

FENOL TAYİNİ İÇİN ELEKTROKİMYASAL YÖNTEM GELİŞTİRİLMESİ

Mustafa BALCI

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MART 2010
ANKARA**

Mustafa Balcı tarafından hazırlanan “Fenol Tayini İçin Elektrokimyasal Yöntem Geliştirilmesi” adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Yrd. Doç.Dr. Halit ARSLAN

.....

Tez Yöneticisi

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile KİMYA Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. A. Osman SOLAK

Üye: Prof. Dr. Erdoğan HASDEMİR

Üye: Yrd. Doç. Dr. Halit ARSLAN

Tarih :26/04/2010

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Bilal TOKLU

.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Mustafa BALCI

FENOL TAYİNİ İÇİN ELEKTROKİMYASAL YÖNTEM GELİŞTİRİLMESİ
(Yüksek Lisans Tezi)

Mustafa BALCI

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Mart 2010

ÖZET

Bu çalışmada, fenol tayini için elektrokimyasal yöntem geliştirilmeye çalışılmıştır. Bunun için önce fenol, katekol ve kinon'un kare dalga voltametrisi (SWV) ve dönüşümlü voltametri (CV) ile elektrokimyasal davranışları çeşitli elektrot ve destek elektrolitlerle incelenmiştir. Bu çalışmalar sonucunda fenol tayini için en uygun elektrotun altın (Au) elektrot ve en uygun destek elektrolitin de pH 5 asetik asit/sodyumasetat ($\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$) tamponu olduğu görülmüştür. Bu ortamda katekol, kinon ve fenol'ün SWV ile elektrokimyasal davranışları incelendiğinde katekolün +0,24 V da, kinonun +0,16 V da indirgenme pikleri verdikleri görüldü. Yine pH 5 asetik asit/sodyum asetat ($\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$) tamponu ortamında -0,20 V da fenol ilaveleri ile düzgün artışlar gösteren bir indirgenme piki gözlemlendi.

CV ile yapılan çalışmalarda ise katekol ve kinonun geri dönüşümlü fenolün ise geri dönüşümsüz pikler verdikleri gözlemlendi.

Atık sularda bulunabileceğini düşündüğümüz Al^{3+} , Sn^{2+} , Ni^{2+} , Ag^+ , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Se^{4+} , As^{6+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , Sb^{3+} , Pb^{2+} nin girişim etkileri

incelendi. Bunlardan Cr^{3+} , Cd^{2+} ve Sb^{3+} un sırasıyla 1/10, 1/7 ve 1/3 oranında girişim yaptığı gözlemlendi.

-0,20 V da fenol ilavelerine düzgün cevaplar veren pikten faydalanarak fenol için kalibrasyon grafiği çizildi. Daha sonra bilinen miktardaki fenol derişimi standart ekleme metodu ile tayin edildi ve metodun uygulanabilirliği görüldü.

Metot gerçek numuneye (Ankara Çayı)'ye uygulandı. Gerçek numunedeki fenol miktarı standart ekleme metodu ile $3,22 \times 10^{-6}$ M olarak bulundu.

Bilim Kodu : 201.1.004
Anahtar Kelimeler : Fenol, Fenol tayini, Katekol, Kinon, Voltametri
Sayfa Adedi : 94
Tez Yöneticisi : Yrd. Doç. Dr. Halit ARSLAN

**DEVELOPING OF THE ELECTROCHEMICAL METHOD FOR PHENOL
DETERMINATION**

(M.Sc.Thesis)

Mustafa BALCI

GAZI UNIVERSITY

INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

March 2010

ABSTRACT

In this study, electrochemical method for the determination of phenol was developed. First, by using the square wave voltammetry (SWV) and cyclic voltammetry (CV), electrochemical behaviors for phenol, catechol and quinon were investigated with various electrode and supporting electrolyte. As a result of this work, Au electrode was found to be the best electrode and pH 5 CH₃COOH/NaCH₃COO buffer was observed as the best supporting electrode, for the determination of phenol. In this media, electrochemical behaviors of catechol, quinon and phenol were investigated with SWV, the reduction peaks were found +0.24 V for catechol and +0.16 V for quinon. In the buffer media (pH 5 CH₃COOH/NaCH₃COO) the peak was observed at -0.20 V regularly increases with additions of phenol.

In the studies made with CV, the reversible peaks were of observed for katekol and kinon. Irreversible peak was observed for phenol.

The interference effects of the cations (Al³⁺, Sn²⁺, Ni²⁺, Ag⁺, Mg²⁺, Zn²⁺, Co²⁺, Mn²⁺, Fe³⁺, Se⁴⁺, As⁶⁺, Cr³⁺, Cd²⁺, Sb³⁺, Pb²⁺) which can be found in the waste water were investigated.

Interference effects of the cations Cr^{3+} , Cd^{2+} , Sb^{3+} were observed in the ratio of 1/10 1/7 and 1/3 respectively.

The calibration graphic for phenol was drawn by using the peak at -0.20V, increasing with phenol additions. Later known amount of phenol concentration was determined by standard addition method and the applicability of the method seen.

Method was performed to real sample (Ankara Çayı). The amount of phenol in the real sample was found 3.22×10^{-6} M by using the standard addition method.

Science Code : 201.1.004
Key Words : Phenol, Determination of phenol, Catechol, Quinon, Voltammetry
Page Number : 94
Adviser : Asist. Prof. Dr. Halit Arslan

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca, değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen sayın hocam, Yrd. Doç. Dr. Halit ARSLAN'a teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca, çalışmalarım sırasında yardımlarını ve moral desteğini esirgemeyen, benim için her türlü özveride bulunan aileme ve Sonay GÖRGÜLÜ'ye sonsuz saygı ve sevgilerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER	3
2.1. Fenolün Yapısı	3
2.1.1. Fenollerin fiziksel özellikleri	4
2.1.2. Fenollerin çeşit ve türevleri.....	6
2.1.3. Fenolün üretim yöntemleri.....	8
2.2. Fenol ve Türevlerinin Kullanım Alanları.....	10
2.3. Sularda Fenol ve Bulunma Şekilleri.....	12
2.3.1. Atıksularda fenol.....	12
2.3.2. İçme sularında fenol	14
2.4. Fenollerin Çevreye Etkileri	15
2.5. Fenol ve Türevlerinin Canlılar Üzerindeki Etkileri.....	16
2.6. Elektroanalitik Yöntemler.....	20
2.6.1. Voltametri	21
2.6.2. Elektrotlarda meydana gelen bazı olaylar	26
2.6.3. Polarografi.....	30
2.6.4. Polarografi tekniğinde gelişmeler	34

	Sayfa
2.6.5. Kare dalga voltametrisi	36
2.7. Kaynak Araştırması	39
2.7.1. Spektrofotometrik ve kromatografik yöntemler	39
2.7.2. Elektrokimyasal yöntemler	39
3. DENEYSEL KISIM	42
3.1. Materyal	42
3.1.1. Polarografi cihazı.....	42
3.1.2. Hücre ve elektrotlar	42
3.1.3. Çalışma elektrotunun temizlenmesi.....	43
3.1.4. pH Metre	43
3.1.5. Azot gazı	43
3.1.6. Deiyonize su.....	44
3.1.7. Çözeltiler ve hazırlanışları	44
3.2. Yöntem.....	47
3.3. Deneysel Bulgular ve Tartışma	48
3.3.1. Fenolün kare dalga voltametrisi ile nitel tayini	48
3.4. Dönüşümlü Voltametri ile Yapılan Çalışmalar	63
3.4.1. Fenolün dönüşümlü voltamogramı (CV).....	63
3.4.2. Katekolün dönüşümlü voltamogramı	65
3.4.3. Kinonun dönüşümlü voltamogramı	68
3.5. Fenolün Kare Dalga Voltametrisi ile Nicel Tayini.....	72
3.5.1. Fenolün kantitatif tayin sınırlarının belirlenmesi	72

	Sayfa
3.6. Girişim Yapan/Yapmayan Katyon Çalışmaları	77
3.7. Gerçek Numune ile Yapılan Çalışmalar	83
3.8. Sonuç ve Öneriler.....	87
KAYNAKLAR	90

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Fenolün fiziksel özellikleri.....	5
Çizelge 2.2. Fenol ve türevlerinin fiziksel özellikleri	7
Çizelge 2.3. Fenol ve türevlerinin kullanım alanları.....	11
Çizelge 2.4. Endüstriyel atıksulardan kaynaklanan fenol seviyeleri	13
Çizelge 2.5. Atıksuların fenol içeriğine göre altyapı tesislerine deşarjı için limit değerler	13
Çizelge 2.6. Bazı endüstrilerin fenol açısından alıcı ortama deşarj limitleri..	14
Çizelge 2.7. Fenole göre kıta içi su kaynaklarının sınıflandırılması.....	15
Çizelge 2.8. Çeşitli fenolik bileşiklerin sağlığı etkileyecek sınır konsantrasyonları.....	19
Çizelge 2.9. Bazı çözücü destek elektroliti – elektrot sistemleri için katodik ve anodik sınır gerilimleri (V).....	25
Çizelge 3.1. pH 5,0 CH ₃ COOH/NaCH ₃ COO destek elektrolit ortamında fenole ait derişim ve pik akımları	74
Çizelge 3.2. pH 5,0 CH ₃ COOH/NaCH ₃ COO destek elektroliti ortamında fenol için standart ekleme metodunun istatistiki değerlendirmesi.....	77
Çizelge 3.3. pH=5 Destek elektrolit ortamında Fenole ait derişim ve pik akımı	84

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Fenolün kimyasal yapısı.....	3
Şekil 2.2. Kümen prosesi	9
Şekil 2.3. Klorobenzenin hidrolizi ile fenol sentezi	10
Şekil 2.4. Yaygın elektroanalitik yöntemlerin şematik gösterimi.....	20
Şekil 2.5. Bazı genel voltametrik teknikler için potansiyel uyarı sinyalleri. .	22
Şekil 2.6. Bir DC polarogram örneği	31
Şekil 2.7. Alternatif akım polarografisinde zamana karşı uygulanan sinüzoidal dalga sinyali	35
Şekil 2.8. Kare dalga polarografisinde zamana karşı uygulanan kare dalga sinyali	36
Şekil 2.9. Kare dalga voltametri (SWV) için potansiyel-zaman dalga şekli ve akım ölçümü	37
Şekil 2.10. Kare dalga uyarı sinyali ve voltamogramı.....	38
Şekil 3.1. pH=7,2 fosfat tamponunda fenolün dönüşümlü voltamogramı ...	49
Şekil 3.2. Pt/PPy-PVS elektrodun dönüşümlü voltametri tekniği ile (CV) hazırlanması	50
Şekil 3.3. pH 7,0 fosfat tamponunda PPy/PVS kompozit film elektrotta katekol ve kinonun kare dalga voltamogramı kullanarak alınan voltamogramları	51
Şekil 3.4. 0,05 M NaOH içerisinde farklı elektrotlarda fenolün elektrokimyasal davranışı (1)	52
Şekil 3.5. 0,05 M NaOH içerisinde farklı elektrotlarda fenolün elektrokimyasal davranışı (2)	53
Şekil 3.6. Fenolün elektrokimyasal davranışının HNO ₃ destek elektrolitinde CV ile incelenmesi.....	54

Şekil	Sayfa
Şekil 3.7. Fenolün elektrokimyasal davranışının HNO ₃ destek elektrolitinde Pt elektrot kullanılarak CV ile incelenmesi.....	55
Şekil 3.8. Kare dalga voltametrisinde çalışma elektrodunun belirlenmesi	56
Şekil 3.9. pH=5 CH ₃ COOH/CH ₃ COONa tamponu ortamında fenolün karbon elektrottaki davranışı	57
Şekil 3.10. pH=5 CH ₃ COOH/CH ₃ COONa tamponunda Karbon elektrotta katekolün Ag/AgCl referans elektroda karşı elektrokimyasal davranışı	58
Şekil 3.11. Karbon elektrotta kinon'un Ag/AgCl referans elektroda karşı elektrokimyasal davranışı (pH=5 CH ₃ COOH/CH ₃ COONa tamponu)	59
Şekil 3.12. Fenolün altın elektrotta pik potansiyelinin belirlenmesi (pH 5,0 CH ₃ COOH/NaCH ₃ COO ortamında)	60
Şekil 3.13. Katekolün kare dalga voltametrisinde pik potansiyelinin belirlenmesi (pH=5 CH ₃ COOH/CH ₃ COONa ortamında).....	61
Şekil 3.14. Kinonun kare dalga voltamogramı.....	62
Şekil 3.15. pH=5 CH ₃ COOH/CH ₃ COONa ortamında fenolün dönüşümlü voltamogramı	63
Şekil 3.16. pH=5 CH ₃ COOH/CH ₃ COONa ortamında fenolün dönüşümlü voltamogramı	64
Şekil 3.17. Fenolün difüzyon akımının logaritmasının tarama hızının logaritmasına karşı grafiği	65
Şekil 3.18. 100 mV/s tarama hızında katekol'ün dönüşümlü voltamogramı	66
Şekil 3.19. pH 5,0 CH ₃ COOH/CH ₃ COONa ortamında katekolün dönüşümlü voltamogramı	67
Şekil 3.20. Katekolün difüzyon akımının logaritmasının, tarama hızının logaritmasına karşı grafiği	68
Şekil 3.21. 100 mV/s tarama hızında kinonun dönüşümlü voltamogramı...	69

Şekil	Sayfa
Şekil 3.22. pH 5,0 CH ₃ COOH/NaCH ₃ COO ortamında katekolün dönüşümlü voltamogramı	70
Şekil 3.23. Kinonun difüzyon akımının logaritmasının, tarama hızının logaritmasına karşı grafiği	71
Şekil 3.24. Fenole ait pikin görülebileceği en küçük miktarın belirlenmesi (pH 5,0 CH ₃ COOH/CH ₃ COONa ortamında Ag/AgCl referans elektroda karşı)	73
Şekil 3.25. pH=5 CH ₃ COOH/CH ₃ COONa ortamına fenol ilaveleri ile elde edilen voltamogram	74
Şekil 3.26. Fenol' e ait kalibrasyon grafiği (Altın elektrot, Ag/AgCl _(Doygun))..	75
Şekil 3.27. Fenol' e ait standart ekleme grafiği (1)	76
Şekil 3.28. Fenol' e ait standart ekleme grafiği (2)	76
Şekil 3.29. Altın elektrotta fenol pikine Cr ³⁺ iyonunun girişim etkisi (pH=5 CH ₃ COOH/CH ₃ COONa tamponu, Ag/AgCl referans elektroda karşı)	78
Şekil 3.30. Altın elektrotta fenol pikine Sb ³⁺ iyonunun girişim etkisi (pH=5 CH ₃ COOH/CH ₃ COONa tamponu, Ag/AgCl referans elektroda karşı)	79
Şekil 3.31. Altın elektrotta fenol pikine Cd ²⁺ iyonunun girişim etkisi (pH=5 CH ₃ COOH/CH ₃ COONa tamponu, Ag/AgCl referans elektroda karşı)	80
Şekil 3.32. Girişim yapmayan iyonların üzerine fenol ilaveleri ile voltamogram da meydana gelen değişimler	81
Şekil 3.33. Fenol tayinine girişim yapmayan iyonların voltamogramı	82
Şekil 3.34. Gerçek numunede (Ankara Çayı) fenol tayini.....	84
Şekil 3.35. pH 5,0 CH ₃ COOH/NaCH ₃ COO ortamında Ankara Çayı numunesine ait standart ekleme grafiği.....	85
Şekil 3.36. Gerçek numune (Ankara Çayı) ilaveleri.....	86

1. GİRİŞ

Dünyada ve ülkemizde son yıllarda hızlı bir endüstriyel değişim meydana gelmiş ve bu değişimle birlikte öncelik üretime verilmiş, ancak çevreye verilen atıkların çevre ve canlı hayatı üzerine etkileri pek fazla düşünülmemiştir. Çevreye atılan endüstriyel atıkların artmasıyla birlikte birçok atık türünde doygunluğa ulaşılmış ve zararları görülmeye başlanmıştır. Bu atıklardan en önemlilerinden biriside fenol ve fenol türevleridir.

1930'lu yıllarda bakalit gibi fenol-formaldehit reçinelerinin üretiminde kullanılan fenol, Birinci Dünya Savaşı yıllarında patlayıcı yapımında kullanılan pikrik asit üretiminde kullanılmıştır. Günümüzde ise pikrik asit, ilaç, boya ve patlayıcı sanayinde kullanılmaktadır. Aspirin ve boyarmadde üretiminde hammadde olarak kullanılan karboksifenoller (salisilat), fenollerden elde edilirler. Fenolün ticari olarak en çok kullanıldığı alan, formaldehitler ile girdikleri kondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşturdukları Bisfenol A (difenil propan) üretimidir. Bisfenol A, epoksi, polikarbonat fenoksi ve polisülfonat reçineler ile korozyona dayanıklı poliester üretiminde kullanılmaktadır. Kağıt endüstrisi, kauçuk işleme endüstrisi, izolasyon sistemleri ile yüksek sürtünmeye dayanıklı malzemelerin üretiminde kullanılmakta olan fenolik reçineler de fenollerden yapılmaktadır. Fenolik reçinelerin dışında, fenollerin en sık kullanıldığı alanlardan biri de plastik sanayidir. Fenoller plastik üretiminde hammadde olarak kullanılmaktadır [1,2].

Önemli bir endüstriyel atık olan fenol bileşiği biyolojik sistemler üzerinde zehirli ve tehlikeli etkiye sahip olup sular vasıtasıyla besin zincirine girmektedir. Fenollerin 1 ppb'den düşük seviyeleri bile suyun tat ve koku özelliklerini değiştirebilmektedir. Fenol içeren su klorlandığında zehirli poliklorlu fenoller oluşmaktadır. Böcek ve zararlı otların öldürülmesinde genellikle fenollerin klorlu türevleri olan klorofenoller kullanılmaktadır.

Türkiye'de Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'ne (2004) göre, atıksu altyapı tesislerine deşarjında öngörülen atıksu standartlarında, maksimum fenol miktarı 10 mg/L olarak belirlenmiştir. Fenol EPA' ya göre en zehirli 126 kimyasal içerisinde 11. sıradadır.

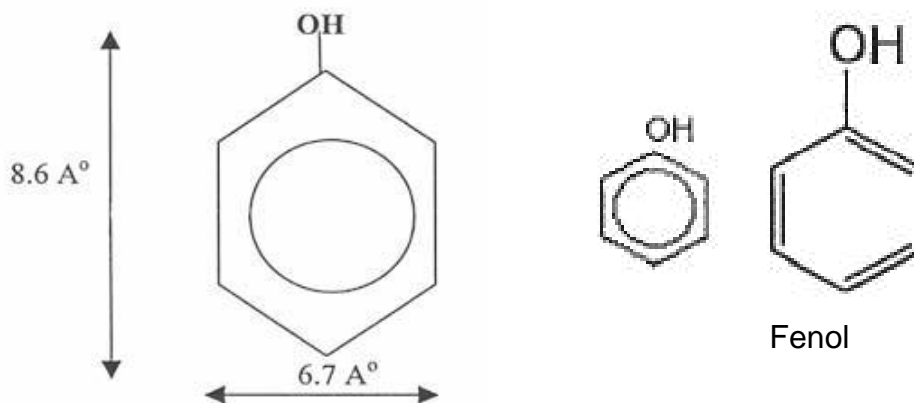
Çevre ve insan sağlığı açısından bu kadar büyük tehlike arzeden fenol'ün, bulunduğu ortamlarda tayin edilebilmesi oldukça önemlidir. Fenol ve fenolik bileşiklerin tayin yöntemlerini, gaz kromatografisi, sıvı kromatografisi, kapiler elektroforez ve spektrofotometrik yöntemler olarak sıralayabiliriz [3]. Bunların dışında çok az da olsa elektrokimyasal yöntemlerde vardır [4].

Yukarıda bahsedilen tayin yöntemlerinden özellikle spektrofotometrik ve kromatografik yöntemlerde tayin sınırı düşük miktarlardadır ayrıca, elektrokimyasal yöntemlerde ise fenol tayini genellikle biyosensörler yada modifiye elektrotlarla gerçekleştirilmektedir [5]. Ancak, bu yöntemler karmaşık numune ön işlemlerini gerektirirler, zaman ve maliyeti artırırlar. Dolayısıyla, fenolü hassas şekilde tayin edecek hızlı, düşük maliyetli ve direkt yöntemlere ihtiyaç duyulmaktadır

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Fenolün Yapısı

Benzen halkasındaki karbon atomlarına bir veya birden fazla hidroksil(OH) grubunun doğrudan bağlanmasıyla oluşan organik bileşiklere fenoller denir. Fenol, hidroksil benzen de denilen, çok yönlü organik bir bileşiktir. Bu nedenle fenol, hidroksibenzenin özel adı ve hidroksibenzenden türemiş bileşik sınıfının da genel adıdır [6]. Literatürde basitçe fenol olarak tarif edilmesine rağmen, fenol deyimini polifenoller, klorofenoller ve fenoksitler gibi kimyasal bileşikler kapsamaktadır [7]. Fenol'ün molekül yapısı Şekil 2.1'de görüldüğü gibidir.



Şekil 2.1. Fenolün kimyasal yapısı [8]

Fenoller moleküllerindeki hidroksil grubu sayısına göre bir değerli veya çok değerli olabilir [9]. Yapıların da bir (OH) varsa 1, iki (OH) varsa 2 değerlidir. Fenollerin en basiti Fenik asit ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$)'dir. Sıvı ve buhar halinde iken özel kokuya sahip zehirli bir maddedir. Fenolün sudaki çözeltisine brom suyu damlatılırsa (2, 4, 6) tribrom fenolden ibaret renksiz, kristal yapıları bir çökelek meydana gelir. Bu ayırım fenol için hassastır [10].

2.1.1. Fenollerin fiziksel özellikleri

Fenoller aromatik halkaya direk olarak bağlı –OH grubuna sahip alkollerden farklıdır [11]. Fenol'ün kimyasal formülü (C_6H_5OH) ve moleküler ağırlığı 94.144 g/mol'dur. Saf halde renksizdir. Fenik asit de denilen fenol, asidik özellik de gösterir bu nedenle deriyle temas etmemesi gerekmektedir. Deri ile temas ettiğinde deriyi yakar ve zehirlidir. Kolayca tutuşur ve suda çabuk çözünür. 25°C'de fenolün buhar basıncı 0,41 mm Hg dir. Fenol havada 40 ppb'den fazla olduğunda çoğu insanın algılayabileceği keskin bir koku bırakmaktadır. Bu oran suda yaklaşık 1–8 ppm'dir [12]. Çizelge 2.1'de fenolün temel fiziksel özellikleri verilmektedir.

Fenol moleküllerinde bulunan hidroksil grupları fenollerin de alkoller gibi güçlü moleküller arası hidrojen bağları yapabilmelerini sağlamaktadır. Bu hidrojen bağları fenollerin kaynama noktalarının, aynı molekül kütlesine sahip hidrokarbonların kaynama noktalarından daha yüksek olmasına yol açar. Örneğin, fenol ve toluenin molekül ağırlıkları birbirine çok yakın olduğu halde, fenolün kaynama noktası (182°C) toluenin kaynama noktasından (110,6°C) daha yüksektir. Kaynama noktalarında oluşan bu farklılığın nedeni alkol ve fenollerdeki hidrojen bağlarından kaynaklanmaktadır [6].

Fenol türevleri genellikle beyaz renkli ve kristal yapıdadır. Ancak havada yükseltgenerek pembemsi bir renk almaktadır. Kendilerine özgü tatları ve kokuları vardır. Monohidroksi benzen gibi tek hidroksil grubuna sahip fenollerin hoş ve tatlımsı bir kokusu varken, çift hidroksil grubuna sahip fenoller (difenoller) hafif kokulu, üç yada daha çok hidroksil grubu içeren fenoller (polifenoller) tümüyle kokusuzdur. Erime noktası 43 °C olan fenol, oda sıcaklığında katı haldedir. 43 °C üzerindeki sıcaklıklarda organik çözücülerin çoğuyla, 80 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ise suyla her oranda karışır [13]. Yüksek molekül ağırlığına sahip fenoller ise suda çözünmezler.

Fenollerin suda çözünürlükleri içerdikleri hidroksil grubu sayısının artması ile artmaktadır. Tüm fenoller potasyum ve sodyum hidroksit çözeltilerinde çözünürler. Fenolün erime noktası 43 °C olmasına rağmen, su içerdiği zaman erime noktası düşmekte ve oda sıcaklığında sıvı halde bulunmaktadır [14].

Çizelge 2.1. Fenolün fiziksel özellikleri [6]

Özellikler	Değerler
Ticari adı	Fenol, karbolik asit, fenik asit, fenik alkol
Molekül ağırlığı (g/mol)	94,144
Molar hacim (cm ³ /mol) 25°C	90
Kaynama noktası (°C)	182
Erime noktası (°C)	43
Otomatik tutuşma sıcaklığı (°C)	715
Parlama noktası (°C)	79
Yanma noktası (°C)	85
Sıvı yoğunluğu (g/cm ³)	1,058 (20°C)
Sulu çözelti pH sı	6
Suda moleküler dağılma gücü (cm/s)	6,0 x 10 ⁻⁴
Buhar basıncı (mm Hg)	0,41 (25°C)
Doygun hava içindeki hacim yüzdesi	0,046 % (25°C)
Ayrışma sabiti	1,3x10 ⁻¹⁰
Koku eşik değeri	0,047 ppm(0,18 mg/m ³)-%100 tepki 0,006 ppm (0,02 mg/m ³)-duyarlılık
Kırılma oranı	1,54 (45°C)
Aşırı serbest enerji (kJ/mol)	10
Aşırı entalpi (kJ/mol) [S/D]*	1/8
Aşırı entropi (J/mol K) [S/D]*	-9/-2
Asidite sabiti, pKa (25°C'da, H ₂ O içerisinde)	10,02

* [S/D]: Doymuş sulu çözelti

2.1.2. Fenollerin çeşit ve türevleri

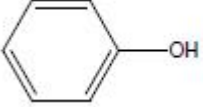
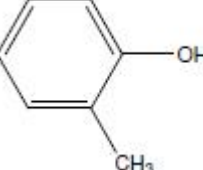
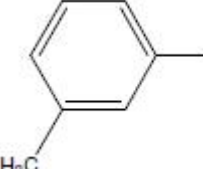
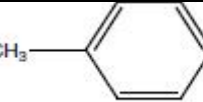
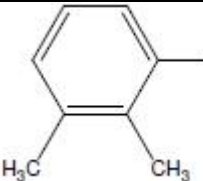
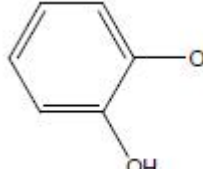
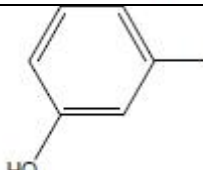
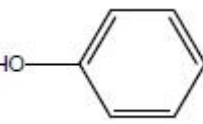
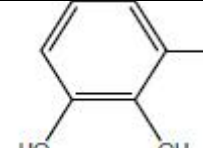
Böcek ve zararlı otların öldürülmesinde genellikle fenollerin klorlu türevleri olan klorofenoller kullanılmaktadır. Klorofenoller, benzen halkasına bağlı bir ya da daha fazla klor içeren fenol yapısındaki, renksiz, zayıf asidik ve zehirli organik bileşiklerdir. Büyük bir bölümü fenolün klorla tepkimeye sokulmasıyla, bazıları da poliklorlu benzenin hidrolizi ile elde edilir.

Fenolün, orto, meta ve para pozisyonunda bulunan metil kökleri kresoller meydana getirir. Kresoller de, alkil fenoller gibi zararlı ot ve böceklerin öldürülmesinde kullanılmıştır. Bazı kresollerin karışımı olan lizol, dezenfeksiyon maddesi olarak kullanılmaktadır. Bu öldürücü etki nedeniyle, kresol içeren sanayi sularının biyolojik yöntemler ile arıtılması güç olup, 250 mg/L konsantrasyona kadar zehirli etkisi yoktur. Fenoller, kresoller ve birçok polihidrik fenol türevleri, kömür katranında bulunmaktadır [15].

Çizelge 2.2'de fenol türevleri ve bazı fiziksel özellikleri verilmiştir. Fenol molekülünde iki ya da daha fazla (-OH) grubu bulunması sonucu polihidroksi fenoller oluşur. Polihidroksi fenollerden, dihidroksi fenollerin üç izomer şekli vardır. Hepsinin de fenole alıştırılmış aktif çamur tesislerinde kolaylıkla okside edildikleri bilinmektedir.

Polihidroksi fenollerden, trihidroksi fenollerin de üç izomer şekli bulunmaktadır. Bunlara örnek olarak, Pirogallol (1,2,3 trihidroksibenzen) verilebilir. Pirogallol, alkali çözeltilerdeki oksijeni absorbladığı için gaz ya da su içindeki oksijenin konsantrasyonunu belirlemede kullanılır. Bunun dışında tabakhane atıksuları ile fotoğraf sanayi atık sularında pirogallol bulunmaktadır. Bu tip atıksular, demir içeren yüzeysel atıksulara deşarj edildiklerinde, mürekkebimsi demir üç pirogallat oluştururlar.

Çizelge 2.2. Fenol ve türevlerinin fiziksel özellikleri

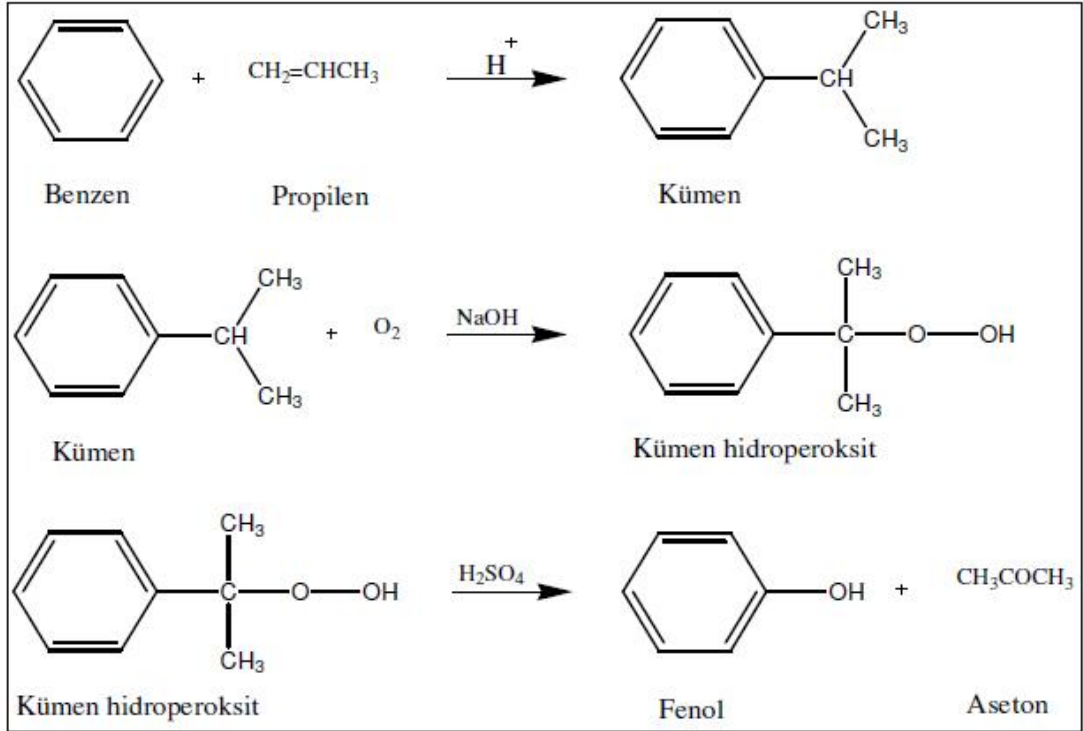
Formülü	Adı	Erime Noktası (°C)	Kaynama Noktası (°C)	Yoğunluk (g/mL)
	Fenol	43	181,75	1,0576
	<i>o</i> -Krezol	30,94	190,75	1,0273
	<i>m</i> -Krezol	11,5	202,2	1,0336
	<i>p</i> -Krezol	34,8	201,9	1,0178
	2,3-Dimetil fenol	75	218	1,16
	Pirokezol	105	245	1,1493
	Rezorsinol	111	280	1,2717
	Hidrokinon	173-174	285-287	1,328
	Pirogallol	133	309	1,453

2.1.3. Fenolün üretim yöntemleri

Fenol bileşiği, ilk kez 1834 yılında Alman kimyacı Friedlieb Ferdinand Runge tarafından kömür katranından elde edilmiştir. İlk üretildiği zaman karbolik asit olarak adlandırılmıştır. 1841 yılında ise Fransız kimyacı Auguste Laurent yine kömür katranından katışıksız fenolü damıtarak adına fenik asit demiştir.

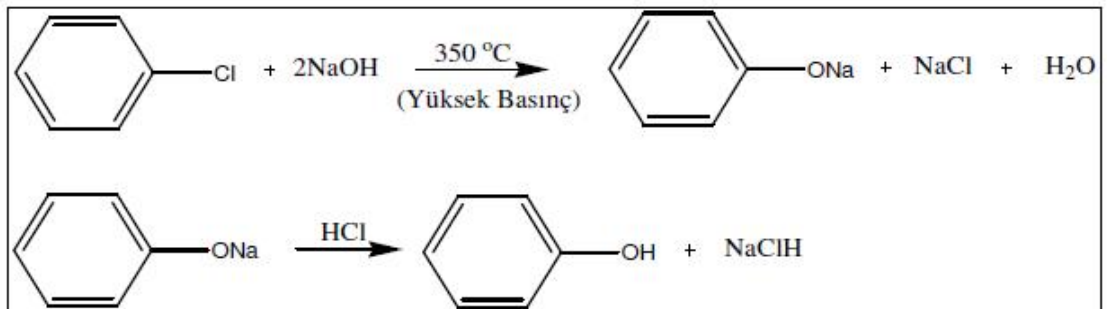
Birinci Dünya Savaşı'na kadar fenol üretiminde sadece kömür katranı kullanılmıştır. Fenol, sentetik olarak ilk kez benzenin sülfolanması ve sülfonatın hidrolizi sonucu elde edilmiştir. Bugün ise fenol büyük miktarlarda sentetik yollardan elde edilmektedir. Çok az bir kısmı kömür katranından elde edilmektedir.

Günümüzde fenolün sentetik olarak üretiminde iki metot daha sık olarak uygulanmaktadır. Bunlar; kümen prosesi ve toluen–benzoik asit prosesleridir. Birleşik Devletlerde fenol üretiminin % 98'e varan bir kısmı kümen prosesi ile sağlanmaktadır. Kümen prosesinde oluşan reaksiyonlar Şekil 2.2'de gösterilmiştir. Burada, benzenin alkilenmesi sonucu bir ara ürün olan kümen oluşmaktadır. Daha sonra kümen, bir bazın yardımıyla kümen hidroperoksite yükseltgenmekte daha sonra da bir asit yardımıyla parçalanarak fenol oluşumu sağlanmaktadır. Bu prosesin bir avantajı da, 1 kg kümen başına, 0,40–0,45 kg aseton oluşmasıdır. Fenol üretiminde çıkış maddesi olarak genelde benzen kullanılmaktadır. Benzenin sülfolanması ve klorlanması gibi proseslerle de fenol üretimi mümkündür. Benzenin çıkış maddesi olarak kullanılmadığı bir proses ise toluen–benzoik asit prosesidir. Burada, öncelikle toluen benzoik aside dönüştürülüp daha sonra yüksek sıcaklıkta fenol oluşumu sağlanmaktadır [13].



Şekil 2.2. Kümen prosesi

Fenolün diğer endüstriyel sentezleri ise klorobenzenin hidrolizi ve sodyum benzensüfonatın bazik olarak eritilişidir. Klorobenzenden fenol üretimi yönteminde, klorobenzen $350\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ve yüksek basınç altında sulu sodyum hidroksitle ısıtılır ve ardından oluşan sodyum fenoksit asitlendirilerek fenol elde edilir. Fenolün ilk ticari sentezi olan sodyum benzensülfat ile sodyum hidroksit karışımının eritilişi yüksek sıcaklıkta yapıldıktan sonra oluşan fenoksit asitlendirilerek fenol oluşumu sağlanır [6].



Şekil 2.3. Klorobenzenin hidrolizi ile fenol sentezi

2.2. Fenol ve Türevlerinin Kullanım Alanları

1930'lu yıllarda bakalit gibi fenol–formaldehit reçinelerinin üretiminde kullanılan fenol, Birinci Dünya Savaşı yıllarında patlayıcı yapımında kullanılan pikrik asit üretiminde kullanılmıştır. Günümüzde ise pikrik asit, ilaç, boya ve patlayıcı sanayinde kullanılmaktadır. Aspirin ve boyarmadde üretiminde hammadde olarak kullanılan karboksifenoller (salisilat), fenollerden elde edilirler. Fenolün ticari olarak en çok kullanıldığı alan, formaldehitler ile girdikleri kondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşturdukları Bisfenol A (difenil propan) üretimidir. Bisfenol A, epoksi, polikarbonat fenoksi ve polisülfonat reçineler ile korozyona dayanıklı poliester üretiminde kullanılmaktadır. Kağıt endüstrisi, kauçuk işleme endüstrisi, izolasyon sistemleri ile yüksek sürtünmeye dayanıklı malzemelerin üretiminde kullanılmakta olan fenolik reçineler de fenollerden yapılmaktadır. Fenolik reçinelerin dışında, fenollerin en sık kullanıldığı alanlardan biri de plastik sanayidir. Fenoller plastik üretiminde hammadde olarak kullanılmaktadır [1].

Bunların dışında fenoller, uzun yıllar zararlı böceklerin ve otların öldürülmesinde kullanılmıştır. Bu amaçla klorofenol ve kresol gibi fenol türevleri kullanılmaktadır. Fenol, anestezik etkilerinden dolayı, ilaç sektöründe, özellikle merhemlerde, göz ve kulak damlalarında, boğaz pastillerinde ve antiseptik losyonlarda kullanılmaktadır. Fenolün % 1–2'lik seyreltik çözeltileri tıpta kaşıntıya karşı ilaç olarak kullanılmaktadır. Ancak derişikliği arttırıldığında deri ve mukozayı tahriş ettiği ve sinir sistemini etkileyen çok zehirli bir madde olduğundan dolayı, fenolün antiseptik olarak kullanımı büyük ölçüde azalmıştır [17,18].

Ayrıca fenoller, yağ rafinerileri, kok fırınları (karbonizasyon prosesleri), tekstil endüstrisi, fiberglas üretimi vb. gibi birçok endüstri alanında da kullanılmaktadır. Klorofenoller soğutucu, yangın geciktirici, boya, çözgen, herbisit ve pestisit olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [19].

Çizelge 2.3. Fenol ve türevlerinin kullanım alanları

Fenolik reçineler	Kâğıt sanayi Kauçuk işleme sanayi Kalıplama Tabaka haline getirilmiş reçineler Bağlayıcı olarak İzolasyon malzemesi
Bifenol A	Epoksi Reçineler Polikarbonat reçineler Fenoksi reçineler Polisülfon reçineler Korozyona dirençli poliesterler
Klorofenoller	Boya sanayi İlaç sanayi
Sikloheksanon	Adipik asit Kaproaktam Çözücü olarak
Alkil fenoller	Fenolik reçineler Anti oksidanlar Plastikleştiriciler
Oktil fenoller	Yüzey aktif maddeler Plastikleştiriciler Antioksidanlar
Dallanmış Nonil fenol	Yüzey aktif maddeler Yağlama yağı katkıları Fenolik reçineler
Sodyum fenat	Salisilik asit; aspirin, boya, ilaç Anisol; insektisit, parfüm, çözücü
Pikrik asit	Boya İlaç Patlayıcılar
2,4-Diklorofenoksiasetikasit	Esterler Amin tuzları
Dallanmış Dodesil Fenol	Yağlama yağı katkıları Yüzey aktif maddeler

2.3. Sularda Fenol ve Bulunma Şekilleri

2.3.1. Atıksularda fenol

Endüstriyel proseslerde fenol ve fenol türevleri sıkça kullanılmakta ve bu endüstrilerden çıkan atıklar atıksulardaki fenolik bileşiklerin kaynağını oluşturmaktadır. Fenollü atıksuların oluşmasına yol açan birçok endüstriyel faaliyet arasında, yağ rafinerileri, kimyasal tesisler, patlayıcı üreticileri, reçine üretimi ve kok fırınları önemli yer tutmaktadır. Fenol içeren atıksuların diğer kaynakları arasında, orlon üretimi, kâğıt üretim tesislerinde kostik havalı temizleyiciler, azot işleme, tekstil fabrikaları, fiberglas üretimi, dökümhaneler ve kullanılmış kauçukların geri kazanıldığı tesisler gösterilebilir.

Klorlu fenoller ve türevlerinin yıllık üretimi binlerce tonla ifade edilen miktarlara ulaşmaktadır. Örneğin pentaklorofenolün yıllık üretimi 5000 tondur. Bu maddeler tarımda kullanıldıkları için doğaya girip birikebilmektedirler. Ayrıca kazara olan dökülmeler, depolama tanklarının uygun bir şekilde temizlenmemesi, pestisit depolama alanlarından sızıntılar ve üretim yerlerindeki atıkların deşarj edilmesi de kirlenme nedenleri arasındadır [20]. Bazı endüstriyel kuruluşların atıksularında gözlenen fenol derişimleri Çizelge 2.4.'te sunulmuştur.

Karbonizasyon prosesi sırasında suya önemli miktarda fenol karışmaktadır. Demir çelik fabrikaları, kok ve havagazı üretim tesisleri karbonizasyon prosesi ile işletilmektedir. Fenol ve türevleri bilinen en toksik ve tehlikeli organik kirleticilerdendir.

Çizelge 2.5. ve Çizelge 2.6.'da ise Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği (2004)'nde belirlenen bazı standartlar verilmiştir.

Çizelge 2.4. Endüstriyel atıksulardan kaynaklanan fenol seviyeleri [21]

Endüstriyel kaynaklar	Fenol Konsantrasyonu (mg/L)
Petrol rafinerisi	40-185
Petrokimya	200-1220
Tekstil	100-150
Deri	4,4-5,5
Kömür ocağı (fenolsüzleştirme olmaksızın)	600-3900
Kömür dönüşümü	1700-7000
Demir endüstrisi	5,6-9,1
Kauçuk endüstrisi	3-10
Selüloz ve kâğıt endüstrisi	22
Ahşap koruma endüstrisi	50-953
Fenolik reçine üretimi	1600
Cam elyafı üretimi	40-2564
Boya üretimi	1,1
Kömür (fenol arıtımı olmaksızın)	28-12000
(fenol arıtımı ile)	4,5-150
Mineral yağ endüstrisi	50-600
Benzen saflaştırma	210
Azot	250
Kömür katranı	300
Plastik fabrikası	600-2000

Çizelge 2.5. Atıksuların fenol içeriğine göre altyapı tesislerine deşarjı için limit değerler

Atıksuların Atıksu Altyapı Tesislerine Deşarjında Fenol Açısından Öngörülen Atıksu Standartları	
Kanalizasyon sistemleri tam arıtma ile sonuçlanan atıksu altyapı tesislerinde	20 mg/L
Kanalizasyon sistemleri derin deniz deşarjı ile sonuçlanan atıksu altyapı tesislerinde	10 mg/L

Çizelge 2.6. Bazı endüstrilerin fenol açısından alıcı ortama deşarj limitleri

Endüstri Tipi	Alıcı Ortama Deşarj Limiti (mg/L) açısından	
	2 Saatlik Kompozit Numune	24 Saatlik Kompozit Numune
Kömür Hazırlama, Enerji Üretim Tesisleri	1	0,5
Tekstil Sanayi	1	0,5
Petrol Sanayi	2	1
Kimya Sanayi	2	1

2.3.2. İçme sularında fenol

İçme ve besin endüstrisi sularında fenolün mevcudiyeti suyun tadını bozar. EPA (Environmental Protection Agency) yüzey sularının 1 ppb' den az fenol içerebileceğini belirtmektedir.

Evsel ve endüstriyel atıksularda, doğal sularda ve içme suyu temini amacı ile kullanılan suların klorlanması kokulu ve hoş olmayan tatta klorofenollerin oluşmasına neden olur. Kimyasal olarak canlı hücreleri yok etmek için kullanılan Klorofenollerin tat ve koku başlangıç değerleri düşüktür. Kokulu birçok klorofenol bileşiminin (monoklorofenol ve diklorofenol) tat başlangıç değeri olarak içme suyunda 0,1 µg/L den fazla klorofenoller bulunmamalıdır. Yalnız fenol ve pentaklorürler hariç tutulmalıdırlar, çünkü bu bileşikler tat başlangıç değeri 100 µg/L dir. Eğer suda 100 µg / L nin üstünde fenol varsa bu suya klorlama yapılmaz.

Klorofenollerle içme suyunun kirlenip kirlenmediğini anlamak için su kaynağının fenol ve klorlanmış fenolik pestisitlerle kirlenme durumu araştırılmalıdır. Ham suda fazla miktarda fenol varsa azaltılmalıdır. Bilhassa klorlama işlemine başlamadan önce sudaki az klorla fenoller, oksidasyon

işlemi ile çok klorlu bileşikler daha etkili bir şekilde aktif kömür absorpsiyonuyla giderilebilir.

Kömür destilasyon ünitelerinden, petrokimya endüstrisinden ve birçok fenol kullanan endüstri atıklarının suya verilmesiyle ham suda fenol bulunur. Aynı zamanda nadir de olsa evsel atık sularda da görülür. Fenollü sular klorlandıktan sonra esas reaksiyon ürünü olarak 2 ve 4 klorofenol, 2, 4 diklorofenol ve 2, 4, 6, triklorofenol meydana gelir. 2, 4 diklorofenol herbisitlerin (2, 4 - D) ara ürünü olarak ve pentaklorofenole bağlı olarak teşekkül eder.

Yeraltı suyunu da içinde bulunduran kirlenmiş ham su 1 - 10 µg / L fenol ve mono, di, klorofenol ihtiva eder. İçme suyunda da aynı miktarda bulunur. Ham suda 1 -10 µg/L tri ve tetraklorofenol izlenmiştir. Nadir olarak daha yüksek miktarda da olabilir [10].

Çizelge 2.7. Fenole göre kıta içi su kaynaklarının sınıflandırılması

Kıta içi su kaynaklarına göre kalite parametreleri				
Parametre	1. Sınıf	2. Sınıf	3. Sınıf	4. Sınıf
Fenolik Maddeler (mg/L)	0,002	0,01	0,1	>0,1

2.4. Fenollerin Çevreye Etkileri

Fenol ve türevleri çevre kirlenmesi açısından önemli yer tutmaktadır. Bu kimyasallar, plastikler, boyalar, ilaç ve antioksidan üretimi, kâğıt ve kâğıt hamuru gibi pek çok endüstriyel sürecin bir bileşeni olarak karsımıza çıkmaktadır. Pek çok fenol bileşiği biyolojik sistemler üzerinde zehirli ve tehlikeli etkiye sahip olup sular vasıtasıyla besin zincirine girmektedir. Fenollerin 1 ppb'den düşük seviyeleri bile suyun tat ve koku özelliklerini değiştirebilmektedir. Endüstriyel atıkların yüzey sularına karışması ile tabiatta

doğal fenol polimerlerinin biyolojik parçalanma dengesi de olumsuz yönde etkilenmektedir. Bu anlamda daha çok çiftlik atıkları içerisinde bulunan humik asit, tannin ve lignin gibi doğal fenol polimeri yapılara ek olarak çeşitli pestisitlerden organofosforlu insektisitler, klorlu fenoksi asitlerin parçalanma ürünleri olarak klorlu ve nitrolu bileşikler sulara karışmaktadır. Fenolik bileşiklerin canlı türler için ne kadar zararlı oldukları gayet iyi bilinmektedir. Fenoller doğal membran yapısına kolaylıkla nüfuz ederek genotoksik, mutajenik ve hepatoksik etkiler göstermekte, respirasyon ve fotosentezin kataliz mekanizmasını olumsuz yönde etkilemektedir. Tüm bu nedenlerle fenollerin çevre açısından buldukları ortamda miktarlarının ve yerine göre türünün belirlenmesi büyük önem taşımaktadır. Fenolün geri kazanımı gerek suların arıtımı gerekse endüstrinin çeşitli kollarında kullanılan bir madde olarak, üretim ekonomisine yeniden kazandırılmasını sağlamakla birlikte oldukça pahalı bir işlemdir. Yalnızca fenol arıtımının önerildiği durumlarda biyolojik yöntemler kullanılır. Biyolojik arıtma; biyofiltreler, aktif çamur yöntemi, uzun havalandırılmalı aktif çamur sistemleri ve doğal sulama yatakları şeklinde farklı yöntemlerle uygulanabilmektedir. Biyolojik arıtım çözülmüş organik maddelerin mikroorganizmalar tarafından parçalanarak giderilmesi işlemidir. Bir çok bakteri ve fungus aromatik bileşikleri karbon ve enerji kaynağı olarak kullanabilmektedir. Yeterli bir biyolojik arıtma verimi elde edebilmenin temel koşulu toksik madde konsantrasyonunu belirli bir seviyede tutmaktır. Yapay biyolojik arıtma yöntemleri için 150-160 mg/L 'lik bir fenol konsantrasyonu limit olarak verilmektedir. Doğal biyolojik arıtma (sulama ve filtre yatakları) için aynı limit 125-500 mg/L' dir.

2.5. Fenol ve Türevlerinin Canlılar Üzerindeki Etkileri

İşyerlerinde imalat süreçlerinde kullanılan fenolün deriyle teması ya da havaya karışması sonucunda ya da bazı tıbbi ürünlerin (pastil ve merhem gibi ağız yoluyla alınan ilaçlar) kullanımından dolayı insanlar fenole maruz kalabilmektedir. Fenol insan sağlığı üzerinde akut ve kronik etkilere sahiptir.

Ağız ya da deri yoluyla fenole maruz kalındığında deriye, gözlere ve mukozaya büyük oranda zarar vermektedir. Bu ters etkiler fenolün akut (fenole maruz kalma süresi 14 günden daha azdır) etkisi olarak bilinmektedir. Kronik maruz kalma sonucunda oluşan etkiler (365 günden daha fazla) ise iştahsızlık, ileri derecede kilo kaybı, ishal, baş dönmesi, idrarda siyah renk oluşumu, sindirim sisteminde tahriş gözlenmekte, kan basıncındaki değişim sonucu karaciğere böbrekte hasar ortaya çıkabilmekte, sinir sistemi negatif olarak etkilenmektedir [22]. Bazı durumlarda absorbe edilen fenolün kandan süzülmesi sırasında böbreklere verdiği zarar ölümcül olabilir. Bu tip fenol zehirlenmelerinin karakteristik belirtisi idrarın yeşil, kahverengi ve hatta siyah renkli olmasıdır. Hayvan üzerinde yapılan çalışmalarda da ağız yoluyla fenole maruz kalan hayvanların yavrularında normal olmayan bir gelişme, büyüme geriliği ve kilo kayıpları gözlemlenmiştir.

İnsanlar tıbbi ürünler, sigara ve bazı gıdaların tüketimiyle de fenole maruz kalmaktadır. Akciğer, karaciğer ve böbrekte diğer dokulara göre daha yüksek oranda bulunmasına rağmen vücutta büyük oranda dağılır ve atılımı hızlıdır. Bu nedenle fenolün vücutta önemli bir birikim yaptığı görülmemiştir [23].

Fenole deri yoluyla temas edildiğinde ıslanan elbiseler hemen çıkartılmalı, fenole maruz kalan deri bol sıcak su veya etil alkol çözeltisi ile yıkanmalıdır. Bu işlem ciddi sonuçlar çıkmadan fenolün giderilmesini sağlar. Fenolün göz ile temas etmesi halinde ise gözler bol sıcak su ile yıkanmalı ve hemen bir doktora başvurulmalıdır. Fenol ve ilgili bileşikler alıcı ortamda oksijen azalmasına sebep olarak sucul yaşam ve insan üzerinde toksik etki yarattığı için fenol ve onun birçok türevi tehlikeli kirletici olarak düşünülmektedir. Ayrıca, içme sularının dezenfeksiyonu için yapılan klorlama işlemi sonucunda, çok kötü koku ve tada sahip kanserojen klorofenoller oluşur. Klorofenoller düşük konsantrasyonlarda bile yüksek toksik özellik gösterirler ve aşırı derecede çevre kirliliği meydana getirirler. Bu nedenle sulara deşarjından önce bu tür atıksuların arıtılması zorunludur [24].

Dünya sağlık örgütü (WHO) tarafından fenoller için sularda izin verilebilir konsantrasyon 0,001 mg/L ve izin verilebilecek maksimum konsantrasyon 0,002 mg/L olarak belirlenmiştir. Yaklaşık 2 mg/L'lik fenol konsantrasyonları organları etkileyen özelliğinden dolayı deniz faunası üzerinde toksik etki göstermektedir ve 10 ile 100 mg/L arasındaki konsantrasyonlar 96 saat içinde sucul yaşamın ölümüyle sonuçlanmaktadır.

Balıklar için öldürücü derişim değerleri, canlı türüne, sıcaklığa, suda kalma süresine, suda çözünmüş oksijen ve mineral miktarına göre geniş aralıkta değişmektedir [25]. Çizelge 2.9 'da çeşitli fenolik bileşiklerin sağlığı etkileyecek sınır konsantrasyonları verilmektedir.

Toksik fenollerin özellikle bir büyük grubu klorlu fenoller ve bütün yaşam formlarına toksik özellik gösteren klorofenol türevleridir. Klorofenollerin toksisitesi klorlama derecesi ile artmaktadır. Örneğin, pentaklorofenol konsantrasyonu vücut dokusunda 100 mg/kg' a ulaştığı zaman insan, hayvan ve balıklarda ölümcüldür. Klorofenoller kimyasal potansiyellerindeki artışla gıda zinciri yoluyla da birikebilmektedir [21]. Fenol mikroorganizmalar için de zehirleyici etkiye sahiptir. Fakat fenole dirençli bakteriler tarafından bakteriyel zincir içerisinde biyolojik parçalanmaya uğratılabilirler.

Klor içeren fenollerin zehirleyici etkisi ise, izomerden izomere değişim göstermektedir [14]. Poliklorofenollerde bu etki oldukça yüksektir. Dünya Sağlık Örgütü (WHO), içme sularında bulunabilecek maksimum fenol türevlerini; 2,4,6-triklorofenol için 200 µg/L, pentaklorofenol için 9 µg/L, 2-klorofenol için 10 µg/L ve 2,4-diklorofenol için 40 µg/L olarak belirtmiştir. US – EPA' nın Federal Kayıt Listesinde, 11 tane fenol türevi, insan sağlığı açısından tehlikeli kabul edilmiş ve maksimum kabul edilebilir konsantrasyonları, toksiklik derecelerine göre 60 ila 400 µg/L arasında belirlenmiştir.

Türkiye’de ise Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği’ne (2004) göre, atıksu altyapı tesislerine deşarjında öngörülen atıksu standartlarında, maksimum fenol miktarı 10 mg/L olarak belirlenmiştir. Fenol EPA’ ya göre en zehirli 126 kimyasal içerisinde 11. sıradadır.

Çizelge 2.8. Çeşitli fenolik bileşiklerin sağlığı etkileyecek sınır konsantrasyonları

Bileşikler	İzlenen Maksimum Konsantrasyon		Koku Başlangıç Kons. (µg/L)*	Tat Başlangıç Kons. (µg/L)*	Tipik Limitler	
	Ham Suda (µg/L)	İçme Suyunda (µg/L)			Zehir Kons. (µg/L)	Kanser Yapıcı Kons. (µg/L)
Fenol	100	1	1000	100	3000	-
2-Klorofenol	10	1	1	1	-	-
4-Klorofenol	10	1	1	1	-	-
2,4 Diklorofenol	10	10	1	1	3000	-
2,6 Diklorofenol	10	1	10	1	-	-
2,4,5 Triklorofenol	1	<0.1	100	1	2600	x
2,4,6 Triklorofenol	1	1	100	1	-	12
Pentakloro fenol	1	1	1000	100	21	-

Pentaklorofenol istisna kabul edilerek zehirlilik limitleri hesaplanmıştır.

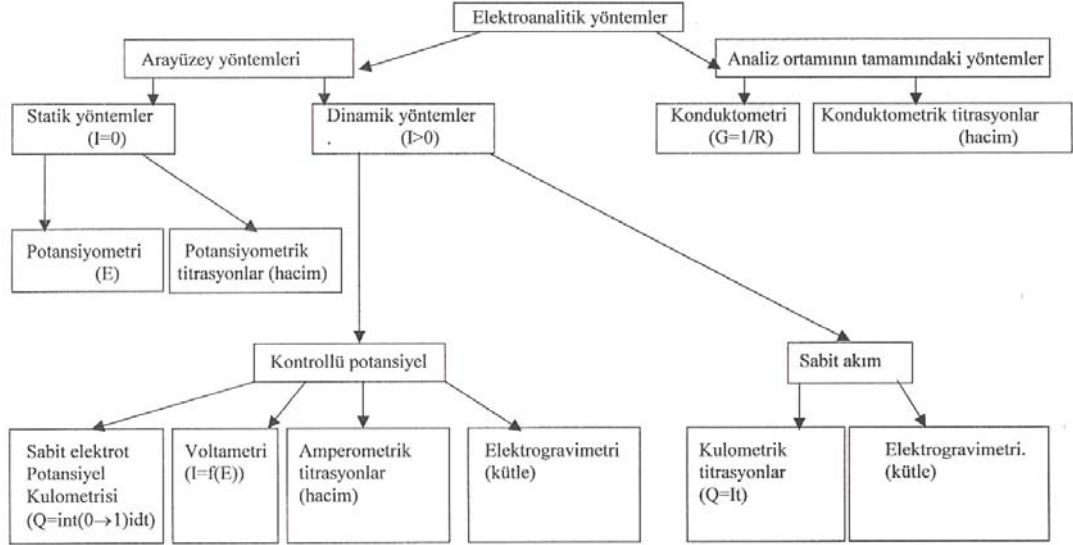
(x) : Çevrede bu bileşiğin davranışı farklıdır. Ayrı taşıyıcı edilmelidir.

* : Literatürde başlangıç değerleri değişiklik göstermektedir.

Tüm bu nedenlerden dolayı fenol’ün çevre ve insan sağlığı açısından buldukları ortamlarda miktarlarının ve yerine göre türünün belirlenmesi büyük önem taşımaktadır. Fenollerin kantitatif analizi için kullanılan başlıca standart metotlar; gaz kromatografisi, sıvı kromatografisi, kapiler elektroforez ve spektrofotometrik yöntemler olarak sıralanabilir. Bunların dışında çok azda olsa elektrokimyasal yöntemler de vardır. Son yıllarda enzim elektrotlar da fenol ve fenol bileşiklerinin tayininde kullanılmaktadır [26].

2.6. Elektroanalitik Yöntemler

Çok çeşitli elektroanalitik yöntemler vardır. Bunlardan en yaygın kullanılanlar Şekil 2.4. de gösterilmiştir [27].



Şekil 2.4. Yaygın elektroanalitik yöntemlerin şematik gösterimi

Bu yöntemler, arayüzeyde gerçekleşen yöntemler ve tüm analiz ortamında gerçekleşen yöntemler olarak ikiye ayrılırlar. Ara yüzeylerde gerçekleştirilen yöntemlerin daha genel bir kullanım alanı vardır.

Ara yüzey yöntemleri, elektrot yüzeyleri ve bu yüzeylere hemen bitişik olan ince çözelti tabakası arasındaki ara yüzeyde oluşan olaylara dayanmaktadır. Tüm analiz ortamı yöntemleri; ara yüzeyde gerçekleşenlerin aksine çözeltinin tamamında oluşan olaylara dayalıdır ve ara yüzey etkilerinden kaçınmak için her yola başvurulur.

Ara yüzey yöntemleri, elektrokimyasal hücrelerin akım varlığında veya yokluğunda işleyişine göre; dinamik ve statik olmak üzere iki ana sınıfa ayrılırlar. Potansiyometrik ölçümleri içeren statik yöntemlerin hızları ve seçicilikleri nedeniyle ayrı bir önemi vardır.

Elektrokimyasal hücrelerdeki akımların hayati bir rol oynadığı dinamik ara yüzey yöntemlerinin çeşitli tipleri vardır. Bu yöntemlerden üç tanesinde diğer değişkenlerin ölçümleri yapılırken hücrenin potansiyeli kontrol edilmektedir. Genellikle bu yöntemler duyarlıdırlar, oldukça geniş çalışma aralığı vardır (10^{-3} - 10^{-8} M). Ayrıca bu analizlerin çoğu mikrolitre, hatta nanolitre seviyesindeki numune miktarlarıyla gerçekleştirilebilir. Gözlenebilme sınırları pikomol seviyesinde olabilir. Sabit akımlı dinamik yöntemlerde veriler toplanırken hücredeki akım sabit tutulur [27].

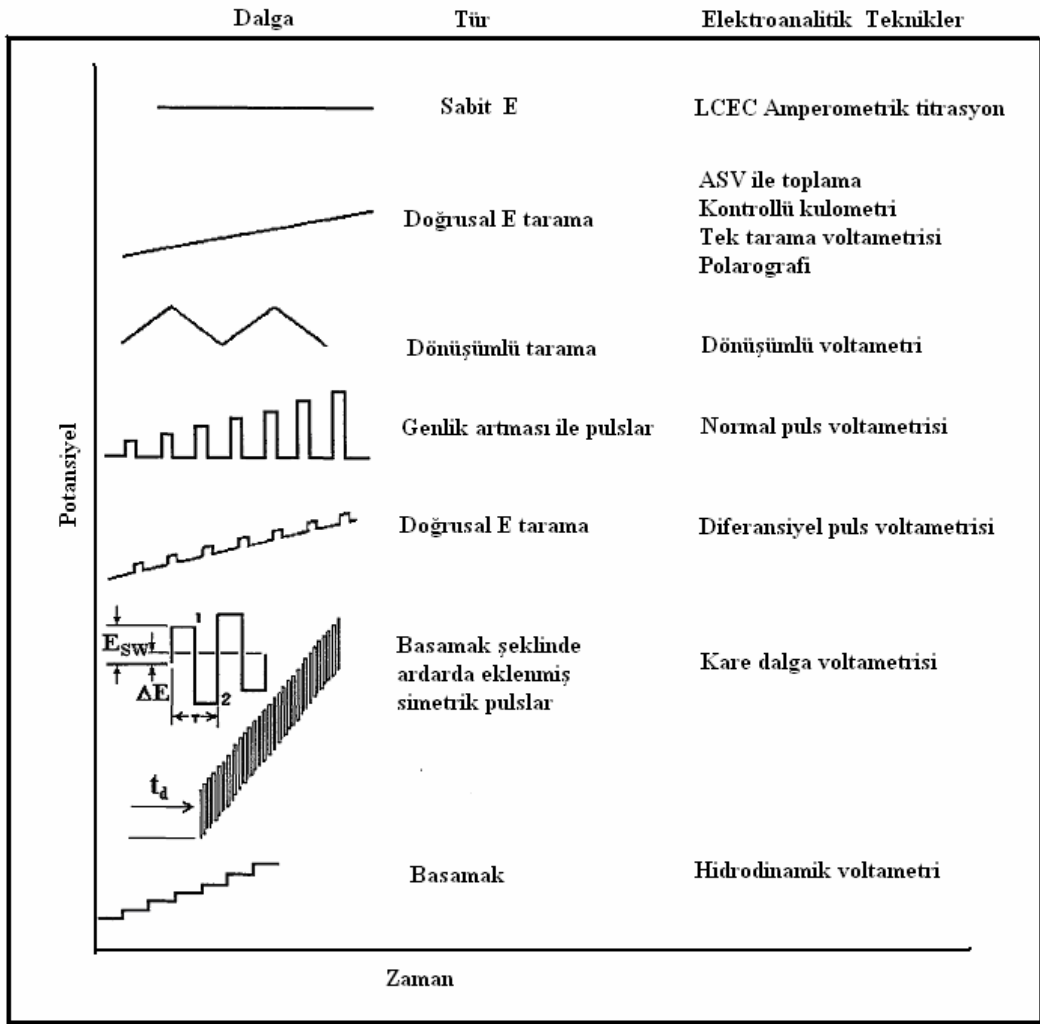
Elektrokimyasal yöntemlerden Voltametri yöntemi diğer yöntemlere göre basit alet düzeni gerektirmesi, koşulların değiştirilerek ölçülebilmesi, yüksek hassasiyet, yüksek seçicilik, yüksek sinyal/istenmeyen sinyal oranı bakımından avantaj sağlamaktadır.

2.6.1. Voltametri

Elektroanalitik kimya iki alt bilim dalını içine alır. Bunlardan birincisi, hücre potansiyel değişimini temel alan “Potansiyometri”, diğeri ise uygulanan anodik veya katodik potansiyelle, akım değişimini inceleyen “Voltametri” dir [28]. Voltametri, 1920’lerin başlarında Çek kimyacı Jaroslav Heyrovsky tarafından geliştirilen bir tekniktir. Bu teknik voltametrimin özel bir tipi olan polarografi tekniğine dayanılarak geliştirilmiştir [29]. Bu yöntem, alanı çok küçük olan bir mikro çalışma elektrotu ile bir karşılaştırma elektrotu arasına uygulanan ve değeri zamanla değişen potansiyele bağlı olarak, çalışma elektrotu ile karşıt elektrot arasındaki akım ölçümüne dayanır [27].

Voltametri de elde edilen akım–potansiyel eğrisine voltamogram adı verilir. Hücrede elektrolizin ortaya çıkmasına neden olan potansiyel, uyarıcı sinyal olarak nitelendirilebilir ve sinyalin zamana bağlı olarak değişmesi sinyalin dalga şeklini verir. Çeşitli sinyal dalga şekillerine göre voltametri tekniklerin isimlendirilmesi Şekil 2.5.’de verilmiştir.

Voltametik çalışmalarda en çok tercih edilen teknikler, dönüşümlü voltametri, kronoamperometri ve kronokulometri teknikleridir. Bu tekniklerin yanı sıra, diferansiyel puls ve kare dalga voltametrileri de birçok çalışmada kullanılmaktadır [28]. Bu tez çalışmasında kare dalga voltametrisi tekniğinden yararlanılmıştır.



Şekil 2.5. Bazı genel voltametik teknikler için potansiyel uyarı sinyalleri

Voltametri deneyleri üçlü elektrot sisteminde gerçekleşir. Potansiyeli değişen elektrota, çalışma elektrodu denir. Çalışma elektrodu; incelenen elektrokimyasal olayın gerçekleştiği elektrottur. Çalışma elektrodu üzerinde, maddelerin indirgenmesinden dolayı oluşan akıma katodik akım,

yükseltgenmesinden dolayı oluşan akıma anodik akım denir. Bu elektrotlar amaca bağlı olarak soy (inert) veya soy olmayan metallerden seçilebilir.

Genel anlamda bir çalışma elektrodu;

- İletken olmalı,
- Çalışılan potansiyel aralığında inert olmalı,
- Negatif potansiyel sınırı yüksek olmalı,
- İstenilen geometrik şekil kolaylıkla verilebilir ve kolay işlenebilir olmalıdır.

Potansiyeli deney süresince sabit kalan elektrot, referans elektrottur. Referans elektrodun potansiyelindeki değişim; akım, zaman ve değişkenlerdeki değişimlerden minimum ölçüde etkilenir. Bu elektrot pil hücresinde potansiyeli ölçülen diğer elektrotlara kıyasla bir karşılaştırma görevi görür. Bu elektrotlar genel olarak ikinci türden metalik elektrotlar olarak bilinirler. Referans elektrot olarak Ag/Ag^+ , $Ag/AgCl$, SHE ve SCE yaygın şekilde kullanılır.

İdeal bir referans elektrot;

- Tersinir olmalı ve Nernst eşitliğine uymalıdır,
- Potansiyeli zamanla değişmemelidir,
- Az miktarda akım geçmesi ile potansiyelinde değişme olmamalıdır,
- Potansiyeli, sıcaklık değişimlerinden fazla etkilenmemelidir.

Üçüncü elektrot karşıt elektrottur. Karşıt elektrot, elektronlar için kaynak veya havuz oluşturur ve böylece pilden akımın geçmesini sağlar. Çoğunlukla potansiyeli ölçülmez ve bilinmez. Genellikle soy metallerden seçilir. Dengedeki bir elektrokimyasal hücreye dışarıdan denge potansiyelinden farklı bir potansiyel uygulanırsa, sistem yeniden dengeye ulaşmaya çalışır ve bu sırada bir elektrot tepkimesi olur, yani akım geçer. Voltametri de, herhangi bir maddenin elektrokimyasal davranışını incelemek için elektroda

uygulanabilecek potansiyel aralığının sınırları, kullanılan çalışma elektrodu, çözücü ve elektrolitin türlerine bağlıdır. Hücrede kullanılan karşılaştırma elektrodu ve çalışma elektrodu platin ise sulu ortamda +0,65 V dan daha pozitif gerilim değerlerine gidilemez, çünkü daha pozitif gerilim değerlerinde su yükseltgenerek oksijen açığa çıkar ve devreden çok şiddetli bir akım geçer. Bu akım, çok düşük derişimlerde olan ve daha pozitif gerilim değerlerinde yükseltgenebilecek bir maddenin neden olabileceği akımı örter. Bu akımı suyun yükseltgenmesinden dolayı akan akımdan ayırmak mümkün olmadığından, bu elektroaktif maddenin elektrokimyasal davranışına ilişkin herhangi bir yorum yapılamaz. Çalışma elektrodu olarak platin yerine cıva elektrot kullanıldığında bu sınır daha da daralır ve +0,25 V a düşer. Çünkü bu gerilim değerinde elektrot malzemesi olan cıvanın yükseltgenmesi başlar. Bazı ortamlarda ise anodik sınırın hangi gerilim değerinde başlayacağını ortama iletkenliği arttırmak için eklenen ve destek elektroliti adı verilen tuzun anyonunun yükseltgenme gerilimi belirler. Negatif gerilim sınırını ise çözücünün yada destek elektrolit katyonunun indirgenme akımı belirler. Platin elektrotta -0,45 V ta, cıva elektrotta ise asidik ortamda -1,80 V da, bazik ortamda -2,30 V da suyun indirgenerek hidrojen gazı oluşturması sonucu şiddetli bir akım oluşur. Bazı organik çözücülerde ise hem indirgenme sınır, hem de yükseltgenme sınırı suya göre daha yüksek gerilim değerlerinde çıkar böylece susuz çözücülerin kullanılması ile uygun bir elektrot malzemesi ve destek elektrolit seçilerek çalışılabilen voltametrik gerilim sınırları hem anodik hem de katodik yönde daha büyük gerilim değerlerine kaydırılabilir (Çizelge 2.9.) [30].

Çalışma elektroduna uygulanan gerilim negatif yönde arttırılırsa bu elektrottaki indirgenme tepkimesi hızlandırılır, çalışma elektrodu katot olarak davranır ve katodik akım oluşur. Çalışma elektrodunun gerilimi belli bir pozitif değere geldiğinde elektrot bu sefer anot olarak davranır ve anodik akım oluşur. Çalışma elektrodunun hangi gerilim değerlerinde katot hangi gerilim değerlerinde ise anot olarak davranacağını, elektro aktif maddenin, ortamın ve elektrodun türleri belirler. Voltametri de ister bir indirgenme, isterse bir

yükseltgenme olsun, çalışma elektroduna uygulanan gerilim değeri, elektroaktif maddenin formal yarı tepkime gerilimine yaklaştığında, madde elektrot yüzeyinde yavaş yavaş indirgenmeye veya yükseltgenmeye başlar. Daha büyük gerilimlerde ise elektrot tepkimesi hızlanır ve akan akımda artar. Belli bir gerilim değerinde elektroda ulaşan madde elektrot ile hemen tepkimeye girer ve maddenin yüzeyinde derişimi sıfıra düşer. Bundan sonra akan akımın miktarını, maddenin elektroda aktarılması olayının hızı belirler ve maddenin elektroda yeterince hızlı aktarılamaması nedeniyle akım sabitleşir. Bu yüzden de voltametrik eğriler S şeklinde gözlenir [30].

Çizelge 2.9. Bazı çözücü destek elektroliti – elektrot sistemleri için katodik ve anodik sınır gerilimleri (V)

Elektrot	Çözücü – Destek elektrolit	Anodik gerilim sınırı (DKE'a göre)	Katodik gerilim sınırı (DKE'a göre)
Hg	H ₂ O, 1M H ₂ SO ₄	+0,25	-1,10
Hg	H ₂ O, 1M KCl	+0,10	-1,80
Hg	H ₂ O, 1 M NaOH	-0,10	-2,00
Pt	H ₂ O, 1M H ₂ SO ₄	+1,25	-0,25
Pt	H ₂ O, 1 M NaOH	-0,20	-1,80
C	H ₂ O, 1M HClO ₄	+1,40	-0,20
C	H ₂ O, 0,1M KCl	+1,00	-1,25
Pt	CH ₃ CN, 0,1 M TBABF ₄	+2,40	-2,60
Pt	DMF, 0,4 M TBAClO ₄	+1,40	-2,70
Pt	BN, 0,1 M TBABF ₄	+2,40	-1,80
Pt	PC, 0,1 M TEAClO ₄	+3,50	0,00
Pt	SO ₂ (sıvı), 0,1 M TBAClO ₄	+3,60	0,00
Pt	NH ₃ (sıvı), 0,1 M KI	+0,10	-3,00

TBA= tetrabutilamonyum, TEA= tetraetilamonyum

2.6.2. Elektrotlarda meydana gelen bazı olaylar

Elektrolitik veya galvanik bir hücreye potansiyel uygulandığında uygulanan potansiyele karşı akım grafiğe geçirilirse grafikte eğimi $1/R$ olan bir eğri görülür. Ancak yüksek akımlarda doğrusallıktan sapmalar gözlenir. Bunun gibi I-E grafiği doğrusallıktan sapma gösteren hücreler polarlaşmıştır denir. Polarlaşmanın derecesi aşırı gerilim adını alır ve Π ile gösterilir. Polarlaşmış bir elektrolitik hücrede belli bir akım elde etmek için teorik olarak hesaplanan değerden daha fazla potansiyel uygulamak gerekir. Bu durumda hücre potansiyeli

$E_h = E_k - E_a - \Pi$ şeklini alır.

Polarlaşma her iki elektrotta da gözlenebilen bir olaydır. Bazı durumlarda polarlaşma ihmal edilecek kadar küçük olurken bazı durumlarda da o kadar büyük olur ki akım potansiyele bağımlı olmaktan çıkar.

Polarlaşmanın büyüklüğünü;

- Elektrodun bileşimi, şekli ve büyüklüğü,
- Elektrolitin bileşimi, sıcaklığı ve karıştırma hızı,
- Akımın büyüklüğü,
- Hücre reaksiyonunun da rol alan maddelerin fiziksel hali belirler [27].

Polarlaşma olayları iki grupta incelenir.

A. Konsantrasyon polarlaşması

B. Kinetik polarlaşma

Konsantrasyon polarlaşması

Elektrot ile reaktif arasındaki elektron transferi elektrot ile çözelti arasındaki çok ince bir ara yüzeyde gerçekleşir. Geçen akımın sabit kalabilmesi için bu ara yüzeye ulaşan madde miktarının da sabit olması gerekir. Yani ara yüzeyde elektrokimyasal reaksiyon sonucunda reaktifler tükenince bunların yerine çözültiden yeni reaktiflerin gelmesi gerekir. Eğer ara yüzeye ulaşan reaktif miktarı yeterli değilse, istenen akım oluşamayacak ve konsantrasyon polarlaşması ortaya çıkacaktır. Bu durumda akım miktarı elektroda ulaşan madde miktarıyla sınırlıdır. Maddeler elektrot ara yüzeyine üç ayrı mekanizme ile taşınır. Bunlar;

- i. Mekanik karıştırma (konveksiyon),
- ii. İyonik göç (migrasyon),
- iii. Derişim farkı nedeniyle göç (difüzyon),

olmak üzere üç tanedir. Bu etkilerden biri yada hepsi bazı elektroanalitik metotlarda istenirken, bazı metotlarda da istenmeyebilir. Mesela elektrogravimetri ve kulometri de her üçü de istenir. Voltametri ve amperometri de ise yalnız difüzyonla madde göçü istenir, konveksiyon ve iyonik göç istenmez.

i. Mekanik karıştırma; çözültinin mekanik karıştırılması veya çözültiden gaz geçirilmesi ile meydana getirilen iyon hareketidir. Bu işlem manyetik alan oluşturma prensibine göre çalışan karıştırıcılarla gerçekleştirilir. Ayrıca dönen disk elektrotta karıştırıcı elektrodun kendisidir. Polarografik deneylerde konveksiyon istenmediği için, deney durgun ortamda gerçekleştirilir.

ii. İyonik göç; bir elektrokimyasal hücreye uygulanan potansiyel nedeniyle katyon ve anyonlar elektrostatik etki ile zıt yönlerde doğru hareket ederler. Polarografide tayin edilecek iyonun göçü istenmeyen bir olaydır. Elektroaktif maddenin elektroda taşınmasında iyonik göçün tamamen sıfır olması istenir.

Bu nedenle ortama derişik olacak şekilde taşıma sayısı daha büyük elektrolitler eklenir. Ortama eklenen bu elektrolite destek elektrolit adı verilir.

iii. Derişim farkı nedeniyle göç; çözeltilinin farklı noktalarındaki konsantrasyon farkı nedeniyle maddelerin yüksek konsantrasyon bölgesinden düşük konsantrasyon bölgesine olan hareketidir. Elektroliz, karıştırılmayan durgun ortamda ve destek elektrolit kullanılarak yapılırsa konveksiyon ve iyonik göç önleneyeğinden akım yalnızca gelen madde miktarına bağılıdır.

Difüzyon, iyonik göç ve konveksiyonla elektrot yüzeyine taşınan madde miktarı yeterli değılse elektrotta konsantrasyon polarlaşması meydana gelir. Konsantrasyon polarlaşmasını etkileyen faktörler şu şekilde sıralanabilir.

1. Reaktif konsantrasyonu,
2. Toplam elektrolit konsantrasyonu,
3. Mekanik karıştırma,
4. Elektrodun yüzey alanı (yüzey alanı arttıkça konsantrasyon polarizasyonu azalır).

Kinetik polarizasyonu

Kinetik polarlaşma da akımın miktarı elektrot reaksiyonlarının biri veya her ikisinin hızı tarafından belirlenir. Elektrot reaksiyonunun hızının düşük olması elektron aktarılmasının zor olması başka bir ifade ile aktifleşme enerjisinin büyük olması demektir. Kinetik polarlaşmanın olduğu bir hücrede bu enerji engelini aşmak için hesaplanan değıerden daha fazla potansiyel uygulamak gerekir.

Kinetik polarlaşma daha çok gaz çıkışının olduğu elektrot reaksiyonlarında gözlenir. Metallerin birikme veya çözünme reaksiyonlarında ihmal edilecek kadar azdır. Bu tür polarlaşmanın etkisi sıcaklık artırılarak veya akım

yoğunluğu azaltılarak minimuma indirilebilir. Kinetik polarlaşma elektrodun yapıldığı maddeye de bağlıdır. Örneğin bakır, çinko ve cıva gibi yumuşak metallerde kinetik polarlaşmanın önemi büyüktür. IR düşmesinde olduğu gibi kinetik polarlaşmanın olduğu hücre elektrolitik hücre ise belli bir akım değeri için hesaplanandan daha fazla potansiyel uygulanır, galvanik hücre ise hesaplanandan daha az potansiyel alınır.

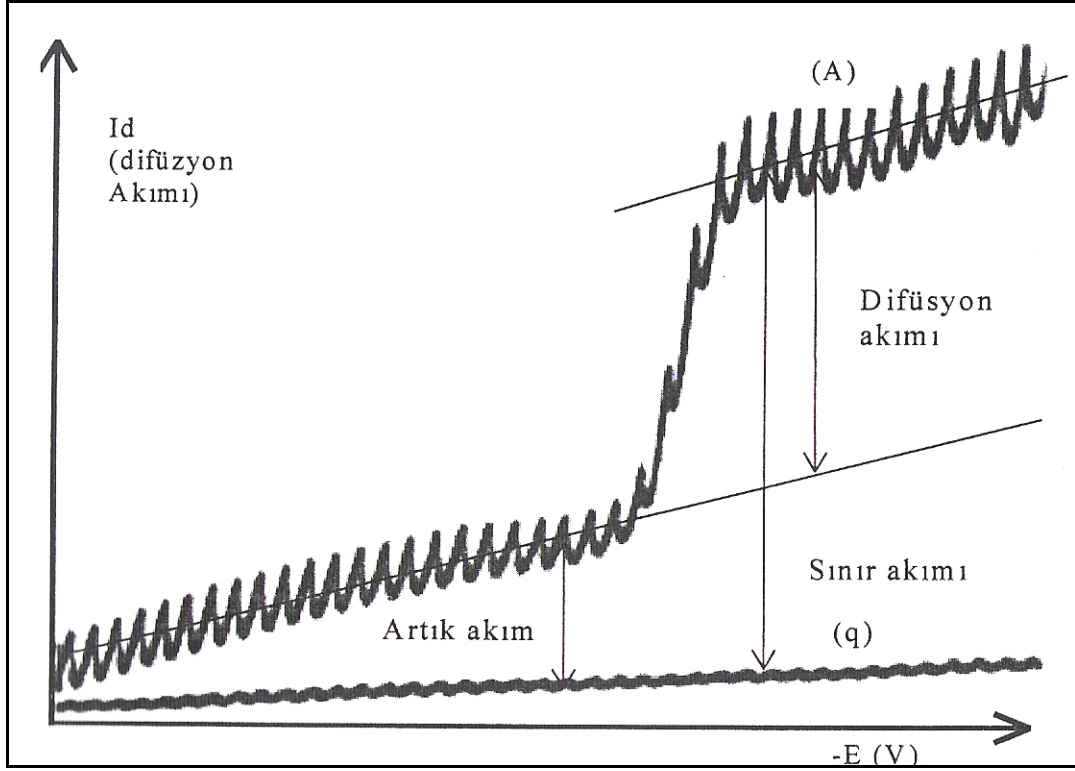
Doymuş kalomel elektroda uygulanan potansiyel polarogramın sınır akımı bölgesinde ise ve elektron aktarım hızı elektrot yüzeyine gelen maddeyi hemen indirgeyecek veya yükseltgeyecek kadar büyük ise, akım elektrot yüzeyine difüzyonla gelen madde miktarı ile belirlenir. Bu durumda akım difüzyon kontrollüdür denir. Sınır akımı bölgesinde potansiyel uygulanır uygulanmaz, elektrot yüzeyindeki iyon veya moleküller hemen indirgeneceğinden, elektrot yüzeyine çok yakın bir bölgede madde konsantrasyonu sıfır olacaktır. Ana çözelti ve elektrot yüzeyindeki bu konsantrasyon farkı ile elektroaktif madde elektrot yüzeyine doğru difüzlenerak indirgenecek ve difüzyon akımını oluşturacaktır.

Voltametri, birçok analitik amaçlı çalışmanın yanı sıra çeşitli ortamlarda meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme işlemlerinin incelenmesi, yüzeydeki adsorbsiyon işlemlerinin araştırılması ve kimyasal olarak modifiye elektrot yüzeylerinde cereyan eden elektron aktarım mekanizmalarının aydınlatılması gibi analitik olmayan amaçlar içinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Özellikle ilaç endüstrisinde önemli olan çok sayıda ürünün tayinini voltametri mümkün kılmıştır. Voltametri sıvı kromatografisi ile birleştirilerek, çeşitli kompleks karışımların analizinde kullanılacak güçlü sistemler geliştirilmiştir. Modern voltametri, yükseltgenme ve indirgenme işlemlerinin yanı sıra adsorbsiyon işlemleri ile de ilgilenen çeşitli kimyacılar için son derece kullanışlı bir metot olmaya devam etmektedir [31].

2.6.3. Polarografi

Voltametrizde çalışma elektrodu olarak damlayan cıva elektrodunun kullanıldığı uygulama şekli polarografi adını alır [32]. Damlayan cıva elektrodu, 0,05-0,08 mm iç çaplı, kılcal bir cam borudan cıva damlalarının oluşturulduğu sistemdir. Bu kılcalın bir ucu 1-50 mL kadar çözelti bulunduran hücreye daldırılır. Diğer ucu genellikle 30-80 cm yüksekliğindeki teflon bir hortum yardımıyla cıva deposuna bağlanır. Kılcalın yukarısında bulunan cıva sütununun hidrostatik basıncıyla cıva, çözelti içerisine damlalar halinde düşer. Damla büyüklüğü ve damlama süresi cıva sütununun yüksekliği ile ayarlanır. Damlama süresi 0,5-8 s/damla civarındadır. Damla ömrü mekanik damla sürücü yardımıyla istenildiği gibi ayarlanabilir. Damlayan cıva elektrodunun potansiyeli bir referans elektroda karşı değiştirilir. Referans elektrot genellikle doygun kalomel veya Ag/AgCl elektrottur. Karşıt elektrot olarak ise genellikle platin tel kullanılır. Damlayan cıva elektrodu ile referans elektrot arasına bir potansiyel uygulanır. Hücreden geçen akım bir galvanometre ile ölçülür. Ölçülen akımın uygulanan potansiyele karşı grafiği polarogram adını alır [33].

Polarografide akım, çalışma elektrodu üzerinde maddelerin indirgenmesi veya yükseltgenmesi sonucunda oluşur. İndirgenmeden dolayı oluşan akıma katodik akım, yükseltgenmeden dolayı oluşan akıma ise anodik akım denir. Şekil 2.6. de bir doğru akım (DC) polarogramı görülmektedir. Polarogramda "q" ile gösterilen destek elektrolitin polarogramın da ortamda hiç elektroaktif madde yokken küçükte olsa bir akımın geçtiği görülmektedir. Bu akıma artık akım denir.



Şekil 2.6. Bir DC polarogram örneği

Destek elektrolit içerisinde belirli bir derişimde elektro aktif bit tür ilave edip yeniden polarogram alındığında şekilden de görüldüğü gibi S şeklinde bir eğrinin elde edildiği görülür. Bu S eğrisinde akımın arttıktan sonra sabit kaldığı A bölgesine plato bölgesi denir ve buradaki akıma da sınır akımı adı verilir. Sınır akımı ile artık akım arasındaki fark elektroaktif türün indirgenmesine ait olan akımdır. Polarografide dalga yüksekliğini de veren bu akıma difüzyon akımı denir ve Ilkoviç eşitliği ile hesaplanır. Sınır akımı, elektriksel çift tabakadan ortaya çıkan kapasitif akım ve faradayik akımın toplamından oluşur.

Elektriksel çift tabaka; çözeltide elektrik iletimi sırasında bazı elektrot olayları da meydana gelir. Bunlardan polarografi açısından en önemlisi elektriksel çift tabaka oluşumudur. Elektrotlar genellikle metalik iletkenlerdir. Metallerin yapısı, pozitif iyonlar ve bu iyonlar etrafında serbestçe gezen elektron bulutundan ibarettir. Pozitif iyonlar hareketsiz olduğundan ara fazdaki

elektriksel alana cevap veremezler. Fakat elektronlar bu alanın etkisiyle hemen durum değiştirirler. Ara fazdaki elektriksel alanın yönüne bağlı olarak elektrot-çözelti ara yüzeyine yaklaşırlar veya bu yüzeyden uzaklaşırlar. Böylelikle elektrot yüzeyinde de yük farklılaşması meydana gelir. Bu farklılaşma elektrolit tarafındakiye eşit fakat zıt işaretlidir. Böylece elektrot-çözelti sınırında farklı yüklerden oluşan bir çift tabaka meydana gelir.

Ara fazda farklı yük tabakalarının oluşması burada bir potansiyel farkının oluşması demektir. Bu potansiyelden dolayı oluşan akıma kapasitif akım denir.

Kapasitif akım: elektrot- çözelti arasında meydana gelen elektriksel çift tabakanın yüklenmesi sonucu oluşur. Polarografide istenmeyen bir akımdır. Bu akımın yok edilmesi için değişik polarografi teknikleri ortaya çıkmıştır. Kapasitif akımın değeri aşağıdaki gibi bulunur. Elektriksel çift tabaka kondansatör gibi davranır. Bu kondansatörün kapasitesi (C)

$$C=q/V$$

yazılabilir. Bu eşitlikte q: kapasite (C), elektrodun yüzey alanı (A), ve uygulanan potansiyel (E) cinsinde aşağıdaki şekilde ifade edilebilir.

$$q= C'_{F(E)} A (E_m - E)$$

yazılabilir. Burada $C'_{F(E)}$: çift tabakanın kapasitesini, A elektrodun cm^2 olarak yüzey alanını, E_m : $q=0$ anındaki potansiyeli, E: ölçüm anındaki potansiyeli göstermektedir. Bir damla ömrü boyunca uygulanan potansiyelin sabit kaldığı düşünülürse, kapasitif akım (I_c) için,

$$I_c = dq/dt$$

yazılabilir. Yukarıdaki eşitlikteki q burada yerine konulursa,

$$I_c = C'_{F(E)} (dA/dt) (E_m - E)$$

olur. Elektrodun yüzeyinin bir küreye benzediği kabul edilir ve buna göre yukarıdaki eşitlik düzenlenirse damla ömrü boyunca kapasitif akımın değişimi,

$$I_c = 0,00569 C'_{F(E)} (E_m - E) m^{2/3} - t^{-1/3}$$

ile verilir. Burada E, E_m den daha pozitif ise I_c' nın negatif, E=E_m olduğunda I_c nın sıfır, E' nın E_m den daha negatif olduğunda ise I_c nın pozitif olduğu görülmektedir. Yeni bir damlanın oluşumu sırasında, damlanın oluşumunun hemen başlangıcında dA/dt büyük olması sebebiyle kapasitif akım büyüktür. İlerleyen zamanlarda ise özellikle damlanın düşmesine yakın damla yüzeyinde değişim hemen hemen yok gibidir, bu da dA/dt yi azaltacağından kapasitif akım damlanın düşmesine yakın zamanlarda çok küçüktür.

Faradayik akım

Elektrotlarda meydana gelen indirgenme ve yükseltgenme tepkimeleri sonucu elektronların doğrudan aktarımı ile ortaya çıkan akımdır. Ilkoviç eşitliğinden hesaplanır.

Polarogramlar da akımın sınır akımının yarısına eşit olduğu potansiyel yarı dalga potansiyelidir. Yarı dalga potansiyeli E_{1/2} ile gösterilir. E_{1/2} değeri elektroaktif madde konsantrasyonuna bağlı değildir (genellikle) ve standart yarı hücre potansiyeli ile yakından ilişkilidir. Yarı dalga potansiyelinin belirli destek elektrolit ortamlarında her madde için karakteristik bir değere sahip olmasından yararlanarak, polarografi kalitatif analizlerde de kullanılabilir [34].

2.6.4. Polarografi tekniğinde gelişmeler

DC polarografisi ile 10^{-4} - 10^{-5} M konsantrasyonda madde tayini yapılabilmektedir. Bazı değişikliklerle bu sınırın küçültülmesi yoluna gidilmiş, türevsel, tast(strobe), alternatif akım, kare dalga, puls polarografisi ve diferansiyel puls polarografisi (DPP) yöntemleri geliştirilmiştir. Bunlar, temelde aynı olmakla beraber, duyarlılığı artırmak amacı ile bazı devrelerin eklendiği veya modifiye edildiği yöntemlerdir. Bunlar yapılırken, damlanın büyümesinden ortaya çıkan etkiler (kapasitif akım ve benzeri etkiler) azaltılmaya çalışılmıştır.

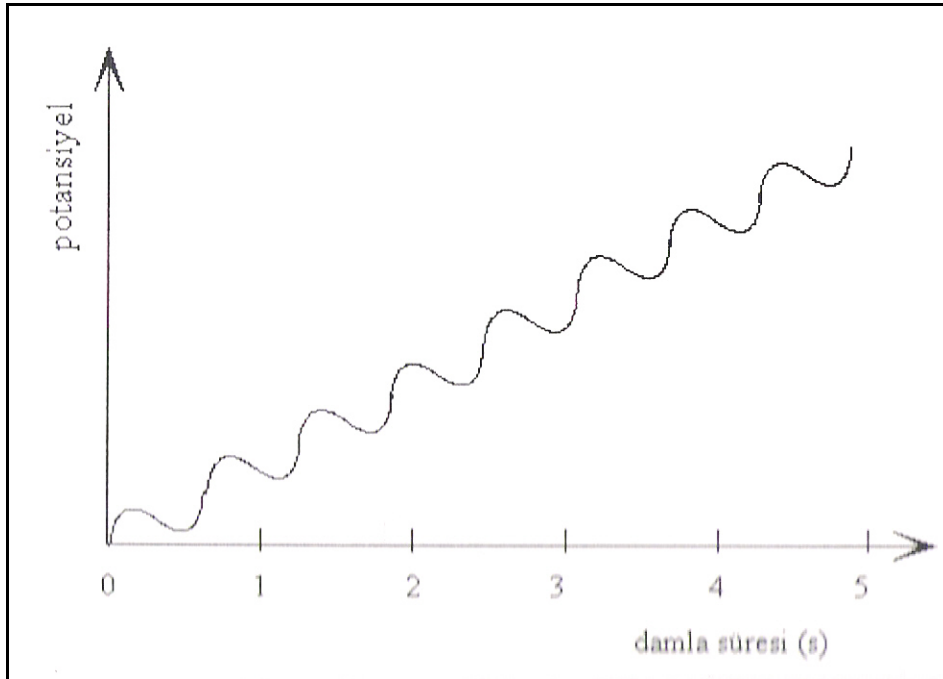
Birbirine giren iki dalgayı daha iyi ayırabilmek amacıyla türevsel polarografi geliştirilmiş olup, bunda, normal polarografi devresine konulan bir kapasitörün çıkış voltajı, giriş voltajının türevi haline getirilmiştir. Böylece, normal polarografik dalga şekli yerine bir pik akımı gözlenmekte, yarı dalga potansiyelleri birbirinden 50-60 mV kadar farklı olan dalgaların ayrılması, sağlanmış olmaktadır.

Tast (strobe) polarografisinde akım sürekli ölçülmeyip, damlanın kopmasından az önce ölçülmektedir. Difüzyon akımı damlanın kopmasından az önce en yüksek bir değere ulaşmakta, kapasitif akım ise en düşük bir değere inmektedir. Böylece kapasitif akımın bozucu etkisi azaltılmış ve ölçümdeki duyarlılık artırılmıştır [35].

Alternatif akım polarografisinde devamlı artan doğru akım gerilimine, sabit ve küçük genlikli (5 mV) sinüzoidal bir gerilim bindirilir (Şekil 2.7.) [35].

Bu alternatif akımın frekansı sabit olup, 1-250 Hz. dir. Doğru akım indirgenmeyi sağlayacak değere yavaş yavaş çıkarılır. Elektrot ile çözelti arasında meydana gelen kapasitör alternatif akımı doğrudan geçireceği için kapasitif akım oluşmaz. Eklenen alternatif akım etkisiyle, faraday akımı da

alternatif karakter kazanır. Bu akım bir maksimum verir. Bu maksimumun bulunduğu potansiyel, yaklaşık olarak, doğru akım polarogramındaki $E_{1/2}$ değerindedir. Bunun türevsel polarografiden farkı diğer akımların türevlerinin alınmamış olmasındandır. Plato bölgesinde akım, potansiyel ile değişme göstermediğinden, alternatif akım sıfıra iner. Bu teknikte akımın DC kısmı bir kondansatörle süzülmeğe, AC kısmı ise, şiddetlendirilip ölçülmektedir.



Şekil 2.7. Alternatif akım polarografisinde zamana karşı uygulanan sinüzoidal dalga sinyali

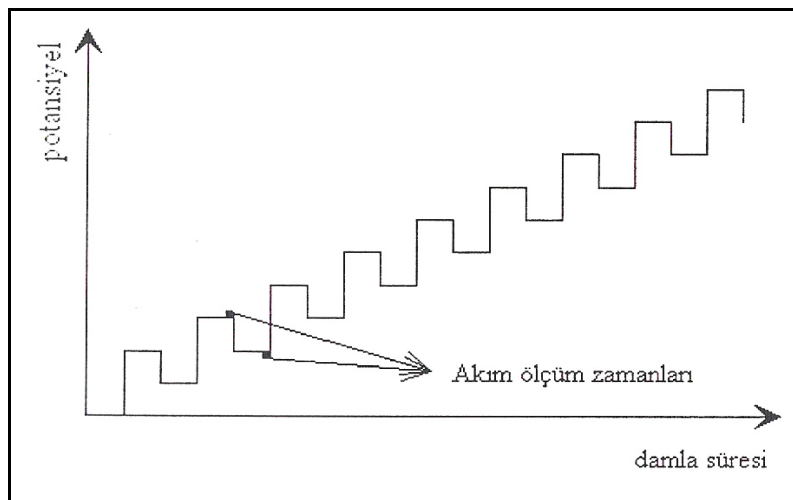
Polarografide duyarlılığın artması için faraday akımının kapasitif akıma olan oranının büyümesi gerekmektedir. Kapasitif akımda elektrik miktarı impuls süresine bağlı değildir. Faraday akımında ise, bu miktar süre ile artmakta dolayısıyla faraday akımının kapasitif akıma oranı da büyümektedir. Kare dalga polarografisinde impuls süresinin 1/450 s gibi küçük bir değer olduğu dikkate alınarak, bunun artırılması yoluna gidilmiş, bundan puls polarografisi fikri doğmuştur. Bu tür polarografide impuls süresi 1/25 s'ye yükselmiş olup, damlaya puls bir kez ve damla kopmadan hemen önce verilmektedir.

2.6.5. Kare dalga voltametrisi

Kare dalga voltametrisi geniş genlikli bir diferansiyel tekniktir. Basamakların üst üste biniştirildiği simetrik bir kare dalganın birleştirilmesiyle oluşan bir dalga şeklindedir. Kare dalga voltametrisinin en büyük avantajı hızlı olmasıdır.

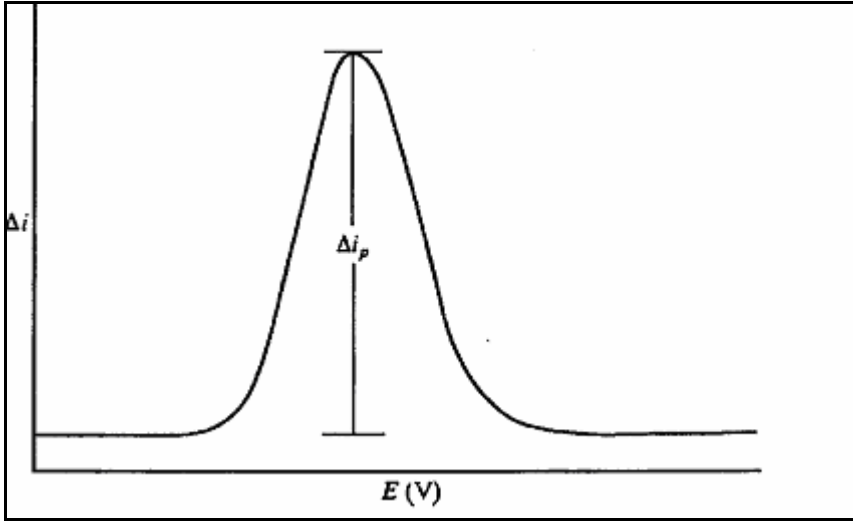
Damlayan cıva elektroduna damlama süresinin sonlarına doğru 10-100 ms genişliğinde ve kare dalga biçiminde bir gerilim pulsu uygulandığı ve akım ölçümü bu pulsun sonlarına doğru yapıldığı zaman yöntemin duyarlılığı artar ve gözlenebilme sınırı 10^{-7} M düşer. Puls polarografisi adını alan bu yöntemde gerilim pulsları her damlada giderek artan genlikte uygulanır ve böylece uygulanan gerilim taranmış olur (Şekil 2.8.) [30].

Her kare dalga uygulanmasında bir kapasitif akım meydana gelir. Kare dalganın tam bitim noktasında ölçüm yapılırsa kapasitif akım oldukça küçük olur. Bu yöntemde kare dalganın başlangıç ve bitiş anında akım ölçümleri yapılır. Elde edilen polarogram pik halindedir. Duyarlılık AC polarografisine göre biraz daha iyidir. Yarı dalga potansiyelleri arasında 40 mV fark olan maddelerin, bu arada tayinleri yapılabilir.



Şekil 2.8. Karedalga polarografisinde zamana karşı uygulanan kare dalga sinyali

eşittir ve ileri fark akımı olarak adlandırılır [30]. Genellikle voltamogramları elde etmek için Δi ile potansiyel grafiğe geçirilir (Şekil 2.10.). Bu fark derişimle doğru orantılıdır; pik potansiyeli de polarografik yarı dalga potansiyeline karşılık gelir. Ölçüm son derece hızlı yapıldığından, birkaç voltametrik taramanın sinyali ortalaması alınarak analizin kesinliğini artırmak mümkündür.



Şekil 2.10. Kare dalga uyarı sinyali ve voltamogramı

2.7. Kaynak Araştırması

Fenol tayinini kapsayan literatür araştırması aşağıda verilmiştir.

2.7.1. Spektrofotometrik ve kromatografik yöntemler

Sulbha Amlathe ve arkadaşları, havadaki fenolü spektrofotometrik olarak tayin etmişlerdir. Çalışma sonunda sigara dumanındaki fenol miktarının tayinini çeşitli zaman aralıklarında gerçekleştirmişler ve 1,25-10,07 mg/m³ aralığında fenolü tayin etmişlerdir [36].

Renato Baciocchi ve arkadaşları, fenolü gaz kromatografisi yöntemiyle tayin etmişlerdir. Çalışma sonunda fenol miktarının tayinini 200 ng/ml ve 30 µg/ml aralığında gerçekleştirmişlerdir [37].

Aditya Shukla ve arkadaşları, atıksu daki fenolü spektrofotometrik yöntemle tayin etmişlerdir. Çalışma sonunda fenol için gözlenebilme tayin sınırını (LOD) 30 ng/ml olarak bulmuşlardır [38].

Yasuhiko Higashi ve Youichi Fujii, suda bulunan fenolü spektrofotometrik yöntemle tayin etmişlerdir. Çalışma sonunda 0,03-0,5 mg/L aralığında fenol tayinini gerçekleştirmişlerdir [39].

2.7.2. Elektrokimyasal yöntemler

J.P. Hervas Perez ve arkadaşları, poliakrilamid mikrojelleri içerisine hapsedilmiş tirozinaz enzimi ile geliştirdikleri enzim elektrotla fenolü, elektrokimyasal yöntemle tayin etmişlerdir. Çalışma sonunda 60 µM seviyesinde fenol tayinini gerçekleştirmişlerdir [40].

Bekir Yıldız ve arkadaşları immobilize edilmiş tirozinaz enzimi ve platin elektrot ile geliştirdikleri enzim elektrotla fenol ve katekolü elektrokimyasal yöntemle tayin etmişlerdir. Çalışma sonucunda Katekol için gözlenebilir tayin sınırını (LOD) 10 nM, fenol için gözlenebilir tayin sınırını (LOD) 100 nM olarak bulmuşlardır [41].

A Gutes ve arkadaşları, tirozinaz enzimi ve karbon elektrot ile geliştirdikleri enzim elektrotla fenol, katekol ve m-kresol'ü elektrokimyasal yöntemle tayin etmişlerdir. Üç analit için çeşitli konsantrasyon aralıklarında çalışmalarını yürütmüşler ve fenol için 0-130 μ M, katekol için 0-100 μ M ve m-kresol için 0-200 μ M konsantrasyon aralıklarında bu üç analitin tayinini gerçekleştirmişlerdir [42].

YanLi Zhou ve JinFang Zhi, tirozinaz enzimi ve boron katkılı elmas elektrot ile geliştirdikleri enzim elektrotla fenolü, elektrokimyasal yöntemle tayin etmişlerdir. Çalışma sonunda fenol tayinini 1-200 μ M aralığında gerçekleştirmişlerdir [43].

Pascal Mailley ve arkadaşları, polifenol oksidaz ve karbon elektrot ile geliştirdikleri enzim elektrotla fenol bileşiklerinin tayinini elektrokimyasal yöntemle gerçekleştirmişlerdir. Çalışma sonucunda 15-200 nM aralığında fenolik bileşikler tayin etmişlerdir [44].

Hana Dejmkova ve arkadaşları, boron katkılı elmas elektrot ile yiyecek numunelerindeki toplam fenol miktarını elektrokimyasal yöntem ile tayin etmişlerdir. Çalışma sonucunda 0,3 μ M seviyesinde fenol tayinini gerçekleştirmişlerdir [45].

Yukarıda bahsedilen tayin yöntemlerinden özellikle spektrofotometrik ve kromatografik yöntemlerde tayin sınırı düşük miktarlardadır ayrıca çalışmalar daha çok zaman almakta ve daha çok maliyet gerektirmektedir, elektrokimyasal yöntemlerde ise fenol tayini genellikle biyosensörler ya da modifiye elektrotlarla gerçekleştirilmiştir. Ancak, bu yöntemlerle fenol tayini karmaşık ön işlemleri gerektirir. Bu da tayin süresini ve maliyetini artırır. Dolayısıyla, fenolü hassas şekilde tayin edecek hızlı, düşük maliyetli ve direkt yöntemlere ihtiyaç duyulmaktadır.

3. DENEYSEL KISIM

3.1. Materyal

3.1.1. Polarografi cihazı

Deneylerde, Electrochemical Work Station CHI 660B adlı elektroanalitik ölçüm cihazının kare dalga(SWV) ve dönüşümlü voltametri(CV) modları kullanılmıştır.

3.1.2. Hücre ve elektrotlar

Çalışmalar oda şartlarında yapıldığından sıcaklık kontrolü yapılmamıştır. Hücrenin kapağında bulunan dört ayrı delikten; çalışma elektrodu, referans ve karşıt elektrot hücre içine daldırılmakta, hücreye numune ilaveleri ise dördüncü delikten yapılmaktadır.

Çalışma elektrodu olarak, çeşitli elektrotlarla (Pt, Ni, Pd, Ag, C, Camısı Karbon, Au, Poli Pirok ve Poli Vinil Sülfonat ile modifiye edilmiş platin ve karbon elektrotlar) deneyler yapılmış fenol ilaveleri ile gözlenen indirgenme pikinin en iyi görüldüğü altın (Au) elektrot ile deneyler gerçekleştirilmiştir. Referans elektrot olarak Ag/AgCl (BAS) elektrot kullanılmıştır. Karşıt elektrot olarak ise platin (Pt) elektrot kullanılmıştır.

Elektroanalitik tekniklerin uygulanmasında kullanılan parametreler, bilgisayar üzerinden firmaya ait yazılımla yapılmaktadır.

3.1.3. Çalışma elektrotunun temizlenmesi

Ölçümlere başlamadan önce kullanılacak olan çalışma elektrodunun temizlenmesi sonuçların doğru ve güvenilir çıkması açısından önemlidir. Altın (Au) elektrot saf su ile yıkandıktan sonra, önce 4000'lik Buehler zımpara kâğıdı kullanılarak zımparalanmış, sonra sırasıyla 0,3 µm ve 0,05 µm tanecik boyutuna sahip alümina süspansiyonu ile dairesel hareketler yapılarak temizlenmiştir. En son 0,05 µm boyutuna sahip alümina tozu ile temizlendikten sonra tekrar saf su ile yıkanmıştır. Yüzeyi temizlenmiş ve parlatılmış olan elektrot, elektroanalitik deneyler için hazır hale getirilmiştir. Katı çalışma elektrotlarıyla alınan her ölçümde elektrot yüzeyinde kalması muhtemel safsızlıklar oluşmaktadır. Bu safsızlıklar ise bir sonraki ölçümlerde doğru ve güvenilir sonuçlar alınmasını engellemektedir. Bu tür hataları bertaraf edebilmek için çalışma elektrotunun temizlenmesi işlemi yapılan her bir ölçüm için tekrarlanmıştır.

3.1.4. pH Metre

Çalışmalar sırasında orion firmasının 5 star model dijital pH metre kullanıldı.

3.1.5. Azot gazı

Çalışmalarda kullanılan ortamlarda, oksijenin indirgenme pikinin Fenol (C₆H₅OH)'ün analizine etki etmemesi için oksijenin ortamdaki uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu amaçla inert bir gaz olan azot gazı kullanılmıştır. Azot gazı HABAŞ firmasından temin edilmiştir. Deneylerde her hücre yenilendiğinde destek elektrolitteki oksijenin giderilmesi için çalışma ortamından 5 dakika süre ile azot gazı geçirilmiştir.

3.1.6. Deiyonize su

Çözeltilerin hazırlanmasında, cihaz ve elektrotların temizlenmesinde deiyonize su (18,3 MΩ.cm.) kullanılmıştır. Bu su Human Corporation firmasına ait saf su cihazından elde edilmiştir.

3.1.7. Çözeltiler ve hazırlanışları

Çalışmalarda kullanılan reaktifler ve kimyasal çözeltiler analitik saflıktadır. Çözeltiler deiyonize su kullanılarak hazırlanmıştır. Kullanılan reaktifler ve hazırlanış biçimleri aşağıda açıklandığı şekildedir. Çözeltilerin hazırlanışlarında Merck, Fluka ve Carlo Erba firmalarının analitik saflıktaki kimyasalları kullanılmıştır.

1×10^{-2} M stok fenol çözeltisi: 0,0941 g C_6H_5OH ($M_A=94,11$ g/mol Merck)'ün 100 mL suda çözülmesiyle hazırlandı.

1×10^{-2} M stok katekol çözeltisi: 0,110 g katekol ($M_A=110,11$ g/mol, BDH) alınarak suda çözüldü ve hacmi 100 mL'ye tamamlandı.

1×10^{-2} M stok kinon çözeltisi: 0,108 g kinon ($M_A=108,10$ g/mol, Merck) alınarak üzerine su ve damlalıklarla bir damla derişik NaOH eklenerek çözüldü ve hacmi 100 mL'ye tamamlandı.

CH_3COOH/CH_3COONa tamponu: 1,400 g civarında sodyum asetat (CH_3COONa) alınarak 100 mL suda çözüldü. Daha sonra üzerine derişik CH_3COOH eklenerek pH metre yardımı ile derişik pH'lar da tamponlar hazırlandı. Hazırlanan çözeltiler daha sonra 250 mL'ye tamamlandı.

1×10^{-2} M Cu^{2+} çözeltisi: 0,1208 g $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ ($M_A=241,6$ g/mol) tartılarak bir miktar deiyonize suda çözüldü ve 50 mL'ye tamamlandı.

1×10^{-2} M Al^{3+} çözeltisi: 0,1205 g $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($M_A=241$ g/mol) tartılarak bir miktar deiyonize suda çözüldü ve 50 mL'ye tamamlandı.

1×10^{-2} M Cr^{3+} çözeltisi: 0,2001 g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ($M_A=400,2$ g/mol) tartılarak bir miktar deiyonize suda çözüldü ve 50 mL'ye tamamlandı.

1×10^{-2} M Sn^{2+} çözeltisi: 0,1128 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M_A=225,639$ g/mol) tartılarak bir miktar deiyonize suda çözüldü ve 50 mL'ye tamamlandı.

1×10^{-2} M Fe^{3+} çözeltisi: 0,0811 g FeCl_3 ($M_A=162,2$ g/mol) tartılarak bir miktar deiyonize suda çözüldü ve 50 mL'ye tamamlandı.

1×10^{-2} M Mg^{2+} çözeltisi: 0,0989 g $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($M_A=197,84$ g/mol) tartılarak bir miktar deiyonize suda çözüldü ve 50 mL'ye tamamlandı.

1×10^{-2} M Cd^{2+} çözeltisi: 0,0982 g $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($M_A=196,42$ g/mol) tartılarak bir miktar deiyonize suda çözüldü ve 50 mL'ye tamamlandı.

1×10^{-2} M Ni^{2+} çözeltisi: 0,0648 g NiCl_2 ($M_A=129,6$ g/mol) tartılarak bir miktar deiyonize suda çözüldü ve 50 mL'ye tamamlandı.

1×10^{-2} M Ag^+ çözeltisi: 0,0849 g AgNO_3 ($M_A=169,88$ g/mol) tartılarak bir miktar deiyonize suda çözüldü ve 50 mL'ye tamamlandı.

1×10^{-2} M Zn^{2+} çözeltisi: 0,0807 g ZnSO_4 ($M_A=161,44$ g/mol) tartılarak bir miktar deiyonize suda çözüldü ve 50 mL'ye tamamlandı.

1×10^{-2} M Co^{2+} çözeltisi: 0,1455 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($M_A=290,95$ g/mol) tartılarak bir miktar deiyonize suda çözüldü ve 50 mL'ye tamamlandı.

1×10^{-2} M Mn^{2+} çözeltisi: 0,0989 g $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($M_A=197,84$ g/mol) tartılarak bir miktar deiyonize suda çözüldü ve 50 mL'ye tamamlandı.

1×10^{-2} M Se^{4+} çözeltisi: 0.0555 g SeO_2 ($M_A=110,96$ g/mol) tartılarak bir miktar deiyonize suda çözüldü ve 50 mL'ye tamamlandı.

1×10^{-2} M Sb^{3+} çözeltisi: 0,1141 g SbCl_3 ($M_A=228,10$ g/mol) tartılarak bir miktar deiyonize suda çözüldü ve 50 mL'ye tamamlandı.

3.2. Yöntem

Deneysel çalışmalarımız üç aşamada gerçekleştirilmiştir.

1. Fenolün kalitatif tayini aşaması: Bu aşama çalışma elektrotunun ve destek elektrolitin belirlenmesi aşamasıdır. Bunun için çeşitli elektrotlarla deneyler yapılarak fenole (C_6H_5OH) ait indirgenme veya yükseltgenme piklerinin görülmesine çalışılmıştır. Bu amaçla platin (Pt), karbon (C), Polipirol ve polivinilsülfonat kompozit film modifiye elektrotlar, nikel (Ni), paladyum (Pd), gümüş (Ag), camsı karbon ve Altın (Au) elektrotlar kullanılmıştır. Deneyler pH=7,2 fosfat tamponu, NaOH, HNO_3 , $HClO_4$ destek elektrolitlerinde tekrarlanmıştır. Çalışmanın devamında fenol katekol ve kinon için dönüşümlü voltametri çalışmaları da yapılarak elektrokimyasal olaylar incelenmiştir.

2. İkinci aşama fenolün kantitatif tayini aşamasıdır. Uygun çalışma şartları belirlendikten sonra fenol için kalibrasyon grafiği ve standart ekleme metodu uygulanmıştır. Atık sularda bulunması muhtemel bazı katyonların girişim etkileri araştırılmış ve girişim yapan iyonlar belirlenmiştir.

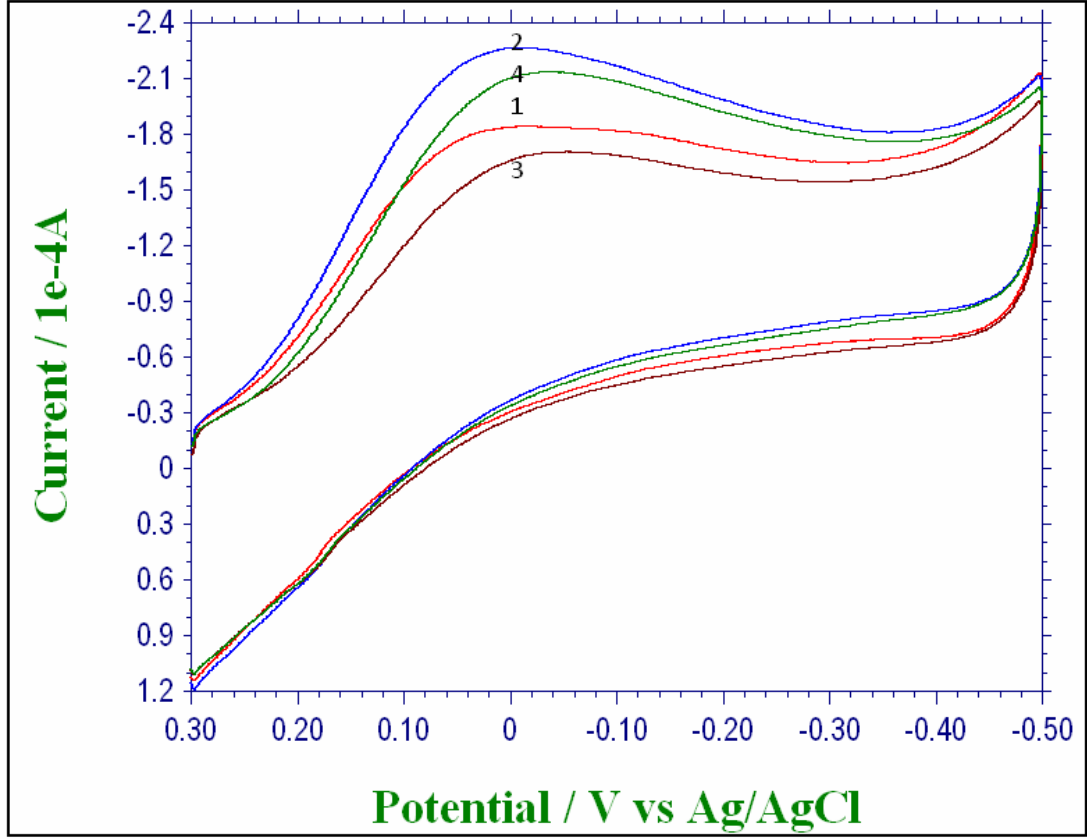
3. Üçüncü ve son aşama ise metodun analitik uygulaması aşamasıdır. Metot Ankara Çayından alınan numuneye uygulanmış ve Ankara Çayının fenol içeriği tespit edilmiştir.

3.3. Deneysel Bulgular ve Tartışma

3.3.1. Fenolün kare dalga voltametri ile nitel tayini

Fenolün elektrokimyasal tayini için asidik ve bazik destek elektrolit ortamlarında çalışmalar yapılmıştır. Çalışmada, içinde 5 mL destek elektrolit bulunan hücrenin voltamogramı alındıktan sonra, içerisine fenol ilaveleri yapılmış ve yeniden voltamogramlar alınmıştır. Katı elektrot kullanıldığı için olası bir adsorpsiyonu ve kirlenmeyi önlemek için elektrotlar her voltamogram öncesinde temizlenmiştir. Destek elektrolit ve 1 mL' nin üzerindeki analit ilavelerinden sonra, suda çözünmüş oksijeni uzaklaştırmak için hücre içerisinden 5 dakika süreyle azot gazı geçirilmiştir. Ayrıca çalışma boyunca havayla teması kesmek ve havada bulunan oksijenin çalışma çözeltisinde yeniden çözünmemesi için, hücre içerisindeki çözelti üzerinden azot gazı geçirilmiştir.

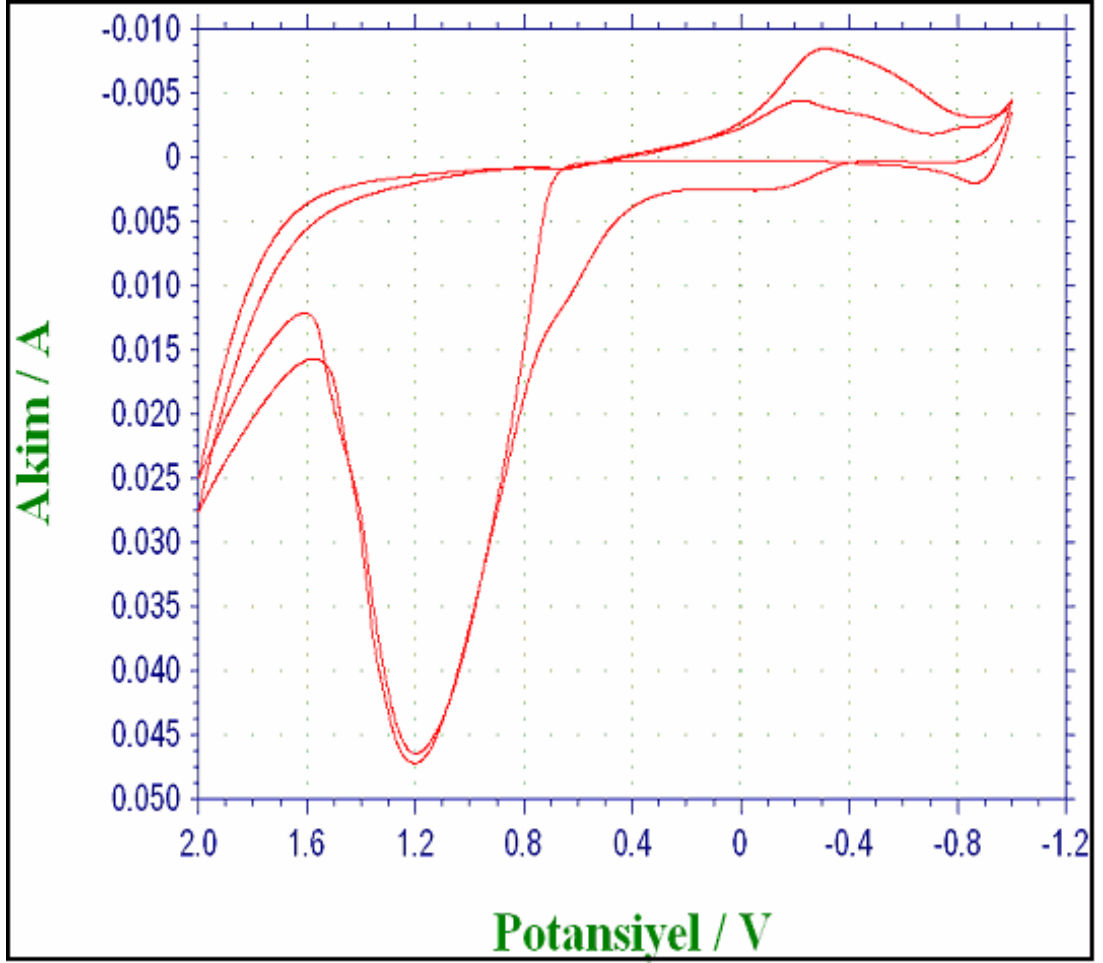
Fenolün pik potansiyelinin belirlenmesiyle ilgili çalışmaya pH 7,2 fosfat tamponu ile başlanmıştır. Bu çalışma sonucunda +0,30 V ve -0,50 V aralığında, karbon elektrotla 100 mV/s lik tarama hızında dönüşümlü voltamogram alınmış ve fenole ait bir pik gözlenmemiştir (Şekil 3.1.). Şekilde her ne kadar 0,0 V civarında fenol ilaveleri ile büyüyen bir pik var gibi gözükse de fenol ilavelerine karşı pikin difüzyon akımında orantılı artışlar görülmemektedir.



Şekil 3.1. pH=7,2 fosfat tamponunda fenolün dönüşümlü voltamogramı

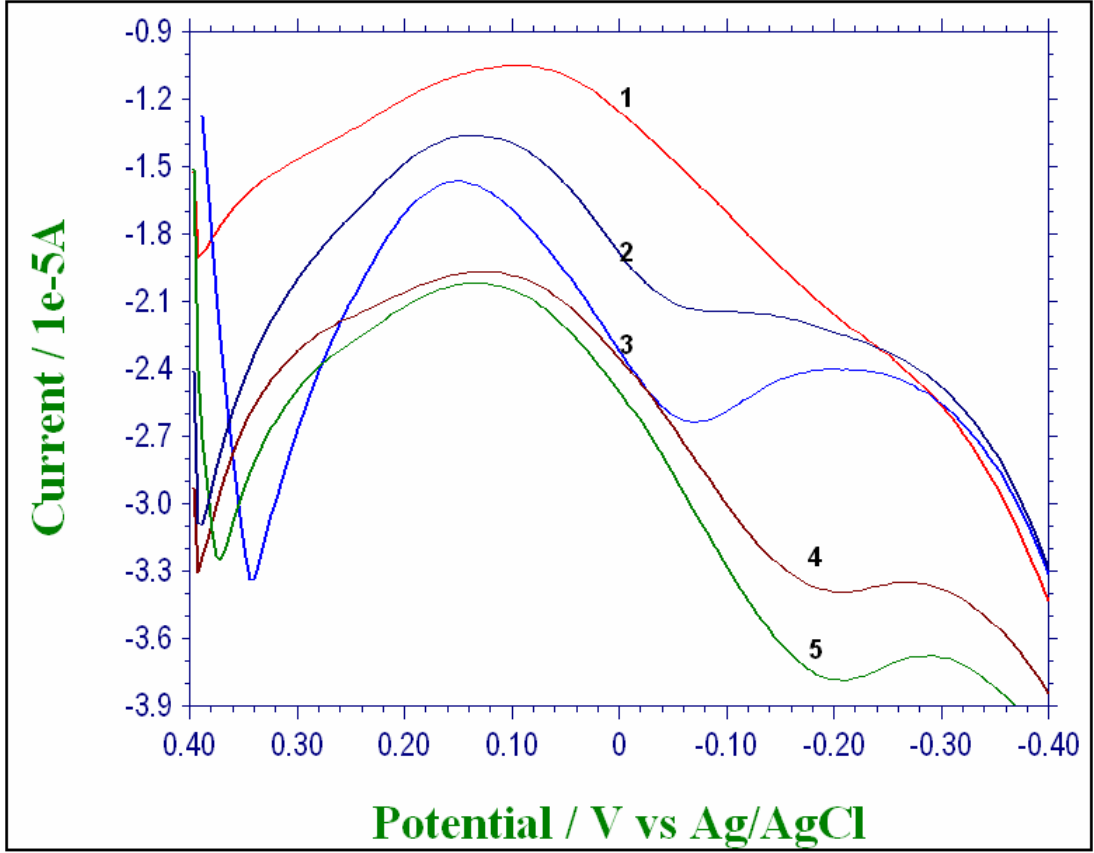
- | | |
|---|---|
| 1. pH=7,2 Fosfat tamponu | 2. 1+0,25 mL $1,0 \times 10^{-2}$ M Fenol |
| 3. 2+0,25 mL $1,0 \times 10^{-2}$ M Fenol | 4. 3+0,25 mL $1,0 \times 10^{-2}$ M Fenol |

Karbon elektrotla fenole ait bir pik göremeyince karbon ve platin elektrotların yüzeylerini ayrı ayrı polipirol/polivinilsülfonat kaplayarak modifiye elektrotlar hazırlandı. Bu amaçla $0,5 \text{ cm}^2$ yüzey alanına sahip platin levha 1 ve 0,3 mikrometre çapında alumina çözeltileri ile temizlendikten sonra, içerisinde 1,25 mL polivinilsülfonat (%25 lik) , 30 mikrolitre pirol (0,1 M) ve saf su bulunan 10 mL hücreye daldırıldı. Çözelti içerisinde 5 dakika argon gazı geçirilerek suda çözülmüş oksijen uzaklaştırıldı ve -1,0 V ile +2,0 V aralığında dönüşümlü voltametri 0,1 V/s tarama hızında 2 CV alınarak platin elektrot üzerinde siyah renkli polipirol/polivinilsülfonat (PPy/PVS) kompozit film elde edildi (Şekil 3.2) [46].



Şekil 3.2. Pt/PPy-PVS elektrodun dönüşümlü voltametri tekniği ile (CV) hazırlanması

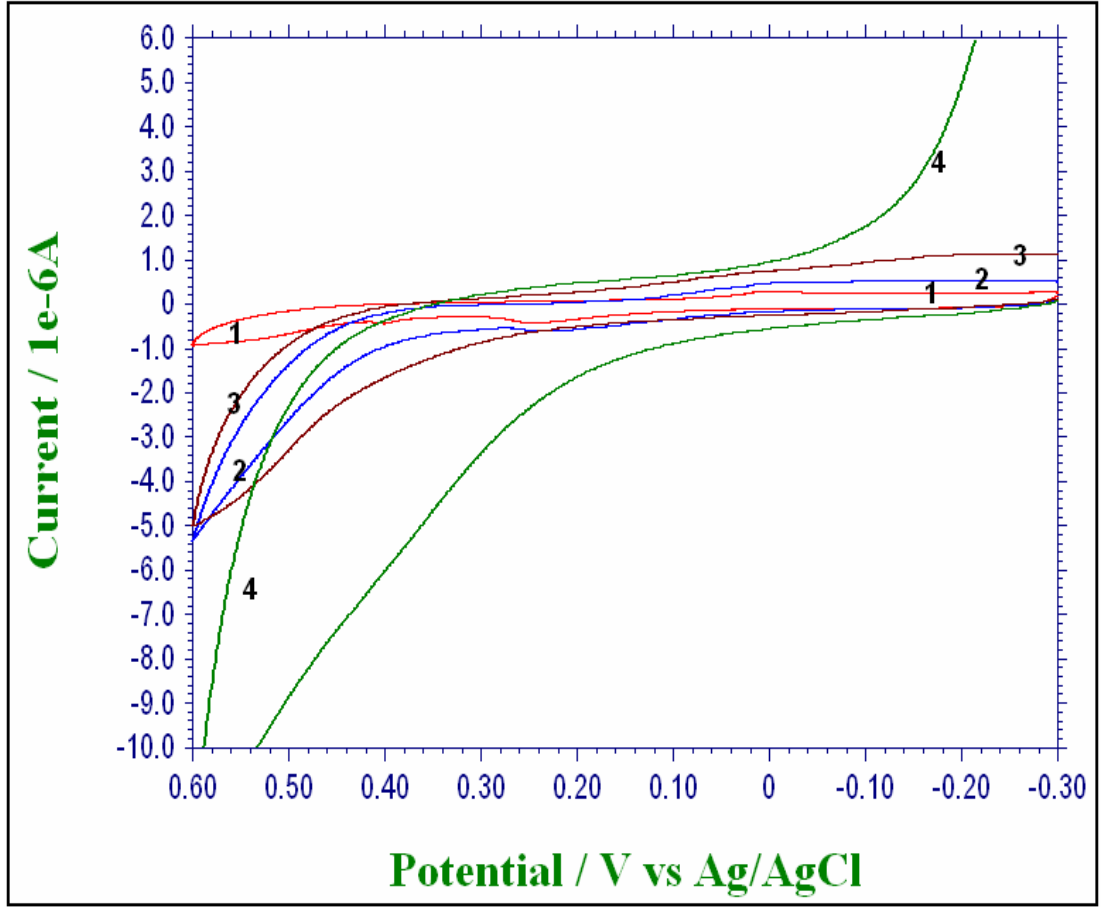
10 mL 0.1 M, pH=7,0 fosfat tamponu içerisinde fenol, katekol ve kinonun elektrokimyasal davranışları kare dalga voltametri ile incelendi. Fenolün bu ortamda 0,4 V ile -0,4 V aralığında herhangi bir pik vermediği görüldü. Fenolün yükseltgenme ürünleri olan katekol ve kinonun ise aynı şartlarda sırasıyla -0,06 V ve -0,19 V da birer tane indirgenme piki verdikleri gözlemlendi (Şekil 3.3.).



Şekil 3.3. pH 7,0 fosfat tamponunda PPy/PVS kompozit film elektrotta katekol ve kinonun kare dalga voltamogramı kullanarak alınan voltamogramları

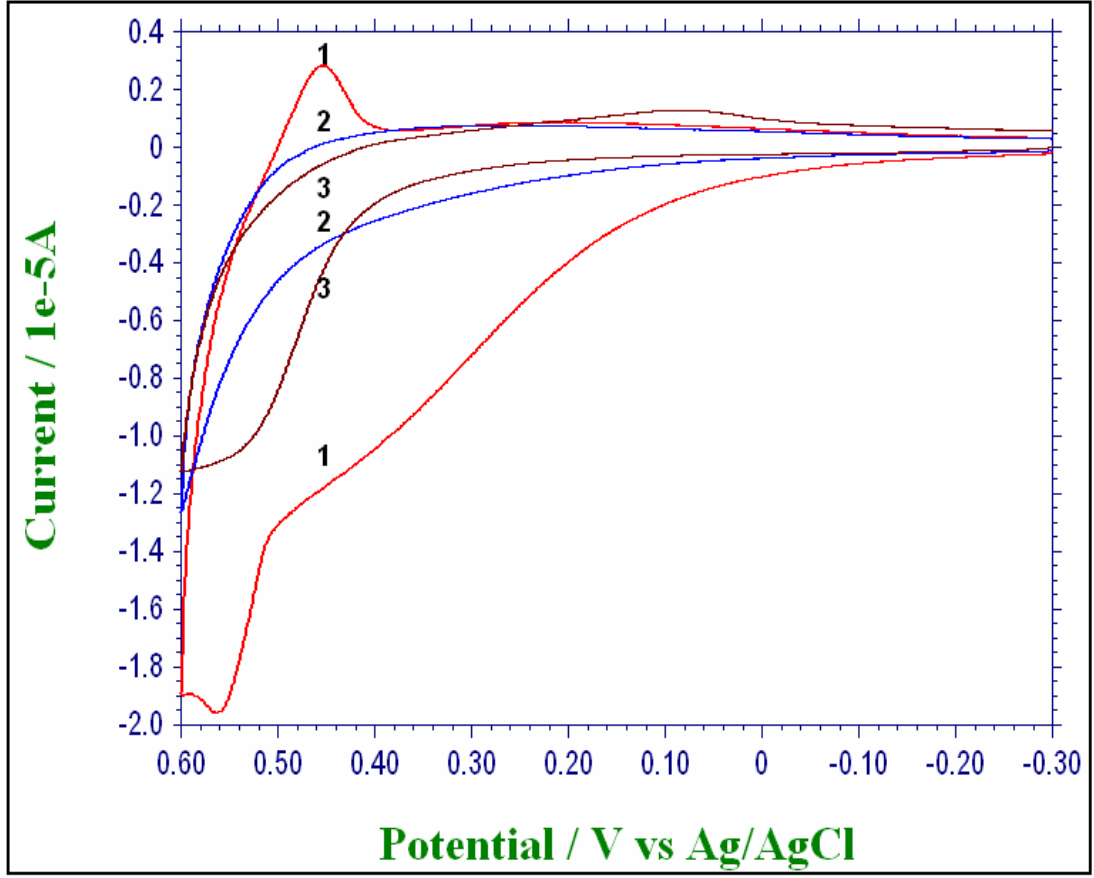
- | | |
|--|--|
| 1. Destek elektrolit | 2. 1+0,10mL $1,0 \times 10^{-2}$ M Katekol |
| 3. 2+0,30mL $1,0 \times 10^{-2}$ M Katekol | 4. 1+ 0,30mL $1,0 \times 10^{-2}$ M Kinon |
| 5. 4+0,40mL $1,0 \times 10^{-2}$ M Kinon | |

Bazik ortamda fenolün elektrokimyasal davranışının incelenmesine 0,05 M NaOH destek elektroliti ile devam edildi. Bu amaçla 5 mL 0,05 M NaOH'ın +0,6 V ile -0,3 V aralığında camısı karbon (GCE), Platin (Pt), paladyum (Pd), nikel (Ni) ve altın (Au) elektrotlarla dönüşümlü voltamogramı 100mV/s lik tarama hızında alındıktan sonra, üzerine fenol ilaveleri yapılarak yeniden aynı elektrotlarla dönüşümlü voltamogramı alındığında fenole ait bir pik gözlenmedi (Şekil 3.4. ve Şekil 3.5.).



Şekil 3.4. 0,05 M NaOH içerisinde farklı elektrotlarda fenolün elektrokimyasal davranışı (1)

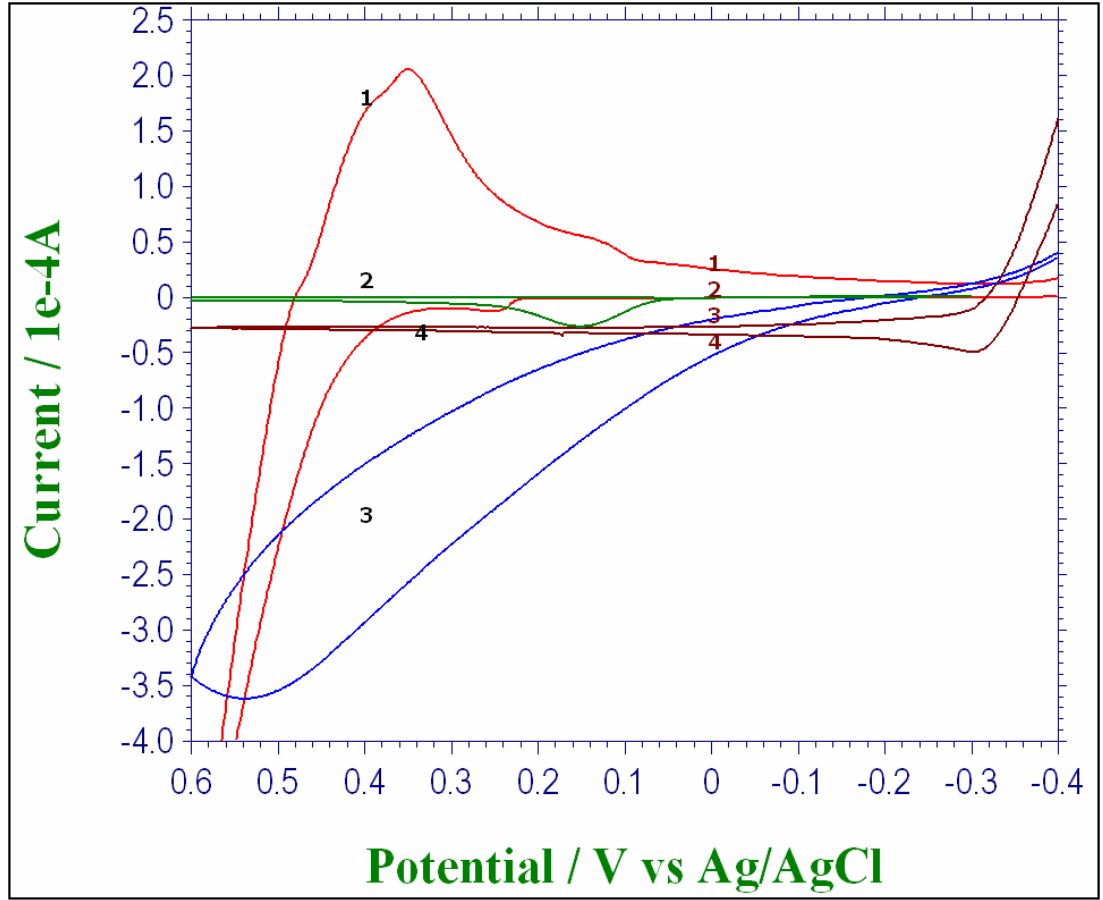
1. 5,0 mL 0,05 M NaOH destek elektrolitin GCE ile alınan voltamogramı.
2. 1+0,50 mL $1,0 \times 10^{-2}$ M Fenol'ün GCE ile alınan voltamogramı
3. 1+0,50 mL $1,0 \times 10^{-2}$ M Fenol'ün Pt elektrot ile alınan voltamogramı
4. 1+0,50 mL $1,0 \times 10^{-2}$ M Fenol'ün Pd elektrot ile alınan voltamogramı



Şekil 3. 5. 0,05 M NaOH içerisinde farklı elektrotlarda fenolün elektrokimyasal davranışı (2)

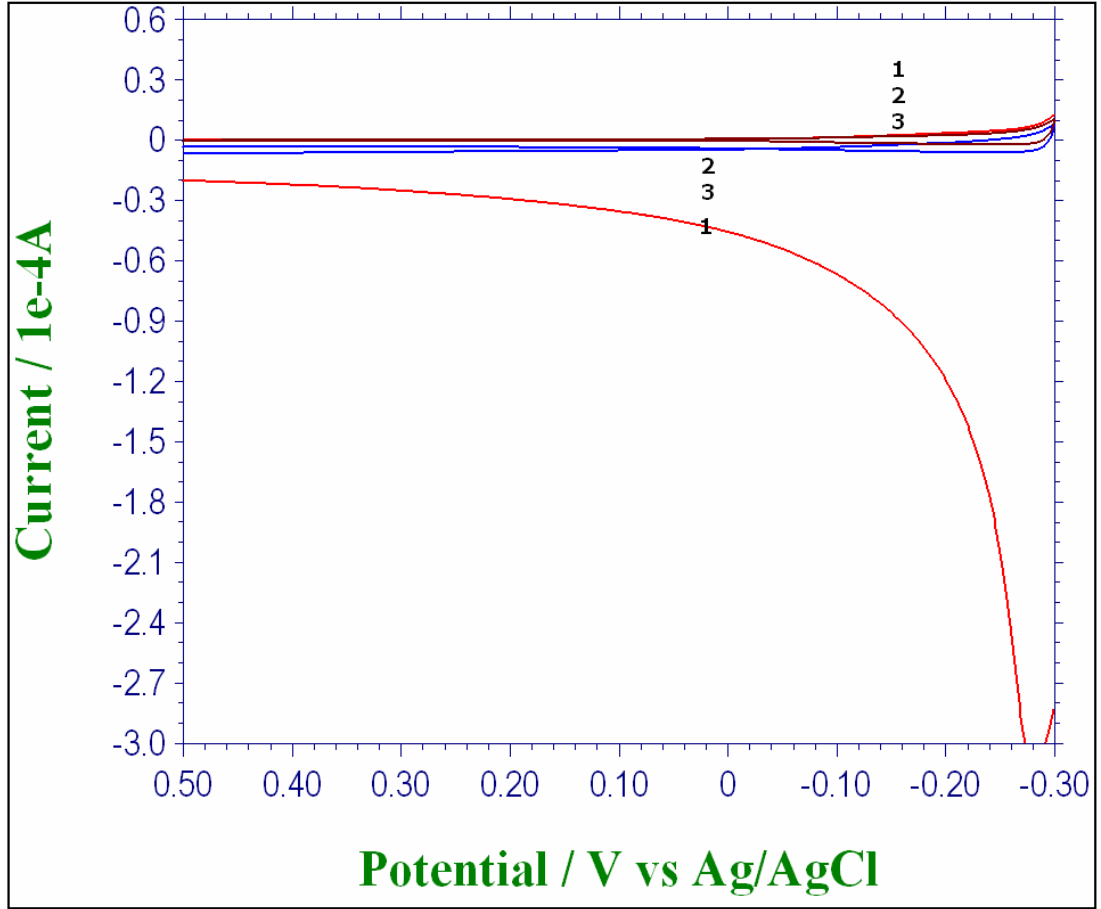
1. 5,0 mL 0,05 M NaOH destek elektrolitin Ni elektrotla alınan voltamogramı
2. 1+0,50 mL $1,0 \times 10^{-2}$ M Fenol'ün Ni elektrotla alınan voltamogramı
3. 1+0,50 mL $1,0 \times 10^{-2}$ M Fenol'ün Au elektrotla alınan voltamogramı

Asidik ortamda fenolün elektrokimyasal davranışını araştırmak için 0,01 M HNO_3 kullanıldı. Hücre içerisine alınan fenolün Pd, Pt, Ag, Ni, C ve GCE da ki davranışları +0,60 V ile -0,40 V aralığında CV ile incelendiğinde fenole ait bir indirgenme veya yükseltgenme piki gözlenmedi (Şekil 3.6. ve Şekil 3.7.).



Şekil 3.6. Fenolün elektrokimyasal davranışının HNO₃ destek elektrolitinde CV ile incelenmesi

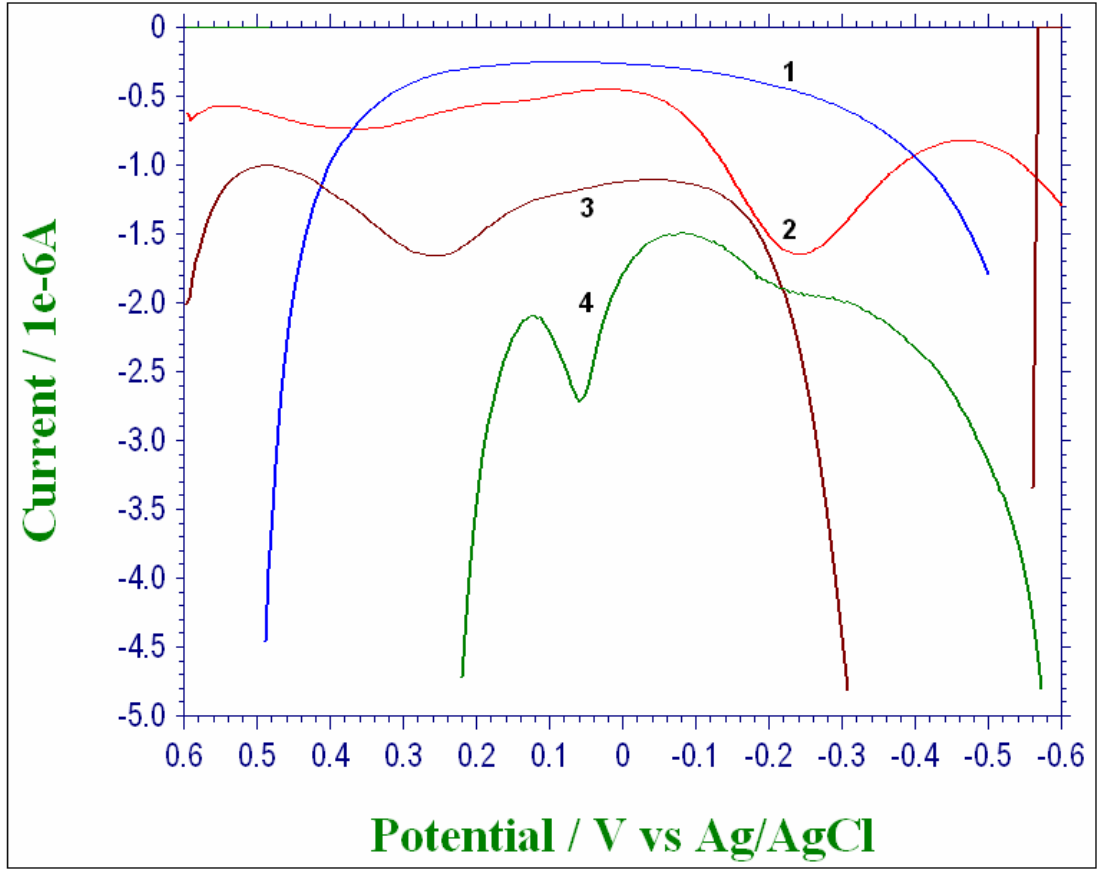
1. 5mL 0,01 M HNO₃ + 0,50 mL 1,0×10⁻² M Fenol Ag elektrot
2. 5mL 0,01 M HNO₃ + 0,50 mL 1,0×10⁻² M Fenol Ni elektrot
3. 5mL 0,01 M HNO₃ + 0,50 mL 1,0×10⁻² M Fenol Pd elektrot
4. 5mL 0,01 M HNO₃ + 0,50 mL 1,0×10⁻² M Fenol Pt elektrot



Şekil 3.7. Fenolün elektrokimyasal davranışının HNO₃ destek elektrolitinde Pt elektrot kullanılarak CV ile incelenmesi

1. 5mL 0,01 M HNO₃
2. 1+0,25 mL 1,0×10⁻² M Fenol
3. 2+0,25 mL 1,0×10⁻² M Fenol

pH 5,0 CH₃COOH/NaCH₃COO tamponu ortamında yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar ise aşağıda görülmektedir (Şekil 3.8.). Şekilden de görüldüğü gibi Altın, paladyum ve kobalt elektrotta fenole ait birer pik sırasıyla -0,20 V, 0,30 V ve 0,6 V görülmektedir. Yine Şekil 3.8.'den görüldüğü gibi paladyum elektrotun çalışma aralığının +0,60 V ile -0,15 V ve kobalt elektrot için çalışma aralığının +0,20 V ile -0,55 V gibi çok dar olduğu, altın elektrotun çalışma aralığının ise +0,60 V ile -0,60 V dan daha da geniş olduğu görülmektedir.

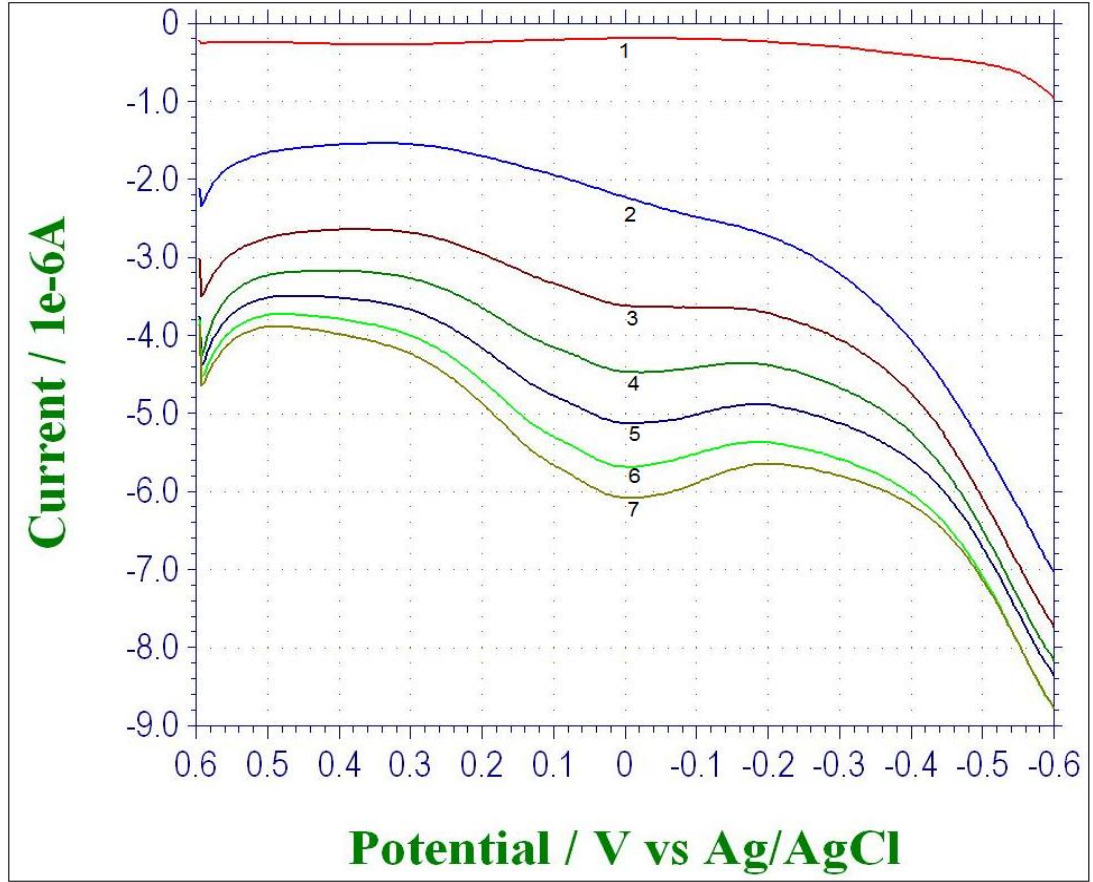


Şekil 3.8. Kare dalga voltametrisinde çalışma elektrodunun belirlenmesi

(pH 5,0 $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{NaCH}_3\text{COO}$ destek elektroliti üzerine 0,20 mL $1,0 \times 10^{-2}$ M Fenol ilave edildikten sonra farklı çalışma elektrolitleri ile alınan voltamogramlar.)

1. Nikel (Ni) elektrot
2. Altın (Au) elektrot
3. Paladyum (Pd) elektrot
4. Kobalt (Co) elektrot

pH 5,0 $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{NaCH}_3\text{COO}$ tamponu ortamında karbon elektrotla yapılan çalışma ise Şekil 3.9. da görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi çalışma elektrotu olarak karbon elektrot seçilip +0,60 V ve -0,60 V aralığında kare dalga voltamogram alındığında, fenol ilaveleri ile düzgün artışlar veren 0,0 V da bir tane pik gözlenmektedir. Suda çözülmüş oksijene ait indirgenme pikinin de burada çıktığı düşünüldüğünde, bu indirgenme pikinden yararlanmamızın pek mümkün olmayacağı söylenebilir. Ayrıca fenol ilaveleri ile piklerin difüzyon akımlarındaki artışlarda oldukça düşük seviyededir.

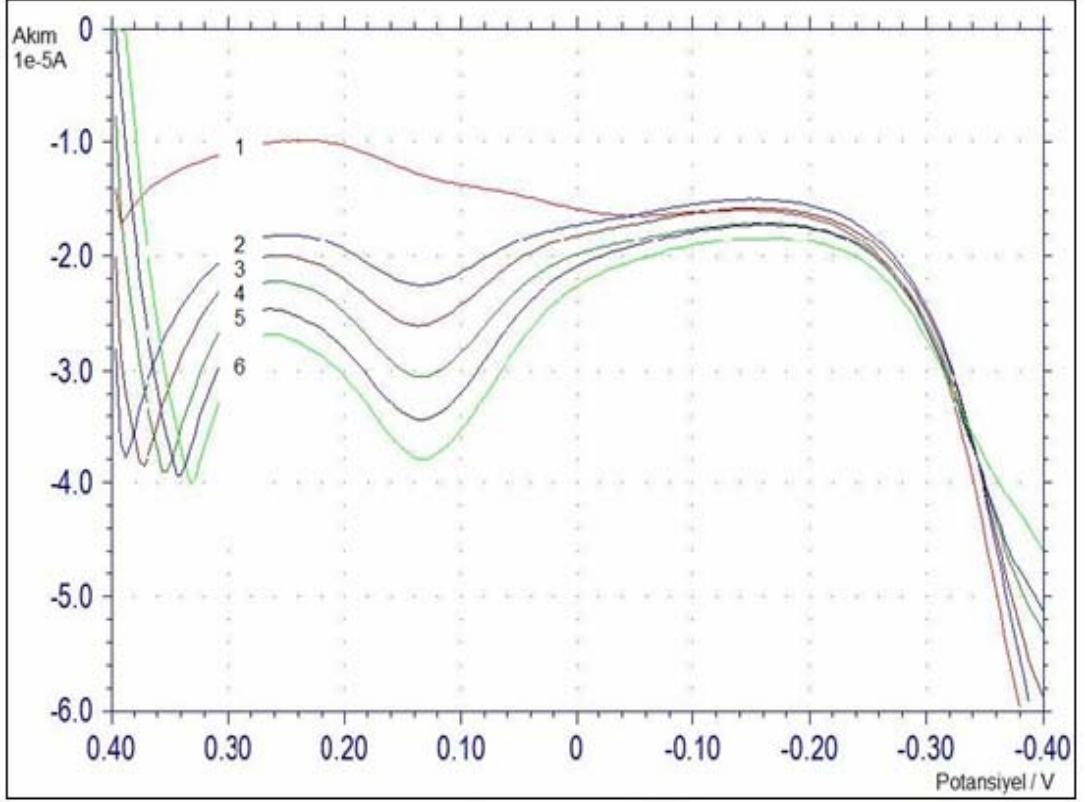


Şekil 3.9. pH=5 $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{NaCH}_3\text{COO}$ tamponu ortamında fenolün karbon elektrottaki davranışı

- | | |
|--|--|
| 1. 5 mL destek elektrolit | 2. 1 + 0,025 mL $1,0 \times 10^{-2}\text{M}$ Fenol |
| 3. 2+0,025 mL $1,0 \times 10^{-2}\text{M}$ Fenol | 4. 3 + 0,025 mL $1,0 \times 10^{-2}\text{M}$ Fenol |
| 5. 4+0,025 mL $1,0 \times 10^{-2}\text{M}$ Fenol | 6. 5 + 0,025 mL $1,0 \times 10^{-2}\text{M}$ Fenol |
| 7. 6+0,025 mL $1,0 \times 10^{-2}\text{M}$ Fenol | |

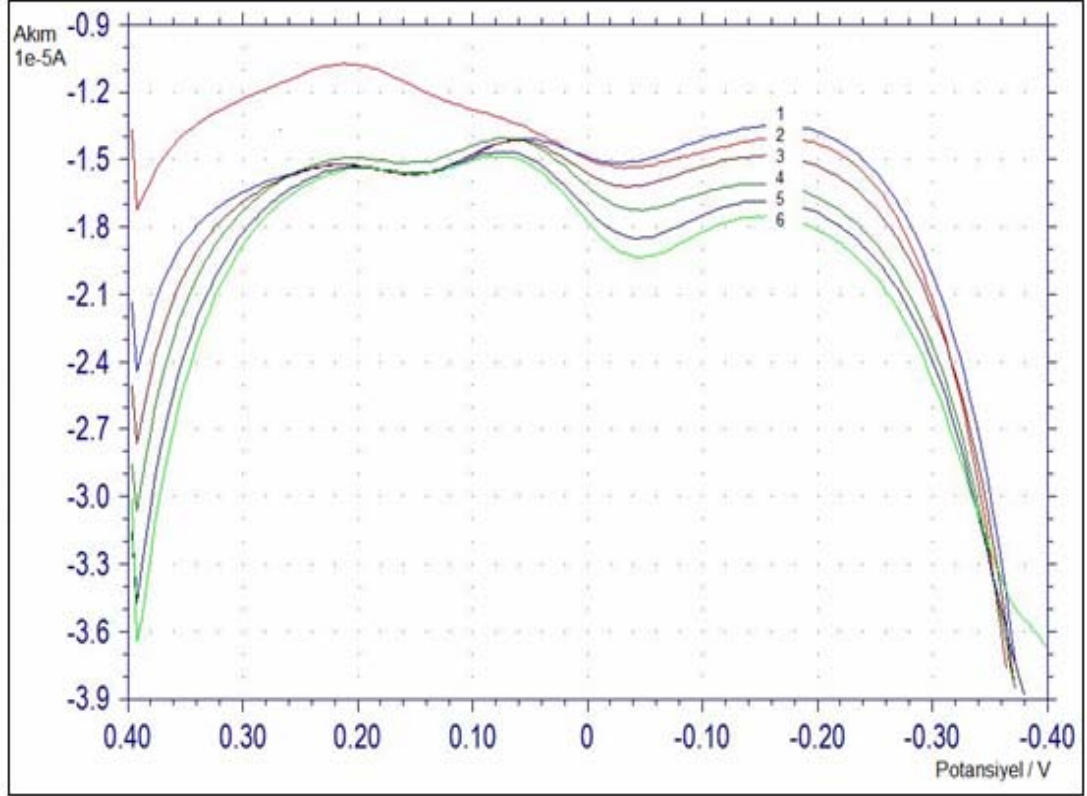
Fenolün yükseltgenme ürünleri olan katekol ve kinonun elektrokimyasal davranışlarını görmek için aynı destek elektrolit ve karbon elektrotla devam edildi. Bu çalışmalara ait voltamogramlar Şekil 3.10. ve Şekil 3.11. de görülmektedir. Buna göre katekol'e ait indirgenme piki +0,12 V da, kinon'a ait indirgenme piki ise -0,05 V da çıkmaktadır. Bu her iki bileşiğe ait indirgenme pikleri de fenole ait indirgenme pikleri gibi katekol ve kinon ilavelerine çok küçük cevaplar vermektedir. Ayrıca tayin seviyesi çok yüksek miktarlardadır. Daha düşük madde miktarları ile çalışıldığında özellikle kinon da,

voltamogramda çıkacak olan indirgenme piki daha da küçük olacağından piki ayırt etmek oldukça güçleşecektir.



Şekil 3.10. pH=5 $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{NaCH}_3\text{COO}$ tamponunda Karbon elektrotta katekolün Ag/AgCl referans elektroda karşı elektrokimyasal davranışı

1. 5 mL destek elektrolit
2. 1+0,20 mL $1,0 \times 10^{-2}$ M Katekol
3. 2+0,20 mL $1,0 \times 10^{-2}$ M Katekol
4. 3+0,20 mL $1,0 \times 10^{-2}$ M Katekol
5. 4+0,20 mL $1,0 \times 10^{-2}$ M Katekol
6. 5+0,20 mL $1,0 \times 10^{-2}$ M Katekol

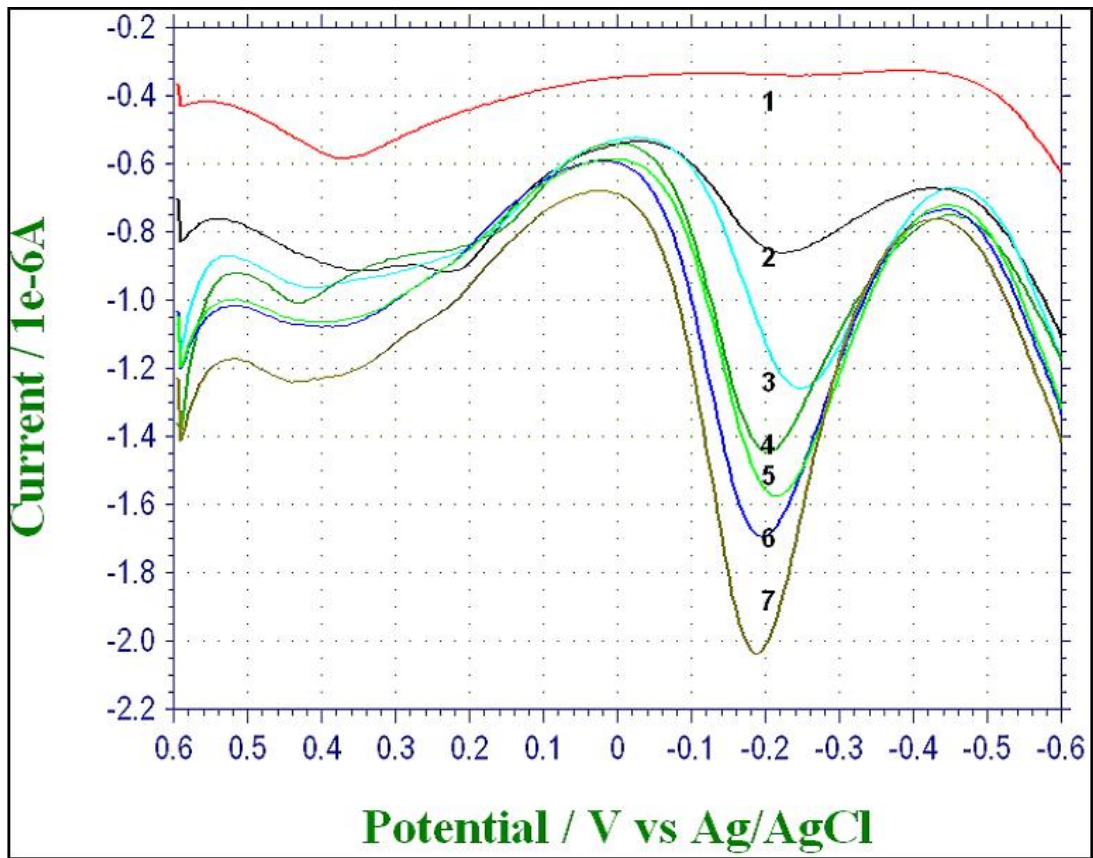


Şekil 3.11. Karbon elektrotta kinon'un Ag/AgCl referans elektroda karşı elektrokimyasal davranışı (pH=5 CH₃COOH/NaCH₃COO tamponu)

1. 5 mL destek elektrolit
2. 1 + 0,200 mL 1,0×10⁻²M Kinon
3. 2+ 0,200mL 1,0×10⁻²M Kinon
4. 3 + 0,200 mL 1,0×10⁻²M Kinon
5. 4+ 0,200mL 1,0×10⁻²M Kinon
6. 5 + 0,200 mL 1,0×10⁻²M Kinon

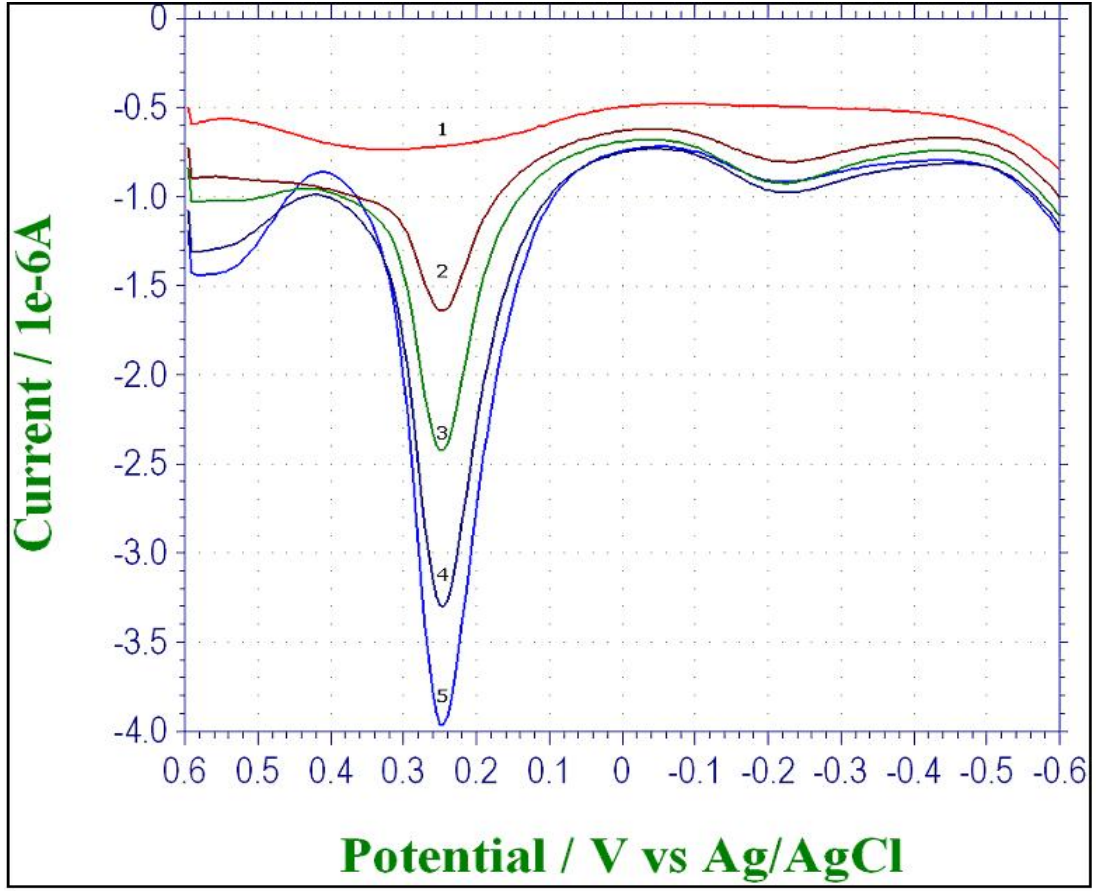
Altın elektrotta pH 5 asetik asit/sodyum asetat destek elektrolit içerisinde fenolün kare dalga voltametri ile elektrokimyasal davranışını incelediğimizde şekil 3.8. de fenole ait -0,20 V da bir pik gözlenmişti. Bu pikin araştırılmasına karar verildi. Bunun için alınan 5 mL pH 5,0 CH₃COOH/NaCH₃COO destek elektrolitinin +0,60 V ve -0,60 V aralığında kare dalga voltamogramı alındı. Üzerine yapılan fenol ilavesinde -0,20 V da ki pik gözlendi. Üzerine yapılan sonraki fenol ilavelerinde -0,20 V da ki pikte oldukça yüksek difüzyon akımı artışları gözlendi (Şekil 3.12.).

Bunun üzerine fenolün yükseltgenme ürünleri olan katekol ve kinonun pH 5,0 $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{NaCH}_3\text{COO}$ destek elektrolitinde altın elektrotla elektrokimyasal davranışı kare dalga voltametri ile incelendi. +0,60 V ve -0,60 V aralığında altın elektrotta katekolün +0,26 V da, kinonun ise +0,16 V da birer tane indirgenme piki verdikleri tespit edildi (Şekil 3.13., 3.14.). Şekillerden de görüldüğü gibi fenol, katekol ve kinon ilaveleri ile piklerin difüzyon akımlarındaki artışları oldukça düzenlidir.



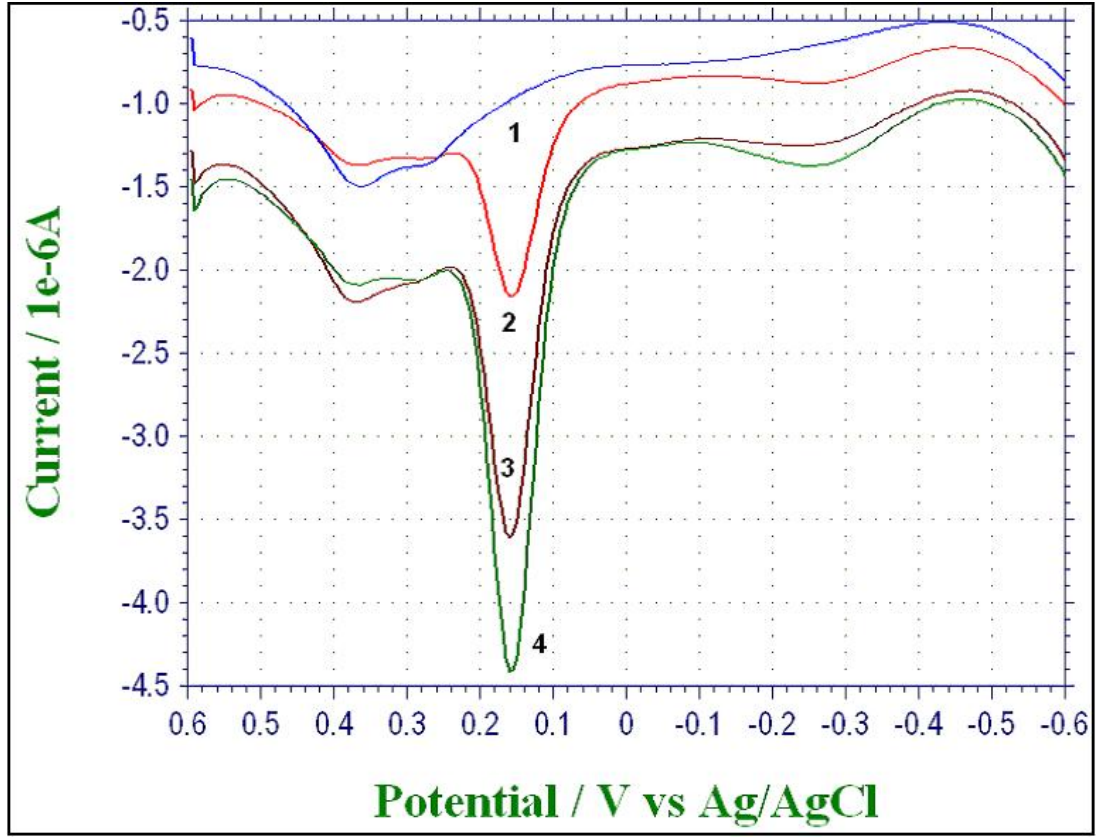
Şekil 3.12. Fenolün altın elektrotta pik potansiyelinin belirlenmesi (pH 5,0 $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{NaCH}_3\text{COO}$ ortamında)

1. 5mL $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{NaCH}_3\text{COO}$
2. 1+0,025 mL $1,0 \times 10^{-2}$ M fenol
3. 2+0,025 mL $1,0 \times 10^{-2}$ M fenol
4. 3+0,025 mL $1,0 \times 10^{-2}$ M fenol
5. 4+0,025 mL $1,0 \times 10^{-2}$ M fenol
6. 5+0,025 mL $1,0 \times 10^{-2}$ M fenol
7. 6+0,025 mL $1,0 \times 10^{-2}$ M fenol



Şekil 3.13. Katekolün kare dalga voltametrisinde pik potansiyelinin belirlenmesi (pH=5 $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{NaCH}_3\text{COO}$ ortamında)

1. 5 mL $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{NaCH}_3\text{COO}$
2. 1+0,025 mL $1,0 \times 10^{-2}$ M katekol
3. 2+0,025 mL $1,0 \times 10^{-2}$ M katekol
4. 3+0,025 mL $1,0 \times 10^{-2}$ M katekol
5. 4+0,025 mL $1,0 \times 10^{-2}$ M katekol



Şekil 3.14. Kinonun kare dalga voltamogramı

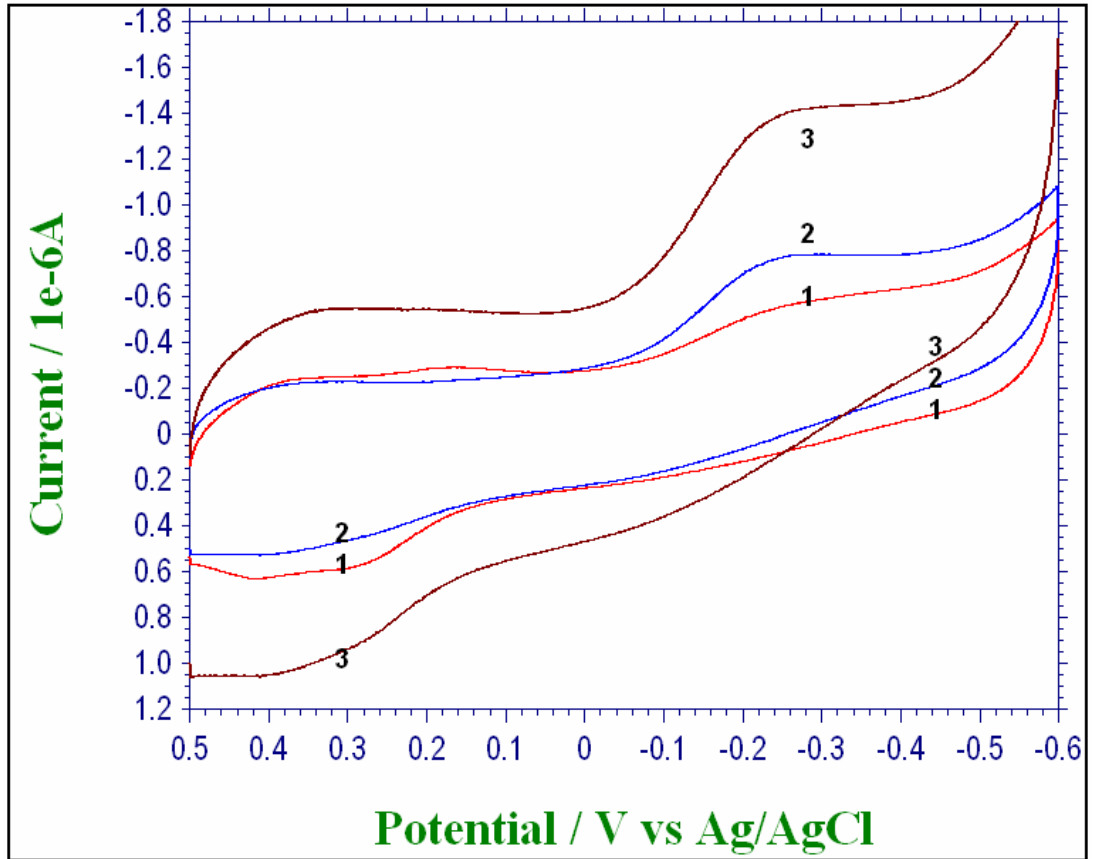
1. 5 mL pH=5 CH₃COOH/NaCH₃COO destek elektroliti
2. 1+0,250 mL 1,0×10⁻² M kinon
3. 2+0,250 mL 1,0×10⁻² M kinon
4. 3+0,25 0mL 1,0×10⁻² M kinon

Altın elektrotla yapılan çalışmalardan da görüldüğü gibi, hem fenol, hem de katekol ve kinon pikleri ilavelere oldukça düzenli ve iyi cevaplar vermektedir. Bu nedenle fenolün nicel analizinin pH 5,0 CH₃COOH/NaCH₃COO destek elektroliti ve altın (Au) elektrotla yapılmasına karar verildi.

3.4. Dönüşümlü Voltametri ile Yapılan Çalışmalar

3.4.1. Fenolün dönüşümlü voltamogramı (CV)

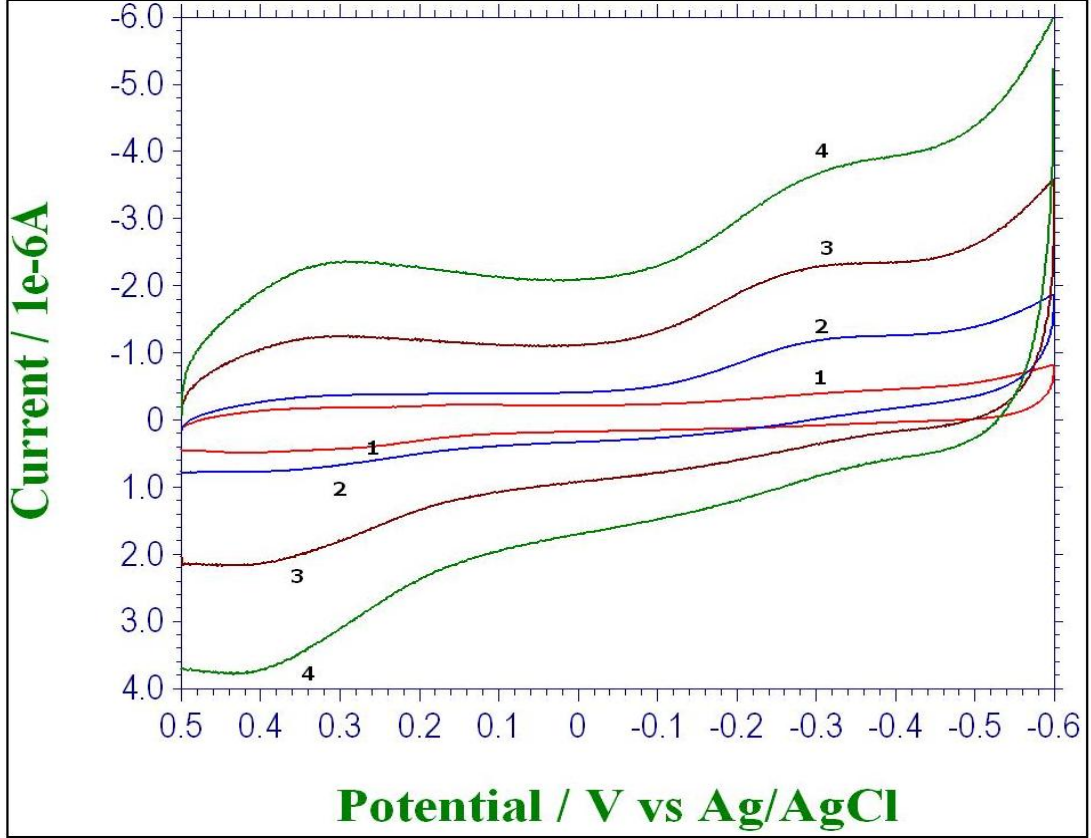
5 mL pH 5 $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{NaCH}_3\text{COO}$ destek elektrolitinin 100 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltamogramı alındıktan sonra, içerisine 0,500 mL 1×10^{-2} M fenol ilave edilerek dönüşümlü voltamogramı alındığında -0,20 V da bir pik gözlemlendi. Üzerine yapılan fenol ilaveleriyle -0,20 V'da ki pikin büyüdüğü görüldü (Şekil 3.15.). Pikin anodiğinin gözlenememesi nedeni ile geri dönüşümsüz olduğuna karar verildi.



Şekil 3.15. pH=5 $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{NaCH}_3\text{COO}$ ortamında fenolün dönüşümlü voltamogramı

1. 5 mL pH 5,0 $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{NaCH}_3\text{COO}$
2. 1+0,25 mL $1,0 \times 10^{-2}$ M Fenol
3. 2+ 0,25 mL $1,0 \times 10^{-2}$ M Fenol

Artan tarama hızlarına karşı alınan voltamogramlarda pik potansiyelinin değişmediği görüldü (Şekil 3.16.).

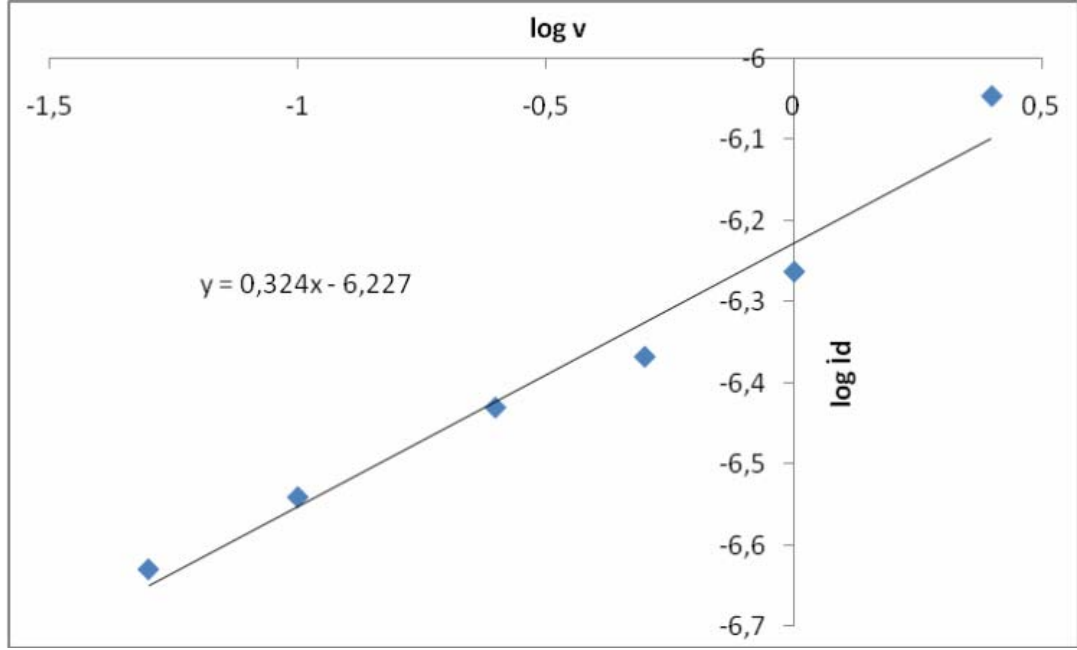


Şekil 3.16. pH=5 $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{NaCH}_3\text{COO}$ ortamında fenolün dönüşümlü voltamogramı

1. Tarama hızı 25 mV/s
3. Tarama hızı 100 mV/s

2. Tarama hızı 50 mV/s
4. Tarama hızı 250 mV/s

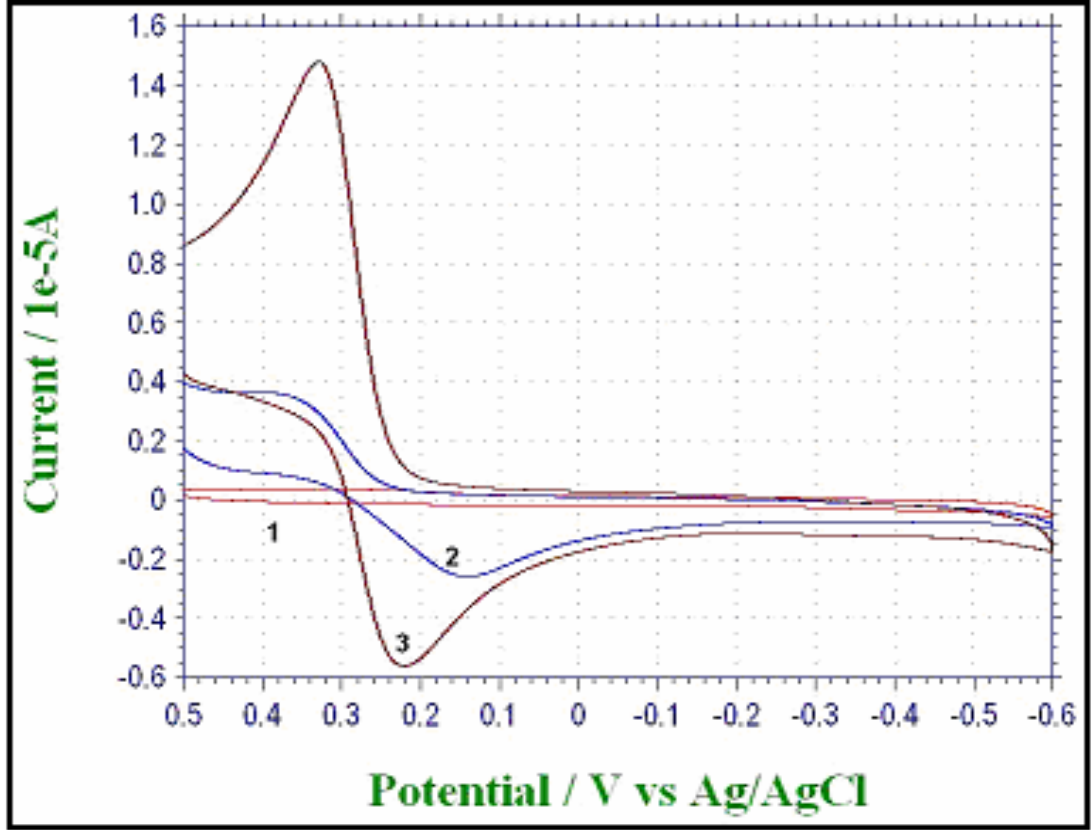
Tarama hızının logaritmasının pik akımının logaritmasına karşı grafiği incelendiğinde, eğimin 0,324 olduğu görülmektedir (Şekil 3.17). Bu nedenle pH=5 $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{NaCH}_3\text{COO}$ ortamında fenol ilaveleri ile ortaya çıkan bu pikin difüzyon karakterli olduğu söylenebilir [47].



Şekil 3.17. Fenolün difüzyon akımının logaritmasının tarama hızının logaritmasına karşı grafiği

3.4.2. Katekolün dönüşümlü voltamogramı

5 mL destek elektrolit içerisine 0,25 mL 1×10^{-2} M katekol ilaveleri yapılarak her ilaveden sonra 100 mV/s'lik tarama hızında dönüşümlü voltamogramlar alındığında katekolün 0,31 V da anodik ve 0,25 V da katodik olmak üzere birer tane pik verdikleri görüldü (Şekil 3.18.).

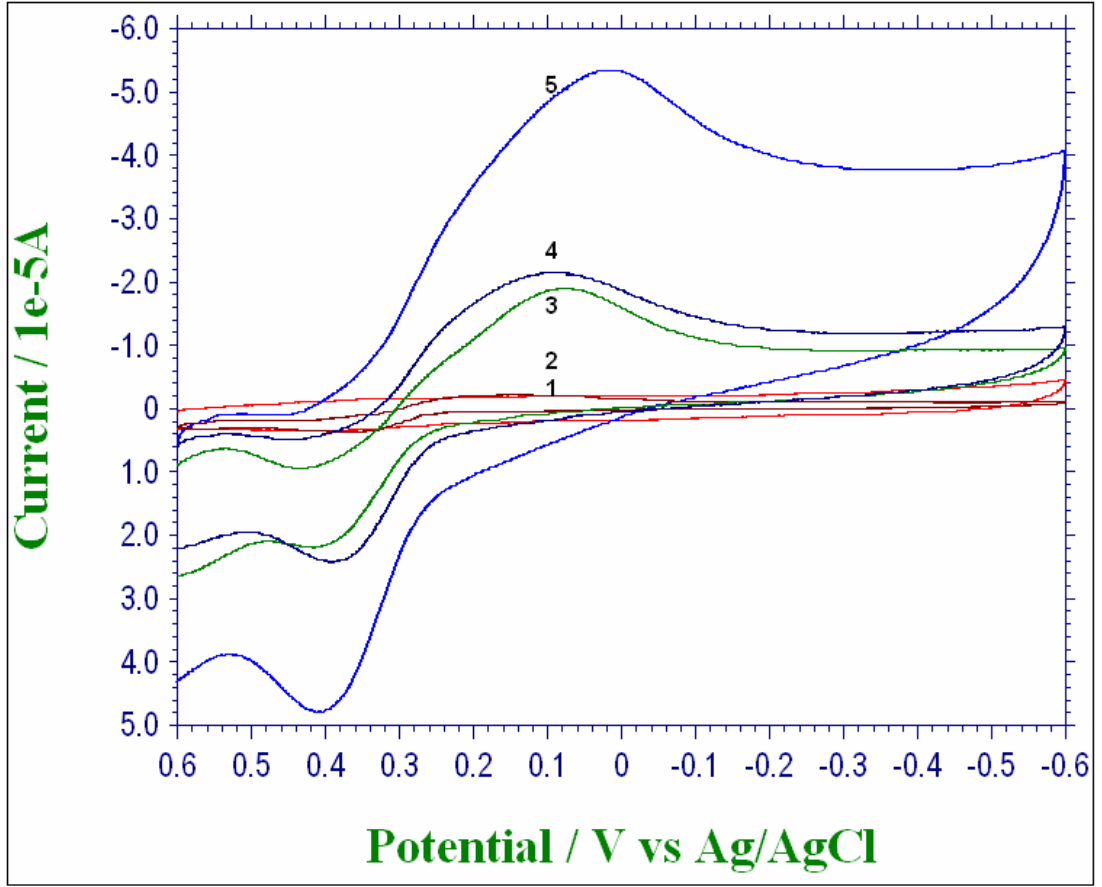


Şekil 3.18. 100 mV/s tarama hızında katekol'ün dönüşümlü voltamogramı

1. 5,0 mL pH 5 $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{NaCH}_3\text{COO}$ tampon çözeltisi
2. 1+0,250 mL 1×10^{-2} M katekol
3. 2+0,250 mL 1×10^{-2} M katekol

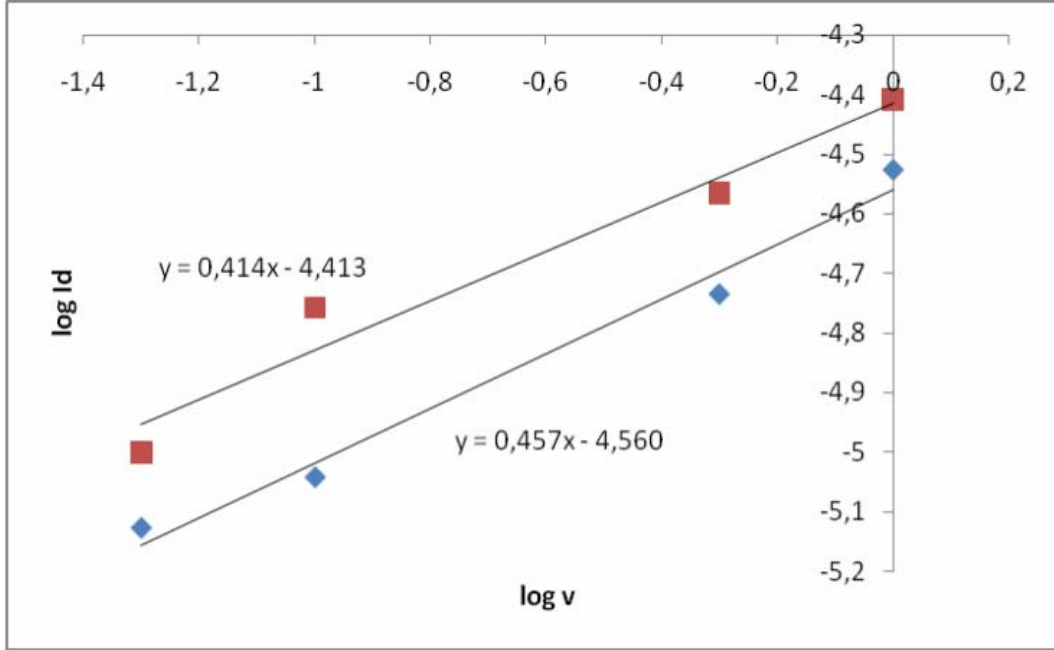
Yeniden hazırlanan hücre içerisine 0,20 mL 1×10^{-2} M katekol alınarak voltamogramı alındı. Tarama hızı değiştirilerek alınan daha sonraki voltamogramlardan tarama hızının logaritmasına karşı difüzyon akımının logaritması grafiğe geçirildi (Şekil 3.19., 3.20.). Piklerin katodik olanının eğiminin 0,457 anodik olanının ise 0,414 olduğu görüldü. Bu sonuçlardan piklerin difüzyon kontrollü olduğu görülmektedir.

$|E_{pa} - E_{pc}| = |0,25 - 0,31| = 0,06$ V olduğundan tek elektronlu bir indirgenme olduğu söylenebilir.



Şekil 3.19. pH 5,0 $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{NaCH}_3\text{COO}$ ortamında katekolün dönüşümlü voltamogramı

1. Destek elektrolit
2. Tarama hızı 50 mV/s
3. Tarama hızı 500 mV/s
4. Tarama hızı 1000 mV/s
5. Tarama hızı 5000 mV/s

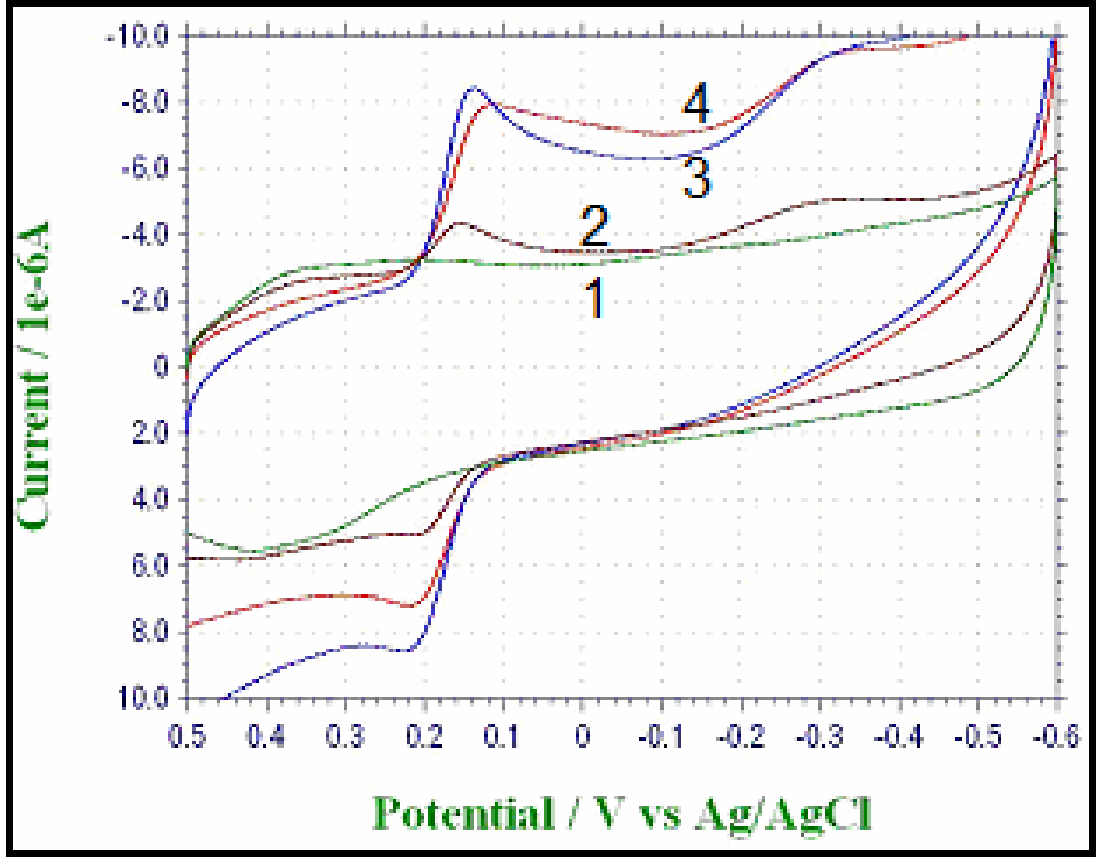


Şekil 3. 20. Katekolün difüzyon akımının logaritmasının, tarama hızının logaritmasına karşı grafiği

3.4.3. Kinonun dönüşümlü voltamogramı

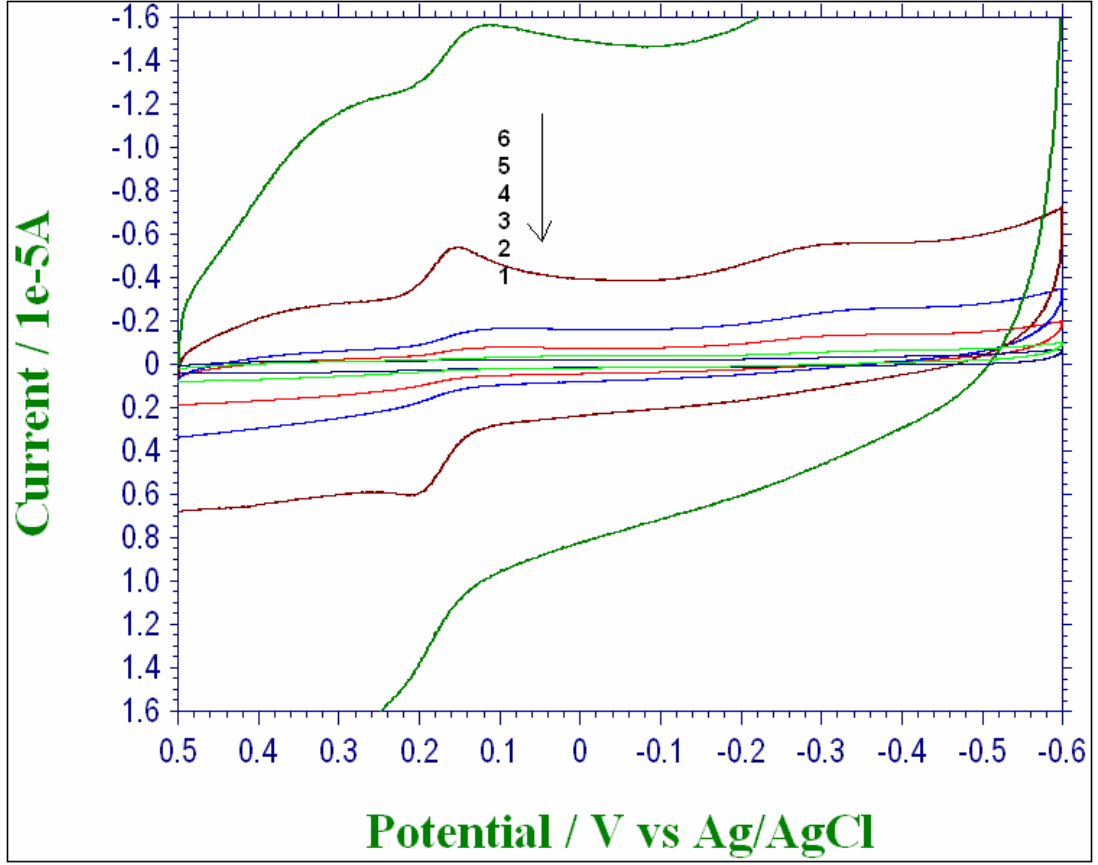
5mL pH 5,0 $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{NaCH}_3\text{COO}$ destek elektrolitin voltamogramı alındı. Üzerine 0,250 mL 1×10^{-2} M kinon ilaveleri yapıldı. Her ilaveden sonra 100 mV/s'lik tarama hızında dönüşümlü voltamogramlar alındığında kinonun 0,21 V da anodik ve 0,16 V da katodik olmak üzere birer tane pik verdikleri görüldü (Şekil 3.21.). Tarama hızı değiştirilerek alınan daha sonraki voltamogramlardan tarama hızının logaritmasına karşı difüzyon akımının logaritması grafiğe geçirildi (Şekil 3.22., 3.23.). Piklerin katodik olanının eğiminin 0,817, anodik olanının ise 0,840 olduğu görüldü. Bu sonuçlardan kinonun piklerinin adsorpsiyon kontrollü olduğu görülmektedir.

$|E_{pa} - E_{pc}| = |0,22 - 0,16| = 0,06$ V olarak bulundu. Bu da tek elektronlu bir indirgenme yükseltgenmeye aittir.



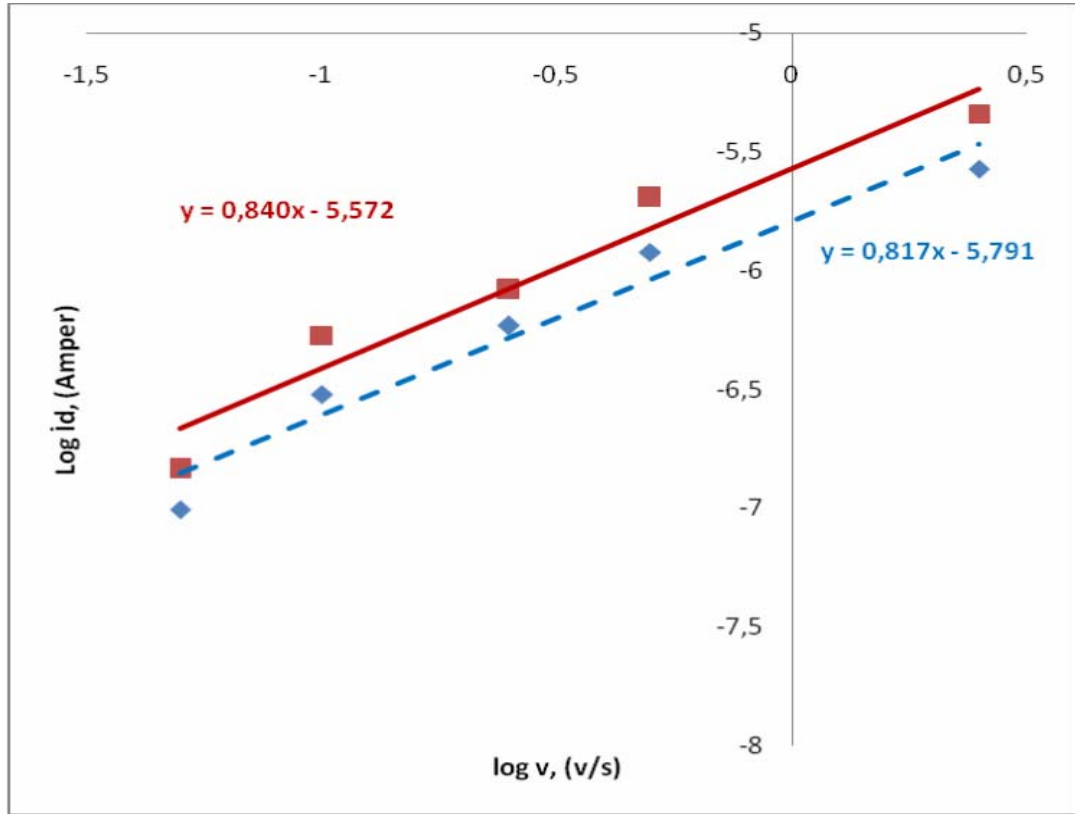
Şekil 3. 21. 100 mV/s tarama hızında kinonun dönüşümlü voltamogramı

1. 5,0 mL pH 5,0 $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{NaCH}_3\text{COO}$ destek elektrolit
2. 1+0,250 mL 1×10^{-2} M kinon
3. 2+0,250 mL 1×10^{-2} M kinon
4. 2+0,250 mL 1×10^{-2} M kinon



Şekil 3.22. pH 5,0 $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{NaCH}_3\text{COO}$ ortamında katekolün dönüşümlü voltamogramı

1. pH 5,0 $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{NaCH}_3\text{COO}$ destek elektrolit
2. Tarama hızı 50 mV/s
3. Tarama hızı 100 mV/s
4. Tarama hızı 250 mV/s
5. Tarama hızı 500 mV/s
6. Tarama hızı 2500 mV/s

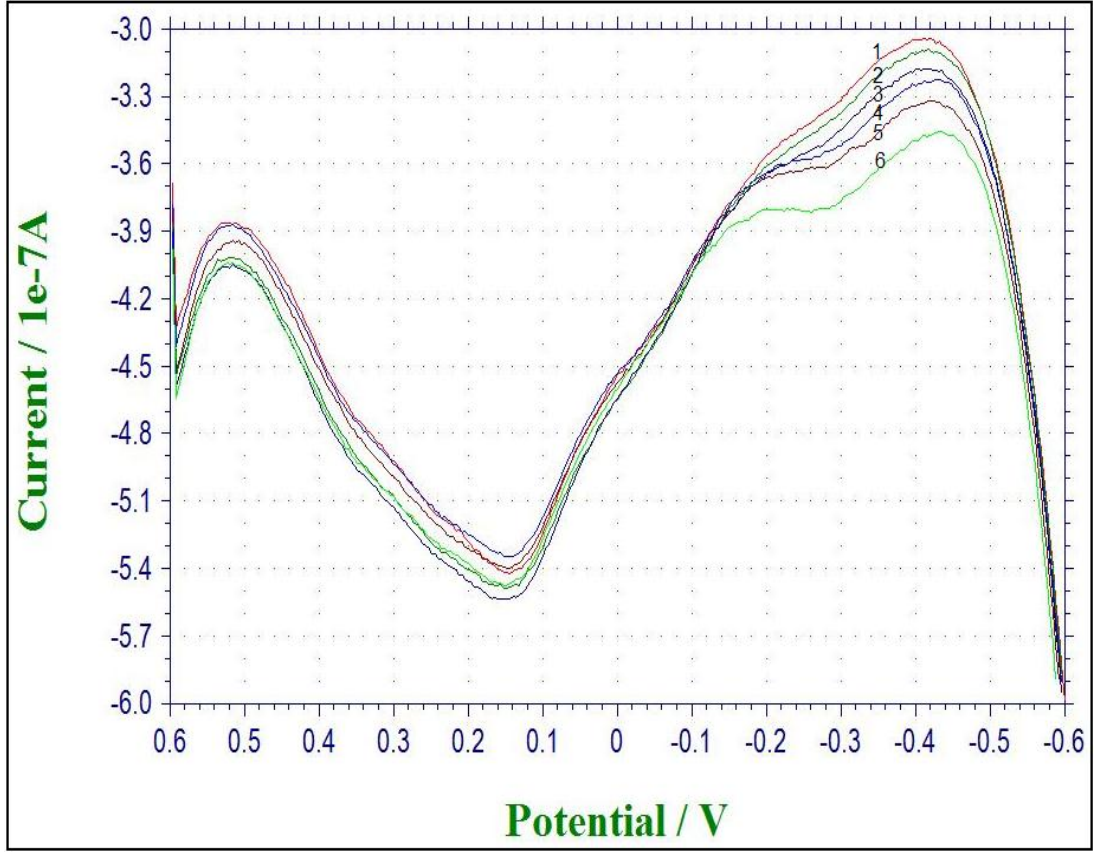


Şekil 3.23. Kinonun difüzyon akımının logaritmasının, tarama hızının logaritmasına karşı grafiği

3.5. Fenolün Kare Dalga Voltametrisi ile Nicel Tayini

3.5.1. Fenolün kantitatif tayin sınırlarının belirlenmesi

Fenol için pH 5 asetik asit/sodyum asetat destek elektroliti ortamında gözlenebilme sınırı (C_{LOD}) ve tayin sınırı (C_{LOQ}) çalışması yapıldı. Bu amaçla hücre içerisine 5 mL pH 5 asetik asit/sodyum asetat destek elektroliti ilave edildikten sonra voltamogramı alındı. Destek elektrolit üzerine 0,005 mL $1,0 \times 10^{-2}$ M fenol ilaveleri yapıldıktan sonra tekrar voltamogramı alındığında -0,20 V da çok küçük bir sinyal gözlemlendi. Üzerine yapılan aynı miktardaki fenol ilavelerinden sonra alınan voltamogramlarda, bu sinyalin 0,010 mL $1,0 \times 10^{-2}$ M fenol ilavesinden sonra büyüdüğü görüldü. 0,020 mL den sonraki fenol ilaveleri ile -0,20 V daki pikin daha düzenli büyüdüğü görüldü (Şekil 3.24.). Aynı deney beş defa tekrarlandı. Daha sonra fenol için kalibrasyon grafiği çizildi ve grafiğin eğimi (k) hesaplandı. Oluşturulan derişim-akım grafikleri yardımıyla okunan beş akım değerine karşılık gelen derişim değerleri belirlendi. Standart sapmaları (s) hesaplandı. $C_{LOD} = 3s/k$ formülünden fenol için C_{LOD} bulundu. C_{LOD} değerinin üç katı ise C_{LOQ} olarak hesaplandı. Buna göre $C_{LOD} = 1,25 \times 10^{-6}$ M olarak, $C_{LOQ} = 3,75 \times 10^{-6}$ M fenol olarak bulunmuştur.



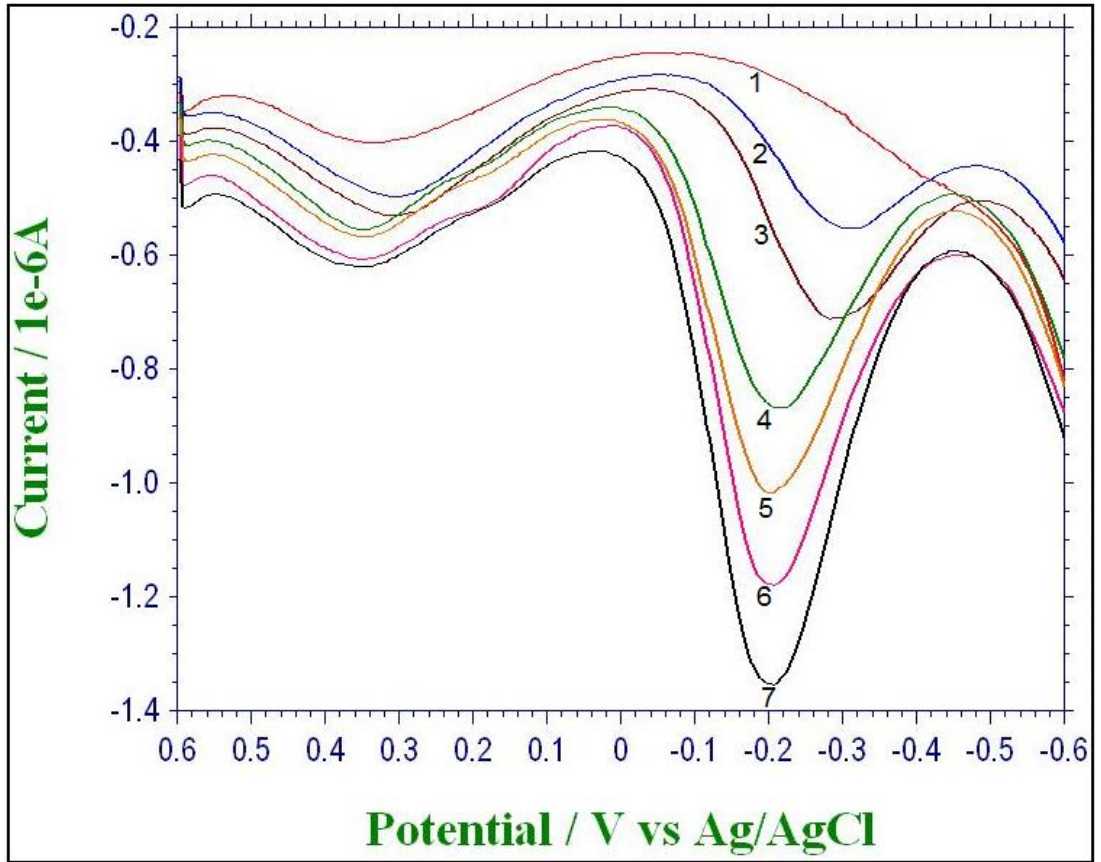
Şekil 3.24. Fenole ait pikin görülebileceği en küçük miktarın belirlenmesi (pH 5,0 $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{NaCH}_3\text{COO}$ ortamında Ag/AgCl referans elektroda karşı)

1. 5 mL $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{NaCH}_3\text{COO}$
2. 1+0,005mL $1,0 \times 10^{-2}\text{M}$ fenol
3. 2+0,005mL $1,0 \times 10^{-2}\text{M}$ fenol
4. 3+0,005mL $1,0 \times 10^{-2}\text{M}$ fenol
5. 4+0,005mL $1,0 \times 10^{-2}\text{M}$ fenol
6. 5+0,005mL $1,0 \times 10^{-2}\text{M}$ fenol

Fenol için kalibrasyon grafiği çizilmesi amacıyla 5 mL pH 5,0 $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{NaCH}_3\text{COO}$ destek elektroliti alındı. Gerekli işlemlerden sonra kare dalga voltamogramı alındı. Üzerine 0,025 mL $1,0 \times 10^{-2}$ M fenol ilaveleri yapılarak voltamogramlar alındı (Şekil 3.25.). Çalışma hücresine ilave edilen fenolün konsantrasyonuna karşı difüzyon akımı grafiğe geçirilerek kalibrasyon grafiği hazırlandı (Şekil 3.26.).

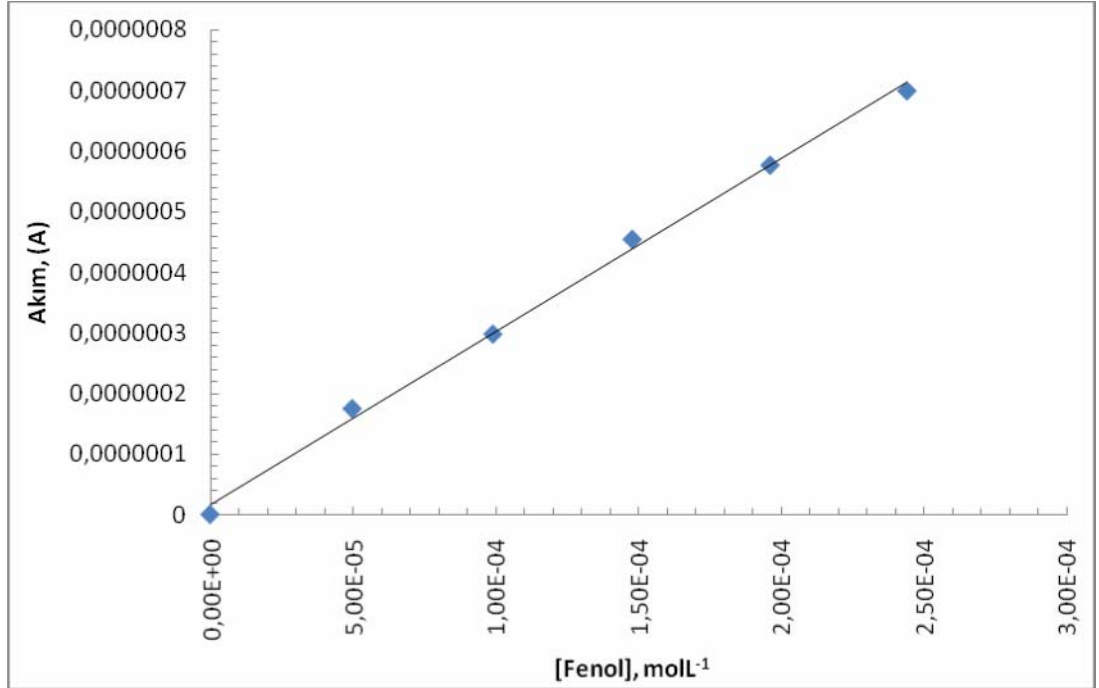
Çizelge 3.1. pH 5,0 $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{NaCH}_3\text{COO}$ destek elektrolit ortamında fenole ait derişim ve pik akımları

	1	2	3	4	5	6	7
Eklenen C_{Fenol} (mol/L) ($\times 10^5$)	0	4,98	9,90	14,8	19,6	24,4	29,1
i_p ; Amper($\times 10^{-7}$)	0	1,82	2,89	4,47	5,61	6,88	8,61



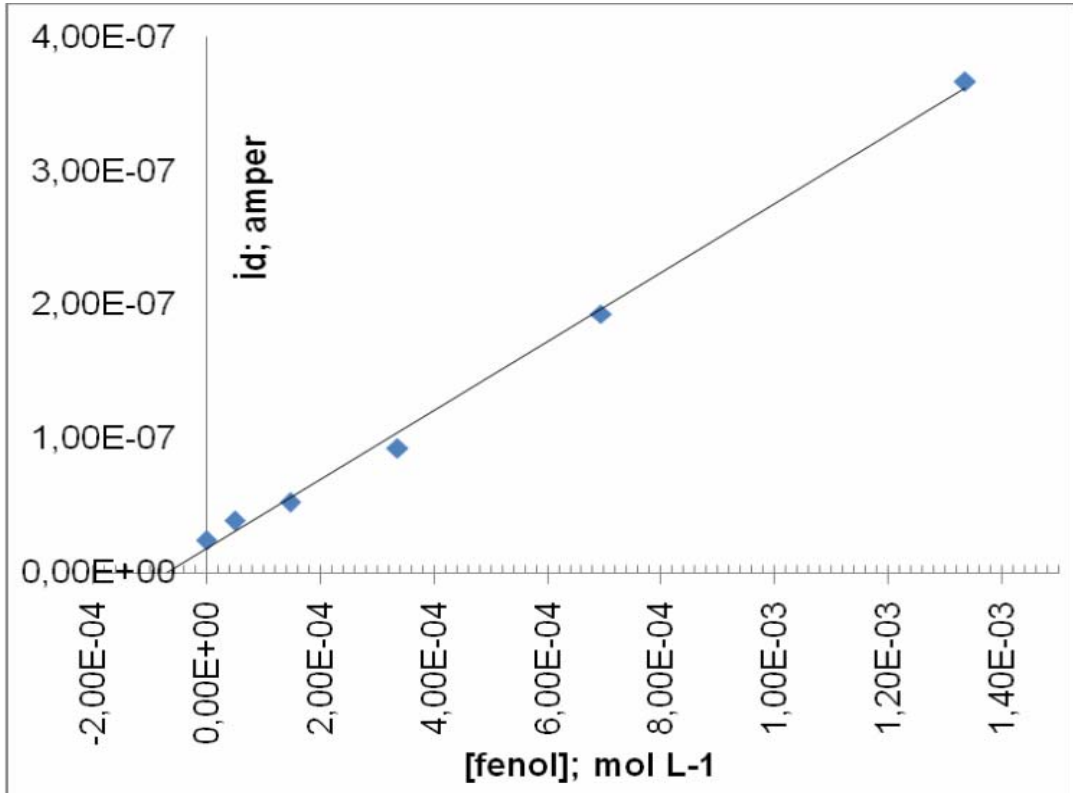
Şekil 3.25. pH=5 $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{NaCH}_3\text{COO}$ ortamına fenol ilaveleri ile elde edilen voltamogram

1. 5 mL destek elektrolit
2. 1+0,025 mL $1,0 \times 10^{-2}$ M Fenol
3. 2+0,025 mL $1,0 \times 10^{-2}$ M Fenol
4. 3+0,025 mL $1,0 \times 10^{-2}$ M Fenol
5. 4+0,025 mL $1,0 \times 10^{-2}$ M Fenol
6. 5+0,025 mL $1,0 \times 10^{-2}$ M Fenol
7. 6+0,025 mL $1,0 \times 10^{-2}$ M Fenol

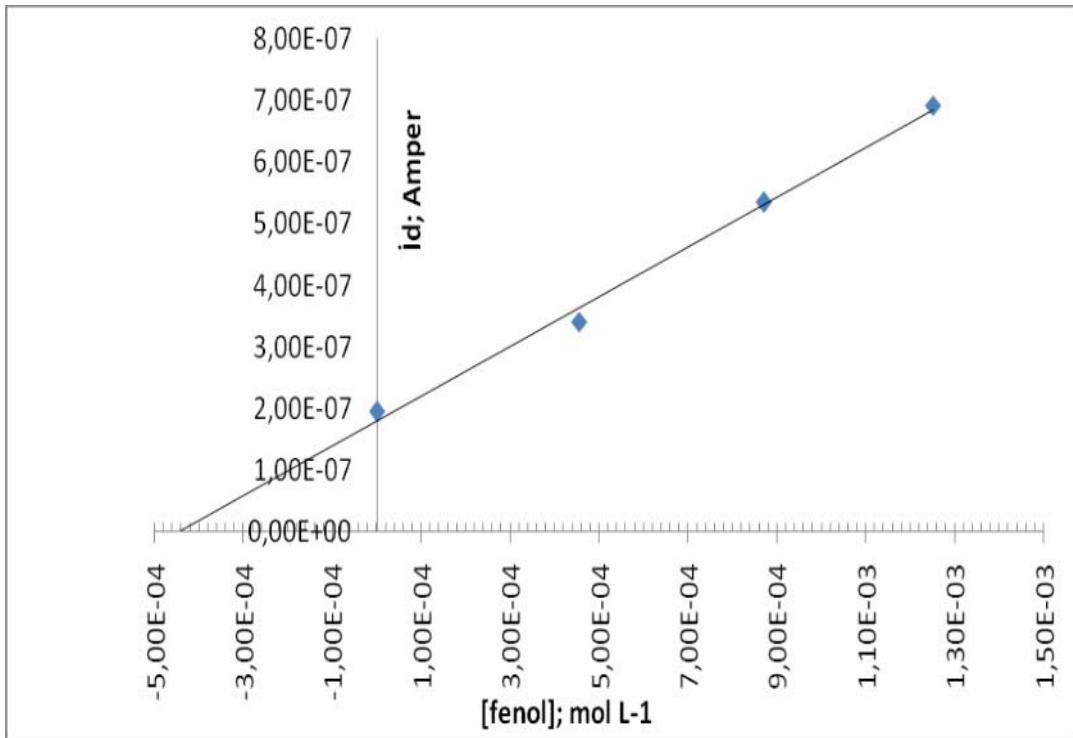


Şekil 3.26. Fenol' e ait kalibrasyon grafiği (Altın elektrot, Ag/AgCl_(Doygun))

Standart ekleme metodu birbirinden farklı ve bağımsız $4,97 \times 10^{-5}$ M ve $4,76 \times 10^{-4}$ M fenol konsantrasyonu için yine bağımsız üçer deney yapıldı. Çalışma hücresi içerisine 5mL pH 5,0 $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{NaCH}_3\text{COO}$ destek elektroliti alındıktan sonra üzerine hücre içerisinde $4,97 \times 10^{-5}$ M olacak şekilde fenol ilavesi yapıldı. Kare dalga voltamogramı alındıktan sonra üzerine standart ilaveleri yapılarak yine kare dalga voltamogramlar alındı. İlave edilen standart fenol konsantrasyonlarına karşı difüzyon akımları grafiğe geçirilerek çizilen doğrunun x eksenini – bölgede kestiği nokta çözeltideki bilinmeyen fenol konsantrasyonu olarak belirlendi (Şekil 3.27., Şekil 3.28., Çizelge 3.2.). Aynı işlem $4,76 \times 10^{-4}$ M fenol içinde tekrarlandı.



Şekil 3.27. Fenol' e ait standart ekleme grafiği (1)



Şekil 3.28. Fenol' e ait standart ekleme grafiği (2)

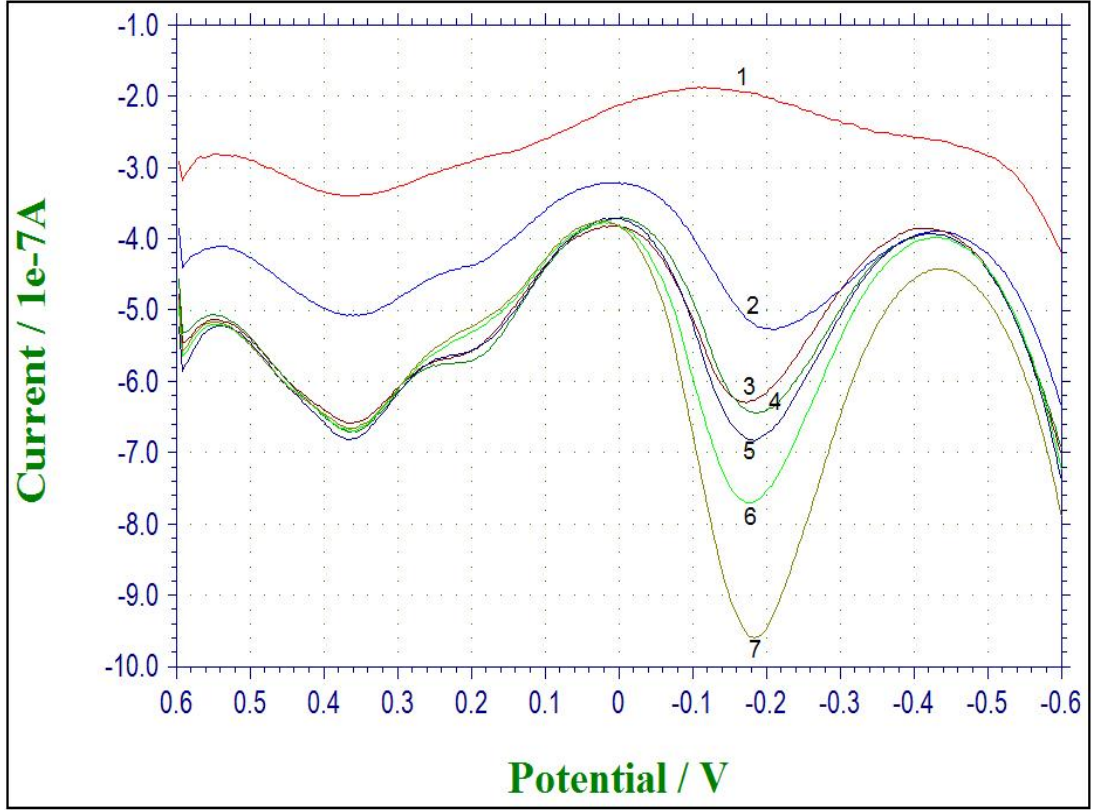
Çizelge 3.2. pH 5,0 CH₃COOH/NaCH₃COO destek elektroliti ortamında fenol için standart ekleme metodunun istatistiki değerlendirilmesi

	İlave Edilen (×10 ⁵ M)	Bulunan (×10 ⁵ M)	Ortalama (×10 ⁵ M)	Standart Sapma (×10 ⁵)	$\bar{x} \pm \frac{t^* s}{\sqrt{N}}$	% Hata
	fenol	fenol	fenol	fenol	fenol	fenol
1	4,98	5,50	4,80	0,62	$(4,80 \pm 1,04) \times 10^{-5}$	-3,60
2		4,30				
3		4,60				
1	47,60	44,00	43,03	2,68	$43,03 \pm 4,52) \times 10^{-5}$	-9,60
2		40,00				
3		45,10				

* %90 güvenle

3.6. Girişim Yapan/Yapmayan Katyon Çalışmaları

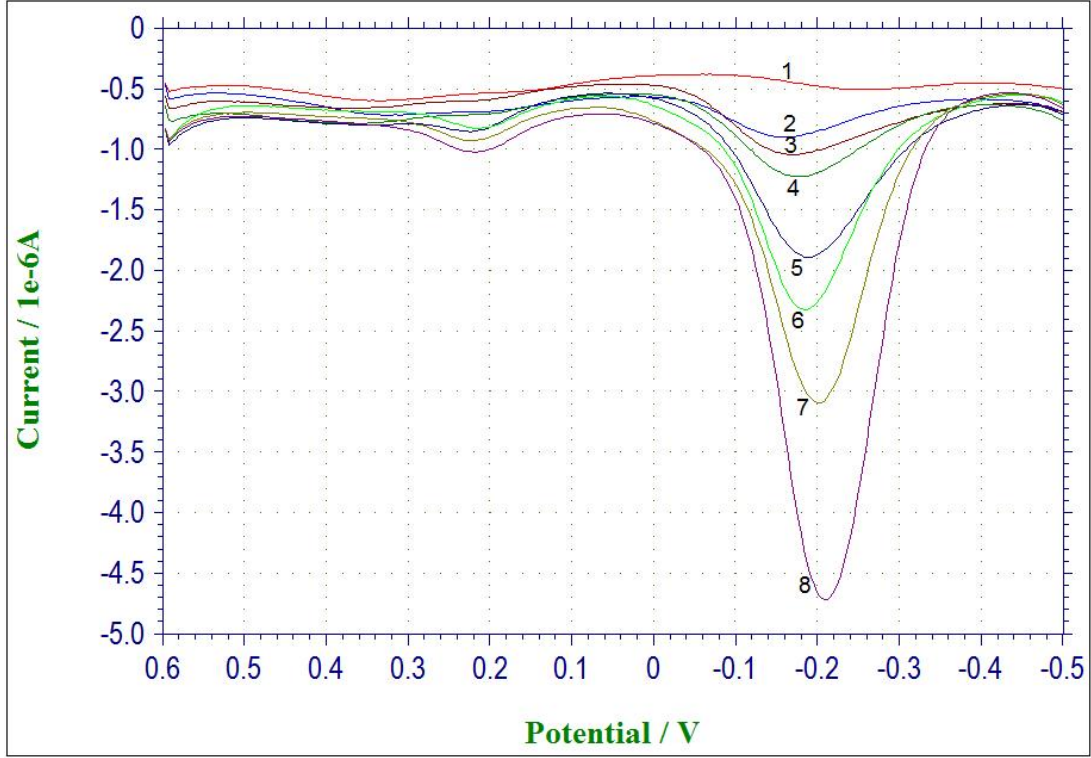
Bu bölümde fenolün bulunduğu ortamlarda, bulunması muhtemel iyonların girişim etkisi incelendi. Bunun için Al³⁺, Sn²⁺, Ni²⁺, Ag⁺, Mg²⁺, Zn²⁺, Co²⁺, Mn²⁺, Fe³⁺, Se⁴⁺, As⁶⁺, Cr³⁺, Cd²⁺, Sb³⁺, Pb²⁺ iyonlarının çalışma ortamımızdaki elektrokimyasal davranışları tek tek ve birlikte incelendi. Deneyler sonucunda Cr³⁺, Cd²⁺ ve Sb³⁺ katyonlarının fenol tayinine girişim yaptıkları gözlemlendi (Şekil 3.29., 3.30., 3.31.).



Şekil 3.29. Altın elektrotta fenol pikine Cr^{3+} iyonunun girişim etkisi (pH=5 $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{NaCH}_3\text{COO}$ tamponu, Ag/AgCl referans elektroda karşı)

1.5,0 mL pH 5 $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{NaCH}_3\text{COO}$ tampon çözeltisi
 2.1+0,100mL $1 \times 10^{-2}\text{M}$ fenol 3.2+0,150 mL $1 \times 10^{-2}\text{M}$ fenol
 4.3+0,025mL $1 \times 10^{-2}\text{M}$ Cr^{3+} çöz. 5.4+0,025mL $1 \times 10^{-2}\text{M}$ Cr^{3+} çöz.
 6.5+0,025mL $1 \times 10^{-2}\text{M}$ Cr^{3+} çöz. 7.6+0,025mL $1 \times 10^{-2}\text{M}$ Cr^{3+} çöz.

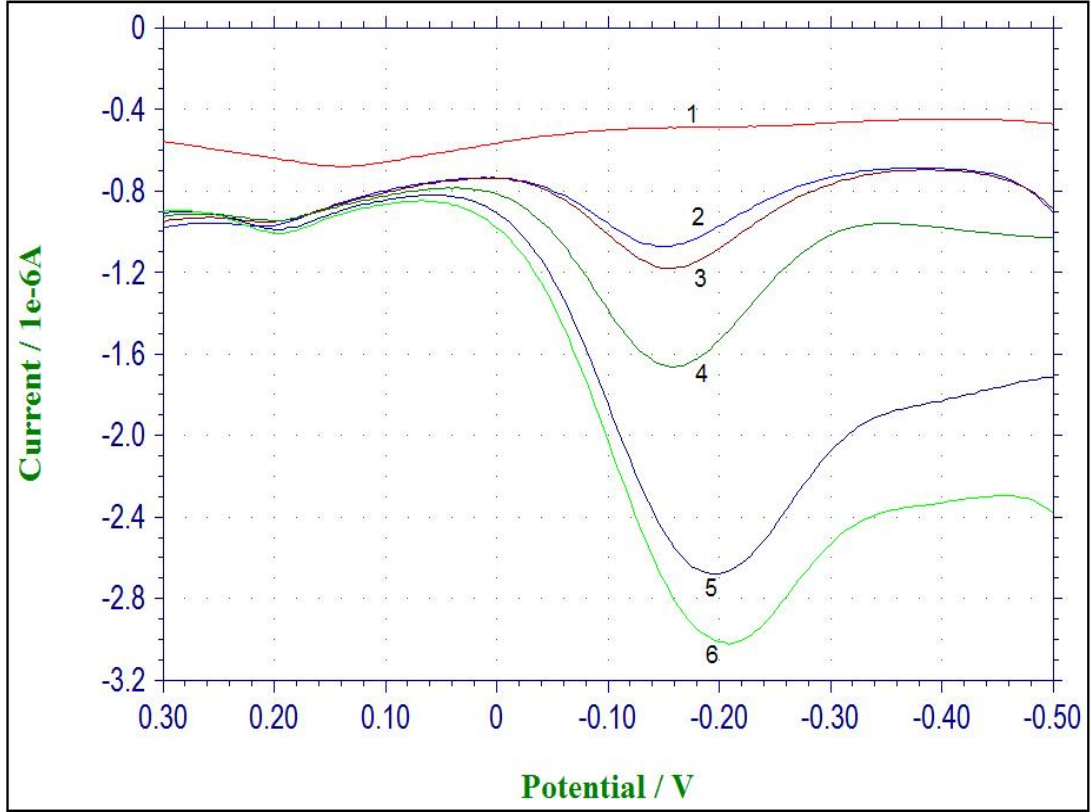
Şekil 3.29.'da görüldüğü gibi hücreye 0,100 mL 1×10^{-2} M fenol ilave edildiğinde fenole ait pik -0,2 V da görülmektedir. Fenol ilavesiyle birlikte pikteki artışta devam etmektedir. Çalışma hücrelerine 0,025 mL 1×10^{-2} M Cr^{3+} çözeltisi ilave edildiğinde bu çözeltilere ait pikte yaklaşık olarak -0,2 V'da çıkmaktadır ve çözelti miktarının artmasıyla birlikte Cr^{3+} çözeltisine ait indirgenme piki de büyümektedir. Ortamda fenol miktarının 1/10'u oranında ve daha fazla Cr^{3+} iyonunun bulunması durumunda fenole ait pik engellenecek ve fenol piki görülmeyecektir



Şekil 3.30. Altın elektrotta fenol pikine Sb^{3+} iyonunun girişim etkisi (pH=5 $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{NaCH}_3\text{COO}$ tamponu, Ag/AgCl referans elektroda karşı)

1.5,0 mL pH 5 $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{NaCH}_3\text{COO}$ tampon çözeltisi
 2.1+0,010mL $1 \times 10^{-2}\text{M}$ fenol 3.2+0,010 mL $1 \times 10^{-2}\text{M}$ fenol
 4.3+0,010mL $1 \times 10^{-2}\text{M}$ fenol 5.4+0,010mL $1 \times 10^{-2}\text{M}$ Sb^{3+} çöz.
 6.5+0,010mL $1 \times 10^{-2}\text{M}$ Sb^{3+} çöz. 7.6+0,010mL $1 \times 10^{-2}\text{M}$ Sb^{3+} çöz.
 8.7+0,020mL $1 \times 10^{-2}\text{M}$ Sb^{3+} çöz.

Şekil 3.30.'da görüldüğü gibi Sb^{3+} iyonunun indirgenmesine ait pik, fenole ait pik ile yaklaşık olarak aynı yerde çıkmaktadır. Çok küçük miktarlardaki Sb^{3+} iyonu artışı ile indirgenme pik akımındaki artış çok büyüktür. Ortamda fenol miktarının 1/3'ü oranında ve daha fazla miktarda Sb^{3+} iyonunun bulunması durumunda fenole ait pik Sb^{3+} iyonunun indirgenmesine ait pik tarafından engellenecektir.

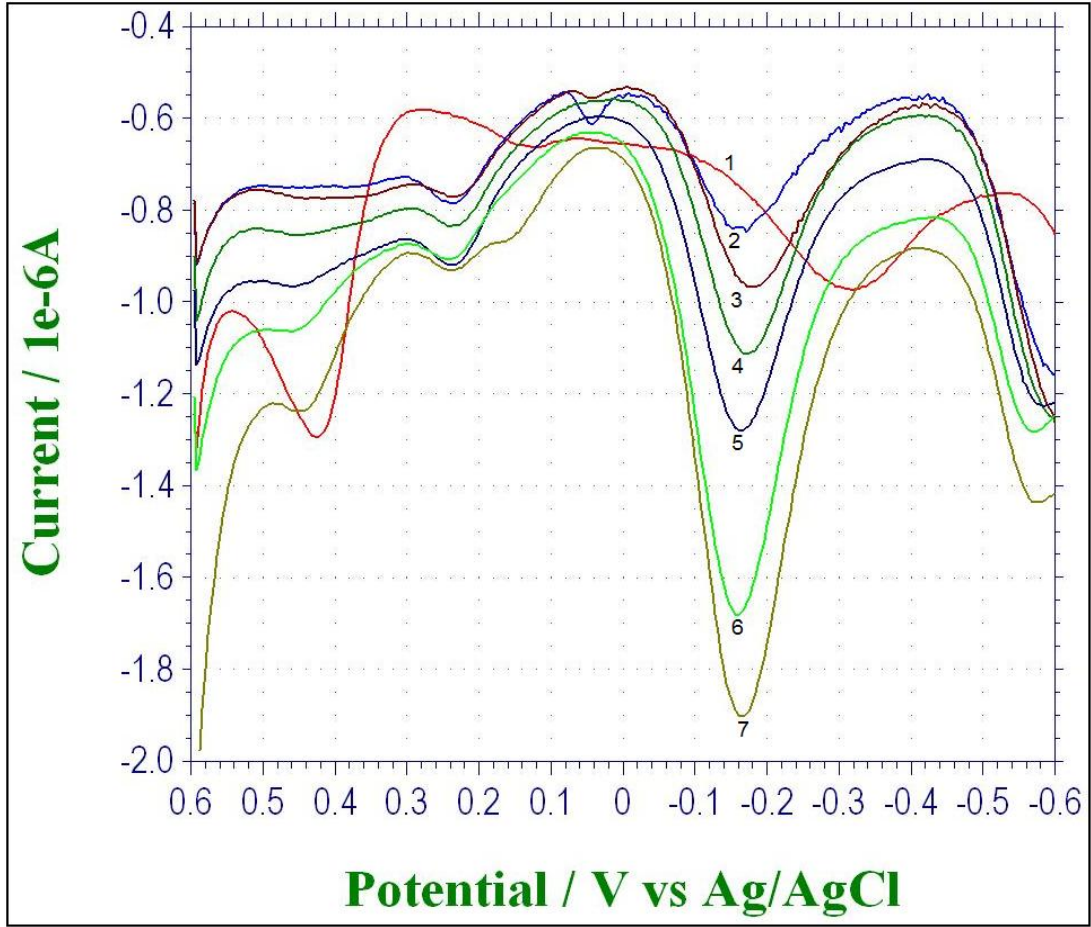


Şekil 3.31. Altın elektrotta fenol pikine Cd^{2+} iyonunun girişim etkisi (pH=5 $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{NaCH}_3\text{COO}$ tamponu, Ag/AgCl referans elektroda karşı)

1.5,0 mL pH 5 $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{NaCH}_3\text{COO}$ tampon çözeltisi
 2.1+0,050mL $1 \times 10^{-2}\text{M}$ fenol 3.2+0,025 mL $1 \times 10^{-2}\text{M}$ fenol
 4.3+0,010mL $1 \times 10^{-2}\text{M}$ Cd^{2+} çöz. 5.4+0,020mL $1 \times 10^{-2}\text{M}$ Cd^{2+} çöz.
 6.5+0,010mL $1 \times 10^{-2}\text{M}$ Cd^{2+} çöz.

Şekil 3.31.'de görüldüğü gibi Cd^{2+} iyonunun indirgenmesine ait pikte yaklaşık olarak fenole ait pik ile aynı yerde çıkmaktadır. Ortamda fenol miktarının 1/7'si oranında ve daha fazla miktarda Cd^{2+} iyonunun bulunması durumunda fenole ait pik engellenecek ve görülmeyecektir.

Diğer iyonların ise girişim yapmadıkları görüldü. 5 mL pH 5,0 $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{NaCH}_3\text{COO}$ destek elektroliti içeren hücre içerisine girişim yapmayan katyonlar ilave edildi, voltamogram alındıktan sonra üzerine fenol ilaveleri yapıldığında ilave edilen fenol ile orantılı olarak artan bir tane indirgenme piki gözlemlendi (Şekil 3.32.).

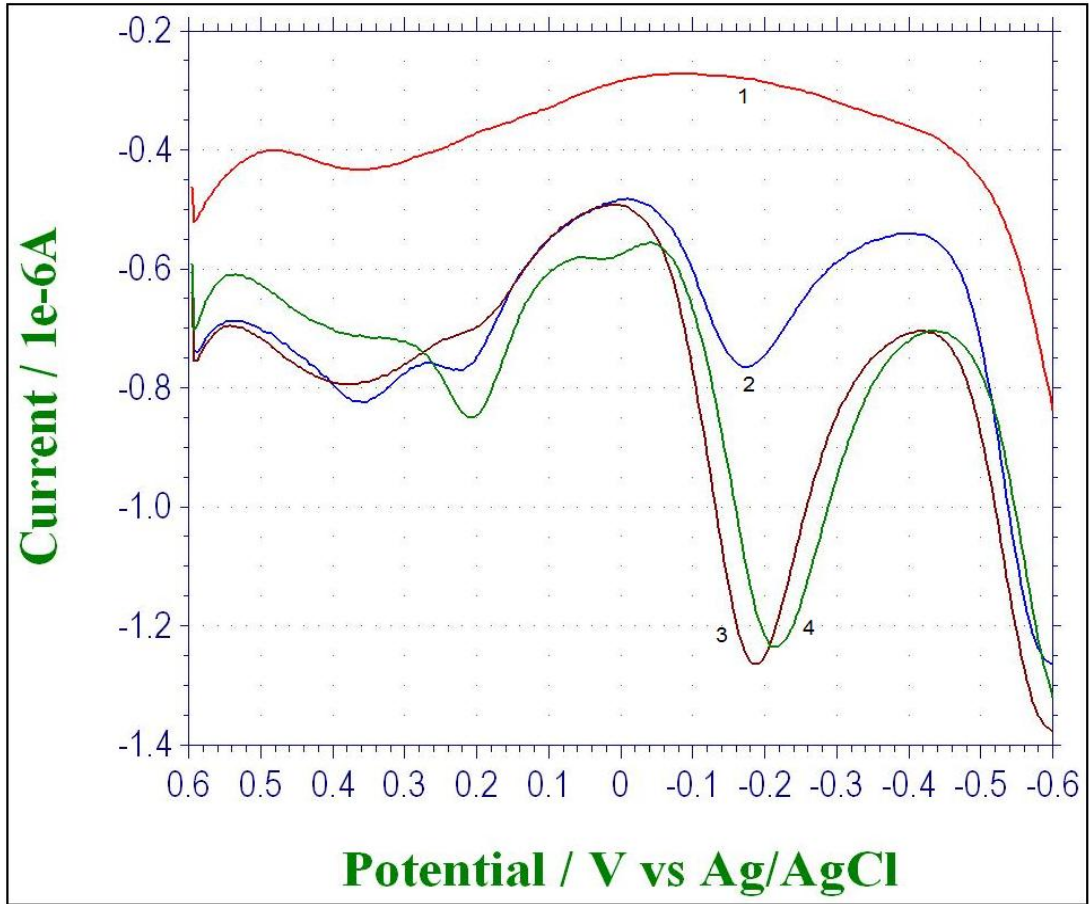


Şekil 3.32. Girişim yapmayan iyonlar üzerine fenol ilaveleri ile voltamogram da meydana gelen değişimler

1. 5 mL destek elektrolit + $1,0 \times 10^{-2}$ M girişim yapmayan iyon çözeltilerinden 0,100'er mL
2. 1+0,050 mL $1,0 \times 10^{-2}$ M fenol
3. 2+0,050 mL $1,0 \times 10^{-2}$ M fenol
4. 3+0,050 mL $1,0 \times 10^{-2}$ M Fenol
5. 4+0,100 mL $1,0 \times 10^{-2}$ M Fenol
6. 5+0,250 mL $1,0 \times 10^{-2}$ M Fenol
7. 6+0,250 mL $1,0 \times 10^{-2}$ M Fenol

Şekil 3.33.'de ise fenolün 5 mL pH 5,0 $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{NaCH}_3\text{COO}$ ortamında verdiği pike girişim yapmayan katyonların etkisi görülmektedir. Bunun için destek elektrolit üzerine 0,050 mL $1,0 \times 10^{-2}$ M fenol ilave edildikten sonra voltamogramı alındığında bir tane indirgenme piki gözlemlendi. Üzerine tekrar 0,150 mL $1,0 \times 10^{-2}$ M fenol ilave edilerek voltamogramı alındığında pikinin büyüdüğü görüldü. Bunun üzerine yapılan Al^{3+} , Sn^{2+} , Ni^{2+} , Ag^+ , Mg^{2+} , Zn^{2+} ,

Co^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Se^{4+} , As^{6+} , Pb^{2+} kation çözeltilerinin her birinden (0,100ml $1,0 \times 10^{-2}$ M) eklendikten sonra tekrar alınan voltamogram sonucunda fenolün pikinde bir değişimin olmadığı görüldü.

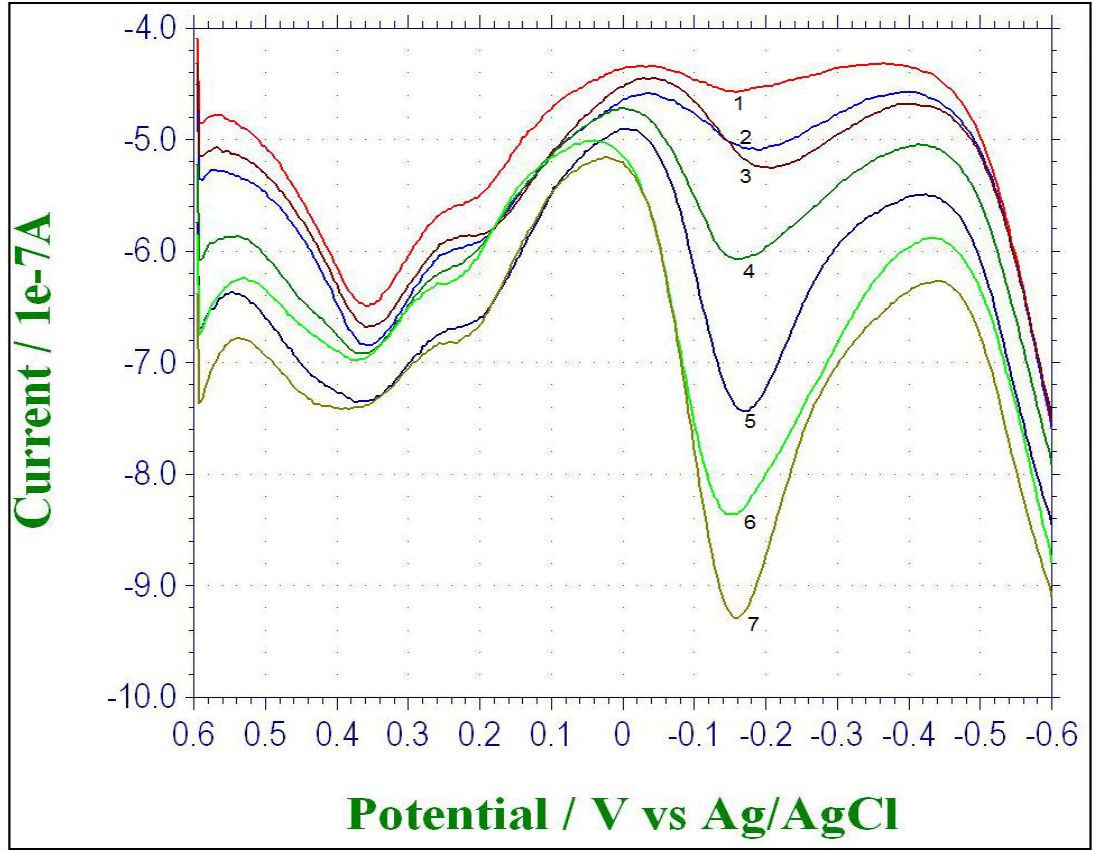


Şekil 3.33. Fenol tayinine girişim yapmayan iyonların voltamogramı

1. 5 mL destek elektrolit,
2. 1+0,050 mL $1,0 \times 10^{-2}$ M Fenol,
3. 2+0,100 mL $1,0 \times 10^{-2}$ M Fenol,
4. 3+ $1,0 \times 10^{-2}$ M girişim yapmayan her bir kation çözeltilerinden 0,100'er ml.

3.7. Gerçek Numune ile Yapılan Çalışmalar

Gerçek numune çalışması için Ankara çayının fenol miktarının belirlenmesi düşünüldü. Bunun için Atatürk Orman Çiftliği köprüsü mevkiinden su alındı. Alınan numune katı artıklarından arındırılmak maksadıyla ince süzgeç kâğıdı ile süzüldü ve doğrudan tayini yapıldı. Deneyde çalışma elektrotu olarak altın (Au) elektrot kullanıldı. Çalışma hücresine 5 mL destek elektrolit alındı ortamdaki oksijeni uzaklaştırmak maksadıyla yaklaşık 5 dk süre ile hücreden azot gazı geçirildi. Ankara çayından alınan numuneden hücreye eklenerek doğrudan tayini gerçekleştirildi. Deneye ait voltamogram Şekil 3.34.'de görülmektedir. Gerçek numuneye ait voltamogram alındıktan sonra hücre değiştirilmeden, üzerine artan oranlarda standart fenol çözelti eklenerek deneye devam edildi. Şekil 3.34.'de görüldüğü gibi gerçek numune (Ankara Çayı) ilavesiyle fenol'e ait küçük pik görülmektedir. Daha sonra ortama ilave edilen fenol miktarı ile pik büyüklüğüne karşılık gelen akım değeri artmakta ve fenol derişiminin artmasıyla orantılı olarak pik akım değerleri de artmaktadır.



Şekil 3.34. Gerçek numunede (Ankara Çayı) fenol tayini

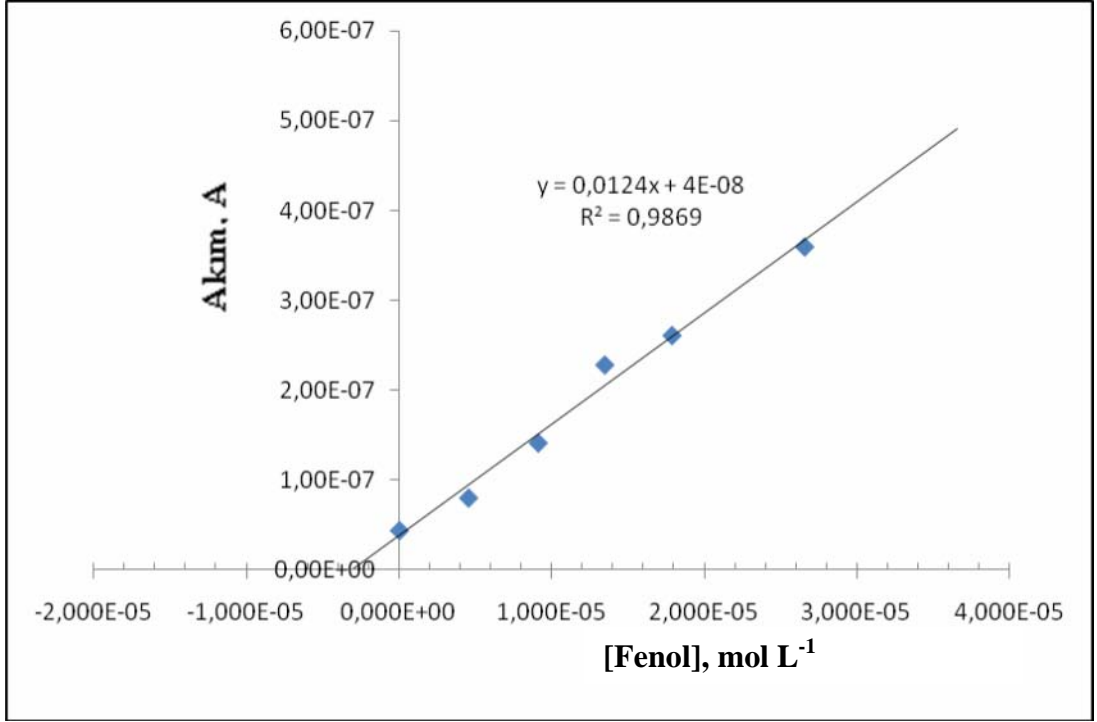
1. 5 mL destek elektrolit
2. 1+0,500 mL gerçek numune
3. 2+0,025 mL $1,0 \times 10^{-2}$ M Fenol
4. 3+0,025 mL $1,0 \times 10^{-2}$ M Fenol
5. 4+0,025 mL $1,0 \times 10^{-2}$ M Fenol
6. 5+0,025 mL $1,0 \times 10^{-2}$ M Fenol
7. 6+0,025 mL $1,0 \times 10^{-2}$ M Fenol

Ankara Çayındaki fenol miktarının tespiti için Çizelge 3.3. deki değerler kullanılarak fenole ait standart ekleme grafiği oluşturuldu (Şekil 3.35.).

Çizelge 3.3. pH=5 Destek elektrolit ortamında Fenole ait derişim ve pik akımı

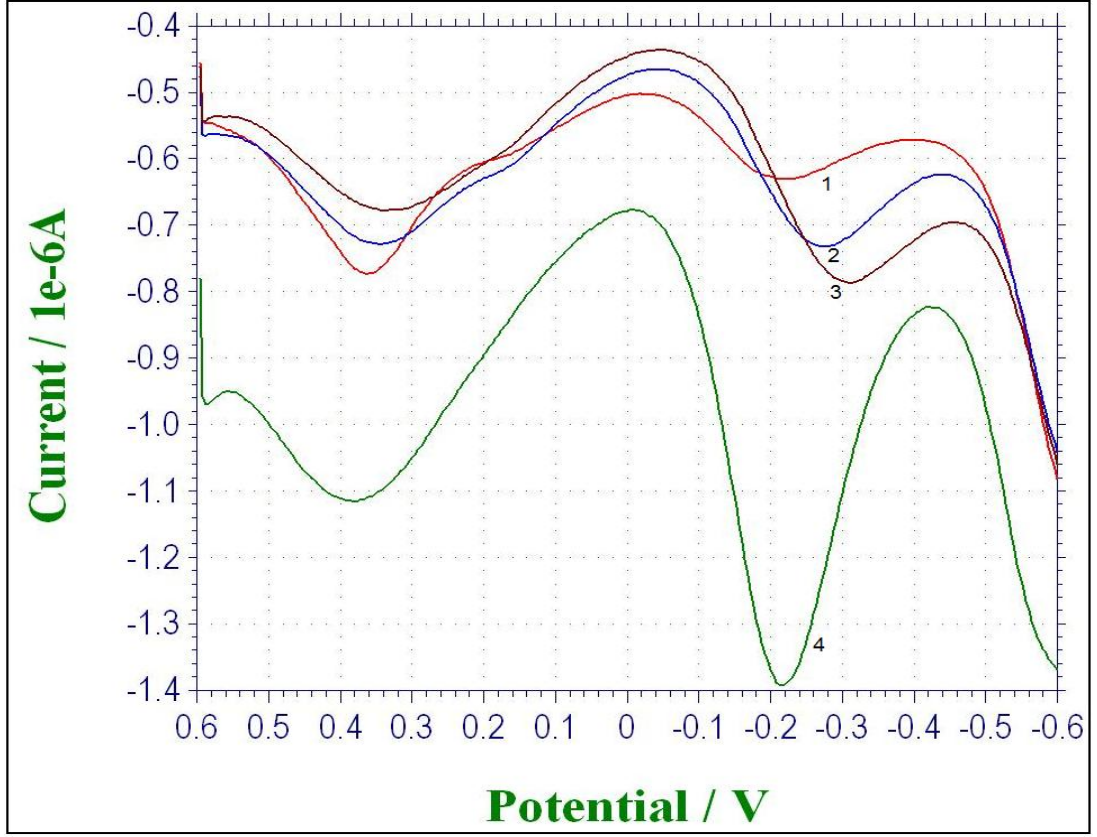
	1	2	3	4	5	6
Eklene C_{Fenol} ; mol/L ($\times 10^6$)	0	4,53	9,09	13,5	17,9	26,5
i_p ; Amper ($\times 10^{-7}$)	4,39	8,01	14,1	22,8	26,1	36,0

Şekil 3.35.'de Ankara çayına ait standart ekleme grafiği görülmektedir. Grafiğe göre eğim çizgisinin yatay eksenini kestiği nokta bize çay numunesindeki fenol miktarını verecektir. Buna göre çay numunesindeki fenol miktarı yaklaşık olarak $3,22 \times 10^{-6}$ M olarak bulunmuştur.



Şekil 3.35. pH 5,0 CH₃COOH/NaCH₃COO ortamında Ankara Çayı numunesine ait standart ekleme grafiği

Gerçek numuneye ait bir diğer deneyde ise numune artışları ile akım değerindeki artışların görülebilmesidir. Bu amaçla çeşitli miktarlardaki numuneler için ölçümler alınmıştır. Buna yönelik voltamogram Şekil 3.36.'da görülmektedir.



Şekil 3.36. Gerçek numune (Ankara Çayı) ilaveleri

1. 5 mL destek elektrolit
2. 1 + 3,000 mL numune
3. 1 + 5,000 mL numune
4. 3 + 0,100 mL $1,0 \times 10^{-2}$ M fenol

3.8. Sonuç ve Öneriler

* Fenol ve bileşiklerinin tayini için öncelikle çalışma elektrotu belirlenmiştir. Bu amaçla ilk olarak, Platin (Pt) ve Karbon (C) elektrotlar üzerine Poli Piro ve Poli Vinil Sülfonat kaplanarak modifiye edilmiş elektrotlarla ve Platin (Pt), Nikel (Ni), Paladyum (Pd), Gümüş (Ag), Karbon (C), Camsı Karbon ve Altın (Au) elektrotlarla Fenol ve bileşiklerine ait indirgenme veya yükseltgenme pikleri görülmeye çalışıldı. Çalışılan elektrotlardan sadece Altın (Au) ve Karbon (C) elektrotlarda fenol ve bileşiklerine ait indirgenme pikleri gözlemlendi, diğer elektrotlarda herhangi bir indirgenme ya da yükseltgenme piki gözlenemedi.

* Karbon elektrotla yapılan çalışmalarda fenolün 0 V civarında bir pik verdiği görüldü. Katekol' e ait indirgenme piki + 0,12 V da kinon' a ait indirgenme piki ise -0,05 V da çıkmaktadır. Altın elektrotla yapılan çalışmalarda fenol, katekol ve kinon'a ait indirgenme pikleri sırasıyla -0,2 V, +0,24 V, -0,36 V da çıkmaktadır.

* Altın elektrotla yapılan çalışmalarda, fenol ve bileşiklerine ait, elde edilen indirgenme pikleri daha büyük ve birbirlerinden daha uzakta olduğundan çalışma elektrotu olarak Altın (Au) elektrot seçilmiştir. Ayrıca altın elektrotta fenol ilaveleriyle meydana gelen piklerdeki difüzyon akımı artışının diğer elektrotlara göre daha fazla olduğu görülmektedir.

* Fenol ve bileşiklerinin tayini, çeşitli destek elektrolit ortamlarında yapılmaya çalışılmıştır. Bu maksatla HCl, HClO₄, HNO₃, NaOH çözeltileri ve CH₃COOH/ NaCH₃COO tampon çözeltisi kullanılmıştır. Bu çözeltilerden asetik asit/asetat tamponu haricindeki diğer destek elektrolitlerde fenol ve bileşiklerine ait indirgenme veya yükseltgenme pikleri görülmemiştir. Bu nedenle bu bileşiklere ait indirgenme piklerinin en büyük ve net görüldüğü pH 5,0 asetik asit/sodyumasetat tamponu çalışma ortamı olarak seçilmiştir.

* Destek elektrolit olarak pH 5 Asetik asit/asetat tamponu ve çalışma elektrotu olarak Altın elektrot kullanılarak kare dalga voltametri ile fenol'ün tayini yapılmıştır. Analiz için destek elektrolit içerisine standart fenol ilaveleri yapılmış ve her bir ilaveden sonra elde edilen indirgenme pik akımları derişime karşı grafiğe geçirilerek, fenole ait kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur. Artan fenol miktarları ile indirgenme pik akımlarının da orantılı olarak arttığı gözlenmiştir. Yapılan standart ekleme grafiğinden $4,97 \times 10^{-5}$ M ve $4,76 \times 10^{-4}$ M fenol konsantrasyonları için sırasıyla % -3,6 ve % -9,6 hatayla $4,80 \times 10^{-5}$ M ve $4,30 \times 10^{-4}$ M olarak bulunmuştur.

* Analize, girişim yapması muhtemel katyonlar için girişim çalışmaları yapılarak, bu katyonların fenol'ün indirgenme piki üzerindeki etkileri ve girişime başladığı değerleri belirlenmiştir. Bu amaçla Al^{3+} , Sn^{2+} , Ni^{2+} , Ag^+ , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Se^{4+} , As^{6+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , Sb^{3+} , Pb^{2+} katyonlarına ait çözeltiler hazırlanmış ve tüm bu katyonların girişim deneyleri gerçekleştirilmiştir. Çalışılan katyonlardan Cr^{3+} , Cd^{2+} ve Sb^{3+} fenol tayinini engellemiş ve fenole ait bir pik gözlenmemiştir. Bu katyonlara ait girişim yapma sınırı sırasıyla 1/10, 1/7 ve 1/3 oranında bulunmuştur.

* Yöntem, aynı çalışma şartlarında gerçek numuneye uygulanmıştır. Bu amaçla Ankara çayından alınan örnekte fenol tayini yapılmış ve fenole ait standart ekleme grafiği oluşturulmuştur. Yapılan doğrudan tayinde Ankara çayındaki fenol miktarı $3,22 \times 10^{-6}$ M olarak bulunmuştur. Su kirliliği kontrolü yönetmeliğinde belirtilen standartlara göre Ankara çayı gibi bir atıksu yatağında maksimum bulunması gereken fenol miktarı 20 mg/L olarak belirtilmiştir. Bizim bulduğumuz miktar ise 0,303 mg/L dir.

* Fenol ve fenol bileşiklerinin tayini için yapılmış olan bu çalışmadan elde edilen tayin sınırı ve gözlenebilme sınırı diğer çalışmaların sonuçlarıyla kıyaslandığında yüksek gibi gözükse de, fenolün doğrudan altın elektrotla tayin edilmesi nedeni ile bizim çalışmamız daha avantajlıdır. Bu tür bileşiklerin tayininde çoğunlukla modifiye elektrot hazırlanarak tayinler

gerçekleştirilmektedir. Bir elektrodun modifiye edilme süreci düşünülürken, çıplak elektrot kullanımına göre daha fazla zaman ve emek istemekte, ayrıca maliyeti daha yüksek olan bir işlem olduğu da göz önünde bulundurulduğunda, yapılan bu çalışma fenol ve fenol bileşiklerinin kalitatif ve kantitatif tayinleri için diğer yöntemlere tercih edilebilir.

* Fenol'ün çevre ve insan sağlığı açısından buldukları ortamlarda miktarlarının ve yerine göre türünün belirlenmesi büyük önem taşımaktadır. Fenollerin kantitatif analizi için kullanılan başlıca standart metotlar; gaz kromatografisi, sıvı kromatografisi, kapiler elektroforez ve spektrofotometrik yöntemler olarak sıralanabilir. Bu yöntemlere nazaran bizim yöntemimizin basit kullanım gerektirmesi ve yerinde tayin edebilme gibi özellikleri sayesinde tayin sınırı yüksek olsa bile diğer yöntemlere göre büyük avantaj sağlamaktadır.

KAYNAKLAR

1. Banat, F.A., Al-Bashir, B., Al-Asheh, S., Hayajneh, O., "Adsorption of phenol by bentonite", *Environmental Pollution*, 51:391–398 (2000).
2. Yıldız, Y.Ş., Bingül, Z., İrdemez, Ş., Demircioğlu, N., "Aktif karbon kullanarak atıksulardan fenol giderimi", *I. Ulusal Çevre Kongresi*, Sivas, 473-478 (2004).
3. Fiamegos, Y., Stalikas, C., Pilidis, G., "4-Aminoantipyrine spectrophotometric method of phenol analysis study of the reaction products via liquid chromatography with diode-array and mass spectrometric detection", *Analytica Chimica Acta* **467**, 13:105-114, (2002).
4. Hongchao, Y., Kangbing, W., Shengshui, H., Dafu, C., "Adsorption stripping voltammetry of phenol at Nafion-modified glassy carbon electrode in the presence of surfactants", *Talanta* **55**, 1205–1210 (2001).
5. Yıldız, H.B., Castillo, J., Guschin, D.A., Toppare, L., Schuhmann, W., "Phenol biosensor based on electrochemically controlled integration of tyrosinase in a redox polymer", *Microchim Acta*, 159: 27–34 (2007).
6. Solomons, T.W.G., Fryhle, C.B., "Organik Kimya 7. Basımdan Çeviri", Editörler: Güral Okay, Yılmaz Yıldırım, *Literatür Yayınları*, İstanbul, 649,1015, 1020-1021, 1023 (2002).
7. Yıldız, Y.Ş., Bingül, Z., İrdemez, Ş., Demircioğlu, N., "Aktif karbon kullanarak atıksulardan fenol giderimi", *I. Ulusal Çevre Kongresi*, Sivas, 473-478 (2004).
8. Molva, M., "Removal of phenol from industrial wastewaters using lignitic coals", Yüksek Lisans Tezi, *İzmir Teknoloji Enstitüsü*, İzmir, 79 (2004).
9. Oskay, E., "Organik Kimya Değiştirilmiş 1.Baskı" *Hacettepe Üniversitesi Yayınları*, Ankara 399 (1975).
10. İnternet : Yıldız Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü "Fenol Tayini"
http://www.cem.yildiz.edu.tr/5-belgeler/ders_notlari/0412022-CK2/ck2-df10.pdf

11. Morrison, R.T., Boyd, R. N., "Organic Chemistry 5th ed.", **Allyn and Bacon Inc.**, United States, America, 997-1016 (1987).
12. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), "Toxicological profile for phenol", **Department of Health and Human Services, Public Health Service**, Atlanta, U.S. (1998)
13. Othmer, K., "Encyclopedia of Chemical Technology 3rd edition", **Wiley-Interscience**, U.S.,373-382 (1982).
14. Ün, R., "Organik Kimya", **İstanbul Üniversitesi Yayınları**, 3220.sayı, İstanbul, 759-762 (1984).
15. Samsunlu, A., "Çevre Mühendisliği Kimyası", **SAM – Çevre Teknolojileri Merkezi Yayınları**, İstanbul, 70–72, 143, 153, (1999).
17. Viraraghavan, T., Alfaro, F., "Adsorption of phenol from wastewater by peat, fly ash and bentonite", **Journal of Hazardous Materials**, 59 – 70 (1998).
18. Barron, M., A., Haber, L., Maier, A., Zhao, J., Dourson, M., "Toxicological Review of Phenol", **U.S. Environmental Protection Agency**, Washington DC, U.S., 2– 8 (2002).
19. Aksu, Z., Yener, J., "A comparative adsorption/biosorption study of monochlorinated phenols onto various sorbents", **Waste Management**, 695-702 (2001).
20. Ünal, M.Ü., "Endüstriyel atıksulardan klorlu fenollerin biyolojik yöntemlerle parçalanması", **Ekoloji Çevre Dergisi**, Cilt: 11, Sayı: 41, 16-19 (2001).
21. Pazarlıoğlu, N.K., "Biodegradation of phenol from industrial wastewaters by using immobilized pseudomonas putida DSM 50026", Doktora Tezi, **Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, İzmir, 104 (1996).
22. Arslan, O.S., Ozan, K., Uzunören, N., "Deneysel olarak deri yoluyla PCP (Pentaklorofenol) uygulanan ratların doku ve idrarlarında kalıntı düzeylerinin gaz kromatografi yöntemiyle araştırılması", **Turgut Özal Tıp Merkezi Dergisi** 5; 2-3 (1998).
23. U.S. Environmental Protection Agency, "Toxicological Review Phenol". (CAS No. 108-95-2, **In Support of Summary Information on Integrated Risk Information System (IRIS)**, 96 (2000).

24. Kuleyin, A., "Removal of phenol and 4-chlorophenol by surfactant-modified natural zeolite", ***Journal of Hazardous Materials***, 144:307-315 (2007).
25. Körbahti, B.K., Tanyolaç, A., "Modeling of a continuous electrochemical tubular reactor for phenol removal", ***Chemical Engineering Communications***, 749-762 (2003).
26. Sarmiza, E.S., Lonel, C.P., Liviu, O., "Biosensors for phenol derivatives using biochemical signal amplification.", ***Talanta* 61**, 501-507(2003).
27. Skoog, D.A., Holler, F.J. Niemand, A.T., "Principles of Instrumental Analysis 5th ed.", Editörler:Kılıç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H., ***Bilim Yayıncılık***, Ankara, 587, 588, 662 (1998).
28. Bard, A.J. and Faulkner, L.R., "Electrochemical methods, 2nd edition", John ***Wiley and Sons Inc.***, New York,USA, 833 (2001).
29. Heyrovsky, J.K., Jaroslav, "*Principles of Polarography*", ***Prague: Publishing House of the Czechoslovak Academy of Sciences***, (1965) .
30. Yıldız, A., Genç, Ö. ve Bektaş, S., "Enstrumental Analiz Yöntemleri", Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, 332, 335, 370 (1997).
31. Flato,J.B., 1972, "Analytical Chemistry", 44, 75A (1972).
32. Riley T., C. Tomlinson, "Principles of Electroanalytical Method", ***John Wiley and Sons***, Londra, 189 (1987).
33. Bond A. M., "Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry"***Marcel Dekker Inc.***, New York and Basel, 9, 74, 94 (1980).
34. Crow D.R., "Polarography of Metal Complexes", ***Academic Pres***, London and New York, 24 (1969).
35. Meites L., "Polagraphic Techniques", ***Interscience Publishers***, New York, 591 (1965).
36. Amlathe S., Gupta V.H., "Spectrophotometrie determination of phenol in air", ***Fresenius J Anal Chem***, 339:199-200 (1991).

37. Baciocchi, R., Atina, M, Lombardi, G, Boni, M.R., "Fast determination of phenols in contaminated soils", *Journal of Chromatography A*, 911:135–141 (2001).
38. Shukla, A., Sharma, S., Shrivastava, K., Patel, K.S., Hoffmann P., "Determination of phenol in wastewater", *Chem. Anal. (Warsaw)*, 50:905 (2005).
39. Higashi Y., Fujii Y., "HPLC-UV Analysis of phenol and chlorophenols in water after precolumn derivatization with 4-fluoro-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazole", *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, 32: 2372–2383 (2009).
40. P´erez J.P.H., L´opez M.S.P., Cabarcos E.L., Ruiz B.L., "Amperometric tyrosinase biosensor based on polyacrylamide microgels", *Biosensors and Bioelectronics*, 22:429–439 (2006).
41. Yildiz H.B., Castillo J., Guschin D.A., Toppare L., Schuhmann W., "Phenol biosensor based on electrochemically controlled integration of tyrosinase in a redox polymer", *Microchim Acta*, 159: 27–34 (2007).
42. Gut´es A., C´espedes F., Alegret S., Vale M.D., "Determination of phenolic compounds by a polyphenol oxidase amperometric biosensor and artificial neural network analysis", *Biosensors and Bioelectronics*, 20:1668–1673 (2005).
43. Zhou Y., Zhi J., "Development of an amperometric biosensor based on covalent immobilization of tyrosinase on a boron-doped diamond electrode", *Electrochemistry Communications*, 8 :1811–1816 (2006).
44. Mailley P., Cummings E.A., Mailley S., Cosnier S., Eggins B.R., McAdams E., "Amperometric detection of phenolic compounds by polypyrrole-based composite carbon paste electrodes", *Bioelectrochemistry*, 63:291– 296 (2004).
45. Dejmkova, H., Scampicchio, M., Zima, J., Barek, J., Mannino, S., "Determination of total phenols in foods by boron doped diamond electrode", *Electroanalysis*, 21 (9): 1014 – 1018 (2009).
46. Arslan F., Yaşar A., Kılıç E., "Preparation of Pt/polypyrrole-ferrocene hydrogen peroxide sensitive electrode for the use as a biosensor", *Russian Journal of Electrochemistry*, 42 (2): 160-164 (2006).
47. Arslan H., Hasdemir E., Solak A.O., "Electrochemical behavior of selenite in the presence of tin(II)", *Bulletin of Electrochemistry*, 21 (10): 433-436 (2005)

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : BALCI, Mustafa
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 25.12.1980 Bolu
Medeni hali : Bekar
Telefon : 0 (312) 2718709
e-mail : kimyagerbalci@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek Lisans	Gazi Üniversitesi/Kimya Bölümü	2003-
Lisans	Gazi Üniversitesi/Kimya Bölümü	1997-2001
Lise	(1994-1997) Sincan Lisesi	
İlköğretim	(1986-1994) 60. Yıl İlköğretim Okulu	

Stajlar

Türk Standartları Enstitüsü : Analitik Kimya Laboratuvarı

Yabancı Dil

İngilizce