,50	-0,351	2,39	-0,776	3,75
500	-0,078	7,26	-0,629	7,74	-0,177	4,30	-0,704	13,90	-0,355	3,16	-0,688	5,76
600	-0,066	10,70	-0,601	7,10	-0,137	7,61	-0,704	16,50	-0,355	4,28	-0,669	5,52
700	-0,062	10,20	-0,629	10,40	-0,177	7,61	-0,712	21,20	-0,363	4,78	-0,708	7,02
800	-0,062	13,50	-0,625	10,70	-0,157	10,30	-0,716	21,10	-0,355	6,35	-0,688	7,12
900	-0,074	13,70	-0,641	11,30	-0,177	9,61	-0,720	25,50	-0,351	8,74	-0,708	11,40
1000	-0,078	17,00	-0,621	10,50	-0,161	13,50	-0,720	26,00	-0,363	8,70	-0,696	10,30



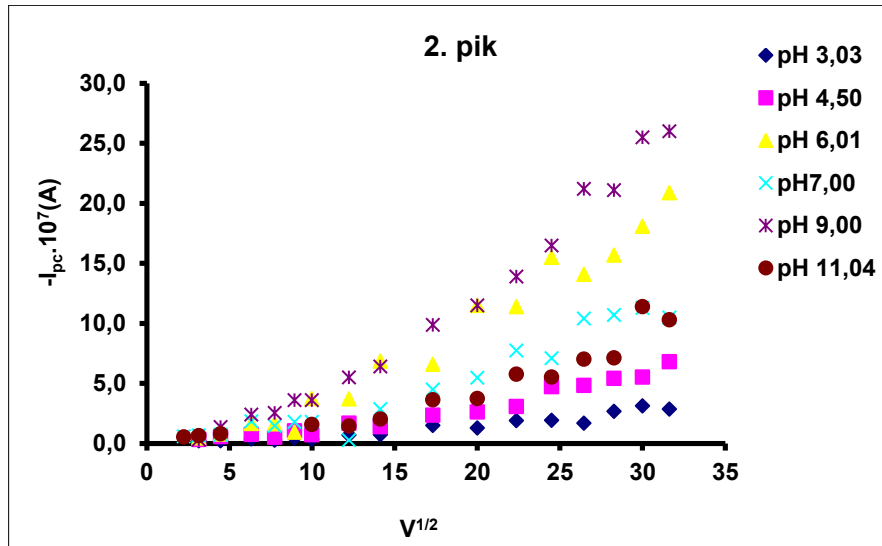
Şekil 4.3.36. DB için GC elektrotta BR tamponunda I_{pc} - v grafiği (1.pik)



Şekil 4.3.37. DB için GC elektrotta BR tamponunda I_{pc} - $v^{1/2}$ grafiği (1. Pik)



Şekil 4.3.38. DB için GC elektrotta BR tamponunda I_{pc} - v grafiği (2. Pik)

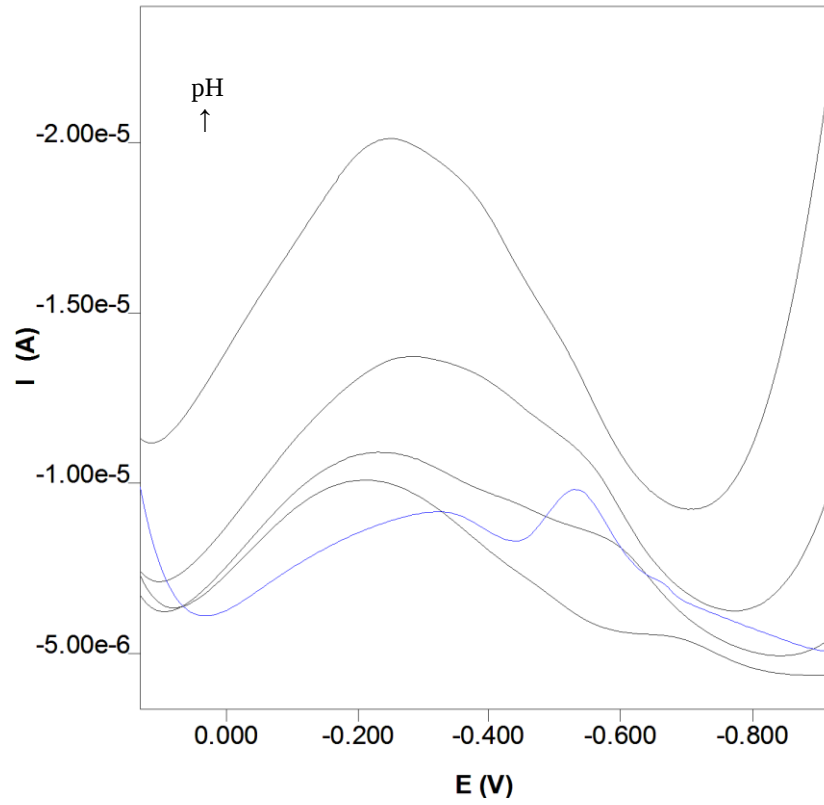


Şekil 4.3.39. DB için GC elektrotta BR tamponunda I_{pc} - $v^{1/2}$ grafiği (2. pik)

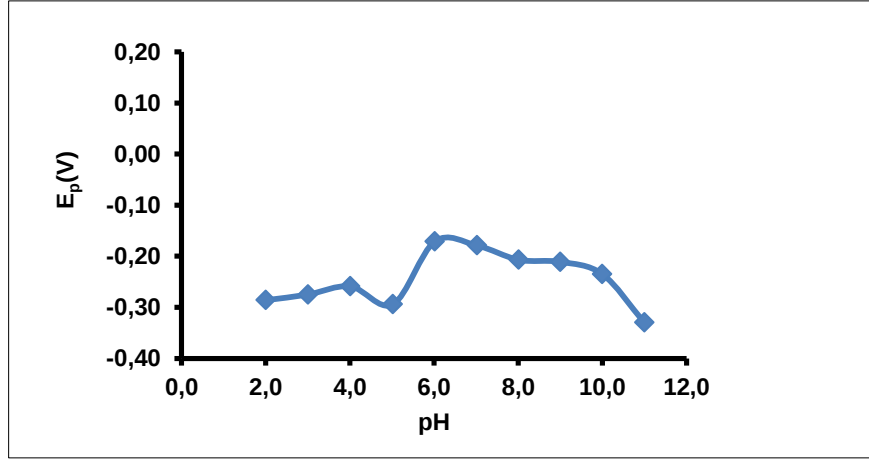
4.3.3. Gümüş Elektrot

Direkt boyarmaddesinin SWV, DPV, DCV, CV davranışını incelemek amacıyla Bölüm 3.3.1.'de verilen deneysel şartlar kullanılmıştır. Destek elektrolit olarak BR tamponu Bölüm 3.3.2.'deki gibi hazırlanarak kullanılmıştır.

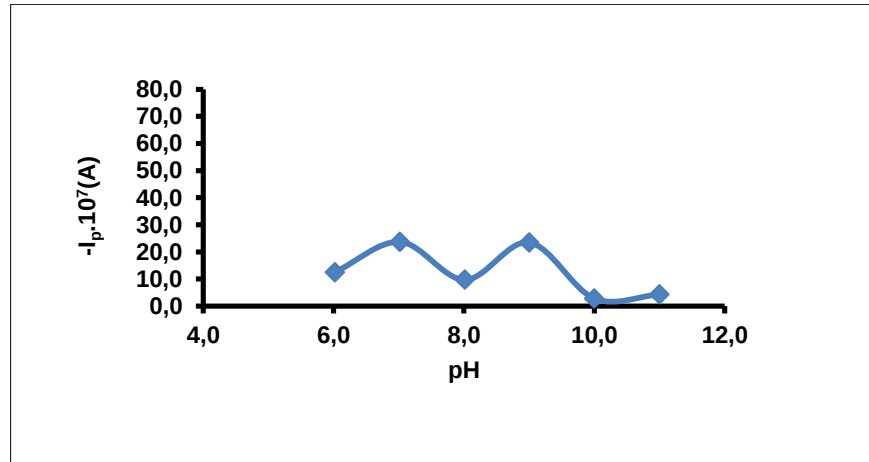
Direkt boyarmaddesinin Ag elektrotta SWV davranışını incelemek amacıyla yapılan deneysel çalışmalarda elde edilen polarogramlar Şekil 4.3.40.'da, pik potansiyelleri ve akım değerleri Çizelge 4.3.10.'da, pik akımlarının ve potansiyellerinin, pH ile değişimleri ise Şekil 4.3.41. ve Şekil 4.3.42.'de verilmiştir.



Şekil 4.3.40. DB için Ag elektrotta BR tamponunda pH: 4,00, 5,00, 6,00, 8,00, 10,00'da elde edilen SWV voltamogramları ($\nu = 200$ mV)



Şekil 4.3.41. DB için Ag elektrotta BR tamponunda E_p -pH değişimi (SWV)

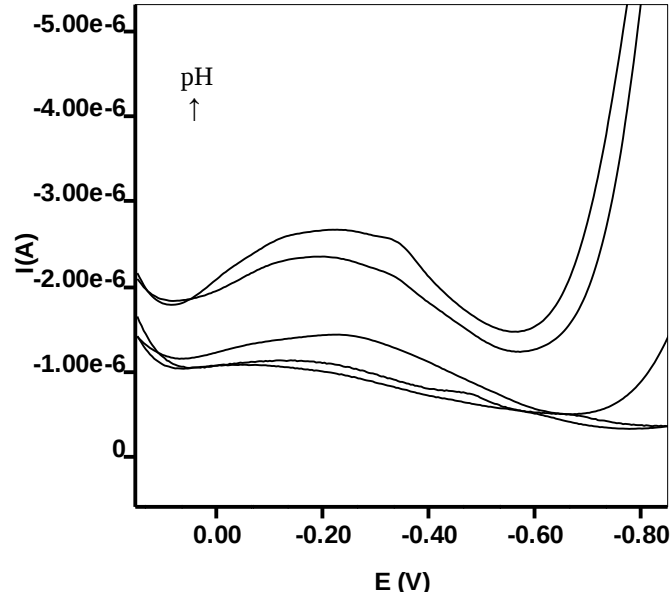


Şekil 4.3.42. DB için Ag elektrotta BR tamponunda I_p -pH değişimi (SWV)

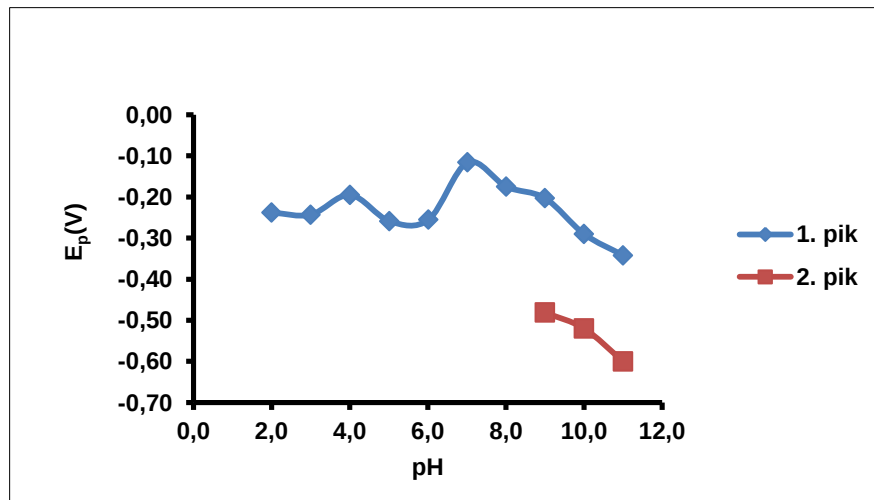
Çizelge 4.3.10. DB için Ag elektrotta BR tamponunda pik potansiyel ve akım değerleri

SWV		
pH	$E_p (V)$	$-I_p \cdot 10^7 (A)$
6,02	-0,171	12,50
7,02	-0,179	23,70
8,01	-0,207	9,70
9,00	-0,211	23,50
10,00	-0,235	2,80
11,00	-0,330	4,30

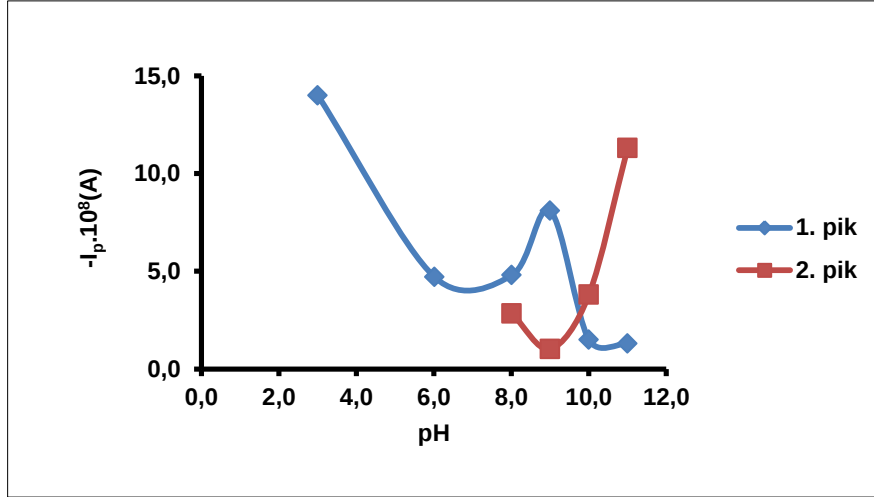
Direkt boyarmaddesinin Ag elektrotta DPV davranışını incelemek amacıyla yapılan deneysel çalışmalarda elde edilen voltamogramlar Şekil 4.3.43.'de, pik potansiyelleri ve akım değerleri Çizelge 4.3.11.'de, pik akımlarının ve potansiyellerinin, pH ile değişimleri ise Şekil 4.3.44.ve Şekil 4.3.45.'de verilmiştir.



Şekil 4.3.43. DB için Ag elektrotta BR tamponunda pH: 3,00, 5,00, 7,00, 9,00'da elde edilen DPV voltamogramları



Şekil 4.3.44. DB için Ag elektrotta BR tamponunda E_p -pH değişimi (DPV)

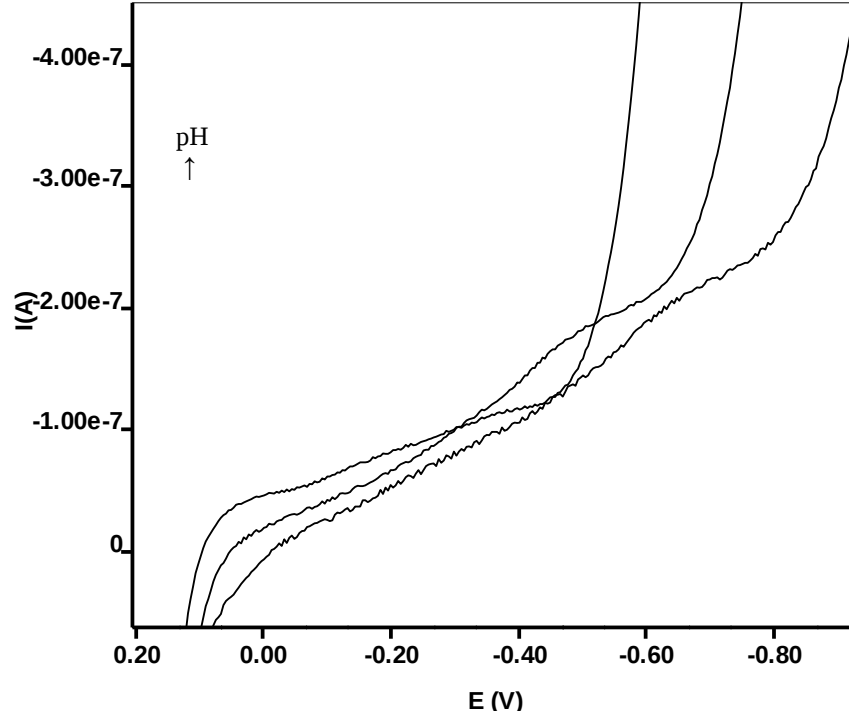


Şekil 4.3.45. DB için Ag elektrotta BR tamponunda I_p -pH değişimi (DPV)

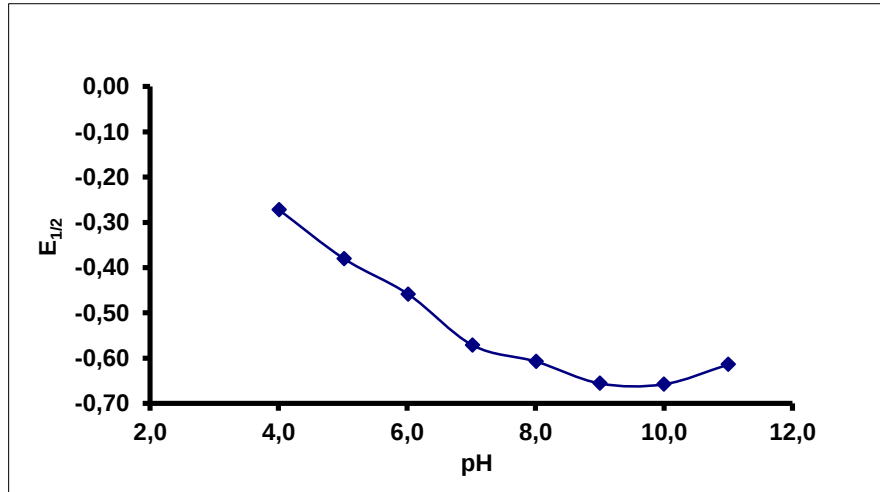
Çizelge 4.3.11. DB için Ag elektrotta BR tamponunda pik potansiyel ve akım değerleri

DPV		
pH	E_p (V)	$-I_p \cdot 10^8$ (A)
3,01	-0,243	14,00
6,02	-0,255	4,70
8,01	-0,175	4,80
9,00	-0,203	8,10
10,00	-0,290	1,50
11,00	-0,342	1,30

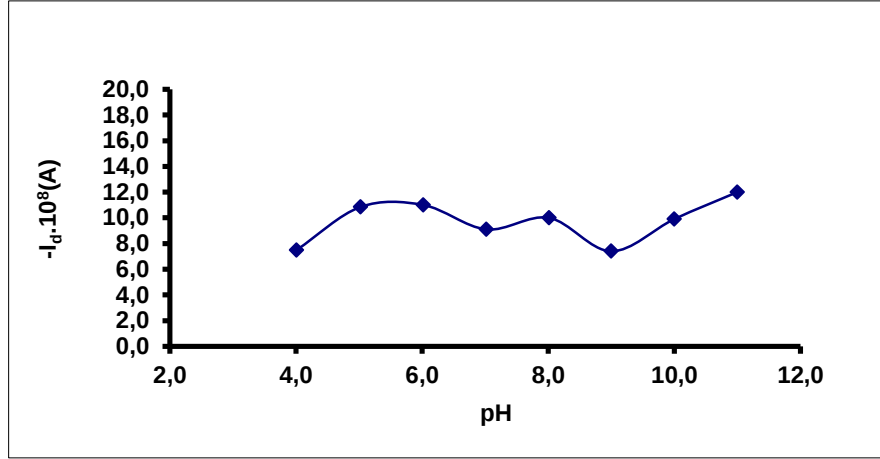
Direkt boyarmaddesinin Ag elektrotta DCV davranışını incelemek amacıyla yapılan deneysel çalışmalarda elde edilen voltamogramlar Şekil 4.3.46'da, pik potansiyelleri ve akım değerleri Çizelge 4.3.12.'de, pik akımlarının ve potansiyellerinin, pH ile değişimleri ise Şekil 4.3.47. ve Şekil 4.3.48.'de verilmiştir. DCV'den elde edilen voltamogramlar (Denklem 2.1.27.) kullanılarak elde edilen αn değerlerinin pH ile değişimi Şekil 4.3.49.'da verilmiştir.



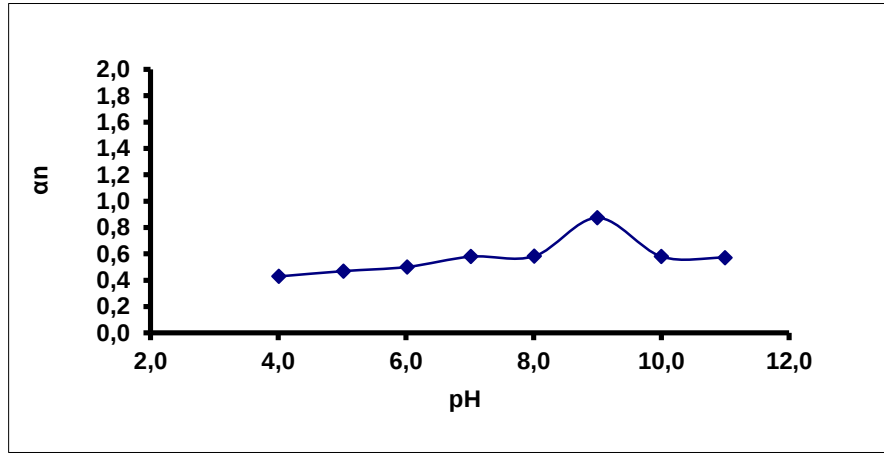
Şekil 4.3.46. DB için Ag elektrotta BR tamponunda pH: 3,00, 5,00, 7,00, 9,00'da elde edilen DCV voltamogramları



Şekil 4.3.47. DB için Ag elektrotta BR tamponunda $E_{1/2}$ -pH değişimi



Şekil 4.3.48. DB için Ag elektrotta BR tamponunda I_d -pH değişimi

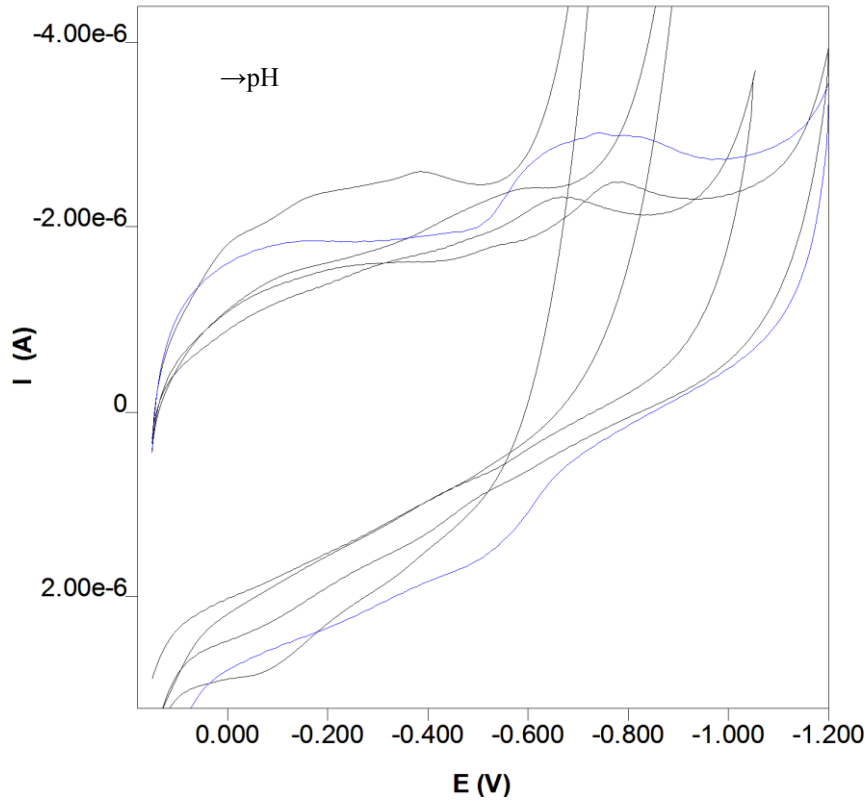


Şekil 4.3.49. DB için Ag elektrotta BR tamponunda $E_{1/2}$ -pH değişimi

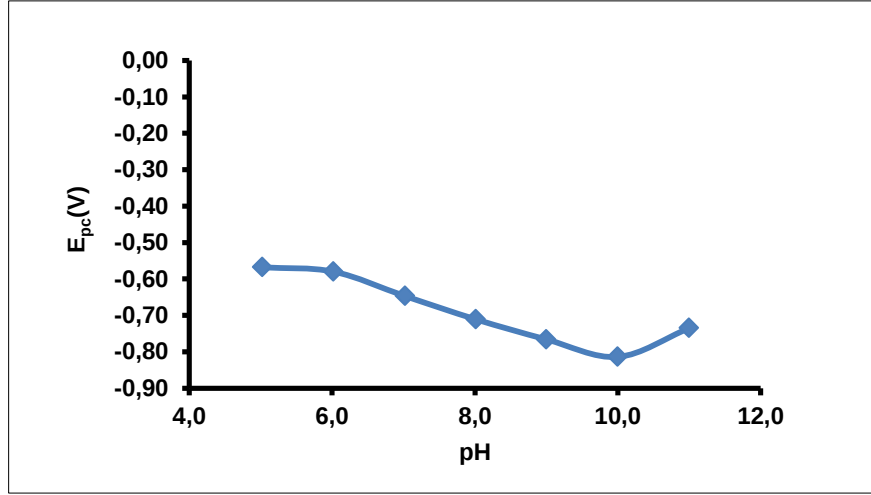
Çizelge 4.3.12. DB için Ag elektrotta BR tamponunda pik potansiyel ve akım değerleri

DCV			
pH	αn	$E_{1/2} (V)$	$-I_d \cdot 10^8 (A)$
4,01	0,43	-0,273	7,49
5,02	0,47	-0,381	10,84
6,02	0,50	-0,459	11,00
7,02	0,58	-0,571	9,10
8,01	0,58	-0,608	10,00
9,00	0,87	-0,656	7,40
10,00	0,58	-0,658	9,90
11,00	0,57	-0,614	12,00

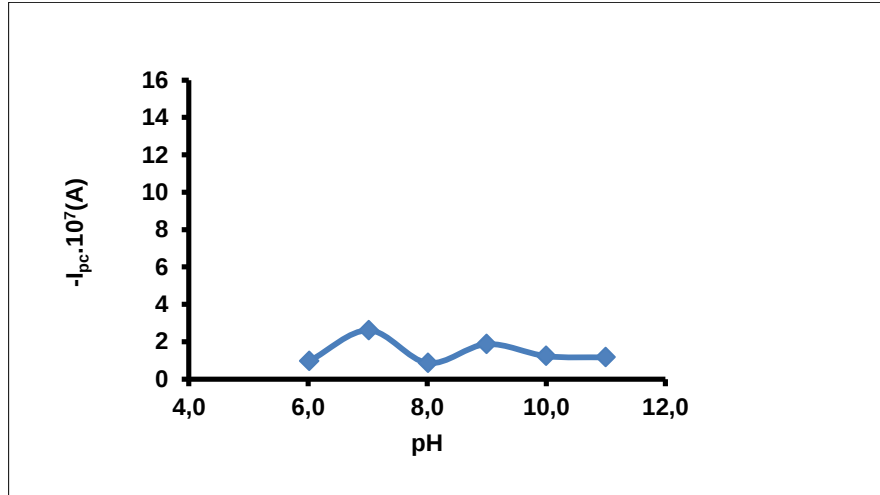
Direkt boyarmaddesinin Ag elektrotta CV davranışını incelemek amacıyla yapılan deneysel çalışmalarda elde edilen voltamogramlar Şekil 4.3.50.'de, pik akımlarının ve potansiyellerinin pH ile değişimleri Şekil 4.3.51. ve Şekil 4.3.52.'de, pik potansiyel ve akım değerleri Çizelge 4.3.13.'de, farklı tarama hızlarındaki CV voltamogramları Şekil 4.3.53.'de, pik akım ve potansiyelleri Çizelge 4.3.14., pik akımlarının tarama hızı ve tarama hızının karekökü ile değişimleri ise Şekil 4.3.54., Şekil 4.3.55.'de verilmiştir.



Şekil 4.3.50. DB için Ag elektrotta BR tamponunda pH: 3,00, 5,00, 7,00, 9,00'da elde edilen CV voltamogramları ($v = 200$ mV)



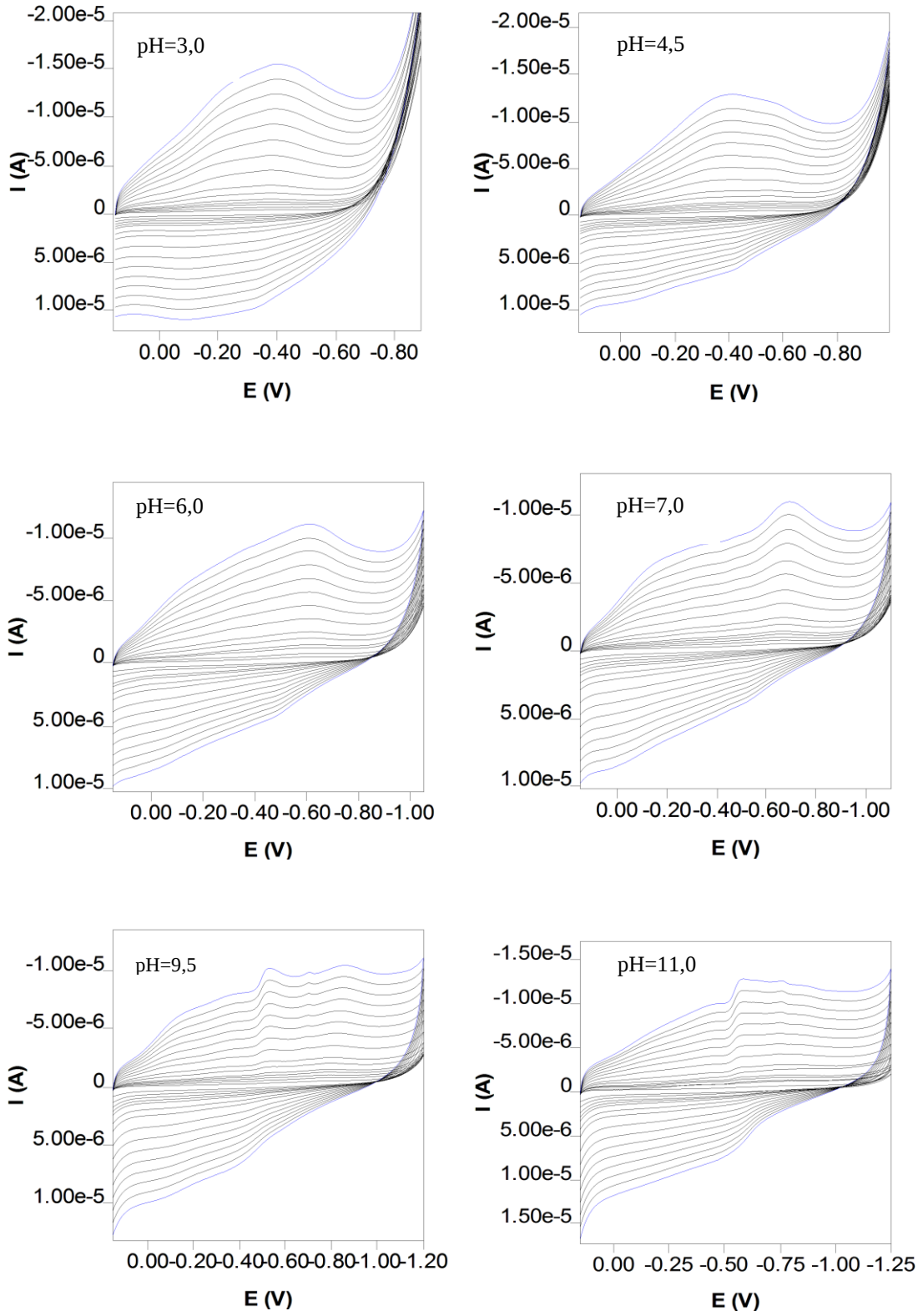
Şekil 4.3.51. DB için Ag elektrotta BR tamponunda E_{pc} -pH değişimi



Şekil 4.3.52. DB için Ag elektrotta BR tamponunda I_{pc} -pH değişimi

Çizelge 4.3.13. DB için Ag elektrotta BR tamponunda pik potansiyel ve akım değerleri

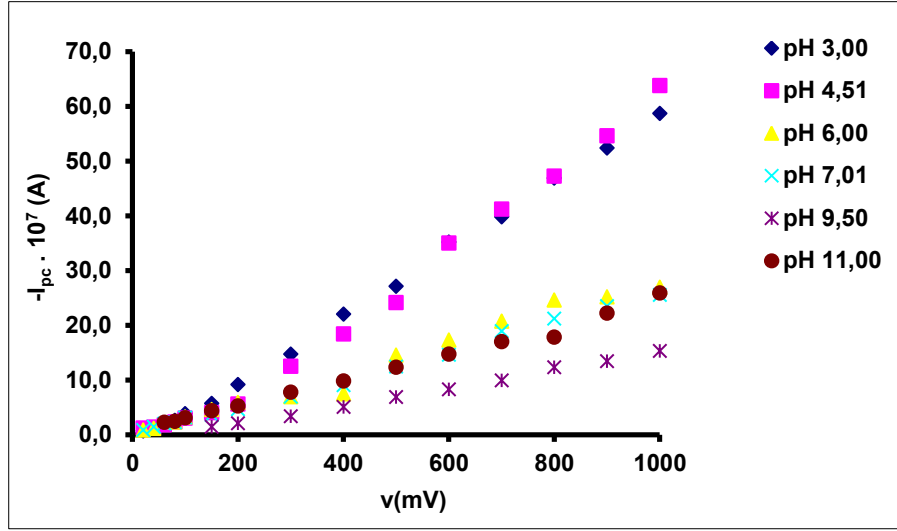
CV		
pH	E_{pc} (V)	$-I_{pc} \cdot 10^7$ (A)
6,02	-0,580	0,96
7,02	-0,647	2,61
8,01	-0,711	0,86
9,00	-0,766	1,87
10,00	-0,814	1,23
11,00	-0,735	1,16



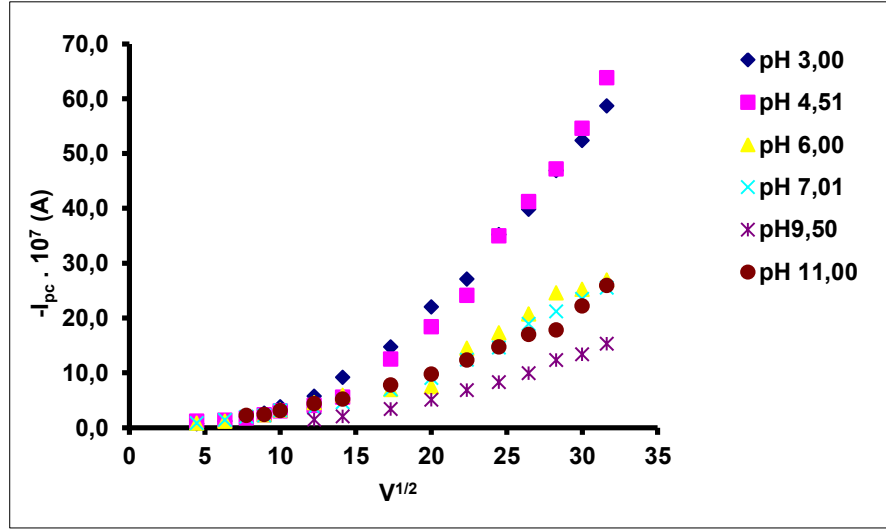
Şekil 4.3.53. DB için Ag elektrotta BR tamponunda pH: 3,00, 4,50, 6,00, 7,00, 9,50, 11,00'de farklı tarama hızlarındaki CV voltamogramları

Çizelge 4.3.14. DB için Ag elektrotta BR tamponunda pH:3,00, 4,51, 6,00, 7,01, 9,50, 11,00'de elde edilen farklı tarama hızlarında CV voltamogramlarının pik potansiyeli ve pik akım değerleri

	pH= 3,00		pH= 4,51		pH= 6,00		pH=7,01		pH=9,50		pH=11,00	
Tarama Hızı (mV/s)	E_{pc} (V)	-I_{pc}·10⁷(A)	E_{pc} (V)	-I_{pc}·10⁷(A)	E_{pc} (V)	-I_{pc}·10⁷(A)	E_{pc} (V)	-I_{pc}·10⁷(A)	E_{pc}(V)	-I_{pc}·10⁷(A)	E_{pc}(V)	-I_{pc}·10⁷(A)
20	-0,433	0,68	-0,445	1,19	-0,584	0,84	-0,647	0,82	-	-	-	-
40	-0,362	1,14	-0,544	1,37	-0,592	1,14	-0,647	1,41	-	-	-	-
60	-0,358	1,94	-0,544	1,76	-	-	-0,636	2,00	-	-	-0,719	2,24
80	-0,374	2,60	-0,536	2,31	-0,616	2,31	-0,651	2,22	-	-	-0,727	2,40
100	-0,350	3,81	-0,505	3,03	-0,576	3,22	-0,639	3,14	-	-	-0,727	3,08
150	-0,362	5,71	-0,544	4,01	-0,572	4,56	-0,655	3,61	-0,528	1,44	-0,739	4,37
200	-0,354	9,17	-0,540	5,56	-0,572	5,89	-0,659	4,64	-0,528	2,05	-0,743	5,22
300	-0,382	14,70	-0,409	12,50	-0,576	6,93	-0,667	6,93	-0,524	3,36	-0,739	7,74
400	-0,362	22,00	-0,405	18,40	-0,608	7,46	-0,671	9,04	-0,524	5,07	-0,751	9,78
500	-0,378	27,10	-0,386	24,10	-0,572	14,50	-0,675	12,40	-0,524	6,84	-0,759	12,30
600	-0,382	35,20	-0,358	35,00	-0,588	17,30	-0,679	14,60	-0,520	8,27	-0,755	14,70
700	-0,378	39,80	-0,354	41,20	-0,588	20,70	-0,675	18,90	-0,524	9,92	-0,755	17,00
800	-0,397	46,90	-0,362	47,20	-0,588	24,60	-0,687	21,20	-0,528	12,30	-0,759	17,80
900	-0,382	52,40	-0,362	54,60	-0,596	25,20	-0,687	23,50	-0,528	13,40	-0,759	22,20
1000	-0,401	58,70	-0,366	63,80	-0,604	26,90	-0,691	25,50	-0,524	15,30	-0,762	25,90



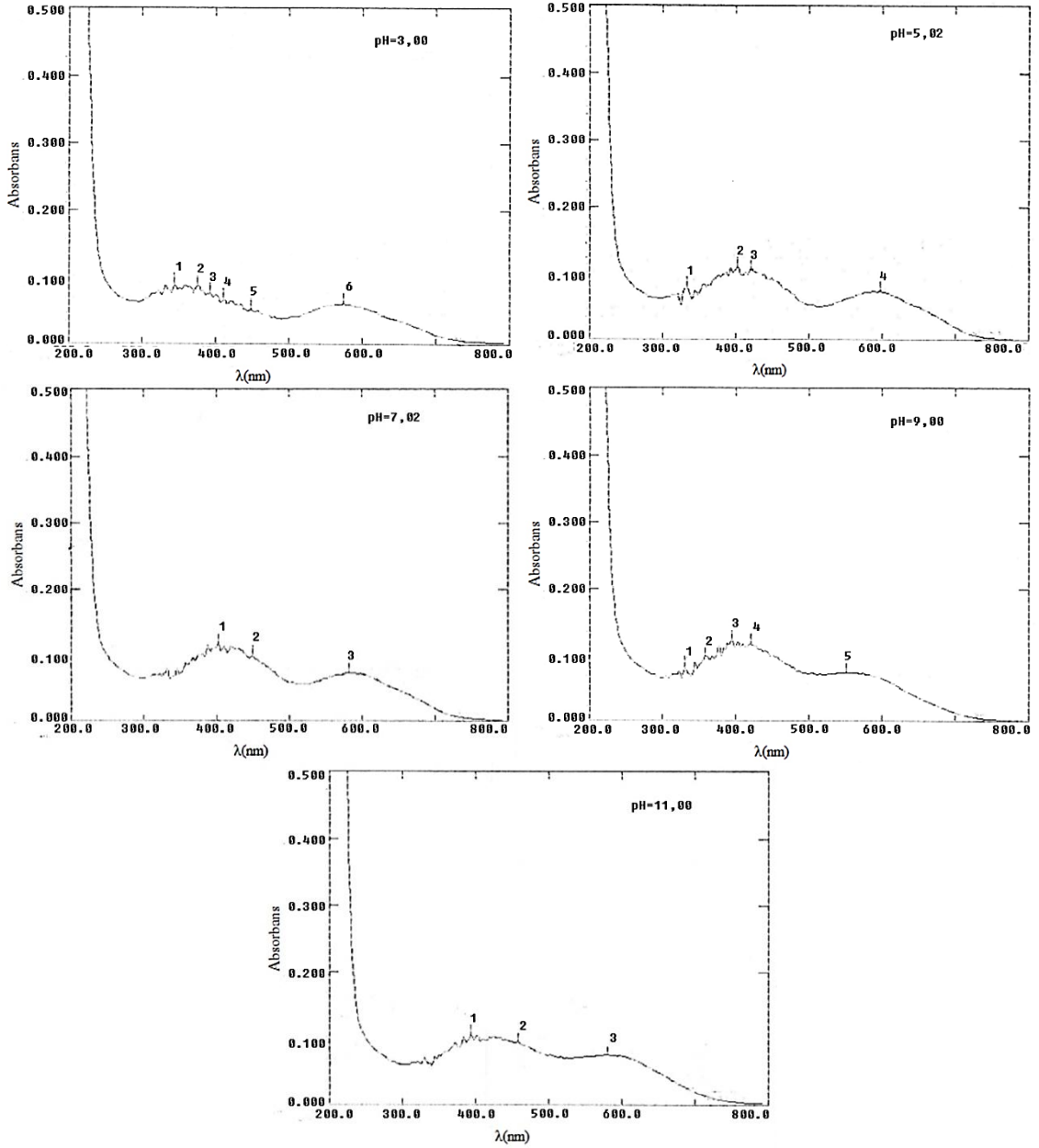
Şekil 4.3.54. DB için Ag elektrotta BR tamponunda I_{pc} - v grafiği



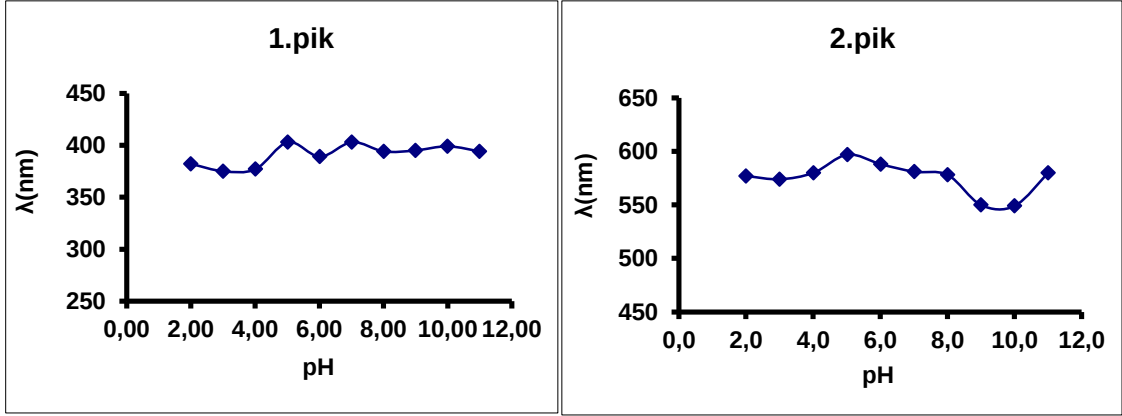
Şekil 4.3.55. DB için Ag elektrotta BR tamponunda I_{pc} - $v^{1/2}$ grafiği

4.3.4. UV çalışması

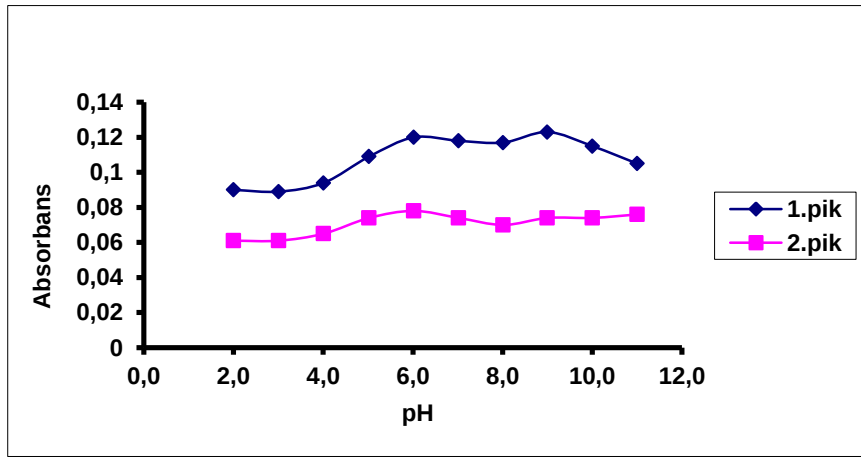
Yapılan UV çalışmada elde edilen spektrumlar Şekil 4.3.56.'da, absorbans ve dalga boyu değerleri Çizelge 4.3.14.'de, pH ile değişimi ise Şekil 4.3.57. ve Şekil 4.3.58.'de verilmiştir.



Şekil 4.3.56. DB için BR tamponunda pH: 3,00, 5,02, 7,02, 9,00, 11,00'de elde edilen Absorbans değerleri



Şekil 4.3.57. DB için BR tamponunda pH: 2,0, 3,00, 4,01, 5,02, 6,02, 7,02, 8,01, 9,00, 10,00, 11,00'da λ (nm)-pH değişimi



Şekil 4.3.58. DB için BR tamponunda pH: 2,00, 3,00, 4,01, 5,02, 6,02, 7,02, 8,01, 9,00, 10,00, 11,00'da Abs-pH değişimi

Çizelge 4.3.15. DB için BR tamponunda farklı pH değerlerindeki Abs. - λ (nm) değerleri

	1. pik		2. pik	
pH	λ (nm)	Absorbans	λ (nm)	Absorbans
2,00	382	0,09	577	0,061
3,00	375	0,089	574	0,061
4,01	377	0,094	580	0,065
5,02	403	0,109	597	0,074
6,02	389	0,120	588	0,078
7,02	403	0,118	581	0,074
8,01	394	0,117	578	0,070
9,00	395	0,123	550	0,074
10,00	399	0,115	549	0,074
11,00	394	0,105	580	0,076

5. SONUÇ VE TARTIŞMA

5.1. MORDANT BOYA

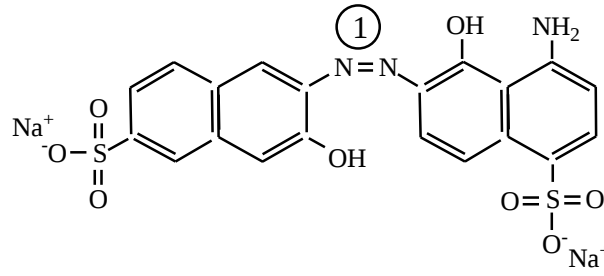
5.1.1. Cıva Elektrot

Mordant boyarmaddeye ait deneysel çalışmalar Bölüm 4.1.1.'de verilmiştir. Mordant boyarmaddesinin açık formülüne bakıldığında azo grup olmak üzere bir elektroaktif grubun olduğu görülür (Bölüm 1.2. ve Şekil 5.1.1.)

SWV voltamogramları incelendiğinde (Şekil 4.1.1.), asidik, nötral ve bazik bölgede tek bir katodik pikin olduğu aynı zamanda pH: 2,0'den başlayan yayvan bir omuzun varlığı gözlenmektedir. pH'ının artmasıyla pik akım değerleri artmaktadır. pH: 5,5-7,0 arasında akım değerleri yaklaşık sabit kalmakla birlikte. pH: 7,5-9,5 arasında pH'nın artışıyla pik akım değerleri artmakta ve $\text{pH} \geq 10,0$ 'da ise azalmaktadır (Şekil 4.1.3.).

DPP polarogramları incelendiğinde SWV voltamogramlarında olduğu gibi pH: 2,0'den başlayan yayvan bir omuzun olduğu gözlenmektedir. Şekil 4.1.4.'de pH: 3,0-4,0 arasında pik akımlarının yaklaşık sabit kaldığı, sonrasında pH'nın artışıyla pH: 7,5'e kadar pik akımlarının azaldığı, $\text{pH} \geq 8,0$ 'de pik akım değerlerinin tekrar arttığı ve $\text{pH} \geq 10,5$ 'den sonra akım değerlerinin azaldığı görülmektedir.

SWV voltamogramları ve DPP polarogramları birlikte değerlendirildiğinde benzerlikler olduğu görülür. Polarogram ve voltamogramlarda yayvanlık pH: 7,0 civarında pik akımdeğerlerinde bir minimumluk olduğu ve $\text{pH} < 7,0$ ve $\text{pH} > 7,0$ değerlerinde pik akım değerlerinde artış ve azalmaların olduğu görülür. Bu durumun Mordant boyarmaddenin açık formülü dikkate alındığında iyon dengelerinden kaynaklandığı asidik ve bazik formlarından dolayı değişimin meydana geldiği söylenebilir. Literatürdeki pK_a (Ghoneim ve ark., 2008) değerleri ile benzer uyumluluk gösterdiği görülür. Boyarmaddelerin literatürdeki çalışmaları dikkate alındığında elektrot yüzeyine kuvvetli adsorbe olmaları nedeniyle yayvan pikler elde edilmesinin beklenen bir durum olduğu söylenmektedir. Aynı zamanda kademeli reaksiyon oluşumundan da söz edilebilir (Nigovic ve ark., 2001; Ma, 2009; Uçar ve ark., 2010; Menek ve ark., 1996; Nigovic ve ark., 2005). Bu literatür bilgilerinin şekiller ve tablolarla uyumlu olduğu görülmüştür.



Şekil 5.1.1. MB'ın açık yapı formülünde elektroaktif grup gösterimi

DCP polarogramları incelendiğinde (Şekil 4.1.7.) tek bir dalga olduğu, çalışılan bütün pH aralığında pik maksimumlarının da varlığı görülmektedir. Bu durum yukarıda SWV ve DPP voltamogramlar ve polarogramlarda da belirtildiği üzere adsorpsiyon etkisinden kaynaklandığı ve yukarıdaki tekniklerle elde edilen verilerle uyumludur (Bölüm 1.1.1.). Tüm pH aralıklarında pik akım değerlerinin yaklaşık sabit kaldığı ve pik potansiyellerinin negatif değerlere kaydığı görülmektedir. ön değerleri (Bölüm 2.2.1.9. ve denklem 2.1.27.) yaklaşık sabit kalmaktadır.

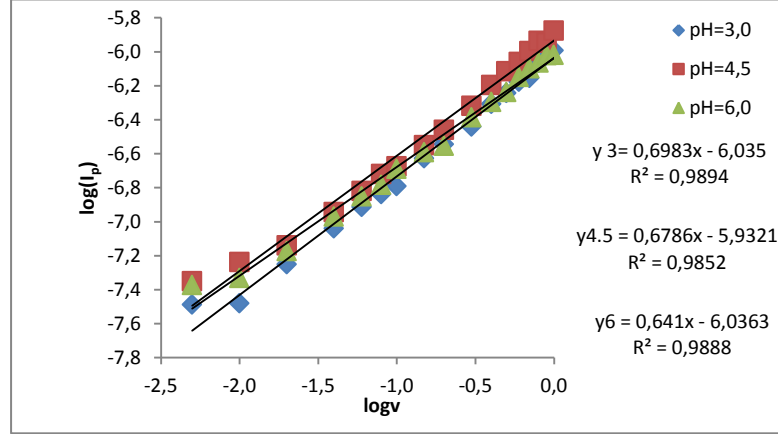
DC polarografisinde gözlenen dalga yüksekliklerinin değişimi elektrot reaksiyonunda aktarılan elektron sayısının tahmininde kullanılabilmektedir (Meites, 1965; Issa ve ark., 1973; Florence, 1965; Barek, 1985). Şekil 4.1.9.'da verilen difüzyon akımlarının pH ile değişimine bakıldığında difüzyon akımı $1,75 \cdot 10^{-8}$ - $2,00 \cdot 10^{-8}$ amper aralığında hemen hemen sabit kalmaktadır. Difüzyon akımının asidik, nötral ve bazik bölgede aynı değere sahip olması elektrot reaksiyonunda, aktarılan elektron sayısının da değişmediğini göstermektedir.

Özellikle akım pH değişimleri dikkate alındığında polarografik verilerde ayrışma sabitine bağımlı olarak değişim olduğu yukarıda görülmektedir. Benzer durumlar UV-görünür spektrumlar yardımıyla da incelenebilir (Bölüm 2.2.5.). Bu amaçla mordant boyarmaddesine ait farklı pH değerlerinde elde edilen spektrumlar Bölüm 4.1.4., Şekil 4.1.52., 4.1.53. ve 4.1.54.'de verilmiştir. Şekil ve çizelge değerleri incelendiğinde tek bir pikin olması, voltamogram ve polarogramlarda benzer bir değişimle karşılaşılmış olunmasının, boyarmaddenin asit baz dengesinin sonucu farklı formlara karşılık gelen türlerden kaynaklandığı söylenebilir. Şekil 4.1.55.'de tek bir pikin olduğu görülmekte ve pH'nın artmasıyla absorbans değerleri artmaktadır. λ 'nın pH ile değişimi incelendiğinde pH:6,0'da en düşük dalga boyu değerine sahip olduğu görülmektedir. pH>6,0'da pH'nın artmasıyla dalga boyu değerleri artmaktadır (Şekil 4.1.53.)

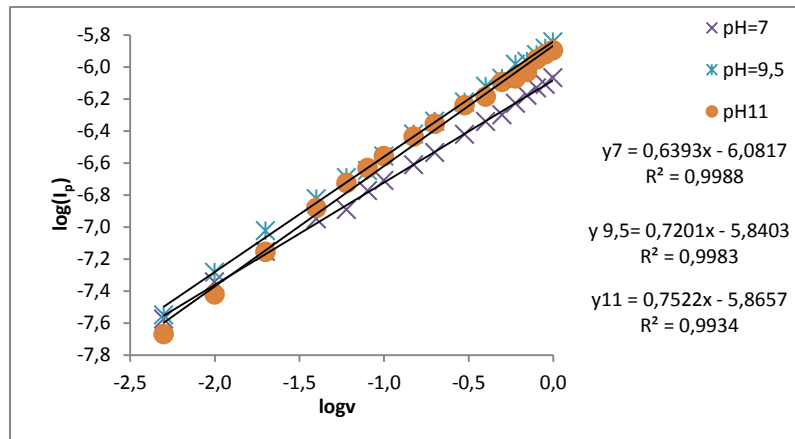
Boyarmaddenin CV voltamogramları incelendiğinde (Şekil 4.1.11.) tüm pH değerlerinde sadece katodik pik gözlenmesi tam tersinmez reaksiyon olduğunu göstermektedir (Menek, 1994, 1995, 1996, 1997, 1998; Mandic ve ark., 2004; Yasin, 2006; Sun ve ark., 2005; Socha ve ark., 2007; Dubenska ve ark., 2001; Mirceski ve ark., 2004; Guo ve ark., 2006). Elektrot reaksiyonunu hızlı bir kimyasal reaksiyonun takip etmesi dönüşümlü voltamogramlarda anodik pikin gözlenmesini engelleyebilir. Bu durumu araştırmak üzere farklı pH değerlerinde 10-1000 mV /s tarama hızları aralığında alınan dönüşümlü voltamogramlara bakıldığında (Şekil.4.1.14.) tarama hızının artırılmasıyla herhangi bir anodik pik gözlenmemiştir. Bu durum elektrot reaksiyonu sonrasında boyarmaddenin azo grubundan parçalanarak ikiye bölündüğünü göstermektedir (Laitinen ve Kneip, 1956; Florence, 1965; Barek, 1985; Hart ve Smyth, 1980; Menek, 1994; Eriksson ve Nyholm, 2001; Ghoneim ve ark., 2008). Elektrot reaksiyonunun niteliğini anlamak üzere çizilen I_p -v ve I_p -v^{1/2} grafikleri (Şekil 4.1.15., 4.1.16.) incelendiğinde tarama hızı ile pik potansiyelinin doğrusal artmayışı bütünüyle adsorpsiyon kontrollü bir olayın olmadığını göstermektedir. I_p -v^{1/2} grafiği incelendiğinde grafikte yer alan bütün pH değerleri için akımın doğrusal olarak arttığı gözlenmektedir. Pik akımın tarama hızının karekökü ile doğrusal değişimi ve değişimin orijinden başlaması difüzyon kontrollü bir elektrot olayının ağırlıkta olduğunu göstermektedir (Meites.,L, 1965;Sun ve ark., 2005a; Li ve ark., 2007; Kariyajjanavar ve ark., 2010; Kariyajjanavar ve ark., 2011). Farklı pH değerleri için eğimlerin farklı olması asidik ve bazik bölgedeki eğimlerin yüksek, pH:7,0 civarındaki nötral bölgede düşük olması pH:7,0 civarında elektrot reaksiyonunun daha tersinmez olduğunu ve buna bağlı olarak elektrot reaksiyon hızının daha düşük olduğuna işaret etmektedir. Bu değişim SWV, DPP ve CV akımlarında pH:7,0 civarındaki düşme ile ve Şekil 4.1.53., 4.1.54.'de verilen absorpsiyon verileri ile uyum içerisinde.

Elektrot reaksiyonunun difüzyon kontrollü olması halinde log I_p -logv grafikleri çizildiğinde doğrusal değişimin eğimi 0,5 değerine eşit olmalıdır (Meites, 1965; Bard ve Faulkner, 1980; Jung ve ark., 2010; Dubenska ve ark., 2001; Uçar ve ark., 2002; Nigovic ve ark., 2005). Farklı pH değerleri için hesaplanan eğim değerleri Şekil 5.1.2. ve 5.1.3.'de verilmiştir. Eğim değerleri pH değerleri için çok değişmemekle birlikte 0,64-0,75 aralığında olduğu görülmüştür. Eğim değerinin 0,5 değerinden fazla çıkması elektrot reaksiyonunun tam difüzyon kontrollü olmadığını ve kısmen adsorpsiyonun da katkıda bulunduğunu göstermektedir (Şekil 4.1.7.) (Guo ve ark., 2004; Guo ve ark.,

2006). Farklı pH değerleri için verilen doğrusal polarogramlar üzerinde bütün pH değerleri için küçük bir dalga maksimumunun yer alması da adsorpsiyonun varlığını desteklemektedir.



Şekil 5.1.2. MB için BR tamponunda farklı pH:3,0, 4,5, 6,0, için logv-logI grafiği



Şekil 5.1.3. MB için BR tamponunda farklı pH:7,0, 9,5, 11,0, için logv-logI grafiği

Mordant boyarmaddesinin cıva elektrotta indirgenme davranışını incelemek üzere yapılan çalışmalara bakıldığında SWV , DPP, DCP ve CV teknikleri ile alınan pik ve dalgaların tüm pH aralığı boyunca tek olduğu görülmüştür (Şekil 4.1.1., 4.1.4., 4.1.7, 4.1.11.).

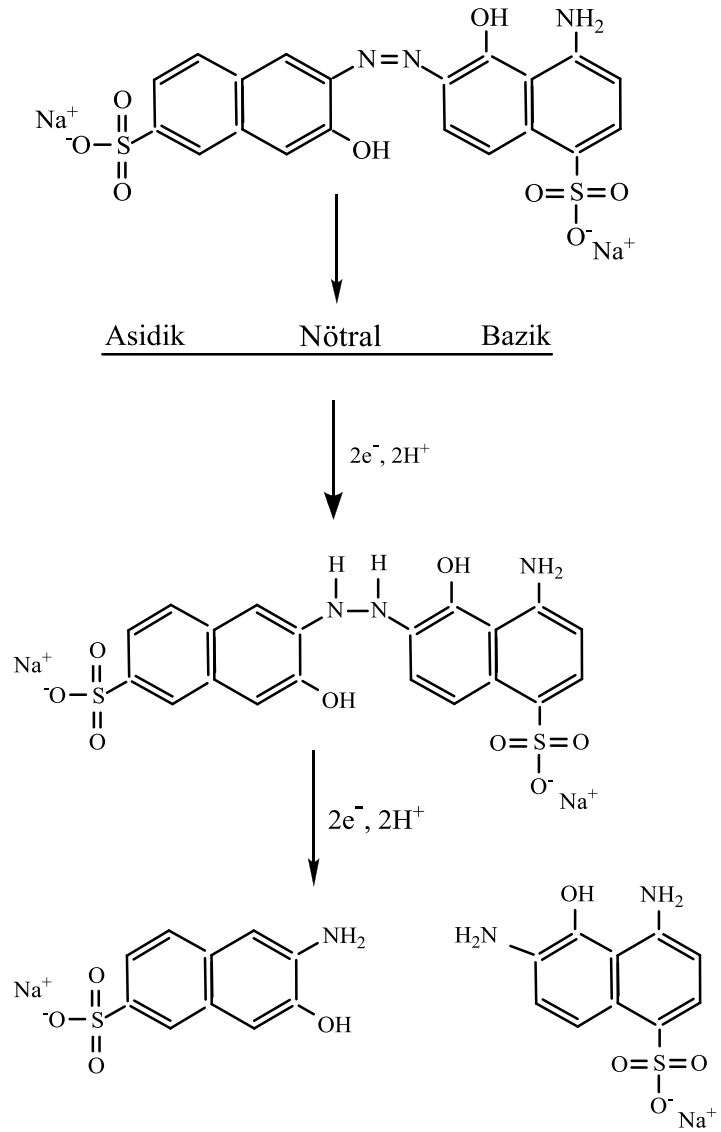
SWV, CV ve DPP'deki akımların pH:7,0 civarında düşmesiyle beraber iki bölgeye ayrılmış olduğu görülmektedir (Şekil 4.1.3, 4.1.6, 4.1.13). Pik akımındaki bu değişimler elektrot reaksiyon hızında değişim olduğuna işaret eder. Şekil 4.1.53.'de verilen mordant boyarmaddesinin maksimum absorpsiyon yaptığı dalga boyunda aynı

pH civarında belirgin bir şekilde değiştiği görülmektedir. Şekil 4.1.54.'de verilen pH ile absorpsiyon miktarındaki değişimde de absorpsiyonun pH:6,0 civarında artarak sabit kalması, çözelti ortamında yeni bir türün olduğunu doğrulamaktadır. Bu yeni türün azo grubuna komşu naftalin halkalarındaki o-pozisyonunda yer alan -OH gruplarının iyonlaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Erikson ve ark., 1999, 2001; Danesvar ve ark., 2003) Pik potansiyellerinin pH ile değişimi Şekil 4.1.2, 4.1.5.'de doğrusallıktan hafif bir sapma ile kendini göstermektedir. SWV, CV ve DPP'deki pik potansiyeli ile DC polarografisindeki yarı dalga potansiyelinin pH ile değişimi birbiri ile uyumlu olarak yaklaşık 60 mV /pH eğimi ile negatif potansiyellere kaydığı gözlenmiştir (Şekil 4.1.2, 4.1.5, 4.1.8 ve 4.1.12.). Pik potansiyelinin artan pH değeri ile negatif değere kayması indirgenmenin zorlaştığını ve elektrot reaksiyonunun protonlanma ile birlikte yürüdüğünü göstermektedir. Bu negatif kayma yüksek pH değerlerinde çözelti içindeki hidrojen iyonları konsantrasyonunun azalması ile açıklanabilir.

Şekil 4.1.14.' de verilen CV voltamogramlarda tek bir katodik pikin gözlenmesi literatürde yer alan çalışmalar dikkate alındığında azo grubu genelde $2e^-/2H^+$ olarak önce hidrazo bileşiğine dönüşür bazı durumlarda indirgenme daha öteye gitmemektedir. Bazı durumlarda ise $2e^-/2H^+$ daha alarak karşılık gelen aminlere dönüşür (Goyal ve ark., 1993; Nigovic ve ark., 2001, 2005). Böyle bir durumda voltamogramda ardı ardına iki pikin gözlenmesi oluşan hidrazo bileşiğinin azo bileşiğinden daha zor indirgendiğini gösterir. Bazı bileşiklerde ise birinci basamakta oluşan hidrazo bileşiği önceki azo bileşiğinden daha kolay indirgenir ve voltamogramda daha büyük pik yüksekliğine sahip tek bir indirgenme piki oluşur.

CV voltamogramlar (Şekil 4.1.11.) ve CV voltamogramlarının tarama hızı ile değişimi (Şekil 4.1.14.) difüzyon akımı ile birlikte değerlendirildiğinde azo grubunun $4e^-/4H^+$ olarak tek basamakta parçalanarak karşılık gelen amin türevlerine dönüştüğünü düşündürmektedir (Laitinen ve Kneip,1956; Florence,1965; Barek,1985; Issa ve ark.,1973;Goyal, 1998; Nigovic ve ark., 2001; Menek, 2004; Uçar ve ark., 2010; Karaman, 2009).

Tüm teknikler birlikte değerlendirildiğinde Mordant boyarmaddesinin deneysel bulgulara dayanılarak önerilen indirgenme mekanizması aşağıda verilmiştir.



5.1.2. Camsı Karbon Elektrot

GC elektrottaki değerlendirmeler cıva elektrottaki çalışma sistematığı dikkate alınarak yapılmıştır. Elde edilen veriler cıva elektrottaki kadar açık olmamakla birlikte bazı deneysel verilerde belirsizliklerle karşılaşmıştır. Bunun nedeninin katı elektrotlarda genellikle yüksek konsantrasyonda çalışma yapılması, boyarmaddenin uygun konsantrasyon limitlerine ulaşamadığı düşünülmektedir. Bununla beraber mordant boyarmaddesinin camsı karbon elektrottaki deneysel çalışmaları Bölüm 4.1.2.'de bilgiler dikkate alınarak değerlendirmeye çalışılmıştır.

SWV voltamogramları incelendiğinde (Şekil 4.1.17.), $\text{pH} < 9,50$ 'de iki pik, $\text{pH} \geq 9,50$ 'de tek pikin olduğu gözlenmiştir. Asidik bölgede birinci pikin akım değeri ikinci pikin akım değerinden oldukça büyüktür. $\text{pH}: 2,0-4,0$ arasında birinci pik akım değerleri keskin bir iniş ve çıkışlar göstermektedir. İkinci pikte ise değişim büyük değildir. Özellikle bazik bölgede elde edilen voltamogramlarda akım değerleri her iki pik için de oldukça düşüktür. Bu nedenle bazik bölge ile ilgili net değerlendirmeler yapılamamıştır.

DPV voltamogramlarında SWV'de olduğu gibi bazik bölgede çok iyi veriler elde edilememesinden dolayı asidik ve bazik bölge için birlikte değerlendirmeye yer verilememiştir. Artan pH ile pik potansiyel değerleri çalışılan tüm pH değerlerinde negatif değerlere kaymaktadır. Bu durum SWV ile uyumludur.

SWV ve DPV teknikleri birlikte değerlendirildiğinde yaklaşık benzer sonuçlarla karşılaşılır. Asidik bölgede iki, bazik bölgede ise tek bir pikin varlığı, asidik bölgede iki kademeli bazik bölgede ise tek kademeli bir elektrot reaksiyonunun olduğunu göstermektedir. Pik potansiyelinin negatife kayması, her iki pikin de proton katılımı şeklinde elektrot reaksiyonu olduğunu gösterir. Piklerin yayvan ve geniş olması dolayısıyla cıva elektrotta olduğu gibi adsorpsiyondan kaynaklandığı kanaatine varılmıştır.

DCV voltamogramları incelendiğinde oldukça yayvan tek bir dalga olduğu, artan pH ile pik potansiyelinin negatife kaydığı pik akımlarının ise özellikle nötral ve bazik bölgede çok değişmediği Şekil 4.1.23., 4.1.25.'de görülmektedir. an ve difüzyon akım değerlerinin fazla değişmemesi elektrot reaksiyonunda aktarılan elektron sayısının hemen hemen aynı olduğu sonucuna yorulabilir.

CV voltamogramları incelendiğinde (Şekil 4.1.27.) asidik bölgede iki katodik ve anodik, bazik bölgede ise tek katodik ve anodik pik gözlenmektedir. Asidik bölgede

pH:2,0-4,0 aralığında pik akım değerleri her iki pik için de keskin artış ve azalış göstermektedir. pH:4,0'den sonra ikinci pikin yokluğunda birinci pik akım değerlerinde artan pH ile artma gözlemlenmektedir (Şekil 4.1.29.). Farklı tarama hızına bağlı grafikler incelendiğinde pH:3,0'de iki katodik, diğer pH değerlerinde tek katodik pik gözlenmektedir. Tarama hızının artmasıyla pik akım değerlerinin de arttığı çizelge 4.1.10.'da görülmektedir. Şekil 4.1.33. ve 4.1.34. incelendiğinde pH:3,0'de tarama hızı ve tarama hızının kareköküne karşı üssel, pH:4,5, 6,0, 7,0 yani asidik ve nötral bölgede doğrusal değişimin olması elektrot reaksiyonunun farklı olduğu sonucu çıkarılabilir.

SWV, DPV, DCV ve CV voltamogramlar birlikte dikkate alındığında asidik ve nötral bölgede voltamogramlar irdelenebilecek düzeyde elde edilmiş, bazik bölgede ise elde edilen verilerin değerlendirilmeye yeterli olmaması nedeniyle burada yorum yapılmamıştır. Boyarmaddenin bazik formunun elektroaktif olmayışından ya da izlenemeyecek kadar düşük akımlar vermesinden kaynaklandığı düşünülebilir.

İndirgenme potansiyellerinin pH' ya bağlılığı incelendiğinde tüm voltamogram için pik potansiyellerinin negatif değerlere kaydığı, SWV ve DPV'de değişim hızının ise yaklaşık 0,059'a eşit olduğu görülür (Şekil 4.1.18., 4.1.21., 4.1.24., 4.1.28.) Bu durum elektrot reaksiyonun hidrojen iyonu içerdiğini, aktarılan elektron sayısı ile proton sayısının eşit olduğunu göstermektedir (Dubenska ve ark., 2001; Pereira ve ark., 2002; Sun ve ark., 2005; Guaratini., 2001; Ghoneim ve ark., 2008).

Cıva elektrot ile karşılaştırıldığında asidik bölgede kinetik kontrollü elektrot reaksiyonu olduğu, tersinmez reaksiyon olduğu parçalanma ürünlerinden anodik pik olduğu sonucuna varılabilir.

5.1.3. Gümüş Elektrot

Gümüş elektrottaki değerlendirmeler cıva elektrottaki çalışma sistemi dikkate alınarak yapılmıştır. Elde edilen veriler cıva elektrottaki kadar açık olmamakla birlikte bazı deneysel verilerde belirsizliklerle karşılaşmıştır. Bunun nedeninin katı elektrotlarda genellikle yüksek konsantrasyonda çalışma yapılması, boyarmaddenin uygun konsantrasyon limitlerine ulaşamadığı olarak düşünülmektedir. Mordant boyarmaddesinin gümüş elektrottaki deneysel çalışmaları Bölüm 4.1.3.'de verilmiş olup bu bilgiler dikkate alınarak değerlendirme yapılmıştır.

SWV voltamogramları incelendiğinde (Şekil 4.1.37) pH:4,50-8,0 arası pik akımlarının arttığı görülmektedir. SWV voltamogramları pik potansiyeli ve pik akım

değerleri (Çizelge 4.1.11) incelendiğinde pH'nın artmasıyla pik potansiyeli fazla değişmemektedir. Voltamogramların blank (kör) ölçümleriyle yakın değerlerde geldiği gözlenmiştir. Bunun nedeni katı elektrotlarda yüksek konsantrasyonda çalışılmasının gerekliliği ve aktif elektrot yüzeyinin azalması olabilir.

DPV voltamogramları incelendiğinde pH:4,0'den sonra blank (kör) ölçümlerle yaklaşık aynı pik potansiyel değerlerinde geldiği, yayvan pikin yanında daha negatif potansiyelde pik oluştuğu ve bu pikin pH: 8,5'den sonra kaybolduğu ve iki kademeli reaksiyon olduğu gözlenmektedir (Menek,1994; Menek ve Karaman, 2005; Nigovic ve ark., 2001; Goyal ve ark., 1998). pH'nın artmasıyla pik potansiyeli asidik bölgede daha pozitif, bazik bölgede ise daha negatif değerlere kaymaktadır (Şekil 4.1.38. ve Şekil 4.1.39.). SWV'da olduğu gibi ölçümler kör ölçümlerle benzeşmektedir.

DCV voltamogramları incelendiğinde iki dalganın olduğu görülür (Şekil 4.1.41, Çizelge 4.1.13). pH:3,0'den itibaren iki dalga görülmektedir. pH: 7,0-9,0 arasında tek bir dalga, pH>9,0'da tekrar iki dalga ve her iki dalgada da pik potansiyelinin pH'nın artışıyla daha negatif değerlere kaydığı görülmektedir (Şekil 4.1.42). pH'nın artmasıyla pik akım değerleri artmaktadır (Şekil 4.1.43.). İkinci dalga pik akım değerleri birinci dalganinkinden daha büyüktür. Asidik bölgede ikinci dalganın an değerleri birinci dalganın an değerlerine göre daha büyük olduğu, bazik bölgede ise yaklaşık benzer sonuçlar verdiği Şekil 4.1.44. ve Çizelge 4.1.13.'de görülmektedir.

CV voltamogramları incelendiğinde (Şekil.4 1.45.) asidik bölgede iki katodik ve anodik, bazik bölgede ise tek katodik ve anodik pik gözlenmektedir. Pik potansiyelleri pH'nın artışıyla da negatif değerlere kaymaktadır (Şekil 4.1.46.). Bu durum diğer tekniklerle de uyumludur (Menek, 1994, 1995,1996; Dubenska ve ark., 2001; Pereira ve ark., 2002; Sun ve ark., 2005; Guaratini., 2001; Ghoneim ve ark., 2008)

Tarama hızına bağlı olarak pik potansiyel ve pik akımlarındaki değişimler Çizelge 4.1.15. ve Şekil 4.1.16.'da verilmiştir. Farklı tarama hızlarındaki voltamogramlar incelendiğinde iki kademeli reaksiyon olduğu görülür. Çizelge değerleri incelendiğinde pik potansiyellerinin tarama hızına bağlı olarak negatif değerlere kaydığı görülmektedir. Akım değerleri tarama hızına bağlı olarak (Şekil 4.1.49.) incelendiğinde akım değerlerinin doğrusal arttığı ve tarama hızının kareköküne bağlı olarak (Şekil 4.1.50. ve Şekil 4.1.51.) ise değişimin doğrusal olmadığı söylenebilir. Bu durum elektrot reaksiyonunun iki kademeli olduğunu göstermektedir (

Florence, 1965; Menek, 1994; Goyal ve ark., 1998; Nigovic ve ark., 2001; Ghoneim ve ark., 2008).

Sonuç olarak Hg, GCE ve Ag ile ilgili çalışmalar dikkate alındığında GCE ile Hg verilerinin benzer olduğu görülmekle beraber, detaylı tartışma verileri elde edilememiş nedeniyle tam değerlendirme yapılamamıştır. Hg ile ilgili tüm detaylar ortaya konulmuş, Literatür çalışmaları ile uyumlu değerlendirmeler yapılmıştır. Buna karşılık GCE ve Ag elektrotlarda ise deneysel verilerin sınırlı olması nedeniyle literatür çalışmalarının da benzer maddeler ile ilgili yok denecek kadar az olması nedeniyle literatürle karşılaştırma yapılamamıştır. Başkaca organik maddeler dikkate alınarak elde edilen verilerin değerlendirilmesi yapılmaya çalışılmıştır. Sonraki çalışmaların özellikle susuz ortamlarda gerçekleştirilmesi önerilebilir.

5.2. ASİT SİYAHİ 1

5.2.1. Cıva Elektrot

Asit Siyahı 1 boyarmaddeye ait deneysel çalışmalar Bölüm 4.2.1.'de verilmiştir. Asit Siyahı 1 boyarmaddesinin açık formülüne bakıldığında üç elektroaktif grubun olduğu görülür (Şekil 5.2.1.) Bunlardan ikisi azo grubu diğeri ise nitro grubudur. Literatür çalışmalarında nitro ve azo grubunun birlikte olduğu boyarmaddelerle ilgili çalışmalar vardır (Menek,1994) ancak bis azolu nitro grupluları yok denecek kadar azdır (Razus, A. ve ark., 2011).

SWV voltamogramları incelendiğinde (Şekil 4.2.1.),iki pik gözlenmektedir. Her iki pikinde pik potansiyelleri pH'nın artışıyla daha negatif değerlere kaymaktadır (Şekil 4.2.2.). İkinci pikte pH- E_p değişim grafiğinde yaklaşık pH:9,0 civarında doğrusallıktan saparak hafif kırılmanın olduğu görülmektedir. Birinci pikte akım değerleri yaklaşık pH:7,0 civarında bir minimumluk göstermektedir. Pik akımlardaki artış birinci pik ve ikinci pik arasında farklıdır. pH'nın artmasıyla birinci pikin akım değerindeki değişim ikinci pikin akım değerinden daha büyüktür. pH>7,0 değerlerinde birinci pik akımı artarken ikinci pik için bu değerler azalmaktadır. Aynı pH değerlerinde pik potansiyelleri arasındaki fark yaklaşık 0,2 V civarındadır (Çizelge 4.2.2.).

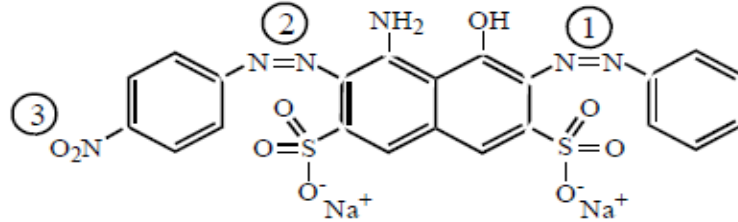
DPP polarogramları incelendiğinde (Şekil 4.2.4.), iki pik gözlenmektedir. İkinci pikin pH'nın artmasıyla oldukça yayvanlaştığı görülmektedir. Her iki pikinde pik potansiyelleri pH'nın artışıyla daha negatif değerlere kaymaktadır (Şekil 4.2.2.). İkinci pikin pH- E_p değişim grafiğinde yaklaşık pH:9,0 civarında doğrusallıktan saparak hafif kırılmanın olduğu görülmektedir. Birinci pikte akım değerlerinin artan pH ile çok değişmediği ikinci pikte ise pH:8,0 civarında bir minimum olduğu görülmektedir (Şekil 4.2.6.). Pik akımlardaki artış birinci ve ikinci pikler için farklıdır. pH'nın artmasıyla ikinci pikin akım değerindeki değişim birinci pikin akım değerinden büyüktür. pH:6,0-8,0 arasında akım değerleri birinci pik için hemen hemen aynı kalırken ikinci pikte ise pH'nın artmasıyla akım değerlerinde azalma gözlenmektedir. Aynı pH değerlerinde pik potansiyelleri arasındaki fark yaklaşık 0,2 V civarındadır.

SWV voltamogramları ve DPP ve polarogramları birlikte değerlendirildiğinde benzerlikler olduğu görülür. Her iki teknikte de iki katodik pik gözlenmektedir. Birinci pik ile ikinci pik potansiyelleri arasındaki fark yaklaşık aynıdır. Pik potansiyellerinin pH ile değişim grafiğinde ikinci pikte pH:9,0 civarındaki doğrusallıktan saparak hafif

kırılmanın her iki teknikte de olmasına rağmen DPP tekniğinde daha belirgin olduğu Şekil 4.2.5.'de görülmektedir. dE/dpH değişimlerinin her iki teknik ve pik için yaklaşık 0,059 V olduğu Şekil 4.2.2. ve 4.2.5.'de görülmektedir. Mordant boyarmaddesinde tek katodik pik gözlenmesine rağmen Asit Siyahı 1 boyarmaddesinde iki katodik pik gözlenmektedir. Bu durum Asit Siyahı 1 boyarmaddesinde birden fazla elektroaktif grubun varlığından kaynaklanmaktadır.

Birinci pikin 1 nolu elektroaktif gruptan ikinci pikin ise 2 ve 3 nolu elektroaktif gruptan kaynaklandığı düşünülmektedir. Hart ve Smyth (1980) tarafından yapılan çalışmada DCP ve DPP'de iki dalga ve iki pik gözlenmiştir ve Florence ve ark. yapmış olduğu 1-fenilazo-2-naftolun azo benzenden daha negatif potansiyelde indirgenmesine dayanarak, birinci dalganın substitüentsiz olan azobenzen kısmındaki azo bağının kırılmasına ikinci dalganın ise diğer OH grubuna yakın $-N=N-$ bağının parçalanmasına karşılık geldiğini belirtmiştir. Aynı çalışmada başka bir diazo bileşiğinde yapıda o-hidroksitlerin tautomerizm göstermesine dayanan farklılıkların olduğu belirtilmiştir. Sonuç olarak asidik bölgede karşılık gelen aminlere, bazik bölgede ise türevlerine kadar indirgenen reaksiyon mekanizmaları önerilmiştir. Guaratini ve ark. (2001a), C.I. RR120 ve RG19 boyarmaddeleri üzerine yapılan çalışmada RR120 için iki, RG19 için üç katodik pik gözlemlenmiştir. RR120'de birinci pik her iki azo grubunu indirgenmesine, RR19'da birinci indirgenme basamağı o-hidroksi azo grubunun indirgenmesine ikinci basamağın ise o-amino azo grubunun indirgenmesine karşılık geldiği belirtilmiş ve her. İki boyarmadde için reaksiyon mekanizması önerilmiştir. Guaratini ve ark. (2001b) tarafından yapılan bir başka çalışmada RR120'de üç pik gözlenmiş olup birinci pik azo grupların indirgenmesine, ikinci ve üçüncü pik yapıdaki bis-monoklorotriazin grupların indirgenmesine atfedilmiştir. RR19'da ise dört katodik pik gözlenmiş olup ilk ikisi sırayla o-hidroksi azo grup ve o-amino azo grupların indirgenmesini, diğer ikisi ise yapıdaki bis-monoklorotriazin gruplarının indirgenmesini göstermektedir. Goyal ve Minocha (1985) tarafından yapılan çalışmada bisazo Direct Red -81 boyarmaddesinin iki azo grubu olup birinci pik α -naftolazo türevinin parçalanmasıyla oluşan birinci azo grubunun, 4-amino-4-sulfoazobenzen'deki ikinci azo grubunun $4e^-/4H^+$ ile indirgenmesine karşılık geldiği belirtilmiştir. Goyal ve ark. (1998) yaptığı çalışmada direct orange-31 bisazo boyarmaddesinde iki katodik pik gözlenmiş ve birinci pikin sterik etkiden dolayı pirazol grubuna bağlı azo bağının kırılması ve ikinci piki ise o-hidroksi azo grubunun indirgenmesi şeklinde olduğunu belirtmiştir. Buna bağlı olarak

reaksiyon mekanizması önerilmiştir. Pereira ve ark. (2002) tarafından yapılan çalışmada da RR120’de üç pik gözlenmiş ve birinci pik azo gruplarını indirgenmesi şeklinde değerlendirilmiştir.



5.2.1. AS 1’in açık yapı formülünde elektroaktif grupların gösterimi

Mordant boyarmaddesinde de olduğu gibi piklerin yayvanlaşması adsorpsiyondan dolayı olabileceği gibi nitro grubunun varlığından da kaynaklanabilir (Menek,1994).

DCP polarogramları incelendiğinde SWV ve DPP tekniklerinde olduğu gibi iki dalga gözlenmektedir (Şekil 4.2.7.). pH’nın artmasıyla her iki dalga için pik potansiyel değerleri daha negatif değerlere kaymaktadır (Şekil 4.2.8.).1 nolu elektroaktif gruba ait dalganın akım değeri, 2 ve 3 nolu elektroaktif gruba ait dalganın akım değerinden oldukça düşüktür. Toplam pik yüksekliğine bakıldığında pH’nın artışıyla hemen hemen değerin aynı kaldığı ve 2 ve 3 nolu elektroaktif gruba ait dalgada maksimumlar olduğu görülmektedir. pH’nın artışıyla oldukça bazik bölgede DC polarogramlarında S formundan bozulmalar olduğu görülmektedir (Bölüm 1.1.1.). Şekil 4.2.10., incelendiğinde an değerlerinin pH’nın artmasıyla hemen hemen değişmediği görülmektedir.

CV voltamogramlar incelendiğinde iki katodik pik gözlenmektedir (Şekil 4.2.11.). Asidik bölgede anodik pik gözlenmezken bazik bölgede katodik pik potansiyellerine göre oldukça pozitif değerlerde çok küçük iki anodik pik gözlenmektedir (Şekil 4.2.14). Katodik pik akım değerleri pH’nın artmasıyla artmaktadır. pH’nın artışıyla birinci pik akım değerlerinde az bir değişim olurken ikinci pikteki değişim daha fazla olmaktadır. İkinci pikte pH:6,0’a kadar pik akım değeri artmakta ve pH:6,0-8,5 arasında azalmaktadır. pH:9,0-11,5 arasında ise tekrar artmaktadır (Şekil 4.2.13.). pH:9,0 civarında ise ikinci pikte akım değerinde bir

minimumluk söz konusudur. Pik potansiyel değerlerinin iki katodik pik için pH'nın artmasıyla daha negatif değerlere kaydığı, ikinci pikte pH:9,0 civarında pik potansiyellerinde çok hafif bir değişim olduğu Şekil 4.2.12.'de görülmektedir.

Asit Siyahı 1 boyarmaddenin indirgenmesinde ortaya çıkan iki pikin SWV, DPP CV ve DCP polarogram ve voltamogramlardaki yarı dalga potansiyellerinin pH ile değişimi incelendiğinde SWV voltamogramlarında birinci pikin pik potansiyelinin pH başına 59 mV, ikinci pikin 58 mV, diferansiyel puls polarogramlarında birinci pikin 59 mV, ikinci pikin 60 mV, CV voltamogramlarında birinci pikin 61 mV, ikinci pikin 59 mV değiştiği, DC polarogramlarında birinci dalganın 61 mV, ikinci dalganın 60 mV negatif potansiyele kaydığı görülmüştür. Çalışılan bütün tekniklerde tüm pH aralığı için tek bir eğim değeri tespit edilmiş sadece ikinci pikte pH:9,0 civarında hafif kırılma DPP tekniğinde belirmiştir (Şekil 4.2.5.). Şekil 4.2.63' de verilen Asit Siyahı 1 boyarmaddenin pH ile $\lambda_{\max}$ eğrisi ve $\lambda_{\max}$ 'da alınan absorpsiyon değerleri incelendiğinde (Şekil 4.2.63a, 4.2.63b) pH:9,0 civarında 553 nm den 565 nm ye 12 nm'lik kırmızıya kayma absorpsiyondaki hafif azalmayla beraber boyarmaddenin naftalin grubu üzerindeki 5- hidroksi grubunun proton kaybettiğine işaret etmektedir. Benzer değişim yaklaşık pH:7,0'de mordant boyarmaddesi için de gözlemlenmiştir.

Asit Siyahı 1 boyarmaddenin Şekil 4.2.3., 4.2.6 ve 4.2.13.'de verilen pik akımlarındaki değişimlerin bu iyonlaşma dengeleriyle ilişkili olduğu düşünülebilir.

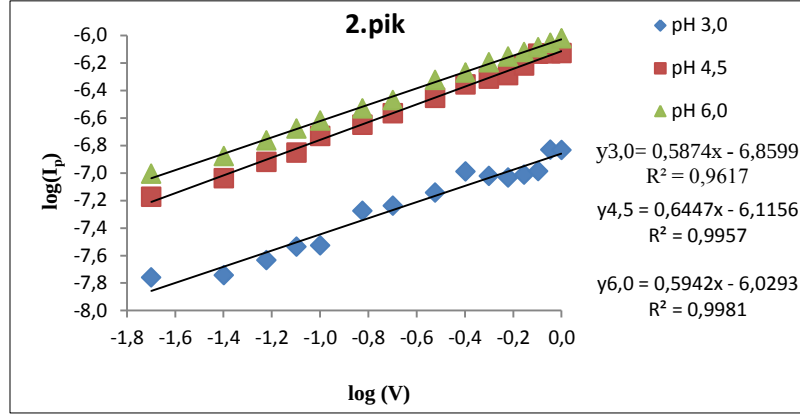
Boyarmaddenin CV voltamogramları incelendiğinde (Şekil 4.2.11.) çalışılan pH aralığında sadece katodik pik gözlenmesi tersinmez reaksiyon olduğunu göstermektedir (Menek, 1994, 1995, 1996, 1997, 1998; Issa ve ark., 1973; Mandic ve ark., 2004; Yasin, 2006; Sun ve ark., 2005; Socha ve ark., 2007; Dubenska ve ark., 2001; Mirceski ve ark., 2004). Bununla beraber küçük iki anodik pik gözlenmiş olup bu durum iki farklı azo grubunun çok az da olsa çalışılan potansiyel aralığında kararlı hidrazo-azo dönüşümü ile karşılaştığını göstermektedir (Şekil 4.2.14.,4.2.15, 4.2.4.) (Menek, 1994; Başaran, 2004).

Elektrot reaksiyonunu hızlı bir kimyasal reaksiyonun takip etmesi CV voltamogramlarda anodik pikin gözlenmesini engelleyebilir. Bu durumu aydınlatmak üzere farklı pH değerlerinde 10-1000 mV/s tarama hızları aralığında alınan CV voltamogramlara bakıldığında (Şekil 4.2.16.) tarama hızının artırılmasıyla herhangi bir anodik pikin olmadığı gözlemlenmiştir. Sadece pH:9,50 ve pH:11,0'de yüksek tarama hızlarında küçük anodik pikler görülmüştür. Şekil 4.2.16.'da pH:11,0 için verilen birinci

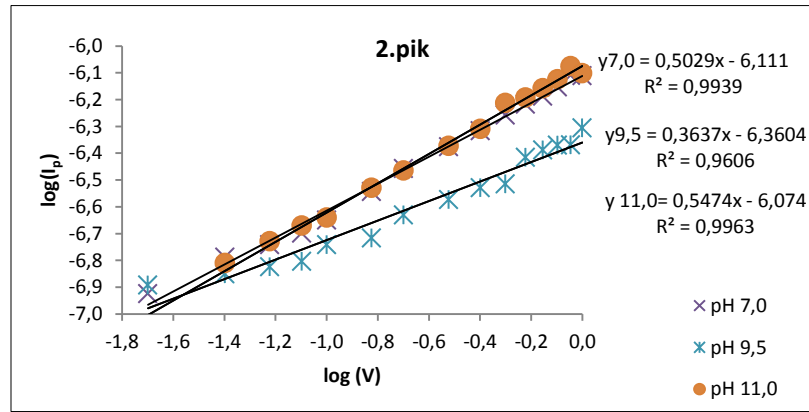
anodik pik akımının, 2 ve 3 nolu elektroaktif gruba ait katodik pik akımından daha küçük olması ve tarama hızının artışıyla katodik pik akımının ancak üçte biri değerine kadar artış göstermesi bu pH değerlerinde elektrot reaksiyon mekanizmasının EC'ye karşılık geldiği düşünülür.

Elektrot reaksiyonunun niteliğini anlamak üzere çizilen I_p - v grafikleri (Şekil 4.2.17.-18. ve Şekil 4.2.19.-20.) incelendiğinde tarama hızı ile pik akımının doğrusal artmayışı difüzyon kontrollü bir olayın olmadığını göstermektedir. I_p - $v^{1/2}$ grafiği incelendiğinde grafikte yer alan bütün pH değerleri için akımın doğrusal olarak arttığı gözlenmektedir. Pik akımın tarama hızının karekökü ile doğrusal değişimi ve değişimin orjinden başlaması difüzyon kontrollü bir elektrot olayının olduğunu göstermekle beraber eğim değerlerinin farklı olması adsorpsiyon etkisinin olduğunu belirtmektedir (Meites, 1965). 2 ve 3 nolu elektroaktif gruba ait pik için farklı pH değerlerinde tarama hızlarında eğimlerin farklı olduğu görülmüştür (Şekil 4.2.20). pH:3,0 ve pH:4,5 ve pH:9,5' de eğim değerlerinin belirgin şekilde düşük olması daha tersinmez elektrot reaksiyonuna ve buna bağlı olarak elektrot reaksiyon hızının daha düşük olduğuna işaret etmektedir.

Elektrot reaksiyonunun difüzyon kontrollü olduğunu göstermek üzere 2 ve 3 nolu elektroaktif gruplara ait pik için çizilen $\log I_p$ - $\log v$ grafiklerinde farklı pH değerleri için hesaplanan eğim değerleri Şekil 5.2.2., 5.2.3'de verilmiştir. Eğim değerinin 0,5'den büyük olduğu asidik bölgede elektrot reaksiyonunun tam difüzyon kontrollü olmadığını ve kısmen adsorpsiyon katkılı olduğunu göstermektedir. pH 6,0-9,5 aralığında elektrot reaksiyonunun yaklaşık difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir. Şekil 4.2.7.'de farklı pH değerleri için verilen doğrusal polarogramlar üzerinde nötral bölge haricindeki pH değerlerinde küçük bir dalga maksimumun görülmesi eğim değerlerini teyit etmektedir.



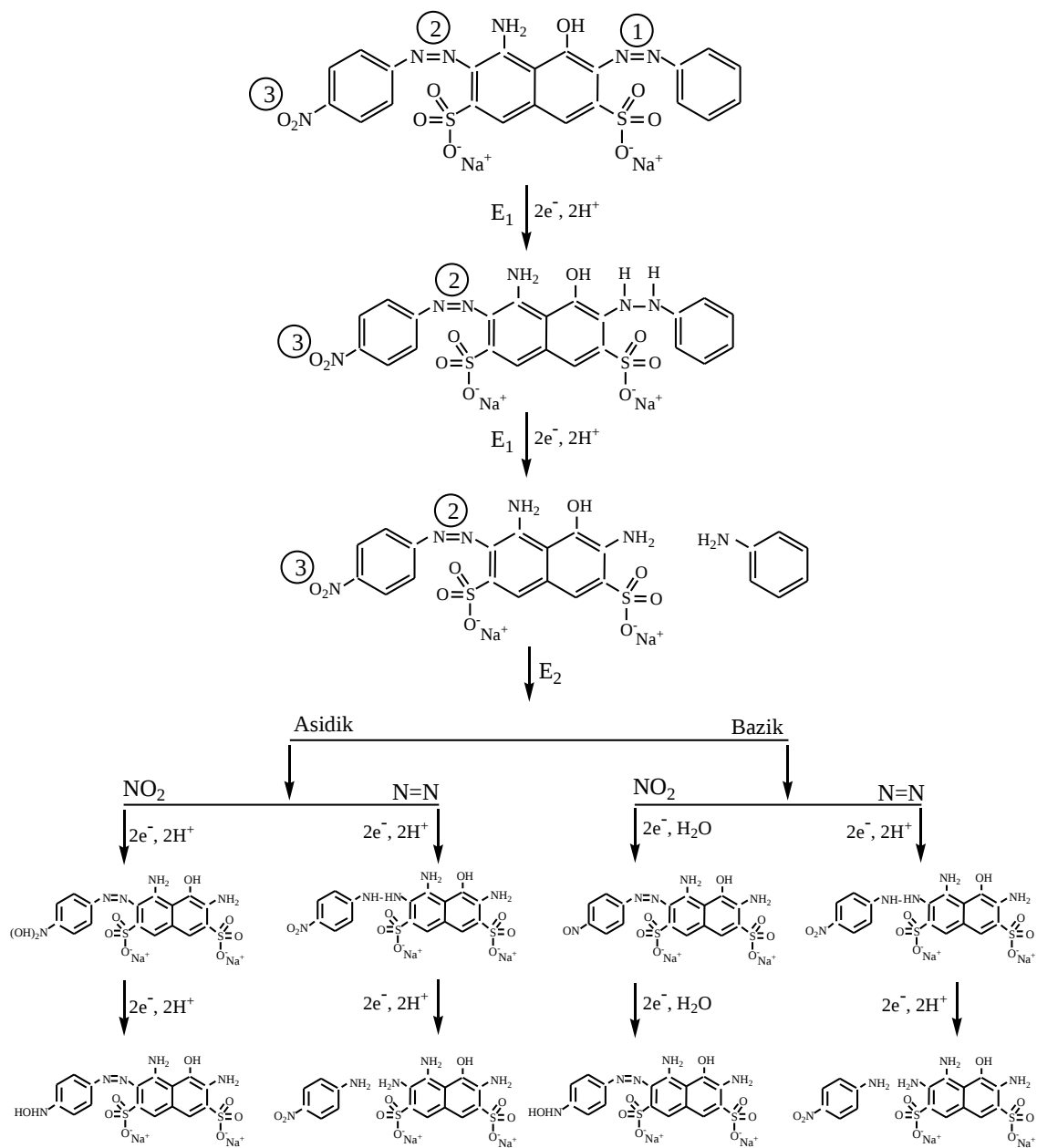
Şekil 5.2.2. Asit Siyahı 1 boyarmaddesinin Hg elektrotta BR tamponunda $\log(I_p)$ - $\log(v)$ değişimi



Şekil 5.2.3. Asit Siyahı 1 boyarmaddesinin Hg elektrotta BR tamponunda $\log(I_p)$ - $\log(V)$ değişimi

Pik akımlarının kıyaslandığında nitro grubunun indirgenmesinde, moleküldeki azo gruplarının indirgenmesinde kullanılan elektron sayısının yarısı kadar elektron alındığı anlaşılmaktadır.

Asit Siyah 1 boyarmaddesinin deneysel bulgulara dayanılarak önerilen indirgenme mekanizması aşağıda verilmiştir.



5.2.2. Camsı Karbon Elektrot

GC elektrottaki değerlendirmeler cıva elektrottaki çalışma sistemi dikkate alınarak yapılmıştır. Elde edilen veriler cıva elektrottaki kadar açık olmamakla birlikte bazı deneysel verilerde belirsizliklerle karşılaşmıştır. Bunun nedeninin katı elektrotlarda genellikle yüksek konsantrasyonda çalışma yapılması, boyarmaddenin uygun konsantrasyon limitlerine ulaşamadığı düşünülmektedir. Bununla beraber Asit Siyahı 1 boyarmaddesinin camsı karbon elektrottaki deneysel çalışmaları Bölüm 4.2.2.'de bilgiler dikkate alınarak değerlendirilmeye çalışılmıştır.

SWV voltamogramları incelendiğinde (Şekil 4.2.21.), iki pik gözlenmektedir. Pik potansiyelleri pH'nın artışıyla daha negatif değerlere kaymaktadır (Şekil 4.2.22.) Pik akım değerleri asidik bölgede pH:6,0'a kadar pH'nın artışıyla akım değeri her iki pikte de azalmaktadır. pH:9,00'dan sonra pik akım değeri pH'nın artmasıyla hemen hemen doğrusal olarak artmıştır (Şekil 4.2.23. ve Çizelge 4.2.8.).

DPV voltamogramlar incelendiğinde (Şekil 4.2.24.), iki pik gözlenmektedir. Pik potansiyelleri pH'nın artışıyla daha negatif değerlere kaymaktadır (Şekil 4.2.25.) Pik akım değerleri asidik bölgede her iki pik için pH'nın artmasıyla azalmakta pH:7,00'de artmakta, pH:8,00 azalmakta pH>8,00'de artmaktadır (Şekil 4.2.23. ve Çizelge 4.2.8.).

SWV ve DPV teknikleri birlikte değerlendirildiğinde artan pH'ya karşı pik akımlarında benzer değişimlerin olduğu Şekil 4.2.23. ve 4.2.26.'da görülmektedir. dE/dpH değişimlerine bakıldığında birinci pik için sırasıyla 50 mV, 51 mV ikinci pik için ise 56 mV ve 58 mV değişimin olduğu ilgili grafiklerde görülmektedir. Her iki teknik de birinci ile ikinci pik potansiyelleri arasında hemen hemen benzer değişimler elde edilmiştir (Çizelge 4.2.8. ve 4.2.9.).

DCV voltamogramlar incelendiğinde tek dalga gözlenmektedir (Şekil 4.2.26.). pH'nın artmasıyla pik potansiyel değerleri daha negatif değerlere kaymaktadır (Şekil 4.2.27.) ve bu durum elektrot reaksiyonunda hidrojen iyonu olduğunu göstermektedir. Bu durum diğer tekniklerle de uyumludur (Menek, 1994, 1995,1996; Dubenska ve ark., 2001; Pereira ve ark., 2002; Sun ve ark., 2005; Guaratini., 2001; Ghoneim ve ark., 2008). pH'nın artmasıyla pik akım değerleri artmaktadır. pH≤4,00'de azalmakta, pH≥4,00'da artmaktadır. Şekil 4.2.30. incelendiğinde ön değerlerinin pH≤4,00'de arttığı, pH≥4,00'da azaldığı görülmektedir.

CV voltamogramlar incelendiğinde tek katodik ve anodik pik gözlenmektedir (Şekil 4.2.31). Katodik pik akım değerleri pH:5,50'a kadar çok az artmakta pH:6,00'dan

sonra azalmaktadır. Anodik yönde pik akım değerleri $pH \leq 5,00$ 'da artmakta, $pH: 5,50-6,00$ 'da hemen hemen sabit kalmakta ve $pH: 8,00$ 'de pik akım değeri oldukça düşmektedir (Şekil 4.2.33.). pH 'nın artmasıyla pik potansiyel negatif değerlere kaymaktadır. Tüm pH değerlerinde anodik pikin varlığı elektrot reaksiyonun tersinir olduğunu gösterebilir.

Tarama hızına bağlı olarak pik potansiyel ve pik akımlarındaki değişimler Çizelge 4.2.12. ve Çizelge 4.2.13. ve Şekil 4.2.34.'de verilmiştir. Farklı tarama hızına bağlı voltamogramlar incelendiğinde çok kademeli reaksiyon olduğu görülmektedir. Bu durum yapıda bulunan elektroaktif gruplardan (nitro ve azo) kaynaklanabilir (Saka ve ark., 1978; Barek ve ark., 1989a, 1989b; Menek,1994; Eriksson ve Nyholm, 1999; Yasin, 2006; Socha ve ark., 2007). Çizelge incelendiğinde pik potansiyellerinin tarama hızına bağlı olarak negatif değerlere kaydığı görülmektedir. Akım değerlerinin tarama hızına bağlılığı (Şekil 4.2.35., 4.2.37.) ve tarama hızının kareköküne bağlı olarak incelendiğinde (Şekil 4.2.36., 4.2.38) ise değişimin hemen hemen doğrusal olduğu söylenebilir. Benzer şekilde anodik pik akım değerlerinin tarama hızı (Şekil 4.2.39., 4.2.41) ve tarama hızını kareköküne (Şekil 4.2.40., 4.2.42.) karşı değişimi değerlendirilmiştir. Hem katodik hem de anodik piklerde benzer değişimler meydana gelmiştir. Özellikle $pH:11,0$ 'da çizilen grafiğin oldukça doğrusal olması elektrot reaksiyonun farklılaştığını göstermektedir. Benzer değişim cıva elektrotta da gözlemlenmiştir.

5.2.3. Gümüş Elektrot

Gümüş elektrottaki değerlendirmeler cıva elektrotundaki çalışma sistematığı dikkate alınarak yapılmıştır. Elde edilen veriler cıva elektrotundaki kadar açık olmamakla birlikte bazı deneysel verilerde belirsizliklerle karşılaşmıştır. Bunun nedeninin katı elektrotlarda genellikle yüksek konsantrasyonda çalışma yapılması, boyarmaddenin uygun konsantrasyon limitlerine ulaşamadığı düşünülmektedir. Bununla beraber Asit Siyahı 1 boyarmaddesinin gümüş elektrottaki deneysel çalışmaları Bölüm 4.2.3.'de bilgiler dikkate alınarak değerlendirilmiştir.

SWV voltamogramları incelendiğinde (Şekil 4.2.43.) pik potansiyellerinin pH 'nın artışıyla daha negatif değerlere kaydığı gözlenmiştir. $pH:7,0-9,0$ arasında pik potansiyellerinin birbirine yakın olduğu görülür. Ayrıca alınan voltamogramlar, kör

ölçümleri ile yakın sonuçlar vermektedir. Pik akımlarında ise asidik bölgede daha çok dalgalanma görülmektedir.

DPV voltamogramlarında iki pik görülmektedir. Pik akım değerleri birinci pikte pH:4,0-7,0 arasında azalmakta, pH:8,0-10,0 arasında ise artmaktadır ve pH:7,0 civarında bir minimumluk söz konusudur.

DCV voltamogramlarında asidik bölgede akım değerleri arasında farklılık olmasına rağmen bazik bölgede hemen hemen benzer değerler vermiştir (Şekil 4.2.49.). Yarı dalga potansiyelleri pH'nın artmasıyla daha negatif değerlere kaymaktadır. Bu durum DPV tekniğiyle de uyumludur. Yarı dalga potansiyelinin pH ile değişim grafiğinde yaklaşık pH:7,0 civarında bir kırılma söz konusudur. pik akımları pH>5,0 değerlerinde hemen hemen aynıdır. bu durum ön grafiğinde de görülmektedir. tüm pH değerlerinde yaklaşık aynıdır. Bu durum elektrot reaksiyonunda alınan elektron sayılarının yaklaşık aynı olduğunu gösterir. DC voltamogramları oldukça yayvandır. Bu yönüyle cıva elektrottan farklılıklar söz konusudur.

CV voltamogramlarında iki katodik pik, bir anodik pik görülmektedir. Birinci katodik pik bazik bölgede görülmekte artan pH ile akım değeri azalmakta, ikinci pikte ise pH:2,5-5,0 arasında akım azalmakta, pH:5,0-7,0 arasında artmakta ve pH>7,0 değerlerinde azalmaktadır (Şekil 4.2.55.).

Tarama hızına bağlı olarak pik potansiyel ve pik akımlarındaki değişimler Çizelge 4.2.17. ve Çizelge 4.2.18. ve Şekil 4.2.56.'da verilmiştir. Çizelge değerleri incelendiğinde pik potansiyellerinin tarama hızına bağlı olarak negatif değerlere kaydığı görülmektedir. Bu durum diğer tüm tekniklerle uyumludur. Akım değerlerinin tarama hızına bağlılığı (Şekil 4.2.57., 4.2.59.) akım değerlerinin ve tarama hızının kareköküne bağlı olarak incelendiğinde (Şekil 4.2.58., 4.2.60.) hemen hemen doğrusal arttığı söylenebilir. Birinci pikte tarama hızı 800 mV'dan daha fazla olan hızlarda pH:3,0, 4,5 ve 9,5'de akım değerlerinde bir artma söz konusudur Benzer şekilde anodik pik akım değerlerinin tarama hızı (Şekil 4.2.39., 4.2.41) ve tarama hızının kareköküne (Şekil 4.2.61., 4.2.62.) karşı değişimi değerlendirilmiştir.

Sonuç olarak, Hg, GCE ve Ag ile ilgili çalışmalar dikkate alındığında GC ile Hg verilerinin benzer olduğu görülmekle beraber, detaylı tartışma verileri elde edilememiş nedeniyle tam değerlendirme yapılamamıştır. Hg ile ilgili tüm detaylar ortaya konulmuş, literatür çalışmaları ile uyumlu değerlendirmeler yapılmıştır. Buna karşılık GCE ve Ag elektrotlarda ise deneysel verilerin sınırlı olması ve literatür çalışmalarının

da benzer maddeler ile ilgili yok denecek kadar az olması nedeniyle literatürle karşılaştırma yapılamamıştır. Diğer bir takım organik maddeler dikkate alınarak mevcut veriler değerlendirilmeye çalışılmıştır. Gerçekte yapılacak çalışmaların özellikle susuz ortamlarda gerçekleştirilmesi yerinde olacaktır.

5.3. DİREKT BOYA

5.3.1. Cıva Elektrot

Direkt boyarmaddeye ait deneysel çalışmalar Bölüm 4.3.1.'de verilmiştir. Direkt boyarmaddesinin açık formülüne bakıldığında azo gruplarından oluşan üç elektroaktif grubun olduğu görülür (Şekil 5.3.1.). Literatür çalışmalarında mono azo boyarmaddeleri ile ilgili oldukça çalışmaya rastlanırken, bis azo ile ilgili oldukça az, tri azo ile ilgili yok denecek kadar az çalışma yer almaktadır. Özellikle elektrokimyasal davranışlar ile ilgili bis ve tri azo boyarmaddeler üzerine yapılan çalışmalara literatürde rastlanmamıştır.

SWV voltamogramlar incelendiğinde pH:2,0-4,0 aralığında pik şiddeti birbirine yakın iki pik, pH:4,0-5,0'de akım değerleri birbirinden farklı üç pik gözlenmektedir. pH:6,0-7,0'de tekrar iki pik görülmektedir. pH:8,0-11,0'de ise birinci pikin potansiyelinden daha pozitif değerlerde iki pik gözlenmektedir. pH:12,0'de ise yayvan tek bir pik oluşmaktadır. Birinci pik için pH:5,0'den sonra pik şiddetinde belirgin artış gözlenmektedir (Şekil 4.3.1., Şekil 4.3.2. ve Çizelge 4.3.1.). Şekil 4.3.1. incelendiğinde pH'nın artmasıyla bütün piklerin potansiyellerinin daha negatif değerlere kaydığı gözlenmektedir.

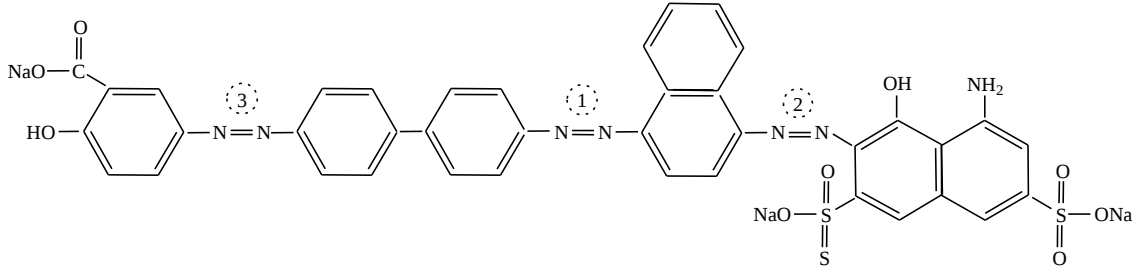
DPP polarogramlar incelendiğinde pH:2,0-4,0'de tek pik gözlenmekte ve pH değerinin artmasıyla omuz şeklinde başlayan başka bir pikin varlığı görülmektedir. pH:5,0'e kadar birinci ve ikinci pikin akım değerleri birbirine yakın, pH:4,0-6,0 arasında birinci pikin akım değerindeki artışın ikinci pikin akım değerindeki artıştan daha büyük olduğu Şekil 4.3.6.'da görülmektedir. pH:7,0 ve pH:10,5 civarında birinci pikte minimumluk gözlenmekte ve pH>10,5 değerlerinde ise artış görülmektedir. İkinci pikte ise pH:6,0-8,0 arasında pik akım değerleri artmakta, pH:8,5-12,0 arasında ise azalma göstermektedir. pH:12,0'de ise birinci pik yayvanlaşmaktadır (Şekil 4.3.4., Çizelge 4.3.2.). Şekil 4.3.5. incelendiğinde pH'nın artmasıyla her iki pik için pik potansiyellerinin daha negatif değerlere kaydığı, yalnız ikinci pikte pH:5,0 ve pH:10,0 civarında potansiyel değerlerinde kırılmaların olduğu gözlenmektedir.

SWV tekniği ile DPP teknikleri birlikte değerlendirildiğinde her iki teknikte de temel olarak iki pik gözlenmektedir. Şekil 4.3.3. ve 4.3.5. birlikte değerlendirildiğinde birinci piklere ait dE/dpH değişimi sırasıyla 67 mV ve 63 mV olduğu görülmektedir. Artan pH ile pik potansiyelleri daha negatif değerlere kaymaktadır. İkinci pikler için sırasıyla pH:6,0 ve pH:6,5 civarında potansiyel değerindeki değişim artmaktadır.

Elektroaktif maddelerin üç olduğu görülür. Bu elektroaktif grupların hangi piklerden kaynaklandığını vurgulamak için Mordant ve AS 1 boyarmaddelerine göre değerlendirme yapılmalıdır Buna göre boyaların açık formülleri dikkate alındığında (Şekil 5.1.1., 5.2.1.) birinci pikin AS 1 boyarmaddesindeki birinci pik ve Mordant boyarmaddesinin birinci piki ile eşdeğer olduğu görülür. Diğer elektroaktif gruplar dikkate alındığında AS 1 boyarmaddesine göre değerlendirilme yapılmasının isabetli olacağı kanaati oluşmaktadır. Buna göre özellikle –OH grubuna yakın olan azo grubunun ikinci pik olduğu düşünülmektedir. Sonuç olarak direkt boyarmaddenin açık formülü dikkate alındığında (Şekil 5.3.1.) birinci pikin (Şekil 5.3.1.) 1 ve 2 nolu elektroaktif gruptan, ikinci pikin 3 nolu elektroaktif gruptan kaynaklandığı düşünülmektedir (Temerk, 1979; Hart ve Smhyt, 1980; Guaratini, 2001a, 2001b).

DC polarogramları incelendiğinde tek bir dalga olmakla beraber asidik bölgede dalganın yayvanlaştığı ve pik akım değerinin arttığı görülmektedir. Asidik ve bazik bölge birlikte değerlendirildiğinde $\text{pH} \geq 5,0$ civarından itibaren dalga yüksekliğinin hemen hemen aynı değerlerde kaldığı görülmektedir (Şekil 4.3.7.a ve b). Pik potansiyeli artan pH ile daha negatif değerlere doğru kaymaktadır. Bu durum elektrot reaksiyonunun hidrojen iyonu içerdiğini göstermektedir. Bu aynı zamanda SWV, DPP tekniklerinde elde edilen verilerle de uyumludur. ön değerlerine bakıldığında yaklaşık 0,35-1 arasında değerler aldığı Şekil 4.3.10.'da görülmektedir.

Şekil 4.3.11. ve Şekil 4.3.12.'de CV voltamogramları ve pik akımlarındaki değişim incelendiğinde $\text{pH} > 2,0$ 'de katodik üç pik gözlenmekte, anodik pik ise görülmemektedir. $\text{pH} \geq 7,0$ 'de anodik tek pik gözlenmekte olup, pik akım değeri pH'nın artışıyla artmaktadır. Birinci pik için $\text{pH}: 2,0-7,0$ arasında pik akım değerleri artmakta, $\text{pH}: 7,0-11,0$ arasında hemen hemen aynı kalmakta ve ikinci pik için $\text{pH}: 2,0-5,0$ arasında pik akım değerleri artmakta, $\text{pH}: 5,0-6,0$ arasında hemen hemen aynı kalmakta, $\text{pH}: 6,0-7,0$ arasında tekrar artmakta, $\text{pH}: 7,0-8,0$ arasında sabit kalmakta, $\text{pH}: 8,0-11,0$ arasında azalmakta olduğu görülmektedir. Şekil 4.3.13. incelendiğinde birinci pikte pH'nın artışıyla pik potansiyellerinin negatife kaydığı, ikinci pikte $\text{pH}: 6,0$ 'da tek bir kırılma olduğu görülmektedir. Farklı pH ve tarama hızlarındaki CV voltamogramları (Şekil 4.3.16.) incelendiğinde anodik pik, $\text{pH} < 6,0$ 'da, asidik bölgede gözlenmezken, $\text{pH} > 6,0$ 'da, bazik bölgede görülmektedir. Tarama hızının artışıyla pik akım değerleri artmakta ve pik potansiyelleri daha negatif değerlere kaymaktadır.



Şekil 5.3.1. Direkt boyarmaddesinin elektroaktif gruplarının gösterimi

Direkt boyarmaddesinin indirgenmesinde ortaya çıkan SWV ve DPP iki pik, DCP de iki dalga gözlenirken CV’de üç pikin varlığı olduğu görülmüştür. CV ve tarama hızı voltamogramlarında görülen üçüncü pikin adsorpsiyondan kaynaklandığı düşünülmektedir (Başaran, 2004). Polarogram ve voltamogramlarda yer alan birinci pikin potansiyelini pH ile değişimi incelendiğinde SWV’de 67 mV, DPP’de 63 mV, CV’de 60 mV ve DCP’de 61 mV negatif potansiyele kaydığı görülmüştür. Çalışılan bütün tekniklerde bütün pH aralığı için birinci pik için tek bir eğim değeri tespit edilmiştir. İkinci pikte kare dalgada pH:5,0’de, DPP ve CV’de pH:6,0’da belirgin kırılmalar gözlenmiştir (Şekil 4.3.3.,4.3.5.,4.3.13.). UV spektrumları incelendiğinde iki pik gözlenmektedir (Şekil 4.3.56.). pH’nın artmasıyla absorbans değerleri artmaktadır. Birinci pikin absorbans değerleri ikinci pik absorbans değerlerinden fazladır. Şekil 4.3.57.’ de verilen direkt boyarmaddenin pH ile $\lambda_{\max}$ eğrisi ve $\lambda_{\max}$ ’da alınan absorpsiyon değerleri incelendiğinde (Şekil 4.2.63.a, 4.2.63.b) pH:5,0’ de $\lambda_{\max}$ değeri 577 den 597 nm ye 20 nm’ lik, pH:10,0 civarında $\lambda_{\max}$ değeri 549 nm den 580 nm ye 31 nm’ lik kayma gözlemlenmiştir. Benzer şekilde Mordant ve AS 1 boyarmaddeleri ile sırasıyla yaklaşık pH:6,0 ve AS 1’de pH: 5,0 değerlerinde dalga boylarında değişim gözlenmektedir. Direkt boyarmaddesinin Şekil 4.3.3., 4.3.6 ve 4.3.12.’de verilen pik akımlarındaki değişimler bu iyonlaşma dengelerine bağlı olarak elektrot reaksiyonunun hızında değişim meydana geldiğini göstermektedir. Tüm tekniklerde pH:5,0’ın altındaki değerlerde tüm piklere ait akım değerleri oldukça düşüktür. Bu bölgede boyarmadde ile ilgili çözünürlük problemiyle karşılaşılması buna yol açabilir.

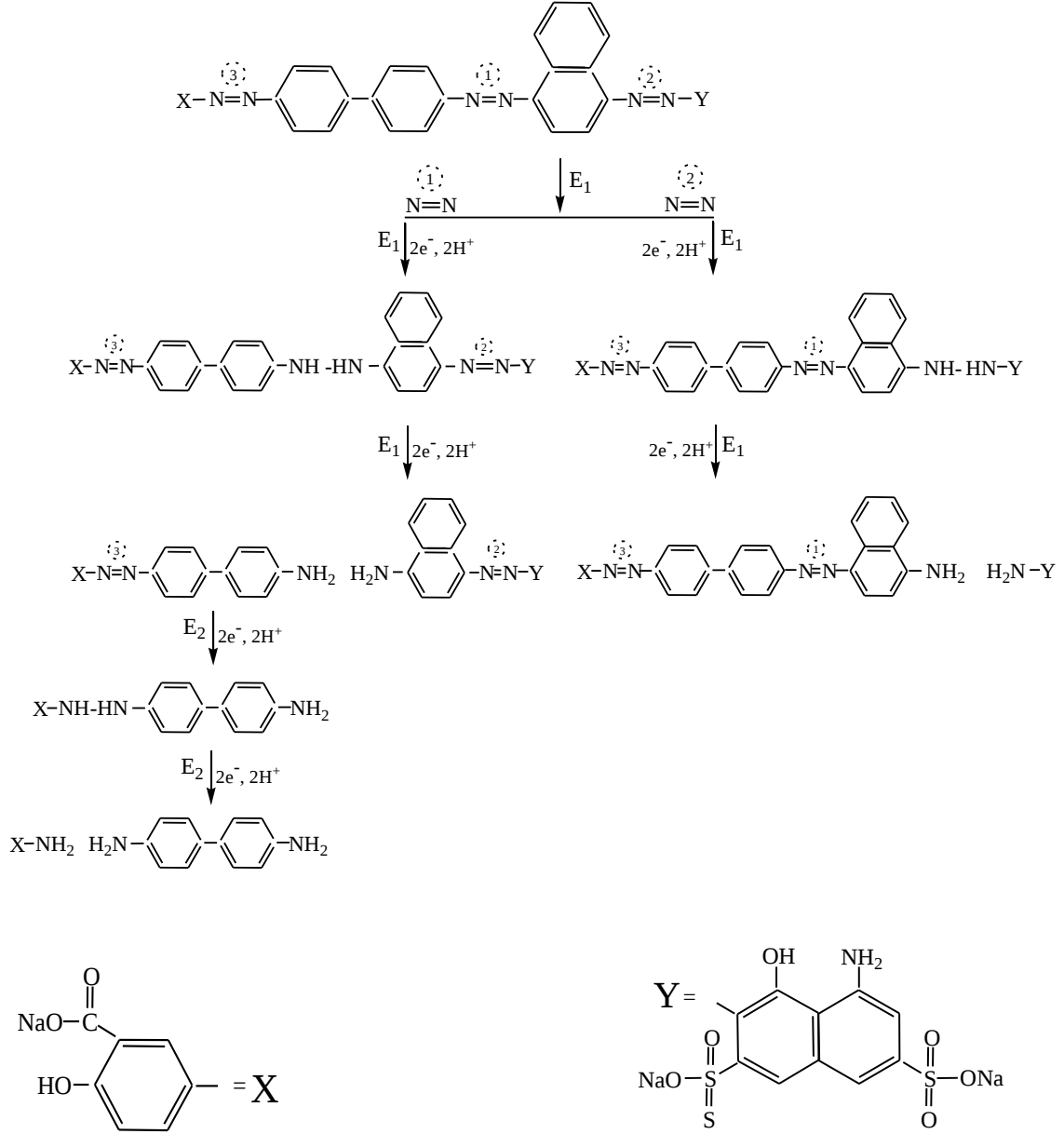
Boyarmaddenin dönüşümlü voltamogramları incelendiğinde (Şekil 4.3.11.) pH:2,0-6,0 aralığında herhangi bir katodik pike ait anodik pik görülmemiştir. pH’nın artışıyla birlikte pH:7,0-9,0 aralığında sadece birinci pike ait küçük anodik pikin oluşması bu pH aralığında kısmen tersinir mekanizma izlendiğini göstermektedir. pH: 9,0-10,0 aralığında birinci pike ait anodik pikin, katodik pik akımına yaklaşık eşit

yükseklikte olması bu pH aralığında tam tersinir bir elektrot reaksiyonun olduğunu göstermektedir. pH:10,-12,0 aralığında birinci pike ait anodik pik birinci pikin katodik pik akımını oldukça aşmış ve daha yüksek çıkmıştır. Bu durum oluşan ürünün elektroda tutunduğunu göstermektedir (Menek, 1994, 1995, 1996, 1997, 1998; Issa ve ark., 1973; Mandic ve ark., 2004; Sun ve ark., 2005; Socha ve ark., 2007; Dubenska ve ark., 2001; Mirceski ve ark., 2004; Guo ve ark., 2004, 2006).

Elektrot reaksiyonunu, hızlı bir kimyasal reaksiyonun takip etmesi dönüşümlü voltamogramlarda anodik pikin gözlenmesini engelleyebilir. Bu durumu araştırmak üzere farklı pH değerlerinde 10-1000 mV /s tarama hızları aralığında alınan dönüşümlü voltamogramlara bakıldığında (Şekil 4.3.16.) pH: 6,0, 7,0, 9,5 değerlerinde birinci pik için görülen anodik pikin tarama hızının artışıyla artması, I_{pa}/I_{pc} değerinin 1'e yaklaşması elektrot reaksiyonunu bir kimyasal reaksiyonun izlediğini açıkça ortaya koymaktadır (Sun, 2005). Elektrot reaksiyonunun niteliğini anlamak üzere çizilen birinci pikin I_p-v ve $I_p-v^{1/2}$ grafikleri Şekil 4.3.17. ve Şekil 4.3.18.' de verilmiştir. $I_p-v^{1/2}$ verilen grafikte pH:6,0 ve 7,0 için verilen değişimlerin üstel olması, elektrot reaksiyonunu bir kimyasal reaksiyonunun izlediğini doğrulamaktadır. pH:9,5'de değişimin doğrusal ve eğiminin diğer pH değerlerine göre en büyük olması nedeniyle bu pH değeri için tersinir bir elektrot reaksiyon olduğunu göstermektedir. Bu grafik üzerinde pH:3,0 ve 4,50 değerleri için görülen doğrusal değişimin eğim değerlerinin azalan pH ile birlikte azalması, asidik bölgede birinci pik için elektrot reaksiyonunun tersinmez olduğunu göstermektedir. pH:11,0 için çizilen değişimin ise diğerlerinden çok farklı olduğu ve yüksek tarama hızlarında negatif bir eğime sahip olması olayın adsorpsiyon kontrollü olduğunu göstermektedir. Bu durum Şekil 4.3.16.'da pH:11,0 için verilen anodik pikin adsorpsiyon piki olduğunu desteklemektedir.

$I_p-v^{1/2}$ grafiklerinde pik akımına tarama hızının etkisi incelendiğinde (Şekil 4.3.20.), çok yüksek pH değerlerinde tersinirliğin büyük olduğu eğimlerin büyük olmasından anlaşılmaktadır. pH değeri azaldıkça tersinirlik azalmakta pH:3,0 ve 4,0 civarına gelindiğinde eğimler iyice düşerek değişimler üstel hale gelmektedir. Bu durum özellikle pH:3,0 ve pH:4,5 civarında elektrot reaksiyonunu izleyen çok hızlı bir kimyasal reaksiyonun olduğunu göstermekte ve tarama hızı çok fazla yükseltilemediği için Şekil 4.3.16. üzerinde düşük pH değerlerinde anodik pikin oluşumunu engellemektedir.

DPP, DCP ve CV esas almak kaydıyla deneysel bulgulara dayanılarak elde edilen veriler birlikte değerlendirildiğinde Direkt boyarmaddesi için aşağıdaki elektrot reaksiyon mekanizması önerilmiştir.



Şekil 5.3.2. DB için önerilen elektrot reaksiyon mekazması

5.3.2. Camsı Karbon Elektrot

GC elektrottaki değerlendirmeler cıva elektrottaki çalışma sistemiği dikkate alınarak yapılmıştır. Elde edilen veriler cıva elektrottaki kadar açık olmamakla birlikte bazı deneysel verilerde belirsizliklerle karşılaşmıştır. Bunun nedeninin katı elektrotlarda genellikle yüksek konsantrasyonda çalışma yapılması, boyarmaddenin uygun konsantrasyon limitlerine ulaşamaması olabilir. Bununla beraber Direkt boyarmaddesinin camsı karbon elektrottaki deneysel çalışmaları Bölüm 4.3.2.'deki bilgiler dikkate alınarak değerlendirmeye çalışılmıştır.

SWV voltamogramları incelendiğinde pH:8,5'e kadar iki pikin olduğu görülmektedir (Şekil 4.3.21.) Pik potansiyelinin pH ile değişim grafiğine bakıldığında pik potansiyel değerlerinin her iki pikte de daha negatif değerlere kaydığı gözlenirken birinci pikte pH:7,0 ve pH:10,0 civarında çok hafif kırılmalar ve ikinci pikte pH:5,5'den sonra doğrusallıktan sapma olduğu görülmektedir (Şekil 4.3.23.). Birinci pikin akım değerleri pH:4,0'a kadar azalmakta, pH:4,0-8,0 arasında hemen hemen değişmemekte ve pH>8,0'de ise tekrar artmakta ve ikinci pikte ise birinci pikin akım değerlerinden çok düşük değerlerde artan pH ile küçük değişimlerle azalan bir görünüm vermektedir (Şekil 4.3.22.).

DPV voltamogramları incelendiğinde pH:2,0-6,0 aralığında iki pik pH>6,0 değerlerinde tek pik gözlenmektedir (Şekil 4.3.24. ve 4.3.27.). Birinci pikte pH: 6,0 ve pH: 11,0 civarında pik potansiyellerinde kırılmanın olduğu Şekil 4.3.26.'da görülmekte ve artan pH ile her iki pik için pik potansiyelleri daha negatif değerlere kaymaktadır.

SWV ve DPV voltamogramları birlikte değerlendirildiğinde iki pik gözlenmektedir. İkinci pik SWV tekniğinde pH:8,5 civarına kadar gözlenebilirken DPV tekniğinde pH: 6,0 civarına kadar görülebilmektedir. Her iki teknikte birinci pikte kırılmaların olduğu görülmektedir. Pik potansiyelleri artan pH ile SWV ve DPV tekniklerinde tüm pikler için daha negatif değere kaymaktadır. Bu durum elektrot reaksiyonunda hidrojen iyonu olduğunu gösterir.

DCV voltamogramlar incelendiğinde pH:2,0-4,5 aralığında iki pik gözlenmekte olup pik şiddeti pH'nın artışıyla artmaktadır. pH: 3,5'de mevcut iki pik belirginleşmekte bu aralıktaki diğer piklerin akım değerleri oldukça düşük olduğu görülmektedir. pH:4,5-8,0 aralığında tek pik gözlenmektedir. pH: 8,0-11,0 aralığında iki pik gözlenmektedir. pH:10,5, 11,0'de ikinci pik şiddeti azalmakta ve pH: 11,5'de ise yayvan tek bir pik gözlenmektedir (Şekil 4.3.28., 4.3.30.). pH'nın artışıyla her iki pik

için pik potansiyelleri daha negatif değerlere kaymaktadır (Şekil 4.3.29.) Bu durum diğer tüm tekniklerle ve Hg elektrottaki değerlendirmelerle de uyumludur. on değerleri incelendiğinde artan pH ile hemen hemen değişmediği görülmektedir (Şekil 4.3.31.). Bu durum elektrot reaksiyon mekanizmasında alınan elektron sayısının hemen hemen aynı olduğunu gösterebilir. DCV voltamogramlarında asidik bölgede voltamogramlar daha çok S biçimine benzerken bazik ortamda bu biçimden ayrışmalar görülmektedir. Dalgaların yayvanlaştığı söylenebilir (Şekil 4.3.28. ve Bölüm 2.1.1.).

CV voltamogramları incelendiğinde piklerin akım değerlerinin kör değerlerine yakın olması ayırımın çok net olmayışına neden olduğundan analizi zorlaştırmıştır. Pik akım değeri anodik yönde belirgin olmuş ve değerlendirmeye alınmıştır. Elde edilen voltamogramlarda pH:4,0'e kadar katodik yönde bir değerlendirme yapılabilmiştir. Anodik yönde voltamogramlar incelendiğinde pH'nın artışıyla pik potansiyelleri negatif değerlere doğru kaymış olduğu Şekil 4.3.34'de görülmektedir. Şekil 4.3.33.'de ise pH:6,0'a kadar pik akım değerlerindeki değişim diğer pH değerlerine göre daha büyüktür.

Farklı tarama hızlarında alınan CV voltamogramlarla daha belirleyici değerlendirmeler yapılmıştır. Şekil 4.3.35.'de farklı tarama hızlarında elde edilen CV voltamogramlarında asidik ve bazik bölgede iki katodik pik gözlenmekte olup tarama hızının artışıyla pik akım değerleri artmakta ve pik potansiyellerinin daha negatif değerlere kaydığı görülmektedir (Çizelge 4.3.8. ve 4.3.9.). Tarama hızı ve tarama hızının kareköküne karşı pH değişim grafiklerinde birinci pikte değişimin doğrusal olmadığı, ikinci pikte ise pH:3,0 ve pH: 4,5'de doğrusal diğer pH değerlerinde ise doğrusallıktan sapma görülmektedir.

5.3.3. Gümüş Elektrot

Gümüş elektrottaki değerlendirmeler cıva elektrottaki çalışma sistematığı dikkate alınarak yapılmıştır. Elde edilen veriler cıva elektrottaki kadar açık olmamakla birlikte bazı deneysel verilerde belirsizliklerle karşılaşmıştır. Katı elektrotlarda genellikle yüksek konsantrasyonda çalışma yapılması, boyarmaddenin uygun konsantrasyon limitlerine ulaşamaması bu duruma yol açabilir. Bununla beraber Direkt boyarmaddesinin gümüş elektrottaki deneysel çalışmaları Bölüm 4.3.3.'deki bilgiler dikkate alınarak değerlendirilmiştir.

SWV voltamogramlar incelendiğinde tek pik gözlenmektedir (Şekil 4.3.40.). Şekil 4.3.41. incelendiğinde ise pH'nın artmasıyla bütün piklerin potansiyellerinin daha negatif değerlere kaydığı gözlenmektedir. Pik akım değerleri oldukça farklılık göstermektedir. pH:2,0-6,0 aralığında alınan voltamogramlarda değerlendirilemeyecek kadar düşük pik akım değerleri elde edilmiş olup kör akım değerlerine yakın asidik bölge ile ilgili açıklamalara yer verilememiştir.

DP voltamogramlar incelendiğinde pH:9,0'a kadar tek pik gözlenmektedir (Şekil 4.3.40.). Bazik bölgede pH>9,0 civarında birinci pik potansiyelinden daha negatif değerlerde ikinci pik gözlenmektedir. Şekil 4.3.41. incelendiğinde pH:7,0'a kadar pik potansiyel değerlerinin iniş çıkışlar göstermesine karşın pH>7,0'da artan pH ile doğrusal olarak daha negatif değerlere kaymaktadır. Pik akım değerleri oldukça farklıdır (Şekil 4.3.45. ve Çizelge 4.3.11.).

DC voltamogramlarının GC elektrotta olduğu gibi oldukça yayvan olduğu Şekil 4.3.46.'da görülmekte olup tek bir dalga meydana gelmiştir. Pik potansiyeli pH:9,0'a kadar daha negatif değerlere kaymakta ve pH>9,0'da tekrar pozitif doğru gitmektedir. pH:9,0 civarında elektrot reaksiyonunda bir değişimin olduğu söylenebilir. Bu durum pik akımının ve an değerlerinin pH ile değişim grafiklerinde de yer almaktadır. pH:9,0 civarında pik akımında azalma ve an değerinde artma olarak kendini göstermiştir (Şekil 4.3.48. ve 4.3.39., Çizelge 4.3.12.).

CV voltamogramlarında tek bir katodik pik gözlenmektedir. Pik potansiyeli artan pH ile daha negatif değerlere kaymaktadır ve pH:10,0civarında bir değişim söz konusudur. Pik akımlarına bakıldığında bu değişim DCV'de olduğu gibi pH:9,0 civarındadır (Şekil 4.3.50, 4.3.51. ve 4.3.52., Çizelge 4.2.13.).

Tarama hızına bağlı olarak pik potansiyel ve pik akımlarındaki değişimler Çizelge 4.3.14. ve Şekil 4.3.53.'de verilmiştir. Çizelge değerleri incelendiğinde pik potansiyellerinin tarama hızına bağlı olarak negatif değerlere kaydığı görülmektedir. Tarama hızının artışıyla pik akım değerleri artmaktadır. Akım değerleri tarama hızına bağlı olarak (Şekil 4.3.54.) incelendiğinde akım değerlerinin doğrusal arttığı gözlenmektedir. Akım değerleri tarama hızının kareköküne bağlı olarak (Şekil 4.3.55.) incelendiğinde akım değerlerinin pH:3,0 ve 4,5'de üssel, pH:9,5 ve 11,0'da doğrusal değiştiği gözlenmektedir. Bu durum özellikle pH:3,0 ve pH:4,5 civarında elektrot reaksiyonunu izleyen çok hızlı bir kimyasal reaksiyonun olduğunu göstermektedir. Çok

yüksek pH değerlerinde tersinirliğin büyük olduğu eğimlerin büyük olmasından anlaşılmaktadır. pH değeri azaldıkça tersinirlik azalmaktadır.

Katı elektrotlarla cıva elektrot karşılaştırıldığında yüksek konsantrasyonlarda çalışıldığı görülür. Boyarmaddelerle ilgili çözünürlük sıkıntılarından dolayı literatür konsantrasyon limitlerine ulaşamamıştır. Bu durum voltamogramlarda elde edilen sinyallerin belirgin olarak ortaya çıkmamasına yol açmıştır.

Sonuç olarak Hg, GC ve Ag çalışma elektrotları ile ilgili çalışmalar dikkate alındığında GC ile Hg verilerinin benzer olduğu görülmekle beraber, detaylı tartışma verileri elde edilemeyişi nedeniyle tam değerlendirme yapılamamıştır. Hg ile ilgili tüm ayrıntılar ortaya konulmuş, fakat literatürde tri azo yapılarının elektrokimyasal davranışı ile ilgili çalışmaların yer almaması ve farklı konularda yok denecek kadar az çalışmanın olması sebebiyle literatürle karşılaştırma yoluyla değerlendirmeler yapılamamıştır. GCE ve Ag elektrotlarda ise hem deneysel verilerin sınırlı olması hem de benzer maddeler ile ilgili literatür çalışmalarının çok az sayıda olması nedeniyle literatürle karşılaştırma yapılamamıştır.

6. KAYNAKLAR

- Abu-El-Wafa, S. M. N., El-Wakiel, A., Issa, R. M. and Mansour, R. A., 2005. Formation of Novel Mono- and Multi-Nuclear Complexes of Mn (II), Co (II) and Cu(II) with Bis Azo-Dianils Containing the Pyrimidine Moiety: Thermal, Magnetic and Spectral Studies. *Journal of Coordination Chemistry*, 58(8), 683-694.
- Abu-Zuhri, A. Z., 1986. Polarographic-Behavior of Copper Complex with 3-(2'-thiazolylazo)-2,6-Diamino Pyridine at Dropping Mercury Electrode. *Analytical Letters*, 19 (3-4), 345-352.
- Adams, R. N., 1969. *Electrochemistry at Solid Electrodes*. Marcel Deccer Inc., 402p, New York.
- Bard, A. J., Faulkner, L. R., 1980. *Electrochemical Methods*. John Wiley and Sons Inc., 718p, Canada.
- Barek, J., Berka, A., and Zima, J., 1985. Determination of Carcinogenic Azobenzene Derivatives by Constant-Potential Coulometry. *Collect. Czech. Chem. Commun*, 50, 1819-1827.
- Barek, J., Ghosh, A. and Zima, J., 1989a. The Polarographic and Voltammetric Determination of Semitrypane Blue. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 54, 1538-1548.
- Barek, J., Halodova, B. H. and Zima, J. 1989b. The Polarographic and Voltammetric Determination of the 4'-Halogen Derivatives of N,N-Dimethyl-4-Aminoazobenzene., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 54, 1549-1563.
- Baś, B., 2006. Refreshable Mercury Film Silver Based Electrode for Determination of Chromium (VI) Using Catalytic Adsorptive Stripping Voltammetry. *Analytica Chimica Acta*, 570, 195-201.
- Baś, B., Jakubowska, M., 2008. The Renovated Silver Ring Electrode in Determination of Lead Traces by Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry. *Analytica Chimica Acta*, 615, 39-46.
- Baś, B., Baś, S., 2010. Rapidly Renewable Silver Amalgam Annular Band Electrode for Voltammetry and Polarography. *Electrochemistry Communications*, 12, 816-819.

- Başaran, S., 2004. 3-Allil-4-Hidroksiazobenzen ve Bazı Türevlerinin Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 138s.
- Başer, İ., İnanıcı, Y., 1990. *Boyarmadde Kimyası*. Marmara Üniv. Yay. No:482, 216s, İstanbul.
- Bonfil Y., Brand, M., Eisner, E. K., 2002. Characteristics of Subtractive Anodic Stripping Voltammetry of Pb and Cd at Silver and Gold Electrodes. *Analytica Chimica Acta*, 464, 99-114.
- Br'as, R., Gomes, A., Ferra, M. I. A., Pinheiro, H. M., Gonc-alves, I. C., 2005. Monoazo and Diazo Dye Decolourisation Studies in a Methanogenic UASB Reactor. *Journal of Biotechnology*, 115, 57-66.
- Carruthers, C., 1976. Polarography of Azocarcinogens and Related Azo Compounds. *Anal. Chim. Acta*, 86, 273-276.
- Chanlon, S., Joly-Pottuz, L., Chatelut, M., Vittori, O., Cretier, J. L., 2005. Determination of Carmoisine, Allura Red and Ponceau 4R in Sweets and Soft Drinks by Differential Pulse Polarography. *Journal of Food Composition and Analysis*, 18, 503-515.
- Cisnetti, F., Ballardini, R., Credi, A., Gandolfi, M. T., Masiero, S., Negri, F., Pieraccini, S., Spada, G. P., 2004. Photochemical and Electronic Properties of Conjugated Bis(azo) Compounds: An Experimental and Computational Study. *Chem. Eur. J.*, 10, 2011-2021.
- Combeau, S., Chatelut, M., Vittori, O., 2002. Identification and Simultaneous Determination of Azorubin, Allura Red and Ponceau 4R by Differential Pulse Polarography: Application to Soft Drinks. *Talanta*, 56, 115-122.
- Conant, J. B., Pratt, M. F., 1926. The Irreversible Reduction of Organic Compounds. *J. Amer. Chem. Soc.*, 48, 2468-2484.
- Crow, D. R., 1969. *Polarography of Metal Complexes*, Academic Press, 202p, London.
- Daneshvar, N., Salari, D., Khataee, A. R., 2003. Photocatalytic Degradation of Azo Dye Acid Red 14 in Water: Investigation of the Effect of Operational Parameters. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 157, 111-116.
- Daneshvar, N., Sorkhabi, H. A., Kasiri, M. B., 2004. Decolorization of Dye Solution Containing Acid Red 14 by Electrocoagulation with a Comparative Investigation

- of Different Electrode Connections. *Journal of Hazardous Materials*, B112, 55–62.
- Desimoni, E., Brunetti, B., Cosio, M. S., 2006. Determination of Patent Blue V (E131) at a Nafion-Modified Glassy Carbon Electrode. *Electroanalysis*, 18(3), 231-235.
- Dixit, B. C., Patel, H. and Desa, D. J., 2007. Synthesis and Application of New Mordant and Disperse Azo Dyes Based on 2,4-Dihydroxybenzophenone. *J. Serb. Chem. Soc.*, 72(2), 119-127.
- Dubenska, L., Levytska, H., Poperechna, N., 2001. Polarographic Investigation of Reduction Process of Some Azo Dyes and Their Complexes with Rare Earths. *Talanta*, 54, 221-231.
- Eisner, E. K., Brand, M., Tzur, D., 1999. Determination of Sub-nanomolar Concentrations of Lead by Anodic-stripping Voltammetry at the Silver Electrode. *Analytica Chimica Acta*, 385, 325-335.
- Enayatzamir, K., Alikhani, H. A., Couto, S. R., 2009. Simultaneous Production of Laccase and Decolouration of the Diazo Dye Reactive Black 5 in a Fixed-bed Bioreactor. *Journal of Hazardous Materials*, 164, 296-300.
- Enayatzamir, N., Tabandeh, F., Couto, S. R., Yakhchali, B., Alikhani, H. A., Mohammadi, L., 2011. Biodegradation Pathway and Detoxification of The Diazo Dye Reactive Black 5 by *Phanerochaete Chrysosporium*. *Bioresource Technology*, 102, 10359-10362.
- Ensafi, A. A., Tehrani, S. D., Rezaei, B., 2010. Voltammetric Determination of Dopamine in the Presence of Uric Acid Using A 2-Hydroxy-1-(1-Hydroxynaphthyl-2-Azo)-Naphthalin-4-Sulfonic Acid Modified Glassy Carbon Electrode *J. Serb. Chem. Soc.*, 75(12) 1685–1699
- Eriksson, A., Nyholm, L., 1998. A Comparative Study of the Oxidation of 3-, 4- and 5-Aminosalicylic Acids at Glassy Carbon Electrodes. *Electroanalysis*, 10(3), 198-203.
- Eriksson, A., Nyholm, L., 1999. A Comparison of the Electrochemical Properties of Some Azosalicylic Acids at Glassy Carbon Electrodes by Cyclic and Hydrodynamic Voltammetry. *Electrochimica Acta*, 44, 4029-4040.
- Eriksson, A., Nyholm, L., 2001. Coulometric and Spectroscopic Investigations of the Oxidation and Reduction of Some Azosalicylic Acids at Glassy Carbon Electrodes. *Electrochimica Acta*, 46, 1113-1129.

- Florence, T. M., 1965a. Polarography of Aromatic Azo Compounds. I. Effect of Substituents on Electroreduction of Azo Compounds. *Aust. J. Chem.*, 18, 609-618.
- Florence, T. M., 1965b. Polarography of Aromatic Azo Compounds. 2. Kinetic Study of Disproportionation of 4-aminohydrazobenzene-4'-Sulphonic Acid. *Aust. J. Chem.*, 18(5), 619-625.
- Florence, T. M. and Farrar, Y. J., 1964. Polarography of Azobenzene and Its p-Sulfonic Acids. *Aust. J. Chem.*, 17, 1085-1097.
- Fogg, A. G., Summan, A. M., 1983. Differential-Pulse Polarographic Monitoring of Permitted Synthetic Food Coloring Matters and Ascorbic-Acid in Accelerated Light Degradation Studies and the Spectrophotometric Determination of the Ammonia and Simpler Amines Formed. *Analyst*, 108, 691-700.
- Fogg, A. G., Barros, A. A., Cabral, J., 1986. Differential-Pulse Adsorptive Stripping Voltammetry of Food and Cosmetic Synthetic Coloring Matters and Their Determination and Partial Identification in Table Coatings and Cosmetics. *Analyst*, 111(7), 831-835.
- Fogg, A. G., Zaroni, M. V. B., Yusoff, A. R. H. M., Ahmad, R., Barek, J., Zima, J., 1998. Polarographic and Voltammetric Determination of Triazine-Based Reactive Azo Dyes with 4-Carboxypyridyl and 1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octanyl (DABCO) Leaving Groups. *Analytica Chimica Acta*, 362, 235-240.
- Ghoneim, M. M., El-Desoky, H. S., Amer, S. A., Rizk, H. F., Habazy, A. D., 2008. Electroreduction and Spectrophotometric Studies of Some Pyrazolyl-azo Dyes Derived from 3-Acetylamino-1-Phenyl-5-Pyrazolone in Buffered Solutions. *Dyes and Pigments*, 77, 493-501.
- Goyal, R. N., Jain, R., Rani, S., 1981. Polarographic Behaviour of Some Potential Antidiabetic Benzylsulphonylarylazopyrazoles. *Electrochimica Acta*, 26(11), 1519-1523.
- Goyal, R. N., Minocha, A., 1985. Electrochemical Behaviour of the Bisazo Dye, Direct Red-81.
- Goyal, R. G., Srivastava, A. K., 1993. Electrochemical Behavior of Azobenzene-4,4'-disulfonamide at Pyrolytic Graphite Electrode. *Bull. Chem. Soc., Japan*, 66(1), 205-211.

- Goyal, R. N., Verma, M. S. and Singhal, N. K., 1998. Voltammetric Investigations of the Reduction of Direct Orange-31 Bisazo Dye. *Croatica Chemica Acta*, 3, 715-726.
- Grafe, A., Haupt, K., Mohr, G. J., 2006. Optical Sensor Materials for the Detection of Amines in Organic Solvents. *Analytica Chimica Acta*, 565, 42-47.
- Greef, R., Peat, R., Peter, L. M., Pletcher, D., Robinson, J., 1985. *Instrumental Methods in Electrochemistry*. John Wiley and Sons, 443p, New York.
- Griffith, J., 1976. *Colour and Constitution of Organic Molecules*. Academic Press. London.
- Guaratini, C. C. I., Fogg, A. G., Zanoni, M. V. B., 2001a. Studies of the Voltammetric Behavior and Determination of Diazo Reactive Dyes at Mercury Electrode Electroanalysis, 13(18), 1535-1543.
- Guaratini, C. C. I., Fogg, A. G., Zanoni, M. V. B., 2001b. Assessment of the Application of Cathodic Stripping Voltammetry to the Analysis of Diazo Reactive Dyes and Their Hydrolysis Products. *Dyes and Pigments*, 50, 211-221.
- Guo, Y. J., Pan, J. H., Jing, W. J., 2004. Determination of Orange II and the Supramolecular System of Orange II with Cyclodextrins by Polarography. *Dyes and Pigments*, 63, 65-70.
- Guo, Y. J., Pan, J. H., Li, X. M., Lu, F., 2006. Electroanalytical Method of Acid Red 1 and its Supramolecular System with Cyclodextrins. *Dyes and Pigments*, 70, 27-30.
- Hallas, G., Towns, A. D., 1997. Dyes Derived from Aminothiophenes Part 3. Application of Some Disperse Dyes Derived from 2-Aminothiophenes to Hydrophobic Fibres. *Dyes and Pigments*, 33(3), 215-228.
- Hart, J. P., Smyth, W. F., 1980. Polarographic Behaviour and Analysis of Some Azo Dyes of Biological Significance. *The Analyst*, 105, 929-938.
- Hepel, M., Hazelton, S., 2005. Photoelectrocatalytic Degradation of Diazo Dyes on Nanostructured WO₃ Electrodes. *Electrochimica Acta*, 50, 5278-5291.
- Herzog, G., Arrigan, D. W. M., 2005. Determination of Trace Metals by Underpotential Deposition–Stripping Voltammetry at Solid Electrodes. *Trends in Analytical Chemistry*, 24(3), 208-217.
- Heyrovsky, J., Zuman, P., 1969. *Practical Polarography*. Acad. Press, London

- Ikawa, T., Hoshino, F., Matsuyama, T., Takahashi, H. and Watanabe, O., 2006. Molecular-Shape Imprinting and Immobilization of Biomolecules on a Polymer Containing Azo Dye. *Langmuir*, 22, 2747-2753.
- Issa, I. M., Issa, R. M., Temerk, Y. M. and Mahmoud, M. R., 1973. Reduction of Azo-Compounds-I. Polarographic Behaviour of Some 4-Hydroxy-Monoazo Compounds at the Dropping Electrode. *Electrochimica Acta*, 18, 139-144.
- Jain, R., Bhargava, M., Sharma, N., 2003. Electrochemical Studies on a Pharmaceutical Azo Dye: Tartrazine. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 243-247.
- Jain, R., Sharma, N., Radhapyari, K., 2009. Electrochemical Treatment of Pharmaceutical Azo Dye Amaranth from Waste Water. *J. Appl. Electrochem.*, 39, 577-582.
- Jayadevappa, H., Shivaraj, Y., Mahadevan, K. M., Kumaraswamy, B. E., Sathpathi, A. K., Sherigara B. S., 2006. Electrochemical Behaviour of Some Industrially Important Azonaphthol Derivatives at Glassy Carbon Electrode. *Indian Journal of Chemical Technology*, 13, 269-274.
- Jung, J., Park, Y., Park, J., 2010. Synthesis and Electrochemical Properties of Azo and Anthraquinone Derivatives. *Current Applied Physics*, 10, 147-151.
- Karaman, Y., 2009. Bazı Azo Boyarmaddelerin Farklı Ortamlardaki Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi. Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 225s.
- Karacı, F., Karacı, F., 2008. The Synthesis and Solvatochromic Properties of Some Novel Heterocyclic Diazo Dyes Derived from Barbituric Acid. *Dyes and Pigments*, 77, 451-456.
- Kariyajjanavar, P., Narayana, J., Nayaka, Y. A., Umanaik, M., 2010. Electrochemical Degradation and Cyclic Voltammetric Studies of Textile Reactive Azo Dye Cibacron Navy WB. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 28(4), 265-277.
- Kariyajjanavar, P., Jogtappa, N., Nayaka, Y. A., 2011. Studies on Degradation of Reactive Textile Dyes Solution by Electrochemical Method. *Journal of Hazardous Materials*, 190, 952-961.
- Koryta, J., 1990. The Origin of Polarography. *J. Electroanal. Chem.*, 296(2), 293-297.
- Laitinen, H. A., Kneip, T. J., 1956. Polarographic and Coulometric Study of p-Dimethylaminoazobenzene. *J. Amer. Chem. Soc.*, 78(4), 736-741.

- Li, Y. Q., Guo, Y. J., Li, X. F., Pan, J. H., 2007. Electrochemical Studies of Determination of Basic Brown G and its Interaction with Cyclodextrins. *Dyes and Pigments*, 74, 67-72.
- Lucas, M. C., Amaral, C., Sampaio, A., Peres, J. A., Dias, A. A., 2006. Biodegradation of the Diazo Dye Reactive Black 5 by a Wild Isolate of *Candida oleophila*. *Enzyme and Microbial Technology*, 39, 51-55.
- Lucilha, A. C., Bonancêa, C. E., Barretoc, W. J., Takashima, K., 2010. Adsorption of the Diazo Dye Direct Red 23 Onto a Zinc Oxide Surface: A Spectroscopic Study. *Spectrochimica Acta Part A*, 75, 389-393.
- Lund, H., 2006. On The Electrochemistry of 2,4,6-Triphenylnitrobenzene and Related Compounds. *Electrochimica Acta*, 52, 272-277.
- Luo, L., Hepel, M., 2001. Photoelectrochemical Degradation of Naphthol Blue Black Diazo Dye on WO₃ Film Electrode. *Electrochimica Acta*, 46, 2913-2922.
- Ma, M. M., 2009. Voltammetric Determination of Dye-Uptake for C. I. Acid Blue 120 Dyeing Silk To Cite This Article: Voltammetric Determination of Dye-Uptake for C. I. Acid Blue 120 Dyeing Silk. *Analytical Letters*, 42(8), 3073-3084.
- Ma, M. M., Song, J. F., 2008. Square Wave Voltammetric Label-free Determination of the Natural Protein Material Silk Fibroin. *Chinese Journal of Chemistry*, 26, 2081-2085.
- Makedonski, P., Brandes, M., Grahn, W., Kowalsky, W., Wichern, J., Wiese, S., Johannes, H. H., 2004. Synthesis of New Kinds of Reactive Azo Dyes and Their Application for Fibre-optical pH-measurements. *Dyes and Pigments*, 61, 109-119.
- Malik, W. U., Goyal, R. G., Jain, R., 1978. Polarographic Reduction of Some Arylazopyrazoles in N,N'-Dimethylformamide. *J. Electroanalytical Chemistry*, 87, 129-135.
- Mandic, Z., Nigovic, B., Šimunic, B., 2004. The Mechanism and Kinetics of the Electrochemical Cleavage of Azo Bond of 2-Hydroxy-5-Sulfophenyl-Azo-benzoic Acids. *Electrochimica Acta*, 49, 607-615.
- Manisankar, P., Viswanathan, S., Prabu, H. G., 2004. Determination of Direct Orange 8 in Effluent Using A Polypyrrole Modified Electrode. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 84(5), 389-397.

- Mastragostino, M. ve ark., 1968. Disproportionation and ECE Mechanisms-I. Theoretical Analysis. Relationships for Linear Sweep Voltammetry. *Electrochimica Acta*, 13(4), 721-749.
- Meetani, M. A., Hisaindee, S. M., Abdullah, F., Ashraf, S. S., Rauf, M. A., 2010. Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry Analysis of Photodegradation of a Diazo Compound: A Mechanistic Study. *Chemosphere*, 80, 422-427.
- Meites, L., 1965. *Polarographic Techniques*. John Wiley & Sons, 727p, London.
- Menek, N., 1994. Bazı Azo Boyarmaddelerin Polarografik ve Voltametrik Davranışlarının İncelenmesi, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 234s.
- Menek, N., 1998. Polarographic and Voltammetric Behaviour of 2-Hydroxy-3-Methoxy-5-(2-Propenyl)azobenzene. *Analytical Letters*, 31(2), 275-282.
- Menek, N., Çakır, O., 1993. The Polarographic Investigation of 4-Nitro-2'-Hydroxy-5'-Tert-Butylazobenzene. *Electrochimica Acta*, 11, 175-183.
- Menek, N., Çakır, O., 1995. Polarographic and Voltammetric Investigation of 4-Nitro-3'-Tert-Butyl-4'-Hydroxyazobenzene. *Turkish Journal of Chemistry*, 19, 135-141.
- Menek, N., Çakır, O., Kocaokutgen, H., 1996. Polarographic and Voltammetric Behaviour of 2-Hydroxy-3-Tert-Butyl-5-Methylazobenzene. *Mikrochim. Acta*, 122, 203-207.
- Menek, N., Erdem, E., 1997. Polarographic and Voltammetric Behaviour of 2-(5-Bromo-2-Pyridylazo)-5-Diethylamino)Phenol. *Chimica Acta Turcica*, 25, 155-157.
- Menek, N., Başaran, S., Turgut, G., Odabaşoğlu, M., 2004. Polarographic and Voltammetric Investigation of 3-Allyl-4-Hydroxyazobenzene. *Dyes and Pigments*, 61, 85-91.
- Menek, N., Karaman, Y., 2005. Polarographic and Voltammetric Investigation of 8-Hydroxy-7-(4-Sulfo-1-Naphthylazo)-5-Quinoline Sulfonic Acid. *Dyes and Pigments*, 67, 9-14.
- Menek, N., Karaman, Y., 2006. Polarographic and Voltammetric Investigation of 6-Butoxy-2,6-Diamino-3,3-Azodipyridine. *Dyes and Pigments*, 68, 101-108.

- Mirceski, V., Lovri, M., 2004. EC Mechanism of an Adsorbed Redox Couple. Volume vs Surface Chemical Reaction. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 565, 191-202.
- Mohr, G. J., Citterio, D., Demuth, C., Fehlmann, M., Jenny, L., Lohse, C., Moradian, A., Nezel, T., Rothmaier, A. and Spichiger, U.E., 1999. Reversible Chemical Reactions as the Basis for Optical Sensors Used to Detect Amines, Alcohols and Humidity. *J. Mater. Chem.*, 9, 2259-2264.
- Nasr, C., Vinodgopal, L. K., Hotchandani, S., Chattopadhyay, L. A. K., Kamat, K. V., 1997. Excited States and Reduced and Oxidized Forms of A Textile Diazo Dye, Naphthol Blue Black. Spectral Characterization Using Laser Flash Photolysis and Pulse Radiolysis Studies. *Radiat. Phys. Chem.*, 49(1), 159-166.
- Ni, Y., Bai, J., 1997. Simultaneous Determination of Amaranth and Sunset Yellow by Ratio Derivative Voltammetry. *Talanta*, 44, 105-109.
- Nicholson, R. S., Shain, I., 1964. Theory Of Stationary Electrode Polarography single Scan and Cyclic Methods Applied to Reversible, Irreversible, and Kinetic Systems. *Analytical Chemistry*, 36(4), 706-723.
- Nigovic, B., 2006. Electrochemical Properties and Square-Wave Voltammetric Determination of Pravastatin. *Anal. Bioanal. Chem.*, 384, 431-437.
- Nigovic, B., Mandic, Z., Simunic, B., Fistic, I., 2001. Voltammetric Studies of 2-Hydroxy-5-[4-Sulfophenyl)Azo]Benzoic Acid as Novel Prodrug of 5-aminosalicylic Acid. *J. Pharm. and Bio. Analysis*, 26, 987-994.
- Nigovic, B., Simunic, B., 2003a. Determination of 5-Aminosalicylic Acid in Pharmaceutical Formulation by Differential Pulse Voltammetry. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 31, 169- 174.
- Nigovic, B., Simunic, B., 2003b. Voltammetric Assay of Azithromycin in Pharmaceutical Dosage Forms. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 32, 197-202.
- Nigovic, B., Lovric, S. K., Simunic, B., 2005. Electroanalytical Studies of Biologically Active Azosalicylic Acid at a Hanging Mercury Drop Electrode. *Electroanalysis*, 17(10), 839-845.
- Nişli, G., 1982. *Polarografi*, Ege Üniv. Yay., İzmir.
- Nygrad, B., 1966. *Polarography* 64, "Proceedings of Third International Congress" Ed: G. J., HILLS., 2, Mac Millan, London, p. 835-846.

- Ojala, W. H., Sudbeck, E. A., Lu, L. K., Richardson, T. I., Lovrien, R. E., Gleason, W. B., 1996. Complexes of Lysine, Histidine, and Arginine with Sulfonated Azo Dyes: Model Systems for Understanding the Biomolecular Recognition of Glycosaminoglycans by Proteins. *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 2131-2142.
- Osma, J. F., Saravia, V., Toca-Herrera, J. L., Couto, S. R., 2007. Sunflower Seed Shells: A Novel and Effective Low-cost Adsorbent for the Removal of the Diazo Dye Reactive Black 5 from Aqueous Solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 147, 900-905.
- Patai, S., 1975. *The Chemistry of the Hydrazo, Azo and Azoxy Groups*, Vol:1. John Wiley & Sons, London.
- Pereira, F. C., Zanoni, M. V. B., Guaratini, C. C. I., Fogg, A. G., 2002. Differential Pulse Polarographic Determination of Clotrimazole after Derivatization with Procion Red HE-3B. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 27, 201-208.
- Piech, R., Bas, B., Kubiak, W. W., 2008a. The Cyclic Renewable Mercury Film Silver Based Electrode for Determination of Manganese (II) Traces Using Anodic Stripping Voltammetry. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 621, 43-48.
- Piech, R., Bas, B., Kubiak, W. W., 2008b. The Cyclic Renewable Mercury Film Silver Based Electrode for Determination of Molybdenum (VI) Traces Using Adsorptive Stripping Voltammetry. *Talanta*, 76, 295-300.
- Priya, B., Uma, L., Ahamed, A. K., Subramanian, G., Prabakaran, D., 2011. Ability to Use the Diazo Dye, C.I. Acid Black 1 as a Nitrogen Source by the *Marine Cyanobacterium* *Oscillatoria Curviceps* BDU92191. *Bioresource Technology*, 102, 7218-7223.
- Razus, A. C., Nica, S., Cristian, L., Raicopol, M., Birzan, L., Dragu, A. E., 2011. Synthesis and Physico-chemical Properties of Highly Conjugated Azo-aromatic Systems. 4-(azulen-1-yl)-Pyridines with Mono-and Bis Azo-aromatic Moieties at C3-position of Azulene. *Dyes and Pigments*, 91, 55-61.
- Renedo, O. D., Martinez, M. J. A., 2007. A Novel Method for the Anodic Stripping Voltammetry Determination of Sb (III) Using Silver Nanoparticle-Modified Screen-Printed Electrodes. *Electrochemistry Communications*, 9, 820-826.
- Riley, T., Watson, A., 1987. *Polarography And Other Voltammetric Methods*. John Wiley & Sons, 283p, London.

- Román, A. J., Sevilla, J. M., Pineda, T., Blázquez, M., 2000. A Voltammetric Study of Pyridine-4-Aldoxime (PA) at a Glassy Carbon Electrode in Dimethylformamide. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 485, 1-6.
- Ruyffelaere, F., Nardello, V., Schmidt, R., Aubry, J. M., 2006. Photosensitizing Properties and Reactivity of Aryl Azo Naphtol Dyes to Wards Singlet Oxygen. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 183, 98-105.
- Sawada, K., Ueda, M., 2003. Adsorption Behavior of Direct Dye on Cotton in Non-Aqueous Media. *Dyes and Pigments*, 58, 37-40.
- Shibata, S., 1972. *Chelates in Analytical Chemistry*, Ed. H. Flaschka and A.J. Barnard Jr., Marcel Dekker: New York, Vol: IV.
- Silva, C. G., Wang, W., Faria, P. L., 2006. Photocatalytic and Photochemical Degradation of Mono-, Di- and Tri-azo Dyes in Aqueous Solution Under UV Irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 181, 314-324.
- Socha, A., Sochocka, E., Podsiadły, R., Sokołowska, J., 2007. Electrochemical and Photoelectrochemical Treatment of C.I. Acid Violet 1. *Dyes and Pigments*, 73, 390-393.
- Song, H., Chen, C., Tian, H., 2002. Synthesis of Novel Dyes Derived from 1-Ethyl-3-Cyano-6-Hydroxy-4-Methyl-5-Amino-2-Pyridone. *Dyes and Pigments*, 53, 257-262.
- Strandis, J. P., Glezer, V. T., 1973. *Encyclopedia of Electrochemistry of Elements*. Ed. A. J. Bard, XIII, Marcel Dekker Inc., 163-209, New York.
- Sun, W., Jiang, H., Jiao, K., 2005a. Electrochemical Determination Of Hydrogen Peroxide Using O-Dianisidine As Substrate And Hemoglobin As Catalyst. *J. Chem. Sci.*, 117(4), 317-322.
- Sun, W., Jiao, K., Wang, X., Lu, L., 2005b. Electrochemical Studies of the Reaction Between Albumin and Amaranth and its Analytical Application. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 578, 37-43.
- Sun, J., Hu, Y. U., Hou, B., 2011. Electrochemical Characterization of the Bioanode During Simultaneous Azo Dye Decolorization and Bioelectricity Generation in an Air-Cathode Single Chambered Microbial Fuel Cell. *Electrochimica Acta*, 56, 6874-6879.

- Temerk, Y. M., 1979. Studies on Bisazocompounds I. Polarographic Behaviour of 1-[4-(4-Sodiumsulfonato-Phenylazo)-3-Sodiumsulfonato-Phenylazo]-2-Naphthol in Solutions of Varying pH at the Dropping Mercury Electrode. *Monatshefte für Chemie*, 110, 139-147.
- Thomas, F. G., Boto, K. G., 1975. in: *The Chemistry of Hydrazo, Azoxy and Azo Compounds* (S. Patai Ed.), Chichester.
- Topçu, S., 2004. Bazı Organik Boyarmaddelerin ve Oluşturdukları Komplekslerinin Termodinamik Özelliklerinin Belirlenmesi, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 286s.
- Towns, A. D., 1999. Developments in Azo Disperse Dyes Derived from Heterocyclic Diazo Components. *Dyes and Pigments*, 42, 3-28.
- Trofimov, B. A., Schmidt, E. Y., Mikhaleva, A. I., Vasil'tsov, A. M., Zaitsev, A. B., Smolyanina, N. S., Senotrusova, E. Y., Afonin, A. V., Ushakov, I. A., Petrushenko, K. B., Kazheva, O. N., Dyachenko, O. A., Smirnov, V. V., Schmidt, A. F., Markova, M. V., Morozova, L. V., 2006. 2-Arylazo-1-vinylpyrroles: A Novel Promising Family of Reactive Dyes. *Eur. J. Org. Chem.* 4021–4033.
- Uçar, M., Polat, K., Solak, A. O., Toy, M., Aksu, M. L., 2010. The Electrochemical Behaviour of 20-halogenated Derivatives of 4-Methoxyazobenzene at a Mercury Electrode. *Dyes and Pigments*, 87, 55-61.
- Üneri, S., 1979. *Elektrokimya*. Ankara Üniv., Fen Fak. Yay., Ankara.
- Wang, L. H., Huang, S. J., 2010. Studies on the Voltammetric Behavior of Azo Dyes and its Determination in Cosmetic Products. *Russian Journal of Electrochemistry*, 46, (12) 1414–1418.
- Xu, W. Y., Gao, T. Y., Fan, J. H., 2005. Reduction of Nitrobenzene by the Catalyzed Fe–Cu Process. *Journal of Hazardous Materials B*, 123, 232-241.
- Yang, P., Wei, W., Yang, L., 2007. Simultaneous Voltammetric Determination of Dihydroxybenzene Isomers Using a Poly (Acid Chrome Blue K) Carbon Nanotube Composite Electrode. *Microchim. Acta*, 157, 229-235.
- Yasin, A. S., 2006. Electrochemical Studies and Thermodynamic Parameters of Citrazinic Acid Azo Dye and its Nitro Derivatives in DMF-Aqueous Solutions. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 24, 23-36.

- Yin, S., Xu, H., Shi, W., Bao, L., Gao, Y., Song, Y., Tang, B. Z., 2007. Preparation and Optical Properties of Poly(4-Ethynyl-4-[N,N-Diethylamino]Azobenzene-co-phenylacetylene). *Dyes and Pigments*, 72, 119-123.
- Zhan, H., Chen, K. & Tian, H., 1998. Photocatalytic Degradation of Acid Azo Dyes in Aqueous TiO₂ Suspension II. The Effect of pH Values. *Dyes and Pigments*, 37(3), 241-247.
- Zuman, P. and Perrin, C.L., 1969. *Organic Polarography*. John Wiley & Sons, 206s, New York.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Serpil (BAŞARAN) ZEYREKLİ

Doğum yeri: Kavak/Samsun

Doğum Tarihi: 13.03.1978

Medeni Hali: Evli

Yabancı Dil: İngilizce

Eğitim durumu:

Lise: Beşikdüzü Anadolu Öğretmen Lisesi (1992-1996)

Lisans: Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Eğitim Fak. Kimya Öğretmenliği (1996-2000)

Y. Lisans: Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü (2001-2004)

Çalıştığı Kurum:

Canik İMKB Anadolu Lisesi Canik /Samsun

İletişim bilgileri:

e-mail: serpilb@omu.edu.tr