

**BAZI AZO BOYARMADDELERİN
FARKLI ORTAMLARDAKİ
ELEKTROKİMYASAL
DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

YELİZ KARAMAN

**DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BAZI AZO BOYARMADDELERİN FARKLI ORTAMLARDAKİ
ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

YELİZ KARAMAN

**DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. NECATİ MENEK**

SAMSUN – 2009

ÖZET

BAZI AZO BOYARMADDELERİN FARKLI ORTAMLARDAKİ ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

Bu çalışmada, 6'-Bütoksi-2,6-diamino-3,3'-azodipiridin (BADP), 2-(5-Brom-2-piridilazo)-5-[N-propil-N-(3-sülfopropil)amino]fenol disodyum tuzu dihidrat (5-Br-PAPS), 4-Metil-5-(sülfometilamino)-2-(2-tiazolazo)benzoik asit (TAMSMB) ve 1-(1-Hidroksi-4-metil-2-fenilazo)-2-naftol-4-sülfonik asit (HMFNS) boyarmaddelerinin farklı elektrolit ortamlarında elektrokimyasal davranışlarının ve reaksiyon mekanizmalarının belirlenmesi amaçlanmıştır.

Bu amaçla, çalışılan azo boyarmaddelerinin Britton-Robinson tamponu (pH:2,0-12,0), asetat tamponu (pH: 3,5-6,0), fosfat tamponu (pH:6,0-8,0) ve borat tamponu (pH:8,0-10,0) ortamlarında, kare dalga voltametri (SWV), diferansiyel puls polarografisi (DPP), doğru akım polarografisi (DCP) ve dönüşümlü voltametri (CV) teknikleri kullanılarak, civa elektrotteki elektrokimyasal davranışları incelenerek karşılaştırmalar yapılmıştır.

SWV, DPP, DCP ve CV tekniklerinin sonuçlarına göre, BADP boyarmaddesi için, çalışılan ortamlara ait pH aralıklarında azo grubunun indirgenmesinden kaynaklanan tek bir indirgenme piki gözlenmiştir. Elde edilen CV voltamogramları incelendiğinde, çalışılan ortamlara ait pH aralıklarında tersinmez bir indirgenme piki gözlenmiştir. 5-Br-PAPS boyarmaddesi için, çalışılan ortamlara ait pH aralıklarında tek bir indirgenme piki gözlenmiştir. Elde edilen CV voltamogramları incelendiğinde, asidik ortamda tersinmez, bazik ortamda ise, tersinir bir indirgenme piki gözlenmiştir. TAMSMB boyarmaddesi için, SWV tekniği kullanıldığında, B-R, asetat ve fosfat tamponları ortamlarında iki tane indirgenme piki görülürken, borat tamponunda ve B-R tamponunda (DPP) ise, tek bir indirgenme piki gözlenmiştir. HMFNS boyarmaddesi için, çalışılan pH aralıklarında, azo grubunun indirgenmesine ait olan tek bir indirgenme piki gözlenmiştir.

Bütün bu veriler değerlendirilerek çalışılan boyarmaddeler için, toplam reaksiyon mekanizmaları önerilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Azo boyarmaddeler, polarografi, voltametri, reaksiyon mekanizması.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR OF SOME AZO DYES IN DIFFERENT MEDIA

In this study, determination of the electrochemical behaviour and reaction mechanisms of the azo dyes 6'-butoxy-2,6-diamino-3,3'-azodipyridine (BADP), 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-[N-propyl-N-(3-sulfopropyl)amino]phenol disodium salt dihydrate (5-Br-PAPS), 4-methyl-5-(sulfomethylamino)-2-(2-thiazolylazo)benzoic acid (TAMSMB) and 1-(1-hydroxy-4-methyl-2-phenylazo)-2-naphthol-4-sulphonic acid (HMFNS) has been aimed in different electrolyte media.

For this purpose, comparisons have been made by investigating the electrochemical behaviour of the studied azo dyes in Britton Robinson (B-R) buffer (pH 2.0-12.0), acetate buffer (pH 3.5-6.0), phosphate buffer (pH 6.0-8.0) and borate buffer (pH 8.0-10.0) media by using SWV, DPP, DCP and CV techniques at mercury electrode.

According to the results of SWV, DPP, DCP and CV techniques, for BADP azo dye, one reduction peak has been seen resulting from the reduction of the azo group belongs to the media of studied pH values. When CV voltammograms were investigated, one irreversible reduction peak has been observed in the media of studied pH values. For 5-Br-PAPS, one reduction peak has been observed in the media of studied pH values. When CV voltammograms were investigated, one irreversible reduction peak has been observed in acidic media and reversible reduction peak has been observed in basic media. While two reduction peaks have been seen in B-R, acetate and phosphate buffers media for TAMSMB dye, one reduction peak has been observed in the case of borate and B-R (for DPP technique) buffers. One reduction peak was observed for HMFNS dye, belongs to the reduction of the azo group in the media of studied pH values.

Overall electrode reaction mechanisms have been suggested for studied azo compounds by using all the data.

Keywords: Azo dyes, polarography, voltammetry, reaction mechanism.

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans ve Doktora eğitimime başladığım andan itibaren, çalışmalarımın her aşamasında, gece gündüz demeden her zaman bana vakit ayıran, sorduğum her soruda değerli bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım, her konuda benden güleryüz, yakın ilgi ve desteğini esirgemeyen değerli hocam Prof.Dr. Necati MENEK'e en içten duygularımla sonsuz teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarımda bana öncülük eden, bilgi birikimleriyle çalışmalarına katkılar sağlayan değerli hocam Yrd.Doç.Dr.Saim TOPÇU'ya teşekkür ederim. Üniversiteye başladığım andan itibaren beraber olduğum ve laboratuvarlarda beraber çalıştığım, her zaman değerli fikirleriyle bana destek olan, sevgili arkadaşlarım Hilal EREN ve Serpil BAŞARAN'a çok teşekkür ederim.

Uzakta olmalarına rağmen, beni her konuda destekleyen, maddi ve manevi yardımlarını benden esirgemeyen, her zaman yanımda olduklarını bildiğim sevgili babam Metin KARAMAN, annem Saniye KARAMAN ve kardeşim Arda KARAMAN'a en içten duygularımla sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

1.GİRİŞ	1
1.1. ÇALIŞMANIN AMACI	3
1.2. ÇALIŞMADA KULLANILACAK AZO BOYARMADDELER.....	3
2. GENEL BİLGİLER.....	5
2.1. ELEKTROKİMYA.....	5
2.1.1. Faraday Yasaları	5
2.2. POLAROGRAFİK VE VOLTAMETRİK YÖNTEMLER	6
2.2.1. Polarografi.....	6
2.2.1.1. Bozunma Potansiyeli.....	7
2.2.1.2. Yarı Dalga Potansiyeli ($E_{1/2}$)	7
2.2.1.3. Limit Akım	8
2.2.1.4. Artık Akım.....	8
2.2.1.5. Difüzyon Akımı	10
2.2.1.6. Göç akımı	10
2.2.1.7. Damlayan Civa Elektrodu.....	11
2.2.1.8. Altın, Platin ve Camı Karbon Elektrot	12
2.2.1.9. Referans Elektrot.....	12
2.2.1.10. Yardımcı Elektrot	13
2.2.1.11. Destek Elektrolit.....	13
2.2.1.12. Azot Gazı	15
2.2.1.13. Sıcaklık Etkisi	15
2.2.2. Ilkovic Denklemi.....	15
2.2.3. Heyrovsky-Ilkovic Eşitliği	17
2.2.4. Yarı Dalga Potansiyelinin ($E_{1/2}$) Belirlenmesi	19
2.2.5. Tersinirlik.....	21
2.2.5.1. Tersinirlik Testleri.....	21
2.2.6. Anodik ve Anodik-Katodik Dalgaların Birlikte Olduğu Durumlar.....	22
2.2.7. Polarografide Bulunan Akım Türleri	24
2.2.7.1. Faradaik Akım.....	24
2.2.7.2. Difüzyon Akımı	24
2.2.7.3. Göç Akımı	25
2.2.7.4. Kinetik Akım	25
2.2.7.5. Katalitik Akım.....	27
2.2.7.6. Adsorpsiyon Akımı	28
2.2.7.7. Kapasitif Akım.....	29
2.2.7.8. Çözeltili pH'sı.....	29
2.2.8. Bir Bileşiğin Polarografik Davranışı Üzerine pH Etkisi	31
2.2.9. Organik Bileşiklerin Polarografik Analizi ve pH.....	32
2.2.10. Çözücü Etkisi.....	33
2.3. POLAROGRAFİK TEKNİKLER	33
2.3.1. Puls Polarografik Teknikler	33

2.3.2. Normal Puls Polarografisi (NPP).....	34
2.3.3. Diferansiyel Puls Polarografisi (DPP).....	36
2.3.4. Kare Dalga Voltametrisi (SWV).....	38
2.3.5. Potansiyel Tarama Teknikleri	39
2.3.5.1. Doğrusal Taramalı Voltametri (LSV)	39
2.3.5.2. Dönüşümlü Voltametri (CV)	39
2.3.6. Tersinir Reaksiyonlar	42
2.3.7. Tersinmez Reaksiyonlar	44
3. MATERYAL VE METOT.....	56
3.1. ÇALIŞMADA KULLANILAN AZO BOYARMADDELER	56
3.2. KULLANILAN DİĞER KİMYASAL MADDELER	57
3.3. KULLANILAN CİHAZLAR	57
3.4. KULLANILAN YÖNTEMLER	59
3.5. ÇÖZELTİ ORTAMI.....	59
3.6. VOLTAMETRİK ÇALIŞMALAR İÇİN DENEYSEL ŞARTLAR	59
3.6.1. Diferansiyel Puls Polarografisi ve Voltametrisi (DPP).....	60
3.6.2. Kare Dalga Voltametrisi (SWV).....	60
3.6.3. Dönüşümlü Voltametri (CV)	60
3.6.4. Doğru Akım Polarografisi ve Voltametrisi (DCP).....	60
4. DENEYSEL BULGULAR	61
4.1. 6'-BÜTOKSİ-2,6-DİAMİNO-3,3'-AZODİPİRİDİN	61
4.1.1. Britton-Robinson Tamponu	61
4.1.2. Asetat Tamponu.....	78
4.1.3. Fosfat Tamponu	80
4.1.4. Borat Tamponu.....	83
4.2.2-(5-BROM-2-PİRİDİL AZO)-5-[N-PROPİL-N-(3-SÜLFOPROPİL)AMİNO] FENOL DİSODYUM TUZU DİHİDRAT	86
4.2.1. Britton-Robinson Tamponu	86
4.2.2. Asetat Tamponu.....	102
4.2.3. Fosfat Tamponu	105
4.2.4. Borat Tamponu.....	108
4.3. 4-METİL-5-(SÜLFOMETİLAMİNO)-2-(2-TİAZOLAZO)BENZOİK ASİT	111
4.3.1. Britton-Robinson Tamponu	111
4.3.2. Asetat Tamponu.....	128
4.3.3. Fosfat Tamponu	130
4.3.4. Borat Tamponu.....	133
4.4. 1-(1-HİDROKSİ-4-METİL-2-FENİL AZO)-2-NAFTOL-4-SÜLFONİK ASİT	135
4.4.1. Britton-Robinson Tamponu	135
4.4.2. Asetat Tamponu.....	151
4.4.3. Fosfat Tamponu	153
4.4.4. Borat Tamponu.....	156

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	158
5.1. 6'-BÜTOKSİ-2,6-DİAMİNO-3,3'-AZODİPİRİDİN	158
5.1.1. Britton-Robinson Tamponu	158
5.1.2. Asetat Tamponu.....	165
5.1.3. Fosfat Tamponu	166
5.1.4. Borat Tamponu.....	167
5.2.2-(5-BROM-2-PİRİDİL AZO)-5-[N-PROPİL-N-(3-SÜLFOPROPİL)AMİNO] FENOL DİSODYUM TUZU DİHİDRAT	169
5.2.1. Britton-Robinson Tamponu	169
5.2.2. Asetat Tamponu.....	174
5.2.3. Fosfat Tamponu	175
5.2.4. Borat Tamponu.....	177
5.3. 4-METİL-5-(SÜLFOMETİLAMİNO)-2-(2-TİAZOLAZO)BENZOİK ASİT	179
5.3.1. Britton-Robinson Tamponu	179
5.3.2. Asetat Tamponu.....	183
5.3.3. Fosfat Tamponu	184
5.3.4. Borat Tamponu.....	185
5.4. 1-(1-HİDROKSİ-4-METİL-2-FENİL AZO)-2-NAFTOL-4-SÜLFONİK ASİT	187
5.4.1. Britton-Robinson Tamponu	187
5.4.2. Asetat Tamponu.....	192
5.4.3. Fosfat Tamponu	193
5.4.4. Borat Tamponu.....	194
6. KAYNAKLAR	196
7. ÖZGEÇMİŞ	204

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	6'-Bütoksi-2,6-diamino-3,3'-azodipiridin (BADP).....	3
Şekil 1.2.	2-(5-Brom-2-piridilazo)-5-[N-propil-N-(3-sülfopropil)amino]fenol disodyum tuzu dihidrat (5-Br-PAPS)	3
Şekil 1.3.	4-Metil-5-(sülfometilamino)-2-(2-tiazolazo)benzoik asit (TAMSMB)	3
Şekil 1.4.	1-(1-Hidroksi-4-metil-2-fenilazo)-2-naftol-4-sülfonik asit (HMFNS).....	4
Şekil 2.2.1.	Polarografide elde edilen akım-potansiyel eğrisi	7
Şekil 2.2.2.	Metal-çözelti arayüzeyinin bir kondansatör gibi davranması, (a) Metal üzerindeki yükün negatif (b) pozitif olduğu durum.....	8
Şekil 2.2.3.	A: %0,002 Triton X-100 içeren 10^{-3} M CdCl_2 çözeltisinin (a) 0, (b) $6,7 \cdot 10^{-4}$, (c) $4 \cdot 10^{-3}$, (d) $3 \cdot 10^{-2}$ M KCl ortamındaki polarogramları (göç akımının olmadığı durumda, bir katyonun katodik dalga yüksekliğindeki azalmayı göstermektedir). B: %0,002 Triton X-100 içeren $3 \cdot 10^{-4}$ M KIO_3 çözeltisinin (a) 0, (b) $4 \cdot 10^{-4}$, (c) $2 \cdot 10^{-3}$, (d) 10^{-2} ve (e) 0,1 M KCl ortamındaki polarogramları (göç akımının olmadığı durumda, bir anyonun katodik dalga yüksekliğindeki artmayı göstermektedir), (Meites, 1965).....	11
Şekil 2.2.4.	$E_{1/2}$ 'nin teğet çizme metoduyla belirlenmesi	20
Şekil 2.2.5.	Heyrovsky-Ilkovic eşitliği yardımıyla $E_{1/2}$ 'nin belirlenmesi.....	20
Şekil 2.2.6.	(—) tersinir ve (---) tersinmez prosesler için polarografik dalgalar	21
Şekil 2.2.7.	Tersinir sistemler için anodik-katodik dalgalar 1. Yalnızca indirgenen, 2. Yalnızca yükseltgenen, 3. Eşit derişimde indirgenen ve yükseltgenen varlığında	23
Şekil 2.2.8.	Tersinir sistemler için anodik-katodik dalgalar, 1. Katodik dalga, 2. Anodik dalga, 3. Farklı derişimde indirgenen ve yükseltgenen varlığında ($C^{\text{ind}} > C^{\text{yük}}$)	23
Şekil 2.2.9.	Anodik-katodik dalgalar için (i) Tersinmez bir proses için, (ii) tamamıyla tersinmez, 1. Katodik dalga, 2. Anodik dalga, 3. Anodik ve katodik dalga karışımları (---) (Riley ve Watson, 1987).....	24
Şekil 2.2.10.	$E_{1/2}$ 'nin pH ile değişimi	32
Şekil 2.3.1.	a) Puls b) Akım-zaman grafikleri (Greef ve ark., 1985)	35
Şekil 2.3.2.	a) DPP potansiyel-zaman ilişkisi b) Çift tabaka akımı-zaman ilişkisi c) Faradaik akım-zaman ilişkisi d) Toplam akım-zaman ilişkisi (Greef ve ark., 1985).....	37
Şekil 2.3.3.	SWV için potansiyel-zaman değişimi (Greef ve ark., 1985).....	38
Şekil 2.3.4.	SWV voltamogramı (Greef ve ark., 1985)	39

Şekil 2.3.5.	Taramalı voltametri için potansiyel-zaman ilişkisi (Greef ve ark., 1985)41
Şekil 2.3.6.	Farklı potansiyel tarama hızlarında LSV voltamogramları (Greef ve ark., 1985).....41
Şekil 2.3.7.	Tersinir bir elektrot reaksiyonu için CV voltamogramı (Başlangıçta çözeltide yalnızca yükseltgenmiş tür var) (Greef ve ark., 1985).....42
Şekil 2.3.8.	Tersinir bir elektrot reaksiyonu için farklı tarama hızlarında CV voltamogramları (a) v, (b) 10v, (c) 50v, (d) 100v (v = tarama hızı), (Greef ve ark., 1985).....43
Şekil 2.3.9.	Tersinmez bir elektrot reaksiyonu için farklı tarama hızlarındaki CV voltamogramları (çözeltide yalnızca yükseltgenmiş tür var) (a) 0,13 V s ⁻¹ , (b) 1,3 V s ⁻¹ , (c) 4 V s ⁻¹ , (d) 13 V s ⁻¹ (Greef ve ark., 1985).....45
Şekil 2.3.10.	Pik akımının tarama hızının kareköküyle (v ^{1/2}) değişimi (Greef ve ark., 1985).....46
Şekil 3.1.1.	6'-Bütoksi-2,6-diamino-3,3'-azodipiridin (BADP).....56
Şekil 3.1.2.	2-(5-Brom-2-piridilazo)-5-[N-propil-N-(3-sülfopropil)amino]fenol disodyum tuzu dihidrat (5-Br-PAPS) 56
Şekil 3.1.3.	4-Metil-5-(sülfometilamino)-2-(2-tiazolazo)benzoik asit (TAMSMB) ...56
Şekil 3.1.4.	1-(1-Hidroksi-4-metil-2-fenilazo)-2-naftol-4-sülfonik asit (HMFNS).....57
Şekil 3.3.1.	Voltametrik hücrenin görünümü 58
Şekil 4.1.1.	Britton Robinson tamponunda 3,85.10 ⁻⁶ M BADP için, (a) SWV pH:3,08, 5,03, 6,34, 7,09, 8,02, 9,36, 11,49'da elde edilen voltamogramlar, v= 200 mV/s (b) DPP pH: 3,08, 5,03, 6,34, 7,09, 8,02, 9,36, 11,18'de elde edilen polarogramlar, v= 4 mV/s.....61
Şekil 4.1.2.	Britton Robinson tamponunda 3,85.10 ⁻⁶ M BADP için pik potansiyellerinin pH ile değişimi (a) SWV, v= 200 mV/s b) DPP, v= 4 mV/s 63
Şekil 4.1.3.	Britton Robinson tamponunda 3,85.10 ⁻⁶ M BADP için pik akımlarının pH ile değişimi (a) SWV, v= 200 mV/s b) DPP, v= 4 mV/s 63
Şekil 4.1.4.	Britton Robinson tamponunda 9,90.10 ⁻⁶ M BADP için pH:2,0-12,0 aralığında elde edilen DCP polarogramları (v= 4 mV/s).....64
Şekil 4.1.5.	Britton-Robinson tamponunda 9,90.10 ⁻⁶ M BADP için αn (x= α) değerlerinin pH ile değişimi. 65
Şekil 4.1.6.	Britton-Robinson tamponunda 9,90.10 ⁻⁶ M BADP için E _{1/2} -pH değişimi65
Şekil 4.1.7.	Britton Robinson tamponunda 9,90.10 ⁻⁶ M BADP için pH: 3,00, 4,50, 7,00, 9,50'de elde edilen CV voltamogramları (v= 200 mV/s).....66
Şekil 4.1.8.	Britton Robinson tamponunda 9,90.10 ⁻⁶ M BADP için pH:2,0-12,0 aralığında elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimi (CV, v= 200 mV/s) 68

- Şekil 4.1.9.** Britton Robinson tamponunda $9,90 \cdot 10^{-6}$ M BADP için pH:2,0-12,0 aralığında elde edilen pik akımlarının pH ile değişimi (CV, $v = 200$ mV/s) 69
- Şekil 4.1.10.** BADP için (a) Farklı tarama hızlarında ($v = 5-1000$ mV/s) B-R tamponu pH:3,00'de elde edilen CV voltamogramları (b) pH:3,00 için, tarama hızı ($v = 5-1000$ mV/s) ile pik akımlarının değişimi (c) pH:3,00 için, tarama hızının ($v = 5-1000$ mV/s) kareköküne karşı pik akımlarının değişimi (d) pH:3,00 için, tarama hızının ($v = 5-1000$ mV/s) kareköküne karşı pik potansiyellerinin değişimi 70
- Şekil 4.1.11.** BADP için (a) Farklı tarama hızlarında ($v = 5-1000$ mV/s) B-R tamponu pH:4,50'de elde edilen CV voltamogramları (b) pH:4,50 için, tarama hızı ($v = 5-1000$ mV/s) ile pik akımlarının değişimi (c) pH:4,50 için, tarama hızının ($v = 5-1000$ mV/s) kareköküne karşı pik akımlarının değişimi (d) pH:4,50 için, tarama hızının ($v = 5-1000$ mV/s) kareköküne karşı pik potansiyellerinin değişimi 71
- Şekil 4.1.12.** BADP için (a) Farklı tarama hızlarında ($v = 5-1000$ mV/s) B-R tamponu pH:6,00'de elde edilen CV voltamogramları (b) pH:6,00 için, tarama hızı ($v = 5-1000$ mV/s) ile pik akımlarının değişimi (c) pH:6,00 için, tarama hızının ($v = 5-1000$ mV/s) kareköküne karşı pik akımlarının değişimi (d) pH:6,00 için, tarama hızının ($v = 5-1000$ mV/s) kareköküne karşı pik potansiyellerinin değişimi 72
- Şekil 4.1.13.** BADP için (a) Farklı tarama hızlarında ($v = 5-1000$ mV/s) B-R tamponu pH:7,00'de elde edilen CV voltamogramları (b) pH:7,00 için, tarama hızı ($v = 5-1000$ mV/s) ile pik akımlarının değişimi (c) pH:7,00 için, tarama hızının ($v = 5-1000$ mV/s) kareköküne karşı pik akımlarının değişimi (d) pH:7,00 için, tarama hızının ($v = 5-1000$ mV/s) kareköküne karşı pik potansiyellerinin değişimi 73
- Şekil 4.1.14.** BADP için (a) Farklı tarama hızlarında ($v = 5-1000$ mV/s) B-R tamponu pH:9,53'de elde edilen CV voltamogramları (b) pH:9,53 için, tarama hızı ($v = 5-1000$ mV/s) ile pik akımlarının değişimi (c) pH:9,53 için, tarama hızının ($v = 5-1000$ mV/s) kareköküne karşı pik akımlarının değişimi (d) pH:9,53 için, tarama hızının ($v = 5-1000$ mV/s) kareköküne karşı pik potansiyellerinin değişimi 74
- Şekil 4.1.15.** BADP için (a) Farklı tarama hızlarında ($v = 5-1000$ mV/s) B-R tamponu pH:11,04'de elde edilen CV voltamogramları (b) pH:11,04 için, tarama hızı ($v = 5-1000$ mV/s) ile pik akımlarının değişimi (c) pH:11,04 için, tarama hızının ($v = 5-1000$ mV/s) kareköküne karşı pik akımlarının değişimi (d) pH:11,04 için, tarama hızının ($v = 5-1000$ mV/s) kareköküne karşı pik potansiyellerinin değişimi 75
- Şekil 4.1.16.** Asetat tamponunda $9,90 \cdot 10^{-6}$ M BADP için pH:3,5-6,0 aralığında elde edilen (a) SWV voltamogramları, (b) CV voltamogramları ($v = 200$ mV/s) 78

Şekil 4.1.17.	Asetat tamponunda $9,90 \cdot 10^{-6}$ M BADP'nin (a) akım-pH (b) potansiyel-pH değişimleri (SWV, $v = 200$ mV/s).....	79
Şekil 4.1.18.	Asetat tamponunda $9,90 \cdot 10^{-6}$ M BADP'nin (a) akım-pH (b) potansiyel-pH değişimleri (CV, $v = 200$ mV/s).....	80
Şekil 4.1.19.	Fosfat tamponunda $9,90 \cdot 10^{-6}$ M BADP için pH:6,0-8,0 aralığında elde edilen (a) SWV (b) CV voltamogramları ($v = 200$ mV/s).....	80
Şekil 4.1.20.	Fosfat tamponunda $9,90 \cdot 10^{-6}$ M BADP'nin (a) akım-pH (b) potansiyel-pH değişimleri (SWV, $v = 200$ mV/s).....	81
Şekil 4.1.21.	Fosfat tamponunda $9,90 \cdot 10^{-6}$ M BADP'nin (a) akım-pH (b) potansiyel-pH değişimleri (CV, $v = 200$ mV/s).....	82
Şekil 4.1.22.	Borat tamponunda $9,90 \cdot 10^{-6}$ M BADP için pH:8,0-10,0 aralığında elde edilen (a) SWV (b) CV voltamogramları ($v = 200$ mV/s).....	83
Şekil 4.1.23.	Borat tamponunda $9,90 \cdot 10^{-6}$ M BADP'nin (a) akım-pH (b) potansiyel-pH değişimleri (SWV, $v = 200$ mV/s).....	84
Şekil 4.1.24.	Borat tamponunda $9,90 \cdot 10^{-6}$ M BADP'nin (a) akım-pH (b) potansiyel-pH değişimleri (CV, $v = 200$ mV/s).....	85
Şekil 4.2.1.	Britton Robinson tamponunda $9,90 \cdot 10^{-6}$ M 5-Br-PAPS için, (a) SWV pH:3,06, 5,03, 6,00, 7,05, 8,04, 9,05, 10,10, 11,03'de elde edilen voltamogramlar, $v = 200$ mV/s (b) DPP pH: 3,08, 5,04, 6,01, 7,00, 8,08, 9,01, 10,03, 11,08'de elde edilen polarogramlar, $v = 4$ mV/s	86
Şekil 4.2.2.	Britton Robinson tamponunda $9,90 \cdot 10^{-6}$ M 5-Br-PAPS için pik potansiyellerinin pH ile değişimi (a) SWV, $v = 200$ mV/s (b) DPP, $v = 4$ mV/s	88
Şekil 4.2.3.	Britton Robinson tamponunda $9,90 \cdot 10^{-6}$ M 5-Br-PAPS için pik akımlarının pH ile değişimi (a) SWV, $v = 200$ mV/s (b) DPP, $v = 4$ mV/s.....	88
Şekil 4.2.4.	Britton Robinson tamponunda $9,90 \cdot 10^{-6}$ M 5-Br-PAPS için pH:2,0-12,0 aralığında elde edilen DCP polarogramları ($v = 4$ mV/s).....	89
Şekil 4.2.5.	Britton-Robinson tamponunda $9,90 \cdot 10^{-6}$ M 5-Br-PAPS için α_n ($x = \alpha$) değerlerinin pH ile değişimi	90
Şekil 4.2.6.	Britton-Robinson tamponunda $9,90 \cdot 10^{-6}$ M 5-Br-PAPS için $E_{1/2}$ -pH değişimi.....	90
Şekil 4.2.7.	Britton Robinson tamponunda $9,90 \cdot 10^{-6}$ M 5-Br-PAPS için pH:3,06, 4,51, 7,05, 9,49'da elde edilen CV voltamogramları ($v = 200$ mV/s).....	91
Şekil 4.2.8.	Britton Robinson tamponunda $9,90 \cdot 10^{-6}$ M 5-Br-PAPS için pH:2,0-12,0 aralığında elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimi (CV, $v = 200$ mV/s)	92

Şekil 4.2.9.	Britton Robinson tamponunda $9,90 \cdot 10^{-6}$ M 5-Br-PAPS için pH:2,0-12,0 aralığında elde edilen pik akımlarının pH ile değişimi (CV, $v = 200$ mV/s).....93
Şekil 4.2.10.	5-Br-PAPS için (a) Farklı tarama hızlarında ($v = 5-1000$ mV/s) B-R tamponu pH:3,08'de elde edilen CV voltamogramları (b) pH:3,08 için, tarama hızı ($v = 5-1000$ mV/s) ile pik akımlarının değişimi (c) pH:3,08 için, tarama hızının ($v = 5-1000$ mV/s) kareköküne karşı pik akımlarının değişimi (d) pH:3,08 için, tarama hızının ($v = 5-1000$ mV/s) kareköküne karşı pik potansiyellerinin değişimi.....94
Şekil 4.2.11.	5-Br-PAPS için (a) Farklı tarama hızlarında ($v = 5-1000$ mV/s) B-R tamponu pH:4,51'de elde edilen CV voltamogramları (b) pH:4,51 için, tarama hızı ($v = 5-1000$ mV/s) ile pik akımlarının değişimi (c) pH:4,51 için, tarama hızının ($v = 5-1000$ mV/s) kareköküne karşı pik akımlarının değişimi (d) pH:4,51 için, tarama hızının ($v = 5-1000$ mV/s) kareköküne karşı pik potansiyellerinin değişimi.....95
Şekil 4.2.12.	5-Br-PAPS için (a) Farklı tarama hızlarında ($v = 5-1000$ mV/s) B-R tamponu pH:6,08'de elde edilen CV voltamogramları (b) pH:6,08 için, tarama hızı ($v = 5-1000$ mV/s) ile pik akımlarının değişimi (c) pH:6,08 için, tarama hızının ($v = 5-1000$ mV/s) kareköküne karşı pik akımlarının değişimi (d) pH:6,08 için, tarama hızının ($v = 5-1000$ mV/s) kareköküne karşı pik potansiyellerinin değişimi.....96
Şekil 4.2.13.	5-Br-PAPS için (a) Farklı tarama hızlarında ($v = 5-1000$ mV/s) B-R tamponu pH:7,50'de elde edilen CV voltamogramları (b) pH:7,50 için, tarama hızı ($v = 5-1000$ mV/s) ile pik akımlarının değişimi (c) pH:7,50 için, tarama hızının ($v = 5-1000$ mV/s) kareköküne karşı pik akımlarının değişimi (d) pH:7,50 için, tarama hızının ($v = 5-1000$ mV/s) kareköküne karşı pik potansiyellerinin değişimi.....97
Şekil 4.2.14.	5-Br-PAPS için (a) Farklı tarama hızlarında ($v = 5-1000$ mV/s) B-R tamponu pH:9,08'de elde edilen CV voltamogramları (b) pH:9,08 için, tarama hızı ($v = 5-1000$ mV/s) ile pik akımlarının değişimi (c) pH:9,08 için, tarama hızının ($v = 5-1000$ mV/s) kareköküne karşı pik akımlarının değişimi (d) pH:9,08 için, tarama hızının ($v = 5-1000$ mV/s) kareköküne karşı pik potansiyellerinin değişimi.....98
Şekil 4.2.15.	5-Br-PAPS için (a) Farklı tarama hızlarında ($v = 5-1000$ mV/s) B-R tamponu pH:11,04'de elde edilen CV voltamogramları (b) pH:11,04 için, tarama hızı ($v = 5-1000$ mV/s) ile pik akımlarının değişimi (c) pH:11,04 için, tarama hızının ($v = 5-1000$ mV/s) kareköküne karşı pik akımlarının değişimi (d) pH:11,04 için, tarama hızının ($v = 5-1000$ mV/s) kareköküne karşı pik potansiyellerinin değişimi.....99
Şekil 4.2.16.	Asetat tamponunda $9,90 \cdot 10^{-6}$ M 5-Br-PAPS için pH:3,5-6,0 aralığında elde edilen (a) SWV (b) CV voltamogramları ($v = 200$ mV/s).....102

Şekil 4.2.17.	Asetat tamponunda $9,90.10^{-6}$ M 5-Br-PAPS'nin (a) akım-pH (b) potansiyel-pH değişimleri (SWV, $v=200$ mV/s).....	103
Şekil 4.2.18.	Asetat tamponunda $9,90.10^{-6}$ M 5-Br-PAPS'nin (a) akım-pH (b) potansiyel-pH değişimleri (CV, $v= 200$ mV/s)	104
Şekil 4.2.19.	Fosfat tamponunda $9,90.10^{-6}$ M 5-Br-PAPS için pH:6,0-8,0 aralığında elde edilen (a) SWV (b) CV voltamogramları ($v = 200$ mV/s)	105
Şekil 4.2.20.	Fosfat tamponunda $9,90.10^{-6}$ M 5-Br-PAPS'nin (a) akım-pH (b) potansiyel-pH değişimleri (SWV, $v= 200$ mV/s).....	106
Şekil 4.2.21.	Fosfat tamponunda $9,90.10^{-6}$ M 5-Br-PAPS'nin (a) akım-pH (b) potansiyel-pH değişimleri (CV, $v= 200$ mV/s)	107
Şekil 4.2.22.	Borat tamponunda $9,90.10^{-6}$ M 5-Br-PAPS için pH:8,0-10,0 aralığında elde edilen (a) SWV (b) CV voltamogramları ($v = 200$ mV/s)	108
Şekil 4.2.23.	Borat tamponunda $9,90.10^{-6}$ M 5-Br-PAPS'nin (a) akım-pH (b) potansiyel-pH değişimleri (SWV, $v= 200$ mV/s).....	109
Şekil 4.2.24.	Borat tamponunda $9,90.10^{-6}$ M 5-Br-PAPS'nin (a) akım-pH (b) potansiyel-pH değişimleri (CV, $v= 200$ mV/s)	110
Şekil 4.3.1.	Britton Robinson tamponunda TAMSMB için, (a) SWV pH:3,08, 5,02, 6,00, 7,06, 8,05, 9,50, 11,01'de elde edilen voltamogramlar, $v= 200$ mV/s (b) DPP pH: 3,09, 5,02, 6,02, 7,03, 8,01, 9,01, 10,01'de elde edilen polarogramlar, $v= 4$ mV/s.....	111
Şekil 4.3.2.	Britton Robinson tamponunda TAMSMB için, pik potansiyellerinin pH ile değişimi (a) SWV, $v= 200$ mV/s (b) DPP, $v= 4$ mV/s.....	114
Şekil 4.3.3.	Britton Robinson tamponunda TAMSMB için, pik akımlarının pH ile değişimi (a) SWV, $v= 200$ mV/s (b) DPP, $v= 4$ mV/s.....	114
Şekil 4.3.4.	Britton Robinson tamponunda TAMSMB için pH:2,0-12,0 aralığında elde edilen DCP polarogramları ($v= 4$ mV/s)	115
Şekil 4.3.5.	Britton-Robinson tamponunda TAMSMB için α_n ($x = \alpha$) değerlerinin pH ile değişimi.....	116
Şekil 4.3.6.	Britton-Robinson tamponunda TAMSMB için $E_{1/2}$ -pH değişimi	116
Şekil 4.3.7.	Britton Robinson tamponunda TAMSMB için pH:3,50, 5,02, 6,51, 9,05, 11,51'de elde edilen CV voltamogramları ($v= 200$ mV/s).....	117
Şekil 4.3.8.	Britton Robinson tamponunda TAMSMB için pH:2,0-12,0 aralığında elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimi (CV, $v= 200$ mV/s).....	119
Şekil 4.3.9.	Britton Robinson tamponunda TAMSMB için pH:2,0-12,0 aralığında elde edilen pik akımlarının pH ile değişimi (CV, $v= 200$ mV/s)	119

- Şekil 4.3.10.** TAMSMB için (a) Farklı tarama hızlarında ($v = 5-1000$ mV/s) B-R tamponu pH:3,05’de elde edilen CV voltamogramları (b) pH:3,05 için, tarama hızı ($v = 5-1000$ mV/s) ile pik akımlarının değişimi (c) pH:3,05 için, tarama hızının ($v = 5-1000$ mV/s) kareköküne karşı pik akımlarının değişimi (d) pH:3,05 için, tarama hızının ($v = 5-1000$ mV/s) kareköküne karşı pik potansiyellerinin değişimi.....120
- Şekil 4.3.11.** TAMSMB için (a) Farklı tarama hızlarında ($v = 5-1000$ mV/s) B-R tamponu pH:4,50’de elde edilen CV voltamogramları (b) pH:4,50 için, tarama hızı ($v = 5-1000$ mV/s) ile pik akımlarının değişimi (c) pH:4,50 için, tarama hızının ($v = 5-1000$ mV/s) kareköküne karşı pik akımlarının değişimi (d) pH:4,50 için, tarama hızının ($v = 5-1000$ mV/s) kareköküne karşı pik potansiyellerinin değişimi.....121
- Şekil 4.3.12.** TAMSMB için (a) Farklı tarama hızlarında ($v = 5-1000$ mV/s) B-R tamponu pH:6,07’de elde edilen CV voltamogramları (b) pH:6,07 için, tarama hızı ($v = 5-1000$ mV/s) ile pik akımlarının değişimi (c) pH:6,07 için, tarama hızının ($v = 5-1000$ mV/s) kareköküne karşı pik akımlarının değişimi (d) pH:6,07 için, tarama hızının ($v = 5-1000$ mV/s) kareköküne karşı pik potansiyellerinin değişimi.....122
- Şekil 4.3.13.** TAMSMB için (a) Farklı tarama hızlarında ($v = 5-1000$ mV/s) B-R tamponu pH:7,01’de elde edilen CV voltamogramları (b) pH:7,01 için, tarama hızı ($v = 5-1000$ mV/s) ile pik akımlarının değişimi (c) pH:7,01 için, tarama hızının ($v = 5-1000$ mV/s) kareköküne karşı pik akımlarının değişimi (d) pH:7,01 için, tarama hızının ($v = 5-1000$ mV/s) kareköküne karşı pik potansiyellerinin değişimi.....123
- Şekil 4.3.14.** TAMSMB için (a) Farklı tarama hızlarında ($v = 5-1000$ mV/s) B-R tamponu pH:9,51’de elde edilen CV voltamogramları (b) pH:9,51 için, tarama hızı ($v = 5-1000$ mV/s) ile pik akımlarının değişimi (c) pH:9,51 için, tarama hızının ($v = 5-1000$ mV/s) kareköküne karşı pik akımlarının değişimi (d) pH:9,51 için, tarama hızının ($v = 5-1000$ mV/s) kareköküne karşı pik potansiyellerinin değişimi.....124
- Şekil 4.3.15.** TAMSMB için (a) Farklı tarama hızlarında ($v = 5-1000$ mV/s) B-R tamponu pH:11,08’de elde edilen CV voltamogramları (b) pH:11,08 için, tarama hızı ($v = 5-1000$ mV/s) ile pik akımlarının değişimi (c) pH:11,08 için, tarama hızının ($v = 5-1000$ mV/s) kareköküne karşı pik akımlarının değişimi (d) pH:11,08 için, tarama hızının ($v = 5-1000$ mV/s) kareköküne karşı pik potansiyellerinin değişimi.....125
- Şekil 4.3.16.** Asetat tamponunda TAMSMB için pH:3,5-6,0 aralığında elde edilen (a) SWV (b) CV voltamogramları ($v = 200$ mV/s).....128
- Şekil 4.3.17.** Asetat tamponunda TAMSMB’nin (a) akım-pH (b) potansiyel-pH değişimleri (SWV, $v = 200$ mV/s).....129
- Şekil 4.3.18.** Asetat tamponunda TAMSMB’nin (a) akım-pH (b) potansiyel-pH değişimleri (CV, $v = 200$ mV/s).....129

Şekil 4.3.19.	Fosfat tamponunda TAMSMB için pH:6,0-8,0 aralığında elde edilen (a) SWV (b) CV voltamogramları ($v = 200 \text{ mV/s}$).....	130
Şekil 4.3.20.	Fosfat tamponunda TAMSMB'nin (a) akım-pH (b) potansiyel-pH değişimleri (SWV, $v = 200 \text{ mV/s}$).....	131
Şekil 4.3.21.	Fosfat tamponunda TAMSMB'nin (a) akım-pH (b) potansiyel-pH değişimleri (CV, $v = 200 \text{ mV/s}$).....	132
Şekil 4.3.22.	Borat tamponunda TAMSMB için pH:8,0-10,0 aralığında elde edilen (a) SWV (b) CV voltamogramları ($v = 200 \text{ mV/s}$).....	133
Şekil 4.3.23.	Borat tamponunda TAMSMB'nin (a) akım-pH (b) potansiyel-pH değişimleri (SWV, $v = 200 \text{ mV/s}$).....	134
Şekil 4.3.24.	Borat tamponunda TAMSMB'nin (a) akım-pH (b) potansiyel-pH değişimleri (CV, $v = 200 \text{ mV/s}$).....	134
Şekil 4.4.1.	Britton Robinson tamponunda $9,90 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ HMFNS için, (a) SWV pH:3,04, 4,09, 5,08, 6,03, 7,00, 8,09, 9,50, 11,52'de elde edilen voltamogramlar, $v = 200 \text{ mV/s}$ (b) DPP pH: 3,07, 4,09, 5,04, 6,03, 7,06, 8,01, 9,50, 11,50'de elde edilen polarogramlar, $v = 4 \text{ mV/s}$	135
Şekil 4.4.2.	Britton Robinson tamponunda $9,90 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ HMFNS için, pik potansiyellerinin pH ile değişimi (a) SWV, $v = 200 \text{ mV/s}$ (b) DPP, $v = 4 \text{ mV/s}$	138
Şekil 4.4.3.	Britton Robinson tamponunda $9,90 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ HMFNS için, pik akımlarının pH ile değişimi (a) SWV, $v = 200 \text{ mV/s}$ (b) DPP, $v = 4 \text{ mV/s}$	138
Şekil 4.4.4.	Britton Robinson tamponunda $9,90 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ HMFNS için pH:2,0-12,0 aralığında elde edilen DCP polarogramları ($v = 4 \text{ mV/s}$).....	139
Şekil 4.4.5.	Britton-Robinson tamponunda $9,90 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ HMFNS için α_n ($x = \alpha$) değerlerinin pH ile değişimi.....	140
Şekil 4.4.6.	Britton-Robinson tamponunda $9,90 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ HMFNS için $E_{1/2}$ -pH değişimi.....	140
Şekil 4.4.7.	Britton Robinson tamponunda $1,96 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ HMFNS için, pH:3,04, 4,50, 7,00, 9,50'de elde edilen CV voltamogramları ($v = 200 \text{ mV/s}$).....	141
Şekil 4.4.8.	Britton Robinson tamponunda $1,96 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ HMFNS için pH:2,0-12,0 aralığında elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimi (CV, $v = 200 \text{ mV/s}$)	142
Şekil 4.4.9.	Britton Robinson tamponunda $1,96 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ HMFNS için pH:2,0-12,0 aralığında elde edilen pik akımlarının pH ile değişimi (CV, $v = 200 \text{ mV/s}$)	142

- Şekil 4.4.10.** HMFNS için (a) Farklı tarama hızlarında ($v = 5-1000$ mV/s) B-R tamponu pH:3,09'da elde edilen CV voltamogramları (b) pH:3,09 için, tarama hızı ($v = 5-1000$ mV/s) ile pik akımlarının değişimi (c) pH: 3,09 için, tarama hızının ($v = 5-1000$ mV/s) kareköküne karşı pik akımlarının değişimi (d) pH:3,09 için, tarama hızının ($v = 5-1000$ mV/s) kareköküne karşı pik potansiyellerinin değişimi 143
- Şekil 4.4.11.** HMFNS için (a) Farklı tarama hızlarında ($v = 5-1000$ mV/s) B-R tamponu pH:4,50'de elde edilen CV voltamogramları (b) pH:4,50 için, tarama hızı ($v = 5-1000$ mV/s) ile pik akımlarının değişimi (c) pH: 4,50 için, tarama hızının ($v = 5-1000$ mV/s) kareköküne karşı pik akımlarının değişimi (d) pH:4,50 için, tarama hızının ($v = 5-1000$ mV/s) kareköküne karşı pik potansiyellerinin değişimi 144
- Şekil 4.4.12.** HMFNS için (a) Farklı tarama hızlarında ($v = 5-1000$ mV/s) B-R tamponu pH:6,07'de elde edilen CV voltamogramları (b) pH: 6,07 için, tarama hızı ($v = 5-1000$ mV/s) ile pik akımlarının değişimi (c) pH: 6,07 için, tarama hızının ($v = 5-1000$ mV/s) kareköküne karşı pik akımlarının değişimi (d) pH: 6,07 için, tarama hızının ($v = 5-1000$ mV/s) kareköküne karşı pik potansiyellerinin değişimi 145
- Şekil 4.4.13.** HMFNS için (a) Farklı tarama hızlarında ($v = 5-1000$ mV/s) B-R tamponu pH:7,50'de elde edilen CV voltamogramları (b) pH:7,50 için, tarama hızı ($v = 5-1000$ mV/s) ile pik akımlarının değişimi (c) pH:7,50 için, tarama hızının ($v = 5-1000$ mV/s) kareköküne karşı pik akımlarının değişimi (d) pH:7,50 için, tarama hızının ($v = 5-1000$ mV/s) kareköküne karşı pik potansiyellerinin değişimi 146
- Şekil 4.4.14.** HMFNS için (a) Farklı tarama hızlarında ($v = 5-1000$ mV/s) B-R tamponu pH:9,00'da elde edilen CV voltamogramları (b) pH:9,00 için, tarama hızı ($v = 5-1000$ mV/s) ile pik akımlarının değişimi (c) pH:9,00 için, tarama hızının ($v = 5-1000$ mV/s) kareköküne karşı pik akımlarının değişimi (d) pH:9,00 için, tarama hızının ($v = 5-1000$ mV/s) kareköküne karşı pik potansiyellerinin değişimi 147
- Şekil 4.4.15.** HMFNS için (a) Farklı tarama hızlarında ($v = 5-1000$ mV/s) B-R tamponu pH:11,00'de elde edilen CV voltamogramları (b) pH:11,00 için, tarama hızı ($v = 5-1000$ mV/s) ile pik akımlarının değişimi (c) pH:11,00 için, tarama hızının ($v = 5-1000$ mV/s) kareköküne karşı pik akımlarının değişimi (d) pH:11,00 için, tarama hızının ($v = 5-1000$ mV/s) kareköküne karşı pik potansiyellerinin değişimi.....148
- Şekil 4.4.16.** Asetat tamponunda $9,90 \cdot 10^{-6}$ M HMFNS için pH:3,5-6,0 aralığında elde edilen (a) SWV (b) CV voltamogramları ($v = 200$ mV/s).....151
- Şekil 4.4.17.** Asetat tamponunda $9,90 \cdot 10^{-6}$ M HMFNS'nin (a) akım-pH (b) potansiyel-pH değişimleri (SWV, $v = 200$ mV/s).....152
- Şekil 4.4.18.** Asetat tamponunda $9,90 \cdot 10^{-6}$ M HMFNS'nin (a) akım-pH (b) potansiyel-pH değişimleri (CV, $v = 200$ mV/s).....152

Şekil 4.4.19.	Fosfat tamponunda $9,90.10^{-6}$ M HMFNS için pH:6,0-8,0 aralığında elde edilen (a) SWV (b) CV voltamogramları ($\nu = 200$ mV/s).....	153
Şekil 4.4.20.	Fosfat tamponunda $9,90.10^{-6}$ M HMFNS'nin (a) akım-pH (b) potansiyel-pH değişimleri (SWV, $\nu = 200$ mV/s).....	155
Şekil 4.4.21.	Fosfat tamponunda $9,90.10^{-6}$ M HMFNS'nin (a) akım-pH (b) potansiyel-pH değişimleri (CV, $\nu = 200$ mV/s).....	155
Şekil 4.4.22.	Borat tamponunda $9,90.10^{-6}$ M HMFNS için pH:8,0-10,0 aralığında elde edilen (a) SWV (b) CV voltamogramları ($\nu = 200$ mV/s).....	156
Şekil 4.4.23.	Borat tamponunda $9,90.10^{-6}$ M HMFNS'nin (a) akım-pH (b) potansiyel-pH değişimleri (SWV, $\nu = 200$ mV/s).....	157
Şekil 4.4.24.	Borat tamponunda $9,90.10^{-6}$ M HMFNS'nin (a) akım-pH (b) potansiyel-pH değişimleri (CV, $\nu = 200$ mV/s).....	157

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 2.2.1.	Civa, camısı karbon ve platin elektrodun su ve diğer çözücülerdeki potansiyel aralığı.....	13
Tablo 2.2.2.	Farklı sıcaklıklardaki $2,303RT/nF$ değerleri ($n = 1$)	22
Tablo 4.1.1.	Britton-Robinson tamponunda BADP'nin ($3,85 \cdot 10^{-6}$ M) katodik pik potansiyelleri ve pik akımlarının pH ile değişimi	62
Tablo 4.1.2.	Britton-Robinson tamponunda BADP ($9,90 \cdot 10^{-6}$ M) için bulunan αn ve $E_{1/2}$ değerleri.....	64
Tablo 4.1.3.	Britton-Robinson tamponunda BADP'nin ($9,90 \cdot 10^{-6}$ M) katodik pik potansiyelleri ve pik akımlarının pH ile değişimi (CV)	67
Tablo 4.1.4.	BADP ($9,90 \cdot 10^{-6}$ M) için Britton-Robinson tamponunda elde edilen pik potansiyellerinin (E_p) pH ile değişimi	68
Tablo 4.1.5.	BADP ($3,85 \cdot 10^{-6}$ M) için, B-R tamponu, pH:3,00, 4,50, 6,00'da farklı tarama hızlarında elde edilen katodik pik potansiyelleri ve pik akımları (CV).....	76
Tablo 4.1.6.	BADP ($3,85 \cdot 10^{-6}$ M) için, B-R tamponu pH:7,00, 9,53, 11,04'de farklı tarama hızlarında elde edilen katodik pik potansiyelleri ve pik akımları (CV).....	77
Tablo 4.1.7.	Asetat tamponunda BADP'nin ($9,90 \cdot 10^{-6}$ M) katodik pik potansiyelleri ve pik akımlarının pH ile değişimi	78
Tablo 4.1.8.	BADP ($9,90 \cdot 10^{-6}$ M) için Asetat tamponunda elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimi.....	79
Tablo 4.1.9.	Fosfat tamponunda BADP'nin ($9,90 \cdot 10^{-6}$ M) katodik pik potansiyelleri ve pik akımlarının pH ile değişimi	81
Tablo 4.1.10.	BADP ($9,90 \cdot 10^{-6}$ M) için Fosfat tamponunda elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimi.....	82
Tablo 4.1.11.	Borat tamponunda BADP'nin ($9,90 \cdot 10^{-6}$ M) katodik pik potansiyelleri ve pik akımlarının pH ile değişimi	83
Tablo 4.1.12.	BADP ($9,90 \cdot 10^{-6}$ M) için Borat tamponunda elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimi.....	85
Tablo 4.2.1.	Britton-Robinson tamponunda 5-Br-PAPS'nin ($9,90 \cdot 10^{-6}$ M) katodik pik potansiyelleri ve pik akımlarının pH ile değişimi	87
Tablo 4.2.2.	B-R tamponunda 5-Br-PAPS ($9,90 \cdot 10^{-6}$ M) için bulunan αn ve $E_{1/2}$ değerleri.....	89
Tablo 4.2.3.	Britton-Robinson tamponunda 5-Br-PAPS'nin ($9,90 \cdot 10^{-6}$ M) katodik pik potansiyelleri ve pik akımlarının pH ile değişimi (CV)	92

Tablo 4.2.4.	5-Br-PAPS ($9,90 \cdot 10^{-6}$ M) için Britton-Robinson tamponunda elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimi	93
Tablo 4.2.5.	5-Br-PAPS ($1,96 \cdot 10^{-6}$ M) için, B-R tamponu, pH:3,08, 4,51, 6,09'da farklı tarama hızlarında elde edilen katodik pik potansiyelleri ve pik akımları (CV).....	100
Tablo 4.2.6.	5-Br-PAPS ($1,96 \cdot 10^{-6}$ M) için, B-R tamponu, pH:7,50, 9,08, 11,04'de farklı tarama hızlarında elde edilen katodik pik potansiyelleri ve pik akımları (CV).....	101
Tablo 4.2.7.	Asetat tamponunda 5-Br-PAPS'nin ($9,90 \cdot 10^{-6}$ M) katodik pik potansiyelleri ve pik akımlarının pH ile değişimi	102
Tablo 4.2.8.	5-Br-PAPS ($9,90 \cdot 10^{-6}$ M) için, Asetat tamponunda elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimi.....	104
Tablo 4.2.9.	Fosfat tamponunda 5-Br-PAPS'nin ($9,90 \cdot 10^{-6}$ M) katodik pik potansiyelleri ve pik akımlarının pH ile değişimi	106
Tablo 4.2.10.	5-Br-PAPS ($9,90 \cdot 10^{-6}$ M) için, Fosfat tamponunda elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimi.....	107
Tablo 4.2.11.	Borat tamponunda 5-Br-PAPS'nin ($9,90 \cdot 10^{-6}$ M) katodik pik potansiyelleri ve pik akımlarının pH ile değişimi	108
Tablo 4.2.12.	5-Br-PAPS ($9,90 \cdot 10^{-6}$ M) için, Borat tamponunda elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimi.....	109
Tablo 4.3.1.	Britton-Robinson tamponunda TAMSMB'nin katodik pik potansiyelleri ve pik akımlarının pH ile değişimi (SWV).....	112
Tablo 4.3.2.	Britton-Robinson tamponunda TAMSMB'nin katodik pik potansiyelleri ve pik akımlarının pH ile değişimi (DPP)	113
Tablo 4.3.3.	B-R tamponunda TAMSMB için bulunan α_n ve $E_{1/2}$ değerleri	115
Tablo 4.3.4.	Britton-Robinson tamponunda TAMSMB'nin katodik pik potansiyelleri ve pik akımlarının pH ile değişimi (CV).....	118
Tablo 4.3.5.	TAMSMB için B-R tamponunda elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimi.....	118
Tablo 4.3.6.	TAMSMB ($9,80 \cdot 10^{-6}$ M) için, B-R tamponu pH:3,05, 4,50, 6,07'de farklı tarama hızlarında elde edilen katodik pik potansiyelleri ve pik akımları (CV).....	126
Tablo 4.3.7.	TAMSMB ($9,80 \cdot 10^{-6}$ M) için, B-R tamponu pH:7,01, 9,51, 11,08'de farklı tarama hızlarında elde edilen katodik pik potansiyelleri ve pik akımları (CV).....	127
Tablo 4.3.8.	Asetat tamponunda TAMSMB'nin katodik pik potansiyelleri ve pik akımlarının pH ile değişimi	128

Tablo 4.3.9.	TAMSMB için, Asetat tamponunda elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimi.....	130
Tablo 4.3.10.	Fosfat tamponunda TAMSMB'nin katodik pik potansiyelleri ve pik akımlarının pH ile değişimi.....	131
Tablo 4.3.11.	TAMSMB için Fosfat tamponunda elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimi.....	132
Tablo 4.3.12.	Borat tamponunda TAMSMB'nin katodik pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimi....	133
Tablo 4.3.13.	TAMSMB için Borat tamponunda elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimi.....	134
Tablo 4.4.1.	Britton-Robinson tamponunda HMFNS'nin katodik pik potansiyelleri ve pik akımlarının pH ile değişimi.....	136
Tablo 4.4.2.	Britton-Robinson tamponunda HMFNS'nin ($9,90 \cdot 10^{-6}$ M) katodik pik potansiyelleri ve pik akımlarının pH ile değişimi (DPP)	137
Tablo 4.4.3.	B-R tamponunda HMFNS ($9,90 \cdot 10^{-6}$ M) için bulunan α_n ve $E_{1/2}$ değerleri.....	139
Tablo 4.4.4.	HMFNS ($9,90 \cdot 10^{-6}$ M) için Britton-Robinson tamponunda elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimi.....	141
Tablo 4.4.5.	HMFNS ($1,96 \cdot 10^{-6}$ M) için B-R tamponu pH:3,09, 4,50, 6,07'de farklı tarama hızlarında elde edilen katodik pik potansiyelleri ve pik akımları (CV, birinci pik).....	149
Tablo 4.4.6.	HMFNS ($1,96 \cdot 10^{-6}$ M) için, B-R tamponu pH:7,50, 9,00, 11,00'da farklı tarama hızlarında elde edilen katodik pik potansiyelleri ve pik akımları (CV, birinci pik).....	150
Tablo 4.4.7.	Asetat tamponunda HMFNS'nin ($9,90 \cdot 10^{-6}$ M) katodik pik potansiyelleri ve pik akımlarının pH ile değişimi	151
Tablo 4.4.8.	HMFNS ($9,90 \cdot 10^{-6}$ M) için, Asetat tamponunda elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimi.....	153
Tablo 4.4.9.	Fosfat tamponunda HMFNS'nin ($9,90 \cdot 10^{-6}$ M) katodik pik potansiyelleri ve pik akımlarının pH ile değişimi	154
Tablo 4.4.10.	HMFNS ($9,90 \cdot 10^{-6}$ M) için, Fosfat tamponunda elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimi.....	154
Tablo 4.4.11.	Borat tamponunda HMFNS'nin ($9,90 \cdot 10^{-6}$ M) katodik pik potansiyelleri ve pik akımlarının pH ile değişimi	156
Tablo 4.4.12.	HMFNS ($9,90 \cdot 10^{-6}$ M) için Borat tamponunda elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimi.....	157

1.GİRİŞ

Azo boyarmaddeleri,

1. Boya Kimyası,
2. İlaç Kimyası,
3. Tekstil Kimyası,
4. Eser Element Analizleri,
5. Endüstriyel Atıklar,
6. Gıda Kimyası,
7. Biyolojik Araştırmalar,
8. Metabolik Reaksiyonların Tanımlanması,

gibi birçok alanda kullanılmaları ve kanserojen özelliklere sahip olmaları nedeniyle, her zaman araştırma yapmaya değer görülürler (Patai, 1975; Griffith, 1976; Strandis ve Glezer, 1979; Hart ve Smyth, 1980).

Azo boyarmaddelerinin elektrokimyasal davranışları ile ilgili birçok araştırmacı tarafından incelemeler yapılmıştır. Özellikle kullanım ve uygulama alanlarının fazla olmasından dolayı literatür çalışmaları incelendiğinde, alifatik azo bileşiklerinden daha çok aromatik azo bileşikleri üzerine yapılan çalışmaların yoğunluk kazandığı görülür.

Azo boyarmaddelerinin ilk elektrokimyasal incelemeleri, 19. yy. sonlarında ve 20. yy. başlarında Haber ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Bu çalışmalarda, azo boyarmaddelerinin elektrokimyasal olarak sentez edilmesi amaçlanmıştır (Patai, 1975).

Azo boyarmaddeleri, boyarmaddeler grubunun yaklaşık olarak %70'ini oluşturmaktadır (Patai, 1975).

Doğal boyarmaddelerin tarihi, M.Ö. 2650 yılına kadar gitmektedir. Doğal boyarmaddeler, genellikle hayvanların deri ve salgı bezlerinden, bitkilerin kök, kabuk, tohum, meyve gibi kısımlarından ve maya bakterileri gibi mikroorganizmalardan basit kimyasal işlemler sonucu elde edilmektedir. Doğal boyarmaddelerden en önemlisi, Türk kırmızısı olarak bilinen alizarin boyarmaddesidir (Kocaokutgen, 1995).

Sentetik olarak boyarmaddelerin elde edilmesi ile ilgili çalışmalar, 1850'lerde Woulfe tarafından gerçekleştirilmiştir (Kocaokutgen, 1995). Daha sonra diğer

araştırmacılar tarafından da birçok boyarmadde sentezlenmiştir. Sentetik olarak ilk defa Peter Griess tarafından aromatik diazo bileşikleri sentezlenerek, kenetlenme reaksiyonları ile ilgili azo boyarmaddeleri eldesi 1860 yılında yapılmıştır (Zollinger, 1961). Azo boyarmaddelerinin ilk defa 19. yy. sonlarında Holleck ve arkadaşları tarafından sentezi başarılmış olup, özellikle elektrokimyasal yöntemlerin gelişmesiyle başta polarografi olmak üzere konu ile ilgili birçok araştırma yapılmıştır.

Polarografik olarak azo boyarmaddeleri üzerine ilk araştırma, 1926 yılında Conant ve daha sonraları Tachi, Laitinen, Kneip, Sadler, Bard, Florence ve arkadaşları başta olmak üzere, birçok araştırmacı tarafından yapılmıştır. Bütün bu çalışmalar, daha çok klasik polarografik metot olan doğru akım polarografisiyle gerçekleştirilmiştir. Daha önce yapılan çalışmalar, yeni geliştirilen tekniklerle incelenerek elektrot olaylarına açıklık getirmiş, reaksiyon mekanizmaları açıklanarak uygulanabilir yöntemlerin geliştirilmesi sağlanmıştır (Conant ve Pratt, 1926; Laitinen ve Kneip, 1956; Sadler ve Bard, 1968).

Azo bileşikleri, yapısında azo $-N=N-$ grubu içeren alifatik ve aromatik yapıda fonksiyonel gruplar içerirler. Azo bileşikleri içerisinde azo boyarmaddeleri, yapısında iki ya da daha fazla sayıda aromatik halkayı birleştiren genellikle konjuge sistemlerden oluşurlar. Diğer boyarmaddelerden ayırmak için, azo grubu içeren bileşiklere “azo boyarmaddeleri” adı verilmektedir. Bununla beraber, bulundurdıkları azo grubu sayısına bağımlı olarak monoazo, diazo ve triazo bileşikleri olarak da adlandırılırlar. Azo grubuna bağlı aromatik yapıdaki gruplara bağlı olarak boyarmaddenin fiziksel ve kimyasal özelliklerinde çok farklı durumlarla karşılaşabilmektedir. Örneğin renkleri farklı olabilmektedir (Çakmak, 2002).

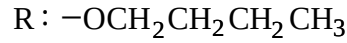
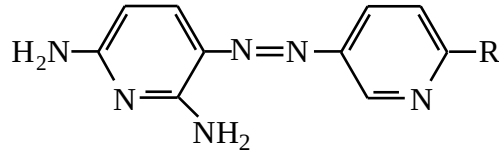
Aril- $N=N$ -Aril	Sarı, Oranj
Aril- $N=N$ -Heterosiklik halka	Sarı, Kırmızı
Aril- $N=N$ -Aril- $N=N$ -Aril	Kırmızı, Mavi, Yeşil, Siyah

Bu nedenlerden dolayı, özellikle boyama, tekstil ve analitik amaçlı tayin yöntemlerinde direkt ya da indirekt olarak kullanılmaktadır. Özellikle metal kompleksleri yardımıyla, farklı renk tonlarının eldesi ve eser element analizlerinin yapılmasına da imkan sağlamaktadır (Bishop, 1972).

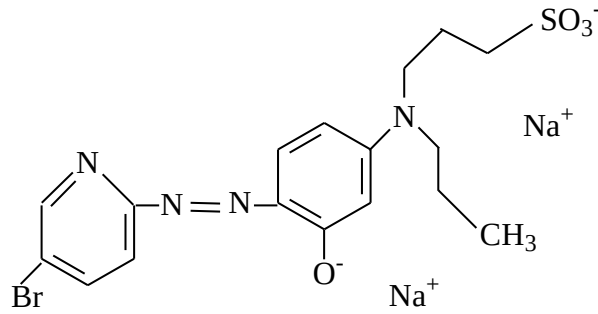
1.1. Çalışmanın Amacı

Yukarıda da belirtildiği üzere, azo boyarmaddeleri birçok alanda kullanım ve uygulamalara sahiptir. Bu nedenlerden dolayı, azo boyarmaddeleri üzerine ilgi ve duyarlılık daha da artmaktadır. Bu amaçla geliştirilen aletsel tekniklere bağımlı olarak aşağıda adları verilen azo boyarmaddelerinin farklı elektrolit ortamlarında reaksiyon mekanizmalarının incelenmesi amaçlanmıştır.

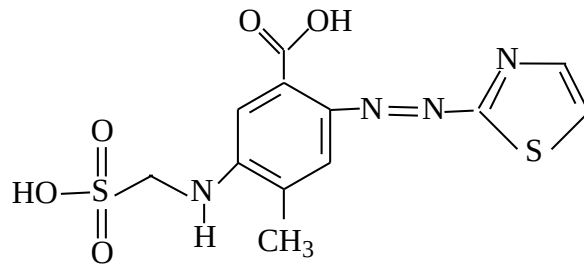
1.2. Çalışmada Kullanılacak Azo Boyarmaddeler



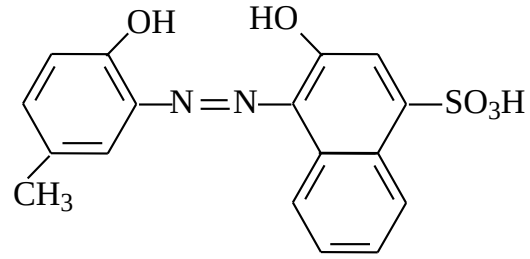
Şekil 1.1. 6'-Bütoksi-2,6-diamino-3,3'-azodipiridin (BADP)



Şekil 1.2. 2-(5-Brom-2-piridilazo)-5-[N-propil-N-(3-sülfopropil)amino]fenol disodyum tuzu dihidrat (5-Br-PAPS)



Şekil 1.3. 4-Metil-5-(sülfometilamino)-2-(2-tiazolazo)benzoik asit (TAMSMB)



Şekil 1.4. 1-(1-Hidroksi-4-metil-2-fenilazo)-2-naftol-4-sülfonik asit (HMFNS)

2. GENEL BİLGİLER

2.1. ELEKTROKİMYA

Elektrokimya, kimyasal süreçlerde meydana gelen elektriksel değişimleri inceleyerek olayları açıklayan bir bilim dalıdır. Elektrokimya,

1. Elektriksel olay
2. Kimyasal olay

olmak üzere iki değişimden söz edilir. Genel olarak dışarıdan bir elektriksel enerji verilerek kimyasal olay gerçekleştiriliyorsa, olaya “elektroliz” eğer kimyasal bir olaydan da elektriksel enerjisi elde ediliyorsa, buna da “pil” denir. Her iki olayda da kimyasal ve elektriksel değişim aynı anda gerçekleşir. Çalışmalarda elektrokimyasal yöntemlerden biri olan polarografik ve voltametrik teknikler kullanılmıştır. Bu nedenle, polarografik ve voltametrik teknikler hakkında aşağıda genel bilgiler verilmiştir.

2.1.1. Faraday Yasaları

Polarografi elektrolizin özel bir şekli olması nedeniyle aşağıda Faraday kanunları kısaca özetlenmiştir.

Bir elektroliz hücresinde elektriksel ve kimyasal değişme arasındaki nicel ilişki ilk defa Michael Faraday tarafından bulunmuştur. Elektroliz sırasında çözeltilerden geçen elektrik miktarı ile elektrotlarda ayrılan maddelerin miktarları arasındaki ilişkiyi araştıran Faraday, bulduğu sonuçları iki yasa halinde 1833 ve 1834 yıllarında yayınlamıştır.

1. Faraday yasasına göre: Elektrotlarda ayrılan bir elementin m kütlesi, çözeltilerden geçen Q elektrik miktarı ile doğru orantılıdır.

2. Faraday yasasına göre: Elektrotlarda ayrılan bir elementin m kütlesi, E eşdeğer molar kütlesi ile doğru orantılıdır. Elektrotlarda ayrılan bir elementin molar miktarı $n = m / M$ ve eşdeğer molar miktarı,

$$n' = \frac{m}{E} = \frac{m}{M/z} = \frac{Q}{F} \quad (2.1.1)$$

eşitliği içinde özetlenebilir.

2.2. POLAROGRAFİK ve VOLTAMETRİK YÖNTEMLER

Azo bileşiklerinin elektrokimyasal özellikleri daha çok polarografik ve voltametrik tekniklerden yararlanılarak belirlenir. Voltametri, elektrot potansiyelinin değiştirilmesi ile elektrolitik hücreden geçen akımın değişmesine dayanan elektrokimyasal yöntemlerin genel adıdır. Çalışma elektrodu olarak damlayan civa elektrodu (DCE) kullanılması durumunda teknik polarografi adını almaktadır.

2.2.1. Polarografi

Polarografi, elektrokimyasal olarak indirgenebilen veya yükseltgenebilen elektroaktif maddeler içeren çözeltinin damlayan civa elektrodu (DCE) ve referans elektrot kullanmak suretiyle potansiyel-akım (E-I) değişimini inceleyen bir yöntemdir. Elektrotlar üzerine uygulanan potansiyel değiştirilerek akımdaki değişme ölçülür. Herhangi bir elektroaktif madde M^{n+} ile gösterilirse, M^{n+} iyonlarının damlayan civa elektrodunda indirgenmesiyle,



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

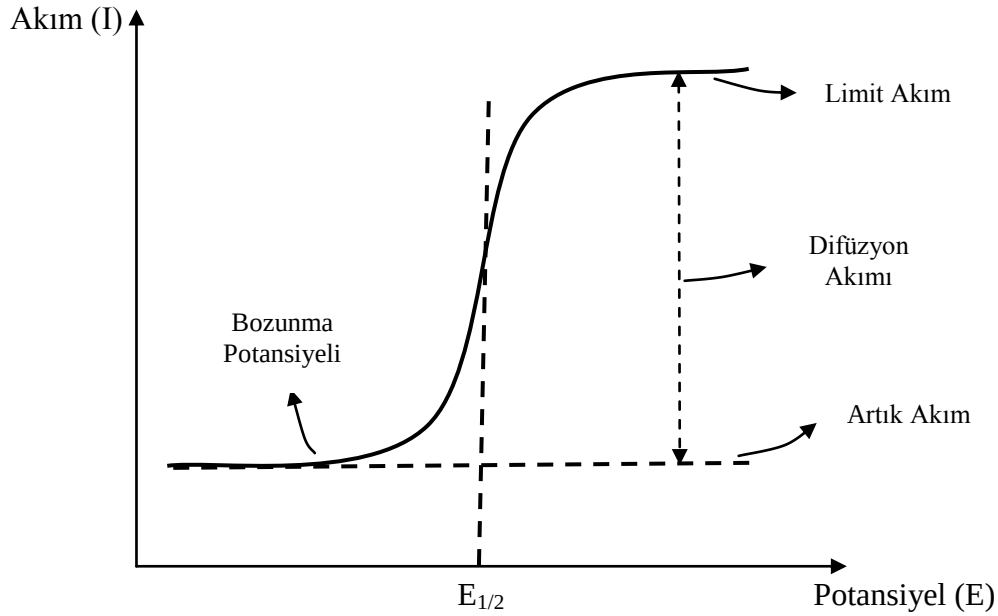
1. Konveksiyon
2. Elektrostatik çekim (iyon göçü)
3. Difüzyon

Konveksiyon, mekanik ve termik karışmalardan dolayı oluşur. Elektrostatik çekim, elektrotlara uygulanan potansiyelin elektrotlardan birini pozitif, diğerini negatif yüklediği zaman (elektroliz sisteminde anot pozitif, katot ise negatif yüklüdür), çözeltideki iyonların elektrostatik kuvvet altında elektroda doğru çekilmesi veya itilmesinden dolayı meydana gelir. Difüzyon ise, maddenin derişik olduğu bölgeden seyreltik olduğu bölgeye doğru derişim farkı nedeniyle olan hareketidir.

Konveksiyon, analizin durgun bir ortamda ve sabit sıcaklıkta yapılmasıyla önlenabilir. Elektrostatik çekim ise, ortama analizi yapılacak maddeden daha zor indirgenebilen, iyonik iletkenliği daha fazla olan ve anyon ile katyon hareketlilikleri

birbirine yakın olan bir elektroaktif madde (destek elektrolit) eklenerek engellenir. Polarografide maddelerin elektroda yalnızca difüzyon yoluyla ulaşması istenir.

Polarografide akım-potansiyel değişimini veren grafikler polarogram olarak adlandırılır. Aşağıda Şekil 2.2.1.'de bir polarogramla ilgili bazı terimler verilmiştir.



Şekil 2.2.1. Polarografide elde edilen akım-potansiyel eğrisi

2.2.1.1. Bozunma Potansiyeli

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

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

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

2.2.1.3. Limit Akım

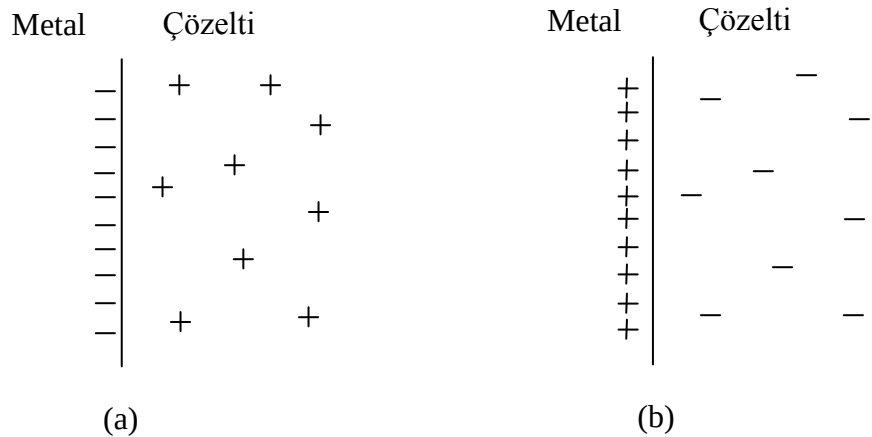
Toplam akım ya da limit akım birkaç farklı akımın katkısını içermektedir. Bunlar artık akım, göç akımı ve difüzyon akımıdır. Akım-potansiyel grafiğinde akımın sabit kaldığı bölgeye “sınır veya limit akım” denilir. Sınır akım bölgesindeki potansiyel, elektrot yüzeyine ulaşan bütün elektroaktif maddeyi indirgeyebilecek büyüklüktedir. Ve bu bölgede elektroda ulaşan elektroaktif madde elektrotta hemen indirgenir. Bu durumda elektrot yüzeyinde madde derişimi sıfır olur. Böylece elektrot yüzeyi ile çözelti arasındaki net derişim farkının oluşturduğu sabit bir difüzyon akımı meydana gelir. Bu bölgede akım difüzyon kontrollüdür.

2.2.1.4. Artık Akım

Elektroaktif madde bozunmaya uğramadan önce ortamda az da olsa bir akım mevcuttur. Bu akıma “artık akım” denir. Bu akım iki nedenden dolayı meydana gelir (Strandis ve Glezer, 1979).

1. Çözelti içerisinde analiz edilecek numuneden gelen, daha elektroaktif safsızlıkların bulunması.

2. Civa damlası etrafında elektriksel çift tabakanın (kondansatör) oluşması. Elektriksel çift tabaka Şekil 2.2.2.’de görüldüğü gibi bir kondansatör olarak davranır.



Şekil 2.2.2. Metal-çözelti arayüzeyinin bir kondansatör gibi davranması, (a) Metal üzerindeki yükün negatif (b) pozitif olduğu durum

Civa damlasına komşu olan elektrolit çözeltisinin doğası, civa damlasına uygulanan potansiyele bağlıdır. Dış devre ile herhangi bir bağlantısı olmayan bir damlayan civa elektrodu (DCE) saf potasyum klorür (KCl) çözeltisine daldırılırsa, tercihli olarak klorür (Cl^-) iyonları civa yüzeyine adsorplanır. Sonuç olarak, civa damlası negatif yük kazanmış olur. Yüzeye adsorbe olan Cl^- iyonlarını itmek için, civa elektrodunun daha fazla negatif yükü yüklenmesi gerekir. Yüzeydeki Cl^- iyonlarını tamamen itebilecek ve yüzeydeki yük ayırımını bozabilecek potansiyel, elektrokapiler maksimum potansiyeli (E_m) olarak adlandırılır. Örneğin 0,1 M KCl için bu değer -0,461 V (DKE'a karşı), 0,1 M potasyum bromür (KBr) için -0,535 V, 0,1 M potasyum tiyosülfat ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$) için -0,589 V ve 0,1 M potasyum iyodür (KI) içinse -0,693 V'dur. Potansiyeldeki bu farklılıklar gösteriyor ki, bromür iyonları klorür iyonlarına göre, tiyosülfat iyonları da bromür iyonlarına göre civa yüzeyine daha kuvvetle adsorbe olmaktadır (Meites, 1965).

Tuz köprüsü ile doymuş kalomel elektrot (DKE) referans elektroduna bağlı olan aynı DCE, 0,1 M KCl çözeltisine daldırılıp -0,461 V'luk bir potansiyel uygulandığında, yine tercihli olarak Cl^- iyonları civa yüzeyine adsorplanacaktır. Elektrot ile çözelti ara yüzeyi, ana çözeltide olduğu gibi, eşit sayıda potasyum (K^+) ve Cl^- iyonları içermektedir. Yük ayırımı yoktur, enerji harcanması gerekmez, herhangi bir akım da akmaz. Eğer uygulanan potansiyel -1,0 V gibi büyük bir negatif değere getirilirse, K^+ iyonları elektrot yüzeyine çekilirken, Cl^- iyonları elektrot yüzeyinden itilecektir. Negatif yüklü elektrodun çok yakınındaki yüzeyde K^+ iyonları konsantrasyonu Cl^- iyonları konsantrasyonundan daha fazla olacaktır. Elektrot yüzeyinden uzaklık arttıkça da iki iyonun konsantrasyonu yaklaşık eşit olacaktır. Elektrot yüzeyindeki negatif yük tabakası ile elektroda komşu olan pozitif yüklü çözelti tabakası “elektriksel çift tabaka” olarak adlandırılmaktadır. Çift tabakanın elektrot ve elektrolit tarafındaki yük miktarları birbirine eşittir. E potansiyeli uygulanmış bir çift tabakanın biriktirdiği yük miktarı,

$$q = x A (E_m - E) \quad (2.2.2)$$

ile verilir. Bu eşitlikte, q : Elektrik miktarı (μC),

x : Çift tabakanın birim yüzey için sığası ($\mu\text{f cm}^{-2}$)

A : Elektrodun yüzey alanı (cm^2),

E_m : Elektrokapiler maksimum potansiyeli (V),

olarak tanımlanır ve x potansiyele bağlıdır. Değeri, HCl ve alkali metal halojenürlerinin seyreltik çözeltileri için E_m 'dan daha pozitif potansiyellerde $40 \mu f cm^{-2}$ iken, E_m 'dan daha negatif potansiyellerde $18 \mu f cm^{-2}$ 'dir. Yukarıdaki eşitlikten görüleceği gibi, E_m 'dan daha negatif potansiyellerde q pozitifdir, E_m 'dan daha pozitif potansiyellerde ise q negatif olmaktadır. $E = E_m$ olduğunda ise $q = 0$ 'dır (Meites, 1965).

2.2.1.5. Difüzyon Akımı

Limit akım ile artık akım arasındaki farka “difüzyon akımı” denilir.

Şekil 2.2.1.'den elektroaktif maddelerle ilgili bilgiler, yarı dalga potansiyeli ve akımdaki değişimlerden yararlanarak elde edilir.

2.2.1.6. Göç akımı

Göç akımının değeri, damla yüzeyinde indirgenen ya da yükseltgenen iyonun taşıma sayısına bağlıdır. Taşıma sayısı ne kadar büyükse, iyonun hareketiyle taşınan akımın kesri de o kadar büyük olacaktır. Çözeltideki herhangi bir j iyonu için, taşıma sayısı aşağıdaki (t_j) eşitlikle verilebilir.

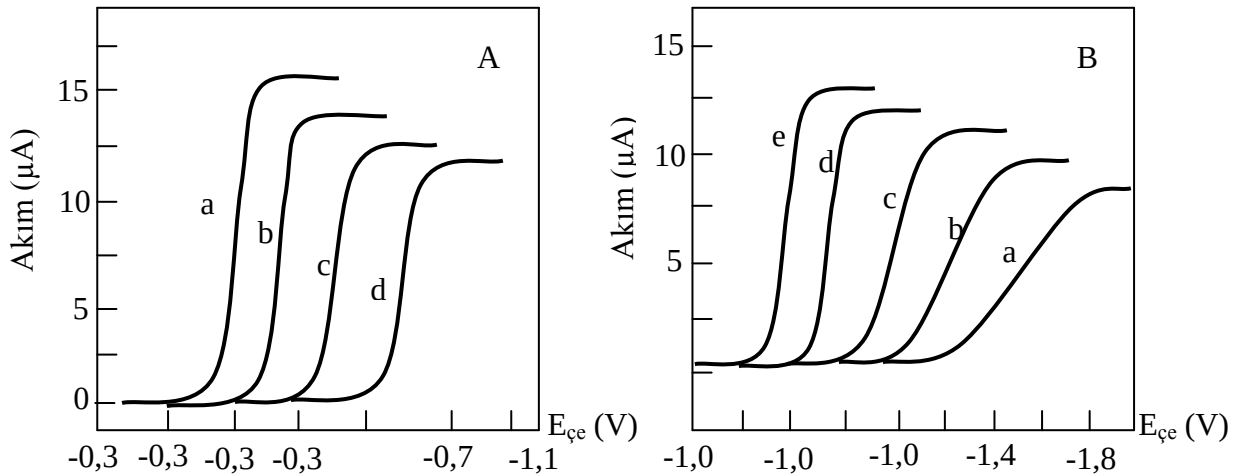
$$t_j = c_j \lambda_j / \sum_i c_i \lambda_i \quad (2.2.3)$$

λ : İyonik eşdeğer iletkenlik,

c : Derişim'dir.

Çözelti ortamında iletkenlik, destek elektrolitin iyonları tarafından sağlandığından, elektroaktif maddenin taşıma sayısında azalmaya neden olur. Destek elektrolitin derişiminin aşırı alınması durumunda, pratik olarak elektroaktif maddenin derişimi “0” (sıfır) kabul edilebilir. Akım, elektrot çözelti ara yüzeyinde elektroaktif maddenin indirgenmesi ya da yükseltgenmesiyle, çözelti ortamında ise, destek elektrolitin iyonları tarafından taşınmaktadır.

Göç akımının işareti, elektroaktif iyon üzerindeki yükün işaretine bağlıdır. Katyonlar katoda doğru çekilir, bu nedenle bir katyon DCE'da indirgendiği zaman, göç akımı dalga yüksekliğinin artmasına neden olur. Anyonlar katotdan göç ettiği için iyodat, kromat gibi anyonların elektrot yüzeyinde indirgenmesi, göç akımının dalga yüksekliğinin azalmasına neden olur. Destek elektrolitin ilave edilmesi, Cd^{2+} iyonlarının dalga yüksekliğini azaltırken, iyodat iyonlarının dalga yüksekliğini artırır. Bu etkiler Şekil 2.2.3.'de gösterilmiştir (Meites, 1965).



Şekil 2.2.3. A: %0,002 Triton X-100 içeren 10^{-3} M CdCl_2 çözeltisinin (a) 0, (b) $6,7 \cdot 10^{-4}$, (c) $4 \cdot 10^{-3}$, (d) $3 \cdot 10^{-2}$ M KCl ortamındaki polarogramları (göç akımının olmadığı durumda, bir katyonun katodik dalga yüksekliğindeki azalmayı göstermektedir). B: %0,002 Triton X-100 içeren $3 \cdot 10^{-4}$ M KIO_3 çözeltisinin (a) 0, (b) $4 \cdot 10^{-4}$, (c) $2 \cdot 10^{-3}$, (d) 10^{-2} ve (e) 0,1 M KCl ortamındaki polarogramları (göç akımının olmadığı durumda, bir anyonun katodik dalga yüksekliğindeki artmayı göstermektedir), (Meites, 1965)

Polarografide genellikle hücre elemanları damlayan civa elektrodu, referans elektrot, yardımcı elektrot, destek elektrolit, azot gazı ve termostattan oluşmaktadır. Voltametrde ise, çalışma elektrodu olarak farklı katı elektrotlar kullanılabilir. Bunlara örnek olarak, platin, gümüş, karbon ve altın elektrot verilebilir.

2.2.1.7. Damlayan Civa Elektrodu

Polarografide çalışma elektrodu olarak damlayan civa elektrodu kullanılır. Bu elektrodun avantajları aşağıdaki gibi verilebilir.

1. Elektrot her zaman taze bir yüzeye sahip olduğu için, elektrokimyasal reaksiyon tekrarlanabilir özelliğe sahiptir. Ayrıca akım şiddeti elektroliz süresine bağımlı değildir.
2. Elektrokimyasal reaksiyona uğrayan madde miktarı ve oluşan akım çok az olduğu için, deney çok defa tekrarlanabilir.
3. Civa üzerinde hidrojenin aşırı gerilimi büyük olduğundan, oldukça negatif potansiyellerde çalışılabilir.
4. Civa geniş bir potansiyel aralığında soy metal karakteri taşır. +0,4 V ile -2,6 V gibi geniş bir potansiyel aralığına sahiptir.
5. Boyutları küçük olduğundan küçük hacimli çözeltilerle çalışılabilir.
6. Küresel olduğu için yüzeyi kolayca hesaplanabilir.
7. Normal şartlar altında sıvı olduğundan homojen bir yüzeye sahiptir.

2.2.1.8. Altın, Platin ve Camı Karbon Elektrot

Bu elektrotlar, temel olarak anodik tarama için kullanılırlar. Anodik tarama için sınırlama, asidik çözeltilerde 1 V'dan (DKE'a karşı) daha pozitif potansiyellerde suyun yükseltgenmesinden kaynaklanır (Adams, 1969). Katı elektrotların dezavantajı, her analizden önce yüzeylerinin iyi bir şekilde temizlenme gerekliliğidir. Temiz katı elektrotların aktif yüzeyi asetona batırılmış yumuşak bir kağıt ile ya da aşındırıcı pasta (destile su içinde 0,3 μm alumina tozu) ile dikkatli bir şekilde silinerek temizlenir. En son destile su ile yıkama yapılır. Kabuk bağlamış elektrot yüzeyleri 2 M nitrik asit (HNO_3) çözeltisine daldırıldıktan sonra, destile su ile yıkanarak temizleme yapılır.

Temizleme işleminden sonra, her yeni elektrot oluşturulduğu zaman, metalik safsızlıkları ortadan kaldırmak için katodik temizleme yapılmalıdır. Katodik temizlemeyi analiz sırasında her potansiyel taramasından önce yapmak uygun olmaktadır.

Civa, camı karbon ve platin elektrodun su ve diğer çözücülerdeki potansiyel aralığı Tablo 2.2.1.'de gösterilmiştir.

2.2.1.9. Referans Elektrot

Polarografik çalışmalarda genellikle referans elektrot olarak Ag/AgCl ya da doymuş kalomel elektrot (DKE) kullanılır.

Tablo 2.2.1. Civa, camısı karbon ve platin elektrodun su ve diğır çözücülerdeki potansiyel aralığı

Elektrot	Çözücü	Destek Elektrolit	Potansiyel (V, DKE'a karşı)						
			+3	+2	+1	0	-1	-2	-3
Hg	Su	1 M H ₂ SO ₄							
		1 M KCl							
		1 M NaOH							
		0,1 M Et ₄ NOH							
C	Su	1M HClO ₄							
		1 M KCl							
Pt	Su	1 M H ₂ SO ₄							
		Tampon pH:7							
		1 M NaOH							
	Asetonitril	0,1 M TBABF ₄							
	Benzonitril	0,1 M TBABF ₄							
	PC	0,1 M TEAP							
	THF	0,1 M TBAP							

2.2.1.10. Yardımcı Elektrot

Polarografik çalışmalarda genellikle yardımcı elektrot olarak platin elektrot kullanılır.

2.2.1.11. Destek Elektrolit

Polarografide istenmeyen elektrostatik çekim, destek elektrolit kullanılarak ortadan kaldırılabilir. Destek elektrolitin iki önemli rolü vardır (Hart ve Smyth, 1980). Bunlardan birincisi, destek elektrolitin derişimi hücrenin elektriksel direncini düzenler. Polar bir çözücü olan su kullanıldığında bile, direnç oldukça yüksektir. Aprotik çözücülerde bu direnç daha da yüksektir ve destek elektrolit eklenmedikçe pratikte elektroliz yapılamaz.

Dip Not: H₂SO₄:Sülfirik asit, NaOH:Sodyum Hidroksit, Et₄NOH:Tetraetilamonyum hidroksit, HClO₄:Perklorik asit, TBABF₄:Tetra-n-bütilamonyum floroborat, TEAP:Tetra-n-etilamonyum perklorat, TBAP:Tetra-n-bütilamonyum perklorat, PC:Propilen karbonat, THF: Tetrahidrofuran

İkinci olarak ise, destek elektrolit, çalışma elektrodu ile referans elektrot arasındaki iyonik göçü kontrol eder. Bir iyonun hareketliliği (u), bir iyon tarafından taşınan toplam göç akımının kesrine ve bu kesrin bir ölçüsü olan taşıma sayısına (t) bağlıdır. Çözeltide potansiyel değişimi altında iyonların göçü, yalnız net iyon transfer işlemiyle olur. Bununla beraber, elektrot yakınlığında derişim farkı meydana gelebilir. Bu farklılıklar difüzyon akımını (I_d) artırır. Bu difüzyon akımı ve göç akımının bağıl büyüklüklerinin belirlenmesi polarografi için çok önemlidir. Elektrotta toplam akım,

$$I = I_d + I_m \text{ 'dır. Taşıma sayısı } (t_i), \quad (2.2.4)$$

$$t_i = \frac{(z)_i (u)_i (c)_i}{\sum (z)_i (u)_i (c)_i} \quad (2.2.5)$$

şeklinde ifade edilirse, I_m / I_d oranı polarografik çalışmalarda destek elektrolitin ne denli önemli olduğunu gösterir. Yukarıdaki eşitlikte ,

- I_m : Göç akımı,
- z_i : İyonik taneciğin yükü,
- u_i : İyonik taneciğin hareketliliği,
- c_i : Derişim'dir.

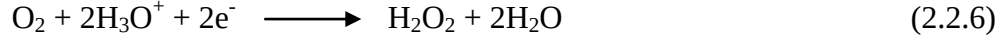
Buradaki taşıma sayısı (t_i), bir iyon tarafından taşınan toplam göç akımının kesrini vermektedir.

Elektroaktif maddeden daha yüksek derişimde destek elektrolit çözeltiye eklendiğinde, elektroaktif maddenin iyonik göçü ihmal edilebilir ve elektroaktif maddenin elektroda yalnızca difüzyonla ulaşması sağlanır. Çözeltiye eklenen destek elektrolitin elektroaktif maddeden en az 100 kat daha derişik olması gerekir. Çok yaygın olarak kullanılan destek elektrolitler, KCl, LiClO₄, HCl, HClO₄ ve KOH çözeltileridir. Bununla beraber, zayıf organik asitlerin tampon çözeltileri de kullanılır. Aprotik ve sulu aprotik çözücülerde kullanılan destek elektrolitler, tetraalkil amonyum tuzları ($R_4N^+X^-$)'dır, ($R = CH_3, C_2H_5, t-C_4H_9, X = ClO_4^-, BF_4^-, Cl^-, Br^-, I^-$).

Dip Not: LiClO₄:Lityum perklorat, HCl:Hidroklorik asit, KOH:Potasyum Hidroksit, CH₃:Metil, C₂H₅: Etil, t-C₄H₉:Tersiye bütül, ClO₄⁻:Klorat, BF₄⁻:Tetrafloroborat, Br⁻:Bromür, I⁻: İyodür iyonları.

2.2.1.12. Azot Gazı

Bütün çözücülerde oksijen az veya çok çözünür. Oksijen elektroaktif bir madde olup, sulu ortamda iki basamaklı indirgenme reaksiyonu verir. Asidik ortamda,



nötral ve bazik ortamlarda ise,



indirgenme reaksiyonları verir. Bunlar DCE çalışma aralığına düşer. Yukarıdaki reaksiyonlar polarografide iki çeşit probleme neden olur (Strandis ve Glezer, 1979).

İndirgenme reaksiyonuna ait polarogramlar çalışma aralığına düştüğünden dolayı, bu bölgede alınan polarogramlar maskelenir ve iyi bir ayırma gözlenemez.

Oksijenin indirgenmesi sonucu oluşan H_2O_2 ve OH^- , elektroaktif maddeyle reaksiyon verebilir. Elektrot reaksiyonunun koordinatını etkiler.

Bu nedenlerden dolayı, hücrede çözünmüş halde bulunan oksijen uzaklaştırılmalıdır. Bu amaçla, polarogram alınmadan önce ortamdan azot gazı geçirilmek suretiyle oksijen uzaklaştırılır.

2.2.1.13. Sıcaklık Etkisi

Hücre sıcaklığının kontrol edilmemesi, elektroaktif maddenin difüzyon katsayısında değişime neden olmaktadır. Genellikle difüzyon katsayıları (D), sıcaklıktaki her derece artış için %1-2 oranında yükselir. Bu nedenden dolayı, polarografik ve voltametrik çalışmalarda hücre sıcaklığı sabit tutulmalıdır (Riley ve Watson, 1987).

2.2.2. Ilkovic Denklemi

Ilkovic denkleminin türetilmesi üç kanuna dayanılarak yapılır (Meites, 1965; Crow, 1969; Bard ve Faulkner, 1980).

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

3. Fick'in II. Kanunu

Faraday Kanunu,

$$I = nF\left(\frac{dN}{dt}\right) \quad (2.2.10)$$

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

Fick'in I. kanununa göre,

$$dN = DS\left(\frac{dC}{dx}\right)dt \quad (2.2.11)$$

dN , x uzaklığında S yüzey alanından karşı tarafa difüzlenn maddenin mol sayısını, dC/dx derişim değışimini, D difüzyon katsayısını göstermektedir. Difüzyon akımı, elektrot yüzeyindeki derişim gradyenti (zamana bağı) tarafından belirlenir ve böylece aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$I = nFSD\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=0} \quad (2.2.12)$$

Fick'in II. Kanunu ise, birim zamanda birim hacimde derişimdeki net değışim,

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}\right) \quad (2.2.13)$$

eşitliğı ile verilir. Yukarıdaki denklemlerin birlikte değlendirilmesiyle, akım düzlemsel sabit bir elektroda doğru olursa,

$$I = nFSD \frac{(C_{\text{öz}} - C_0)}{(\pi Dt)^{1/2}} \quad (2.2.14)$$

ya da limit akım için,

$$I_l = nFSD \frac{C_{\text{öz}}}{(\pi Dt)^{1/2}} \quad (2.2.15)$$

ifadesi elde edilir. Bu denklem Cottrell eşitliğı olarak bilinir (Adams, 1969). Küresel bir elektroda elektroaktif bir maddenin difüzyonu için, Fick'in II. Kanununda küresel koordinatlar dikkate alındığında, difüzyon akımı,

$$I_d = 708nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}C \quad (2.2.16)$$

ortalama difüzyon akımı ise,

$$\bar{I}_d = 607nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}C \quad (2.2.17)$$

olarak verilir. Burada, $\bar{I}_d$: Ortalama difüzyon akımı (A), D: Difüzyon katsayısı ($m^2 s^{-1}$), C: Derişim ($mol m^{-3}$), m: Civanın akış hızı ($kg s^{-1}$), t: Civa damla ömrü (s)'dir. Bulunan son eşitlikler "Ilkovic Denklemi" olarak adlandırılır (Meites, 1965; Crow, 1969; Bard ve Faulkner, 1980).

2.2.3. Heyrovsky-Ilkovic Eşitliği

Elektrokimyasal bir reaksiyonda, indirgenebilen veya yükseltgenebilen elektroaktif maddelerin davranışına bağımlı olarak, Heyrovsky-Ilkovic denklemi farklı şekillerde uygulanabilir. İndirgenebilen veya yükseltgenebilen maddelere uygulanan Heyrovsky-Ilkovic denklemi, iki denklemden hareketle türetilir (Meites, 1965; Riley ve Watson, 1987).

1. Ilkovic denklemi

2. Nernst denklemi

İndirgenebilen veya yükseltgenebilen maddeler elektrokimyasal reaksiyon sonunda ya çözeltiye geçerler ya da civa damlasıyla amalgam oluştururlar.



şeklinde bir reaksiyon için Ilkovic denklemi,

$$I = 708n D_{yük}^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} (C^{yük} - C_o^{yük}) \quad (2.2.19)$$

veya

$$I = k(C^{yük} - C_o^{yük}) \quad (2.2.20)$$

şeklinde yazılabilir. Benzer reaksiyon,



$$I = 708n D_{ind}^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} (C_0^{ind} - C^{ind}) \quad (2.2.22)$$

veya

$$I = k'(C_0^{ind} - C^{ind}) \quad (2.2.23)$$

şeklinde ifade edilebilir.

Elektroda ulaşan elektroaktif madde çok hızlı bir şekilde indirgendiğinden, indirgenme reaksiyonları için (katodik) elektrot yüzeyinde yükseltgenmiş madde derişimi sıfırdır. Başlangıçta çözeltide yalnızca yükseltgenmiş tür olduğundan, çözeltide indirgenmiş madde derişimi sıfırdır.

$$I = kC^{\text{yük}} \text{ (katodik) ve } I = k' C_o^{\text{ind}} \text{ (anodik)} \quad (2.2.24)$$

Bu eşitlikler Nernst denkleminde kullanılırsa, Nernst eşitliği aşağıdaki şekilde verilir.

$$E = E^0 - \left(\frac{RT}{nF} \right) \ln \frac{C_o^{\text{ind}}}{C_o^{\text{yük}}} \quad (2.2.25)$$

Yukarıda elde edilen eşitliklerden C_o^{ind} ve $C_o^{\text{yük}}$ çekilip, Nernst eşitliğinde yerine konularak gerekli düzenlemeler yapıldığında, aşağıdaki eşitlikler elde edilir.

$$E = E^0 - \left(\frac{RT}{nF} \right) \ln \left[\left(\frac{D_{\text{yük}}^{1/2}}{D_{\text{ind}}^{1/2}} \right) \left(\frac{I}{I_d - I} \right) \right] \quad (2.2.26)$$

$$E = E^0 - \left[\left(\frac{RT}{nF} \right) \ln \left(\frac{D_{\text{yük}}^{1/2}}{D_{\text{ind}}^{1/2}} \right) \right] - \left[\left(\frac{RT}{nF} \right) \ln \left(\frac{I}{I_d - I} \right) \right] \quad (2.2.27)$$

Yukarıdaki eşitliklerde, derişim yerine aktiflikler (çözeltinin çok seyreltik olması durumunda aktiflik yerine derişim alınabilir) yazılırsa,

$$E = E^0 - \left(\frac{RT}{nF} \right) \ln \left[\left(\frac{f_o^{\text{ind}}}{f_o^{\text{yük}}} \right) \left(\frac{D_{\text{yük}}^{1/2}}{D_{\text{ind}}^{1/2}} \right) \right] - \left(\frac{RT}{nF} \right) \ln \left[\frac{I}{I_d - I} \right] \quad (2.2.28)$$

eşitliği elde edilir. Burada, f elektrot yüzeyinde indirgenebilen veya yükseltgenebilen elektroaktif maddenin aktiflik katsayısıdır.

Bu denklem, ilk defa Heyrovsky-Ilkovic tarafından türetildiği için “Heyrovsky-Ilkovic Denklemi” olarak adlandırılmaktadır. Yarı dalga potansiyelinin nicel belirlenmesi ve elektroaktif maddelerin fizikokimyasal özelliklerinin belirlenmesi açısından bu denklem önemlidir. $E_{1/2}$ için,

$$E_{1/2} = E^0 - \left(\frac{RT}{nF} \right) \ln \left[\left(\frac{f_o^{\text{ind}}}{f_o^{\text{yük}}} \right) \left(\frac{D_{\text{yük}}^{1/2}}{D_{\text{ind}}^{1/2}} \right) \right] \quad (2.2.29)$$

ifadesi yazılabilir.

Sonuç olarak, Heyrovsky-Ilkovic denklemi için aşağıdaki eşitlik yazılabilir.

$$E = E_{1/2} - \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln \left[\frac{I}{(I_d - I)} \right] \quad (2.2.30)$$

Anodik reaksiyonlar için benzer şekilde,



reaksiyonu için,

$$E = E^0 - \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln \left[\frac{D_{\text{ind}}^{1/2}}{D_{\text{yük}}^{1/2}} \right] - \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln \left[\frac{(I_d - I)}{I} \right] \quad (2.2.32)$$

Anodik ve katodik reaksiyonların birlikte olması durumunda, Heyrovsky-Ilkovic denklemi katodik reaksiyonlar için,

$$E = E_{1/2} - \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln \left[\frac{I}{(I_d - I)} \right] \quad (2.2.33)$$

eşitliği ile, anodik reaksiyonlar için de,

$$E = E_{1/2} - \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln \left[\frac{(I_d - I)}{I} \right] \quad (2.2.34)$$

eşitliği ile ifade edilir. Her iki eşitliğin beraber değerlendirilmesiyle genel denklem,

$$E = E_{1/2} - \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln \left[\frac{(I_d)_a - I}{I - (I_d)_k} \right] \quad (2.2.35)$$

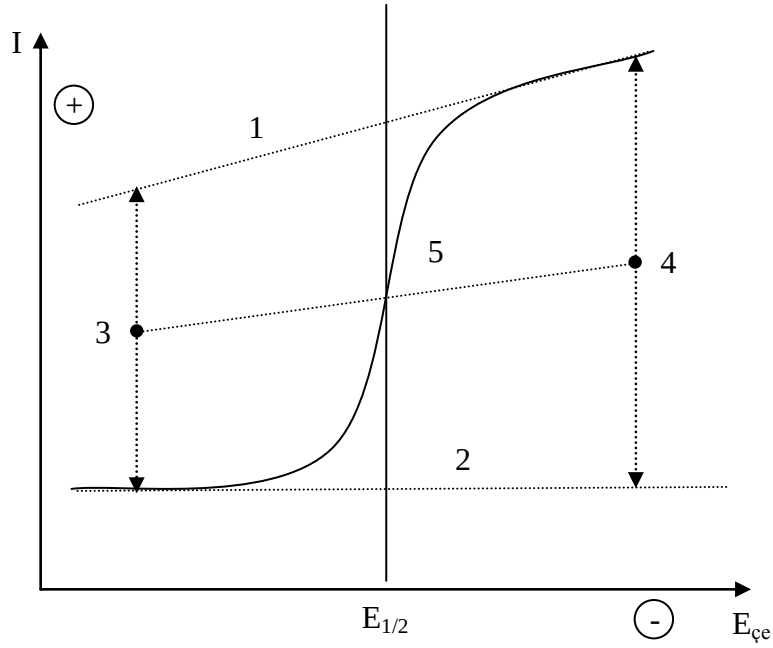
elde edilir. Burada, $(I_d)_a$ ve $(I_d)_k$ sırasıyla anodik ve katodik difüzyon akımlarını göstermektedir.

2.2.4. Yarı Dalga Potansiyelinin ($E_{1/2}$) Belirlenmesi

Polarografik dalgaya ait $E_{1/2}$ üç şekilde belirlenebilir (Riley ve Watson, 1987).

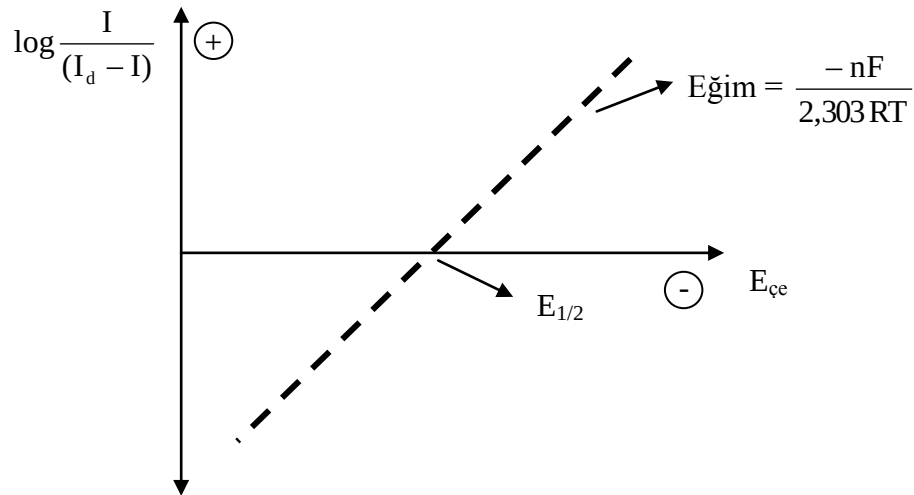
1. Şekil 2.2.1.'de görüldüğü gibi, polarografik dalgaının yarısına karşılık gelen noktadan potansiyel eksenine dikme çizilirse, bu dikmenin potansiyel eksenini kestiği nokta yarı dalga potansiyelini ($E_{1/2}$) verir.

2. Şekil 2.2.4.'de görüldüğü gibi, artık akım ve limit akım bölgesine çizilen doğrulardan hareketle yarı dalga potansiyeli belirlenebilir. Bu çizilen doğrular paralel olmasa bile, bu yöntem uygulanabilir. 3 ve 4 doğruları 1 ve 2 doğrularına dik olarak çizilir. Daha sonra 3 ve 4 doğrularının orta noktaları birleştirilerek polarogramı kestiği noktadan potansiyel eksenine dikme indirilirse, $E_{1/2}$ kolaylıkla belirlenebilir.



Şekil 2.2.4. $E_{1/2}$ 'nin teğet çizme metoduyla belirlenmesi

3. Diğer bir yöntemde ise, Heyrovsky-Ilkovic denkleminin grafiğe geçirilmesiyle $E_{1/2}$ bulunabilir (Şekil 2.2.5.). Doğru akım polarogramından elde edilen her bir potansiyele karşı akım değerleri belirlenir. Daha sonra elde edilen bu değerler, Heyrovsky-Ilkovic eşitliğinde yerine yazılarak çalışma elektrodunun potansiyeline ($E_{çe}$) karşı $\log [I / (I_d - I)]$ grafiği çizilir. Çizilen grafikte, potansiyel eksenini kesen nokta, $E_{1/2}$ 'yi vermektedir.



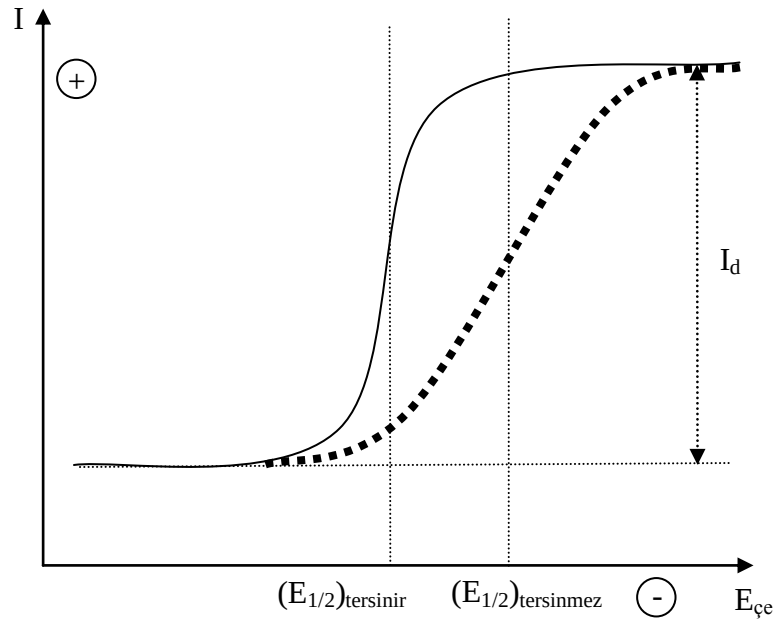
Şekil 2.2.5. Heyrovsky-Ilkovic eşitliği yardımıyla $E_{1/2}$ 'nin belirlenmesi

2.2.5. Tersinirlik

Bir elektrot reaksiyonunun tersinir olup olmadığını anlamamıza yarayan en temel faktör, elektron transfer prosesinin hızıdır. Elektron transfer prosesinin hızı, hız sabiti (k^o) yoluyla ölçülür ve genel olarak,

$k^o > 2 \cdot 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$ ise reaksiyon tersinirdir,

$k^o < 2 \cdot 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$ ise reaksiyon tersinmezdir.



Şekil 2.2.6. (—) tersinir ve (---) tersinmez prosesler için polarografik dalgalar

Şekil 2.2.6.'da tersinir ve tersinmez elektrot reaksiyonları için polarogramlar verilmektedir. Buna göre, her iki proses için de difüzyon akımı aynı olmasına rağmen, yarı dalga potansiyelleri değişmektedir (Riley ve Watson, 1987).

2.2.5.1. Tersinirlik Testleri

Elektrot reaksiyonlarının tersinir olup olmadığını belirlemek amacıyla, yaygın olarak iki metot kullanılır (Meites, 1965; Riley ve Watson, 1987).

1. Heyrovsky-Ilkovic yöntemi, $E = E_{1/2} - (2,303RT/nF)\log[I/(I_d - I)]$ eşitliğinin direkt olarak kullanılmasını içermektedir. $\log[I/(I_d - I)]$ ifadesi E 'ye karşı grafiğe geçirilirse,

eğim $-nF/2,303RT$ değerini verirken, $\log[I/(I_d - I)]$ 'nin 0 olduğu değer ise $E_{1/2}$ 'yi vermektedir.

Tablo 2.2.2.'de farklı sıcaklıklara ait $(2,303RT/F)$ değerleri verilmiştir. Tersinir olan bir reaksiyon için teorik değere yakın bir doğru eğimi elde edilmelidir. Reaksiyonun tersinmez olması durumunda ise, elde edilen doğru eğimi teorik değerden farklıdır.

Tablo 2.2.2. Farklı sıcaklıklardaki $2,303RT/nF$ değerleri ($n = 1$)

t / °C	17	19	21	23	25	27	29
$2,303RT/nF$ (mV)	57,6	58,0	58,4	58,7	59,1	59,5	59,9

2. Meites yönteminde (Meites, 1965), difüzyon akımının $1/4$ ve $3/4$ 'üne karşılık gelen potansiyeller $E_{1/4}$ ve $E_{3/4}$, polarogramdan okunarak Heyrovsky-Ilkovic eşitliği yardımıyla hesaplama yapılır. Bu iki potansiyel arasındaki fark sonucu,

$$E_{3/4} - E_{1/4} = \frac{-0,0564}{n} \text{ Volt (} 25^\circ\text{C)} \quad (2.2.36)$$

değeri elde edilir.

Tersinmez kimyasal reaksiyonlar için, bu iki potansiyel arasındaki fark daha negatiftir ve tersinir değere karşılık gelen değerden daha büyüktür.

2.2.6. Anodik ve Anodik-Katodik Dalgaların Birlikte Olduğu Durumlar

Bölüm 2.2.3.'de Heyrovsky-Ilkovic denklemi yardımıyla katodik ve anodik dalgalar için ifadeler türetilmişti.

$$E = E_{1/2} - \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln \left[\frac{I}{(I_d - I)} \right] \quad (2.2.37)$$

Bu eşitlikte, I_d katodik dalga akımıdır. Çözeltide yalnızca indirgenebilen türlerin olması durumunda, anodik dalgalar için de benzer eşitlik,



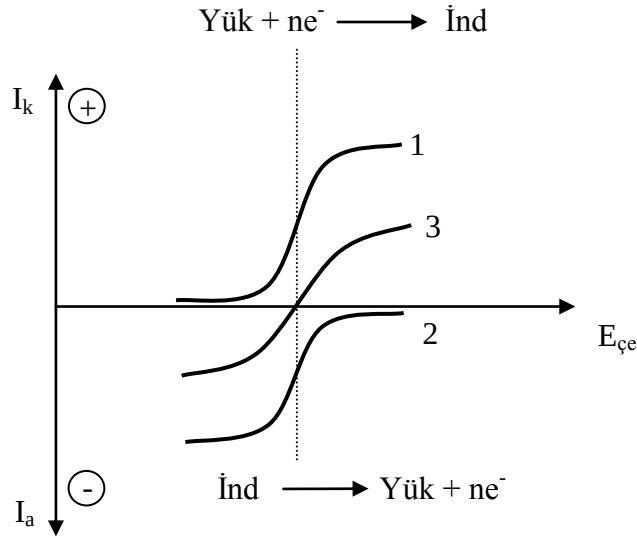
reaksiyonu için,

$$E = E_{1/2} - \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln \left[\frac{(I_d - I)}{I} \right] \quad (2.2.38)$$

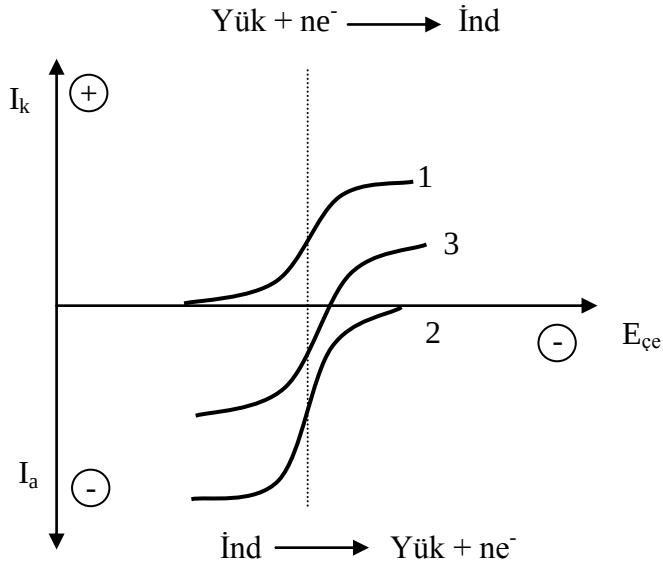
şeklinde ifade edilebilir. Çözeltide hem indirgenen hem de yükseltgenen türlerin olması durumunda,

$$E = E_{1/2} - \left(\frac{RT}{nF} \right) \ln \left[\frac{(I_d)_a - I}{I - (I_d)_k} \right] \quad (2.2.39)$$

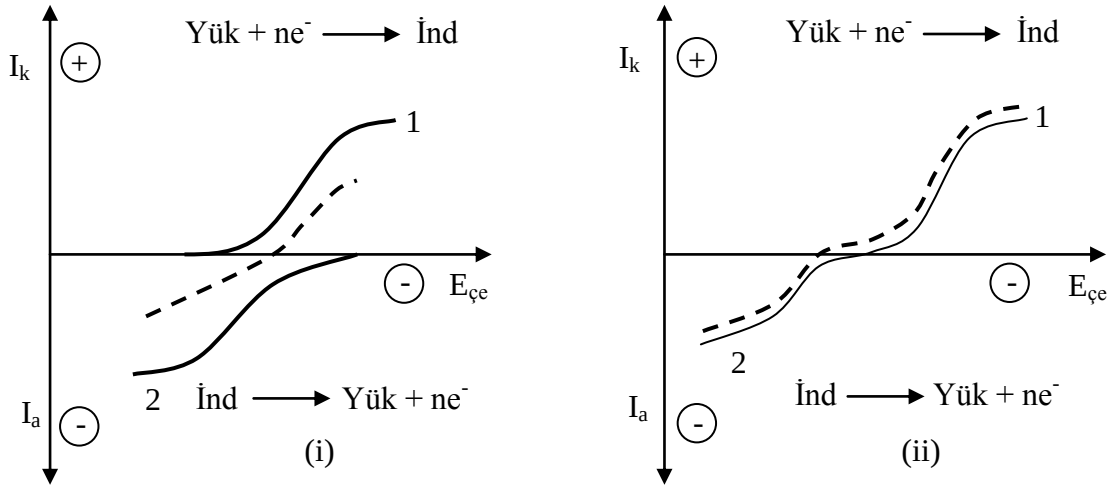
eşitliği elde edilir. $(I_d)_a$ ve $(I_d)_k$ sırasıyla anodik ve katodik akımları gösterir. Bu değişimlere ait polarogramlar Şekil 2.2.7., Şekil 2.2.8. ve Şekil 2.2.9.'da olduğu gibi gözlenmektedir.



Şekil 2.2.7. Tersinir sistemler için anodik-katodik dalgalar 1. Yalnızca indirgenen, 2. Yalnızca yükseltgen, 3. Eşit derişimde indirgenen ve yükseltgen varlığında



Şekil 2.2.8. Tersinir sistemler için anodik-katodik dalgalar, 1. Katodik dalga, 2. Anodik dalga, 3. Farklı derişimde indirgenen ve yükseltgen varlığında ($C^{ind} > C^{yük}$)



Şekil 2.2.9. Anodik-katodik dalgalar için (i) Tersinmez bir proses için, (ii) tamamıyla tersinmez, 1. Katodik dalga, 2. Anodik dalga, 3. Anodik ve katodik dalga karışımları (---) (Riley ve Watson, 1987)

2.2.7. Polarografide Bulunan Akım Türleri

Polarografide birçok akım türü ile karşılaşılır. Bu akımların çoğu, analitik amaçlar için uygun değildir. Bunlardan yaygın olarak kullanılan difüzyon kontrollü akımdır. Polarografide karşılaşılan akım türleri aşağıda verilmiştir (Meites, 1965; Riley ve Watson, 1987).

2.2.7.1. Faradaik Akım

Bu terim, çözeltide bulunan kimyasal türlerin elektrolizi sonucu oluşan tüm akımlar için genel bir terimdir. Bu nedenle elektroliz olayları Faraday kanunu ile açıklanır.

2.2.7.2. Difüzyon Akımı

Difüzyon kontrollü bir olayda, limit akım çözeltide bulunan türlerin elektrot yüzeyine olan difüzyon hızı ile kontrol edilir. Difüzyon akımı, elektroaktif maddenin elektrot yüzeyi ile çözeltideki net derişim farkı sonucu oluşur.

Difüzyon akımı,

$$I_d = 708nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}C \quad (2.2.40)$$

Ortalama akım,

$$\bar{I}_d = 607nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}C \quad (2.2.41)$$

eşitlikleri ile verilir. Bu denklemde, n ve D elektroaktif maddenin karakteristik sabitleri, m ve t ise elektrot parametreleridir. Bu nedenle, elektroaktif maddenin çözeltideki derişimiyle difüzyon akımı arasında doğrusal bir ilişki vardır.

Difüzyon akımını belirlemek için, gerekli olan özellikler aşağıda verilmiştir.

1. Dalga yüksekliği derişimle orantılıdır.
2. Dalga yüksekliği civa kolonu yüksekliğinin karakökü ile orantılıdır.
3. Akım damla ömrüne bağlı olarak ölçülürse, difüzyon akımı $t^{1/6}$ ile orantılı olmaktadır.
4. Difüzyon akımı, sıcaklığa karşı çok duyarlı değildir. Difüzyon katsayısı, sıcaklığın 1 derece artışıyla %1,8 oranında artar.
5. Difüzyon akımı, genellikle inorganik maddeler için pH'dan bağımsızdır. Fakat organik bileşiklerin çoğunda, birçok metal kompleksinde yarı dalga potansiyeli pH'ya bağımlıdır.

2.2.7.3. Göç Akımı

Bu akım, iyonların elektrostatik çekim kuvvetleri nedeniyle elektroda doğru hareketlerinden kaynaklanır. Kullanışlı bir akım türü değildir. Derişimle arasında doğrusal bir ilişki yoktur. Destek elektrolitin aşırısı eklenerek göç akımı ortadan kaldırılabilir. Göç akımı ile ilgili daha detaylı bilgi bölüm 2.2.1.6.'da verilmiştir.

2.2.7.4. Kinetik Akım

Kinetik akımın birçok şekli vardır. Tüm bu şekillerde, başlangıçta ortamda elektroaktif madde bulunmaz, fakat bazen çözeltide, bazen de elektrot yüzeyinde kimyasal reaksiyon sonucu oluşur. Elektroaktif madde bir kimyasal reaksiyon sonucu meydana geliyorsa ve elektron transferi yeterince hızlı ise, akım kimyasal reaksiyonun hızı ile kontrol edilir. Bu tür akımlara kinetik akım denilir. O'nun elektroaktif madde, Y'nin elektroinaktif madde olduğu kabul edilirse, kimyasal reaksiyon aşağıdaki gibi yazılabilir.

Kimyasal reaksiyon,



kabul edilirse, elektrokimyasal reaksiyon,



şeklinde yazılabilir. Kinetik kontrollü akım, Y ve O'nun ana çözeltideki denge derişimlerine, k_i ve k_g hız sabitlerine bağımlıdır. k_i değeri küçük ise, diğer bir ifadeyle Y'nin O'ya dönüşüm hızı yavaş ise, oluşan akım yalnızca kinetik kontrollüdür. Bu şartlar altında kolaylıkla görülebilir ki, akım Y'nin O'ya dönüşüm hızı ile orantılı olacaktır. Ortalama kinetik akım için aşağıdaki eşitlik yazılabilir.

$$I_k = 493nD^{1/2}C_Ym^{2/3}t^{2/3}(k_i/k_g^{1/2}) \quad (2.2.44)$$

Bu denklemde, I_k damla ömrü boyunca olan ortalama kinetik akımı, D, Y ya da O için difüzyon katsayısını (Bu maddeleri oluşturan moleküller yaklaşık eşit büyüklükte olduğu için, difüzyon katsayıları eşit alınabilir), C_Y ana çözeltideki elektroaktif madde derişimini, m civanın akış hızını, t civa damla ömrünü göstermektedir.

Kinetik akım için, belirleyici olan özellikler aşağıda verilmiştir.

1. Dalga yüksekliği derişimle orantılıdır.
2. Dalga yüksekliği civa kolonu yüksekliğinden bağımsızdır.
3. Akım civa damla ömrüne bağı olarak ölçülürse, $t^{2/3}$ ile doğru orantılıdır.
4. Kinetik akım sıcaklıktaki değışimlere karşı fazla duyarlı olup, sıcaklığın artmasıyla artar. Bunun nedeni, kimyasal reaksiyonların hızının sıcaklığa bağımlı olmasıdır. 1 derece sıcaklık artışıyla kinetik akım %10-20 oranında artar.
5. Kinetik akım pH'ya bağımlı olarak değışir, bunun nedeni, kimyasal reaksiyonların hızının pH'ya karşı duyarlı olmasıdır. Ancak, bu durum her zaman gözlenmeyebilir.
6. Kinetik akımlar genellikle karşılık geldikleri difüzyon akımından daha küçüktür.

2.2.7.5. Katalitik Akım

Bu akım türü, kinetik akım olarak da kabul edilir. Elektroaktif O maddesi elektron transferi ile R'ye dönüştükten sonra, katalitik bir kimyasal reaksiyon ile tekrar O'ya dönüşürse, akım katalitik kontrollü olur. Böyle elektrot olayları için, aşağıdaki mekanizma



yazılabilir.

Eğer ileri yöndeki reaksiyon hızı küçük ise, O'nun oluşum hızı ihmal edilebilir ve akım difüzyon kontrollü olur. Eğer O'nun oluşum hızı büyükse, akım katalitik kontrollü olur ve aşağıdaki denklemlerle ifade edilir.

$$I_k = 493n D_o^{1/2} C_o m^{2/3} t^{2/3} [(k_i + k_g) C_Z^o]^{1/2} \quad (2.2.47)$$

Katalitik akım için, belirleyici olan özellikler aşağıdaki gibi verilebilir.

a) Dalga yüksekliği derişimle orantılıdır, fakat bazı durumlarda pik maksimumları oluşabilir. Bu, katalitik reaksiyonun elektrot yüzeyinde ya da çözeltide meydana gelmesine bağlı olarak değişir.

b) Dalga yüksekliği civa kolonu yüksekliğinden bağımsızdır. Bazı olaylarda, civa kolonu yüksekliğine bağlılığın, katalizin doğasına bağlı olarak değiştiği bulunmuştur. Civa kolonu yüksekliğinin azalmasıyla dalga yüksekliğinin artması, katalitik bir olayın meydana geldiğini gösterir.

c) Akım damla ömrüne bağlı olarak ölçülürse, dalga yüksekliği $t^{2/3}$ ile orantılı olmaktadır.

d) Kimyasal reaksiyonların hızlarının sıcaklığa bağımlı olması nedeniyle, katalitik akımlar sıcaklığa karşı duyarlıdır.

e) Kimyasal reaksiyonların hızlarının pH'ya karşı duyarlı olması nedeniyle, katalitik akımlar pH'ya bağımlıdır.

f) Katalitik akımlar genellikle karşılık geldikleri difüzyon akımından daha büyüktür.

2.2.7.6. Adsorpsiyon Akımı

Elektrot yüzeyine madde adsorplanması sonucu meydana gelen akımdır. Adsorpsiyon akımı iki şekilde meydana gelir.

1. Elektroaktif türler ya da elektrot reaksiyonu sonucu oluşan ürün elektrot yüzeyine adsorplanabilir. Bu durumda, adsorpsiyon dalgası olarak adlandırılan ayrı bir dalga oluşur. Elektroaktif maddenin indirgenmeye uğramadan elektrot yüzeyine adsorplanması ile oluşan dalgaya ön dalga denir. İndirgenme ürününün elektrot yüzeyine adsorplanması ile polarografik dalgadan sonra oluşan dalgaya da son dalga denir. Bu tür dalgalar, limit akım bölgesinde maksimum, minimum ve diğer düzensizliklere de neden olabilir.

2. Çözeltinin diğer bileşenleri elektrot yüzeyine adsorplanabilir. Bu durum, elektrot olayını etkileyebileceği gibi, dalganın kaymasına, yarılmasına veya bozulmasına neden olabilir (Meites, 1965; Bond, 1980).

Elektrot yüzeyinin tamamen kaplanması durumunda adsorpsiyon akımı,

$$I_a = nZF0,85m^{2/3}t^{-1/3} \quad (2.2.48)$$

olur. Daha sonra bu eşitlik,

$$I_a = kh \quad (2.2.49)$$

şeklinde yazılabilir. Burada k bir sabit, h civa kolonu yüksekliğidir. Bu eşitlikten görüleceği gibi, adsorpsiyon akımı civa kolonu yüksekliğine bağımlı ve derişimden bağımsızdır.

Adsorpsiyon akımı için, belirleyici olan özellikler aşağıdaki gibi verilebilir.

- a) Belli bir derişimden sonra, dalga yüksekliği derişimden bağımsızdır.
- b) Dalga yüksekliği civa kolonu yüksekliği ile orantılıdır.
- c) Akım damla ömrüne bağılı olarak ölçülürse, $t^{-1/3}$ ile orantılı olarak azalır.
- d) Adsorpsiyon ön ve son dalgaları, genellikle sıcaklıktan bağımsızdır. Bazen sıcaklıkta meydana gelen artış, türlerin desorpsiyonundan dolayı adsorpsiyon akımında azalmaya neden olabilir.
- e) Adsorpsiyon ön ve son dalgaları, geniş bir aralıkta pH'dan bağımsızdır.
- f) Çözeltiye yüzey aktif madde eklenmesi, ön ve son dalgaları ortadan kaldırarak dalganın normal şekline dönmesini sağlayabilir.

2.2.7.7. Kapasitif Akım

Elektrokimyasal bir reaksiyon olmaması nedeniyle, kapasitif akım faradaik bir akım değildir. Elektrot ile çözelti ara yüzeyinde bir çift tabaka meydana gelir ve kapasitör gibi davranır. Elektroda negatif bir potansiyel uygulandığı zaman, civa yüzeyi negatif yüklenir. Çözelti ara yüzeyi ise, pozitif olarak yüklenir. Elektrot-çözelti ara yüzeyindeki potansiyel, doğrudan civa yüzeyindeki yük yoğunluğuna bağlıdır. Bu yükün derecesine bağlı olarak oluşan akıma, kapasitif akım denir. Kapasitif akım, genellikle kendisine ait ayrı dalgalar oluşturmaz. Bölüm 2.2.1.4.'de belirtildiği gibi, artık akımın oluşmasının temel nedenlerinden biridir. Kapasitif akım potansiyelin artmasıyla artar.

2.2.7.8. Çözelti pH'sı

Birçok organik maddenin indirgenme reaksiyonunda genellikle hidrojen iyonları yer almaktadır. İndirgenme reaksiyonunda nötral moleküle elektron katılması olurken, proton katılması da olabilir. Bu tip bir reaksiyon aşağıdaki gibi verilebilir (Zuman ve Perrin, 1969; Riley ve Watson, 1987).



Yukarıdaki reaksiyonda hidrojen iyonu olmasından dolayı, Nernst eşitliği yazılırken hidrojen iyonu derişimi dikkate alınmalıdır. Bu durumda Nernst eşitliği,

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c^{\text{yük}} c_{\text{H}^+}^p}{c^{\text{ind}}} \quad (2.2.51)$$

şeklinde yazılabilir. Bu eşitlikten görüleceği gibi, potansiyel çözeltinin pH'sına bağımlı olarak değişecektir. Nernst denklemi yalnızca termodinamik olarak tersinir olan sistemlere uygulanabilirken, hidrojen iyonlarını içeren eşdeğer ifade, tüm indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarına uygulanabilir. Böyle bir reaksiyon için, polarografik dalgaya ait yarı dalga potansiyeli pH'ya bağımlı olacaktır. Genel bir durum için, n elektron, p proton sayısı olmak üzere yarı dalga potansiyeli,

$$E_{1/2} = E_{\text{sabit}} + \frac{RT}{nF} \ln c_{\text{H}^+}^p \quad (2.2.52)$$

ya da,

$$E_{1/2} = E_{\text{sabit}} - \frac{2,303pRT}{nF} \text{pH} \quad (2.2.53)$$

şeklinde yazılabilir. Termodinamik olarak tersinmez sistemler için, 0 ile 1 arasında değer alan α (elektron transfer katsayısı) sabitinin bu eşitliğe eklenmesi ile aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$E_{1/2} = E_{\text{sabit}} - \frac{2,303pRT}{\alpha nF} \text{pH} \quad (2.2.54)$$

Böylece, çözeltide bulunan türlerin indirgenme ve yükseltgenmelerine ait yarı dalga potansiyelinin, hidrojen ve elektron sayılarına bağlı olarak pH birimi başına sabit hızda kaydığı görülebilir. İndirgenme reaksiyonları için, artan pH değeriyle yarı dalga potansiyeli daha negatif potansiyellere kayar ve indirgenme olayı daha güç gerçekleşir. Yükseltgenme reaksiyonları için de, artan pH değeriyle yarı dalga potansiyeli daha negatif potansiyellere kayar. Ancak yükseltgenme olayı daha kolay gerçekleşir.

Birçok elektrokimyasal indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonu birkaç basamakta meydana gelmektedir. Bunlar, hız belirleyen ve potansiyel belirleyen basamaktır. Sonraki reaksiyonlar daha hızlı olup potansiyeli etkilemez, yalnızca dalganın yüksekliğini etkiler. pH'ya bağımlı olarak yarı dalga potansiyelinde meydana gelen kayma, potansiyel belirleyen adımdan önce ve potansiyel belirleyen adımda yer alan hidrojen iyonu sayısına bağlı olarak belirlenir.

Elektroliz olayında hidrojen iyonları yer alıyorsa, çözelti yeterince tamponlanmalıdır. Tamponlanmamış bir çözeltideki indirgenme için, elektroliz olayında hidrojen iyonları harcanarak derişimleri azalır. Bu durum, elektrot yüzeyindeki pH değerini artırarak reaksiyona ait potansiyelde kaymaya neden olur. Eğer çözelti yüksek derişimde pH tamponu içerirse ($>0,01 \text{ mol dm}^{-3}$), elektrot yüzeyindeki pH değeri sabit kalmış olur. Bu durumda, oluşan dalgalarda bozunma olmaz.

Metal iyonlarının indirgenmesi genellikle hidrojen iyonları içermediğinden, tamponlanmamış çözeltilerde düzgün dalgalar elde edilebilir. Bununla birlikte, çözeltide bulunan metal ve ligantlar arasında oluşan çoğu kompleksin kararlılığı pH'ya bağımlıdır. Kompleksleşme metal iyonunun polarografik davranışını değiştireceği için, eğer ortamda kompleksleyici ligant varsa, iyi tamponlanmış bir çözelti kullanmak uygun olur.

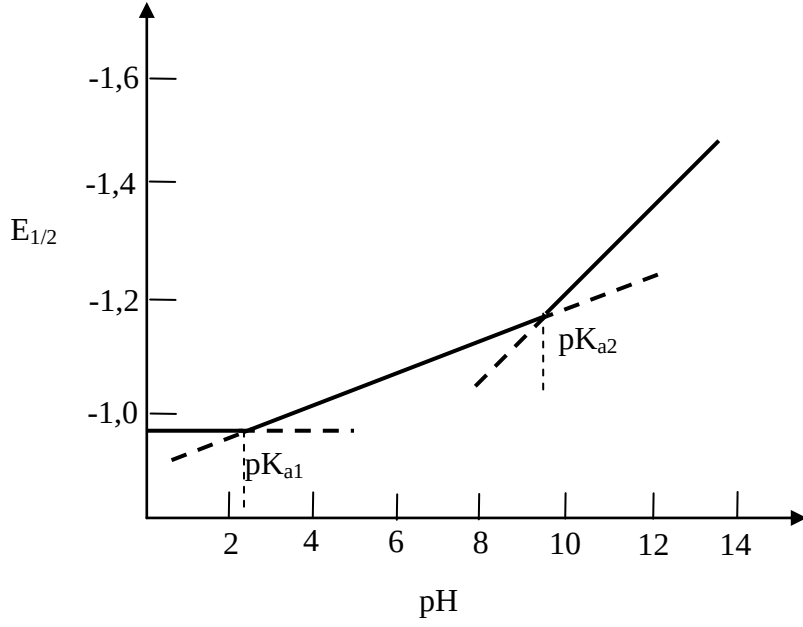
2.2.8. Bir Bileşiğin Polarografik Davranışı Üzerine pH Etkisi

Çözeltide bulunan türler için, yarı dalga potansiyelinin pH'ya bağımlı olarak kayma gösterdiği yukarıda açıklanmıştı. Bununla birlikte, pH'nın değişmesi çözeltide bulunan türlerin doğasının da değişmesine neden olur. Buna bağlı olarak, asit-baz reaksiyonları meydana gelerek elektroaktif madde farklı protonlanma formlarında bulunabilir (Riley ve Watson, 1987).

Bir bileşiğin farklı protonlanmış formları, polarografik davranışında dikkate değer bir değişime sebep olabilir. Çoğunlukla protonlanmış formlardan yalnızca biri elektroaktiftir. İkinci protonlanmış form ise, birinci formdan tamamıyla farklı bir potansiyelde elektroaktif olur. Bazı durumlarda, elektroinaktif form elektrolitik adımdan önce hızlı bir adımla proton alıp vererek elektroaktif forma dönüşür. Bu ise, potansiyeli kaydırarak dalgayı artırır. Eğer pH değeri elektroinaktif olan formun baskın olduğu değere ayarlanırsa, elektroinaktif form tamamıyla inaktif olarak kalır ve dalga kaybolabilir.

Bir bileşiğin polarografik davranışı üzerine pH etkisi incelenirken, potansiyel belirleyen adımın tersinirliği nasıl bulunur sorusuna aşağıdaki gibi cevap verilebilir.

pK_a değerleri dışında, tersinir sistemler için, $E_{1/2}$ 'ye karşı pH grafiğinin eğimi $2,303pRT/nF$ ve tersinmez sistemler için de, $2,303pRT/\alpha nF$ ifadesini verir. Sabitler yerine konulursa tersinir sistemler için, $0,059p/n$ (V, $25^\circ C$) ve tersinmez sistemler için ise, $0,059p/\alpha n$ (V, $25^\circ C$) ifadesi elde edilir. Bu durum yalnızca potansiyeli belirleyen adım için uygulanır. Herhangi bir organik asitin (H_2A) $E_{1/2}$ 'nin pH ile değişimi Şekil 2.2.10.'da verilmektedir. Şekil 2.2.10.'da görülen $E_{1/2}$ -pH grafiği üç tane kesişen doğruyu içermektedir. Bu doğruların eğimleri, sırasıyla 0, 1 ve 2 protona karşılık gelmektedir. Bunun anlamı ise, potansiyeli belirleyen adımdaki hidrojen sayısında bir değişim olmasıdır. Bu doğruların kesim noktaları, organik maddenin pK_a değerine karşılık gelir. pK_{a1} 'in altındaki değerlerde çözeltide çift protonlanmış form vardır ve potansiyel belirleme adımında hidrojen iyonu harcanması yoktur. pK_{a1} 'nin yukarısında ise, tek protonlanmış form vardır ve elektrokimyasal adımdan önce bir proton, pK_{a2} 'nin üzerinde ise, iki proton katılması olduğu sonucu çıkartılabilir.



Şekil 2.2.10. $E_{1/2}$ 'nin pH ile değişimi

2.2.9. Organik Bileşiklerin Polarografik Analizi ve pH

Organik bileşiklerin polarografik davranışı ve pH arasındaki ilişki karmaşık olabilir. Organik maddelerin polarografik analizi yapılırken şunlara dikkat etmek gerekir (Riley ve Watson, 1987).

a) Standart ve numune çözeltileri daima aynı pH değerinde tamponlanmış olmalıdır.

b) Organik bir bileşiğin polarografik analizi için pH değeri seçilirken, dalga yüksekliğinin pH'dan bağımsız ve difüzyon kontrollü olduğu pH aralıkları seçilmelidir.

c) Mümkün olduğu kadar pK_a civarında polarografik analiz yapmaktan kaçınılmalıdır. Dalga yüksekliği pK_a yakınında pH'ya bağımlı olabilir. Elektrolizden önce meydana gelen protonlanma ve proton verme reaksiyonları pK_a değeri bölgesinde dalgaya biraz kinetik karakter katar. Bu kinetik bileşen, dalgayı sıcaklığa bağımlı hale getirir.

d) pH seçimi, seçiciliği artırmak için kullanılır. Seçilen pH bölgesinde girişim yapan diğer maddelerin elektroaktif olmaması istenir.

e) Üst üste binerek girişim yapan iki dalga, pH ayarı yapılarak ayrılabilir. İki dalga pH ile farklı hızlarda kayma gösterir. Uygun bir şekilde pH ayarlanarak dalgaların istenilen şekilde birbirinden ayrılması sağlanır. Örneğin dalgalardan bir tanesinin yarı dalga potansiyeli pH'dan bağımsız iken, diğerinin yarı dalga potansiyeli pH'ya bağımlı olabilir.

2.2.10. Çözücü Etkisi

Su, polarografik çalışmalarda en yaygın olarak kullanılan çözücülerden biridir. Bundan başka, dimetilformamid, dimetil sülfoksit, asetonitril, metanol ve etanol gibi çözücüler veya organik çözücü karışımları kullanılır. Organik çözücülerde inorganik tuzların çözünmemesi nedeniyle, destek elektrolit olarak tetraalkilamonyum tuzları kullanılır. Organik çözücülerin oluşan elektrolitik ara ürünlerin kararlılığını etkilemesi nedeniyle, reaksiyon mekanizmaları hakkında daha detaylı bilgiler elde edilebilir (Riley ve Watson, 1987).

2.3. POLAROGRAFİK TEKNİKLER

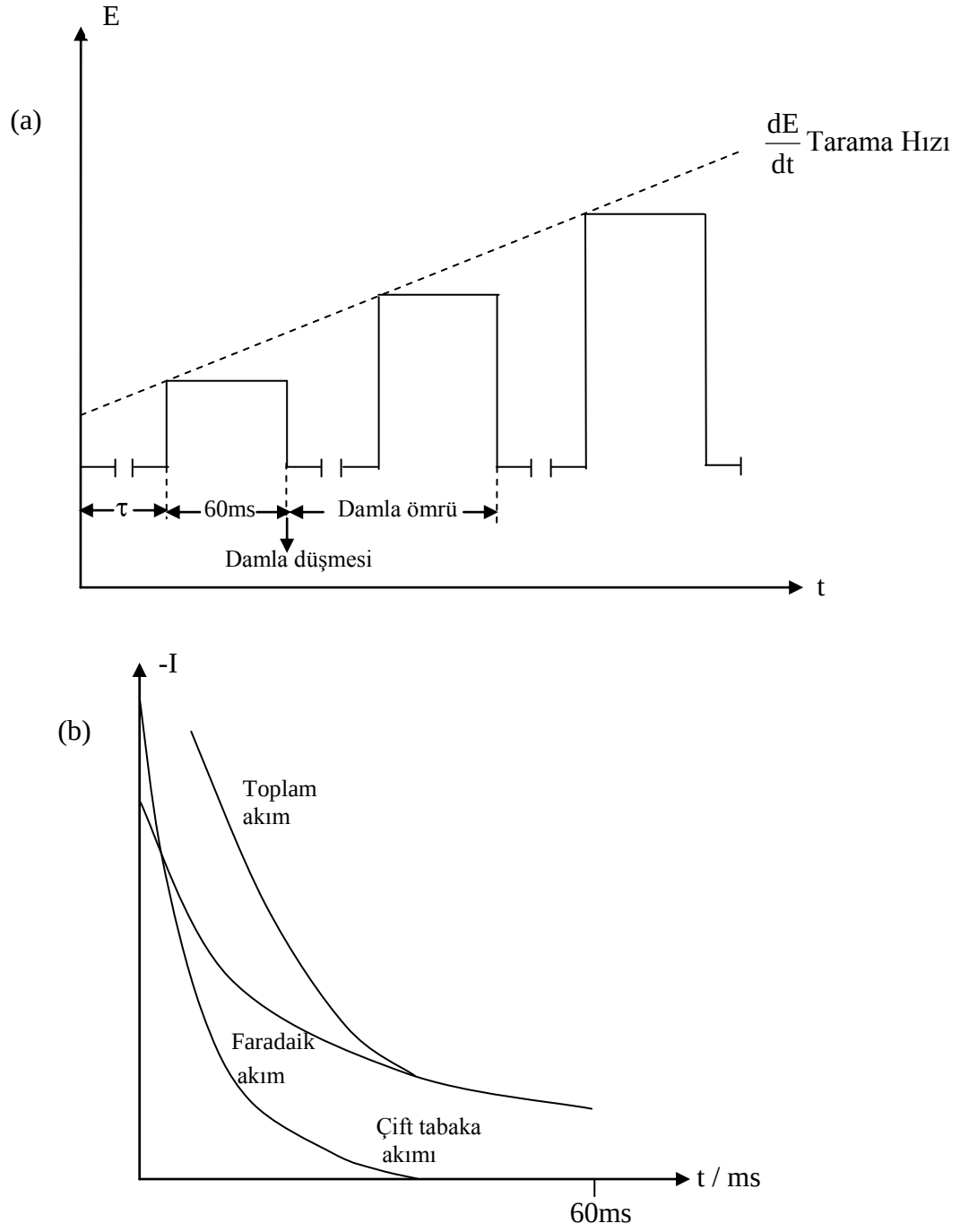
Elektrokimyasal olarak indirgenebilen ve yükseltgenebilen elektroaktif maddeler içeren çözeltinin DCE ve referans elektrot kullanmak suretiyle potansiyel-akım değişimini inceleyen yöntem polarografi denildiği daha önce açıklanmıştı. Yüzeyi sabit olan bir elektrot kullanılması durumunda ise, bu yöntem voltametri denilir.

2.3.1. Puls Polarografik Teknikler

Puls polarografik teknikler, analitik kimyada daha duyarlı çalışmalar yapmak ve tayin sınırlarını düşürmek amacıyla, 1950'li yılların sonuna doğru geliştirilmiştir. Ancak, aletlerin kullanım zorluğu ve pahalılık yüzünden bu tekniklerin kullanımı uzun süre gecikmiştir. Bununla birlikte, son yirmi yılda elektronik bilgede meydana gelen gelişme ile güvenilir puls polarografik teknikler rakiplerine göre daha düşük maliyetle duyarlılık sağlamaktadır. Bugün puls teknikleri analitik polarografide kullanılan en yaygın metotlardan biridir (Bard ve Faulkner, 1980; Greef ve ark., 1985).

2.3.2. Normal Puls Polarografisi (NPP)

NPP’de, elektroda herhangi bir reaksiyonun oluşmadığı bir E_1 potansiyeli uygulanır. Şekil 2.3.1.’de akımın zamanla değişimi ve dalga şekilleri verilmiştir. Damla ömrü boyunca potansiyel sabit bir değerde tutulur. Daha sonra, damla ömrü sonlarına doğru kısa bir bekleme pulsu uygulanır (60ms) ve potansiyel E_1 değerine gelmeden akım kaydedilir. Potansiyel E_1 değerine geldiğinde damla düşer. Akım puls uygulanmasından sonra ölçüldüğü için, çift tabaka akımı 0’a doğru azalır. Ve ölçülen akım tamamen faradaiktir. NPP, difüzyon katsayılarının belirlenmesi için de, iyi bir tekniktir. Tipik olarak, NPP’deki faradaik akım klasik DCP polarografisindekinin yaklaşık on katıdır. Kapasitif akımdan dolayı, hala bir problem vardır. Bir potansiyel pulsu uygulandığı zaman, bu potansiyeli oluşturmak için dikkate değer bir kapasitif akım gerekli olacaktır. Bununla birlikte damla ömrü sonlarına doğru, özellikle uygulanan pulsun kısa olmasına bağlı olarak damlanın yüzey alanındaki büyümenin durduğu kabul edilebilir. Böylece elektrodun sabit bir yüzeye sahip olduğu kabul edilir. Kapasitif akım düşük sabit bir değere ulaştığından, akım ölçümü potansiyel pulsunun sonuna doğru (kısa bir puls aralığında 15 ms kadar) yapılır.

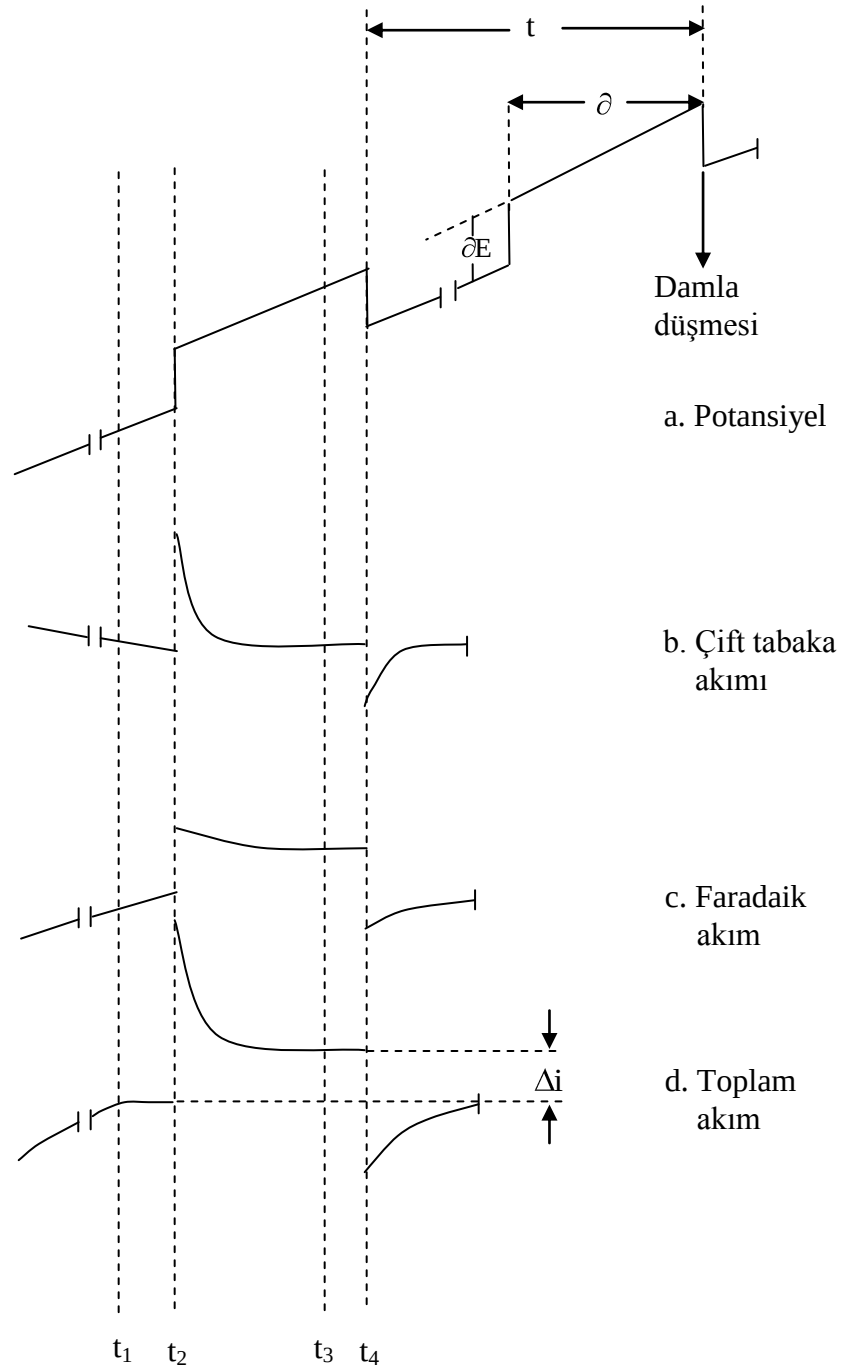


Şekil 2.3.1. a) Puls b) Akım-zaman grafikleri (Greef ve ark., 1985)

2.3.3. Diferansiyel Puls Polarografisi (DPP)

Günümüzde en yaygın kullanılan tekniklerden biridir. NPP'den farkı, potansiyel pulsu uygulandıktan sonra, potansiyel başlangıç değerine geri dönmez. Doğru akım potansiyeli üzerine sabit genlikli (10-100mV) pulslar bindirilir (Şekil 2.3.2.). Akım ölçümü, puls uygulanmasından hemen önce ve pulsun sonuna doğru yapılır. Bulunan iki akım değeri arasındaki fark son akım değerini verir. Bu iki akım değeri, birbirinden 10-100mV'luk bir puls genliğiyle ayrılan iki potansiyel değerindeki akımlar arasındaki farkı gösterir. Akımdaki bu fark, polarografik dalganın dik yükselen kısmında (yarı dalga potansiyeli civarında) büyük olacaktır. Bu nedenle, DPP'de elde edilen polarogramlar pik şeklindedir. DPP, NPP'ye göre daha duyarlı bir tekniktir. DPP için tayin sınırları 10^{-7} - 10^{-8} M iken, NPP için tayin sınırları 10^{-6} - 10^{-7} M ve klasik DCP için yalnızca 10^{-4} - 10^{-6} M'dır (Greef ve ark., 1985; Riley ve Watson, 1987).

DPP'de piklerin ayırım gücü daha fazladır. Düşük derişimlerde bile düzgün pikler elde edilebilir. Damla ömrü sonlarına doğru damlanın büyümesi neredeyse durur ve kapasitif akım hemen hemen sabit düşük bir değere ulaşır. İki akım değerinin ölçüldüğü pulslar arasındaki 10-100mV'luk potansiyel sıçramasının, kapasitif akım ve diğer faradaik olmayan gürültü kaynakları üzerine etkisi çok azdır. Diğer taraftan, potansiyeldeki küçük bir değişim faradaik akımda büyük bir değişime neden olacaktır. DCP'de dalgaların ayırt edilebilmesi için, yarı dalga potansiyelleri arasında en az 200mV ya da daha fazla bir fark olmalıdır. DPP'de ise, pik potansiyelleri arasındaki farkın 50-100mV olması piklerin ayırımı için yeterlidir.



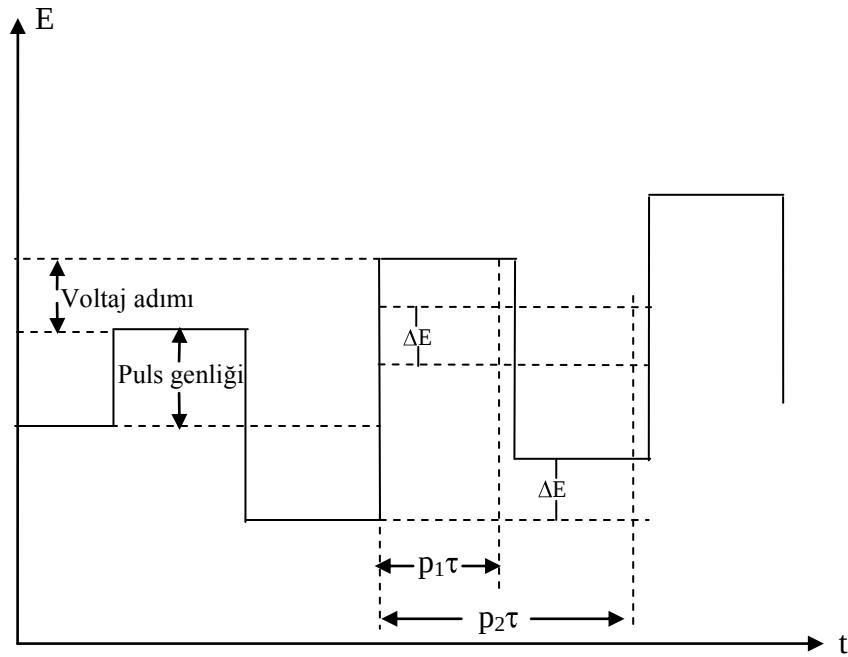
Şekil 2.3.2. a) DPP potansiyel-zaman ilişkisi b) Çift tabaka akımı-zaman ilişkisi c) Faradaik akım-zaman ilişkisi d) Toplam akım-zaman ilişkisi (Greef ve ark., 1985)

2.3.4. Kare Dalga Voltametrisi (SWV)

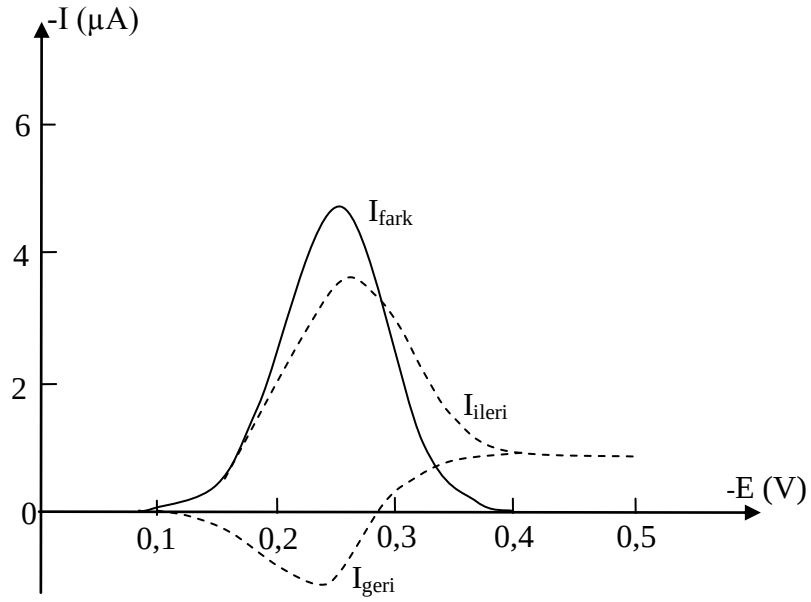
Son yıllarda SWV'si, yeni puls tekniği olarak çeşitli uygulamalarda kullanılmaya başlamıştır. Adından da anlaşılacağı gibi, elektroda küçük genlikli kare dalgalar şeklinde bir voltaj uygulanır. Elektroda zamana bağlı olarak uygulanan potansiyel Şekil 2.3.3.'de gösterilmektedir. $p_1\tau$ zamanında ileri yönde bir puls ve $p_2\tau$ zamanında geri yönde bir puls uygulanarak, her bir kare dalga yarı periyodu sonlarına doğru ileri (I_{ileri}) ve geri yöndeki akımlar (I_{geri}) ölçülür. Aradaki fark potansiyelin fonksiyonu olarak kaydedilir. Tersinir bir sistem için, Şekil 2.3.4.'de kare dalga voltametrisi ile elde edilen bir voltamogram gösterilmektedir (Greef ve ark., 1985).

Genellikle puls yüksekliği 5 ile 100mV arasında uygulanır ve tarama hızı 30 mV'dan birkaç yüz volta kadar değişebilir. SWV, kinetik çalışmalar için son derece uygun bir tekniktir.

SWV'si, NPP ve DPP'ne göre daha geniş bir kullanım alanına sahip ve aynı zamanda daha hızlı ve duyarlı bir tekniktir. DPP ve NPP ile birkaç dakikada yapılan analizler SWV'si ile birkaç saniyede yapılabilmektedir.



Şekil 2.3.3. SWV için potansiyel-zaman değişimi (Greef ve ark., 1985)



Şekil 2.3.4. SWV voltamogramı (Greef ve ark., 1985)

2.3.5. Potansiyel Tarama Teknikleri

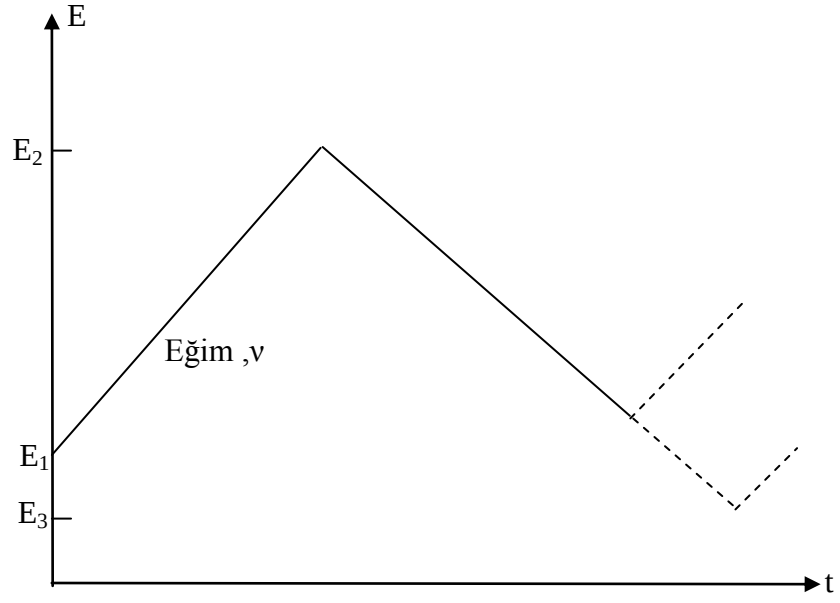
2.3.5.1. Doğrusal Taramalı Voltametri (LSV)

2.3.5.2. Dönüşümlü Voltametri (CV)

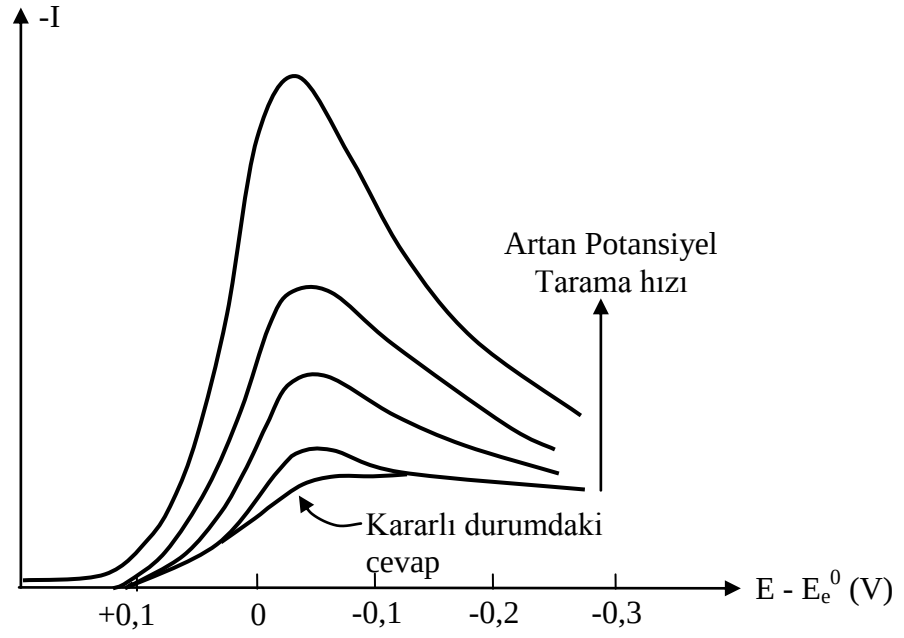
Geçen 20 yıl sonunda, dönüşümlü voltametri gibi potansiyel tarama teknikleri çeşitli sistemlere uygulanmıştır. Aynı zamanda, geniş çeşitlilikte olan mekanizmalara ait kinetik parametrelerin belirlenmesine imkan sağlamak için, bu tekniklerin matematiksel tanımı geliştirilmiştir. Bununla birlikte, ilk mekanistik araştırma alanlarında bu tarama teknikleri, özellikle dönüşümlü voltametri son derece yararlıdır. Çünkü, oluşan olaylara ait potansiyel değerlerini içeren elektrokimyasal spektrum hızlı bir şekilde elde edilebilir. Tarama hızı bağlılığından homojen reaksiyonların içeriği, adsorpsiyon gibi, diğer karışıklıklar tanımlanabilir. Doğru kinetik veriler belirlemek için, daha iyi teknikler var olmasına karşın, dönüşümlü voltametri daima tercih edilen bir tekniktir (Bard ve Faulkner, 1980; Greef ve ark., 1985).

Taramalı ölçümler için, potansiyel-zaman ilişkisi Şekil 2.3.5.'de ve farklı tarama hızlarında LSV voltamogramları Şekil 2.3.6.'da gösterilmektedir. Tarama işlemi E_1 - E_2 veya E_2 - E_3 potansiyelleri arasında yapılırsa, teknik “Doğrusal Taramalı Voltametri (LSV)” olarak adlandırılır. Eğer tarama işlemi E_1 'den E_2 'ye ve E_2 'den tekrar aynı tarama hızıyla başlangıç potansiyeline (E_1) yapılırsa, teknik “Dönüşümlü Voltametri (CV) ” adını alır.

Eğer doğrusal tarama işlemi (E_1 - E_2) potansiyelinin ters yönde uygulanmasıyla başlangıç değerinde (E_2 - E_1) sonuçlanırsa, katodik yönde indirgenen elektroaktif madde, kararlılığına bağlı olarak tekrar anodik yönde yükseltgenir. Tarama hızları, deney şartlarına bağlı olarak birkaç mV/s'den birkaç yüz V/s'ye kadar uygulanabilir. Birkaç bin V/s tarama hızından daha yüksek tarama hızları da kullanılabilir. Ancak böyle yüksek tarama hızlarında çift tabaka yüklenmesi ve IR düşmesi gibi etkilerin çok yüksek olması, deneysel güçlüklerle neden olmaktadır. Ancak mikroeletrotlar kullanılarak bu tür etkiler (çift tabaka yüklenmesi ve IR düşmesi) minimuma indirilebilir. CV'de farklı pikler söz konusu olabilir. Bu piklerin nasıl oluşup kaybolduğunu anlamak için, tarama hızları değiştirilerek elektrokimyasal reaksiyonlar hakkında bilgi edinilebilir. Aynı zamanda, pik yüksekliklerinin tarama hızına bağlılığından adsorpsiyon, difüzyon ve homojen kimyasal reaksiyonların etkisi belirlenebilir. CV voltamogramları arasındaki fark, sıklıkla yararlı mekanistik bilgi sağlamaktadır.



Şekil 2.3.5. Taramalı voltametri için potansiyel-zaman ilişkisi (Greef ve ark., 1985)



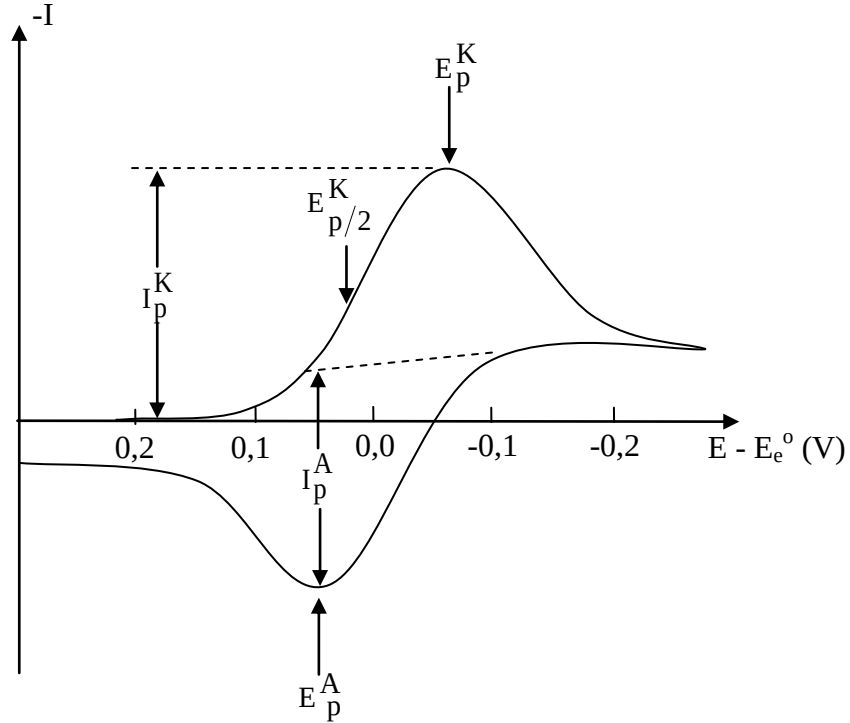
Şekil 2.3.6. Farklı potansiyel tarama hızlarında LSV voltamogramları (Greef ve ark., 1985)

2.3.6. Tersinir Reaksiyonlar



Böyle bir reaksiyonun olduğu sisteme çok yavaş lineer bir potansiyel taraması uygulanırsa, kaydedilen voltamogram kararlı haldeki (I-E) eğrisi gibi olacaktır. Bununla birlikte Şekil 2.3.6.'da gösterildiği gibi, tarama hızı arttıkça pik yüksekliği de artmaktadır (Greef ve ark., 1985).

Yavaş tarama hızları için, geriye doğru potansiyel taraması yapıldığı zaman, katodik pik akımına benzer şekilde anodik pik akımı gözlenir (Şekil 2.3.7). Ancak, hızlı tarama hızları için bu böyle değildir. Bu durumda, potansiyel taraması geriye doğru yapıldığı zaman, elektrot yakınında önemli derişimde indirgenmiş tür vardır ve potansiyel tekrar E_e^0 değerine ulaşınca kadar, ters taramada indirgenmiş tür oluşmaya devam eder. Bununla birlikte, potansiyel E_e^0 değerine yaklaştığında, elektrot yakınındaki indirgenmiş tür, yükseltgenmiş türü oluşturmak için tekrar yükseltgenir ve ters bir akım akar.



Şekil 2.3.7. Tersinir bir elektrot reaksiyonu için CV voltamogramı (Başlangıçta çözeltide yalnızca yükseltgenmiş tür var) (Greef ve ark., 1985)

Tersinir bir,



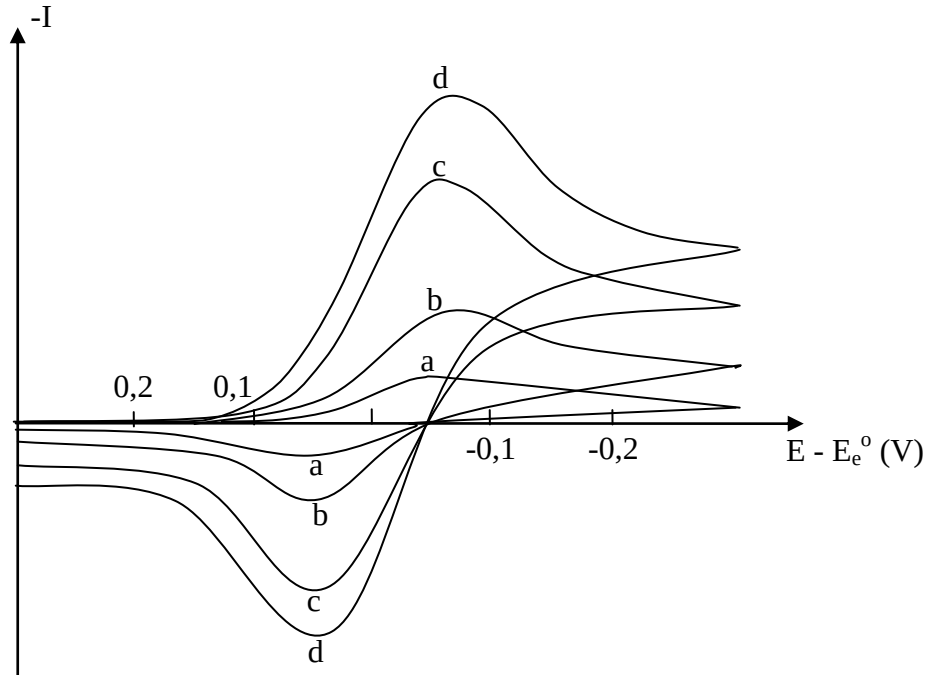
elektrot reaksiyonu için verilen CV voltamogramı Şekil 2.3.7.'de görülmektedir. Başlangıçta çözeltide yalnızca yükseltgenmiş tür varken ve $D_{\text{yük}} = D_{\text{ind}} = D$ olduğu kabul edilerek aşağıdaki eşitlik yazılabilir.

$$I_p = -0,4463nF \left(\frac{nF}{RT} \right)^{1/2} C_{\text{yük}} D^{1/2} v^{1/2} \quad (2.2.57)$$

Bu eşitlik, Randles-Sevcik eşitliği olarak adlandırılır. 25°C'de bu eşitlik,

$$I_p = -2,69 \cdot 10^5 n^{3/2} C_{\text{yük}} D^{1/2} v^{1/2} \quad (2.2.58)$$

şekline dönüştürülebilir. Burada, I_p pik akım yoğunluğunu (Acm^{-2}), D difüzyon katsayısını (cm^2s^{-1}), v tarama hızını (Vs^{-1}) ve $C_{\text{yük}}$ çözeltideki elektroaktif madde derişimini (molcm^{-3}) göstermektedir. Burada pik akım yoğunluğu, elektroaktif türlerin derişimi, tarama hızının karekökü ve difüzyon katsayısının karekökü ile orantılıdır. Şekil 2.3.8.'de tersinir bir sistem için, farklı tarama hızlarında elde edilen CV voltamogramları gösterilmektedir.



Şekil 2.3.8. Tersinir bir elektrot reaksiyonu için farklı tarama hızlarında CV voltamogramları (a) v , (b) 10v, (c) 50v, (d) 100v (v = tarama hızı), (Greef ve ark., 1985)

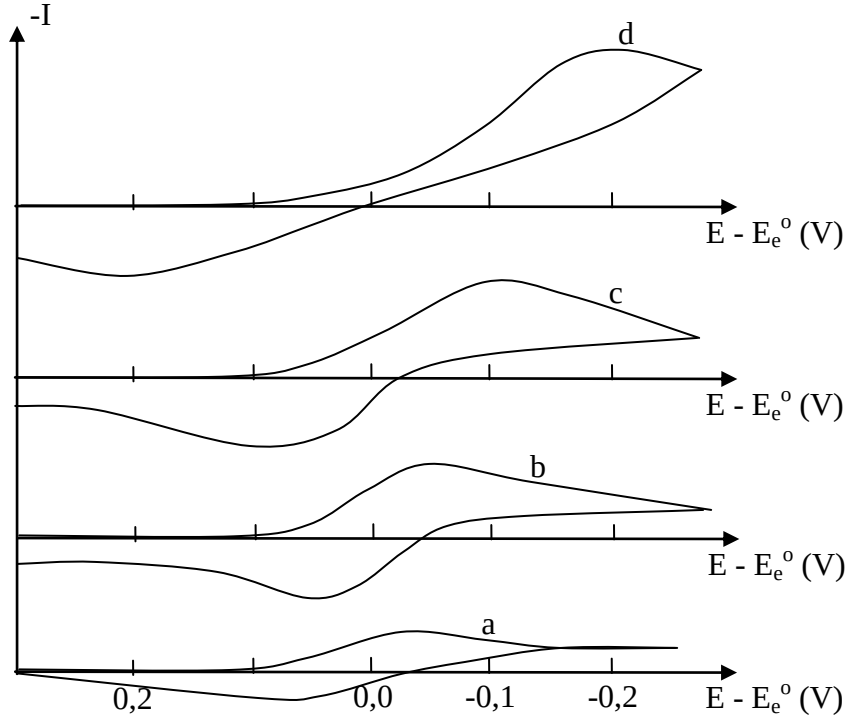
Elde edilen CV verileri ile sistemin tersinir olup olmadığını kontrol etmek için, $I_p-v^{1/2}$ grafiğinin doğrusal olup olmadığına ve orijinden geçip geçmediğine bakılır. Bundan başka, bir sistemin tersinir olması için uygulanacak bazı kriterler vardır. Bu kriterler şunlardır (25°C için),

1. $\Delta E_p = E_p^A - E_p^K = \frac{59}{n} \text{ (mV)}$
2. $|E_p - E_{p/2}| = \frac{59}{n} \text{ (mV)}$
3. $|I_p^A / I_p^K| = 1$
4. $I_p \propto v^{1/2}$ (I_p orantılıdır $v^{1/2}$)
5. E_p , tarama hızı (v)'den bağımsızdır.
6. E_p 'nin dışındaki potansiyellerde, $I^2 \propto t$

Bir sistemin tersinir olması için, yukarıdaki kriterlerin hepsi geçerli olmalıdır. Bu kriterlerden bir veya birkaçının geçerli olmaması, sistemin tersinir olmasını engeller.

2.3.7. Tersinmez Reaksiyonlar

Yukarıda anlatılan tersinir sistemlerde, tüm potansiyellerde elektron transfer hızı kütle transfer hızından önemli derecede büyüktür ve bu nedenle, elektrot yüzeyinde Nernst dengesi daima geçerlidir. Eğer elektron transfer hızı yüzeydeki dengeyi koruyacak kadar yeterli olmazsa, CV voltamogramının şekli değişir. Böyle bir sisteme örnek olarak, Şekil 2.3.9. verilebilir. Düşük potansiyel tarama hızlarında, elektron transfer hızı kütle transfer hızından daha fazladır ve elde edilen CV voltamogramı tersinirdir. Eğer tarama hızı artırılırsa, buna bağlı olarak kütle transfer hızı artar ve elektron transfer hızı ile karşılaştırılabilir düzeye gelir. Bu durumda, tarama hızı arttıkça pik ayırımı da artar (Şekil 2.3.9.) (Greef ve ark., 1985).



Şekil 2.3.9. Tersinmez bir elektrot reaksiyonu için farklı tarama hızlarındaki CV voltamogramları (çözeltide yalnızca yükseltgenmiş tür var) (a) $0,13 \text{ V s}^{-1}$, (b) $1,3 \text{ V s}^{-1}$, (c) 4 V s^{-1} , (d) 13 V s^{-1} (Greef ve ark., 1985)

Tersinmez sistemler için, 25°C 'deki pik akım yoğunluğu,

$$I_p = -2,99 \cdot 10^5 n(\alpha_K n_a)^{1/2} C_{\text{yük}} D_{\text{yük}}^{1/2} v^{1/2} \quad (2.2.59)$$

eşitliği ile verilir.

Tersinir durumlarda olduğu gibi, pik akım yoğunluğu, derişim, tarama hızının karekökü ve elektron transfer katsayısının karekökü ile doğru orantılıdır.

Tamamen tersinmez bir sistemin en belirgin özelliği, anodik pikin olmamasıdır. Bununla birlikte, anodik pikin olmaması, kesin olarak elektron aktarım basamağının tersinmez olduğu anlamına gelmez. Bu durum, elektron aktarım basamağını takip eden hızlı bir kimyasal reaksiyondan da kaynaklanabilir. Bu nedenle, diğer testler yapılmak zorundadır.

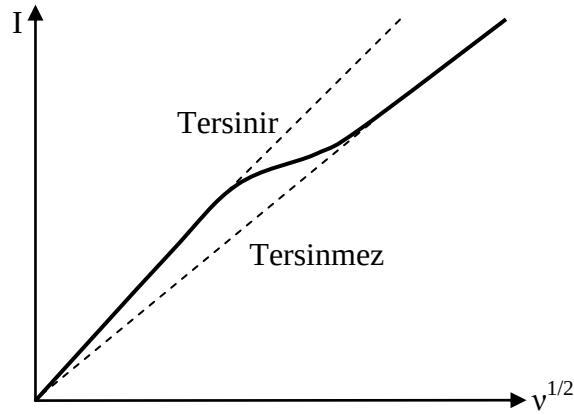
Tersinmez bir elektrokimyasal reaksiyon için, uyulması gereken kriterler aşağıdaki gibi verilebilir.

1. Anodik pik yoktur.
2. $I_p^K \propto v^{1/2}$
3. E_p^K , tarama hızındaki (v) her on birimlik artışa karşı ($30/\alpha_K n_\alpha$) mV kadar kayar.
4. $|E_p - E_{p/2}| = (48/\alpha_K n_\alpha)$ mV'dur.

Sistem yarı tersinir ise, yani akım hem elektron aktarımı hem de kütle transferinin katkısı ile oluşuyorsa, k^0 değeri,

$$0,3v^{1/2} \geq k^0 \geq 2 \cdot 10^{-5} v^{1/2} \text{ cm s}^{-1} \text{ aralığında değişmektedir.}$$

Şekil 2.3.10.'da tersinir, yarı tersinir ve tersinmez reaksiyonların pik akımlarının tarama hızının kareköküne bağımlılığı ($v^{1/2}$) gösterilmektedir.



Şekil 2.3.10. Pik akımının tarama hızının kareköküyle ($v^{1/2}$) değişimi (Greef ve ark., 1985)

Yarı tersinir bir sistem için, uyulması gereken kriterler aşağıdaki gibi verilebilir.

1. $|I_p|$, $v^{1/2}$ ile artar, fakat orantılı değildir.
2. $|I_p^A/I_p^K| = 1$ ($\alpha_K = \alpha_A = 0,5$ olmak şartı ile)
3. ΔE_p , $59/n$ (mV) değerinden büyüktür ve v 'nin artması ile artar.
4. E_p^K , v 'nin artması ile birlikte negatif değerlere doğru kayar.

2.4. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Azo boyarmaddelerin elektrokimyasal davranışları üzerine, literatürde birçok araştırma vardır. Burada çalışmalara katkı sağlayacak, literatürde yer alan bazı özgün araştırmalar kısaca özetlenmiştir.

Florence, T.M. ve Farrar, Y.J., (Florence ve Farrar, 1964) tarafından trans-azobenzen ve onun p-sülfonik asit türevlerinin polarografik davranışı, Britton-Robinson tamponunda (pH:3,0-12,0) DCP tekniği ile araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, azo-hidrazo çiftine ait elektrot reaksiyon hızının pH'ya bağımlı olduğu, pH etkisine bağlı olarak azo ve hidrazo türevlerinin elektrot yüzeyine adsorbe olduğu belirtilmiştir.

Florence, T.M., (Florence, 1965) tarafından çeşitli azo bileşiklerinin Britton-Robinson tamponunda (pH:3,0-12,0) polarografisi ve süstitüentlerin elektron verici ve çekici özelliklerinin limit akım ve yarı dalga potansiyeli üzerine etkisi araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, p-süstitüe azobenzen türevlerinde $-NH_2$, $-OH$ ve $-N(CH_3)$ gibi kuvvetli elektron verici grupların, elektrot reaksiyonunun 2 elektrondan daha fazla elektron içermesine neden olduğu ve bu tür bileşiklerin indirgenmesinde kararsız hidrazo ara ürünlerinin oluştuğu bulunmuştur.

Azo boyarmaddelerin polarografik ve voltametrik davranışları aromatik halkaya bağlı süstitüentlerin konumuna göre değişmektedir. Issa, I.M. ve arkadaşları (Issa ve ark., 1973) tarafından farklı süstitüentler içeren 4-hidroksi monoazo bileşiklerinin Britton-Robinson (B-R) tamponunda (pH:2,0-12,0), DCP tekniği kullanılarak polarografik davranışlarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Asidik çözeltilerde ölçülebilir çözünürlük gösteren bileşikler için, asidik ortamdaki indirgenme dalgasının bazik ortamdakinin iki katı olması, asidik ve bazik ortamda sırayla 4 ve 2 elektron değişiminin olduğunu göstermektedir. Artan pH ile $E_{1/2}$ 'nin negatif potansiyellere kayması, elektrot reaksiyonunun H^+ iyonları içerdiğini göstermektedir. Bazı azo bileşiklerinin katalitik hidrojen dalgası göstermesi, bazılarının ise göstermemesi, azo grubunun bazikliğini etkileyen süstitüentin doğasına bağlıdır. Azo bileşiğinde kuvvetli elektron çekici ve verici grupların olması durumunda, katalitik hidrojen dalgası oluşmazken, zayıf elektron verici grupların varlığında ise, katalitik hidrojen dalgası oluşmaktadır. Aromatik halkaya elektroaktif bir grubun (nitro grubu gibi) bağlı olması durumunda, azo grubuna ait

polarogram ve voltamogramların şekillerinde değişim olduğu görülmüştür. Issa, I.M. ve arkadaşları (Issa ve ark., 1973) tarafından yapılan çalışmada, nitro grubu yokluğunda genellikle azo bileşiklerinin bir dalga verdiği, nitro grubunun olmasının azo grubuna ait dalgada bozunmaya neden olduğu gözlenmiştir. Florence, T.M., (Florence, 1974a) Menek, N. (Menek ve Çakır, 1993,1995) ve Barek, J., (Barek, 1990) tarafından yapılan çalışmalarda, nitro grubu varlığında azo grubuna ait ayrı bir pik gözlenmiştir. Nitro grubunun daha negatif potansiyellerde indirgendiği ve azo grubuna ait pik veya dalga ile herhangi bir girişim yapmadığı belirlenmiştir. Yapılan incelemelerde, azo grubuna ait pikin tersinir olduğu, farklı voltametrik teknikler kullanılarak bulunmuştur. Azo bileşiklerine ait azo grubunun asidik ve bazik ortamda 2 elektron değişimi ile hidrazo türevine dönüştüğü belirtilmiştir.

Florence, T.M., (Florence, 1974a) tarafından piridin ve tiazol grupları içeren azo boyarmaddelerinin polarografik davranışları incelenmiştir. Pik potansiyellerinin pH'ya bağımlı olarak değişim hızlarının asidik, bazik ve kuvvetli bazik (pH>10,0) bölgede farklı olduğu, bu durumun boyarmaddelerin asidik ayrışma sabitlerinden kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. Elde edilen verilerden pK_a değerleri belirlenmiştir. Elektrot reaksiyon mekanizmaları dikkate alındığında, sübstitüent etkisine bağımlı olarak asidik, bazik ve kuvvetli bazik (pH>10,0) bölgelerde farklı tür indirgenme mekanizmaları ile karşılaşılmıştır.

Aromatik azo boyarmadde-metal kompleksleri oluşturulurken, genellikle yapıda orto pozisyonunda $-OH$ ve $-NH_2$ gibi bağ oluşturabilecek fonksiyonel grupların bulunduğu boyarmaddeler tercih edilir.

Florence, T.M. ve arkadaşları (Florence ve ark., 1974b) tarafından yapılan bir başka çalışmada, piridil ve tiazolazo boyarmaddeleri ve metal komplekslerinin %50'lik etanol ortamında DCP, DPP ve kulometri gibi teknikler kullanılarak polarografisi çalışılmıştır. Eser miktarda metal analizlerinin belirlenmesi amacıyla, di-o-hidroksi azo boyarmaddelerini tercih etmişlerdir. Birçok metal iyonu varlığında di-o-hidroksi azo boyarmaddelerinin birincisi liganta, ikincisi ise metal-boya kompleksine ait iki indirgenme dalgası verdiği gözlenmiştir. Birçok heterosiklik boyarmadde için, nikel ve demir (III) iyonları varlığında yarı dalga potansiyellerinin kaydığı, metal-kompleks dalgasının yüksekliğinin metal konsantrasyonu ile orantılı olduğu belirtilmiştir. Çalışılan

boyarmaddeler ile alüminyumun herhangi bir kayma göstermediği, ancak aşırı alüminyum varlığında nikel ve demir (III) iyonlarının belirlenebileceği açıklanmıştır.

Carruthers, C., (Carruthers, 1976) tarafından sitrik asit-sodyum sitrat (pH:3,8), $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-KH}_2\text{PO}_4$ (pH:7,1), potasyum hidrojen ftalat-NaOH (pH:4,8), NaOH-borik asit (pH:7,85) ortamlarında DCP tekniği ile kanserojen özellik taşıyan boyarmaddelerin polarografik davranışları araştırılmıştır. Difüzyon akımına (I_d) karşı konsantrasyon (C) değişiminin lineer olması, akımın difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir. Aynı zamanda, I_d/C oranının pH:6,8'den sonra azalması, bu boyarmaddelerin tayin edilebilmesi için, asidik ortamın daha uygun olduğunu göstermektedir.

Hart, J.P. ve Smyth, W.F., (Hart ve Smyth, 1980) tarafından CI Direct Orange 34, CI Acid Red 73, CI Direct Blue 84 ve CI Direct Red 80 boyarmaddeleri Britton-Robinson tamponunda (pH:2,0-12,0) çalışılmıştır. Boyarmaddelerin indirgenme mekanizmalarını bulabilmek amacıyla, kontrollü potansiyel elektrolizi, CV ve DPP teknikleri kullanılmıştır. Her bir boyarmadde için 0,1 N sülfürik asit ortamında limit akımın $h^{1/2}$ (civa kolonu yüksekliği) ile değişiminin lineer olması, elektrot reaksiyonunun difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir. Tüm boyarmaddeler kantitatif analiz için, en iyi pikleri asidik ortamda verirken, kalitatif analiz için ise, en iyi pikler bazik ortamda elde edilmektedir. Her bir boyarmadde için bulunan indirgenme mekanizmaları UV-Vis spektral analizleri yapılarak da doğrulanmıştır.

Barek, J. ve arkadaşları (Barek ve ark., 1987) tarafından N,N-dimetil-4-amino-3'-metilazobenzenin Britton-Robinson tamponu-metanol ortamında DCP, DPP, FSDPV, CV ve kulometri teknikleri ile pH:4,0-12,0 aralığındaki polarografik indirgenmesi çalışılmıştır. Artan pH ile $E_{1/2}$ 'nin negatif potansiyellere kayması, azo grubunun protonlandığını göstermektedir. Elektrokimyasal uygulamalar için en iyi dalgalarda pH:4,53 ve pH:9,55'de elde edilmiştir. Yarı dalga potansiyelinin boyarmadde konsantrasyonuna bağlılığının elektrot reaksiyonunun tersinmez karakteriyle ilgili olduğu bulunmuştur. Limit akımın boyarmadde konsantrasyonuna lineer olarak bağlı olması, asidik ve bazik ortamlarda limit akımın difüzyon kontrollü olduğunu doğrulamaktadır. Limit akımın pH'ya bağlılığı, asidik ortamda azo grubunun 4 elektron değişimiyle anilin türevlerini oluşturmak üzere, bazik ortamda ise, 2 elektron değişimiyle hidrazo türevini oluşturmak üzere indirgenmesi ile açıklanmaktadır.

Genellikle azo boyarmaddelerinin damlayan civa elektrodunda adsorbe olma özelliklerinden yararlanarak eser maddelerin tayini yapılmaktadır.

Barek, J. ve arkadaşları (Barek ve ark., 1987) tarafından Britton-Robinson tamponu-metanol ortamında CV tekniği ile pH:4,0-12,0 aralığında N,N-dimetil-4-amino-3'-metilazobenzen üzerine yapılan incelemede, pik yüksekliğinin tarama hızının kareköküyle değişiminin lineer olmamasının, boyarmaddenin civa damlasına adsorbe olmasından kaynaklandığı öne sürülmüştür. Bir önceki çalışmada (Barek ve ark., 1990) olduğu gibi, 2,6-dikloro-4-nitro-2'-asetilamino-4'-dietilaminoazobenzen için de, benzer sonuçlar elde edilmiştir.

RN Goyal (Goyal, 1988) tarafından katı elektrotlar kullanılarak cis ve trans-2,2'-azopiridin boyarmaddelerinin geniş bir pH aralığında fosfat tamponu ortamında elektrokimyasal davranışları çalışılmıştır. Cis ve trans-2,2'-azopiridin bileşikleri doğrusal taramalı voltametri tekniği kullanıldığında pirolitik grafit elektrotta ($v = 10$ mV/s) pH'ya bağımlı tek bir indirgenme dalgası gösterirken, dönüşümlü voltametri tekniği kullanıldığında ise, tek bir indirgenme piki ($v = 100$ mV/s) oluşturmaktadır. Ters taramada ise, katodik pik ile yarı tersinir bir çift oluşturan anodik bir pik gözlenmektedir. pH'ya karşı pik potansiyel grafiği doğrusaldır. Çalışılan pH aralığında asidik, bazik ve nötral ortamda cis izomere ait pik potansiyellerinin trans izomere ait olan değerlerden 25 mV daha pozitif olduğu gözlenmiştir. Bu azo bileşiklerinin, camı karbon elektrotteki voltametrik davranışı pirolitik karbon elektrotteki davranışı ile aynıdır. Ancak, pirolitik grafit elektrot ile karşılaştırıldığında, platin elektrotta gözlenen indirgenme ve yükseltgenme pikleri yayvan olup, 25-50 mV daha negatif potansiyellere sahiptir. 2,2'-azopiridin'in konsantrasyonunun 5 mM'a kadar artmasıyla indirgenme pik akımı artmaktadır. 5 mM'dan daha küçük konsantrasyonlarda konsantrasyona karşı pik akımı doğrusal iken, 5 mM'dan daha yüksek değerlerde pik akımının yaklaşık sabit kalması, elektrot prosesinde adsorpsiyonun varlığını göstermektedir. Cis ve trans izomerler yalnızca dönüşümlü voltametrik şartlar altında kararlı olup, $2e^-$, $2H^+$ katılması ile karşılık gelen hidrazo bileşiğini oluşturmaktadır. Kulometrik şartlar altında ise, $4e^-$, $4H^+$ katılması ile karşılık gelen aminlere dönüşmektedir.

Semetrypane Blue boyarmaddesi ile yapılan çalışmada (Barek ve ark., 1989), DCP, DPP, FSDPV ve LSV teknikleri kullanılarak boyarmaddenin polarografik indirgenmesi incelenmiştir. En iyi dalgalar asidik ortamda (pH~2,0) elde edilirken, pH:3,0-10,0

değerlerinde DCP polarogramlarında bir maksimum oluştuğu, DPP polarogramlarının birkaç pike yarıldığı, bazik bölgede ise (pH:11,0-13,0), polarogramların iki pik ya da dalga içerdiği gözlenmiştir. Asidik ortamda, boyarmaddenin konsantrasyonundaki azalmayla polarografik indirgenmenin tersinirliği artmaktadır. pH:2,0-12,0 aralığında difüzyon kontrollü tek dalga gözlenmiştir. DCP polarogramlarında dalga yüksekliğinin pH'dan bağımsız olması, tüm pH değerlerinde yerdeğiştiren toplam elektron sayısının sabit kaldığını, $E_{1/2}$ ve pik potansiyelinin artan pH ile daha negatif potansiyellere kayması ise, azo grubunun protonlandığını göstermektedir. Belli pH değerlerinde (pH:4,5 ve 11,0), DCP polarogramlarının aynı yüksekliğe sahip iki dalgaya ayrılması, azo grubunun aminlere dönüşmesinin hidrazo ara ürünü üzerinden iki basamakta olduğunu doğrulamaktadır. Elektrot reaksiyonunda 4 elektron değişimi olduğu, UV-Vis ve sabit potansiyel kulometrisi teknikleri ile bulunmuştur.

Barek, J. ve arkadaşları (Barek ve ark., 1990) B-R tamponu-metanol ortamında DCP, DPP, CV ve kulometri tekniklerini kullanarak 4-aminoazobenzenin pH:2,0-14,0 aralığındaki polarografik indirgenmesini de çalışmışlardır. Çalışılan tüm pH aralığında 4-aminoazobenzen tek dalga ya da tek pik vermektedir. Limit akımın civa kolonu yüksekliğinin kareköküne karşı değişiminin lineer olması, difüzyon kontrollü bir proses olduğunu göstermektedir. Çalışmalarda 4-aminoazobenzenin indirgenmesinin ECE (elektron reaksiyonu-kimyasal reaksiyon-elektron reaksiyonu) mekanizmasına göre yürüdüğü ve artan pH ile pik potansiyelinin daha negatif değerlere kaydığı bulunmuştur. pH:2,5-7,9 aralığında difüzyon kontrollü 4 elektronlu tek dalga, pH:8,0-13,4 aralığında ise, difüzyon kontrollü 2 elektronlu tersinir dalga gözlenmiştir. Asidik ve nötral ortamlarda, UV-Vis ile ECE mekanizmasına göre 4-aminoazobenzenin anilin ve kinon diimin oluşturmak üzere indirgendiği ve oluşan kinon diiminin ise, hızlı bir şekilde p-fenilen diamine dönüştüğü belirtilmiştir.

Barek, J. ve arkadaşları (Barek ve ark., 1996) tarafından çalışılan boyarmaddelerin DPP, DPV, CV, kulometri ve katodik sıyırma voltametrisi teknikleri kullanılarak B-R tamponunda indirgenme mekanizmaları üzerine süstitüent etkisinin belirlenmesi ve eser miktarlarının tayini amaçlanmıştır. $X=(-Cl)$, $X=(-SCH_2CH_2OH)$ grubuna sahip boyarmaddeler, pH<7,0'de iki dalga, $X=(-OCH_3)$, $X=(-NH_2)$, $X=(-C_5H_4NCOOH)$

grubuna sahip olanlar ise, maksimuma sahip tek dalga vermektedir. Birinci dalga azo ya da hidrazo formunun indirgenmesine karşılık gelmektedir. Birinci dalganın yüksekliğinin pH'dan bağımsız olması, tüm pH aralığında yerdeğiştiren elektron sayısının sabit kaldığını, artan pH ile dalganın negatif potansiyellere kayması ise, azo grubunun ön protonlanmaya uğradığını göstermektedir. $E_{1/2}$ 'nin pH ile değişiminin asidik ve bazik ortamda farklı olması, elektrot reaksiyonunda farklı sayıda proton yer aldığını göstermektedir. Tüm boyarmaddeler için, ilk dalga yüksekliklerinin yaklaşık aynı olması nedeniyle, yerdeğiştiren elektron sayıları aynı kabul edilebilir. Bu anlatılanlar doğrultusunda, birinci ve ikinci dalga 4 elektronlu tersinmez bir indirgenmeye karşılık gelmektedir.

Bechtold, T. ve arkadaşları (Bechtold ve ark., 1997) tarafından antrakinin-2-sülfonatın (AKS) 4-amino-1,1'-azobenzen-3,4'-disülfonik asit sodyum tuzu varlığında, $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-NaOH}$ ortamında CV tekniği ile farklı tarama hızlarında elektrokimyasal indirgenmesi çalışılmıştır. Bu boyarmadde ile AKS arasındaki tersinmez indirgenme reaksiyonu sonucu, boyarmaddeye ait hidrazo türevinin oluştuğu bulunmuştur.

Menek, N. ve arkadaşları (Menek ve ark., 1996) tarafından 2-hidroksi-3-ter-bütül-5-metilazobenzen boyarmaddesinin Britton-Robinson tamponu-etanol ortamında DCP, DPP, SWV ve CV teknikleri ile polarografik ve voltametrik davranışının belirlenmesi amaçlanmıştır. Artan pH ile pik potansiyelinin negatif potansiyellere kayması, elektrot reaksiyonunun H^+ iyonları içerdiğini göstermektedir. Çalışılan tüm pH aralığında tek pik ya da dalga görülmüştür. pH:3,0-6,0 aralığında anodik pik olmadığı, pH>6,0'da anodik pik gözlemlendiği CV tekniği ile bulunmuştur. Limit akımın tarama hızının karekökü ile değişiminin lineer olmaması, azo bileşiğinin indirgenmesinin kompleks bir elektrot reaksiyon mekanizması ile olduğunu göstermektedir. Azo bileşiğinin asidik ortamda 4 elektron değişimi ile anilin türevlerine, bazik ortamda ise, 2 elektron değişimi ile hidrazo türevine dönüştüğü bulunmuştur.

Menek, N., (Menek ve Erdem, 1997) tarafından DCP, DPP, SWV ve CV teknikleri kullanılarak 5-Br-PADAP üzerine yapılan çalışmada, tüm pH değerlerinde tek bir pik ya da dalga gözlemlendiği, pik potansiyellerinin pH ile değişim hızlarının asidik ve bazik bölgede farklı olduğu belirlenmiştir. DPP ve DCP çalışmalarında, asidik ortamdaki indirgenme dalgasının bazik ortamdakinin iki katı olması, asidik ve bazik ortamda sırayla 4 ve 2 elektron değişiminin olduğunu göstermiştir. Sonuçlar CV voltamogramları ile

karşılaştırıldığında, asidik ortamda anodik pik gözlenmemesi, bazik ortamda ise, anodik pik gözlenmesi, farklı tekniklerle elde edilen sonuçların birbiriyle uyumlu olduğunu göstermektedir.

Fogg, A.G. ve arkadaşları (Fogg ve ark., 1997) tarafından Reactive Violet 5 ve Mordant Red 74 üzerine yapılan çalışmalarda, boyarmaddelerin adsorpsiyon özelliğinden yararlanarak eser miktarlarının tayin edilmesi amaçlanmıştır. Heterosiklik yapıya sahip boyarmaddeler üzerine yaptıkları bir başka çalışmada ise, (Fogg ve ark., 1998), boyarmaddelerin elektrot yüzeyine kuvvetle adsorbe olduğu bulunmuştur.

Fogg, A.G. ve arkadaşları (Fogg ve ark., 1998) tarafından temel bir boyarmadde esas alınmış, bu boyarmaddeye triazin halkası, 4-karboksipiridil ve 1,4-diaza-bisiklo[2,2,2]oktanil (DABSO) reaktif grupları eklenerek iki farklı boyarmadde elde edilmiştir. Çalışmada farklı reaktif gruplara sahip bu boyarmaddelerin belirlenebilmesi ve hidrolizlerinin kontrol edilebilmesi için, DCP ve DPP teknikleri kullanılarak polarografik ve voltametrik bir metot geliştirilmesi amaçlanmıştır. DCP polarogramlarına bakıldığında, temel boyarmadde asetat tamponunda (pH:4,5) tek bir dalga verirken, DABSO boyarmaddesi iki dalga vermekte, 4-karboksipiridil boyarmaddesi ise, azo grubunun indirgenme dalgasından daha negatif potansiyellerde iki dalga daha oluşturmaktadır. Birinci dalga ya da pikler azo grubunun indirgenmesine karşılık gelirken, diğer dalga ya da pikler reaktif grupların indirgenmesine karşılık gelmektedir. DPP polarogramlarına bakıldığında, azo piklerinin artan pH ile negatif potansiyellere kayması, indirgenme basamağında protonların yer aldığını göstermektedir.

B-R tamponu-etanol ortamında DCP, DPP, SWV ve CV tekniklerini kullanarak 2-hidroksi-3-metoksi-5-(2-propenil)azobenzenin (Menek, 1998) polarografik ve voltametrik davranışını araştırmışlardır. $E_{1/2}$ 'nin pH'ya bağımlılığından yararlanarak pK_a değeri hesaplanmıştır. SWV için pH:11,08'de, DPP için ise, pH:10,7'de kırınımına sahip iki doğru elde edilmesi, bu pH değerlerinde elektrot reaksiyonunda değişim olduğunu ve bu pH değerlerinin pK_a 'ya karşılık geldiğini göstermektedir. Bir önceki çalışmada olduğu gibi, asidik ortamda azo bileşiği 4 elektron değişimi ile anilin türevlerini oluştururken, bazik ortamda ise, 2 elektron değişimi ile hidrazo türevine dönüşmektedir.

Alf Eriksson ve Lelf Nyholm (Eriksson ve Nyholm, 1999) tarafından yapılan çalışmada, bir seri azo salisilik asit türevlerinin elektrokimyasal özellikleri camı karbon

elektrotlarda ve asetat tamponu ortamında dönüşümlü voltametri ve hidrodinamik voltametri teknikleri kullanılarak karşılaştırılmıştır. Çalışılan bileşiklerin bir tanesi hariç, hepsi tersinmez olarak indirgenerek, azo bağının parçalanmasıyla karşılık gelen aminlere dönüşmüşlerdir. Azo bağının bozunma hızı, azosalisilik asit bileşiklerinde aromatik halkada bulunan hidroksil gruplarının pozisyonuna bağlıdır. Sadece bir hidroksil grubuna ya da meta-para ve meta-meta pozisyonlarında hidroksil grubuna sahip olan bileşikler için, hidrazo bileşiğinin yükseltgenmesinden kaynaklanan bir yükseltgenme dalgası gözlenirken, hidroksil grubuna sahip olmayan ya da para pozisyonunda hidroksil grubuna sahip olan bileşikler, daha az belirgin yükseltgenme dalgaları vererek tersinmez olarak yükseltgenmişlerdir. Her iki halkada da para pozisyonunda hidroksil grubuna sahip olan ya da halkalardan birinde para, diğerinde orto pozisyonunda hidroksil grubuna sahip olan azosalisilik asit bileşikleri, daha az pozitif potansiyellerde iyi yükseltgenme pikleri vermektedir. Her iki halkada da para pozisyonuna sahip hidroksil grubu olan bileşikler için, ters taramada indirgenme dalgalarının gözlenmesi, voltametrik olarak yükseltgenme ürünlerinin kararlı olduğunu göstermektedir.

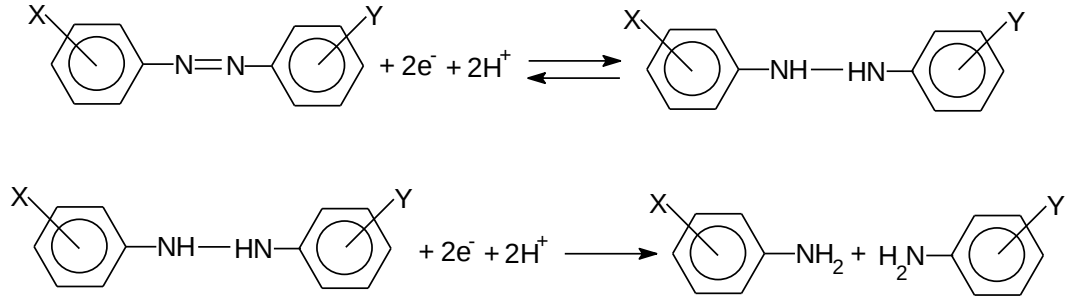
Zanoni, M.V.B. ve arkadaşları (Zanoni ve ark., 1999) tarafından Remazol Brilliant orange 3R boyarmaddesinin Britton-Robinson tamponunda (pH:2,0-12,0) CV, katodik sıyırma voltametrisi ve UV-Vis teknikleri kullanılarak elektrokimyasal indirgenmesinin belirlenmesi ve eser miktarda tayini için yöntem geliştirilmesi amaçlanmıştır. CV voltamogramlarında pH:4,0 (tersinmez) ve pH:9,0'da azo grubunun indirgenmesinden kaynaklanan tek bir indirgenme piki görülmektedir. Tarama hızı arttıkça $I_p/v^{1/2}$ oranının artması, indirgenme basamağının elektron transferinden sonra bir kimyasal reaksiyon içerdiğini göstermektedir. pH'nın artmasıyla katodik pik potansiyelinin pH:2,0-5,0 aralığında negatif potansiyellere kayması, elektrot reaksiyonunda H^+ iyonlarının yer aldığını göstermektedir. pH $\geq 6,0$ için, pik potansiyelinin pH'dan bağımsız olması, nötral ve bazik ortamda azo grubunun protonlanmamış formda indirgendiğini doğrulamaktadır.

Azo boyarmaddelerinin yapısında bulunan heterosiklik halkaların boyarmaddeye farklı karakteristik özellikler kazandırmasından dolayı, bu boyarmaddeler geniş bir uygulama alanına sahiptir. Bu nedenle, elektrokimyasal davranışlarıyla ilgili araştırmalar da ilgi uyandırmaktadır. Özellikle piridin halkasına sahip olan boyarmaddelerle ilgili

araştırmalarla daha yoğun olarak karşılaşılmaktadır. Heterosiklik halkada bulunan ve yapıya karakteristik özellik kazandıran grupların, azo grubunun elektrokimyasal davranışı üzerine etki ettikleri gözlenmiştir. Aynı zamanda, heterosiklik halkaya bağlı süstitüentlerin elektrot reaksiyon koordinatını değiştirdiği belirlenmiştir.

Sonuç olarak, azo boyarmaddelerinin genellikle civa damla elektroduna adsorbe olmaları sonucu, pik maksimumlarının, piklerde omuz veya yayvanlaşmaların olduğu görölmüştür. Bununla beraber, adsorpsiyon etkisinden yararlanarak eser boyarmadde analizleri ile ilgili araştırmalara da çok sıklıkla rastlanmaktadır.

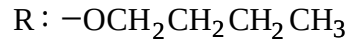
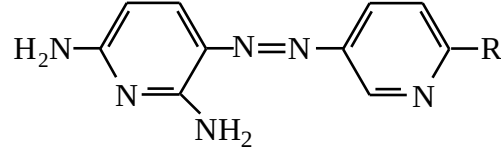
Yapılan incelemelerde süstitüent etkisine bağımlı olarak aşığıdaki genel elektrot reaksiyon mekanizmasını önermişlerdir.



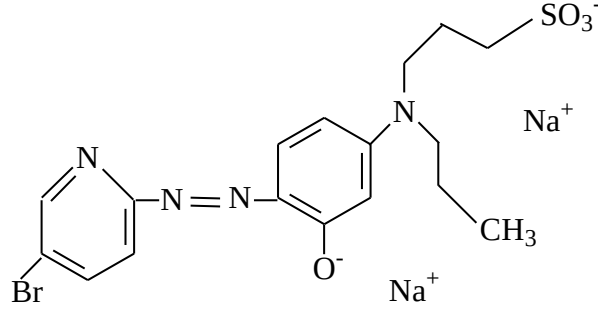
Yukarıdaki kaynaklarda da belirtildiği üzere, her iki reaksiyona ait pik potansiyellerinin genellikle birbirlerine eşıt olması nedeniyle, tek dalga şeklinde polarogramlar elde edilmiştir. Bununla beraber, her iki reaksiyona ait pik potansiyellerinin farklı olması durumunda, polarogramlar iki pik ya da dalga şeklinde görölmektedir.

3. MATERİYAL ve METOT

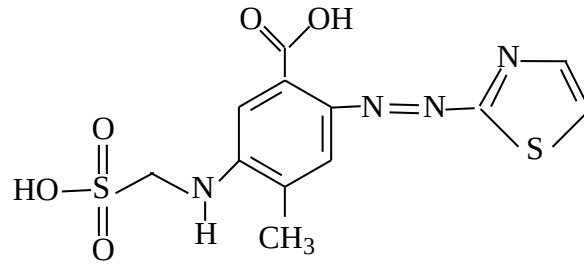
3.1. Çalışmada Kullanılan Azo Boyarmaddeler



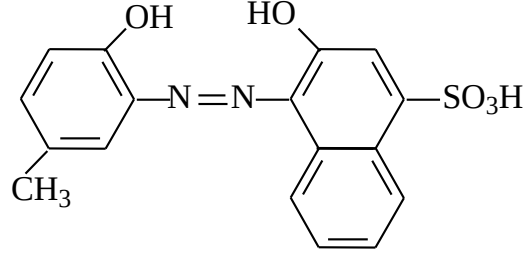
Şekil 3.1.1. 6'-Bütoksi-2,6-diamino-3,3'-azodipiridin (BADP)



Şekil 3.1.2. 2-(5-Brom-2-piridilazo)-5-[N-propil-N-(3-sülfopropil)amino]fenol disodyum tuzu dihidrat (5-Br-PAPS)



Şekil 3.1.3. 4-Metil-5-(sülfometilamino)-2-(2-tiazolazo)benzoik asit (TAMSMB)



Şekil 3.1.4. 1-(1-Hidroksi-4-metil-2-fenilazo)-2-naftol-4-sülfonik asit (HMFNS)

3.2. Kullanılan Diğer Kimyasal Maddeler

Deneysel çalışmalarda gerekli çözeltileri hazırlamak için, fosforik asit (Merck), asetik asit (Merck), borik asit (Merck), sodyum hidroksit (Merck) ve etil Alkol (Merck) maddeleri kullanılmıştır. Bütün çözeltiler ultra saf suda hazırlanmıştır.

3.3. Kullanılan Cihazlar

- Metrohm marka 757 VA Computrace Model Voltametrik Analiz Cihazı
Metrohm 757 Computrace Analizör cihazı 6 Bölümden oluşmaktadır.
- 1. Bilgisayar
 - a) Potansiyostat Kontrol Kartı
 - b) Bilgisayar Programı
- 2. Multi Mod Elektrot Sistemi (Damlayan civa elektrot (DME), Statik civa damla elektrot (SMDE) ve Asılı civa damla elektrot (HMDE))
- 3. RDE Elektrot Sistemi
- 4. Yazıcı
- 5. Otomatik örnek ekleyicisi (Dosimat özelliği)
- 6. Termostat (Huber polystat cc1 $\pm$ 0,1 °C)
- Çalışma elektrodu olarak, Civa Damla Elektrot: Multi Mod Elektrot (DME, SMDE, HMDE), Referans ve ikincil elektrot olarak da, sırayla Ag/AgCl elektrodu (3 M KCl) ve platin tel kullanılmıştır.
- pH ölçümleri Jenway 3040 model pH metre ile yapılmıştır.



Şekil 3.3.1. Voltametrik hücrenin görünümü

pH ölçümleri yapılmadan önce, pH metre pH:4,0, pH:7,0 ve pH:10,0 stok çözeltileriyle kalibre edilmiştir. pH ölçümleri, çalışmalarda kalibrasyon yapıldıktan sonra, hazırlanan çözeltiler denge konumuna geldiğinde sürekli izlenerek yapılmıştır.

3.4. Kullanılan Yöntemler

- Diferansiyel Puls Polarografisi (DPP)
- Kare Dalga Voltametrisi (SWV)
- Dönüşümlü Voltametri (CV)
- Doğru Akım Polarografisi (DCP)

3.5. Çözelti Ortamı

Deneyisel çalışmalarda Britton Robinson Tamponu (pH:2,0-12,0), Asetat tamponu (pH:3,5-6,0), Borat Tamponu (pH:8,0-10,0), Fosfat Tamponu (pH:6,0-8,0) çözeltileri ile çalışılmıştır. Civa içerisinde bulunan maddeler, elektrot reaksiyonunu olumsuz yönde etkileyeceğinden, polarografide kullanılan civanın çok saf olması gerekir. Deneyisel çalışmalarda kullanılan civa polarografik saflıktadır. Hücreden, çözeltide bulunan çözünmüş oksijeni uzaklaştırmak için 300 s (5 dak.) saf azot gazı geçirilmiştir.

Britton-Robinson Tamponu, 0,04 M fosforik asit, 0,04 M asetik asit, 0,04 M borik asit ve NaOH çözeltileri kullanılarak hazırlanmıştır.

Asetat Tamponu, 0,1 M olacak şekilde asetik asit ve NaOH çözeltileri kullanılarak hazırlanmıştır.

Fosfat Tamponu, 0,1 M olacak şekilde fosforik asit ve NaOH çözeltileri kullanılarak hazırlanmıştır.

Borat Tamponu, 0,1 M olacak şekilde borik asit ve NaOH çözeltileri kullanılarak hazırlanmıştır.

3.6. Voltametrik Çalışmalar için DeneySEL Şartlar

Yapılan deneylerin tümü oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

Seçilen polarografik tekniklerin deneySEL parametreleri aşağıda verilmiştir.

3.6.1. Diferansiyel Puls Polarografisi (DPP)

Denge zamanı	5 saniye
Gaz geçirme süresi	300 saniye
Damla boyutu	9
Potansiyel adımı	4 mV
Puls Yüksekliği	50 mV
Damlama süresi	1 saniye
Tarama hızı	4 mV/s

3.6.2. Kare Dalga Voltametrisi (SWV)

Denge zamanı	5 saniye
Gaz geçirme süresi	300 saniye
Damla boyutu	9
Potansiyel adımı	4 mV
Puls yüksekliği	50 mV
Tarama hızı	200 mV/s

3.6.3. Dönüşümlü Voltametri (CV)

Denge zamanı	5 saniye
Gaz geçirme süresi	300 saniye
Damla boyutu	9
Potansiyel adımı	4 mV
Tarama hızı	5-1000 mV/s

3.6.4. Doğru Akım Polarografisi (DCP)

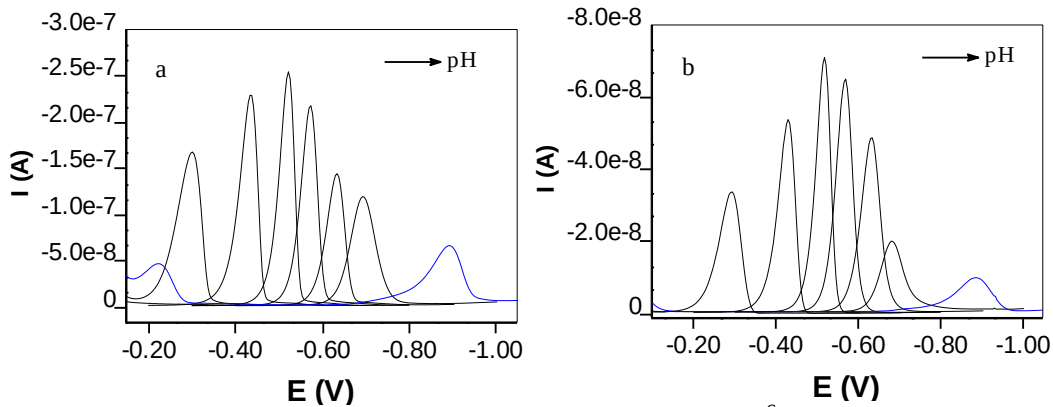
Denge zamanı	5 saniye
Gaz geçirme süresi	300 saniye
Damla boyutu	9
Potansiyel adımı	4 mV
Damlama süresi	1 saniye
Tarama hızı	4 mV/s

4. DENEYSEL BULGULAR

4.1. 6'-BÜTOKSİ-2,6-DİAMİNO-3,3'-AZODİPİRİDİN

4.1.1. Britton-Robinson Tamponu

6'-Bütoksi-2,6-diamino-3,3'-azodipiridin (BADP) boyarmaddesinin indirgenme reaksiyon mekanizmasını anlamak, pik potansiyeli (E) ve pik akımının (I) pH ile değişimini belirlemek amacıyla, pH:2,0-12,0 aralığında kullanılmaya uygun olan Britton-Robinson tamponu seçilmiştir. Çalışmalar civa elektrot kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalar çözünürlük problemleri nedeniyle, %50 etil alkol-su ortamında yapılmıştır. Hazırlanan boyarmadde (10^{-4} M) çözeltisinden 400 μ l alınarak, polarografik hücredeki tampon çözeltisine eklenerek, Bölüm 3.6.1.'deki deneysel şartlarda, Tablo 4.1.1.'de verilen pH değerlerinde SWV voltamogramları ve DPP polarogramları kaydedilmiştir. Çalışılan pH aralığında belirlenen katodik pik potansiyelleri ve pik akımları Tablo 4.1.1.'de gösterilmiştir. SWV ve DPP teknikleri kullanılarak alınan voltamogram ve polarogramlar Şekil 4.1.1.'de, pik potansiyellerinin pH ile değişimi Şekil 4.1.2.'de, pik akımlarının pH ile değişimi ise, Şekil 4.1.3.'de verilmiştir.

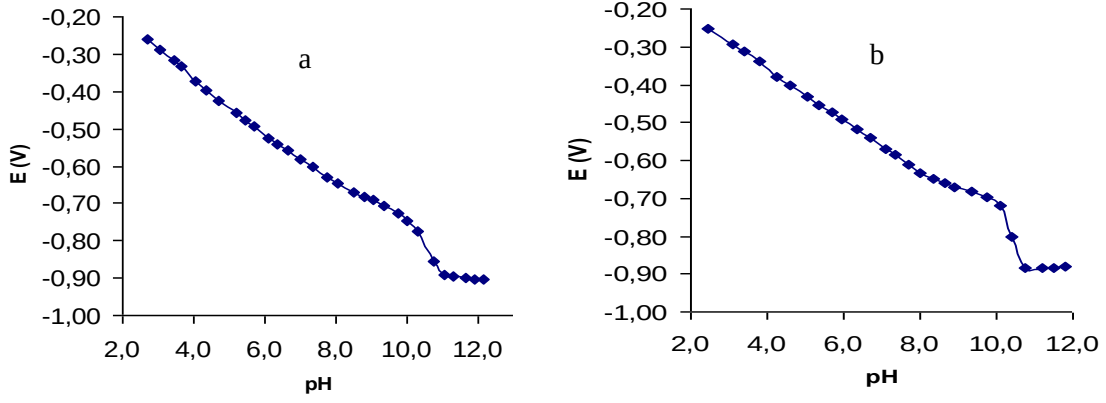


Şekil 4.1.1. Britton Robinson tamponunda $3,85 \cdot 10^{-6}$ M BADP için, (a) SWV pH:3,08, 5,03, 6,34, 7,09, 8,02, 9,36, 11,49'da elde edilen voltamogramlar, $v = 200$ mV/s (b) DPP pH: 3,08, 5,03, 6,34, 7,09, 8,02, 9,36, 11,18'de elde edilen polarogramlar, $v = 4$ mV/s

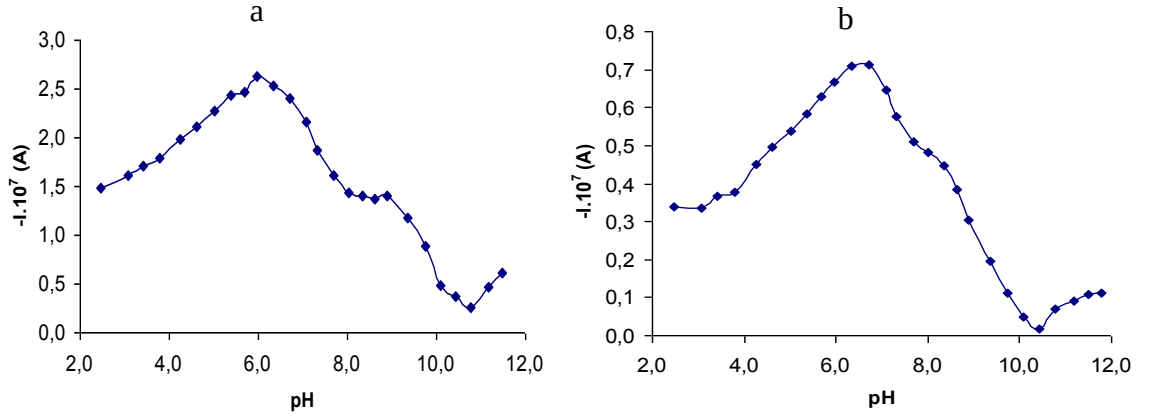
Çalışılan pH aralığında tek bir indirgenme piki görülmektedir. SWV ve DPP teknikleri ile elde edilen voltamogram ve polarogramlarda, yüksek pH'larda pik şeklinin yayvanlaştığı görülmektedir. Şekil 4.1.1. ve 4.1.2.'de görüldüğü gibi, pik potansiyelleri pH'ya bağlıdır.

Tablo 4.1.1. Britton-Robinson tamponunda BADP'nin ($3,85 \cdot 10^{-6}$ M) katodik pik potansiyelleri ve pik akımlarının pH ile değişimi

PH	SWV		DPP	
	E (V, Ag/AgCl)	$-I \cdot 10^7$ (A)	E (V, Ag/AgCl)	$-I \cdot 10^7$ (A)
2,47	-0,266	1,49	-0,254	0,34
3,08	-0,302	1,62	-0,294	0,34
3,40	-0,322	1,71	-0,314	0,37
3,80	-0,342	1,79	-0,338	0,38
4,26	-0,382	1,98	-0,378	0,45
4,62	-0,406	2,12	-0,402	0,50
5,03	-0,434	2,28	-0,430	0,54
5,37	-0,458	2,43	-0,454	0,58
5,68	-0,478	2,47	-0,474	0,63
5,97	-0,497	2,63	-0,493	0,67
6,34	-0,522	2,53	-0,518	0,71
6,71	-0,546	2,40	-0,542	0,71
7,09	-0,574	2,16	-0,570	0,65
7,33	-0,590	1,87	-0,586	0,58
7,69	-0,613	1,62	-0,610	0,51
8,02	-0,634	1,43	-0,634	0,48
8,35	-0,650	1,40	-0,650	0,45
8,63	-0,662	1,37	-0,658	0,39
8,90	-0,674	1,41	-0,670	0,31
9,36	-0,693	1,17	-0,681	0,19
9,74	-0,716	0,89	-0,697	0,11
10,09	-0,739	0,49	-0,703	0,05
10,42	-0,758	0,37	-0,710	0,02
10,76	-0,870	0,27	-0,885	0,07
11,18	-0,885	0,46	-0,885	0,09
11,49	-0,893	0,61	-0,885	0,11
11,78	0,893	0,61	-0,882	0,11



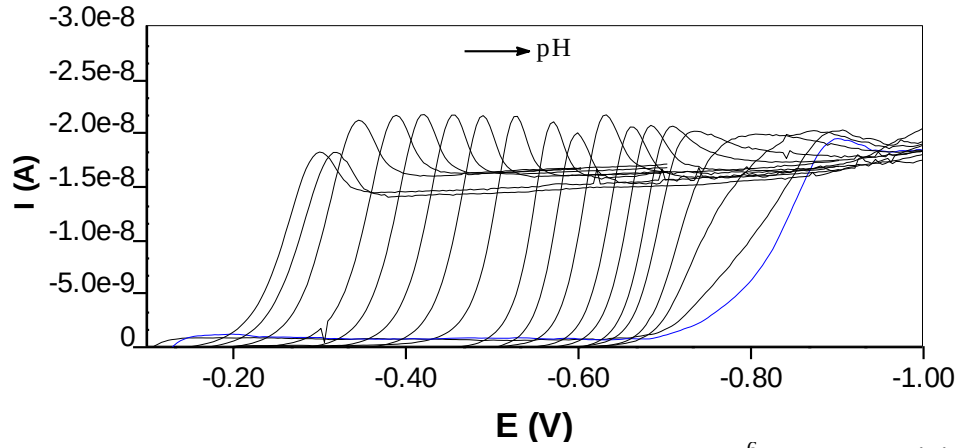
Şekil 4.1.2. Britton Robinson tamponunda $3,85 \cdot 10^{-6}$ M BADP için pik potansiyellerinin pH ile değişimi (a) SWV, $v=200$ mV/s b) DPP, $v=4$ mV/s



Şekil 4.1.3. Britton Robinson tamponunda $3,85 \cdot 10^{-6}$ M BADP için pik akımlarının pH ile değişimi (a) SWV, $v=200$ mV/s b) DPP, $v=4$ mV/s

Şekil 4.1.3.'de görüldüğü gibi, pik akımlarının yaklaşık pH:7,0'ye kadar artarken, yüksek pH değerlerine gidildikçe azaldığı görülmektedir.

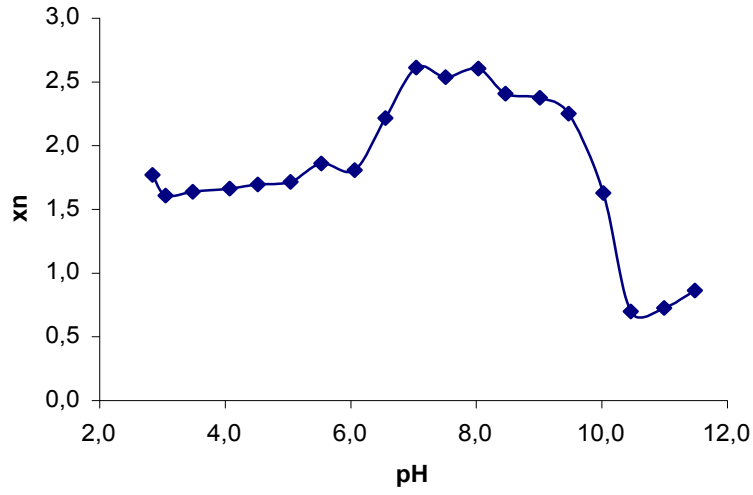
pH:2,0-12,0 aralığında elde edilen DCP polarogramları Şekil 4.1.4.'de verilmiştir. Bu polarogramlardan yararlanarak elektron sayılarını belirlemek amacıyla, Heyrovsky-Ilkovic eşitliği kullanılmıştır (Bölüm 2.2.3.). Çalışma elektrodunun potansiyeline (E_{ce}) karşı $\log [I / (I_d - I)]$ ifadesi grafiğe geçirilirse, eğim $-\alpha nF/2,303RT$ değerine eşit olur. Azo bileşiği için Britton-Robinson tamponunda pH:2,0-12,0 aralığında elde edilen αn ve yarı dalga potansiyeli ($E_{1/2}$) değerleri Tablo 4.1.2.'de, αn değerlerinin pH ile değişimi Şekil 4.1.5.'de, $E_{1/2}$ değerlerinin pH ile değişimi ise, Şekil 4.1.6.'da verilmiştir.



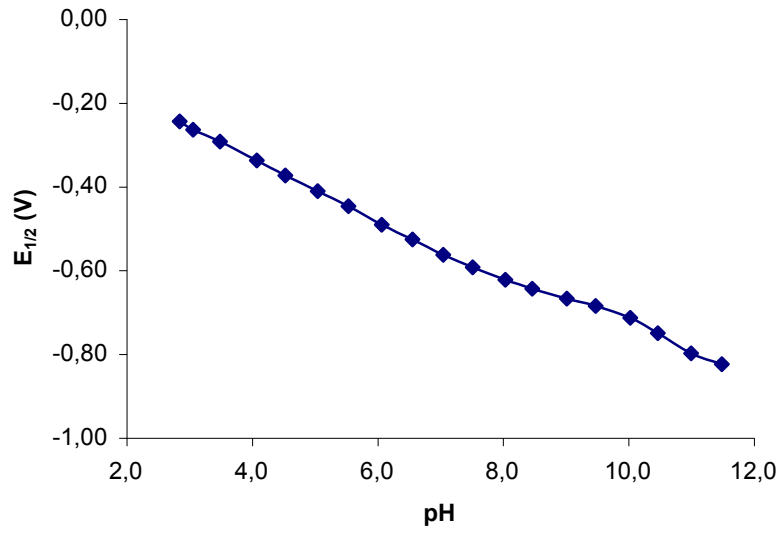
Şekil 4.1.4. Britton Robinson tamponunda $9,90 \cdot 10^{-6}$ M BADP için pH:2,0-12,0 aralığında elde edilen DCP polarogramları ($v = 4$ mV/s)

Tablo 4.1.2. Britton-Robinson tamponunda BADP ($9,90 \cdot 10^{-6}$ M) için bulunan αn ve $E_{1/2}$ değerleri

PH	αn	$E_{1/2}$ (V, AG/AGCL)	PH	αn	$E_{1/2}$ (V, AG/AGCL)
2,86	1,76	-0,246	7,53	2,53	-0,594
3,07	1,47	-0,266	8,05	2,60	-0,624
3,50	1,63	-0,294	8,48	2,53	-0,646
4,09	1,65	-0,339	9,03	2,37	-0,669
4,54	1,69	-0,375	9,49	2,24	-0,687
5,06	1,71	-0,413	10,04	1,62	-0,715
5,55	1,85	-0,449	10,48	0,93	-0,751
6,08	1,64	-0,493	11,01	0,72	-0,800
6,57	2,21	-0,528	11,50	0,86	-0,826
7,06	2,60	-0,564			



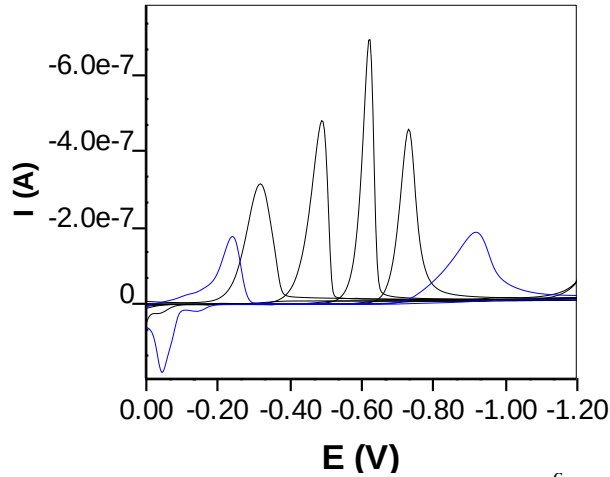
Şekil 4.1.5. Britton-Robinson tamponunda $9,90 \cdot 10^{-6}$ M BADP için α_n ($x = \alpha$) değerlerinin pH ile değişimi



Şekil 4.1.6. Britton-Robinson tamponunda $9,90 \cdot 10^{-6}$ M BADP için $E_{1/2}$ -pH değişimi

Şekil 4.1.4. ve Şekil 4.1.6.'da görüldüğü gibi, yarı dalga potansiyelleri pH ile negatif değerlere doğru kaymaktadır ve bütün çalışma aralığında tek bir indirgenme dalgası görülmektedir. Bu sonuçlar, SWV ve DPP teknikleri ile elde edilen verilerle uyumludur.

Azo bileşiğine ait daha detaylı elektrot reaksiyon mekanizmasının ortaya konulması için CV çalışmalarına ihtiyaç vardır. Bu amaçla, elde edilen CV voltamogramlarından bazıları Şekil 4.1.7.'de, CV tekniği ile elde edilen katodik pik potansiyelleri ve pik akımlarının pH ile değişimleri ise, Tablo 4.1.3.'de verilmiştir. CV voltamogramları incelendiğinde, pH:2,0-12,0 aralığında tek bir katodik pik gözlenirken, ters yönde anodik bir pik gözlenmemesi, tersinmez bir elektrot reaksiyonunun olduğunu göstermektedir. SWV, DPP ve DCP tekniklerinde olduğu gibi, pik potansiyelleri pH'nın artmasıyla negatif değerlere doğru kaymaktadır. Bu da, teknikler arasında elde edilen sonuçların uyumluğunu doğrulamaktadır.

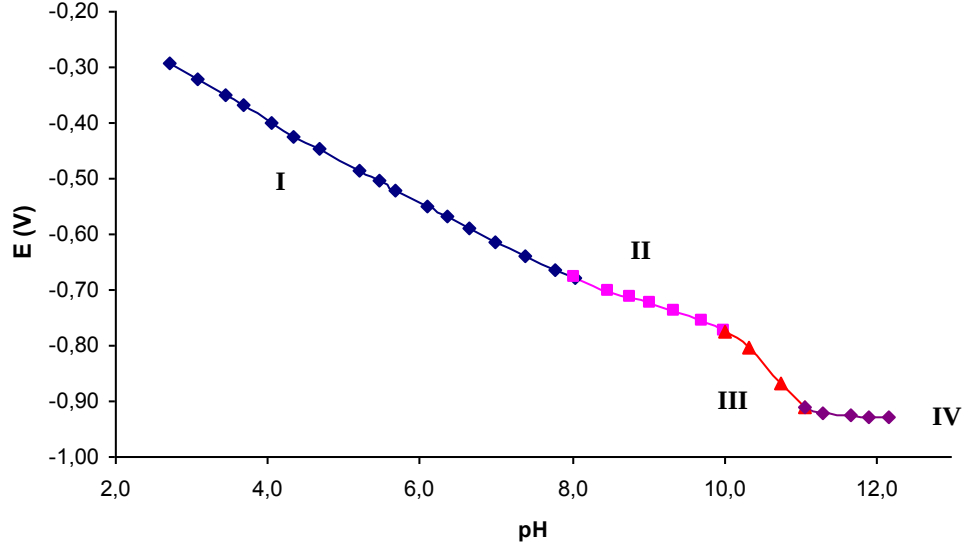


Şekil 4.1.7. Britton Robinson tamponunda 9.90×10^{-6} M BADP için pH: 3,00, 4,50, 7,00, 9,50'de elde edilen CV voltamogramları ($v= 200$ mV/s)

Tablo 4.1.3. Britton-Robinson tamponunda BADP'nin ($9,90 \cdot 10^{-6}$ M) katodik pik potansiyelleri ve pik akımlarının pH ile değişimi (CV)

PH	E (V, AG/AGCL)	$-I \cdot 10^7$ (A)
2,71	-0,294	1,58
3,07	-0,321	1,68
3,44	-0,349	1,78
3,67	-0,369	1,85
4,06	-0,401	2,11
4,34	-0,424	2,16
4,69	-0,448	2,67
5,19	-0,484	2,75
5,47	-0,504	3,01
5,68	-0,520	3,23
6,09	-0,551	3,34
6,36	-0,567	3,59
6,65	-0,591	3,62
7,00	-0,615	3,72
7,37	-0,639	3,58
7,77	-0,663	3,24
8,03	-0,678	3,23
8,49	-0,702	2,85
8,78	-0,714	2,63
9,03	-0,726	2,47
9,36	-0,738	2,09
9,73	-0,757	1,72
10,02	-0,774	1,34
10,31	-0,805	1,05
10,74	-0,869	0,76
11,06	-0,912	0,82
11,29	-0,921	1,12
11,65	-0,925	1,25
11,90	-0,929	1,29
12,17	-0,929	1,34

CV tekniği ile elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimi Şekil 4.1.8.'de, pik akımlarının pH ile değişimi ise, Şekil 4.1.9.'da verilmiştir. BADP için Britton-Robinson tamponunda elde edilen SWV, DPP ve CV tekniklerine ait pik potansiyellerinin pH ile değişim eşitlikleri Tablo 4.1.4.'de gösterilmiştir.



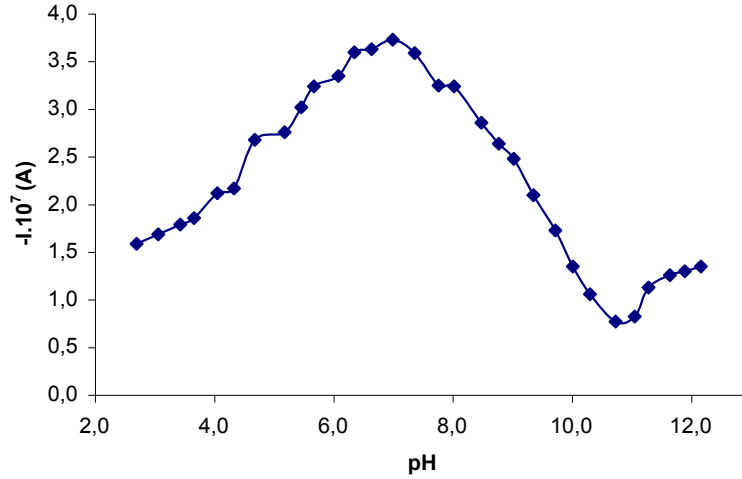
Şekil 4.1.8. Britton Robinson tamponunda $9,90 \cdot 10^{-6}$ M BADP için pH:2,0-12,0 aralığında elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimi (CV, $v= 200$ mV/s)

Tablo 4.1.4. BADP ($9,90 \cdot 10^{-6}$ M) için Britton-Robinson tamponunda elde edilen pik potansiyellerinin (E_p) pH ile değişimi

PH ARALIĞI	EŞİTLİK	R^2	TEKNİK
2,0-8,0 (I)	$E_p (V) = -0,0735-0,0727pH$	0,9969	SWV
2,0-8,0 (I)	$E_p (V) = -0,0826-0,0687pH$	0,9997	DPP
2,0-8,0 (I)	$E_p (V) = -0,1026-0,0729pH$	0,9986	CV
8,5-9,5 (II)	$E_p (V) = -0,3240-0,0407pH$	0,9942	SWV
8,5-9,5 (II)	$E_p (V) = -0,2974-0,0414pH$	0,9513	DPP

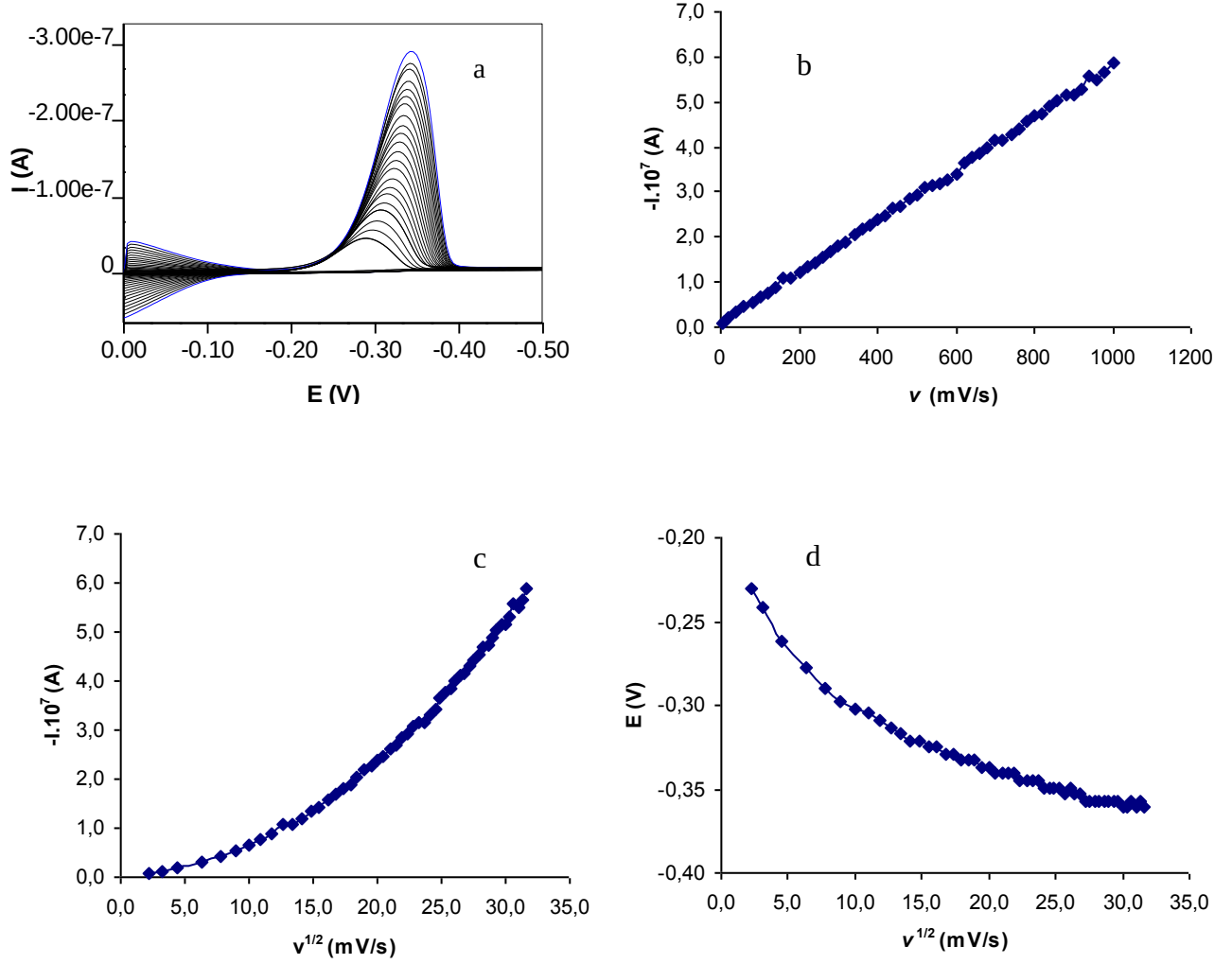
Tablo 4.1.4. (devamı) BADP ($9,90 \cdot 10^{-6}$ M) için Britton-Robinson tamponunda elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimi

PH ARALIĞI	EŞİTLİK	R^2	TEKNİK
8,5-9,5 (II)	$E_p (V) = -0,3029-0,0468pH$	0,9971	CV
10,0-11,0 (III)	$E_p (V) = 0,8774-0,1606pH$	0,9806	SWV
10,0-11,0 (III)	$E_p (V) = 1,8471-0,2536pH$	0,9982	DPP
10,0-11,0 (III)	$E_p (V) = 0,5834-0,1351pH$	0,9969	CV
11,0-12,0 (IV)	$E_p (V) = -0,7518-0,0148pH$	0,8720	CV

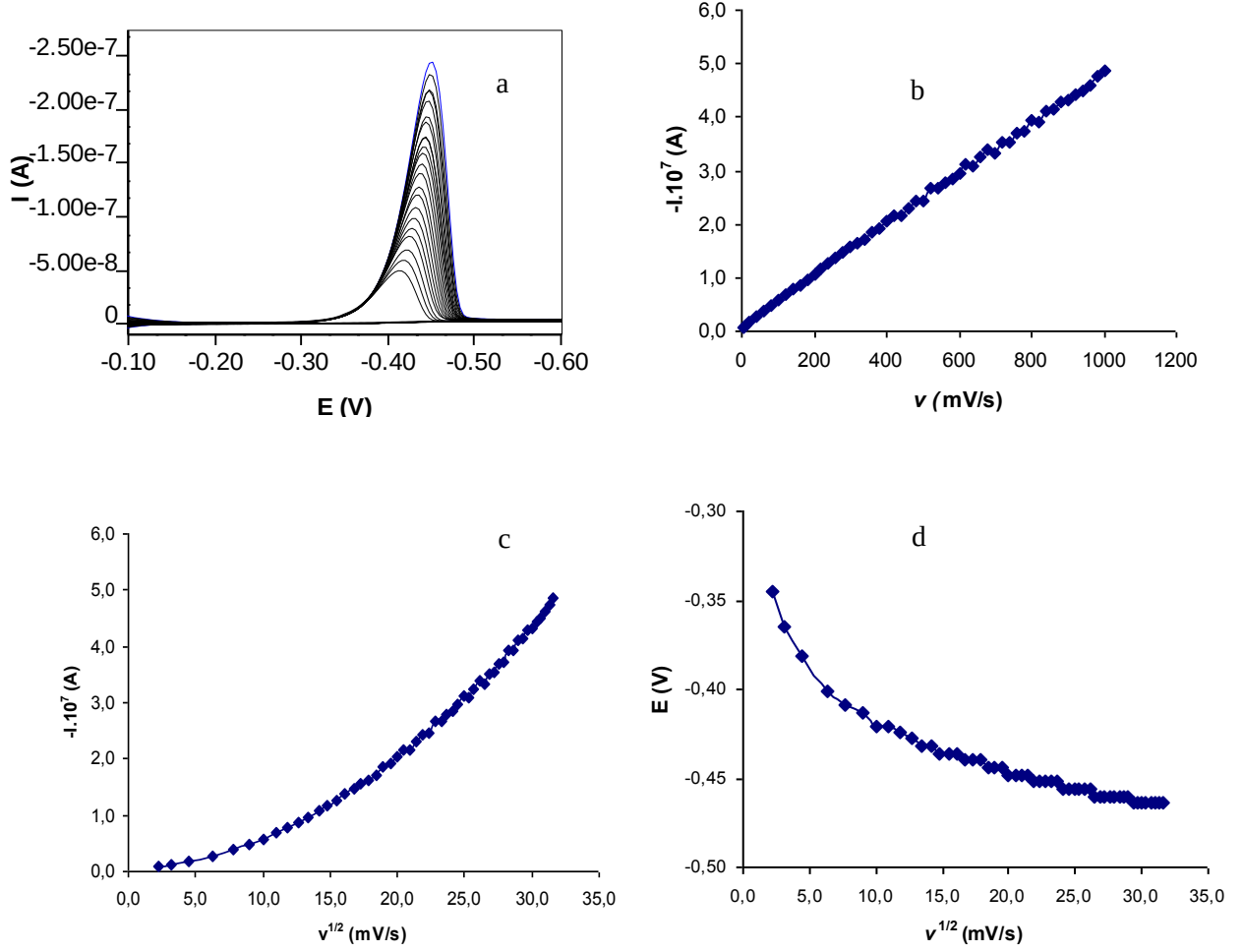


Şekil 4.1.9. Britton Robinson tamponunda $9,90 \cdot 10^{-6}$ M BADP için pH:2,0-12,0 aralığında elde edilen pik akımlarının pH ile değişimi (CV, $v=200$ mV/s)

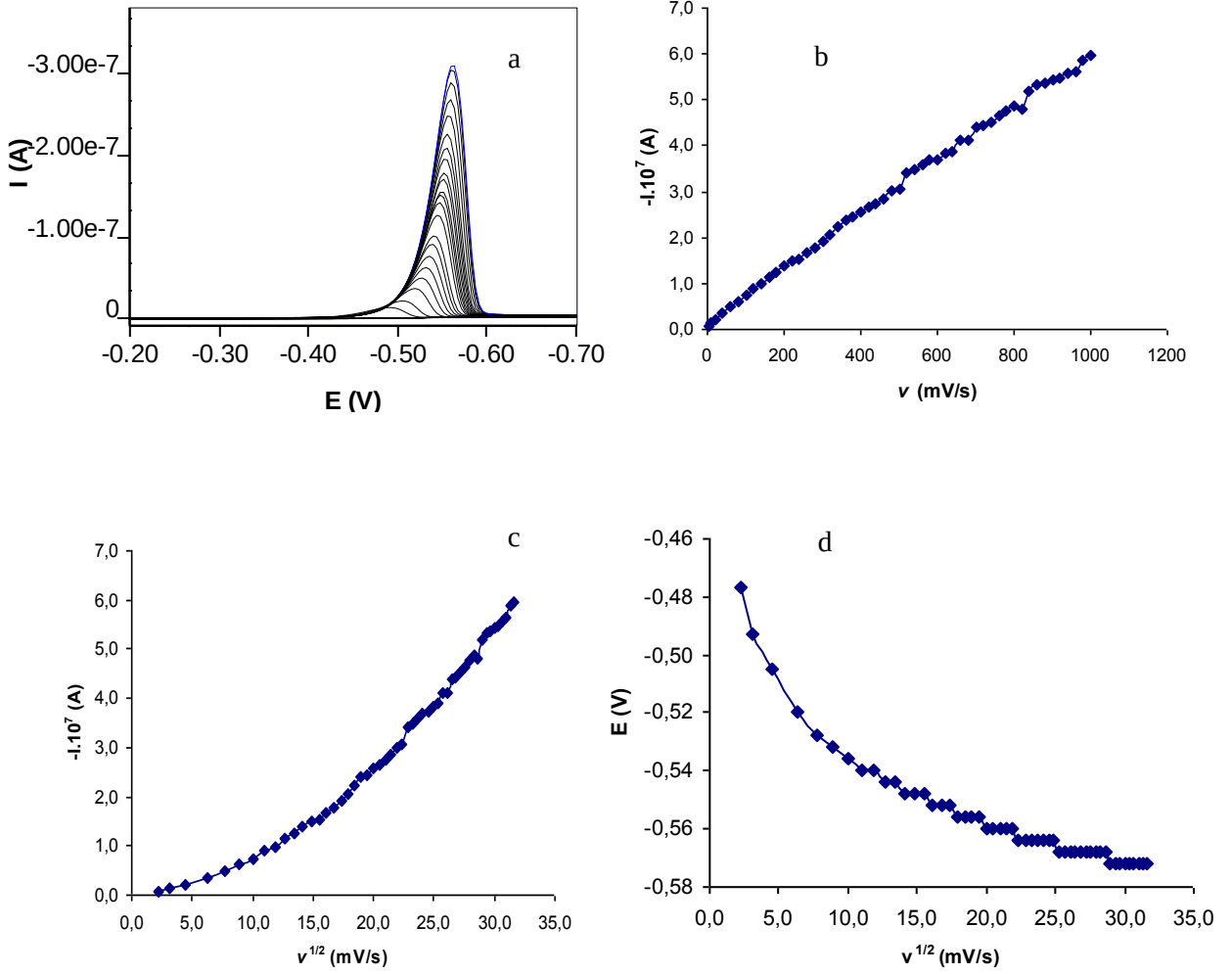
BADP ($3,85 \cdot 10^{-6}$ M) için, farklı tarama hızlarında ($v=5-1000$ mV/s), B-R tamponu ortamında pH:3,00, 4,50, 6,00, 7,00, 9,53 ve 11,04'de elde edilen CV voltamogramları, pik akımlarının tarama hızı ve tarama hızının karekökü ile değişimleri, pik potansiyellerinin tarama hızının karekökü ile değişimleri sırayla Şekil 4.1.10., 4.1.11., 4.1.12., 4.1.13., 4.1.14. ve 4.1.15.'de verilmiştir. BADP ($3,85 \cdot 10^{-6}$ M) için, farklı tarama hızlarında ($v=5-1000$ mV/s), B-R tamponu ortamında pH:3,00, 4,50, 6,00, 7,00, 9,53 ve 11,04'de elde edilen pik potansiyelleri ve pik akımlarının tarama hızı ile değişimleri ise, Tablo 4.1.5. ve Tablo 4.1.6.'da gösterilmiştir.



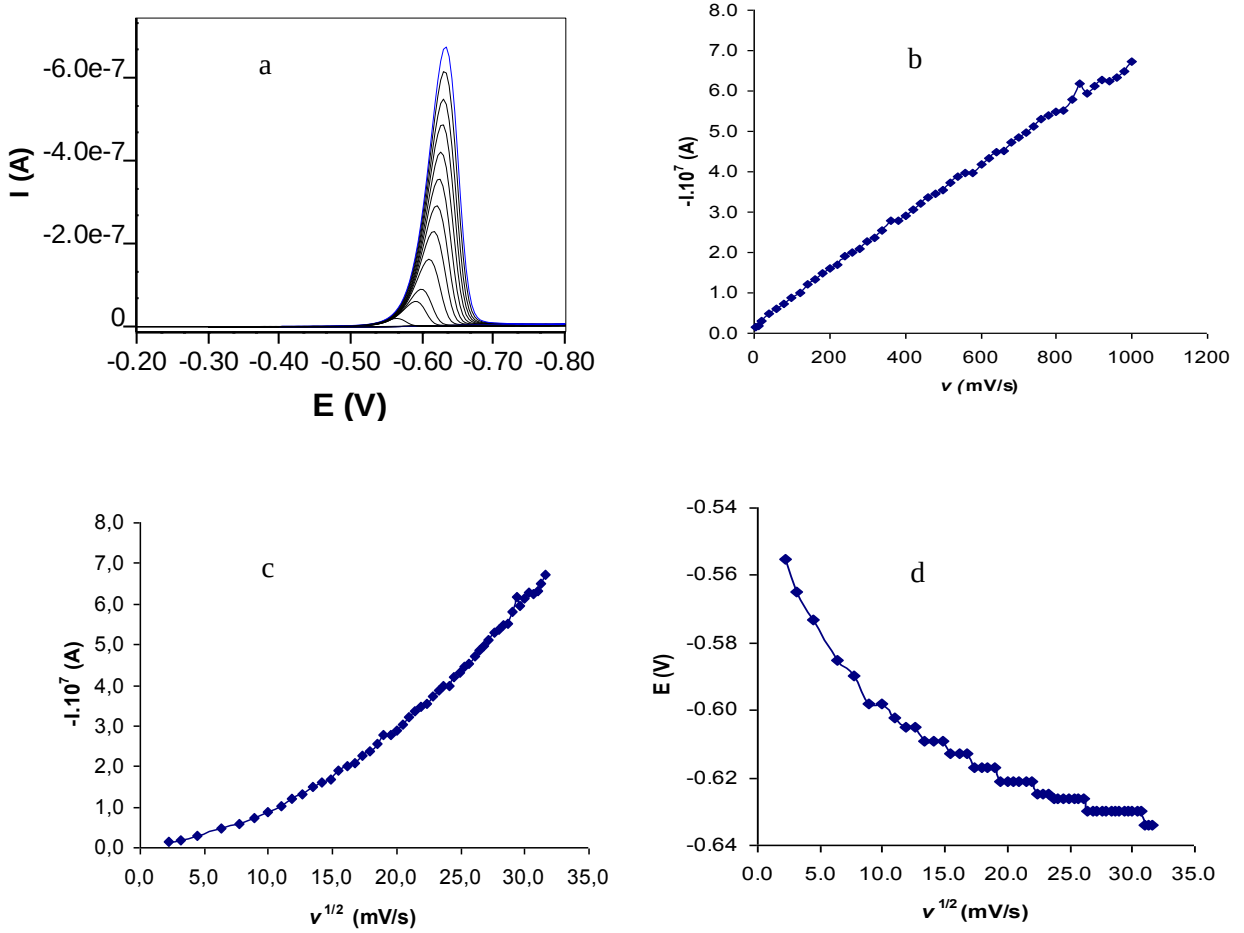
Şekil 4.1.10. BADP için (a) Farklı tarama hızlarında ($v = 5-1000$ mV/s) B-R tamponu pH:3,00'de elde edilen CV voltamogramları (b) pH:3,00 için, tarama hızı ($v = 5-1000$ mV/s) ile pik akımlarının değişimi (c) pH:3,00 için, tarama hızının ($v = 5-1000$ mV/s) kareköküne karşı pik akımlarının değişimi (d) pH:3,00 için, tarama hızının ($v = 5-1000$ mV/s) kareköküne karşı pik potansiyellerinin değişimi



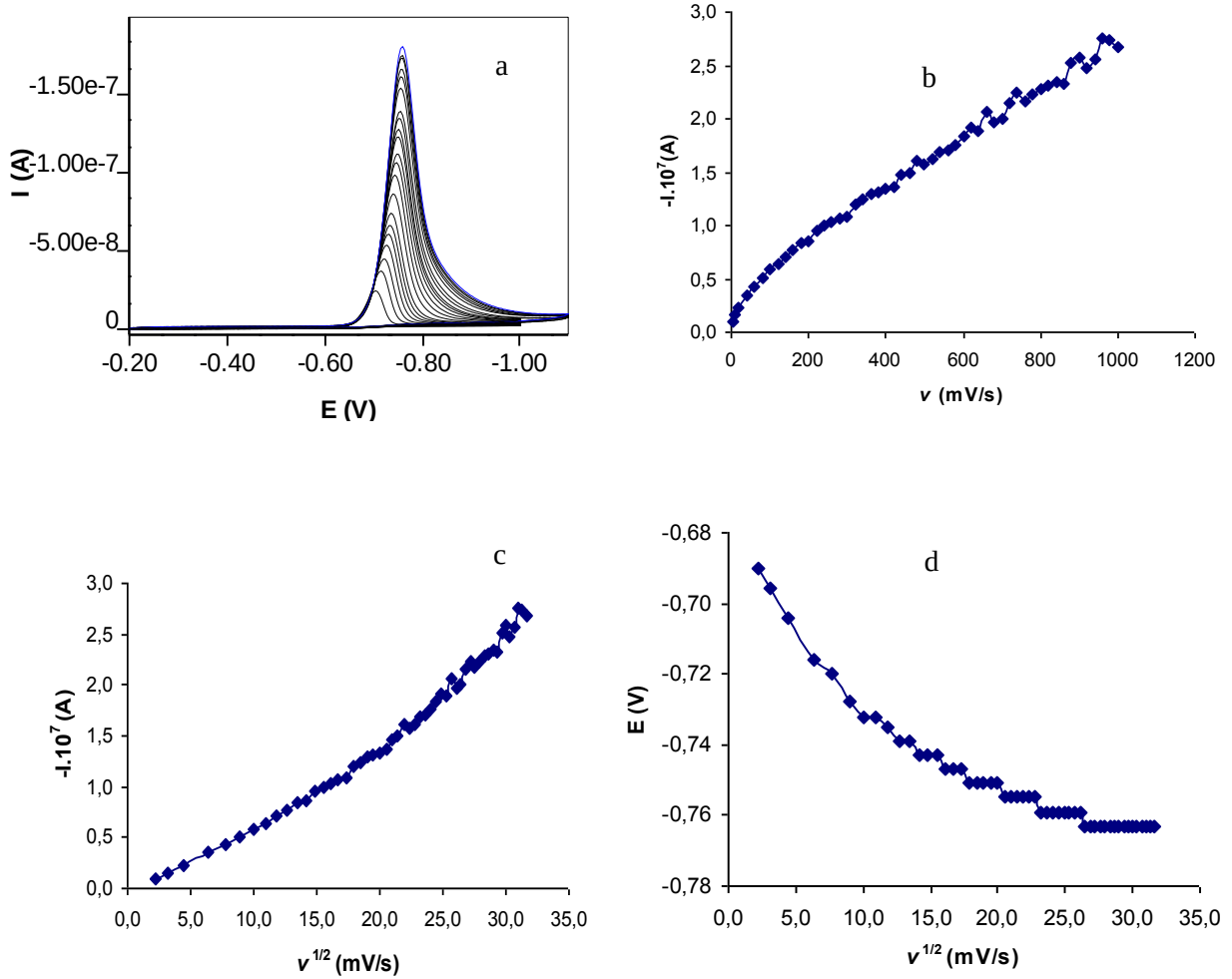
Şekil 4.1.11. BADP için (a) Farklı tarama hızlarında ($v= 5-1000$ mV/s) B-R tamponu pH:4,50'de elde edilen CV voltamogramları (b) pH:4,50 için, tarama hızı ($v= 5-1000$ mV/s) ile pik akımlarının değişimi (c) pH:4,50 için, tarama hızının ($v= 5-1000$ mV/s) kareköküne karşı pik akımlarının değişimi (d) pH:4,50 için, tarama hızının ($v= 5-1000$ mV/s) kareköküne karşı pik potansiyellerinin değişimi



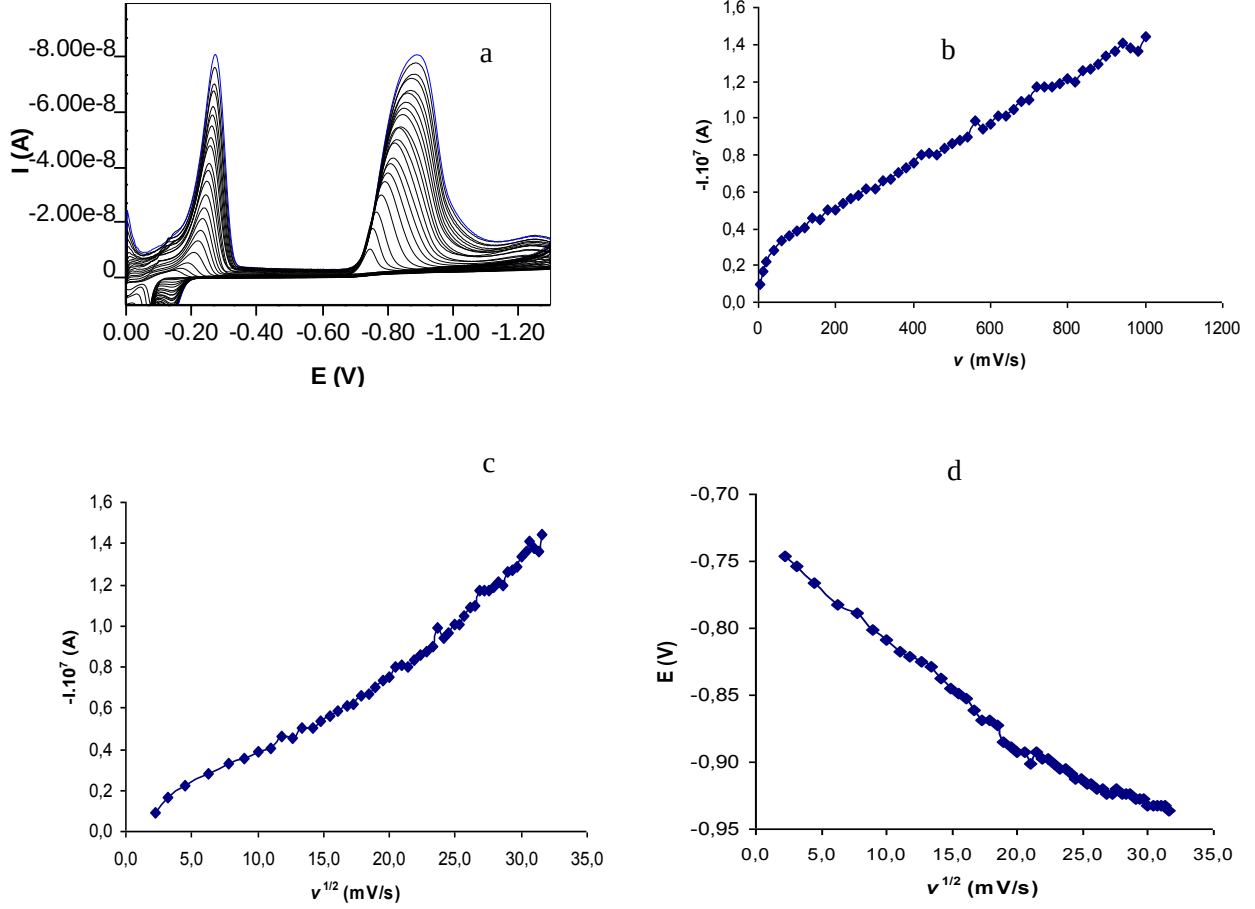
Şekil 4.1.12. BADP için (a) Farklı tarama hızlarında ($v= 5-1000$ mV/s) B-R tamponu pH:6,00'da elde edilen CV voltamogramları (b) pH:6,00 için, tarama hızı ($v= 5-1000$ mV/s) ile pik akımlarının değişimi (c) pH:6,00 için, tarama hızının ($v= 5-1000$ mV/s) kareköküne karşı pik akımlarının değişimi (d) pH:6,00 için, tarama hızının ($v= 5-1000$ mV/s) kareköküne karşı pik potansiyellerinin değişimi



Şekil 4.1.13. BADP için (a) Farklı tarama hızlarında ($v = 5-1000$ mV/s) B-R tamponu pH:7,00'de elde edilen CV voltamogramları (b) pH:7,00 için, tarama hızı ($v = 5-1000$ mV/s) ile pik akımlarının değişimi (c) pH:7,00 için, tarama hızının ($v = 5-1000$ mV/s) kareköküne karşı pik akımlarının değişimi (d) pH:7,00 için, tarama hızının ($v = 5-1000$ mV/s) kareköküne karşı pik potansiyellerinin değişimi



Şekil 4.1.14. BADP için (a) Farklı tarama hızlarında ($v = 5-1000$ mV/s) B-R tamponu pH:9,53’de elde edilen CV voltamogramları (b) pH:9,53 için, tarama hızı ($v = 5-1000$ mV/s) ile pik akımlarının değişimi (c) pH:9,53 için, tarama hızının ($v = 5-1000$ mV/s) kareköküne karşı pik akımlarının değişimi (d) pH:9,53 için, tarama hızının ($v = 5-1000$ mV/s) kareköküne karşı pik potansiyellerinin değişimi



Şekil 4.1.15. BADP için (a) Farklı tarama hızlarında ($v= 5-1000$ mV/s) B-R tamponu pH:11,04’de elde edilen CV voltamogramları (b) pH:11,04 için, tarama hızı ($v= 5-1000$ mV/s) ile pik akımlarının değişimi (c) pH:11,04 için, tarama hızının ($v= 5-1000$ mV/s) kareköküne karşı pik akımlarının değişimi (d) pH:11,04 için, tarama hızının ($v= 5-1000$ mV/s) kareköküne karşı pik potansiyellerinin değişimi

Tablo 4.1.5. BADP ($3,85 \cdot 10^{-6}$ M) için, B-R tamponu, pH:3,00, 4,50, 6,00'da farklı tarama hızlarında elde edilen katodik pik potansiyelleri ve pik akımları (CV)

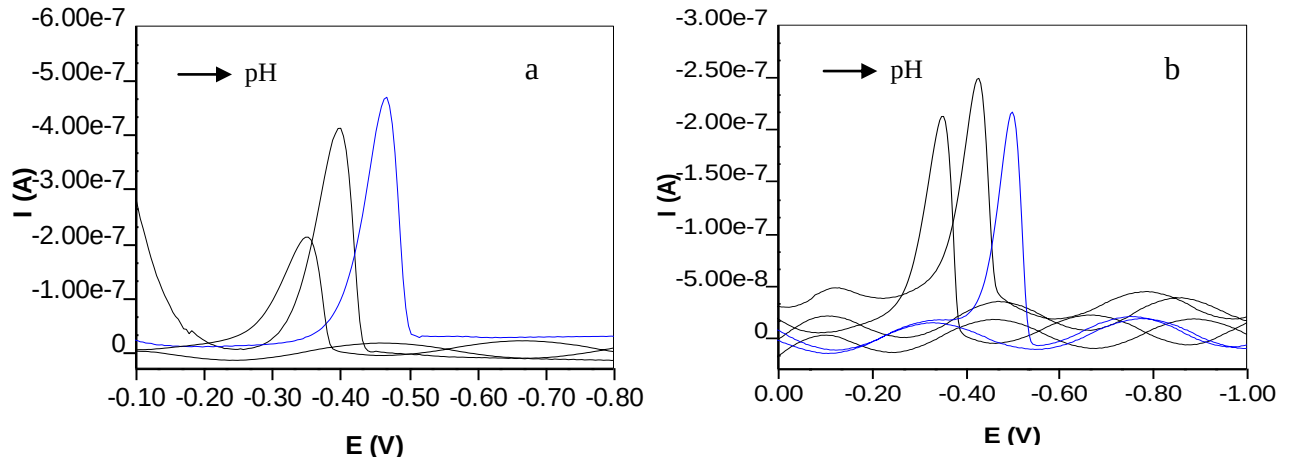
v (mV/s)	pH: 3,00		pH: 4,50		pH: 6,00	
	E (V, Ag/AgCl)	$-I \cdot 10^7$ (A)	E (V, Ag/AgCl)	$-I \cdot 10^7$ (A)	E (V, Ag/AgCl)	$-I \cdot 10^7$ (A)
5	-0,230	0,07	-0,345	0,08	-0,477	0,09
10	-0,242	0,12	-0,365	0,11	-0,493	0,13
20	-0,262	0,19	-0,381	0,18	-0,505	0,21
40	-0,278	0,32	-0,401	0,28	-0,520	0,36
60	-0,290	0,44	-0,409	0,39	-0,528	0,49
80	-0,298	0,55	-0,413	0,49	-0,532	0,61
100	-0,302	0,66	-0,421	0,58	-0,536	0,75
120	-0,305	0,77	-0,421	0,68	-0,540	0,89
140	-0,309	0,89	-0,424	0,79	-0,540	0,99
160	-0,313	1,07	-0,428	0,87	-0,544	1,14
180	-0,317	1,09	-0,432	0,96	-0,544	1,24
200	-0,321	1,21	-0,432	1,07	-0,548	1,40
220	-0,321	1,34	-0,436	1,18	-0,548	1,49
240	-0,325	1,44	-0,436	1,26	-0,548	1,52
260	-0,325	1,56	-0,436	1,38	-0,552	1,68
280	-0,329	1,68	-0,440	1,47	-0,552	1,76
300	-0,329	1,80	-0,440	1,57	-0,552	1,93
320	-0,333	1,89	-0,440	1,63	-0,556	2,06
340	-0,333	2,04	-0,444	1,72	-0,556	2,23
360	-0,333	2,18	-0,444	1,86	-0,556	2,39
380	-0,337	2,28	-0,444	1,91	-0,556	2,45
400	-0,337	2,37	-0,448	2,05	-0,560	2,56
420	-0,341	2,47	-0,448	2,15	-0,560	2,65
440	-0,341	2,63	-0,448	2,16	-0,560	2,75
460	-0,341	2,70	-0,448	2,30	-0,560	2,86
480	-0,341	2,86	-0,452	2,42	-0,560	3,01
500	-0,345	2,93	-0,452	2,45	-0,564	3,06
520	-0,345	3,09	-0,452	2,68	-0,564	3,41
540	-0,345	3,15	-0,452	2,68	-0,564	3,48
560	-0,345	3,17	-0,452	2,79	-0,564	3,58
580	-0,349	3,29	-0,456	2,85	-0,564	3,68
600	-0,349	3,41	-0,456	2,96	-0,564	3,71
620	-0,349	3,64	-0,456	3,13	-0,564	3,83
640	-0,349	3,76	-0,456	3,09	-0,568	3,89
660	-0,353	3,86	-0,456	3,25	-0,568	4,11
680	-0,349	4,00	-0,456	3,38	-0,568	4,11
700	-0,353	4,13	-0,460	3,33	-0,568	4,39
720	-0,353	4,16	-0,460	3,52	-0,568	4,44
740	-0,357	4,29	-0,460	3,54	-0,568	4,52
760	-0,357	4,42	-0,460	3,69	-0,568	4,64
780	-0,357	4,55	-0,460	3,73	-0,568	4,76
800	-0,357	4,68	-0,460	3,93	-0,568	4,87
820	-0,357	4,74	-0,460	3,92	-0,568	4,80
840	-0,357	4,90	-0,460	4,11	-0,572	5,18
860	-0,357	5,02	-0,464	4,15	-0,572	5,33
880	-0,357	5,14	-0,464	4,30	-0,572	5,37
900	-0,361	5,15	-0,464	4,33	-0,572	5,45
920	-0,361	5,29	-0,464	4,43	-0,572	5,47
940	-0,357	5,56	-0,464	4,49	-0,572	5,58
960	-0,361	5,49	-0,464	4,61	-0,572	5,63
980	-0,357	5,64	-0,464	4,75	-0,572	5,87
1000	-0,361	5,87	-0,464	4,87	-0,572	5,96

Tablo 4.1.6. BADP ($3,85 \cdot 10^{-6}$ M) için, B-R tamponu pH:7,00, 9,53, 11,04’de farklı tarama hızlarında elde edilen katodik pik potansiyelleri ve pik akımları (CV)

v (mV/s)	pH: 7,00		pH: 9,53		pH: 11,04	
	E (V, Ag/AgCl)	$-I \cdot 10^7$ (A)	E (V, Ag/AgCl)	$-I \cdot 10^7$ (A)	E (V, Ag/AgCl)	$-I \cdot 10^7$ (A)
5	-0,555	0,14	-0,690	0,10	-0,746	0,09
10	-0,565	0,19	-0,696	0,16	-0,754	0,17
20	-0,573	0,31	-0,704	0,23	-0,766	0,22
40	-0,585	0,49	-0,716	0,35	-0,782	0,28
60	-0,590	0,60	-0,720	0,43	-0,789	0,33
80	-0,598	0,74	-0,728	0,51	-0,801	0,36
100	-0,598	0,89	-0,732	0,59	-0,809	0,39
120	-0,602	1,01	-0,732	0,64	-0,817	0,40
140	-0,605	1,20	-0,735	0,71	-0,821	0,46
160	-0,605	1,33	-0,739	0,78	-0,825	0,45
180	-0,609	1,50	-0,739	0,84	-0,829	0,50
200	-0,609	1,61	-0,743	0,86	-0,837	0,50
220	-0,609	1,69	-0,743	0,96	-0,845	0,53
240	-0,613	1,90	-0,743	0,99	-0,849	0,56
260	-0,613	2,01	-0,747	1,04	-0,853	0,58
280	-0,613	2,10	-0,747	1,06	-0,861	0,61
300	-0,617	2,28	-0,747	1,09	-0,869	0,62
320	-0,617	2,36	-0,751	1,20	-0,869	0,66
340	-0,617	2,55	-0,751	1,24	-0,873	0,67
360	-0,617	2,78	-0,751	1,30	-0,885	0,70
380	-0,621	2,78	-0,751	1,31	-0,889	0,73
400	-0,621	2,90	-0,751	1,34	-0,893	0,75
420	-0,621	3,05	-0,755	1,36	-0,893	0,80
440	-0,621	3,20	-0,755	1,47	-0,901	0,81
460	-0,621	3,35	-0,755	1,50	-0,893	0,80
480	-0,621	3,46	-0,755	1,61	-0,897	0,84
500	-0,625	3,54	-0,755	1,58	-0,897	0,86
520	-0,625	3,72	-0,755	1,62	-0,901	0,88
540	-0,625	3,87	-0,759	1,69	-0,905	0,90
560	-0,626	3,98	-0,759	1,71	-0,905	0,99
580	-0,626	3,98	-0,759	1,76	-0,909	0,94
600	-0,626	4,19	-0,759	1,83	-0,912	0,97
620	-0,626	4,32	-0,759	1,91	-0,912	1,01
640	-0,626	4,47	-0,759	1,89	-0,916	1,01
660	-0,626	4,53	-0,759	2,06	-0,916	1,05
680	-0,626	4,73	-0,759	1,97	-0,920	1,09
700	-0,630	4,85	-0,763	2,00	-0,920	1,10
720	-0,630	4,98	-0,763	2,15	-0,924	1,17
740	-0,630	5,13	-0,763	2,24	-0,924	1,17
760	-0,630	5,30	-0,763	2,17	-0,920	1,17
780	-0,630	5,38	-0,763	2,23	-0,924	1,19
800	-0,630	5,47	-0,763	2,28	-0,924	1,21
820	-0,630	5,51	-0,763	2,31	-0,924	1,20
840	-0,630	5,80	-0,763	2,35	-0,928	1,26
860	-0,630	6,17	-0,763	2,33	-0,928	1,27
880	-0,630	5,95	-0,763	2,52	-0,928	1,29
900	-0,630	6,13	-0,763	2,58	-0,932	1,34
920	-0,630	6,28	-0,763	2,48	-0,932	1,36
940	-0,630	6,25	-0,763	2,56	-0,932	1,41
960	-0,634	6,32	-0,763	2,76	-0,932	1,38
980	-0,634	6,49	-0,763	2,73	-0,932	1,36
1000	-0,634	6,72	-0,763	2,68	-0,936	1,44

4.1.2. Asetat Tamponu

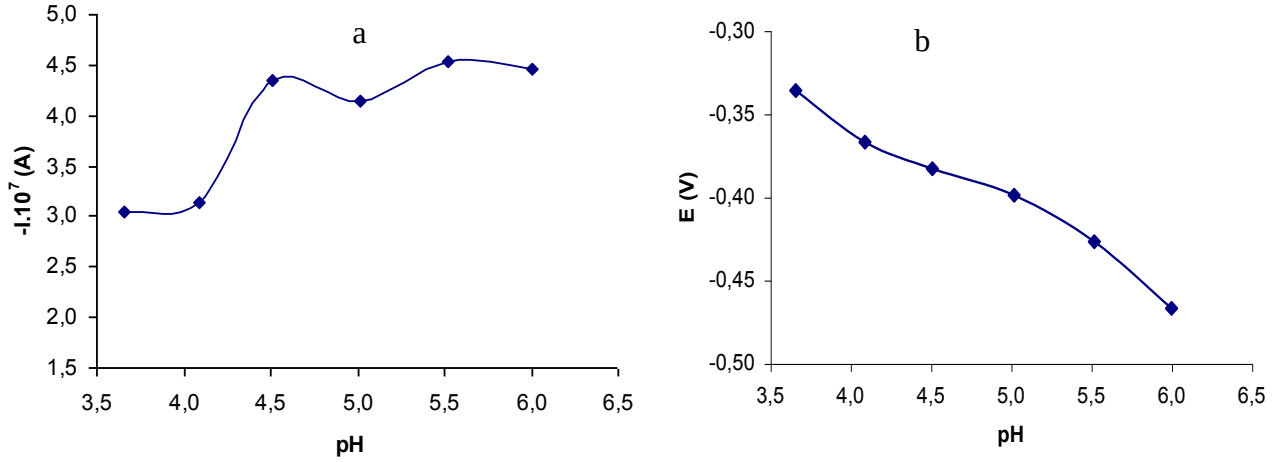
Asetat tamponunda $9,90 \cdot 10^{-6}$ M BADP için, pH:3,5-6,0 aralığında elde edilen bazı SWV ve CV voltamogramları Şekil 4.1.16.'da verilmiştir. Çözünürlük problemleri nedeniyle deneysel çalışmalar %50 etil alkol ortamında yapılmıştır. Çalışılan pH aralığında belirlenen katodik pik potansiyelleri ve pik akımları Tablo 4.1.7.'de gösterilmiştir. SWV tekniği ile elde edilen pik akımlarının ve pik potansiyellerinin pH ile değişimleri Şekil 4.1.17.'de verilmiştir. Çalışılan pH aralığında tek bir indirgenme piki görülmektedir.



Şekil 4.1.16. Asetat tamponunda $9,90 \cdot 10^{-6}$ M BADP için pH:3,5-6,0 aralığında elde edilen (a) SWV voltamogramları, (b) CV voltamogramları ($\nu = 200$ mV/s)

Tablo 4.1.7. Asetat tamponunda BADP'nin ($9,90 \cdot 10^{-6}$ M) katodik pik potansiyelleri ve pik akımlarının pH ile değişimi

PH	SWV		CV	
	E (V, Ag/AgCl)	$-I \cdot 10^7$ (A)	E (V, Ag/AgCl)	$-I \cdot 10^7$ (A)
3,66	-0,336	3,05	-0,352	2,15
4,09	-0,367	3,13	-0,383	1,91
4,51	-0,383	4,35	-0,403	2,39
5,02	-0,399	4,14	-0,427	2,12
5,52	-0,427	4,53	-0,459	2,14
6,00	-0,467	4,46	-0,498	2,16

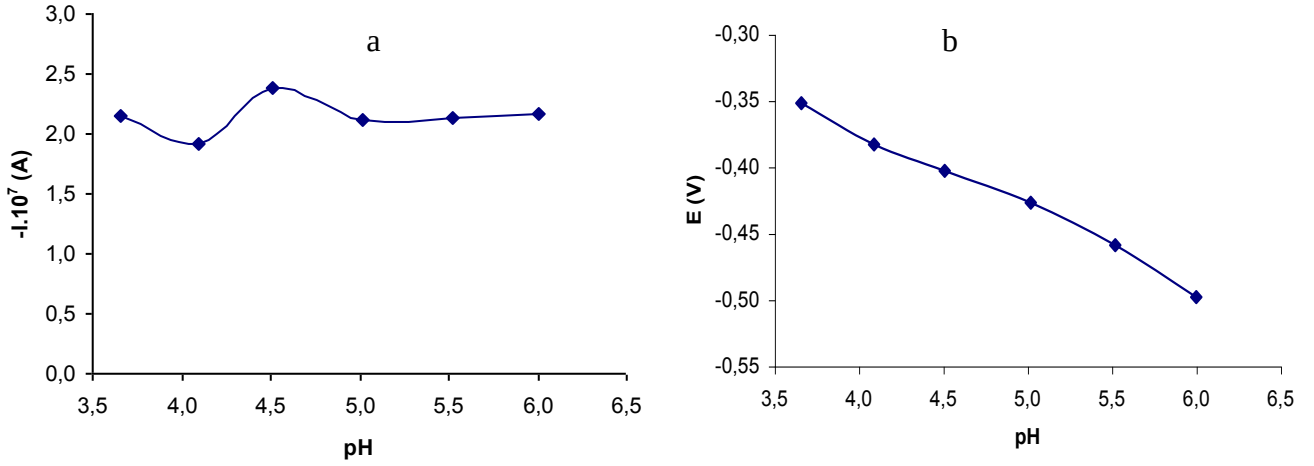


Şekil 4.1.17. Asetat tamponunda $9,90 \cdot 10^{-6}$ M BADP'nin (a) akım-pH (b) potansiyel-pH değişimleri (SWV, $v = 200$ mV/s)

Şekil 4.1.16.'da verilen CV voltamogramları incelendiğinde, negatif potansiyelde tersinmez bir indirgenme piki gözlenmektedir. Bu sonuçlar, B-R tamponunda elde edilen CV voltamogramları ile uyumludur. Şekil 4.1.17. incelendiğinde ise, pH'nın artmasıyla pik potansiyellerinin negatif değerlere doğru kaydığı görülmektedir. Asetat tamponu ortamında (pH:3,5-6,0) elde edilen CV voltamogramlarına ait pik akımları ve pik potansiyellerinin pH ile değişimleri, Şekil 4.1.18.'de, SWV ve CV tekniklerine ait pik potansiyellerinin pH ile değişim eşitlikleri ise, Tablo 4.1.8.'de verilmektedir. Şekil 4.1.18. incelendiğinde, pH'nın artmasıyla pik potansiyellerinin negatif değerlere doğru kaydığı görülmektedir.

Tablo 4.1.8. BADP ($9,90 \cdot 10^{-6}$ M) için Asetat tamponunda elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimi

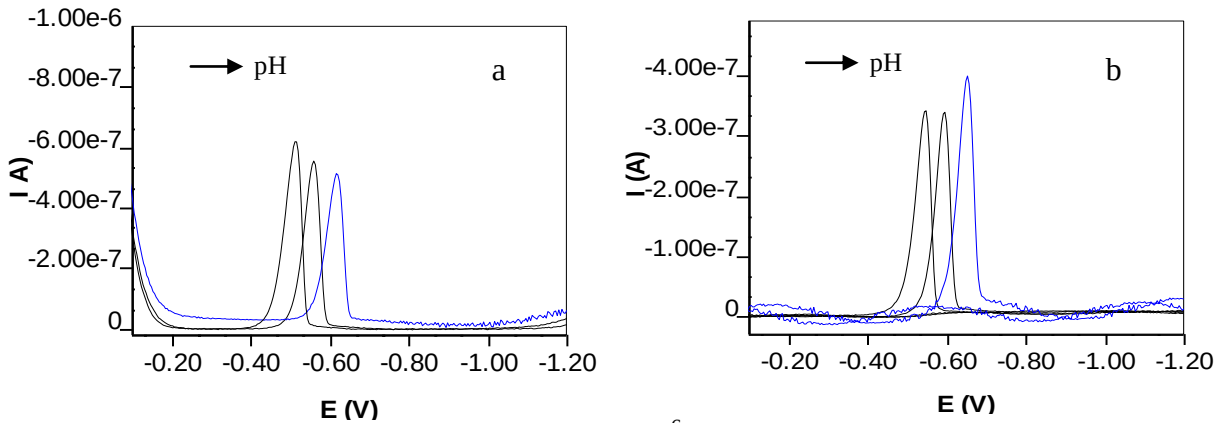
PH ARALIĞI	EŞİTLİK	R^2	TEKNİK
3,5-6,0	E_p (V) = -0,1488-0,0516pH	0,9763	SWV
3,5-6,0	E_p (V) = -0,1345-0,0596pH	0,9912	CV



Şekil 4.1.18. Asetat tamponunda $9,90 \cdot 10^{-6}$ M BADP'nin (a) akım-pH (b) potansiyel-pH değişimleri (CV, $v = 200$ mV/s)

4.1.3. Fosfat Tamponu

Fosfat tamponunda $9,90 \cdot 10^{-6}$ M BADP için, pH:6,0-8,0 aralığında elde edilen bazı SWV ve CV voltamogramları Şekil 4.1.19.'da verilmiştir. Çözünürlük problemleri nedeniyle deneysel çalışmalar %50 etil alkol ortamında yapılmıştır. Çalışılan pH aralığında belirlenen katodik pik potansiyelleri ve pik akımları Tablo 4.1.9.'da gösterilmiştir. SWV tekniği ile elde edilen pik akımlarının ve pik potansiyellerinin pH ile değişimleri Şekil 4.1.20.'de verilmiştir. Çalışılan pH aralığında tek bir indirgenme piki görülmektedir.

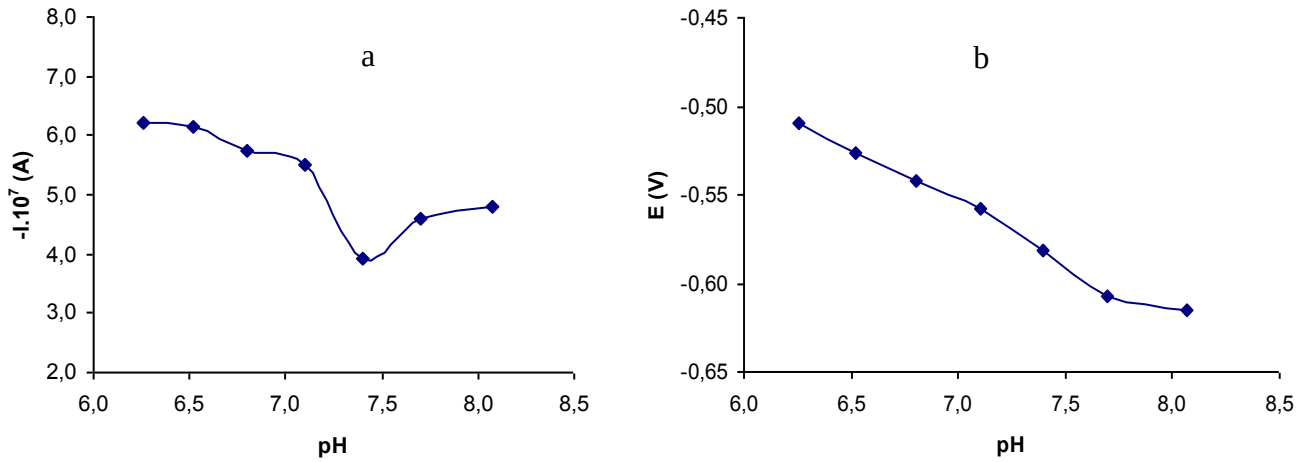


Şekil 4.1.19. Fosfat tamponunda $9,90 \cdot 10^{-6}$ M BADP için pH:6,0-8,0 aralığında elde edilen (a) SWV (b) CV voltamogramları ($v = 200$ mV/s)

Tablo 4.1.9. Fosfat tamponunda BADP'nin ($9,90 \cdot 10^{-6}$ M) katodik pik potansiyelleri ve pik akımlarının pH ile değişimi

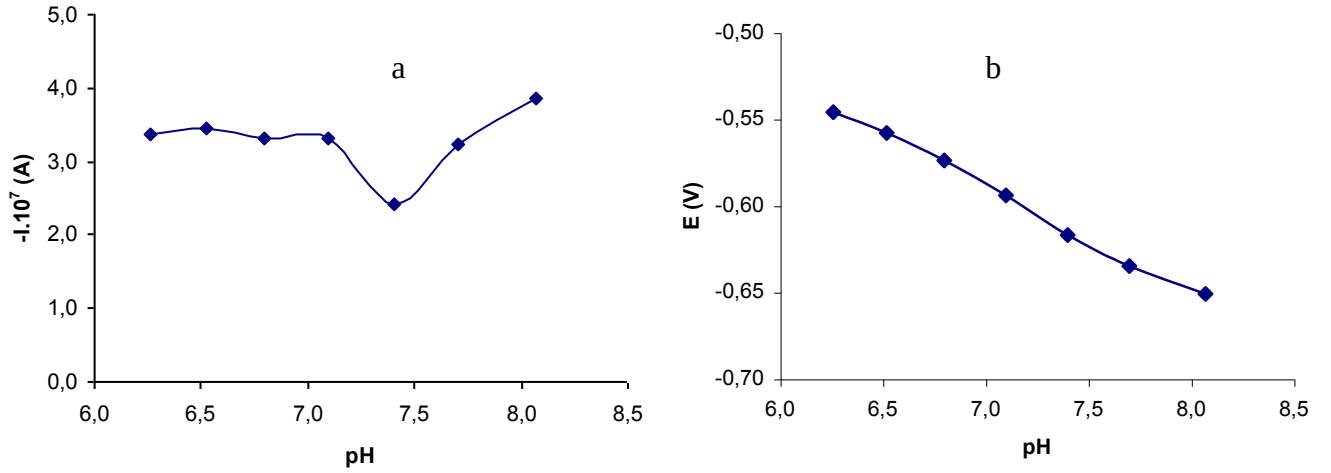
PH	SWV		CV	
	E (V, Ag/AgCl)	$-I \cdot 10^7$ (A)	E (V, Ag/AgCl)	$-I \cdot 10^7$ (A)
6,26	-0,510	6,22	-0,546	3,37
6,52	-0,526	6,13	-0,558	3,45
6,80	-0,542	5,73	-0,574	3,32
7,10	-0,558	5,49	-0,594	3,32
7,40	-0,582	3,93	-0,617	2,42
7,70	-0,607	4,58	-0,635	3,24
8,07	-0,615	4,80	-0,651	3,85

Şekil 4.1.19.'da verilen CV voltamogramları incelendiğinde, negatif potansiyelde tersinmez bir indirgenme piki gözlenmektedir. Bu sonuçlar, B-R tamponunda elde edilen CV voltamogramları ile uyumludur. Şekil 4.1.20. incelendiğinde ise, pH'nın artmasıyla pik potansiyellerinin negatif değerlere doğru kaydığı görülmektedir.



Şekil 4.1.20. Fosfat tamponunda $9,90 \cdot 10^{-6}$ M BADP'nin (a) akım-pH (b) potansiyel-pH değişimleri (SWV, $\nu = 200$ mV/s)

Fosfat tamponu ortamında (pH:6,0-8,0) elde edilen CV voltamogramlarına ait pik akımları ve pik potansiyellerinin pH ile değişimleri, Şekil 4.1.21.'de, SWV ve CV tekniklerine ait pik potansiyellerinin pH ile değişim eşitlikleri ise, Tablo 4.1.10.'da verilmektedir. Şekil 4.1.21. incelendiğinde, pH'nın artmasıyla pik potansiyellerinin negatif değerlere doğru kaydığı görülmektedir.



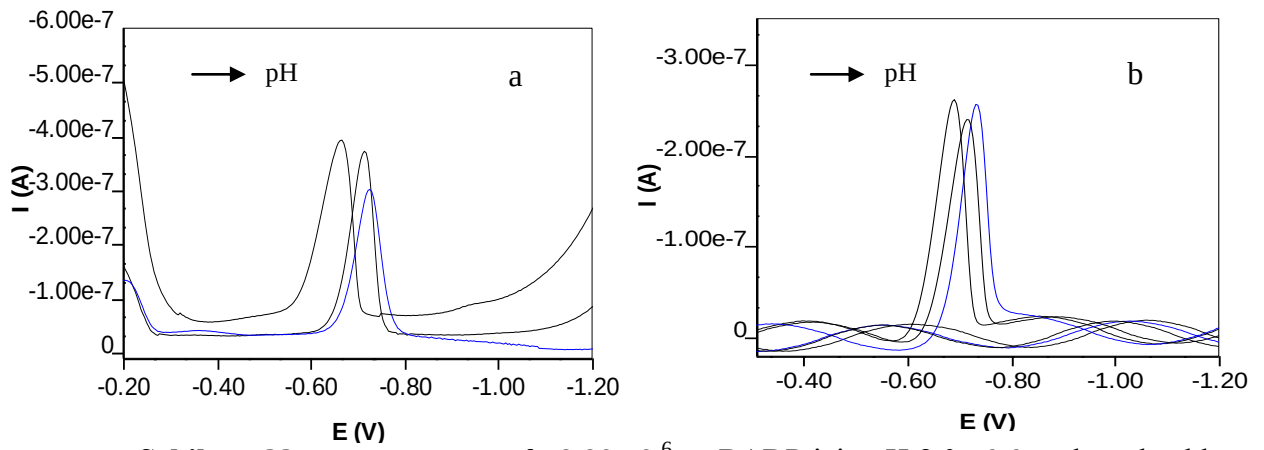
Şekil 4.1.21. Fosfat tamponunda $9,90 \cdot 10^{-6}$ M BADP'nin (a) akım-pH (b) potansiyel-pH değişimleri (CV, $v = 200$ mV/s)

Tablo 4.1.10. BADP ($9,90 \cdot 10^{-6}$ M) için Fosfat tamponunda elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimi

PH ARALIĞI	EŞİTLİK	R^2	TEKNİK
6,0-8,0	E_p (V) = $-0,1252-0,0615pH$	0,9866	SWV
6,0-8,0	E_p (V) = $-0,1622-0,0610pH$	0,9946	CV

4.1.4. Borat Tamponu

Borat tamponunda $9,90 \cdot 10^{-6}$ M BADP için, pH:8,0-10,0 aralığında elde edilen bazı SWV ve CV voltamogramları Şekil 4.1.22.'de verilmiştir. Çözünürlük problemleri nedeniyle deneysel çalışmalar %50 etil alkol ortamında yapılmıştır. Çalışılan pH aralığında belirlenen katodik pik potansiyelleri ve pik akımları Tablo 4.1.11.'de gösterilmiştir. SWV tekniği ile elde edilen pik akımlarının ve pik potansiyellerinin pH ile değişimleri Şekil 4.1.23.'de verilmiştir. Çalışılan pH aralığında tek bir indirgenme piki görülmektedir.

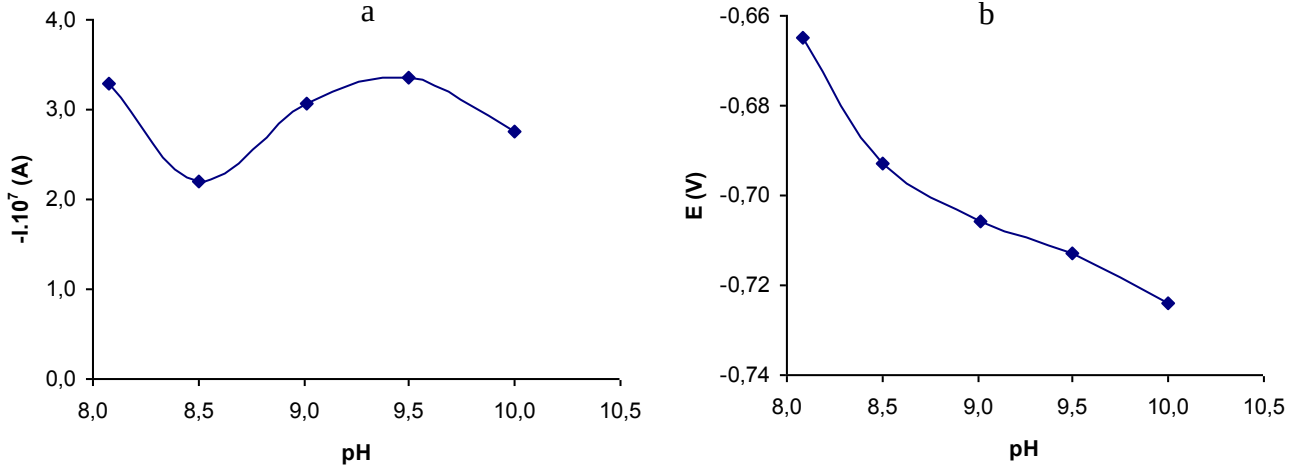


Şekil 4.1.22. Borat tamponunda $9,90 \cdot 10^{-6}$ M BADP için pH:8,0-10,0 aralığında elde edilen (a) SWV (b) CV voltamogramları ($v = 200$ mV/s)

Tablo 4.1.11. Borat tamponunda BADP'nin ($9,90 \cdot 10^{-6}$ M) katodik pik potansiyelleri ve pik akımlarının pH ile değişimi

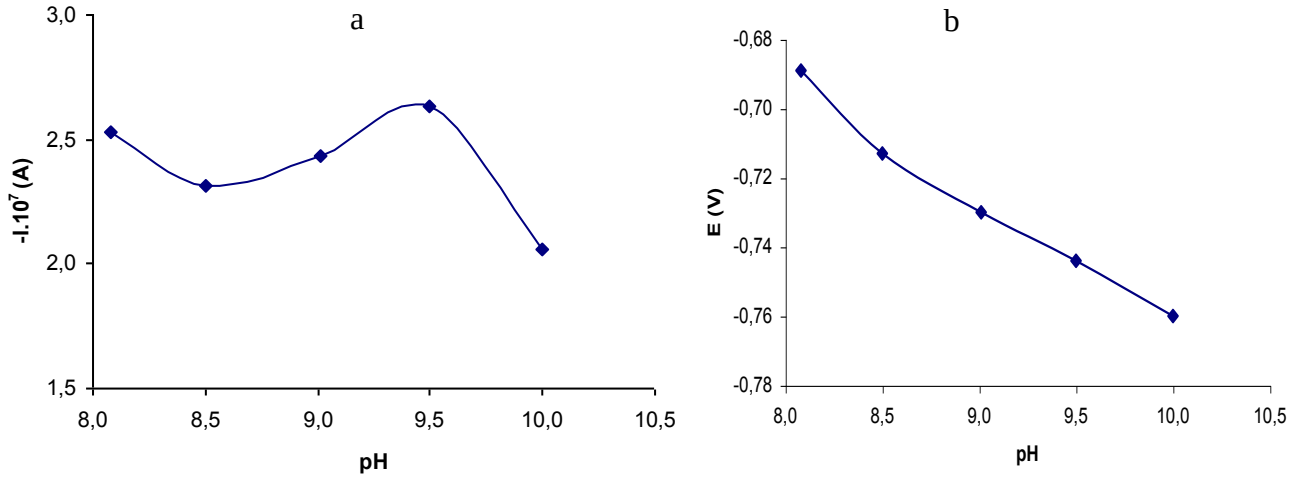
PH	SWV		CV	
	E (V, Ag/AgCl)	$-I \cdot 10^7$ (A)	E (V, Ag/AgCl)	$-I \cdot 10^7$ (A)
8,08	-0,665	3,28	-0,689	2,53
8,50	-0,693	2,19	-0,713	2,31
9,01	-0,706	3,07	-0,730	2,43
9,50	-0,713	3,36	-0,744	2,63
10,00	-0,724	2,76	-0,760	2,06

CV voltamogramları incelendiğinde, negatif potansiyelde tersinmez bir indirgenme piki gözlenmektedir. Bu sonuçlar, B-R tamponunda elde edilen CV voltamogramları ile uyumludur. Şekil 4.1.23.'de verilen değişimler incelendiğinde, pik akımında pH:8,0-8,5 aralığında bir azalma, pH:8,5-9,5 aralığında bir artma, sonra ise, yine azalma gözlenirken, pik potansiyellerinin ise, pH'nın artmasıyla negatif değerlere doğru kaydığı görülmektedir.



Şekil 4.1.23. Borat tamponunda $9,90 \cdot 10^{-6}$ M BADP'nin (a) akım-pH (b) potansiyel-pH değişimleri (SWV, $v = 200$ mV/s)

Borat tamponu ortamında (pH:8,0-10,0) elde edilen CV voltamogramlarına ait pik akımları ve pik potansiyellerinin pH ile değişimleri Şekil 4.1.24.'de, SWV ve CV tekniklerine ait pik potansiyellerinin pH ile değişim eşitlikleri ise, Tablo 4.1.12.'de verilmektedir. Şekil 4.1.24.'de verilen değişimler incelendiğinde, pH:8,0-8,5 aralığında pik akımında bir azalma, pH:8,5-9,5 aralığında bir artma, sonra ise, yine azalma gözlenirken, pik potansiyellerinin ise, pH'nın artmasıyla negatif değerlere kaydığı görülmektedir.



Şekil 4.1.24. Borat tamponunda $9,90 \cdot 10^{-6}$ M BADP'nin (a) akım-pH (b) potansiyel-pH değişimleri (CV, $\nu = 200$ mV/s)

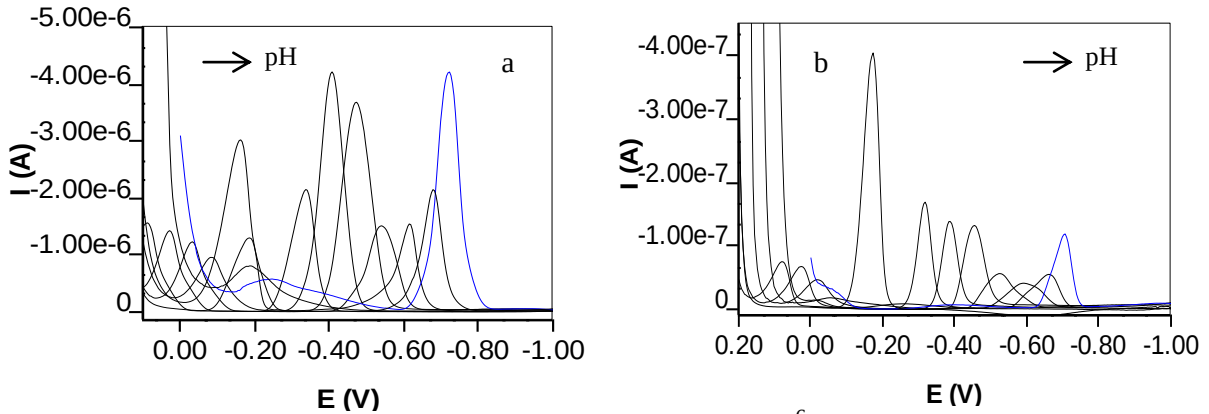
Tablo 4.1.12. BADP ($9,90 \cdot 10^{-6}$ M) için Borat tamponunda elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimi

PH ARALIĞI	EŞİTLİK	R^2	TEKNİK
8,0-10,0	E_p (V) = $-0,4454 - 0,0282pH$	0,9107	SWV
8,0-10,0	E_p (V) = $-0,4062 - 0,0356pH$	0,9817	CV

4.2. 2-(5-BROM-2-PİRİDİL AZO)-5-[N-PROPİL-N-(3-SÜLFOPROPİL)AMİNO] FENOL DİSODYUM TUZU DİHİDRAT

4.2.1. Britton-Robinson Tamponu

Civa elektrotta, $9,90 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ 2-(5-Brom-2-piridilazo)-5-[N-propil-N-(3-sülfopropil)amino]fenol disodyum tuzu dihidrat boyarmaddesinin (5-Br-PAPS) indirgenme reaksiyon mekanizmasını anlamak, pik potansiyeli (E) ve pik akımının (I) pH ile değişimini incelemek amacıyla, pH:2,0-12,0 aralığında kullanılmaya uygun olan Britton-Robinson tamponu seçilmiştir. Hazırlanan (10^{-3} M) boyarmadde çözeltisinden 100 μl alınarak, polarografik hücredeki tampon çözeltisine eklenerek, Bölüm 3.6.1.'deki deneysel şartlarda, SWV voltamogramları ve DPP polarogramları kaydedilmiştir. Örnek olarak elde edilen bazı SWV voltamogramları ve DPP polarogramları Şekil 4.2.1.'de verilmiştir. Çalışılan pH aralığında belirlenen katodik pik potansiyelleri ve pik akımları Tablo 4.2.1.'de gösterilmiştir. SWV ve DPP teknikleri ile elde edilen pik potansiyellerinin ve pik akımlarının pH ile değişimleri, sırayla Şekil 4.2.2. ve Şekil 4.2.3.'de verilmiştir.



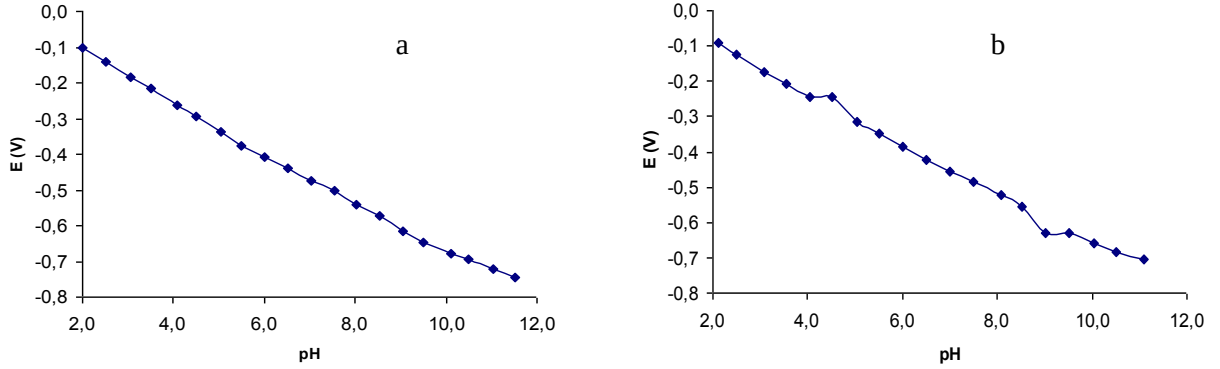
Şekil 4.2.1. Britton Robinson tamponunda $9,90 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ 5-Br-PAPS için, (a) SWV pH:3,06, 5,03, 6,00, 7,05, 8,04, 9,05, 10,10, 11,03'de elde edilen voltamogramlar, $v=200 \text{ mV/s}$ (b) DPP pH: 3,08, 5,04, 6,01, 7,00, 8,08, 9,01, 10,03, 11,08'de elde edilen polarogramlar, $v=4 \text{ mV/s}$

SWV tekniği ile elde edilen voltamogramlara bakıldığında, çalışılan pH aralığında tek bir indirgenme piki gözlenmektedir. Azo grubunun indirgenmesinden kaynaklanan bu pike ek olarak, daha pozitif potansiyelde bir indirgenme piki daha oluşmakta olup, pH'nın

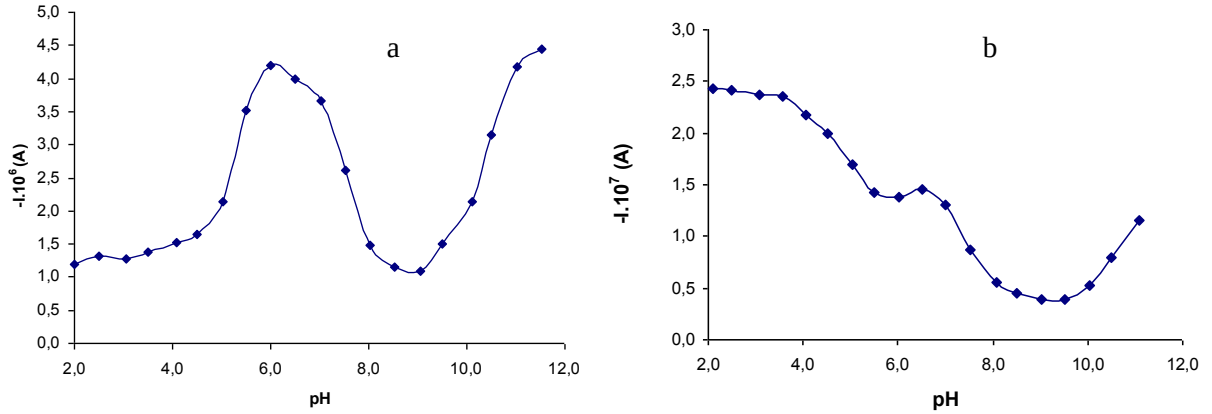
artmasıyla oluşan bu pik yayvanlaşırken, pH:11,0'den sonra kaybolmaktadır. DPP tekniği ile elde edilen polarogramlar incelendiğinde ise, çalışılan pH aralığında tek bir indirgenme piki gözlenirken, SWV'de olduğu gibi, daha pozitif potansiyelde yine bir indirgenme piki daha oluşmakta olup, yüksek pH'lara gidildikçe pozitif potansiyelde oluşan pik şiddeti azalarak yayvanlaşma meydana gelmektedir. Şekil 4.2.1.'de görüldüğü gibi, her iki indirgenme piki de pH'ya bağımlı olup, pH'nın artmasıyla negatif potansiyellere doğru kaymaktadır.

Tablo 4.2.1. Britton-Robinson tamponunda 5-Br-PAPS'nin ($9,90 \cdot 10^{-6}$ M) katodik pik potansiyelleri ve pik akımlarının pH ile değişimi

PH	SWV		DPP		
	E (V, Ag/AgCl)	$-I \cdot 10^7$ (A)	pH	E (V, Ag/AgCl)	$-I \cdot 10^7$ (A)
2,00	-0,102	12,00	2,11	-0,090	2,43
2,51	-0,141	13,10	2,50	-0,125	2,42
3,06	-0,186	12,80	3,08	-0,173	2,37
3,50	-0,217	13,80	3,56	-0,209	2,35
4,09	-0,261	15,30	4,05	-0,244	2,18
4,51	-0,293	16,50	4,51	-0,244	1,99
5,03	-0,336	21,40	5,04	-0,317	1,69
5,50	-0,375	35,10	5,50	-0,349	1,43
6,00	-0,407	42,00	6,01	-0,387	1,38
6,51	-0,439	40,00	6,50	-0,423	1,45
7,04	-0,473	36,60	7,00	-0,455	1,31
7,54	-0,501	26,10	7,51	-0,486	0,87
8,04	-0,540	14,90	8,08	-0,522	0,56
8,53	-0,572	11,60	8,51	-0,556	0,45
9,05	-0,616	10,90	9,01	-0,628	0,39
9,49	-0,646	15,00	9,50	-0,628	0,40
10,10	-0,678	21,30	10,03	-0,659	0,53
10,49	-0,694	31,50	10,51	-0,682	0,79
11,03	-0,722	41,70	11,08	-0,706	1,16
11,52	-0,746	44,40			



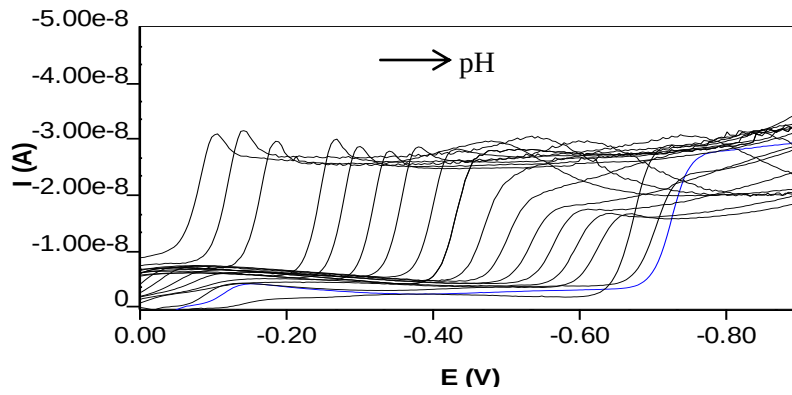
Şekil 4.2.2. Britton Robinson tamponunda $9,90 \cdot 10^{-6}$ M 5-Br-PAPS için pik potansiyellerinin pH ile değişimi (a) SWV, $v=200$ mV/s (b) DPP, $v=4$ mV/s



Şekil 4.2.3. Britton Robinson tamponunda $9,90 \cdot 10^{-6}$ M 5-Br-PAPS için pik akımlarının pH ile değişimi (a) SWV, $v=200$ mV/s (b) DPP, $v=4$ mV/s

Şekil 4.2.3.'de görüldüğü gibi, SWV tekniğinden elde edilen pik akımlarına bakıldığında, pH:6,0'ya kadar pik akımları artarken, pH:6,0'dan sonra azalmakta ve pH:9,0'dan sonra ise, yine artmaktadır. DPP tekniğinden elde edilen pik akımları incelendiğinde ise, pik akımları pH:3,6'ya kadar yaklaşık sabit kalırken, pH:3,6'dan sonra azalmakta ve pH:9,5'den sonra ise, bir artış görülmektedir.

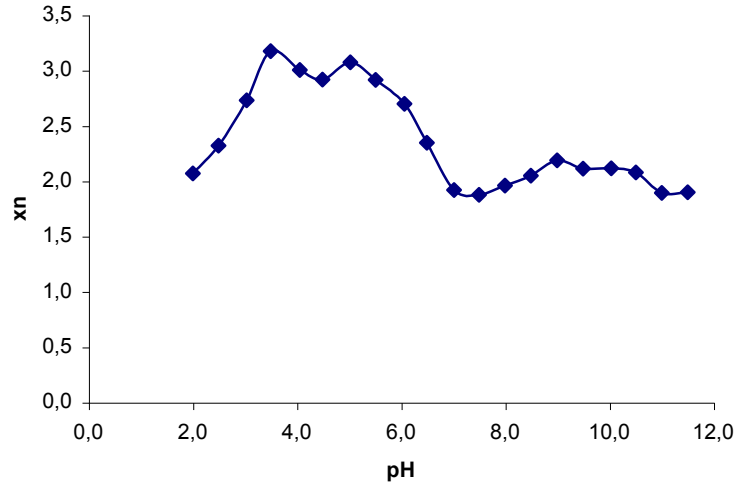
B-R tamponu (pH:2,0-12,0) aralığında elde edilen bazı DCP polarogramları da, Şekil 4.2.4.'de verilmiştir. Şekil 4.2.5.'de görüldüğü gibi, yarı dalga potansiyelleri pH ile negatif değerlere doğru kaymaktadır ve bütün çalışma aralığında tek bir indirgenme dalgası görülmektedir. Bu sonuçlar, SWV ve DPP teknikleri ile elde edilen sonuçlar ile uyumludur. Azo bileşiği için, Britton-Robinson tamponunda pH:2,0-12,0 aralığında elde edilen α_n ve $E_{1/2}$ değerleri Tablo 4.2.2.'de, α_n değerlerinin pH ile değişimi Şekil 4.2.5'de, $E_{1/2}$ değerlerinin pH ile değişimi ise, Şekil 4.2.6.'da verilmiştir.



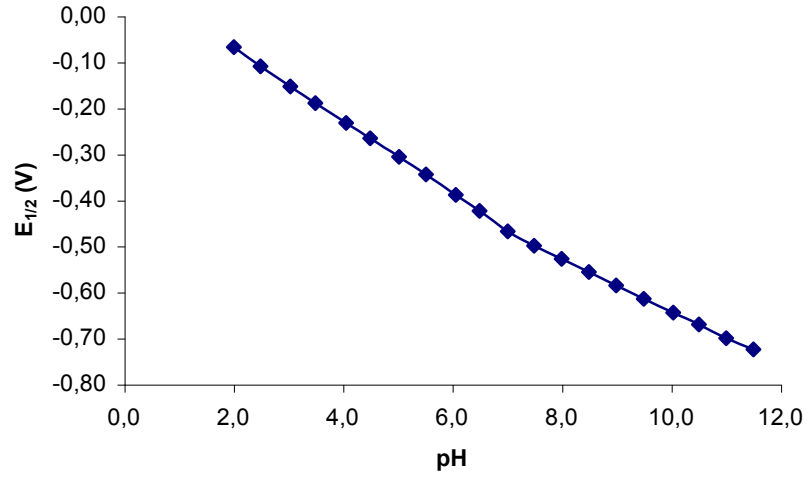
Şekil 4.2.4. Britton Robinson tamponunda $9,90 \cdot 10^{-6}$ M 5-Br-PAPS için pH:2,0-12,0 aralığında elde edilen DCP polarogramları ($v = 4$ mV/s)

Tablo 4.2.2. B-R tamponunda 5-Br-PAPS ($9,90 \cdot 10^{-6}$ M) için bulunan α_n ve $E_{1/2}$ değerleri

PH	α_n	$E_{1/2}$ (V, AG/AGCL)	PH	α_n	$E_{1/2}$ (V, AG/AGCL)
2,01	2,07	-0,068	7,02	1,91	-0,469
2,50	2,32	-0,110	7,50	1,87	-0,499
3,04	2,73	-0,154	8,00	1,96	-0,528
3,50	3,17	-0,190	8,50	2,05	-0,557
4,06	3,00	-0,233	9,00	2,18	-0,586
4,50	2,91	-0,266	9,50	2,11	-0,615
5,03	3,07	-0,306	10,04	2,11	-0,645
5,52	2,91	-0,345	10,51	2,07	-0,670
6,07	2,69	-0,389	11,01	1,89	-0,701
6,50	2,34	-0,424	11,51	1,89	-0,725



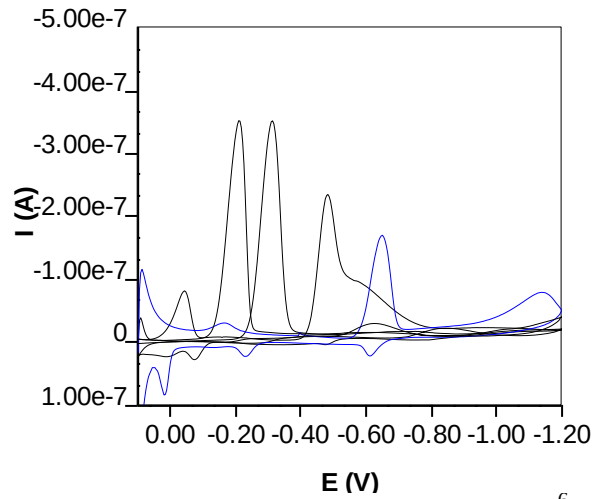
Şekil 4.2.5. Britton-Robinson tamponunda $9,90 \cdot 10^{-6}$ M 5-Br-PAPS için α_n ($x = \alpha$) değerlerinin pH ile değişimi



Şekil 4.2.6. Britton-Robinson tamponunda $9,90 \cdot 10^{-6}$ M 5-Br-PAPS için $E_{1/2}$ -pH değişimi

Şekil 4.2.4.'de görüldüğü gibi, DCP'de, yarı dalga potansiyelleri pH ile negatif değerlere doğru kaymaktadır ve bütün çalışma aralığında tek bir indirgenme dalgası görülmektedir. Bu sonuçlar, SWV ve DPP teknikleri ile elde edilen sonuçlarla uyumludur.

B-R tamponu (pH:2,0-12,0) aralığında elde edilen bazı CV voltamogramları Şekil 4.2.7.'de verilmiştir. CV voltamogramları incelendiğinde, pH:2,0-7,0 aralığında tersinmez bir indirgenme piki gözlenirken, pH:7,0-12,0 aralığında ise, yarı tersinir bir indirgenme piki gözlenmektedir. CV tekniği ile elde edilen katodik pik potansiyelleri ve pik akımlarının pH ile değişimleri ise, Tablo 4.2.3.'de verilmiştir. Pik potansiyelleri SWV, DPP ve DCP tekniklerinde olduğu gibi, negatif değerlere doğru kaymaktadır. Bu da, teknikler arasında elde edilen sonuçların uyumluğunu doğrulamaktadır.

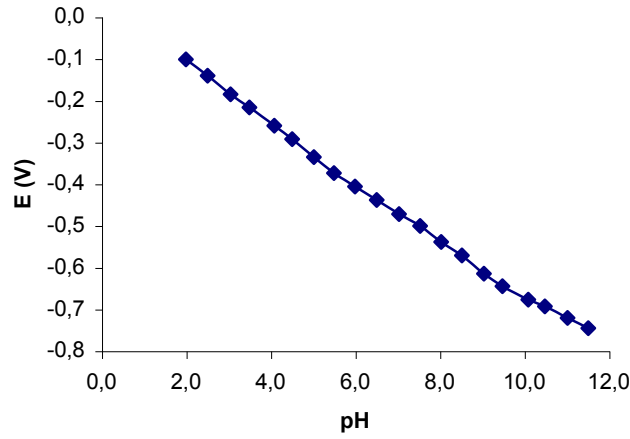


Şekil 4.2.7. Britton Robinson tamponunda $9,90 \cdot 10^{-6}$ M 5-Br-PAPS için pH:3,06, 4,51, 7,05, 9,49'da elde edilen CV voltamogramları ($v=200$ mV/s)

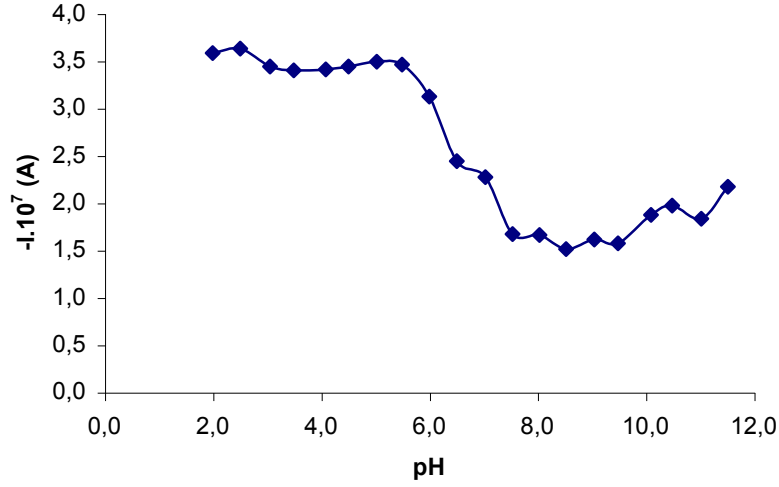
Tablo 4.2.3. Britton-Robinson tamponunda 5-Br-PAPS'nin ($9,90 \cdot 10^{-6}$ M) katodik pik potansiyelleri ve pik akımlarının pH ile değişimi (CV)

PH	E (V, AG/AGCL)	$-I \cdot 10^7$ (A)
2,00	-0,133	3,58
2,51	-0,169	3,63
3,06	-0,209	3,44
3,50	-0,241	3,40
4,09	-0,281	3,41
4,51	-0,313	3,44
5,03	-0,348	3,49
5,50	-0,383	3,46
6,00	-0,415	3,12
6,51	-0,451	2,44
7,04	-0,482	2,27
7,54	-0,517	1,67
8,04	-0,548	1,66
8,53	-0,584	1,51
9,05	-0,616	1,61
9,49	-0,650	1,57
10,10	-0,678	1,87
10,49	-0,690	1,97
11,03	-0,718	1,83
11,52	-0,750	2,17

CV tekniği ile elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimi Şekil 4.2.8.'de, pik akımlarının pH ile değişimi ise, Şekil 4.2.9.'da verilmiştir.



Şekil 4.2.8. Britton Robinson tamponunda $9,90 \cdot 10^{-6}$ M 5-Br-PAPS için pH:2,0-12,0 aralığında elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimi (CV, $v = 200$ mV/s)



Şekil 4.2.9. Britton Robinson tamponunda $9,90 \cdot 10^{-6}$ M 5-Br-PAPS için pH:2,0-12,0 aralığında elde edilen pik akımlarının pH ile değişimi (CV, $v = 200$ mV/s)

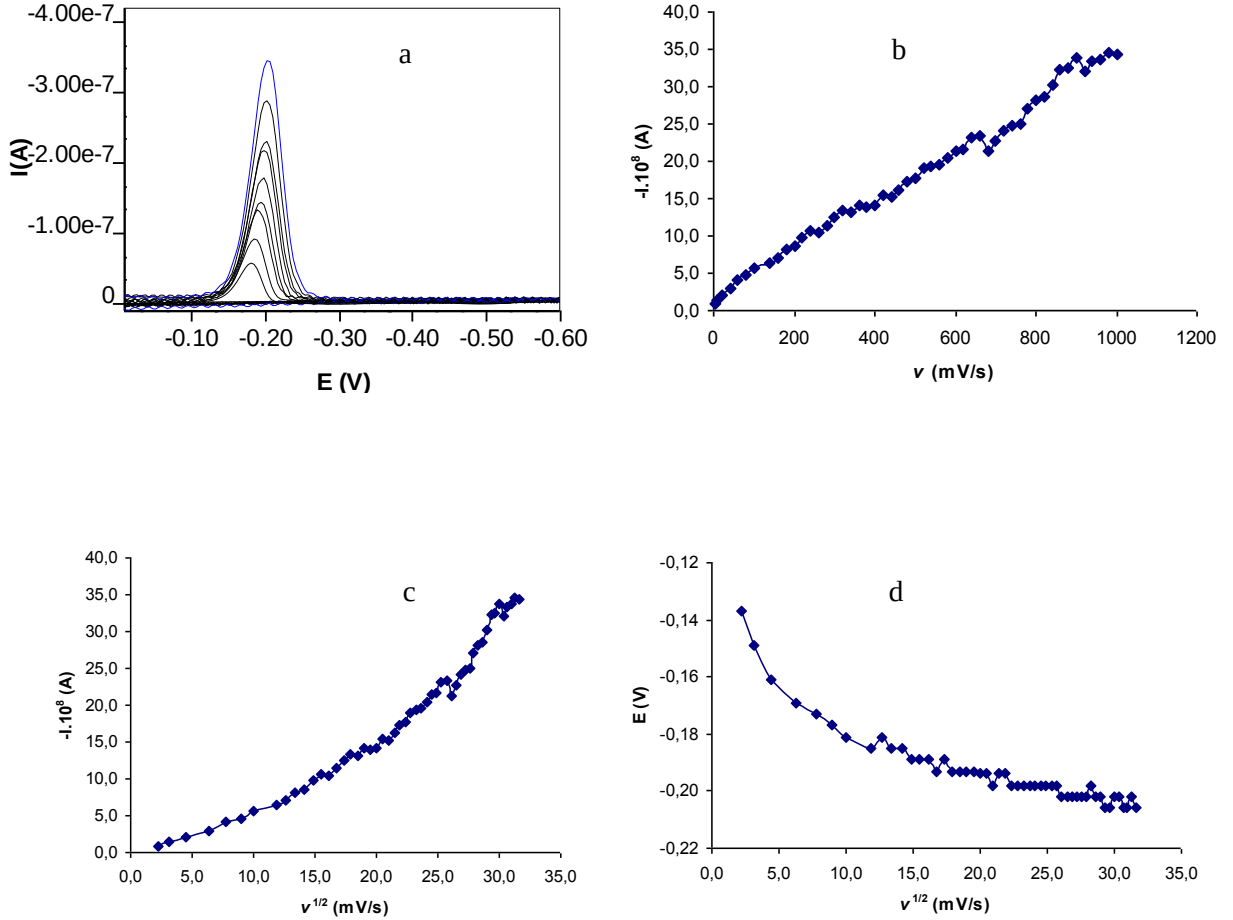
5-Br-PAPS için, Britton-Robinson tamponunda elde edilen SWV, DPP ve CV tekniklerine ait pik potansiyellerinin pH ile değişim eşitlikleri Tablo 4.2.4.'de gösterilmiştir.

Tablo 4.2.4. 5-Br-PAPS ($9,90 \cdot 10^{-6}$ M) için Britton-Robinson tamponunda elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimi

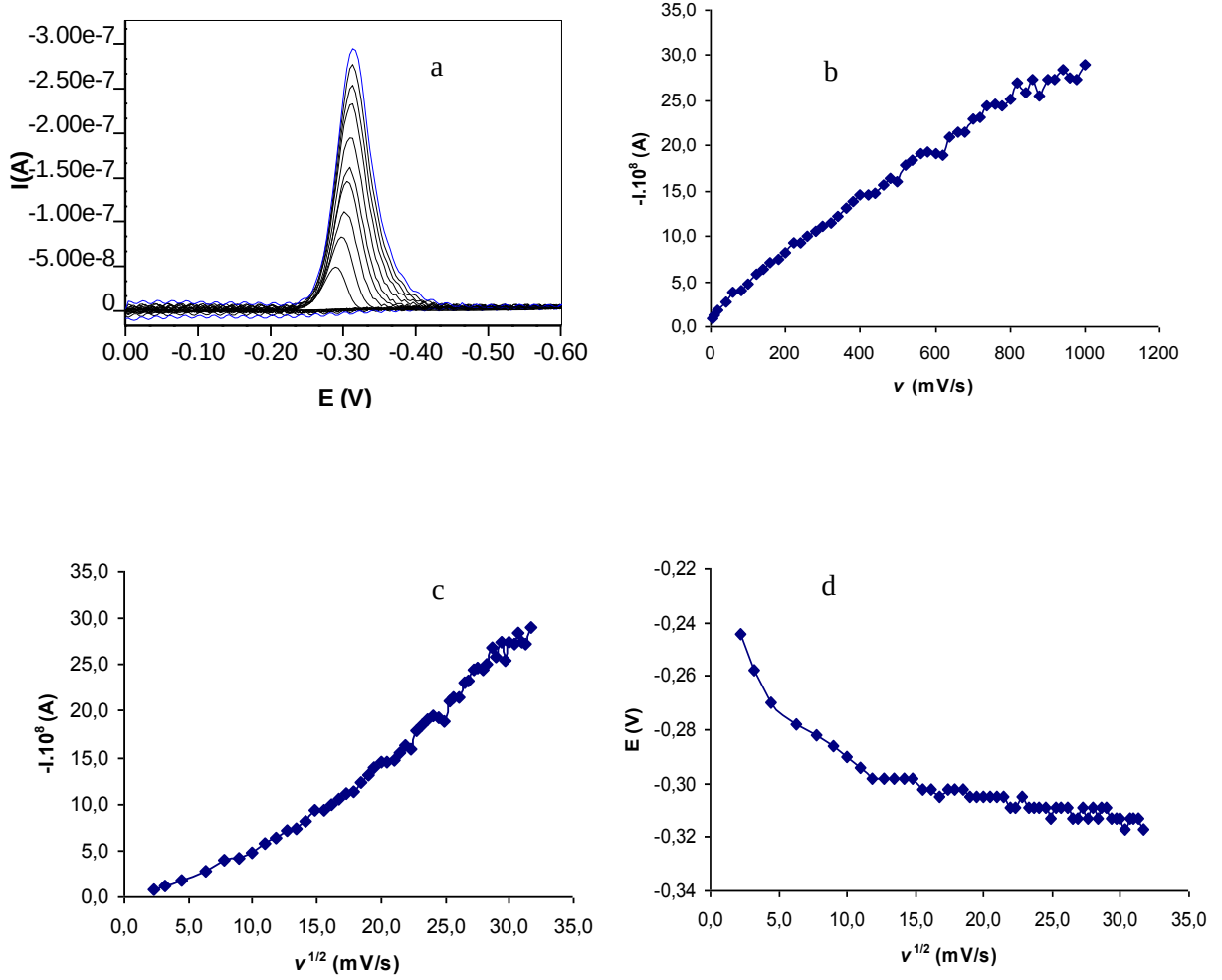
PH ARALIĞI	EŞİTLİK	R^2	TEKNİK
2,0-12,0	E_p (V) = $0,0177 - 0,0686\text{pH}$	0,9966	SWV
2,0-12,0	E_p (V) = $0,0459 - 0,0705\text{pH}$	0,9944	DPP
2,0-12,0	E_p (V) = $-0,0153 - 0,0654\text{pH}$	0,9973	CV

5-Br-PAPS ($1,96 \cdot 10^{-6}$ M) için, farklı tarama hızlarında ($v = 5-1000$ mV/s), B-R tamponu ortamında pH:3,08, 4,51, 6,08, 7,50, 9,08 ve 11,04'de elde edilen CV voltamogramları, pik akımlarının tarama hızı ve tarama hızının karekökü ile değişimleri, pik potansiyellerinin tarama hızının karekökü ile değişimleri sırayla Şekil 4.2.10., 4.2.11., 4.2.12., 4.2.13., 4.2.14. ve 4.2.15.'de verilmiştir. 5-Br-PAPS ($1,96 \cdot 10^{-6}$ M) için, farklı

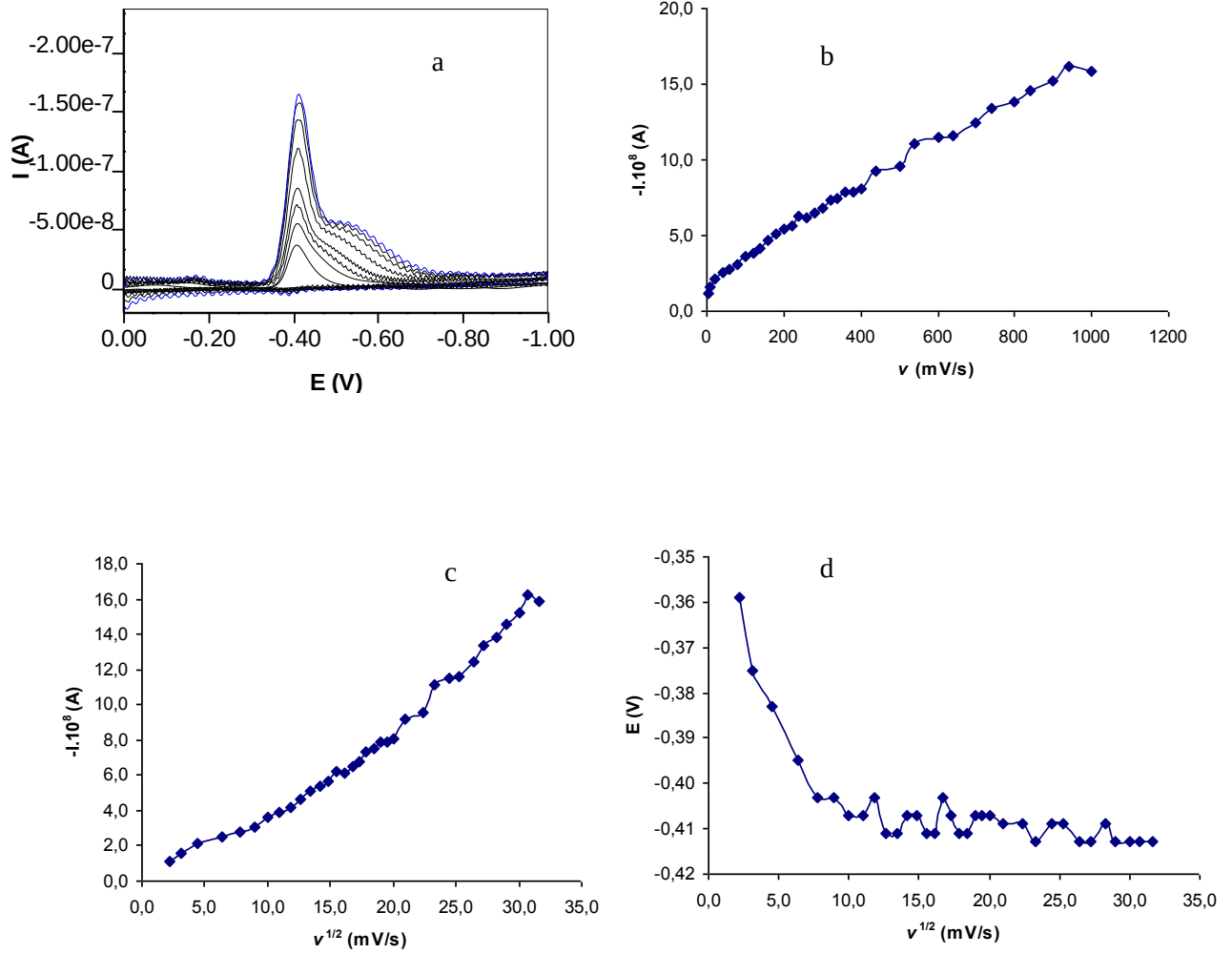
tarama hızlarında ($v=5-1000$ mV/s), B-R tamponu ortamında pH:3,08, 4,51, 6,08, 7,50, 9,08 ve 11,04’de elde edilen pik potansiyelleri ve pik akımlarının tarama hızı ile değişimleri ise, Tablo 4.2.5. ve Tablo 4.2.6.’da gösterilmiştir.



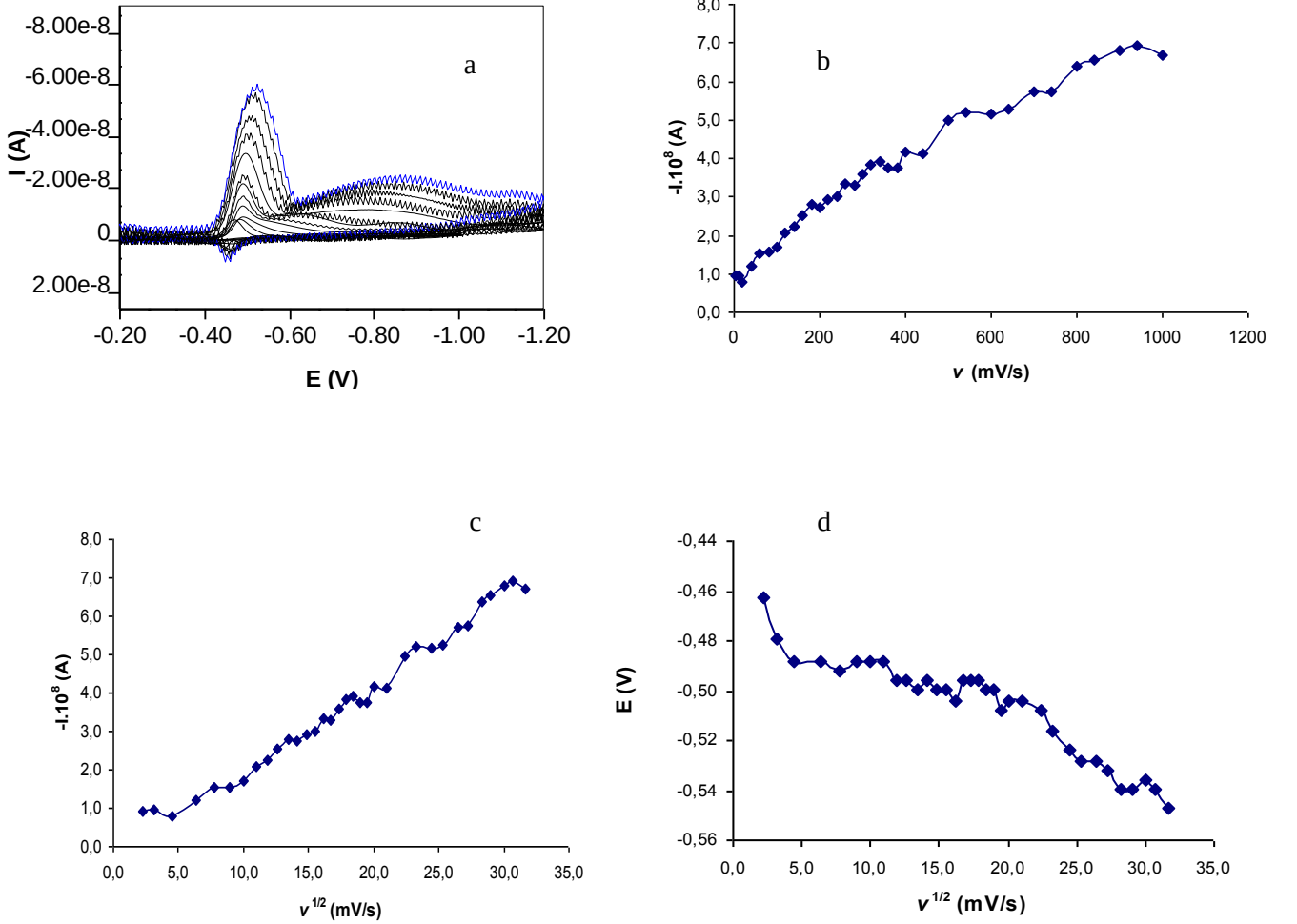
Şekil 4.2.10. 5-Br-PAPS için (a) Farklı tarama hızlarında ($v= 5-1000$ mV/s) B-R tamponu pH:3,08’de elde edilen CV voltamogramları (b) pH:3,08 için, tarama hızı ($v= 5-1000$ mV/s) ile pik akımlarının değişimi (c) pH:3,08 için, tarama hızının ($v= 5-1000$ mV/s) kareköküne karşı pik akımlarının değişimi (d) pH:3,08 için, tarama hızının ($v= 5-1000$ mV/s) kareköküne karşı pik potansiyellerinin değişimi



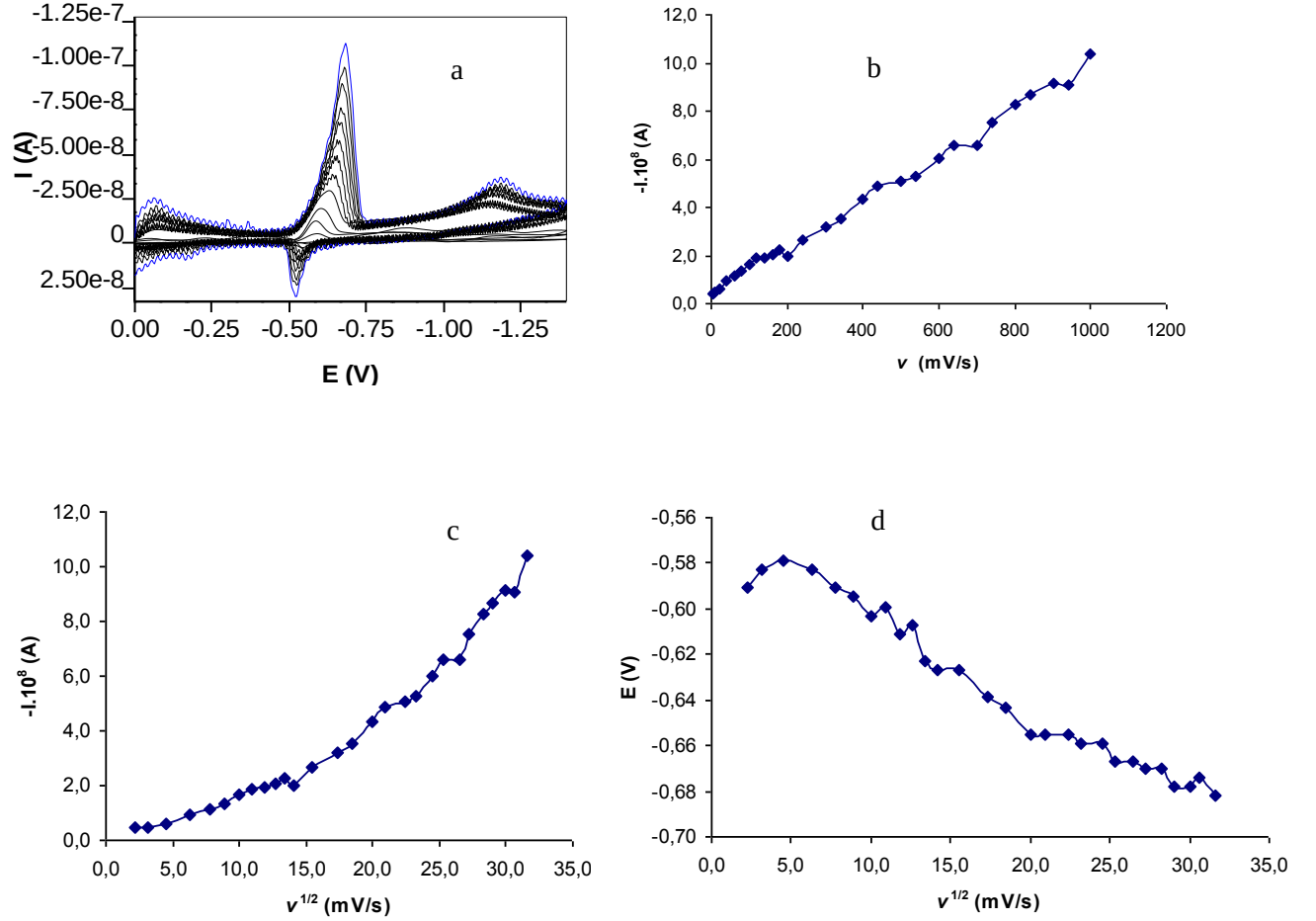
Şekil 4.2.11. 5-Br-PAPS için (a) Farklı tarama hızlarında ($v = 5-1000$ mV/s) B-R tamponu pH:4,51’de elde edilen CV voltamogramları (b) pH:4,51 için, tarama hızı ($v = 5-1000$ mV/s) ile pik akımlarının değişimi (c) pH:4,51 için, tarama hızının ($v = 5-1000$ mV/s) kareköküne karşı pik akımlarının değişimi (d) pH:4,51 için, tarama hızının ($v = 5-1000$ mV/s) kareköküne karşı pik potansiyellerinin değişimi



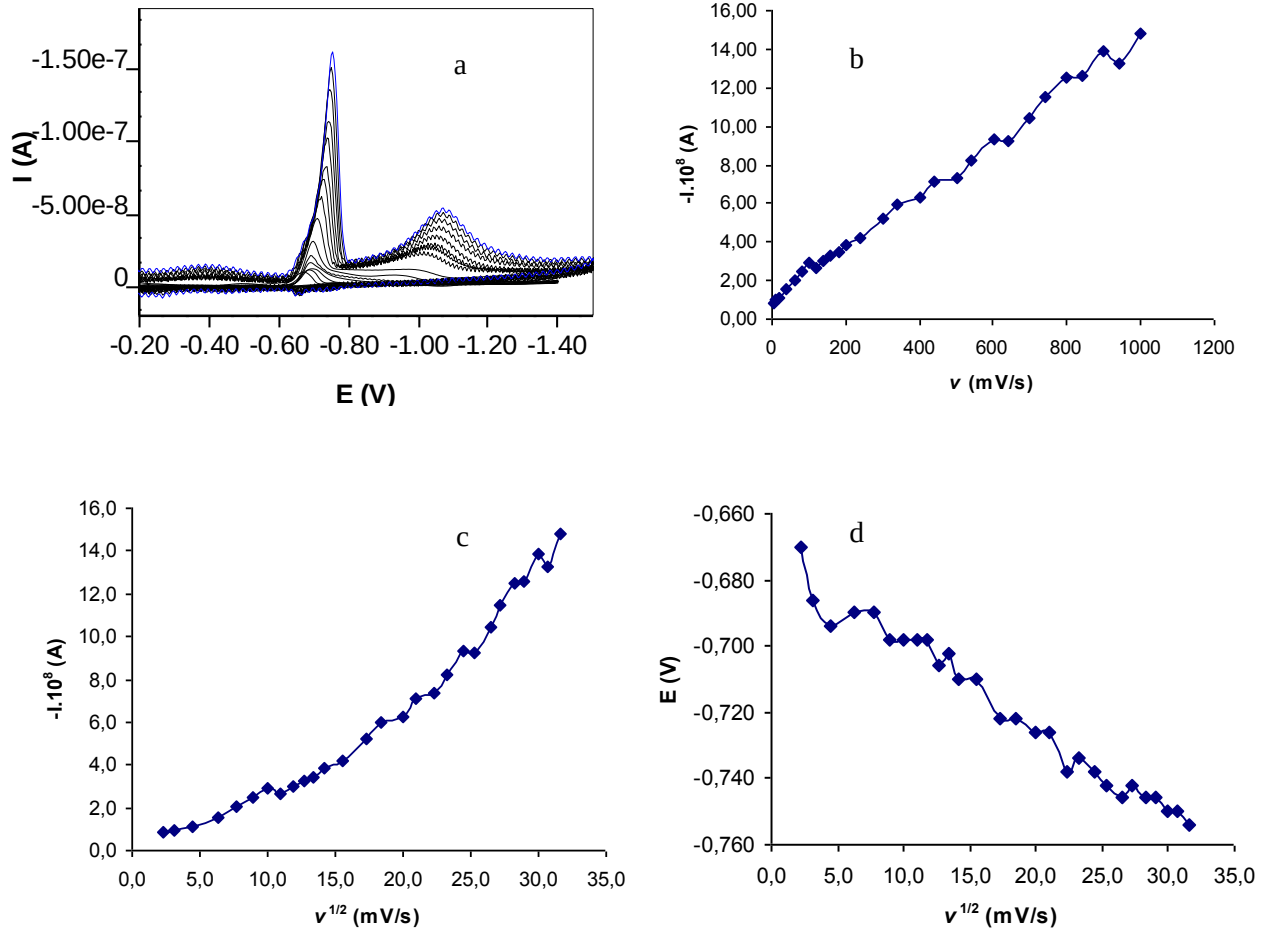
Şekil 4.2.12. 5-Br-PAPS için (a) Farklı tarama hızlarında ($\nu = 5-1000$ mV/s) B-R tamponu pH:6,08’de elde edilen CV voltamogramları (b) pH:6,08 için, tarama hızı ($\nu = 5-1000$ mV/s) ile pik akımlarının değişimi (c) pH:6,08 için, tarama hızının ($\nu = 5-1000$ mV/s) kareköküne karşı pik akımlarının değişimi (d) pH:6,08 için, tarama hızının ($\nu = 5-1000$ mV/s) kareköküne karşı pik potansiyellerinin değişimi



Şekil 4.2.13. 5-Br-PAPS için (a) Farklı tarama hızlarında (ν = 5-1000 mV/s) B-R tamponu pH:7,50'de elde edilen CV voltamogramları (b) pH:7,50 için, tarama hızı (ν = 5-1000 mV/s) ile pik akımlarının değişimi (c) pH:7,50 için, tarama hızının (ν = 5-1000 mV/s) kareköküne karşı pik akımlarının değişimi (d) pH:7,50 için, tarama hızının (ν = 5-1000 mV/s) kareköküne karşı pik potansiyellerinin değişimi



Şekil 4.2.14. 5-Br-PAPS için (a) Farklı tarama hızlarında ($\nu = 5-1000$ mV/s) B-R tamponu pH:9,08'de elde edilen CV voltamogramları (b) pH:9,08 için, tarama hızı ($\nu = 5-1000$ mV/s) ile pik akımlarının değişimi (c) pH:9,08 için, tarama hızının ($\nu = 5-1000$ mV/s) kareköküne karşı pik akımlarının değişimi (d) pH:9,08 için, tarama hızının ($\nu = 5-1000$ mV/s) kareköküne karşı pik potansiyellerinin değişimi



Şekil 4.2.15. 5-Br-PAPS için (a) Farklı tarama hızlarında ($v= 5$ -1000 mV/s) B-R tamponu pH:11,04’de elde edilen CV voltamogramları (b) pH:11,04 için, tarama hızı ($v= 5$ -1000 mV/s) ile pik akımlarının değişimi (c) pH:11,04 için, tarama hızının ($v= 5$ -1000 mV/s) kareköküne karşı pik akımlarının değişimi (d) pH:11,04 için, tarama hızının ($v= 5$ -1000 mV/s) kareköküne karşı pik potansiyellerinin değişimi

Tablo 4.2.5. 5-Br-PAPS ($1,96 \cdot 10^{-6}$ M) için, B-R tamponu, pH:3,08, 4,51, 6,09'da farklı tarama hızlarında elde edilen katodik pik potansiyelleri ve pik akımları (CV)

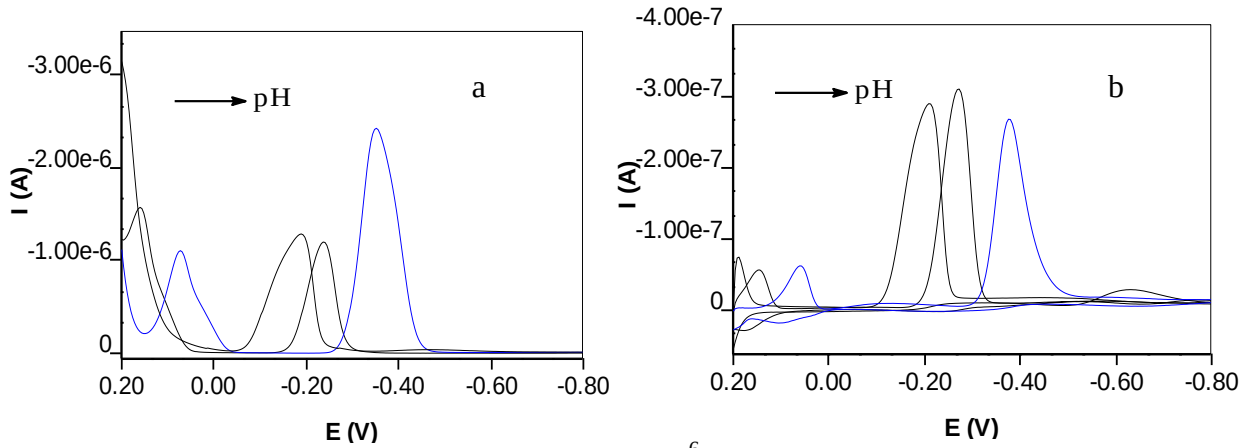
v (mV/s)	pH: 3,08		pH: 4,51		pH: 6,09	
	E (V, Ag/AgCl)	$-I \cdot 10^8$ (A)	E (V, Ag/AgCl)	$-I \cdot 10^8$ (A)	E (V, Ag/AgCl)	$-I \cdot 10^8$ (A)
5	-0,137	0,82	-0,244	0,88	-0,361	0,92
10	-0,149	1,38	-0,258	1,19	-0,373	1,40
20	-0,161	2,09	-0,270	1,88	-0,385	2,25
40	-0,169	2,94	-0,278	2,80	-0,393	3,24
60	-0,173	4,07	-0,282	3,88	-0,401	4,10
80	-0,177	4,67	-0,286	4,09	-0,405	4,71
100	-0,181	5,68	-0,290	4,76	-0,405	5,53
120	-0,185	6,41	-0,294	5,81	-0,409	6,49
140	-0,181	7,02	-0,298	6,42	-0,405	7,20
160	-0,181	7,02	-0,298	7,11	-0,405	7,79
180	-0,185	8,21	-0,298	7,44	-0,409	8,58
200	-0,185	8,53	-0,298	8,19	-0,409	10,10
220	-0,189	9,78	-0,298	9,26	-0,409	10,20
240	-0,189	10,60	-0,302	9,34	-0,409	10,90
260	-0,189	10,50	-0,302	9,96	-0,409	11,70
280	-0,193	11,40	-0,305	10,50	-0,409	12,30
300	-0,189	12,50	-0,302	11,10	-0,409	13,50
320	-0,193	13,30	-0,302	11,40	-0,413	13,40
340	-0,193	13,20	-0,302	12,30	-0,409	14,90
360	-0,193	14,20	-0,305	13,10	-0,409	15,60
380	-0,193	13,90	-0,305	13,90	-0,409	16,90
400	-0,194	14,20	-0,305	14,50	-0,409	17,70
420	-0,194	15,40	-0,305	14,50	-0,413	18,10
440	-0,198	15,20	-0,305	14,70	-0,409	18,50
460	-0,194	16,20	-0,305	15,60	-0,413	19,60
480	-0,194	17,20	-0,309	16,40	-0,409	21,20
500	-0,198	17,70	-0,309	16,00	-0,413	20,80
520	-0,198	19,00	-0,305	17,80	-0,409	21,70
540	-0,198	19,40	-0,309	18,40	-0,413	22,70
560	-0,198	19,60	-0,309	19,10	-0,413	22,80
580	-0,198	20,50	-0,309	19,40	-0,409	24,80
600	-0,198	21,40	-0,309	19,20	-0,413	25,20
620	-0,198	21,70	-0,313	18,90	-0,413	25,60
640	-0,198	23,20	-0,309	21,00	-0,413	26,20
660	-0,198	23,30	-0,309	21,50	-0,413	27,50
680	-0,202	21,30	-0,309	21,50	-0,413	27,10
700	-0,202	22,70	-0,313	23,00	-0,413	28,00
720	-0,202	24,10	-0,313	23,20	-0,413	30,10
740	-0,202	24,80	-0,309	24,40	-0,413	29,70
760	-0,202	25,00	-0,313	24,60	-0,413	31,00
780	-0,202	27,00	-0,309	24,50	-0,413	30,00
800	-0,198	28,10	-0,313	25,10	-0,413	32,60
820	-0,202	28,60	-0,309	26,90	-0,413	32,40
840	-0,202	30,20	-0,309	25,90	-0,413	31,90
860	-0,206	32,30	-0,313	27,40	-0,413	34,10
880	-0,206	32,60	-0,313	25,50	-0,413	34,60
900	-0,202	33,80	-0,313	27,40	-0,413	34,10
920	-0,202	32,10	-0,317	27,30	-0,413	34,20
940	-0,206	33,40	-0,313	28,50	-0,413	36,30
960	-0,206	33,70	-0,313	27,50	-0,413	36,20
980	-0,202	34,50	-0,313	27,30	-0,413	35,60
1000	-0,206	34,40	-0,317	29,00	-0,413	37,60

Tablo 4.2.6. 5-Br-PAPS ($1,96 \cdot 10^{-6}$ M) için, B-R tamponu, pH:7,50, 9,08, 11,04'de farklı tarama hızlarında elde edilen katodik pik potansiyelleri ve pik akımları (CV)

V (MV/S)	PH: 7,50		PH: 9,08		PH: 11,04	
	E (V, Ag/AgCl)	-I.10 ⁸ (A)	E (V, Ag/AgCl)	-I.10 ⁸ (A)	E (V, Ag/AgCl)	-I.10 ⁸ (A)
5	-0,463	0,93	-0,591	0,44	-0,670	0,87
10	-0,479	0,94	-0,583	0,47	-0,686	0,97
20	-0,488	0,78	-0,579	0,62	-0,694	1,08
40	-0,488	1,21	-0,583	0,93	-0,690	1,51
60	-0,492	1,53	-0,591	1,16	-0,690	2,02
80	-0,488	1,55	-0,595	1,35	-0,698	2,51
100	-0,488	1,70	-0,603	1,64	-0,698	2,90
120	-0,488	2,07	-0,599	1,90	-0,698	2,62
140	-0,496	2,24	-0,611	1,92	-0,698	3,03
160	-0,496	2,53	-0,607	2,05	-0,706	3,29
180	-0,500	2,79	-0,623	2,26	-0,702	3,45
200	-0,496	2,74	-0,627	2,00	-0,710	3,86
220	-0,500	2,93	-0,627	2,65	-0,710	4,20
240	-0,500	3,01	-0,639	3,22	-0,722	5,24
260	-0,504	3,33	-0,643	3,51	-0,722	5,96
280	-0,496	3,31	-0,655	4,32	-0,726	6,27
300	-0,496	3,58	-0,655	4,87	-0,726	7,12
320	-0,496	3,83	-0,655	5,07	-0,738	7,35
340	-0,500	3,93	-0,659	5,26	-0,734	8,19
360	-0,500	3,75	-0,659	6,02	-0,738	9,32
380	-0,508	3,74	-0,667	6,59	-0,742	9,28
400	-0,504	4,15	-0,667	6,59	-0,746	10,40
440	-0,504	4,14	-0,670	7,55	-0,742	11,50
500	-0,508	4,97	-0,670	8,24	-0,746	12,50
540	-0,516	5,19	-0,678	8,66	-0,746	12,60
600	-0,524	5,17	-0,678	9,15	-0,750	13,90
640	-0,528	5,27	-0,674	9,10	-0,750	13,30
700	-0,528	5,72	-0,682	10,40	-0,754	14,80
740	-0,532	5,73	-0,591	0,44	-0,670	0,87
800	-0,540	6,38	-0,583	0,47	-0,686	0,97
840	-0,540	6,54	-0,579	0,62	-0,694	1,08
900	-0,536	6,80	-0,583	0,93	-0,690	1,51
940	-0,540	6,93	-0,591	1,16	-0,690	2,02
1000	-0,547	6,69	-0,595	1,35	-0,698	2,51

4.2.2. Asetat Tamponu

Asetat tamponunda $9,90 \cdot 10^{-6}$ M 5-Br-PAPS için, pH:3,5-6,0 aralığında elde edilen bazı SWV ve CV voltamogramları Şekil 4.2.16.'da verilmiştir. Çalışılan pH aralığında belirlenen katodik pik potansiyelleri ve pik akımları Tablo 4.2.7.'de gösterilmiştir. Çalışılan pH aralığında tek bir indirgenme piki gözlenmektedir. Ancak, pozitif potansiyelde bir indirgenme piki daha oluşmakta olup, elde edilen bu veriler, B-R tamponunda elde edilen sonuçlarla uyumludur.

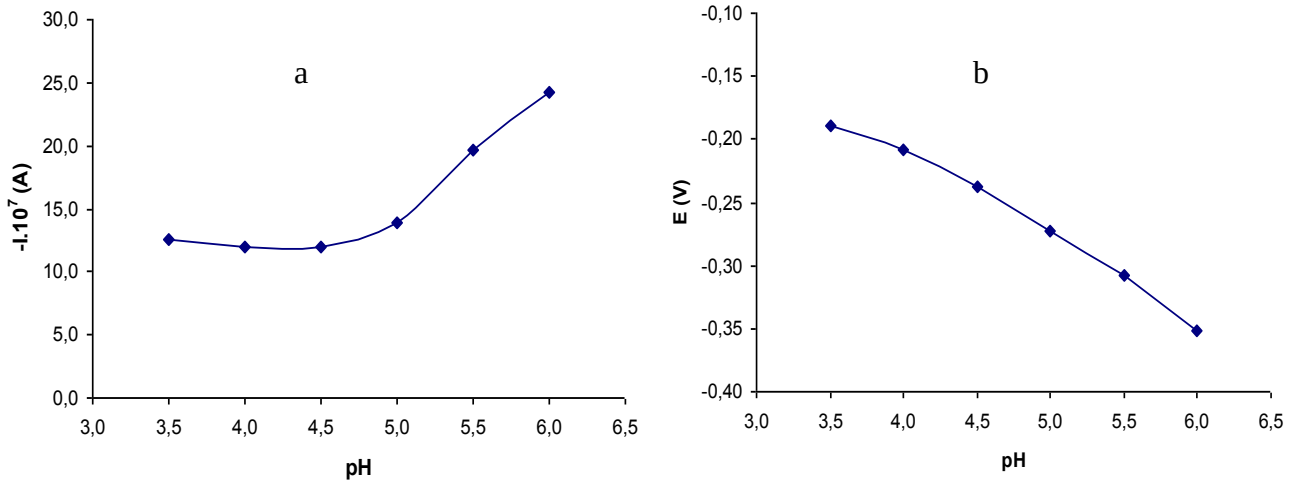


Şekil 4.2.16. Asetat tamponunda $9,90 \cdot 10^{-6}$ M 5-Br-PAPS için pH:3,5-6,0 aralığında elde edilen (a) SWV (b) CV voltamogramları ($v = 200$ mV/s)

Tablo 4.2.7. Asetat tamponunda 5-Br-PAPS'nin ($9,90 \cdot 10^{-6}$ M) katodik pik potansiyelleri ve pik akımlarının pH ile değişimi

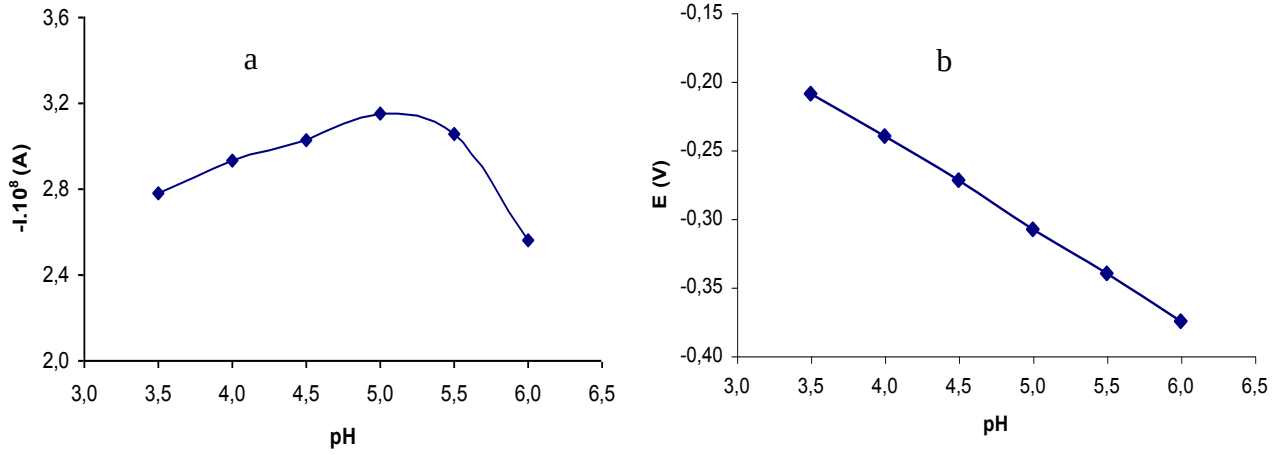
PH	SWV		CV	
	E (V, Ag/AgCl)	$-I \cdot 10^7$ (A)	E (V, Ag/AgCl)	$-I \cdot 10^7$ (A)
3,50	-0,189	12,60	-0,209	2,78
4,00	-0,209	11,90	-0,240	2,93
4,50	-0,237	12,00	-0,272	3,03
5,00	-0,272	13,90	-0,308	3,15
5,50	-0,308	19,60	-0,340	3,06
6,00	-0,352	24,20	-0,375	2,56

Şekil 4.2.16.'da verilen CV voltamogramları incelendiğinde, negatif potansiyelde tersinmez bir indirgenme piki, daha pozitif potansiyelde ise, yarı tersinir bir indirgenme piki gözlenmektedir. Bu sonuçlar, B-R tamponunda elde edilen CV voltamogramları ile uyumludur. SWV voltamogramlarına ait pik akımları ve pik potansiyellerinin pH ile değişimleri, Şekil 4.2.17.'de verilmektedir. Şekil 4.2.17. incelendiğinde, pH:4,5'e kadar, pik akımı yaklaşık sabit kalırken, pH:4,5'den sonra ise, pik akımında bir artış gözlenmekte olup, pik potansiyellerinin ise, pH'nın artmasıyla negatif değerlere doğru kaydığı görülmektedir.



Şekil 4.2.17. Asetat tamponunda $9,90 \cdot 10^{-6}$ M 5-Br-PAPS'nin (a) akım-pH (b) potansiyel-pH değişimleri (SWV, $\nu=200$ mV/s)

Asetat tamponu ortamında (pH:3,5-6,0) elde edilen CV voltamogramlarına ait pik akımları ve pik potansiyellerinin pH ile değişimleri Şekil 4.2.18.'de, SWV ve CV tekniklerine ait pik potansiyellerinin pH ile değişim eşitlikleri ise, Tablo 4.2.8.'de verilmektedir. Şekil 4.2.18. incelendiğinde, pH:3,5-5,0 aralığında pik akımında bir artış, pH:5,0'den sonra ise, pik akımında bir azalma gözlenirken, pik potansiyelleri ise, pH'nın artmasıyla negatif değerlere doğru kaymaktadır.



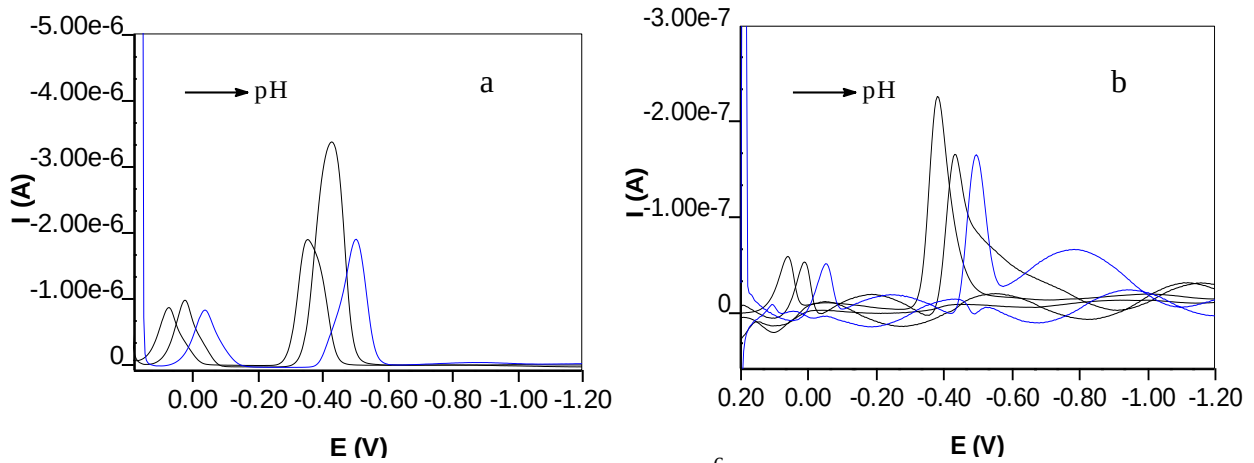
Şekil 4.2.18. Asetat tamponunda $9,90 \cdot 10^{-6}$ M 5-Br-PAPS'nin (a) akım-pH (b) potansiyel-pH değişimleri (CV, $v = 200$ mV/s)

Tablo 4.2.8. 5-Br-PAPS ($9,90 \cdot 10^{-6}$ M) için, Asetat tamponunda elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimi

PH ARALIĞI	EŞİTLİK	R^2	TEKNİK
3,5-6,0	E_p (V) = $0,0502 - 0,0655pH$	0,9853	SWV
3,5-6,0	E_p (V) = $0,0258 - 0,0666pH$	0,9995	CV

4.2.3. Fosfat Tamponu

Fosfat tamponunda $9,90 \cdot 10^{-6}$ M 5-Br-PAPS için, pH:6,0-8,0 aralığında elde edilen SWV ve CV voltamogramları Şekil 4.2.19.'da verilmiştir. Çalışılan pH aralığında belirlenen katodik pik potansiyelleri ve pik akımları Tablo 4.2.9.'da gösterilmiştir. Çalışılan pH aralığında negatif potansiyelde tek bir indirgenme piki gözlenmektedir. Ancak, daha pozitif potansiyelde bir indirgenme piki daha oluşmakta olup, elde edilen bu veriler, B-R tamponunda elde edilen sonuçlarla uyumludur.

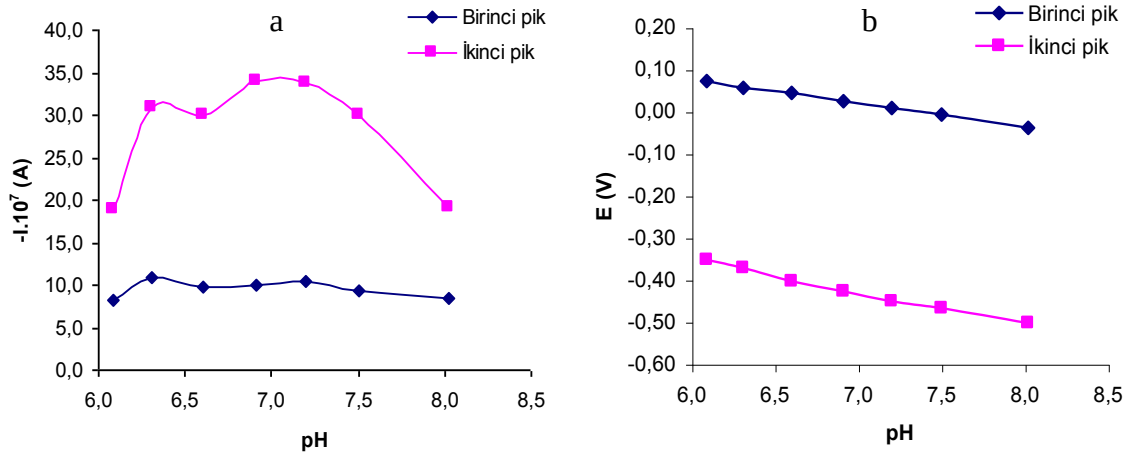


Şekil 4.2.19. Fosfat tamponunda $9,90 \cdot 10^{-6}$ M 5-Br-PAPS için pH:6,0-8,0 aralığında elde edilen (a) SWV (b) CV voltamogramları ($\nu = 200$ mV/s)

Şekil 4.2.19.'da verilen CV voltamogramları incelendiğinde, pH:6,0-7,0 aralığında azo grubunun indirgenmesinden kaynaklanan, negatif potansiyelde tersinmez bir indirgenme piki gözlenirken, pH:7,0-8,0 aralığında ise, yine, azo grubunun indirgenmesinden kaynaklanan, yarı tersinir bir indirgenme piki gözlenmektedir. Bu sonuçlar, B-R tamponunda elde edilen CV voltamogramları ile uyumludur. Negatif potansiyelde oluşan indirgenme pikine göre, daha pozitif potansiyelde ise, yarı tersinir bir indirgenme piki gözlenmektedir. SWV tekniğine ait pik akımları ve pik potansiyellerinin pH ile değişimleri Şekil 4.2.20.'de verilmektedir. Şekil 4.2.20. incelendiğinde, pH:6,0-6,3 aralığında birinci ve ikinci pik akımında artma, pH:6,3-6,6 aralığında bir azalma, pH:6,6-7,2 aralığında tekrar bir artma ve sonra ise, tekrar bir azalma gözlenirken, pik potansiyellerinin ise, pH'nın artmasıyla negatif değerlere doğru kaydığı görülmektedir.

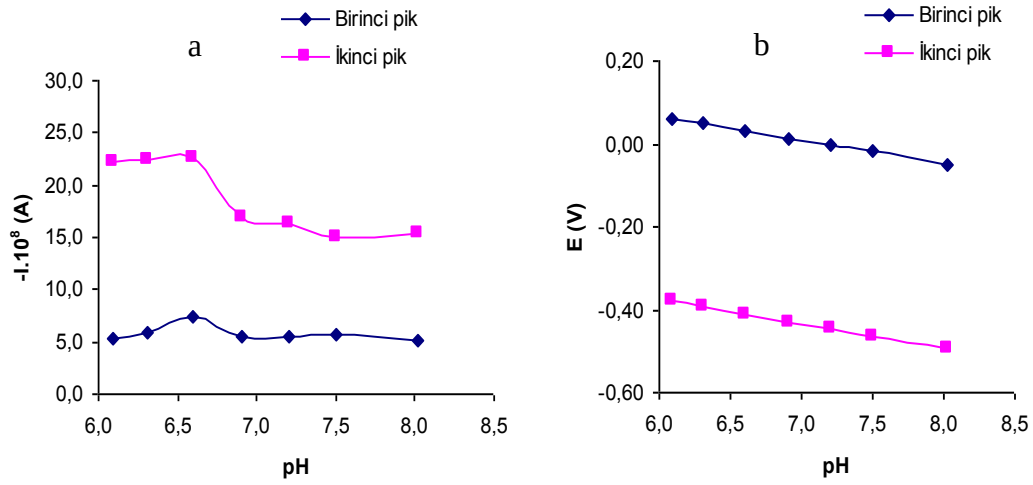
Tablo 4.2.9. Fosfat tamponunda 5-Br-PAPS'nin ($9,90 \cdot 10^{-6}$ M) katodik pik potansiyelleri ve pik akımlarının pH ile değişimi

PH	KATODİK PİK	SWV		CV	
		E (V, Ag/AgCl)	$-I \cdot 10^7$ (A)	E (V, Ag/AgCl)	$-I \cdot 10^7$ (A)
6,09	Birinci pik	0,073	8,29	0,061	0,54
	İkinci pik	-0,352	19,00	-0,379	2,22
6,31	Birinci pik	0,057	11,00	0,049	0,60
	İkinci pik	-0,371	31,00	-0,395	2,24
6,60	Birinci pik	0,045	9,72	0,029	0,75
	İkinci pik	-0,403	29,90	-0,411	2,26
6,91	Birinci pik	0,025	9,89	0,013	0,56
	İkinci pik	-0,427	33,90	-0,431	1,69
7,20	Birinci pik	0,009	10,40	-0,002	0,55
	İkinci pik	-0,451	33,80	-0,447	1,64
7,50	Birinci pik	-0,006	9,23	-0,018	0,56
	İkinci pik	-0,467	29,90	-0,467	1,50
8,02	Birinci pik	-0,038	8,51	-0,050	0,52
	İkinci pik	-0,502	19,20	-0,494	1,53



Şekil 4.2.20. Fosfat tamponunda $9,90 \cdot 10^{-6}$ M 5-Br-PAPS'nin (a) akım-pH (b) potansiyel-pH değişimleri (SWV, $\nu = 200$ mV/s)

Fosfat tamponu ortamında $9,90 \cdot 10^{-6}$ M 5-Br-PAPS için, pH:6,0-8,0 aralığında elde edilen CV voltamogramlarına ait pik akımları ve pik potansiyellerinin pH ile değişimleri Şekil 4.2.21.'de, SWV ve CV tekniklerine ait pik potansiyellerinin pH ile değişim eşitlikleri ise, Tablo 4.2.10.'da verilmektedir. Şekil 4.2.21. incelendiğinde, pH:6,0-6,6 aralığında birinci ve ikinci pik akımında artma, pH:6,6-7,5 aralığında bir azalma gözlenirken, pH'nın artmasıyla birinci ve ikinci pik akımına ait potansiyellerin ise, negatif değerlere doğru kaydığı görülmektedir.



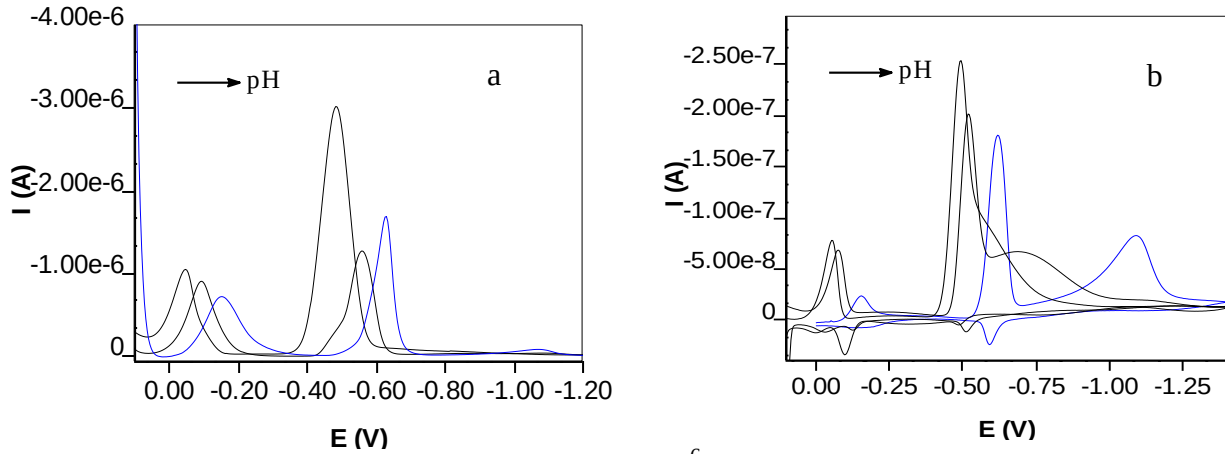
Şekil 4.2.21. Fosfat tamponunda $9,90 \cdot 10^{-6}$ M 5-Br-PAPS'nin (a) akım-pH (b) potansiyel-pH değişimleri (CV, $v = 200$ mV/s)

Tablo 4.2.10. 5-Br-PAPS ($9,90 \cdot 10^{-6}$ M) için, Fosfat tamponunda elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimi

PH ARALIĞI	EŞİTLİK	R ²	TEKNİK
6,0-8,0 (Birinci pik)	$E_p (V) = 0,4168-0,0566pH$	0,9985	SWV
6,0-8,0 (İkinci pik)	$E_p (V) = 0,1168-0,0779pH$	0,9888	SWV
6,0-8,0 (Birinci pik)	$E_p (V) = 0,4077-0,0570pH$	0,9990	CV
6,0-8,0 (İkinci pik)	$E_p (V) = -0,0177-0,0596pH$	0,9986	CV

4.2.4. Borat Tamponu

Borat tamponunda $9,90 \cdot 10^{-6}$ M 5-Br-PAPS için, pH:8,0-10,0 aralığında elde edilen SWV ve CV voltamogramları Şekil 4.2.22.'de verilmiştir. Çalışılan pH aralığında belirlenen katodik pik potansiyelleri ve pik akımları Tablo 4.2.11.'de gösterilmiştir. Çalışılan pH aralığında negatif potansiyelde tek bir indirgenme piki gözlenmektedir. Ancak, azo grubunun indirgenmesinden kaynaklanan pikten, daha pozitif potansiyelde bir indirgenme piki daha oluşmaktadır. Elde edilen bu veriler, B-R tamponunda elde edilen sonuçlarla da uyumludur.



Şekil 4.2.22. Borat tamponunda $9,90 \cdot 10^{-6}$ M 5-Br-PAPS için pH:8,0-10,0 aralığında elde edilen (a) SWV (b) CV voltamogramları ($\nu = 200$ mV/s)

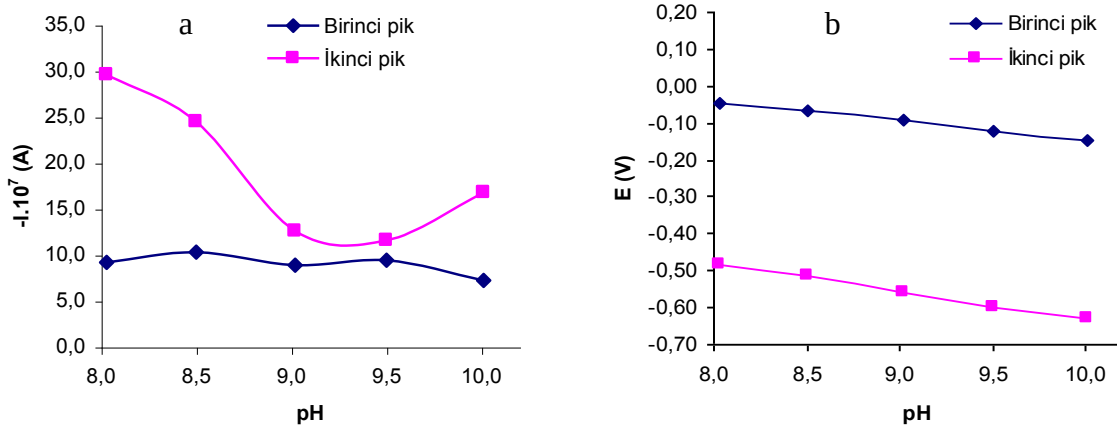
Tablo 4.2.11. Borat tamponunda 5-Br-PAPS'nin ($9,90 \cdot 10^{-6}$ M) katodik pik potansiyelleri ve pik akımlarının pH ile değişimi

PH	KATODİK PİK	SWV		CV	
		E (V, Ag/AgCl)	-I.10 ⁷ (A)	E (V, Ag/AgCl)	-I.10 ⁷ (A)
8,03	Birinci pik	-0,046	9,19	-0,054	0,77
	İkinci pik	-0,482	29,6	-0,494	2,49
8,50	Birinci pik	-0,066	10,3	-0,078	0,61
	İkinci pik	-0,514	24,5	-0,518	1,67
9,02	Birinci pik	-0,094	8,87	-0,102	0,42
	İkinci pik	-0,558	12,6	-0,558	1,54
9,50	Birinci pik	-0,121	9,44	-0,127	0,37
	İkinci pik	-0,598	11,6	-0,591	1,72
10,01	Birinci pik	-0,149	7,23	-0,155	0,22
	İkinci pik	-0,629	16,8	-0,619	1,73

Şekil 4.2.22.'de verilen CV voltamogramları incelendiğinde, negatif potansiyelde yarı tersinir bir indirgenme piki gözlenirken, daha pozitif potansiyelde ise, yarı tersinir bir indirgenme piki daha gözlenmektedir. Bu sonuçlar, B-R tamponunda elde edilen CV voltamogramları (Şekil 4.2.7.) ile uyumludur. SWV tekniği ile elde edilen pik akımları ve pik potansiyellerinin pH ile değişimleri Şekil 4.2.23.'de, SWV ve CV tekniklerine ait pik potansiyellerinin pH ile değişim eşitlikleri ise, Tablo 4.2.12.'de verilmektedir. Şekil 4.2.23. incelendiğinde, ikinci pik akımında pH:8,0-9,5 aralığında bir azalma, pH:9,5'den sonra bir artış gözlenirken, pik potansiyellerinin ise, pH'nın artmasıyla negatif değerlere doğru kaydığı görülmektedir.

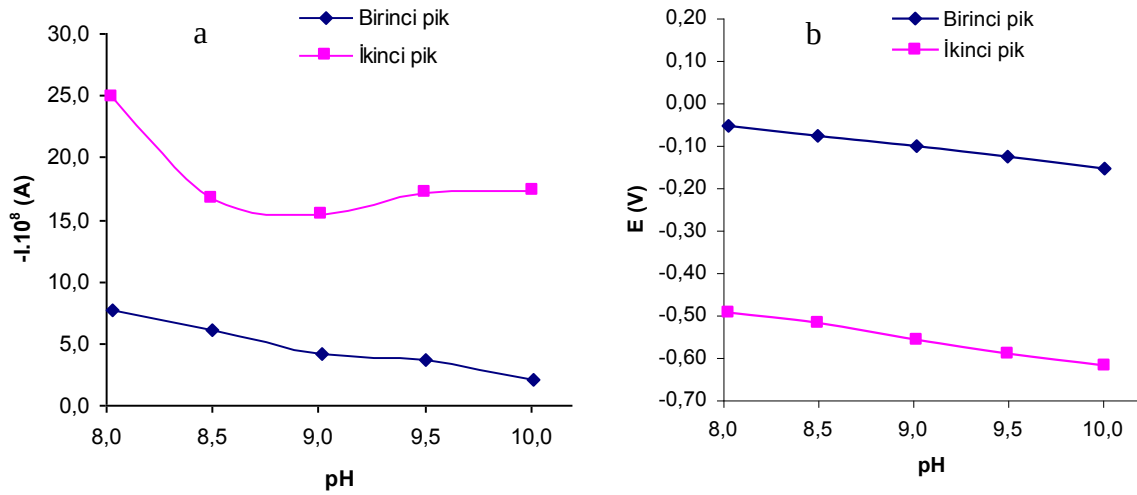
Tablo 4.2.12. 5-Br-PAPS ($9,90 \cdot 10^{-6}$ M) için, Borat tamponunda elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimi

PH ARALIĞI	EŞİTLİK	R ²	TEKNİK
8,0-10,0 (Birinci pik)	$E_p (V) = 0,3791-0,0526pH$	0,9974	SWV
8,0-10,0 (İkinci pik)	$E_p (V) = 0,1306-0,0762pH$	0,9969	SWV
8,0-10,0 (Birinci pik)	$E_p (V) = 0,3533-0,0506pH$	0,9991	CV
8,0-10,0 (İkinci pik)	$E_p (V) = 0,0311-0,0651pH$	0,9960	CV



Şekil 4.2.23. Borat tamponunda $9,90 \cdot 10^{-6}$ M 5-Br-PAPS'nin (a) akım-pH (b) potansiyel-pH değişimleri (SWV, $v = 200$ mV/s)

5-Br-PAPS için, borat tamponu ortamında pH:8,0-10,0 aralığında elde edilen CV voltamogramlarına ait pik akımları ve pik potansiyellerinin pH ile değişimleri, sırayla Şekil 4.2.24.'de verilmektedir. Şekil 4.2.24. incelendiğinde, ikinci pik akımında pH:8,0-9,0 aralığında bir azalma, pH:9,0'dan sonra ise bir artış gözlenmektedir. Elde edilen bu sonuç, SWV tekniği ile elde edilen değişimle uyumludur. Birinci pik akımında ise, çalışılan pH aralığında bir azalma gözlenmektedir. Şekil 4.2.24.'de verilen pik potansiyellerinin pH ile değişimi incelendiğinde ise, pik potansiyellerinin pH'nın artmasıyla negatif değerlere doğru kaydığı görülmektedir.

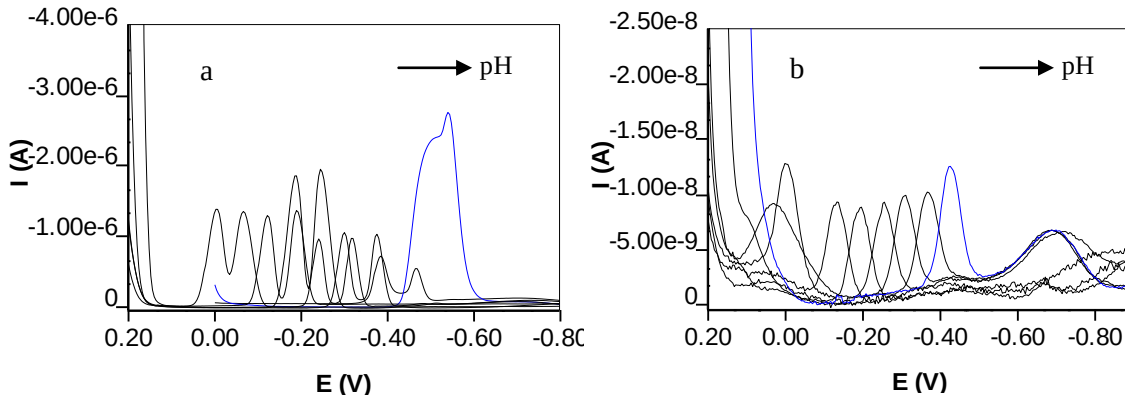


Şekil 4.2.24. Borat tamponunda $9,90 \cdot 10^{-6}$ M 5-Br-PAPS'nin (a) akım-pH (b) potansiyel-pH değişimleri (CV, $v = 200$ mV/s)

4.3. 4-METİL-5-(SÜLFOMETİLAMİNO)-2-(2-TİAZOLAZO)BENZOİK ASİT

4.3.1. Britton-Robinson Tamponu

TAMSMB boyarmaddesinin indirgenme reaksiyon mekanizmasını anlamak, pik potansiyeli (E) ve pik akımının (I) pH ile değişimini incelemek amacıyla, pH 2,0-12,0 aralığında kullanılmaya uygun olan Britton-Robinson tamponu seçilmiştir. Hazırlanan boyarmaddenin doymuş çözeltisinden (10^{-3} M) 100 μ l alınarak polarografik hücredeki tampon çözeltisine eklenerek Bölüm 3.6.1.'deki deneysel şartlarda, Tablo 4.3.1. ve Tablo 4.3.2.'de verilen pH değerlerinde SWV voltamogramları ve DPP polarogramları kaydedilmiştir. Çalışılan pH aralığında belirlenen katodik pik potansiyelleri ve pik akımları Tablo 4.3.1. ve Tablo 4.3.2.'de gösterilmiştir. Örnek olarak elde edilen bazı SWV voltamogramları ve DPP polarogramları Şekil 4.3.1.'de verilmiştir. SWV ve DPP teknikleri ile elde edilen pik potansiyellerinin ve pik akımlarının pH ile değişimleri sırayla, Şekil 4.3.2. ve Şekil 4.3.3.'de verilmiştir.



Şekil 4.3.1. Britton Robinson tamponunda TAMSMB için, (a) SWV pH:3,08, 5,02, 6,00, 7,06, 8,05, 9,50, 11,01'de elde edilen voltamogramlar, $v=200$ mV/s (b) DPP pH: 3,09, 5,02, 6,02, 7,03, 8,01, 9,01, 10,01'de elde edilen polarogramlar, $v=4$ mV/s

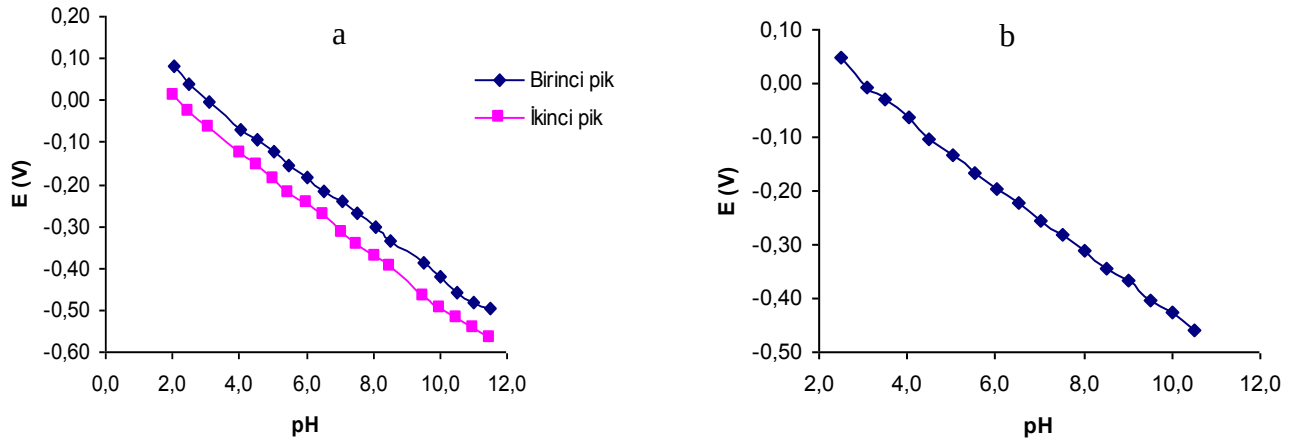
SWV tekniği ile elde edilen voltamogramlar incelendiğinde, çalışılan pH aralığında (pH:2,0-12,0) iki tane indirgenme piki oluşmakta ve pH:10,5'den sonra birinci pik omuz şekline dönüşmektedir. DPP polarogramları incelendiğinde ise, çalışılan pH aralığında tek bir indirgenme piki oluşmaktadır.

Tablo 4.3.1. Britton-Robinson tamponunda TAMSMB'nin katodik pik potansiyelleri ve pik akımlarının pH ile değişimi (SWV)

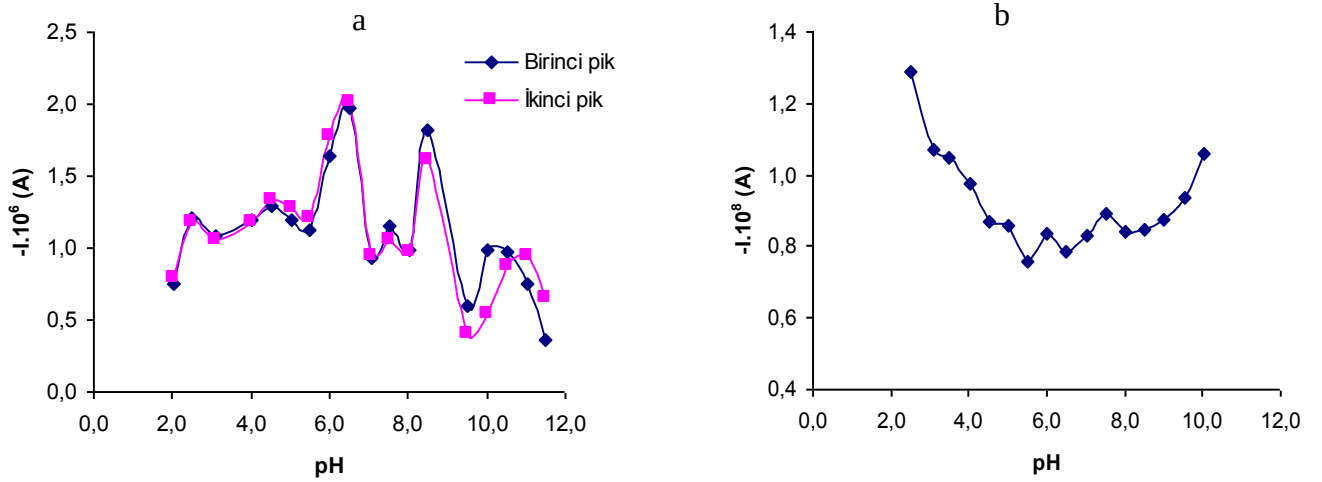
PH	SWV (BİRİNCİ PİK)		SWV (İKİNCİ PİK)	
	E (V, Ag/AgCl)	-I.10 ⁶ (A)	E (V, Ag/AgCl)	-I.10 ⁶ (A)
2,05	0,081	0,75	0,009	0,80
2,50	0,037	1,21	-0,026	1,18
3,08	-0,002	1,09	-0,066	1,06
4,04	-0,070	1,19	-0,125	1,18
4,51	-0,094	1,29	-0,157	1,34
5,02	-0,121	1,19	-0,189	1,28
5,50	-0,153	1,12	-0,221	1,21
6,00	-0,185	1,64	-0,244	1,78
6,51	-0,217	1,97	-0,272	2,02
7,06	-0,240	0,92	-0,316	0,94
7,51	-0,268	1,15	-0,344	1,05
8,05	-0,300	0,99	-0,375	0,97
8,51	-0,333	1,82	-0,397	1,61
9,50	-0,385	0,60	-0,468	0,40
10,03	-0,421	0,99	-0,496	0,55
10,51	-0,460	0,97	-0,520	0,87
11,01	-0,480	0,75	-0,544	0,95
11,51	-0,496	0,36	-0,567	0,65

Tablo 4.3.2. Britton-Robinson tamponunda TAMSMB'nin katodik pik potansiyelleri ve pik akımlarının pH ile değişimi (DPP)

PH	DPP	
	E (V, Ag/AgCl)	-I.10 ⁸ (A)
2,04	-	-
2,51	0,049	1,29
3,09	-0,006	1,07
3,50	-0,030	1,05
4,02	-0,062	0,97
4,51	-0,102	0,87
5,02	-0,133	0,86
5,51	-0,165	0,76
6,02	-0,197	0,84
6,51	-0,221	0,79
7,03	-0,256	0,83
7,51	-0,280	0,89
8,01	-0,312	0,84
8,53	-0,344	0,85
9,01	-0,367	0,87
9,52	-0,403	0,94
10,01	-0,427	1,06
10,52	-0,459	3,69

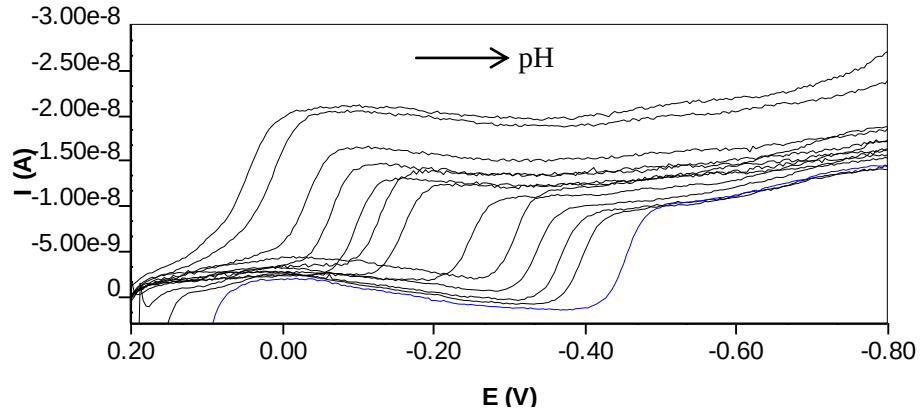


Şekil 4.3.2. Britton Robinson tamponunda TAMSMB için, pik potansiyellerinin pH ile değişimi (a) SWV, $v = 200$ mV/s (b) DPP, $v = 4$ mV/s



Şekil 4.3.3. Britton Robinson tamponunda TAMSMB için, pik akımlarının pH ile değişimi (a) SWV, $v = 200$ mV/s (b) DPP, $v = 4$ mV/s

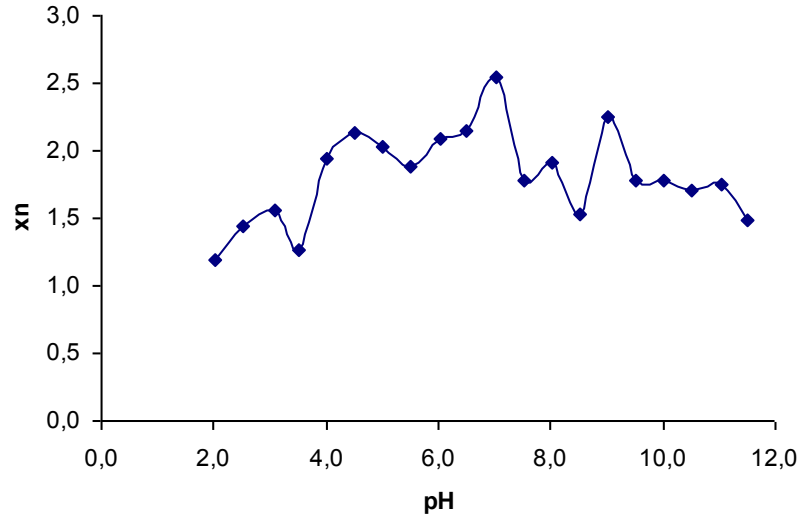
Şekil 4.3.4.'de pH:2,0-12,0 aralığında elde edilen DCP polarogramları verilmiştir. Bu polarogramlardan yararlanarak elektron sayılarını belirlemek amacıyla, Heyrovsky-Ilkovic eşitliği kullanılmıştır (Bölüm 2.2.3.). Potansiyele karşı $\log [I/(I_d-I)]$ ifadesi grafiğe geçirilirse, eğim $-\alpha nF/2,303RT$ değerine eşit olur. Azo bileşiği için, Britton-Robinson tamponunda pH:2,0-12,0 aralığında elde edilen αn ve $E_{1/2}$ değerleri Tablo 4.3.3.'de, αn değerlerinin pH ile değişimi Şekil 4.3.5.'de, $E_{1/2}$ değerlerinin pH ile değişimi ise, Şekil 4.3.6.'da verilmiştir.



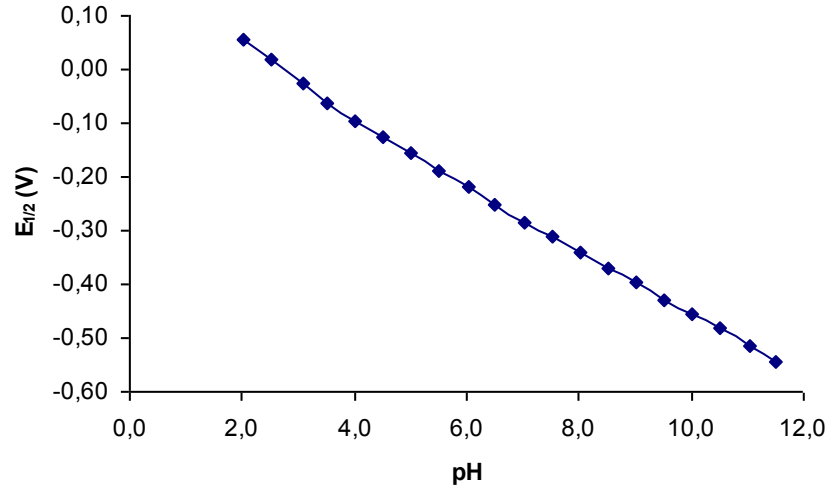
Şekil 4.3.4. Britton Robinson tamponunda TAMSMB için pH:2,0-12,0 aralığında elde edilen DCP polarogramları ($v=4$ mV/s)

Tablo 4.3.3. B-R tamponunda TAMSMB için bulunan αn ve $E_{1/2}$ değerleri

PH	αN	$E_{1/2}$ (V, AG/AGCL)	PH	αN	$E_{1/2}$ (V, AG/AGCL)
2,04	1,18	0,055	7,03	2,54	-0,284
2,51	1,44	0,020	7,51	1,78	-0,312
3,09	1,56	-0,027	8,01	1,91	-0,341
3,50	1,26	-0,064	8,53	1,53	-0,371
4,02	1,94	-0,095	9,01	2,25	-0,397
4,51	2,14	-0,127	9,52	1,77	-0,428
5,00	2,04	-0,155	10,01	1,78	-0,457
5,51	1,88	-0,187	10,52	1,71	-0,483
6,02	2,09	-0,218	11,03	1,75	-0,515
6,51	2,15	-0,252			

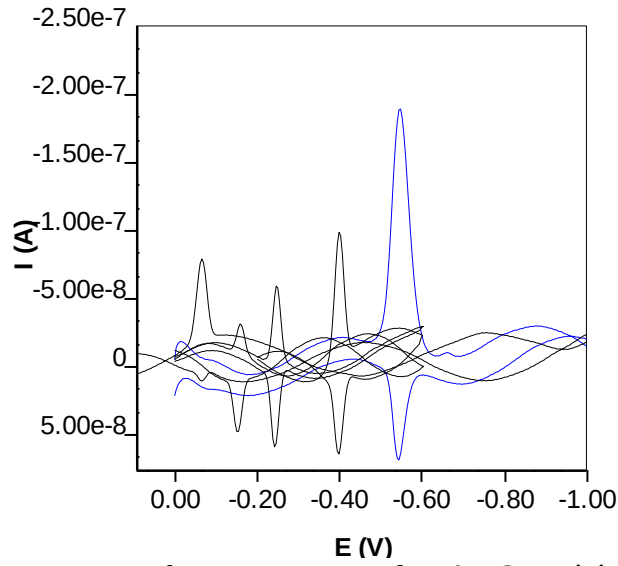


Şekil 4.3.5. Britton-Robinson tamponunda TAMSMB için α_n ($x = \alpha$) değerlerinin pH ile değişimi



Şekil 4.3.6. Britton-Robinson tamponunda TAMSMB için $E_{1/2}$ -pH değişimi

B-R tamponunda TAMSMB için, pH:2,0-12,0 aralığında elde edilen bazı CV voltamogramları Şekil 4.3.7.'de verilmiştir. Şekil 4.3.7.'deki CV voltamogramları incelendiğinde, B-R tamponunda pH:2,0-12,0 aralığında tersinir bir indirgenme piki gözlenmektedir. Çalışılan pH aralığında CV tekniği ile belirlenen katodik pik potansiyelleri ve pik akımları Tablo 4.3.4.'de gösterilmiştir. Şekil 4.3.4. ve Şekil 4.3.6.'da görüldüğü gibi, yarı dalga potansiyelleri pH ile negatif değerlere doğru kaymaktadır ve çalışılan pH aralığında tek bir indirgenme dalgası görülmektedir.



Şekil 4.3.7. Britton Robinson tamponunda TAMSMB için pH:3,50, 5,02, 6,51, 9,05, 11,51'de elde edilen CV voltamogramları ($v= 200$ mV/s)

Tablo 4.3.4. Britton-Robinson tamponunda TAMSMB'nin katodik pik potansiyelleri ve pik akımlarının pH ile değişimi (CV)

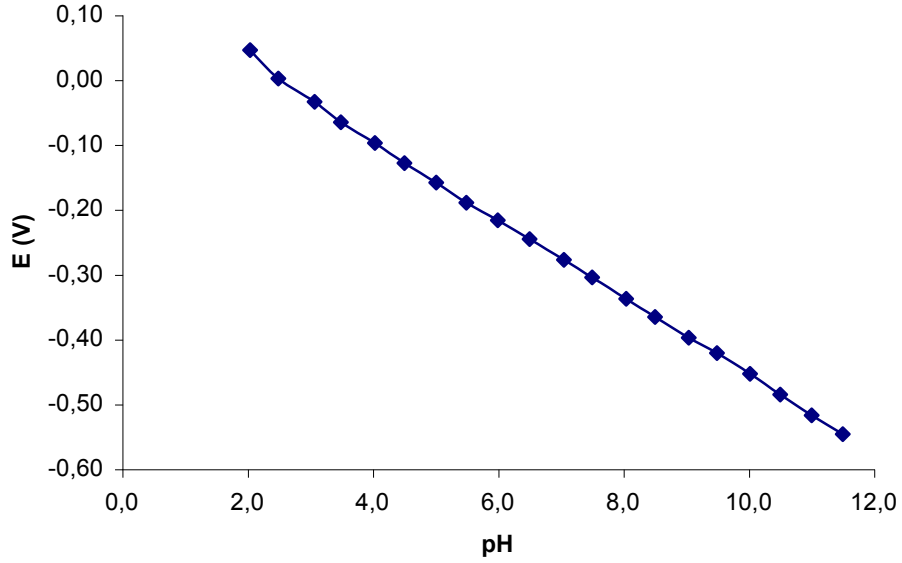
PH	CV	
	E (V, Ag/AgCl)	-I.10 ⁸ (A)
2,05	0,045	0,89
2,50	0,002	1,50
3,08	-0,034	3,08
3,50	-0,066	6,09
4,04	-0,098	4,64
4,51	-0,129	2,21
5,02	-0,159	2,33
5,50	-0,190	1,80
6,00	-0,217	5,86
6,51	-0,246	5,67
7,06	-0,278	3,00
7,51	-0,305	2,75
8,05	-0,338	4,43
8,51	-0,366	4,81
9,05	-0,398	4,11
9,50	-0,422	1,48
10,03	-0,454	3,31
10,51	-0,486	6,37

TAMSMB için, Britton-Robinson tamponunda elde edilen SWV, DPP ve CV tekniklerine ait pik potansiyellerinin pH ile değişim eşitlikleri Tablo 4.3.5.'de gösterilmiştir.

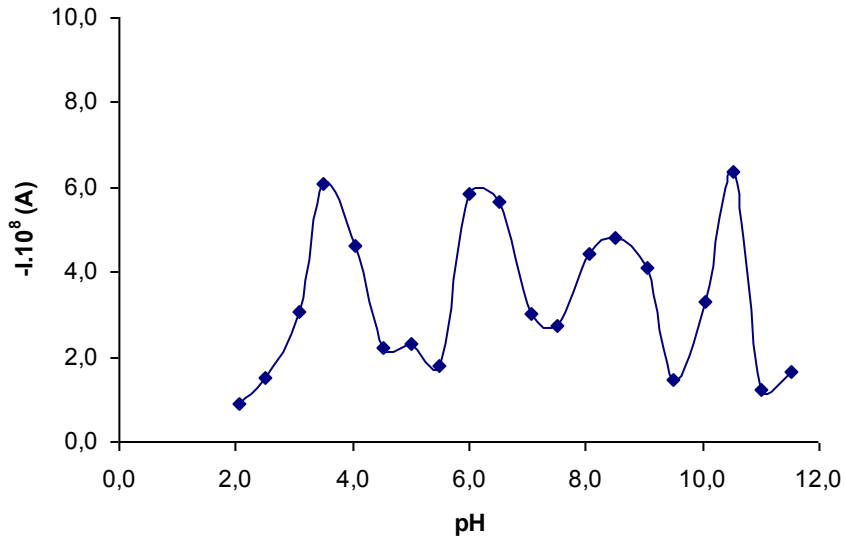
Tablo 4.3.5. TAMSMB için B-R tamponunda elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimi

PH ARALIĞI	EŞİTLİK	R ²	TEKNİK
2,0-12,0 (Birinci pik)	$E_p (V) = 0,1843-0,0604pH$	0,9981	SWV
2,0-12,0 (İkinci pik)	$E_p (V) = 0,1225-0,0612pH$	0,9986	SWV
2,0-12,0	$E_p (V) = 0,1837-0,0617pH$	0,9978	DPP
2,0-12,0	$E_p (V) = 0,1517-0,0608pH$	0,9991	CV

CV tekniği ile elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimi şekil 4.3.7.'de, pik akımlarının pH ile değişimi ise, şekil 4.3.8.'de verilmiştir.

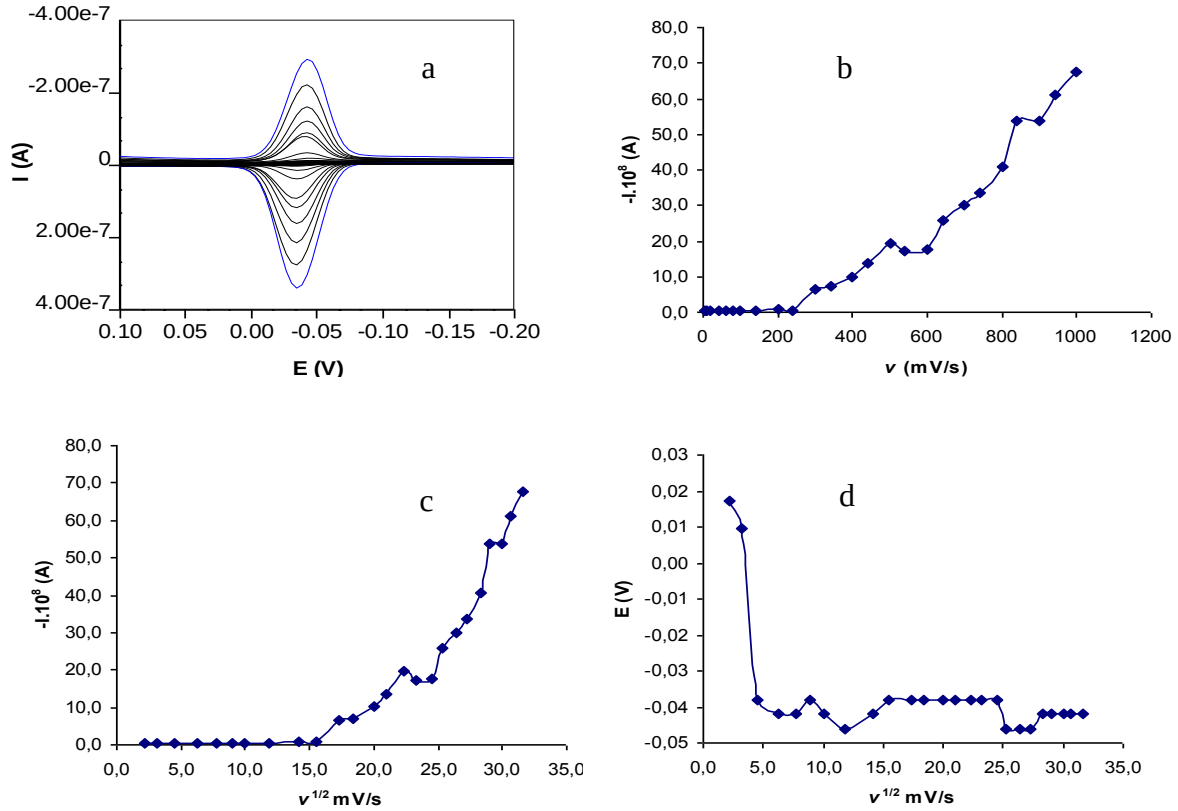


şekil 4.3.8. Britton Robinson tamponunda TAMSMB için pH:2,0-12,0 aralığında elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimi (CV, $v=200$ mV/s)

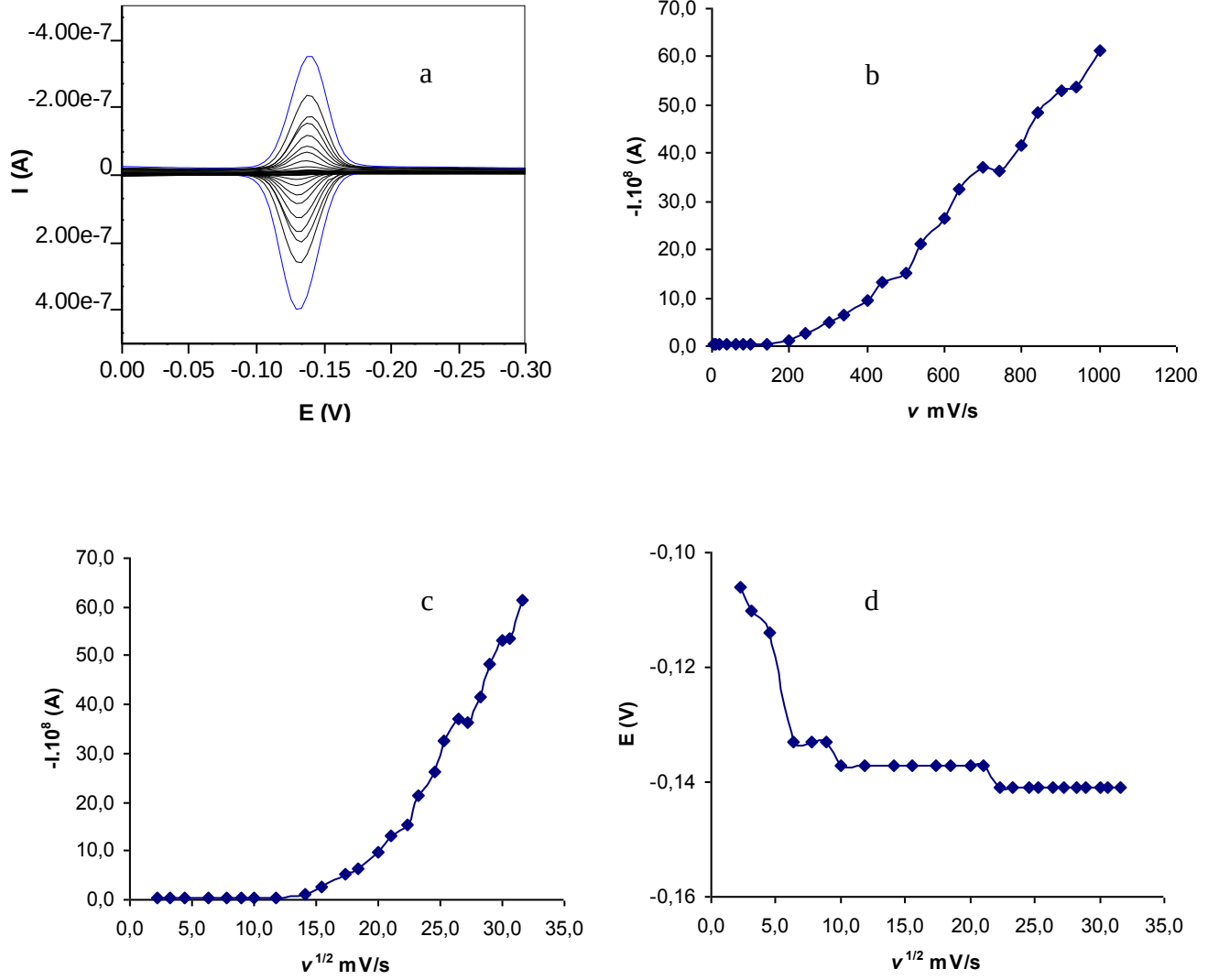


şekil 4.3.9. Britton Robinson tamponunda TAMSMB için pH:2,0-12,0 aralığında elde edilen pik akımlarının pH ile değişimi (CV, $v=200$ mV/s)

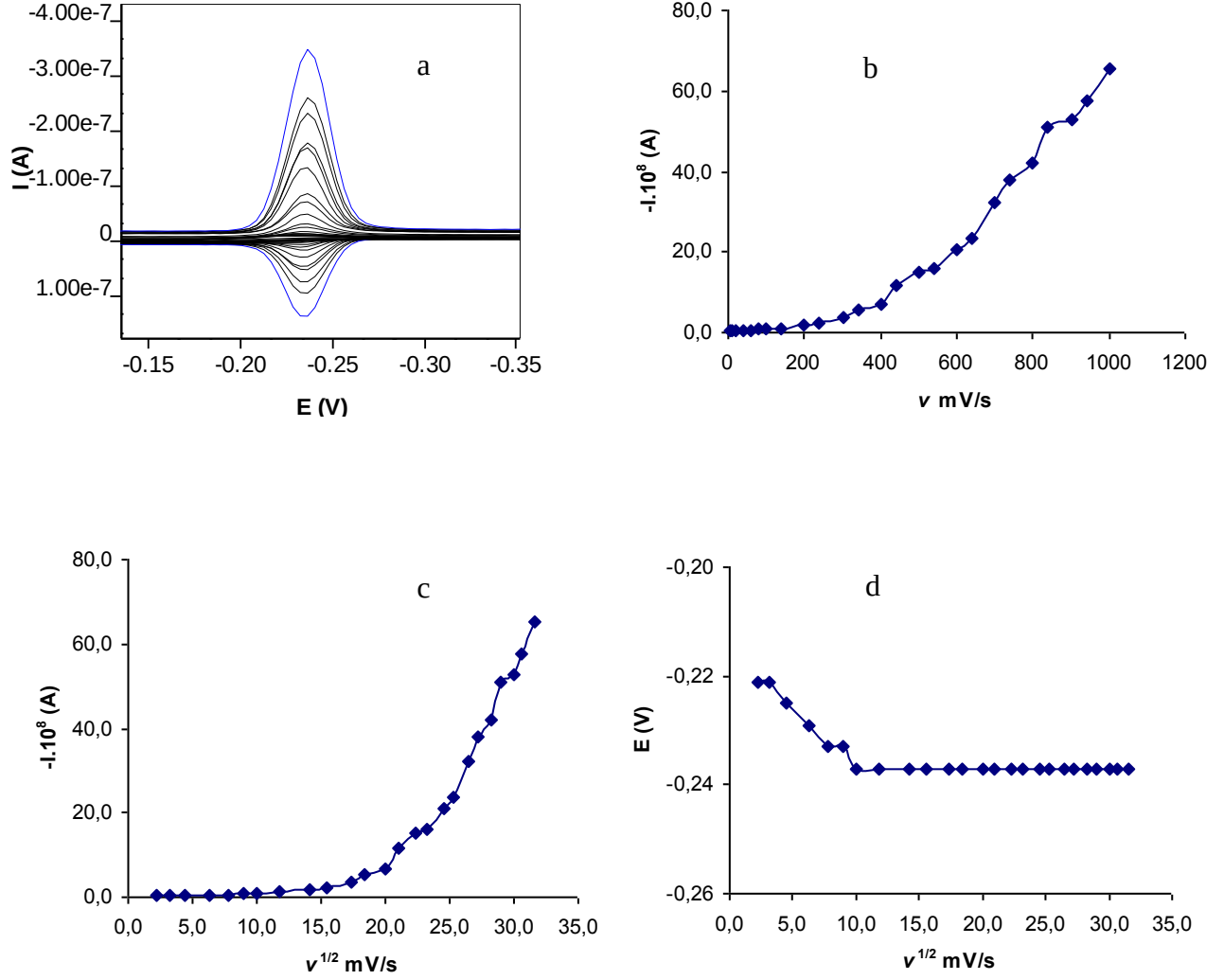
TAMSMB ($9,80 \cdot 10^{-6}$ M) için, farklı tarama hızlarında ($v=5-1000$ mV/s), B-R tamponu, pH:3,05, 4,50, 6,07, 7,01, 9,51 ve 11,08’de elde edilen CV voltamogramları, pik akımlarının tarama hızı ve tarama hızının karekökü ile değişimleri, pik potansiyellerinin tarama hızının karekökü ile değişimleri sırayla Şekil 4.3.10., 4.3.11., 4.3.12., 4.3.13., 4.3.14. ve 4.3.15.’de verilmiştir. TAMSMB ($9,80 \cdot 10^{-6}$ M) için, farklı tarama hızlarında ($v=5-1000$ mV/s), B-R tamponu, pH:3,05, 4,50, 6,07, 7,01, 9,51 ve 11,08’de elde edilen pik potansiyelleri ve pik akımlarının tarama hızı ile değişimleri ise, Tablo 4.3.6. ve Tablo 4.3.7.’de gösterilmiştir.



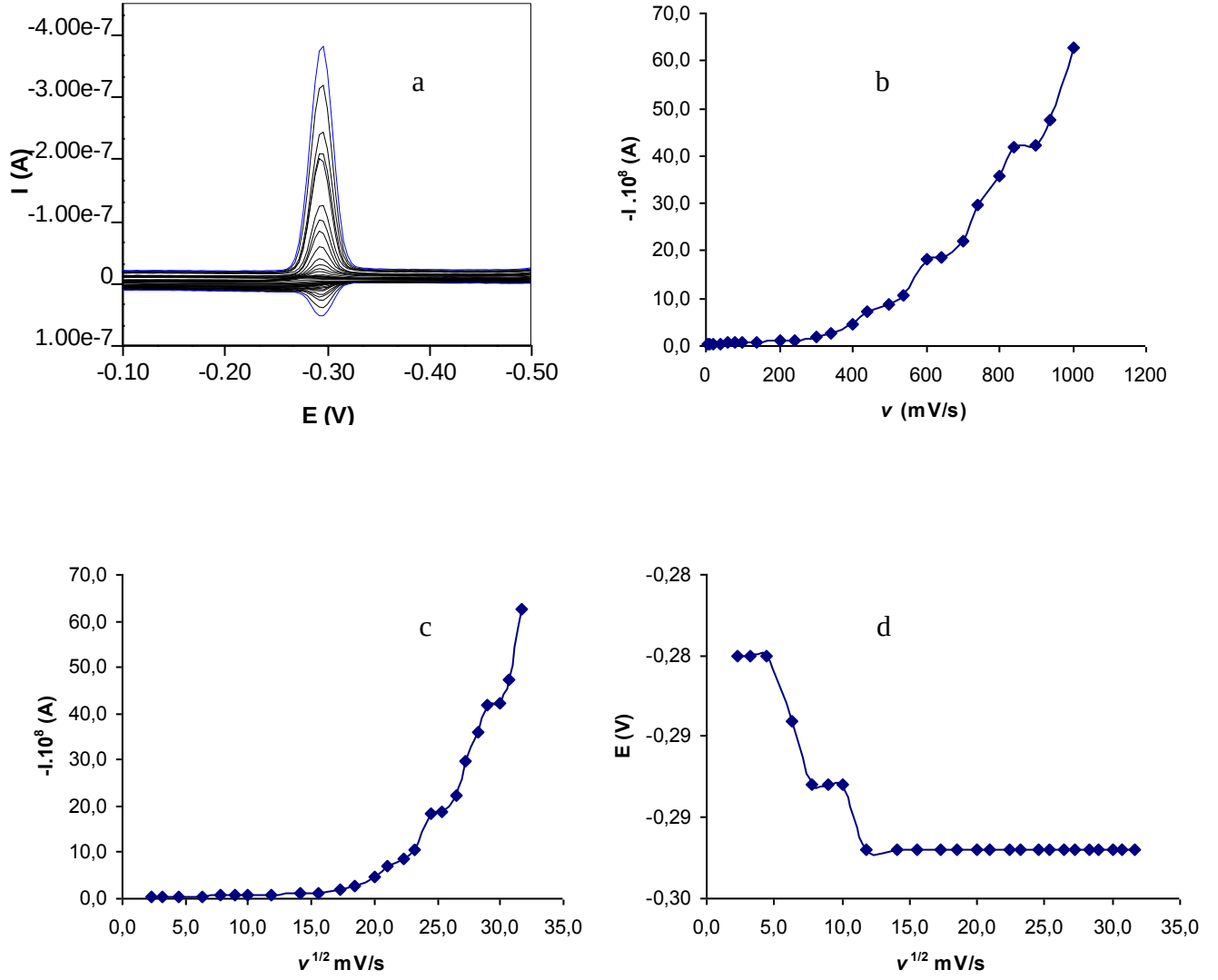
Şekil 4.3.10. TAMSMB için (a) Farklı tarama hızlarında ($v= 5-1000$ mV/s) B-R tamponu pH:3,05’de elde edilen CV voltamogramları (b) pH:3,05 için, tarama hızı ($v= 5-1000$ mV/s) ile pik akımlarının değişimi (c) pH:3,05 için, tarama hızının ($v= 5-1000$ mV/s) kareköküne karşı pik akımlarının değişimi (d) pH:3,05 için, tarama hızının ($v= 5-1000$ mV/s) kareköküne karşı pik potansiyellerinin değişimi



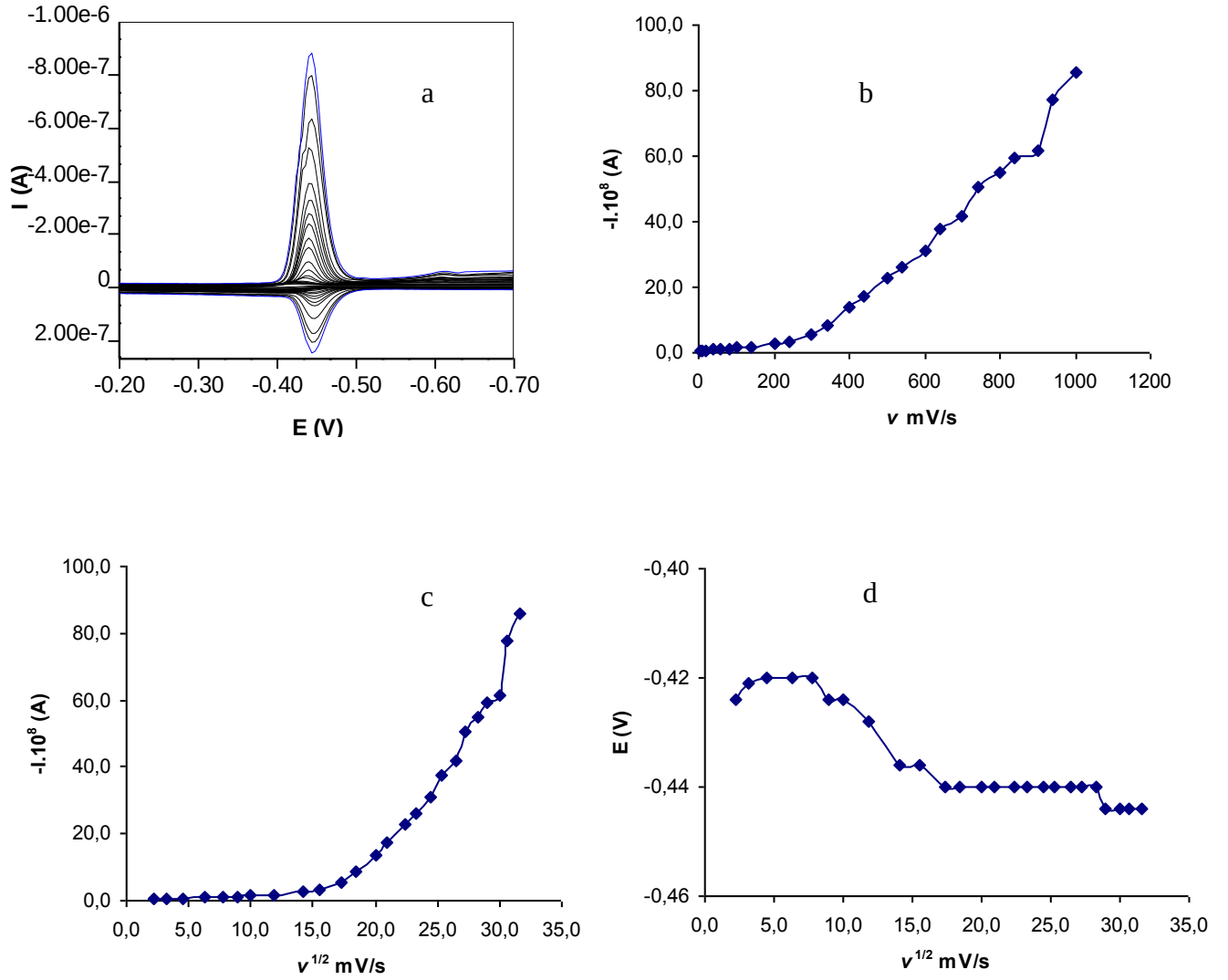
Şekil 4.3.11. TAMSMB için (a) Farklı tarama hızlarında ($\nu = 5-1000$ mV/s) B-R tamponu pH:4,50'de elde edilen CV voltamogramları (b) pH:4,50 için, tarama hızı ($\nu = 5-1000$ mV/s) ile pik akımlarının değişimi (c) pH:4,50 için, tarama hızının ($\nu = 5-1000$ mV/s) kareköküne karşı pik akımlarının değişimi (d) pH:4,50 için, tarama hızının ($\nu = 5-1000$ mV/s) kareköküne karşı pik potansiyellerinin değişimi



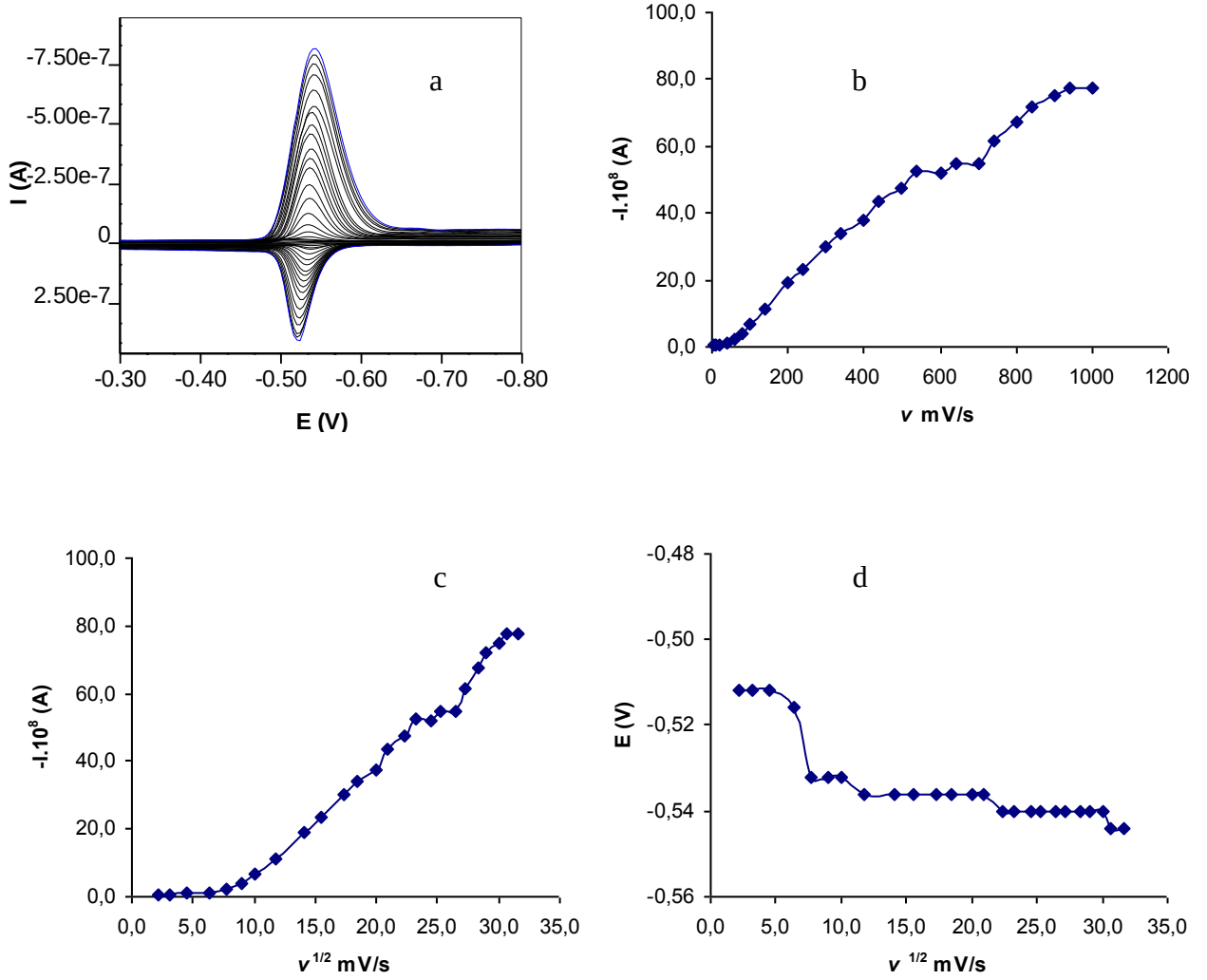
Şekil 4.3.12. TAMSMB için (a) Farklı tarama hızlarında ($\nu = 5$ -1000 mV/s) B-R tamponu pH:6,07’de elde edilen CV voltamogramları (b) pH:6,07 için, tarama hızı ($\nu = 5$ -1000 mV/s) ile pik akımlarının değişimi (c) pH:6,07 için, tarama hızının ($\nu = 5$ -1000 mV/s) kareköküne karşı pik akımlarının değişimi (d) pH:6,07 için, tarama hızının ($\nu = 5$ -1000 mV/s) kareköküne karşı pik potansiyellerinin değişimi



Şekil 4.3.13. TAMSMB için (a) Farklı tarama hızlarında ($v = 5-1000$ mV/s) B-R tamponu pH:7,01’de elde edilen CV voltamogramları (b) pH:7,01 için, tarama hızı ($v = 5-1000$ mV/s) ile pik akımlarının değişimi (c) pH:7,01 için, tarama hızının ($v = 5-1000$ mV/s) kareköküne karşı pik akımlarının değişimi (d) pH:7,01 için, tarama hızının ($v = 5-1000$ mV/s) kareköküne karşı pik potansiyellerinin değişimi



Şekil 4.3.14. TAMSMB için (a) Farklı tarama hızlarında ($\nu = 5-1000$ mV/s) B-R tamponu pH:9,51’de elde edilen CV voltamogramları (b) pH:9,51 için, tarama hızı ($\nu = 5-1000$ mV/s) ile pik akımlarının değişimi (c) pH:9,51 için, tarama hızının ($\nu = 5-1000$ mV/s) kareköküne karşı pik akımlarının değişimi (d) pH:9,51 için, tarama hızının ($\nu = 5-1000$ mV/s) kareköküne karşı pik potansiyellerinin değişimi



Şekil 4.3.15. TAMSMB için (a) Farklı tarama hızlarında ($\nu = 5-1000$ mV/s) B-R tamponu pH:11,08’de elde edilen CV voltamogramları (b) pH:11,08 için, tarama hızı ($\nu = 5-1000$ mV/s) ile pik akımlarının değişimi (c) pH:11,08 için, tarama hızının ($\nu = 5-1000$ mV/s) kareköküne karşı pik akımlarının değişimi (d) pH:11,08 için, tarama hızının ($\nu = 5-1000$ mV/s) kareköküne karşı pik potansiyellerinin değişimi

Tablo 4.3.6. TAMSMB ($9,80 \cdot 10^{-6}$ M) için, B-R tamponu pH:3,05, 4,50, 6,07’de farklı tarama hızlarında elde edilen katodik pik potansiyelleri ve pik akımları (CV)

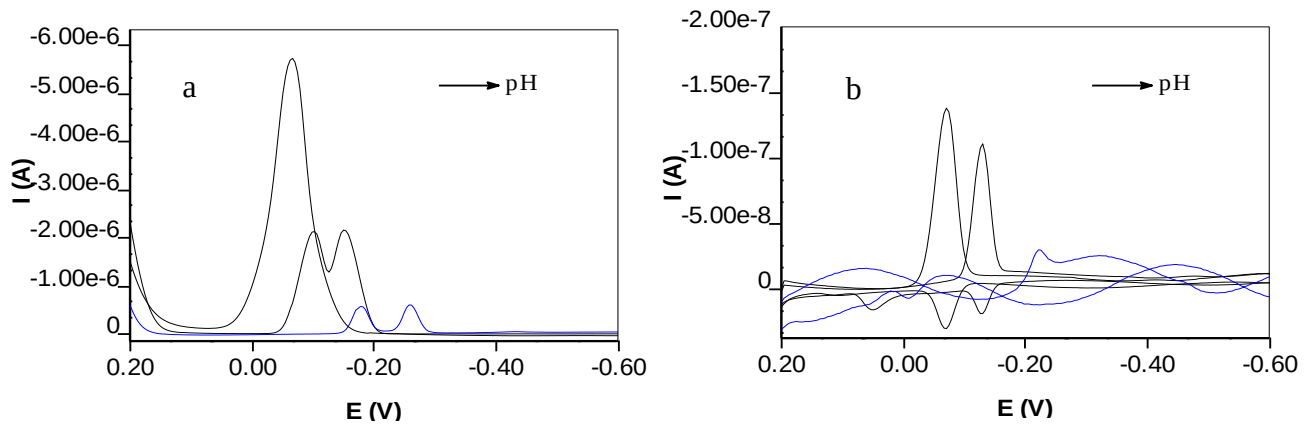
V (MV/S)	PH: 3,05		PH: 4,50		PH: 6,07	
	E (V, Ag/AgCl)	-I.10 ⁸ (A)	E (V, Ag/AgCl)	-I.10 ⁸ (A)	E (V, Ag/AgCl)	-I.10 ⁸ (A)
5	0,017	0,23	-0,106	0,44	-0,221	0,40
10	0,009	0,23	-0,110	0,48	-0,221	0,46
20	-0,038	0,37	-0,114	0,37	-0,225	0,54
40	-0,042	0,38	-0,133	0,38	-0,229	0,56
60	-0,042	0,41	-0,133	0,42	-0,233	0,59
80	-0,038	0,41	-0,133	0,42	-0,233	0,77
100	-0,042	0,43	-0,137	0,47	-0,237	0,76
140	-0,046	0,45	-0,137	0,53	-0,237	1,12
200	-0,042	0,84	-0,137	1,10	-0,237	1,70
240	-0,038	0,64	-0,137	2,69	-0,237	2,16
300	-0,038	6,48	-0,137	5,08	-0,237	3,76
340	-0,038	7,13	-0,137	6,45	-0,237	5,49
400	-0,038	10,10	-0,137	9,62	-0,237	6,92
440	-0,038	13,70	-0,137	13,20	-0,237	11,60
500	-0,038	19,50	-0,141	15,20	-0,237	15,10
540	-0,038	17,20	-0,141	21,20	-0,237	15,90
600	-0,038	17,50	-0,141	26,30	-0,237	20,80
640	-0,046	25,70	-0,141	32,60	-0,237	23,60
700	-0,046	30,00	-0,141	37,10	-0,237	32,40
740	-0,046	33,70	-0,141	36,30	-0,237	38,00
800	-0,042	40,70	-0,141	41,60	-0,237	41,90
840	-0,042	53,60	-0,141	48,40	-0,237	50,80
900	-0,042	53,60	-0,141	53,10	-0,237	52,70
940	-0,042	61,10	-0,141	53,60	-0,237	57,70
1000	-0,042	67,50	-0,141	61,40	-0,237	65,30

Tablo 4.3.7. TAMSMB ($9,80 \cdot 10^{-6}$ M) için, B-R tamponu pH:7,01, 9,51, 11,08'de farklı tarama hızlarında elde edilen katodik pik potansiyelleri ve pik akımları (CV)

V (MV/S)	PH: 7,01		PH: 9,51		PH: 11,08	
	E (V, Ag/AgCl)	-I.10 ⁸ (A)	E (V, Ag/AgCl)	-I.10 ⁸ (A)	E (V, Ag/AgCl)	-I.10 ⁸ (A)
5	-0,280	0,41	-0,424	0,37	-0,512	0,36
10	-0,280	0,51	-0,421	0,52	-0,512	0,55
20	-0,280	0,56	-0,420	0,61	-0,512	0,85
40	-0,284	0,53	-0,420	1,00	-0,516	1,21
60	-0,288	0,60	-0,420	1,21	-0,532	2,15
80	-0,288	0,60	-0,424	1,34	-0,532	4,10
100	-0,288	0,64	-0,424	1,53	-0,532	6,59
140	-0,292	0,72	-0,428	1,64	-0,536	11,40
200	-0,292	1,14	-0,436	2,72	-0,536	19,10
240	-0,292	1,32	-0,436	3,46	-0,536	23,30
300	-0,292	1,90	-0,440	5,54	-0,536	30,00
340	-0,292	2,75	-0,440	8,52	-0,536	34,00
400	-0,292	4,64	-0,440	13,80	-0,536	37,70
440	-0,292	7,06	-0,440	17,30	-0,536	43,70
500	-0,292	8,74	-0,440	22,60	-0,540	47,30
540	-0,292	10,70	-0,440	26,30	-0,540	52,60
600	-0,292	18,20	-0,440	31,20	-0,540	52,20
640	-0,292	18,80	-0,440	37,60	-0,540	54,60
700	-0,292	22,20	-0,440	41,70	-0,540	54,80
740	-0,292	29,70	-0,440	50,80	-0,540	61,50
800	-0,292	35,90	-0,440	55,00	-0,540	67,50
840	-0,292	41,90	-0,444	59,20	-0,540	71,80
900	-0,292	42,30	-0,444	61,50	-0,540	75,00
940	-0,292	47,50	-0,444	77,50	-0,544	77,60
1000	-0,292	62,60	-0,444	85,80	-0,544	77,50

4.3.2. Asetat Tamponu

Asetat tamponunda TAMSMB için, pH:3,5-6,0 aralığında elde edilen bazı SWV ve CV voltamogramları sırayla, Şekil 4.3.16.'da verilmektedir. pH:3,5-4,5 aralığında tek bir indirgenme piki, pH:4,5'den sonra ise, iki tane indirgenme piki oluşmaktadır. Çalışılan pH aralığında belirlenen katodik pik potansiyelleri ve pik akımları Tablo 4.3.8.'de gösterilmiştir. SWV tekniği ile elde edilen pik akımları ve pik potansiyellerinin pH ile değişimleri Şekil 4.3.17.'de verilmiştir.

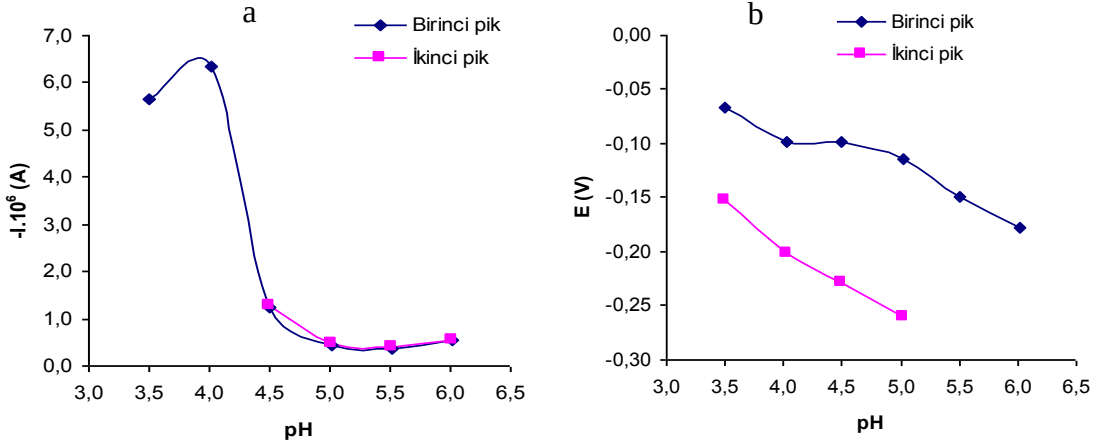


Şekil 4.3.16. Asetat tamponunda TAMSMB için pH:3,5-6,0 aralığında elde edilen (a) SWV (b) CV voltamogramları ($v = 200$ mV/s)

Tablo 4.3.8. Asetat tamponunda TAMSMB'nin katodik pik potansiyelleri ve pik akımlarının pH ile değişimi

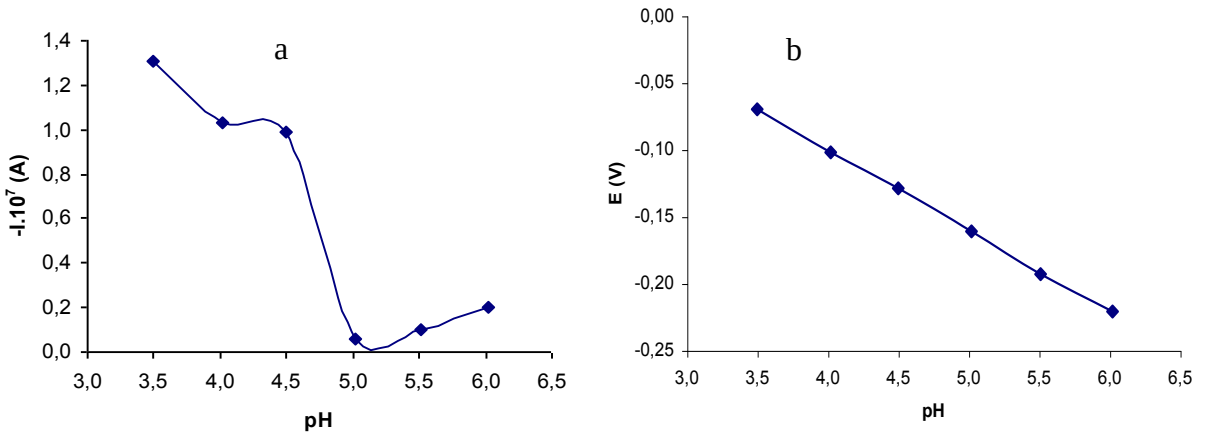
PH	KATODİK PİK	SWV		CV	
		E (V, Ag/AgCl)	$-I \cdot 10^7$ (A)	E (V, Ag/AgCl)	$-I \cdot 10^7$ (A)
3,50	Birinci pik	-0,066	56,60	-0,038	1,33
4,02	Birinci pik	-0,098	63,40	-0,070	1,31
4,50	Birinci pik İkinci pik	-0,098 -0,153	12,50 12,90	-0,102	1,03
5,02	Birinci pik İkinci pik	-0,114 -0,201	4,22 4,79	-0,129	0,99
5,51	Birinci pik İkinci pik	-0,149 -0,229	3,67 4,08	-0,161	0,06
6,02	Birinci pik İkinci pik	-0,177 -0,260	5,35 5,56	-0,193	0,10

Şekil 4.3.16.'da verilen CV voltamogramları incelendiğinde, çalışılan pH aralığında (pH:3,5-6,0) tersinir tek bir indirgenme piki gözlenmektedir. SWV ve CV teknikleri ile elde edilen katodik pik potansiyelleri ve pik akımlarının pH ile değişim eşitlikleri ise, Tablo 4.3.9.'da verilmektedir. Şekil 4.3.17. incelendiğinde, pH'nın artmasıyla pik potansiyellerinin negatif değerlere doğru kaydığı görülmektedir.



Şekil 4.3.17. Asetat tamponunda TAMSMB'nin (a) akım-pH (b) potansiyel-pH değişimleri (SWV, $v = 200$ mV/s)

Asetat tamponu ortamında (pH:3,5-6,0) elde edilen CV voltamogramlarına ait pik akımları ve pik potansiyellerinin pH ile değişimleri, Şekil 4.3.18.'de verilmektedir. Şekil 4.3.18. incelendiğinde, pH'nın artmasıyla pik potansiyellerinin negatif değerlere doğru kaydığı görülmektedir.



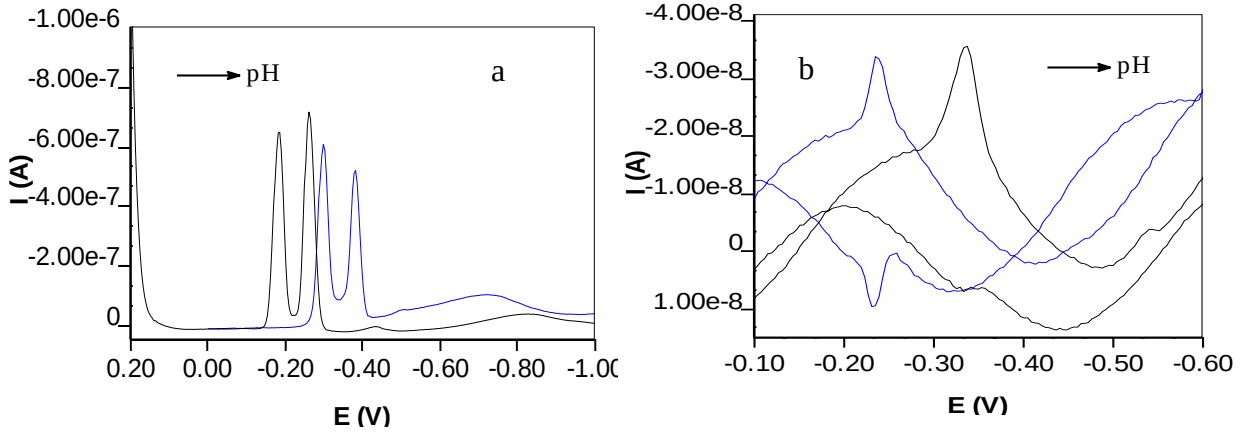
Şekil 4.3.18. Asetat tamponunda TAMSMB'nin (a) akım-pH (b) potansiyel-pH değişimleri (CV, $v = 200$ mV/s)

Tablo 4.3.9. TAMSMB için, Asetat tamponunda elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimi

PH ARALIĞI	EŞİTLİK	R ²	TEKNİK
3,5-6,0 (Birinci pik)	$E_p (V) = 0,0797-0,0413pH$	0,9432	SWV
3,5-6,0 (İkinci pik)	$E_p (V) = 0,1533-0,0692pH$	0,9862	SWV
3,5-6,0	$E_p (V) = 0,1411-0,0603pH$	0,9996	CV

4.3.3. Fosfat Tamponu

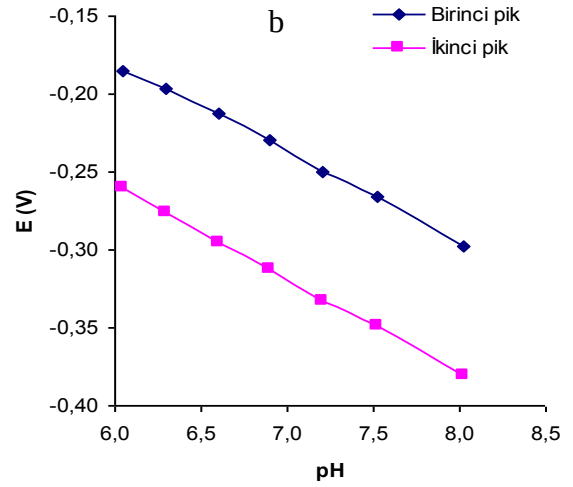
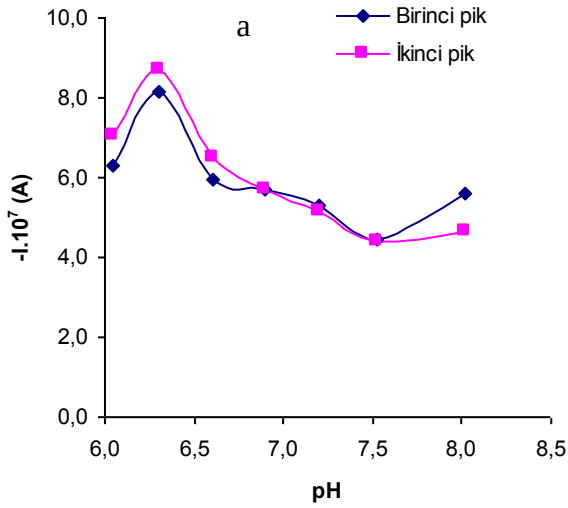
Fosfat tamponunda TAMSMB için, pH:6,0-8,0 aralığında elde edilen SWV ve CV voltamogramları Şekil 4.3.19.'da verilmektedir. Çalışılan pH aralığında iki tane indirgenme piki gözlenmekte olup, bu veriler, SWV ile elde edilen sonuçlarla da uyumludur. Çalışılan pH aralığında belirlenen katodik pik potansiyelleri ve pik akımları Tablo 4.3.10.'da gösterilmiştir. SWV tekniği ile elde edilen pik akımları ve pik potansiyellerinin pH ile değişimleri Şekil 4.3.20.'de verilmiştir.



Şekil 4.3.19. Fosfat tamponunda TAMSMB için pH:6,0-8,0 aralığında elde edilen (a) SWV (b) CV voltamogramları ($v = 200$ mV/s)

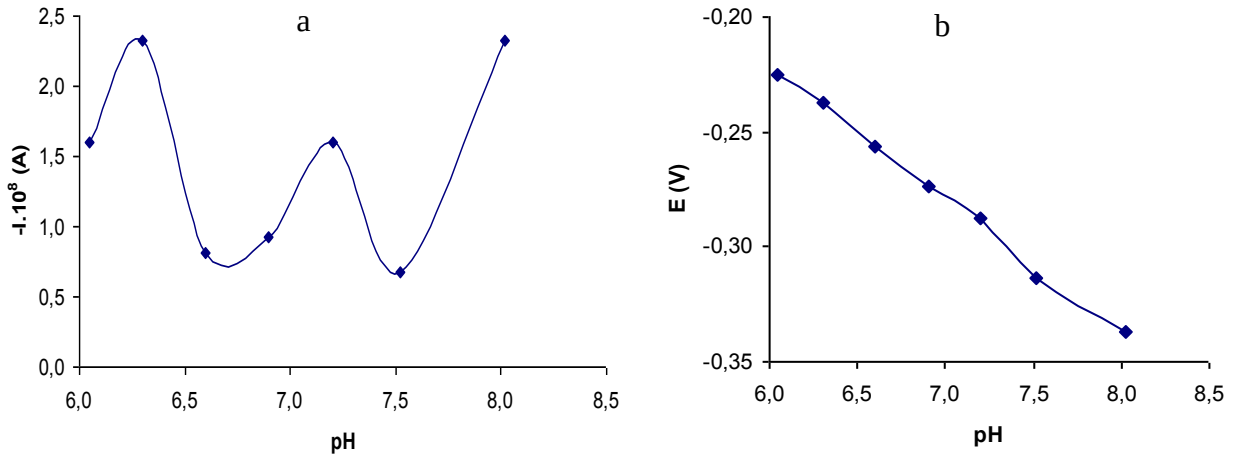
Tablo 4.3.10. Fosfat tamponunda TAMSMB'nin katodik pik potansiyelleri ve pik akımlarının pH ile değişimi

PH	KATODİK PİK	SWV		CV	
		E (V, Ag/AgCl)	$-I \cdot 10^7$ (A)	E (V, Ag/AgCl)	$-I \cdot 10^7$ (A)
6,05	Birinci pik	-0,185	6,29	-0,225	0,16
	İkinci pik	-0,260	7,06		
6,30	Birinci pik	-0,197	8,13	-0,237	0,23
	İkinci pik	-0,276	8,72		
6,60	Birinci pik	-0,213	5,95	-0,256	0,08
	İkinci pik	-0,296	6,49		
6,90	Birinci pik	-0,229	5,70	-0,274	0,09
	İkinci pik	-0,312	5,72		
7,20	Birinci pik	-0,250	5,31	-0,288	0,16
	İkinci pik	-0,333	5,14		
7,52	Birinci pik	-0,266	4,44	-0,314	0,07
	İkinci pik	-0,349	4,39		
8,02	Birinci pik	-0,298	5,61	-0,337	0,23
	İkinci pik	-0,381	4,66		



Şekil 4.3.20. Fosfat tamponunda TAMSMB'nin (a) akım-pH (b) potansiyel-pH değişimleri (SWV, $v = 200$ mV/s)

Fosfat tamponu ortamında TAMSMB için, pH:6,0-8,0 aralığında elde edilen CV voltamogramlarına ait pik akımları ve pik potansiyellerinin pH ile değişimleri, Şekil 4.3.21.'de, SWV ve CV teknikleri ile elde edilen katodik pik potansiyelleri ve pik akımlarının pH ile değişim eşitlikleri ise, Tablo 4.3.11.'de verilmektedir. Şekil 4.3.20. ve Şekil 4.3.21 incelendiğinde, pH'nın artmasıyla pik potansiyellerinin negatif değerlere doğru kaydığı görülmektedir.



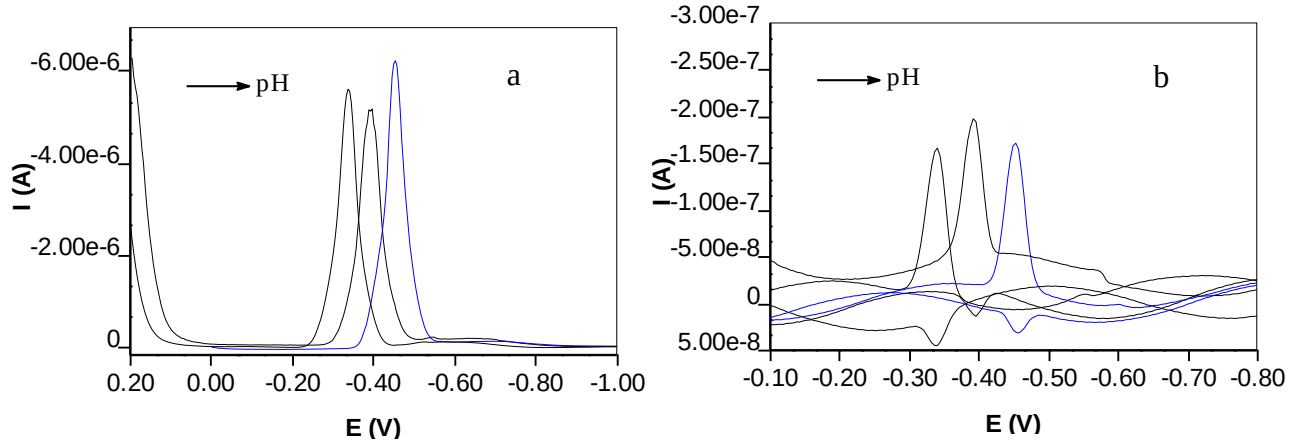
Şekil 4.3.21. Fosfat tamponunda TAMSMB'nin (a) akım-pH (b) potansiyel-pH değişimleri (CV, $\nu = 200$ mV/s)

Tablo 4.3.11. TAMSMB için Fosfat tamponunda elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimi

PH ARALIĞI	EŞİTLİK	R^2	TEKNİK
6,0-8,0 (Birinci pik)	$E_p (V) = 0,1659-0,0576pH$	0,9979	SWV
6,0-8,0 (İkinci pik)	$E_p (V) = 0,1080-0,0610pH$	0,9991	SWV
6,0-8,0	$E_p (V) = 0,1284-0,0582pH$	0,9965	CV

4.3.4. Borat Tamponu

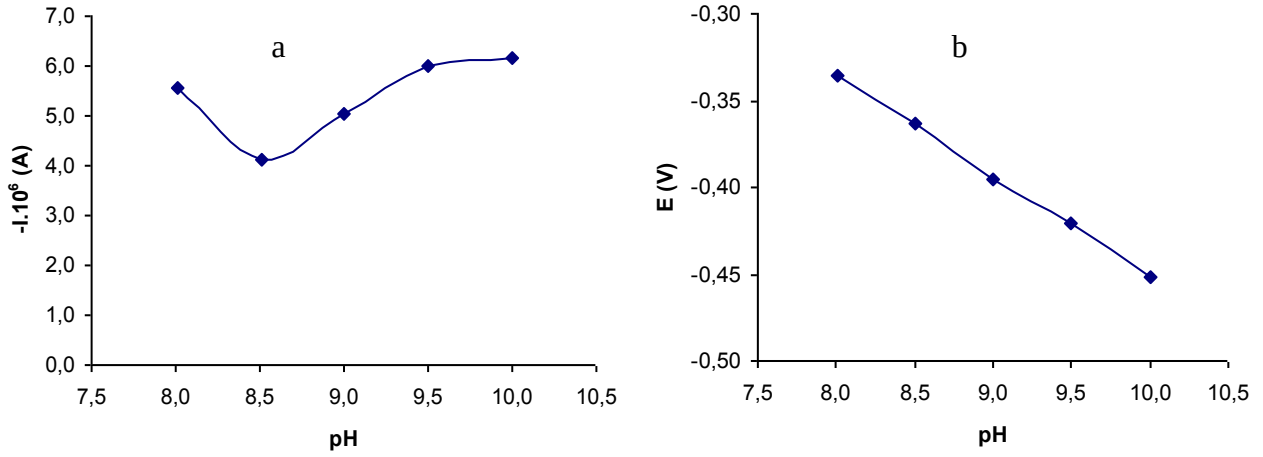
Borat tamponunda TAMSMB için, pH:8,0-10,0 aralığında elde edilen SWV ve CV voltamogramları Şekil 4.3.22.'de verilmektedir. Çalışılan pH aralığında negatif potansiyelde bir indirgenme piki gözlenmektedir. pH:8,0-10,0 aralığında belirlenen katodik pik potansiyelleri ve pik akımları Tablo 4.3.12.'de gösterilmiştir. SWV tekniği ile elde edilen pik akımları ve pik potansiyellerinin pH ile değişimleri Şekil 4.3.23.'de verilmiştir. CV voltamogramlarına ait pik akımları ve pik potansiyellerinin pH ile değişimleri, Şekil 4.3.24.'de, SWV ve CV teknikleri ile elde edilen katodik pik potansiyelleri ve pik akımlarının pH ile değişim eşitlikleri ise, Tablo 4.3.13.'de verilmektedir. Şekil 4.3.23. ve Şekil 4.3.24. incelendiğinde, pH'nın artmasıyla pik potansiyellerinin negatif değerlere doğru kaydığı görülmektedir.



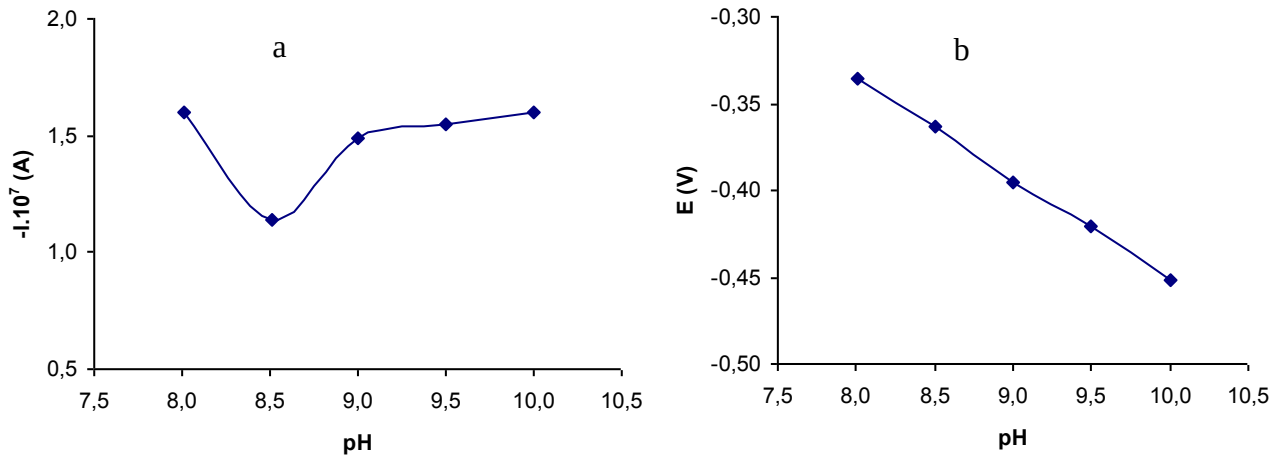
Şekil 4.3.22. Borat tamponunda TAMSMB için pH:8,0-10,0 aralığında elde edilen (a) SWV (b) CV voltamogramları ($v = 200$ mV/s)

Tablo 4.3.12. Borat tamponunda TAMSMB'nin katodik pik potansiyelleri ve pik akımlarının pH ile değişimi

PH	SWV		CV	
	E (V, Ag/AgCl)	$-I \cdot 10^7$ (A)	E (V, Ag/AgCl)	$-I \cdot 10^7$ (A)
8,01	-0,336	55,7	-0,340	1,60
8,51	-0,363	41,1	-0,363	1,14
9,00	-0,395	50,5	-0,391	1,49
9,50	-0,421	60,0	-0,424	1,55
10,00	-0,452	61,5	-0,452	1,60



Şekil 4.3.23. Borat tamponunda TAMSMB'nin (a) akım-pH (b) potansiyel-pH değişimleri (SWV, $\nu = 200$ mV/s)



Şekil 4.3.24. Borat tamponunda TAMSMB'nin (a) akım-pH (b) potansiyel-pH değişimleri (CV, $\nu = 200$ mV/s)

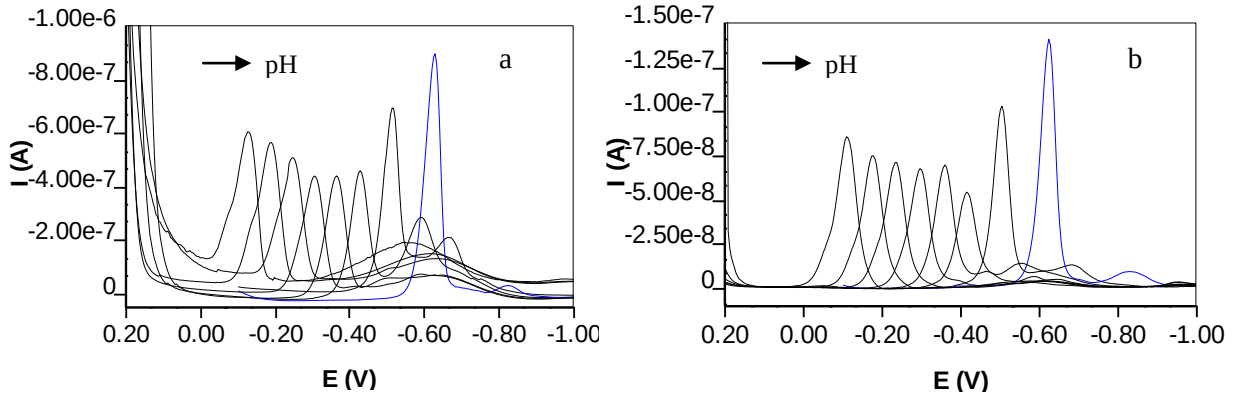
Tablo 4.3.13. TAMSMB için Borat tamponunda elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimi

PH ARALIĞI	EŞİTLİK	R^2	TEKNİK
8,0-10,0	E_p (V) = 0,1319-0,0583pH	0,9990	SWV
8,0-10,0	E_p (V) = 0,1223-0,0573pH	0,9967	CV

4.4. 1-(1-HİDROKSİ-4-METİL-2-FENİL-AZO)-2-NAFTOL-4-SÜLFONİK ASİT

4.4.1. Britton-Robinson Tamponu

Civa elektrotta, $9,90 \cdot 10^{-6}$ M 1-(1-Hidroksi-4metil-2-fenilazo)-2-naftol-4-sülfonik asit (HMFNS) azo boyarmaddesinin indirgenme reaksiyon mekanizmasını anlamak, pik potansiyeli (E) ve pik akımının (I) pH ile değişimini incelemek amacıyla, pH 2,0-12,0 aralığında kullanılmaya uygun olan Britton-Robinson tamponu seçilmiştir. Hazırlanan (10^{-3} M) boyarmadde çözeltisinden 100 μ l alınarak, polarografik hücredeki tampon çözeltisine eklenerek, Bölüm 3.6.1.'deki deneysel şartlarda, Tablo 4.4.1. ve Tablo 4.4.2.'de verilen pH değerlerinde SWV voltamogramları ve DPP polarogramları kaydedilmiştir. SWV, DPP ve CV teknikleri ile belirlenen katodik pik potansiyelleri ve pik akımları Tablo 4.4.1. ve Tablo 4.4.2.'de gösterilmiştir. Örnek olarak elde edilen bazı SWV voltamogramları ve DPP polarogramları Şekil 4.4.1.'de verilmiştir. SWV ve DPP teknikleri ile elde edilen pik potansiyelleri (E) ve pik akımlarının (I) pH ile değişimleri sırayla, Şekil 4.4.2. ve Şekil 4.4.3.'de verilmiştir.



Şekil 4.4.1. Britton Robinson tamponunda $9,90 \cdot 10^{-6}$ M HMFNS için, (a) SWV pH: 3,04, 4,09, 5,08, 6,03, 7,00, 8,09, 9,50, 11,52'de elde edilen voltamogramlar, $v = 200$ mV/s (b) DPP pH: 3,07, 4,09, 5,04, 6,03, 7,06, 8,01, 9,50, 11,50'de elde edilen polarogramlar, $v = 4$ mV/s

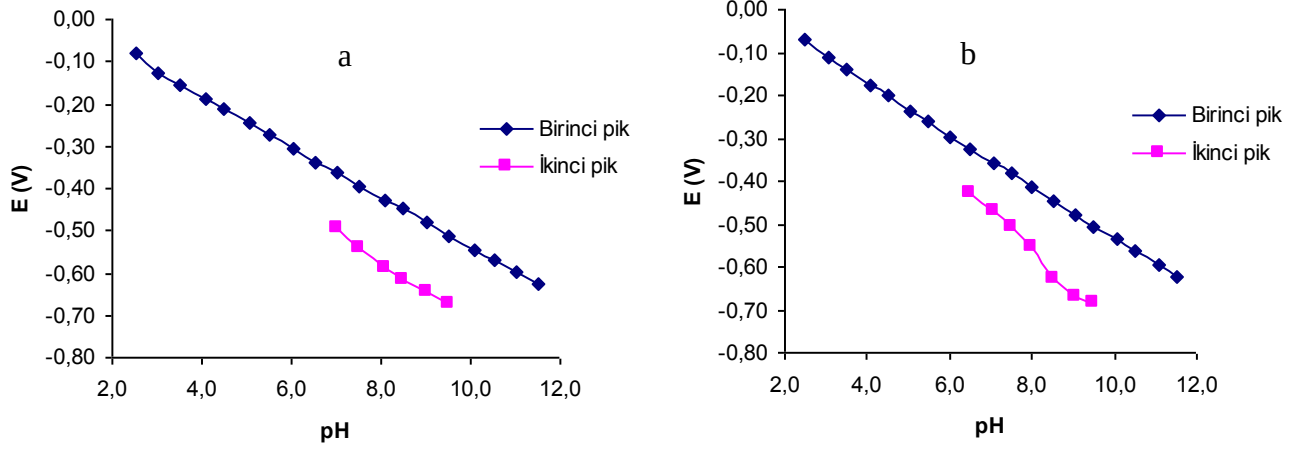
SWV voltamogramları incelendiğinde (Şekil 4.4.1.), çalışılan pH aralığında, negatif potansiyelde gözlenen indirgenme pikine ek olarak, yayvan ikinci bir pik daha oluşmakta ve pH:8,0'de bu pik daha keskin bir hale gelerek, pH:10,5'de kaybolmaktadır. DPP polarogramları incelendiğinde ise, pH:6,5'e kadar tek bir indirgenme piki gözlenmekte olup, pH:6,5'de, yayvan ikinci bir pik daha oluşmakta ve oluşan bu pik, pH:10,0'da kaybolmaktadır.

Tablo 4.4.1. Britton-Robinson tamponunda HMFNS'nin katodik pik potansiyelleri ve pik akımlarının pH ile değişimi

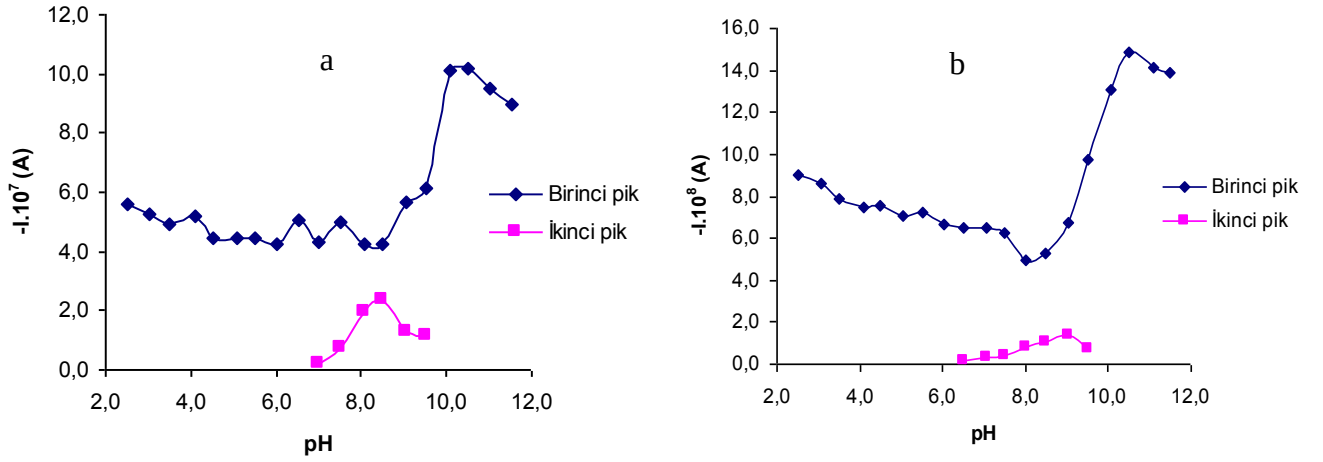
PH	KATODİK PİK	SWV, ($9,90 \cdot 10^{-6}$ M)		CV, ($1,96 \cdot 10^{-5}$ M)	
		E (V, Ag/AgCl)	-I. 10^7 (A)	E (V, Ag/AgCl)	-I. 10^7 (A)
2,52	Birinci pik	-0,082	5,58	-0,098	3,75
3,04	Birinci pik	-0,125	5,26	-0,157	3,68
3,50	Birinci pik	-0,153	4,90	-0,173	4,08
4,09	Birinci pik	-0,189	5,20	-0,217	4,50
4,50	Birinci pik	-0,213	4,42	-0,244	4,64
5,08	Birinci pik	-0,244	4,44	-0,280	4,88
5,51	Birinci pik	-0,272	4,48	-0,308	4,95
6,03	Birinci pik	-0,304	4,24	-0,340 -0,475	4,92 0,15
6,52	Birinci pik	-0,340	5,03	-0,371 -0,518	4,90 0,45
7,00	Birinci pik İkinci pik	-0,363 -0,494	4,29 0,17	-0,397 -0,548	4,22 0,35
7,52	Birinci pik İkinci pik	-0,397 -0,540	4,97 0,72	-0,433 -0,580	4,63 1,08
8,09	Birinci pik İkinci pik	-0,397 -0,590	4,17 1,96	-0,433 -0,628	4,63 2,77
8,50	Birinci pik İkinci pik	-0,447 -0,617	4,26 2,38	-0,485 -0,647	3,56 2,01
9,04	Birinci pik İkinci pik	-0,481 -0,643	5,64 1,27	-0,517 -0,671	4,99 1,75
9,50	Birinci pik İkinci pik	-0,513 -0,671	6,14 1,16	-0,544 -0,691	5,97 1,32
10,09	Birinci pik İkinci pik	-0,544 -	10,10 -	-0,584 -0,707	7,83 0,31
10,52	Birinci pik İkinci pik	-0,568 -	10,20 -	-0,604 -0,719	7,49 0,09
11,02	Birinci pik	-0,596	9,53	-0,636	6,84
11,52	Birinci pik	-0,628	9,00	-0,667	6,05

Tablo 4.4.2. Britton-Robinson tamponunda HMFNS'nin ($9,90 \cdot 10^{-6}$ M) katodik pik potansiyelleri ve pik akımlarının pH ile değişimi (DPP)

PH	KATODİK PİK	E (V, AG/AGCL)	$-I \cdot 10^8$ (A)
2,50	Birinci pik	-0,070	9,01
3,07	Birinci pik	-0,110	8,59
3,50	Birinci pik	-0,141	7,90
4,09	Birinci pik	-0,177	7,48
4,50	Birinci pik	-0,201	7,55
5,04	Birinci pik	-0,237	7,10
5,50	Birinci pik	-0,260	7,25
6,03	Birinci pik	-0,296	6,70
6,50	Birinci pik	-0,324	6,50
	İkinci pik	-0,427	0,18
7,06	Birinci pik	-0,359	6,48
	İkinci pik	-0,471	0,29
7,50	Birinci pik	-0,383	6,26
	İkinci pik	-0,506	0,40
8,01	Birinci pik	-0,415	4,95
	İkinci pik	-0,554	0,78
8,50	Birinci pik	-0,445	5,29
	İkinci pik	-0,628	1,07
9,03	Birinci pik	-0,477	6,77
	İkinci pik	-0,671	1,37
9,50	Birinci pik	-0,505	9,74
	İkinci pik	-0,683	0,77
10,08	Birinci pik	-0,536	13,10
10,50	Birinci pik	-0,564	14,90
11,08	Birinci pik	-0,596	14,10
11,50	Birinci pik	-0,624	13,90

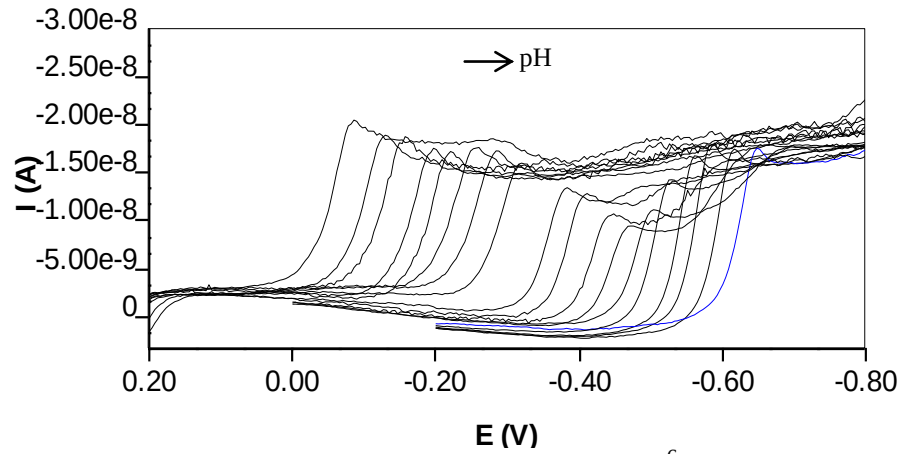


Şekil 4.4.2. Britton Robinson tamponunda $9,90 \cdot 10^{-6}$ M HMFNS için, pik potansiyellerinin pH ile değişimi (a) SWV, $v = 200$ mV/s (b) DPP, $v = 4$ mV/s



Şekil 4.4.3. Britton Robinson tamponunda $9,90 \cdot 10^{-6}$ M HMFNS için, pik akımlarının pH ile değişimi (a) SWV, $v = 200$ mV/s (b) DPP, $v = 4$ mV/s

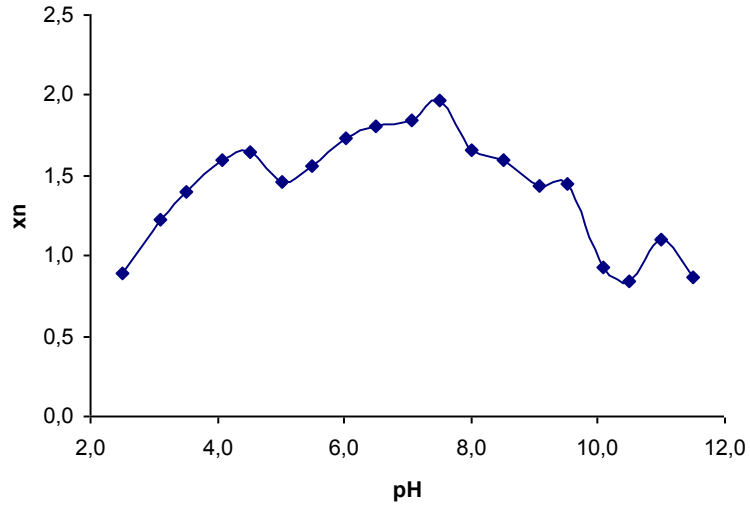
HMFNS için, pH:2,0-12,0 aralığında elde edilen DCP polarogramları Şekil 4.4.4.'de verilmiştir. Bu polarogramlardan yararlanarak elektron sayılarını belirlemek amacıyla, Heyrovsky-Ilkovic eşitliği kullanılmıştır (Bölüm 2.2.3.). Potansiyele (E_{ce}) karşı $\log [I / (I_d - I)]$ ifadesi grafiğe geçirilirse, eğim $-\alpha nF/2,303RT$ değerine eşit olur. Azo bileşiği için, Britton-Robinson tamponunda pH:2,0-12,0 aralığında elde edilen αn ve $E_{1/2}$ değerleri Tablo 4.4.3.'de, αn değerlerinin pH ile değişimi, Şekil 4.4.5'de, $E_{1/2}$ değerlerinin pH ile değişimi ise, Şekil 4.4.6.'da verilmiştir.



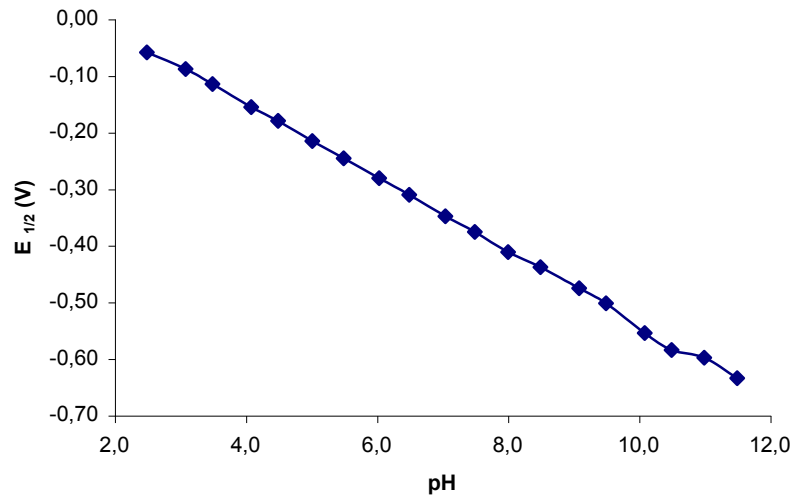
Şekil 4.4.4. Britton Robinson tamponunda $9,90 \cdot 10^{-6}$ M HMFNS için pH:2,0-12,0 aralığında elde edilen DCP polarogramları ($v = 4$ mV/s)

Tablo 4.4.3. B-R tamponunda HMFNS ($9,90 \cdot 10^{-6}$ M) için bulunan αn ve $E_{1/2}$ değerleri

PH	αn	$E_{1/2}$ (V, AG/AGCL)	PH	αn	$E_{1/2}$ (V, AG/AGCL)
2,50	0,89	-0,060	7,50	1,97	-0,376
3,09	1,23	-0,089	8,01	1,65	-0,412
3,50	1,40	-0,115	8,50	1,60	-0,439
4,09	1,59	-0,156	9,09	1,44	-0,476
4,50	1,65	-0,180	9,50	1,45	-0,503
5,02	1,46	-0,216	10,09	0,93	-0,555
5,50	1,56	-0,246	10,50	0,84	-0,585
6,04	1,73	-0,282	11,00	1,10	-0,599
6,50	1,81	-0,311	11,50	0,87	-0,635
7,05	1,85	-0,349			

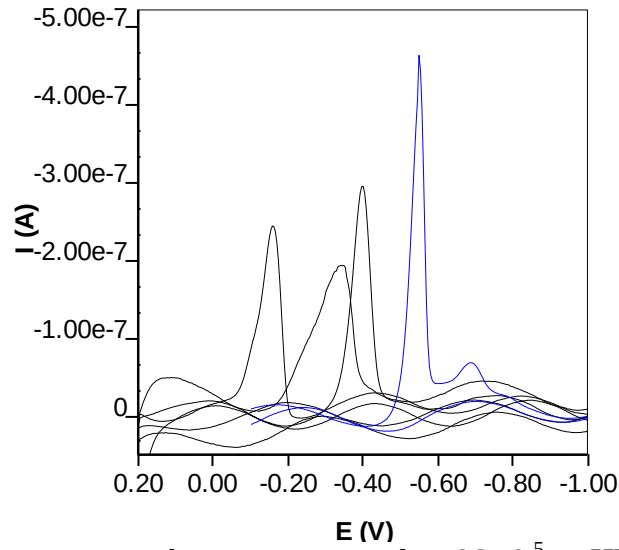


Şekil 4.4.5. Britton-Robinson tamponunda $9,90 \cdot 10^{-6}$ M HMFNS için $x\alpha$ ($x = \alpha$) değerlerinin pH ile değişimi



Şekil 4.4.6. Britton-Robinson tamponunda $9,90 \cdot 10^{-6}$ M HMFNS için $E_{1/2}$ -pH değişimi

B-R tamponunda HMFNS için, pH:2,0-12,0 aralığında elde edilen bazı CV voltamogramları Şekil 4.4.7.'de verilmiştir. CV voltamogramları incelendiğinde, negatif potansiyelde gözlenen tersinmez indirgenme pikine ek olarak, pH:7,5'de yayvan ikinci bir pik daha oluşmakta ve bu pik pH:10,5'de kaybolmaktadır. HMFNS için, Britton-Robinson tamponunda elde edilen SWV, DPP ve CV tekniklerine ait pik potansiyellerinin pH ile değişim eşitlikleri Tablo 4.4.4.'de gösterilmiştir.

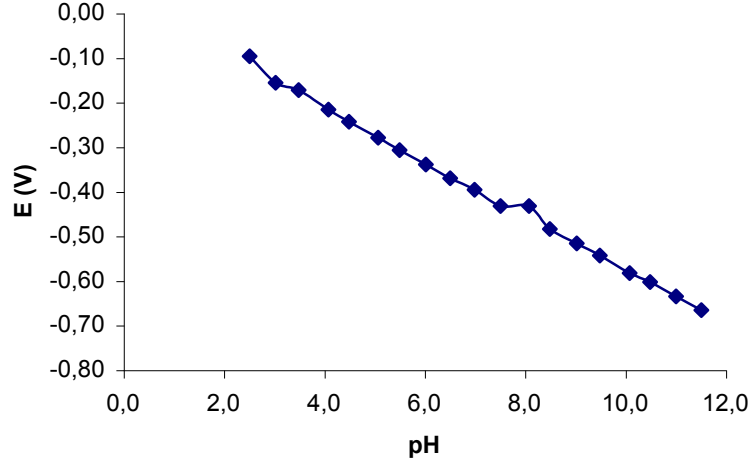


Şekil 4.4.7. Britton Robinson tamponunda $1,96 \cdot 10^{-5}$ M HMFNS için, pH:3,04, 4,50, 7,00, 9,50'de elde edilen CV voltamogramları ($v = 200$ mV/s)

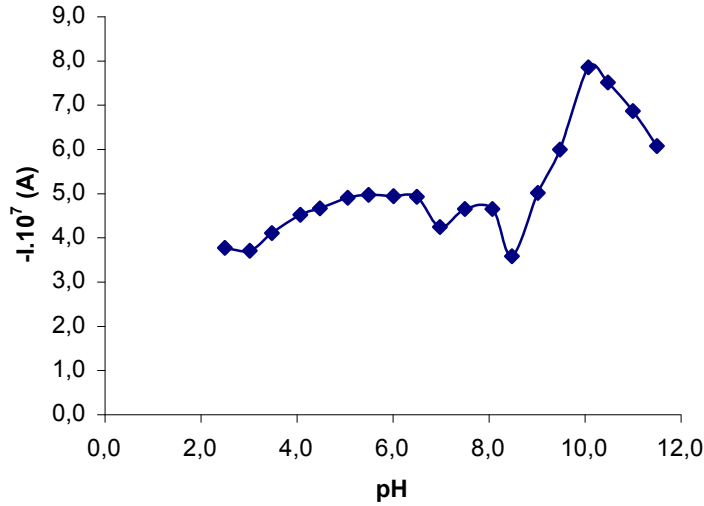
Tablo 4.4.4. HMFNS ($9,90 \cdot 10^{-6}$ M) için Britton-Robinson tamponunda elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimi

PH ARALIĞI	EŞİTLİK	R^2	TEKNİK
2,0-12,0	$E_p (V) = 0,0570-0,0594pH$	0,9979	SWV
2,0-12,0 (Birinci pik)	$E_p (V) = 0,0734-0,0608pH$	0,9997	DPP
2,0-12,0 (İkinci pik)	$E_p (V) = 0,1789-0,0926pH$	0,9819	DPP
2,0-12,0	$E_p (V) = 0,0214-0,0563pH$	0,9547	CV

CV tekniği ile elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimi şekil 4.4.8.'de, pik akımlarının pH ile değişimi ise, şekil 4.4.9.'da verilmiştir.



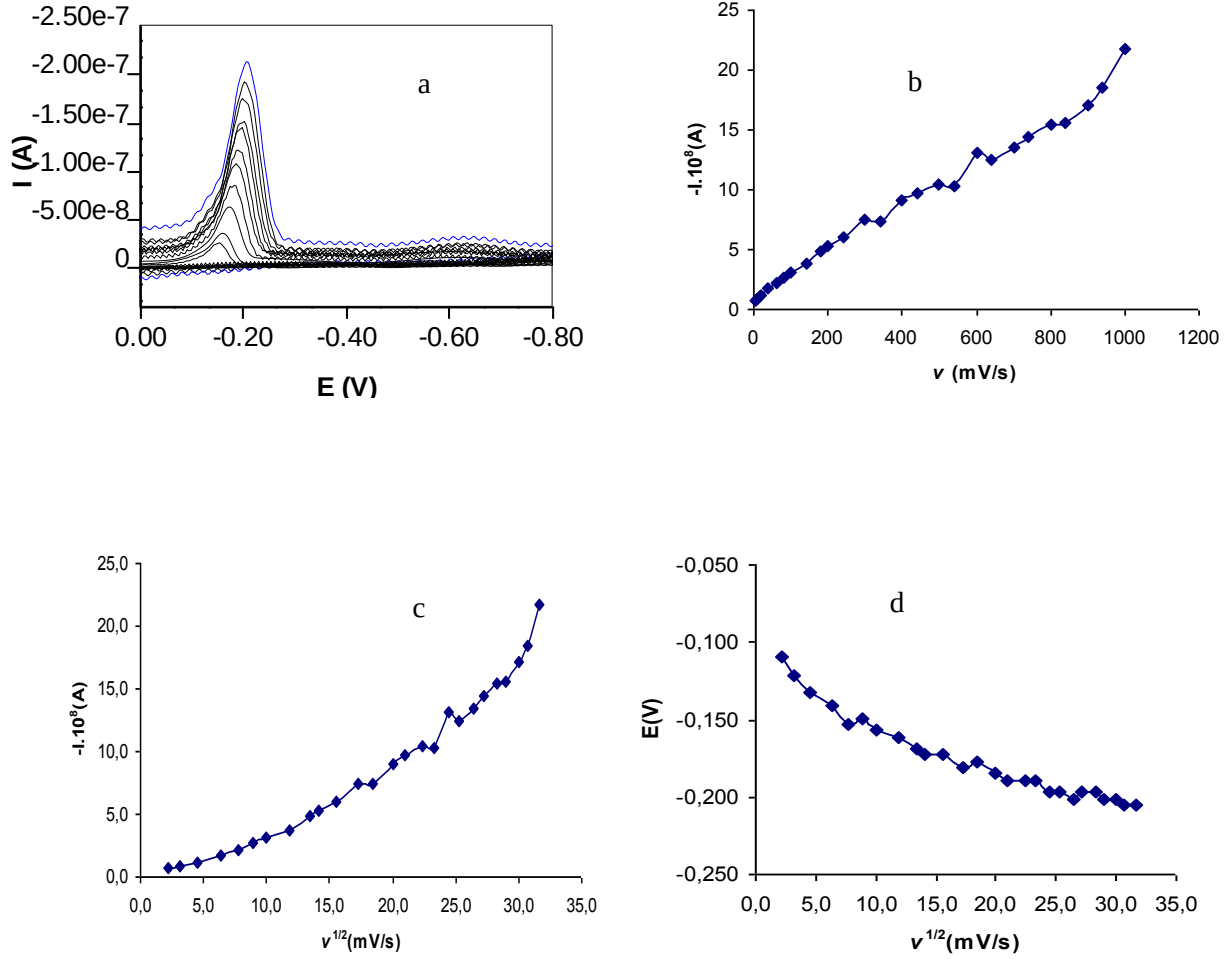
şekil 4.4.8. Britton Robinson tamponunda $1,96 \cdot 10^{-5}$ M HMFNS için pH:2,0-12,0 aralığında elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimi (CV, $v = 200$ mV/s)



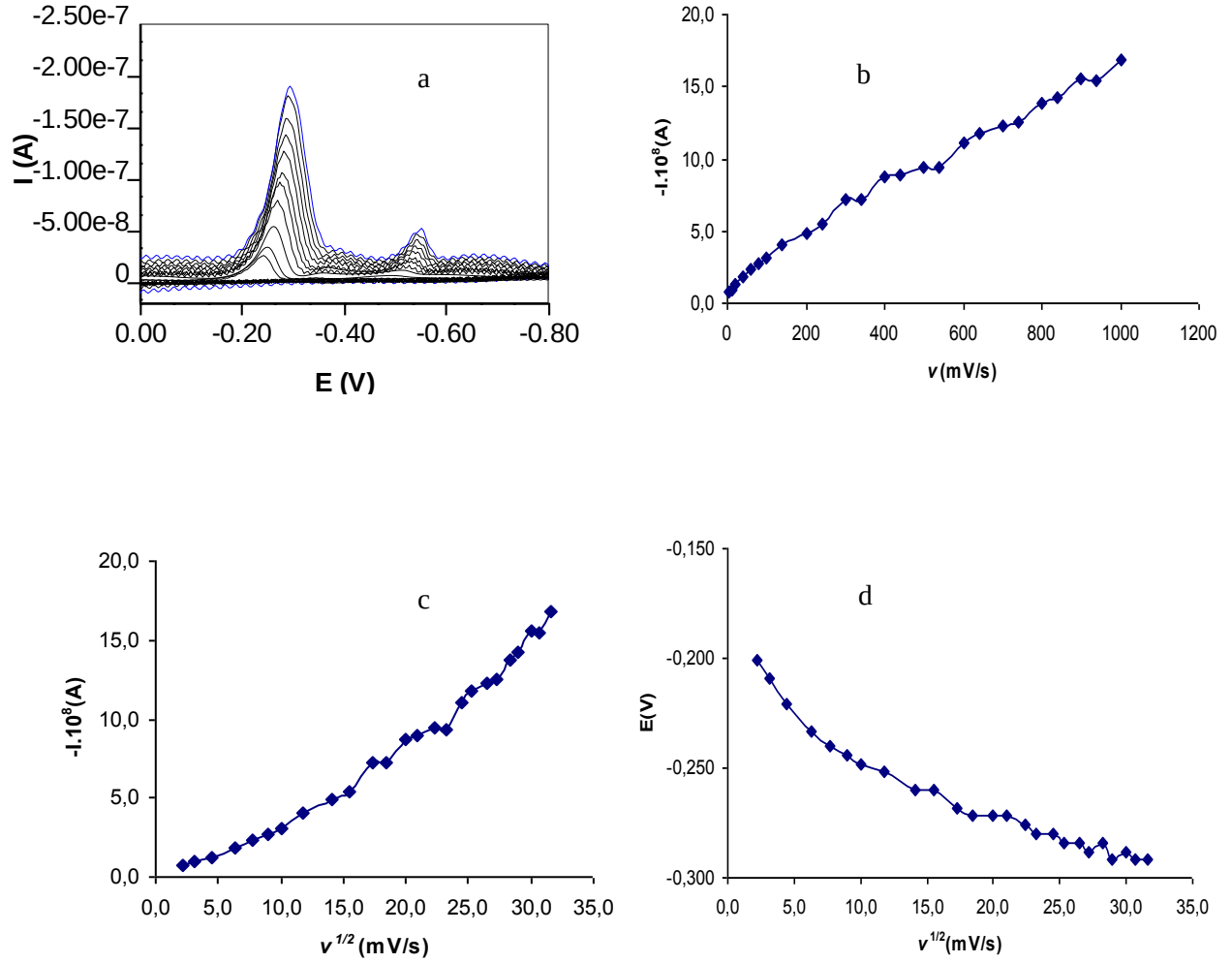
şekil 4.4.9. Britton Robinson tamponunda $1,96 \cdot 10^{-5}$ M HMFNS için pH:2,0-12,0 aralığında elde edilen pik akımlarının pH ile değişimi (CV, $v = 200$ mV/s)

HMFNS ($1,96 \cdot 10^{-6}$ M) için, farklı tarama hızlarında ($v = 5-1000$ mV/s), B-R tamponu ortamında pH:3,09, 4,50, 6,07, 7,50, 9,00 ve 11,00'de elde edilen CV voltamogramları, pik akımlarının tarama hızı ve tarama hızının karekökü ile değişimleri, pik potansiyellerinin tarama hızının karekökü ile değişimleri sırayla şekil 4.4.10., 4.4.11., 4.4.12., 4.4.13., 4.4.14. ve 4.4.15.'de verilmiştir. HMFNS ($1,96 \cdot 10^{-6}$ M) için, farklı tarama hızlarında

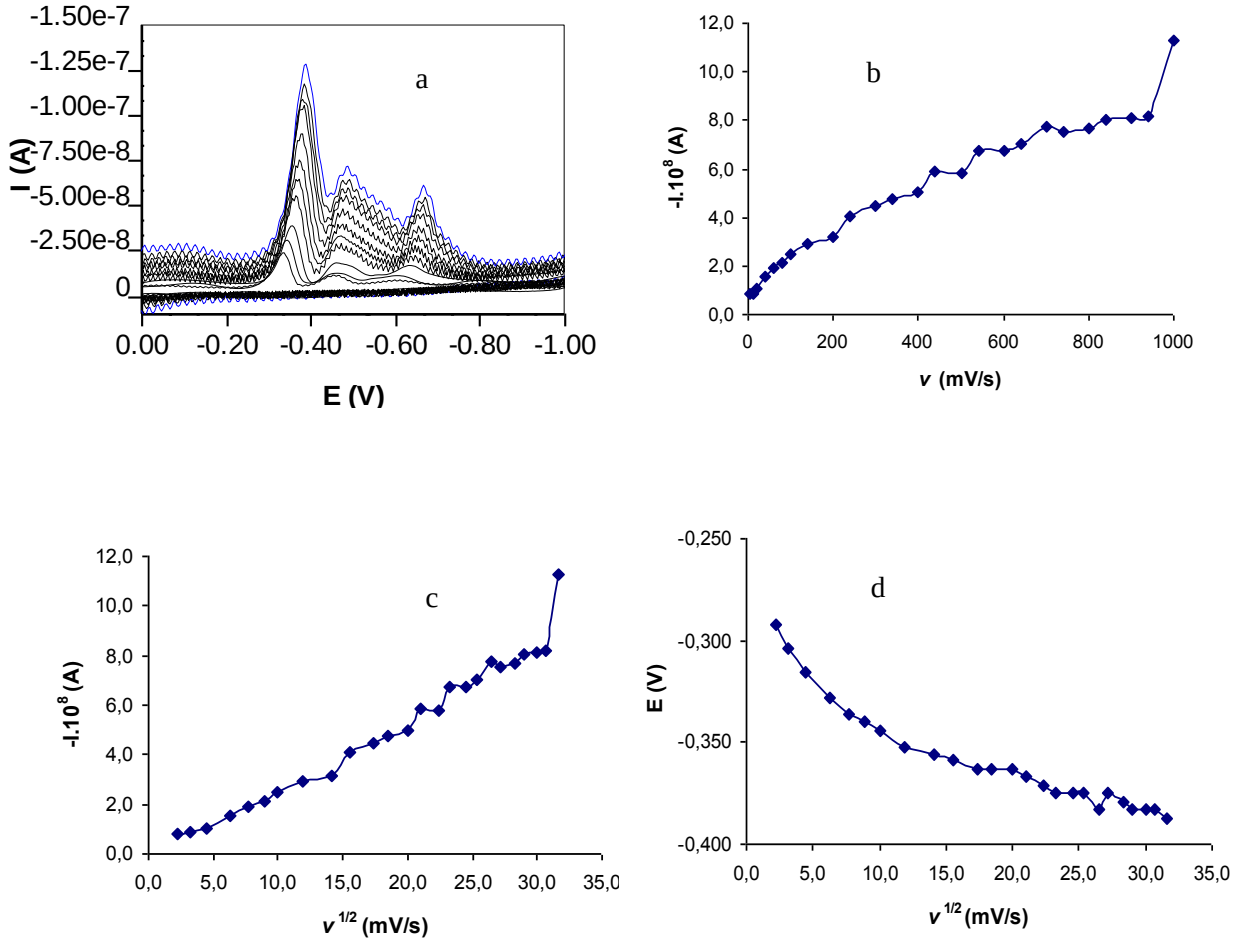
($v=5-1000$ mV/s), B-R tamponu ortamında pH:3,09, 4,50, 6,07, 7,50, 9,00 ve 11,00'de elde edilen pik potansiyelleri ve pik akımlarının tarama hızı ile değişimi ise, Tablo 4.4.5. ve Tablo 4.4.6.'da gösterilmiştir.



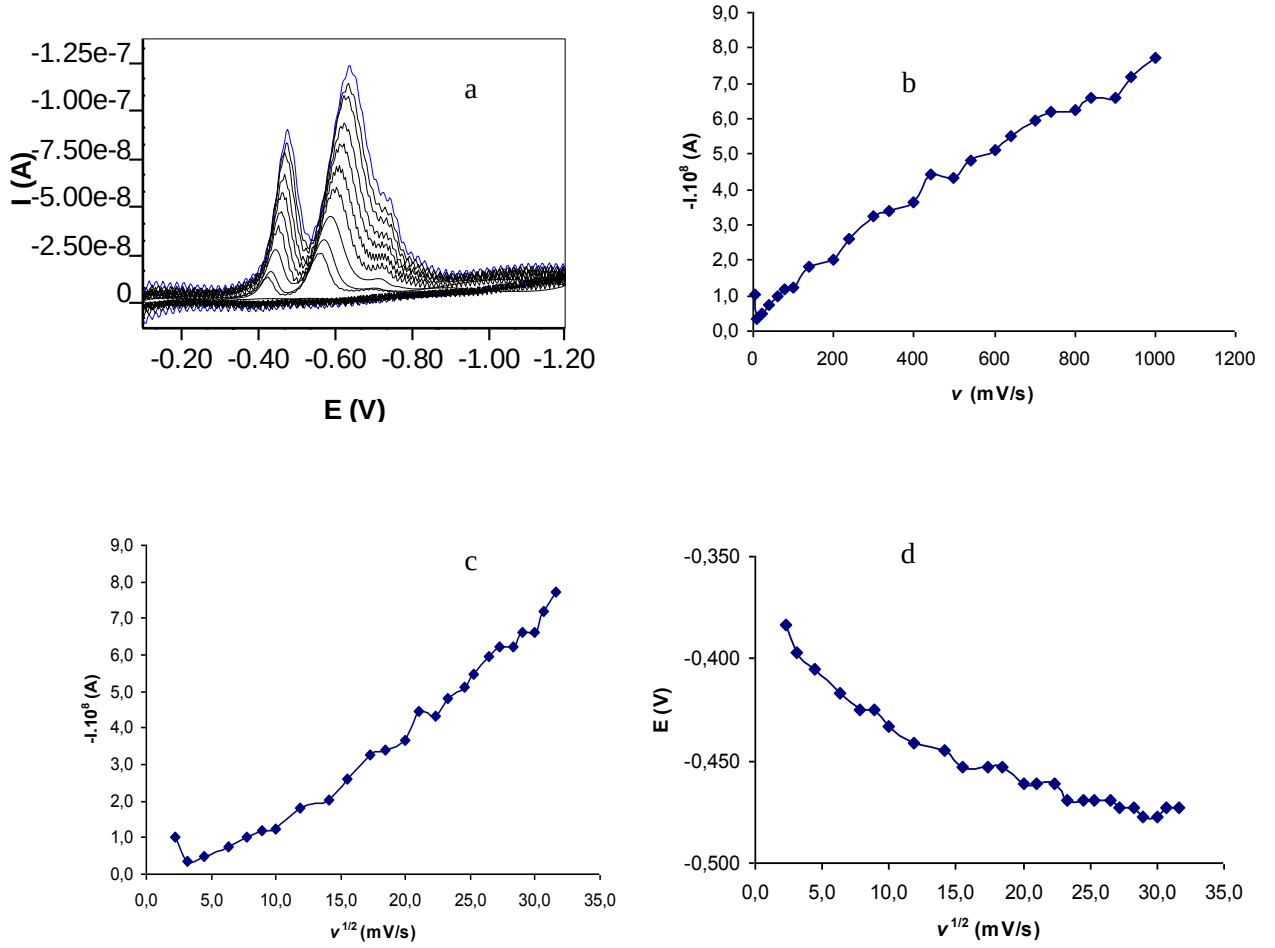
Şekil 4.4.10. HMFNS için (a) Farklı tarama hızlarında ($v= 5-1000$ mV/s) B-R tamponu pH:3,09'da elde edilen CV voltamogramları (b) pH:3,09 için, tarama hızı ($v= 5-1000$ mV/s) ile pik akımlarının değişimi (c) pH: 3,09 için, tarama hızının ($v= 5-1000$ mV/s) kareköküne karşı pik akımlarının değişimi (d) pH:3,09 için, tarama hızının ($v= 5-1000$ mV/s) kareköküne karşı pik potansiyellerinin değişimi



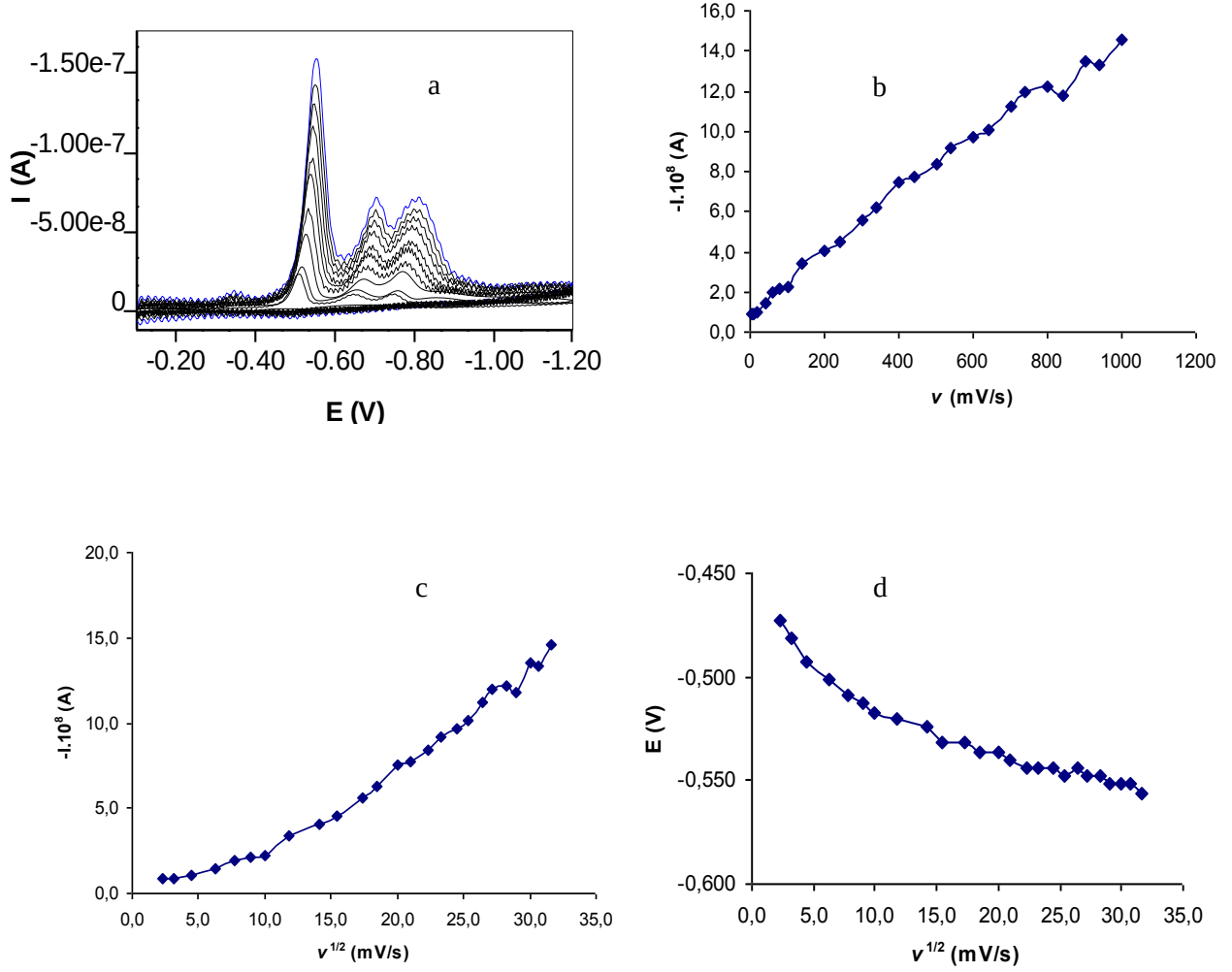
Şekil 4.4.11. HMFNS için (a) Farklı tarama hızlarında ($v = 5-1000$ mV/s) B-R tamponu pH:4,50'de elde edilen CV voltamogramları (b) pH:4,50 için, tarama hızı ($v = 5-1000$ mV/s) ile pik akımlarının değişimi (c) pH: 4,50 için, tarama hızının ($v = 5-1000$ mV/s) kareköküne karşı pik akımlarının değişimi (d) pH:4,50 için, tarama hızının ($v = 5-1000$ mV/s) kareköküne karşı pik potansiyellerinin değişimi



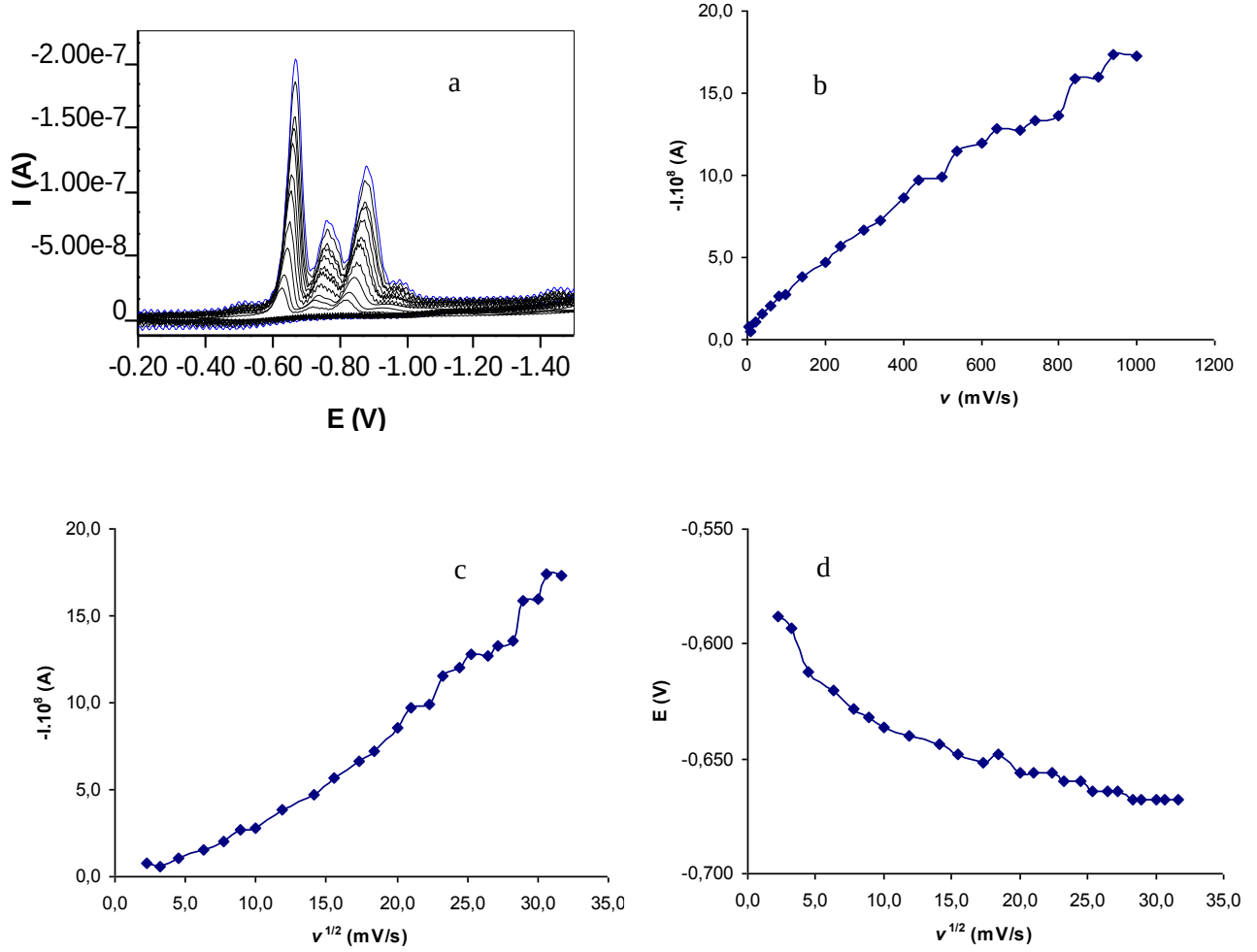
Şekil 4.4.12. HMFNS için (a) Farklı tarama hızlarında ($v = 5-1000$ mV/s) B-R tamponu pH:6,07'de elde edilen CV voltamogramları (b) pH: 6,07 için, tarama hızı ($v = 5-1000$ mV/s) ile pik akımlarının değişimi (c) pH: 6,07 için, tarama hızının ($v = 5-1000$ mV/s) kareköküne karşı pik akımlarının değişimi (d) pH: 6,07 için, tarama hızının ($v = 5-1000$ mV/s) kareköküne karşı pik potansiyellerinin değişimi



Şekil 4.4.13. HMFNS için (a) Farklı tarama hızlarında ($v= 5-1000$ mV/s) B-R tamponu pH:7,50’de elde edilen CV voltamogramları (b) pH:7,50 için, tarama hızı ($v= 5-1000$ mV/s) ile pik akımlarının değişimi (c) pH:7,50 için, tarama hızının ($v= 5-1000$ mV/s) kareköküne karşı pik akımlarının değişimi (d) pH:7,50 için, tarama hızının ($v= 5-1000$ mV/s) kareköküne karşı pik potansiyellerinin değişimi



Şekil 4.4.14. HMFNS için (a) Farklı tarama hızlarında ($v= 5-1000$ mV/s) B-R tamponu pH:9,00'da elde edilen CV voltamogramları (b) pH:9,00 için, tarama hızı ($v= 5-1000$ mV/s) ile pik akımlarının değişimi (c) pH:9,00 için, tarama hızının ($v= 5-1000$ mV/s) kareköküne karşı pik akımlarının değişimi (d) pH:9,00 için, tarama hızının ($v= 5-1000$ mV/s) kareköküne karşı pik potansiyellerinin değişimi



Şekil 4.4.15. HMFNS için (a) Farklı tarama hızlarında ($v = 5-1000$ mV/s) B-R tamponu pH:11,00'de elde edilen CV voltamogramları (b) pH:11,00 için, tarama hızı ($v = 5-1000$ mV/s) ile pik akımlarının değişimi (c) pH:11,00 için, tarama hızının ($v = 5-1000$ mV/s) kareköküne karşı pik akımlarının değişimi (d) pH:11,00 için, tarama hızının ($v = 5-1000$ mV/s) kareköküne karşı pik potansiyellerinin değişimi

Tablo 4.4.5. HMFNS ($1,96 \cdot 10^{-6}$ M) için B-R tamponu pH:3,09, 4,50, 6,07’de farklı tarama hızlarında elde edilen katodik pik potansiyelleri ve pik akımları (CV, birinci pik)

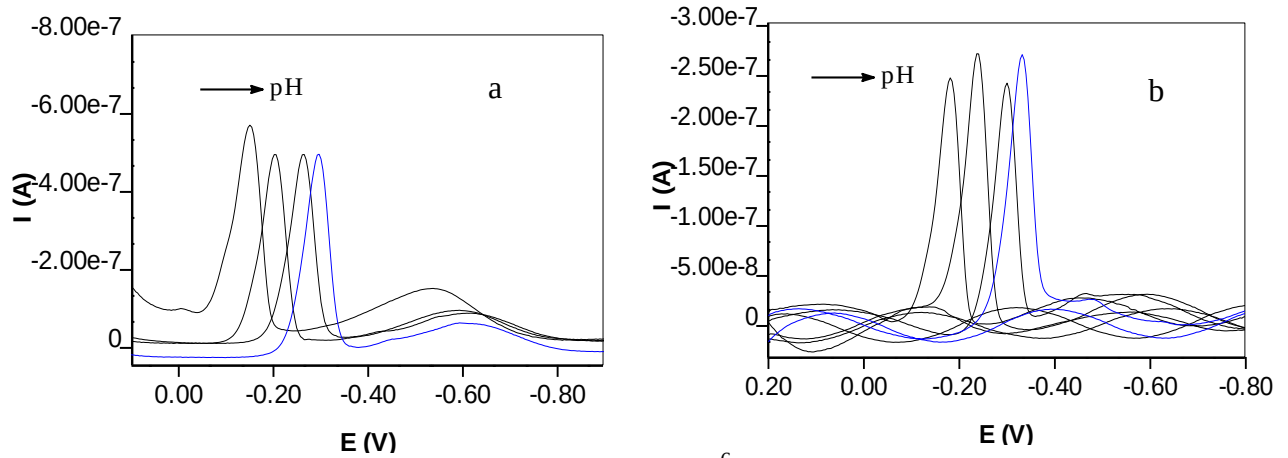
V (MV/S)	PH: 3,09		PH: 4,50		PH: 6,07	
	E (V, Ag/AgCl)	-I.10 ⁸ (A)	E (V, Ag/AgCl)	-I.10 ⁸ (A)	E (V, Ag/AgCl)	-I.10 ⁸ (A)
5	-0,110	0,70	-0,201	0,77	-0,292	0,84
10	-0,121	0,84	-0,209	0,96	-0,304	0,85
20	-0,133	1,17	-0,221	1,28	-0,316	1,06
40	-0,141	1,78	-0,233	1,80	-0,328	1,53
60	-0,153	2,21	-0,240	2,35	-0,336	1,89
80	-0,149	2,66	-0,244	2,70	-0,340	2,15
100	-0,157	3,16	-0,248	3,12	-0,344	2,47
140	-0,161	3,76	-0,252	4,08	-0,352	2,90
200	-0,173	5,35	-0,260	4,86	-0,356	3,17
240	-0,173	6,04	-0,260	5,43	-0,359	4,07
300	-0,181	7,48	-0,268	7,23	-0,363	4,48
340	-0,177	7,41	-0,272	7,25	-0,363	4,75
400	-0,185	9,07	-0,272	8,71	-0,363	5,01
440	-0,189	9,77	-0,272	8,91	-0,367	5,88
500	-0,189	10,40	-0,276	9,39	-0,371	5,81
540	-0,189	10,30	-0,280	9,37	-0,375	6,75
600	-0,197	13,10	-0,280	11,10	-0,375	6,73
640	-0,197	12,50	-0,284	11,80	-0,375	7,04
700	-0,201	13,50	-0,284	12,30	-0,383	7,72
740	-0,197	14,40	-0,288	12,50	-0,375	7,56
800	-0,197	15,50	-0,284	13,80	-0,379	7,69
840	-0,201	15,60	-0,292	14,20	-0,383	8,03
900	-0,201	17,10	-0,288	15,60	-0,383	8,13
940	-0,205	18,50	-0,292	15,40	-0,383	8,17
1000	-0,205	21,70	-0,292	16,80	-0,387	11,30

Tablo 4.4.6. HMFNS ($1,96 \cdot 10^{-6}$ M) için, B-R tamponu pH:7,50, 9,00, 11,00'da farklı tarama hızlarında elde edilen katodik pik potansiyelleri ve pik akımları (CV, birinci pik)

V (MV/S)	PH: 7,50		PH: 9,00		PH: 11,00	
	E (V, Ag/AgCl)	-I.10 ⁸ (A)	E (V, Ag/AgCl)	-I.10 ⁸ (A)	E (V, Ag/AgCl)	-I.10 ⁸ (A)
5	-0,383	1,01	-0,473	0,86	-0,588	0,77
10	-0,397	0,35	-0,481	0,89	-0,593	0,53
20	-0,405	0,48	-0,493	1,03	-0,612	1,09
40	-0,417	0,74	-0,501	1,48	-0,620	1,54
60	-0,425	1,00	-0,509	1,96	-0,628	2,01
80	-0,425	1,18	-0,513	2,14	-0,632	2,67
100	-0,433	1,24	-0,517	2,24	-0,636	2,77
140	-0,441	1,81	-0,520	3,42	-0,640	3,87
200	-0,445	2,02	-0,524	4,06	-0,644	4,74
240	-0,453	2,60	-0,532	4,53	-0,648	5,67
300	-0,453	3,25	-0,532	5,58	-0,652	6,64
340	-0,453	3,40	-0,536	6,24	-0,648	7,24
400	-0,461	3,65	-0,536	7,49	-0,656	8,60
440	-0,461	4,44	-0,540	7,73	-0,656	9,68
500	-0,461	4,33	-0,544	8,39	-0,656	9,95
540	-0,469	4,82	-0,544	9,20	-0,660	11,50
600	-0,469	5,13	-0,544	9,70	-0,660	12,00
640	-0,469	5,49	-0,548	10,10	-0,664	12,80
700	-0,469	5,96	-0,544	11,20	-0,664	12,70
740	-0,473	6,20	-0,548	12,00	-0,664	13,30
800	-0,473	6,23	-0,548	12,20	-0,668	13,60
840	-0,477	6,60	-0,552	11,80	-0,668	15,90
900	-0,477	6,61	-0,552	13,50	-0,668	16,00
940	-0,473	7,18	-0,552	13,30	-0,668	17,40
1000	-0,473	7,71	-0,556	14,60	-0,668	17,30

4.4.2. Asetat Tamponu

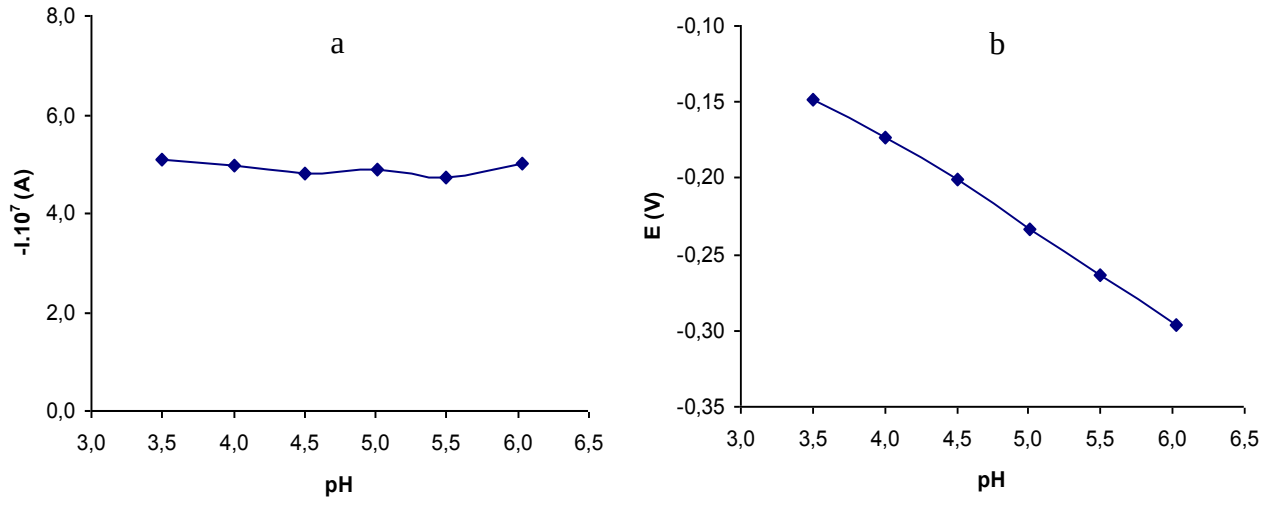
Asetat tamponunda $9,90 \cdot 10^{-6}$ M HMFNS için, pH:3,5-6,0 aralığında elde edilen SWV ve CV voltamogramları sırayla, Şekil 4.4.16.'da verilmektedir. Çalışılan pH aralığında tersinmez bir indirgenme piki gözlenmektedir. pH:3,5-6,0 aralığında belirlenen katodik pik potansiyelleri ve pik akımları Tablo 4.4.7.'de gösterilmiştir. SWV ve CV teknikleri ile elde edilen pik akımları ve pik potansiyellerinin pH ile değişimleri sırayla, Şekil 4.4.17. ve Şekil 4.4.18.'de verilmiştir. SWV ve CV tekniklerine ait pik potansiyellerinin pH ile değişim eşitlikleri ise, Tablo 4.4.8.'de verilmektedir. Şekil 4.4.17. ve Şekil 4.4.18. incelendiğinde, pH'nın artmasıyla pik potansiyellerinin negatif değerlere doğru kaydığı görülmektedir.



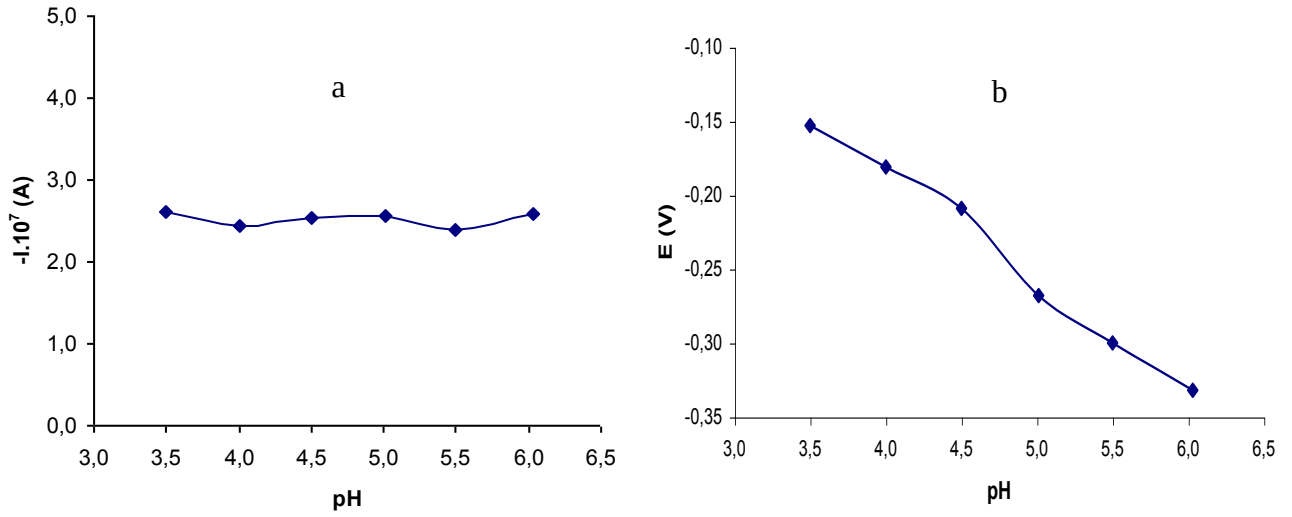
Şekil 4.4.16. Asetat tamponunda $9,90 \cdot 10^{-6}$ M HMFNS için pH:3,5-6,0 aralığında elde edilen (a) SWV (b) CV voltamogramları ($v = 200 \text{ mV/s}$)

Tablo 4.4.7. Asetat tamponunda HMFNS'nin ($9,90 \cdot 10^{-6}$ M) katodik pik potansiyelleri ve pik akımlarının pH ile değişimi

PH	SWV		CV	
	E (V, Ag/AgCl)	$-I \cdot 10^7$ (A)	E (V, Ag/AgCl)	$-I \cdot 10^7$ (A)
3,50	-0,149	5,09	-0,153	2,61
4,00	-0,173	4,95	-0,181	2,45
4,50	-0,201	4,79	-0,209	2,53
5,01	-0,233	4,90	-0,268	2,55
5,50	-0,264	4,74	-0,300	2,39
6,03	-0,296	5,02	-0,332	2,59



Şekil 4.4.17. Asetat tamponunda $9.90 \cdot 10^{-6}$ M HMFNS'nin (a) akım-pH (b) potansiyel-pH değişimleri (SWV, $\nu = 200$ mV/s)



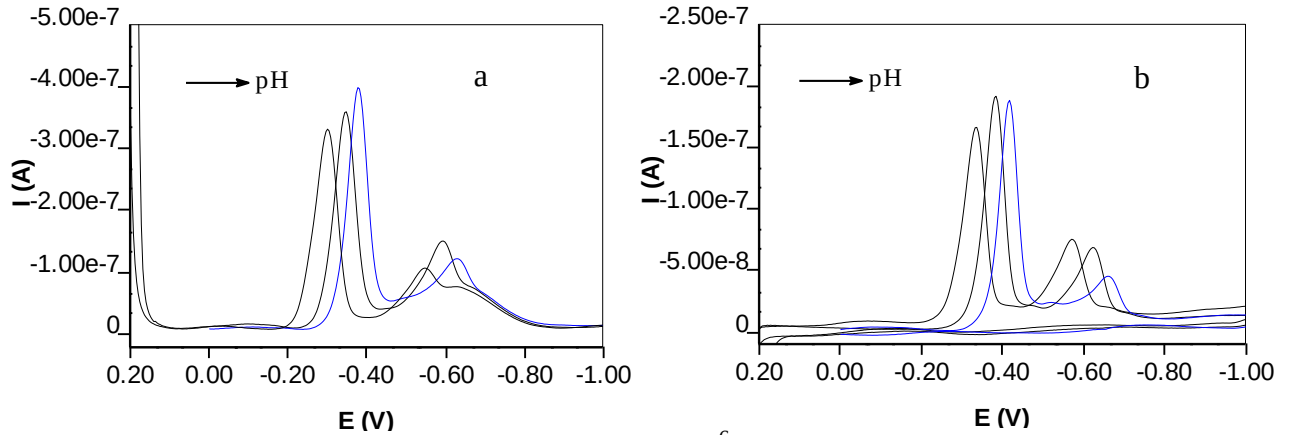
Şekil 4.4.18. Asetat tamponunda $9.90 \cdot 10^{-6}$ M HMFNS'nin (a) akım-pH (b) potansiyel-pH değişimleri (CV, $\nu = 200$ mV/s)

Tablo 4.4.8. HMFNS ($9,90 \cdot 10^{-6}$ M) için, Asetat tamponunda elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimi

PH ARALIĞI	EŞİTLİK	R ²	TEKNİK
3,5-6,0	$E_p (V) = 0,0608-0,0589pH$	0,9979	SWV
3,5-6,0	$E_p (V) = 0,1126-0,0742pH$	0,9878	CV

4.4.3. Fosfat Tamponu

Fosfat tamponunda $9,90 \cdot 10^{-6}$ M HMFNS için, pH:6,0-8,0 aralığında elde edilen SWV ve CV voltamogramları sırayla, Şekil 4.4.19.'da verilmektedir. Çalışılan pH aralığında iki indirgenme piki görülmektedir. İkinci pik, birinci pikle karşılaştırıldığında daha yayvandır. Çalışılan pH aralığında belirlenen katodik pik potansiyelleri ve pik akımları Tablo 4.4.9.'da gösterilmiştir. SWV tekniği ile elde edilen pik akımları ve pik potansiyellerinin pH ile değişimleri Şekil 4.4.20.'de verilmiştir.



Şekil 4.4.19. Fosfat tamponunda $9,90 \cdot 10^{-6}$ M HMFNS için pH:6,0-8,0 aralığında elde edilen (a) SWV (b) CV voltamogramları ($v = 200$ mV/s)

Tablo 4.4.9. Fosfat tamponunda HMFNS'nin ($9,90 \cdot 10^{-6}$ M) katodik pik potansiyelleri ve pik akımlarının pH ile değişimi

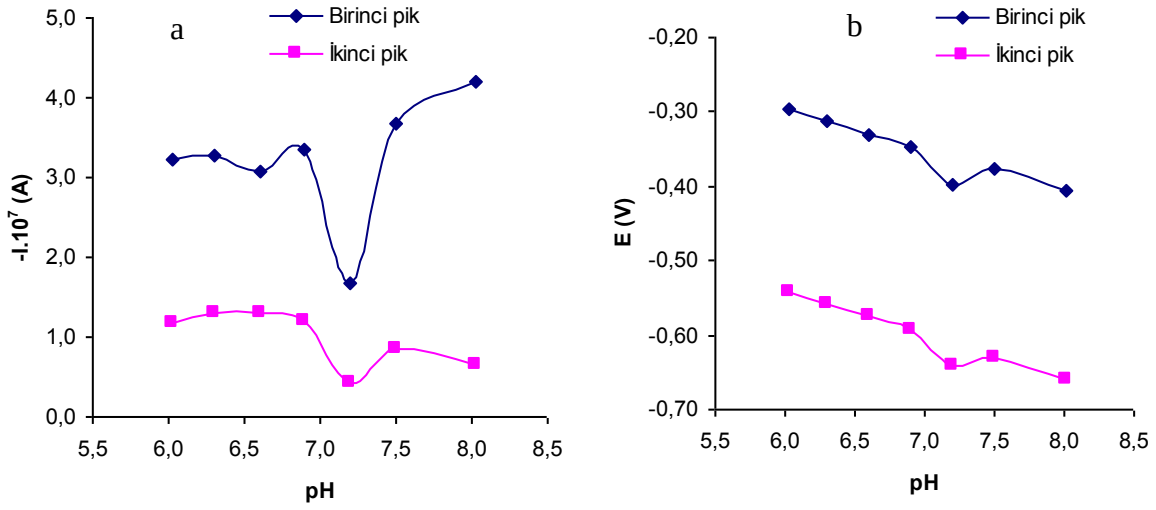
PH	KATODİK PİK	SWV		CV	
		E (V, Ag/AgCl)	$-I \cdot 10^7$ (A)	E (V, Ag/AgCl)	$-I \cdot 10^7$ (A)
6,03	Birinci pik	-0,296	3,23	-0,332	1,54
	İkinci pik	-0,542	1,17	-0,570	0,59
6,30	Birinci pik	-0,312	3,28	-0,348	1,58
	İkinci pik	-0,558	1,31	-0,586	0,64
6,60	Birinci pik	-0,332	3,07	-0,367	1,52
	İkinci pik	-0,574	1,31	-0,605	0,61
6,90	Birinci pik	-0,348	3,34	-0,383	1,80
	İkinci pik	-0,594	1,21	-0,621	0,53
7,20	Birinci pik	-0,399	1,68	-0,399	1,68
	İkinci pik	-0,641	0,44	-0,641	0,44
7,50	Birinci pik	-0,377	3,67	-0,417	1,77
	İkinci pik	-0,631	0,86	-0,663	0,29
8,02	Birinci pik	-0,405	4,21	-0,444	2,03
	İkinci pik	-0,659	0,64	-0,694	0,15

HMFNS için, Fosfat tamponunda elde edilen SWV ve CV tekniklerine ait pik potansiyellerinin pH ile değişim eşitlikleri Tablo 4.4.10.'da gösterilmiştir.

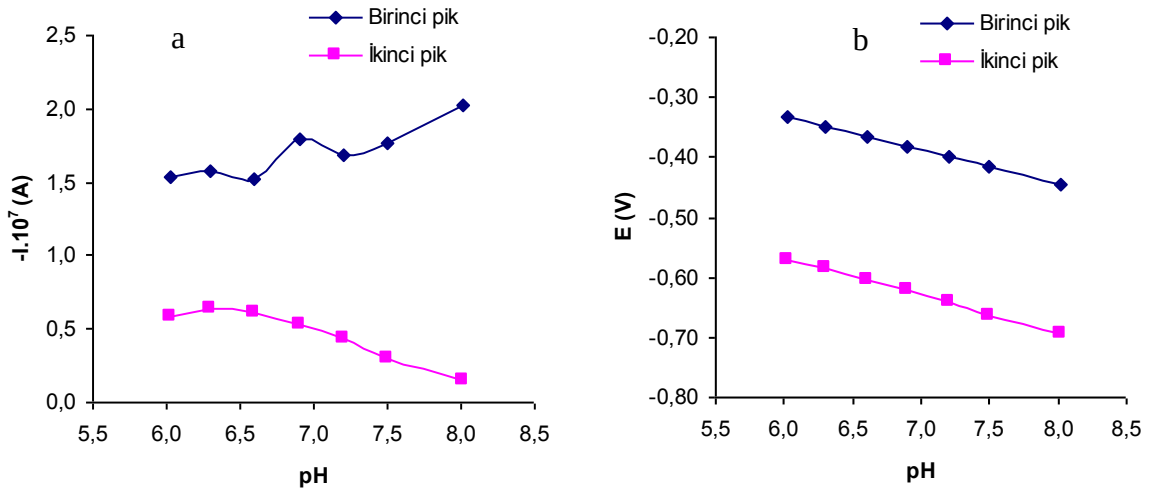
Tablo 4.4.10. HMFNS ($9,90 \cdot 10^{-6}$ M) için, Fosfat tamponunda elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimi

PH ARALIĞI	EŞİTLİK	R^2	TEKNİK
6,0-8,0 (Birinci pik)	$E_p (V) = 0,4168-0,0566pH$	0,9985	SWV
6,0-8,0 (İkinci pik)	$E_p (V) = 0,1168-0,0779pH$	0,9888	SWV
6,0-8,0 (Birinci pik)	$E_p (V) = 0,4077-0,0570pH$	0,9990	CV
6,0-8,0 (İkinci pik)	$E_p (V) = -0,0177-0,0596pH$	0,9986	CV

Şekil 4.4.19.'da verilen CV voltamogramları incelendiğinde, çalışılan pH aralığında tersinmez bir indirgenme piki gözlenmektedir. CV voltamogramlarına ait pik akımları ve pik potansiyellerinin pH ile değişimleri Şekil 4.4.21.'de verilmektedir. Şekil 4.4.20. ve Şekil 4.4.21. incelendiğinde, pH'nın artmasıyla pik potansiyellerinin negatif değerlere doğru kaydığı görülmektedir.



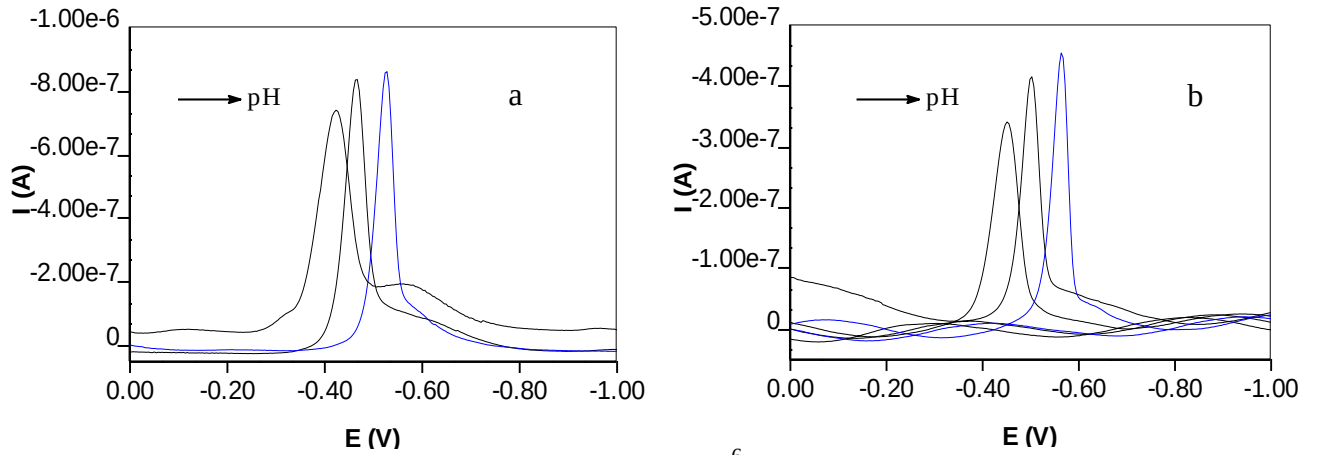
Şekil 4.4.20. Fosfat tamponunda $9,90 \cdot 10^{-6}$ M HMFNS'nin (a) akım-pH (b) potansiyel-pH değişimleri (SWV, $\nu = 200$ mV/s)



Şekil 4.4.21. Fosfat tamponunda $9,90 \cdot 10^{-6}$ M HMFNS'nin (a) akım-pH (b) potansiyel-pH değişimleri (CV, $\nu = 200$ mV/s)

4.4.4. Borat Tamponu

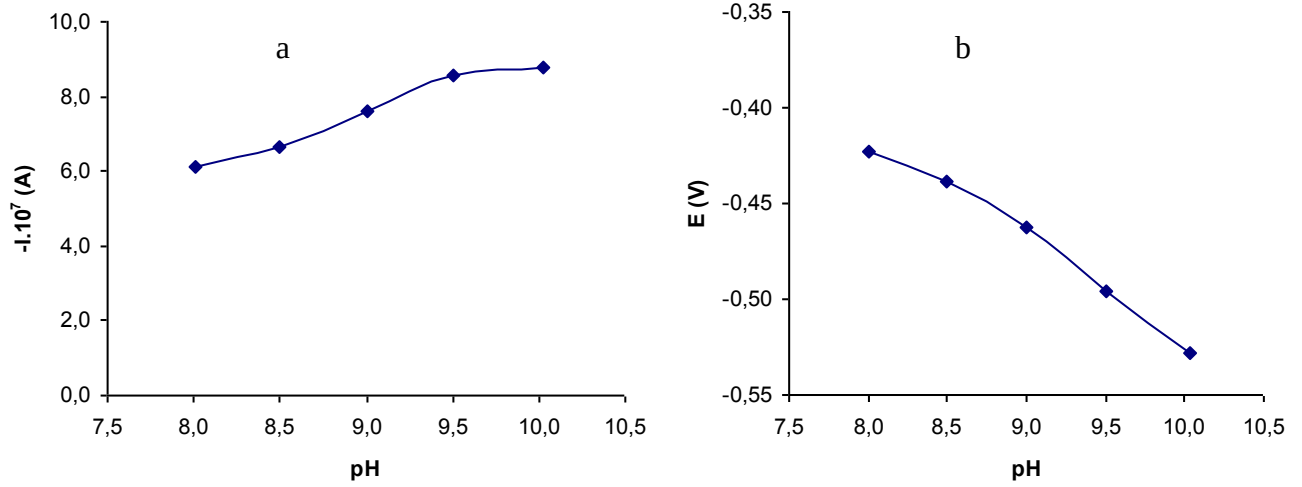
Borat tamponunda $9,90 \cdot 10^{-6}$ M HMFNS için, pH:8,0-10,0 aralığında elde edilen SWV ve CV voltamogramları Şekil 4.4.22.'de verilmektedir. Çalışılan pH aralığında tersinmez bir indirgenme piki görülmektedir. pH:8,0-10,0 aralığında belirlenen katodik pik potansiyelleri ve pik akımları Tablo 4.4.11.'de gösterilmiştir. SWV ve CV teknikleri ile elde edilen pik akımları ve pik potansiyellerinin pH ile değişimleri sırayla, Şekil 4.4.23. ve Şekil 4.4.24.'de verilmiştir. SWV ve CV tekniklerine ait pik potansiyellerinin pH ile değişim eşitlikleri ise, Tablo 4.4.12.'de verilmektedir. Şekil 4.4.23. ve Şekil 4.4.24. incelendiğinde, pH'nın artmasıyla pik potansiyellerinin negatif değerlere doğru kaydığı görülmektedir.



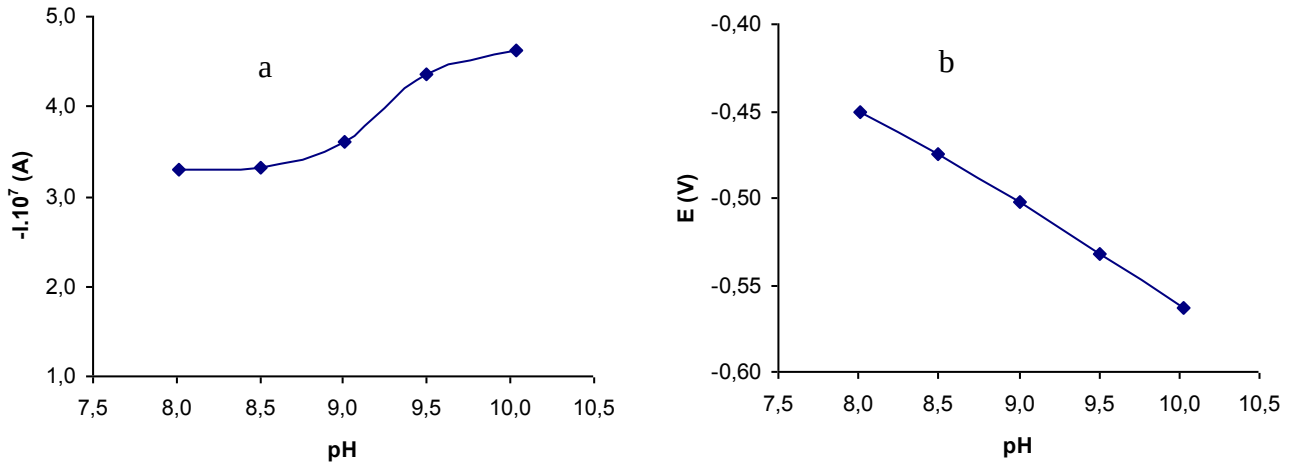
Şekil 4.4.22. Borat tamponunda $9,90 \cdot 10^{-6}$ M HMFNS için pH:8,0-10,0 aralığında elde edilen (a) SWV (b) CV voltamogramları ($v = 200$ mV/s)

Tablo 4.4.11. Borat tamponunda HMFNS'nin ($9,90 \cdot 10^{-6}$ M) katodik pik potansiyelleri ve pik akımlarının pH ile değişimi

PH	SWV		CV	
	E (V, Ag/AgCl)	$-I \cdot 10^7$ (A)	E (V, Ag/AgCl)	$-I \cdot 10^7$ (A)
8,01	-0,423	6,11	-0,451	3,29
8,50	-0,439	6,63	-0,475	3,33
9,00	-0,463	7,60	-0,502	3,61
9,50	-0,496	8,54	-0,532	4,36
10,03	-0,528	8,78	-0,563	4,62



Şekil 4.4.23. Borat tamponunda $9,90 \cdot 10^{-6}$ M HMFNS'nin (a) akım-pH (b) potansiyel-pH değişimleri (SWV, $v = 200$ mV/s)



Şekil 4.4.24. Borat tamponunda $9,90 \cdot 10^{-6}$ M HMFNS'nin (a) akım-pH (b) potansiyel-pH değişimleri (CV, $v = 200$ mV/s)

Tablo 4.4.12. HMFNS ($9,90 \cdot 10^{-6}$ M) için Borat tamponunda elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimi

PH ARALIĞI	EŞİTLİK	R^2	TEKNİK
8,0-10,0	E_p (V) = $0,0081 - 0,0530\text{pH}$	0,9850	SWV
8,0-10,0	E_p (V) = $0,0021 - 0,0558\text{pH}$	0,9984	CV

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, 6'-Bütoksi-2,6-diamino-3,3'-azodipiridin (BADP), 2-(5-Brom-2-piridilazo)-5-[N-propil-N-(3-sülfopropil)amino]fenol disodyum tuzu dihidrat (5-Br-PAPS), 4-Metil-5-(sülfometilamino)-2-(2-tiazolazo)benzoik asit (TAMSMB) ve 1-(1-Hidroksi-4-metil-2-fenilazo)-2-naftol-4-sülfonik asit (HMFNS) azo boyarmaddelerinin farklı elektrolit ortamlarında elektrokimyasal davranışlarının ve reaksiyon mekanizmalarının belirlenmesi amaçlanmıştır.

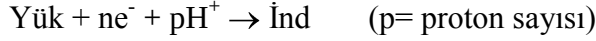
5.1. 6'-BÜTOKSİ-2,6-DİAMİNO-3,3'-AZODİPİRİDİN

5.1.1. Britton-Robinson Tamponu

Bölüm 4.1.'de belirtildiği üzere, 6'-Bütoksi-2,6-diamino-3,3'-azodipiridin (BADP) boyarmaddesi için, Britton-Robinson, asetat, borat ve fosfat tamponlarının çalışma aralıklarında deneysel çalışmalar yapılmıştır. BADP boyarmaddesi için, farklı elektrolit ortamlarında elde edilen voltamogram ve polarogramlar incelendiğinde, pH'ya, elektrolit ortamına bağımlı olarak farklı değişimlerle karşılaşılmıştır.

BADP boyarmaddesi için, SWV ve DPP teknikleri ile elde edilen voltamogram ve polarogramlar Bölüm 4.1.1.'de verilmiştir. Deneysel çalışmalar çözünürlük problemleri nedeniyle, %50 etil alkol ortamında yapılmıştır. Bölüm 3.6.1.'deki deneysel şartlarda, Şekil 4.1.1. ve Tablo 4.1.1.'de verilen farklı pH değerlerindeki SWV voltamogramları ve DPP polarogramları incelendiğinde, pH:2,0-12,0 aralığında azo grubunun indirgenmesinden oluşan tek bir indirgenme piki görülmektedir. SWV ve DPP tekniklerinden elde edilen voltamogram ve polarogramlarda görüleceği üzere, pik potansiyelleri pH'ya bağımlıdır. Yüksek pH'lara doğru gidildikçe (Şekil 4.1.3.) (pH>10) pik şeklinin yayvanlaştığı gözlenmiştir. Yine Şekiller ve Tablo incelendiğinde, pik akımlarının yaklaşık pH:7'ye kadar artarken yüksek pH değerlerine (pH>7) gidildikçe azaldığı görülmektedir. BADP boyarmaddesi için, SWV ve DPP teknikleri ile elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimleri Şekil 4.1.2.'de verilmiştir. Şekil 4.1.2.'de görüldüğü üzere, pH'nın artmasıyla pik potansiyelleri negatif değerlere doğru kayarken, pH

değişim grafiklerinde pH:9,5-10,5 civarında bir kırınım gözlenmiştir. Genel olarak, organik bir bileşiğin indirgenmesi ve pik potansiyelinin pH'ya bağımlılığı Bölüm 2.2.7.8.'de verilmişti (Meites, 1965; Zuman ve Perrin, 1969; Bard ve Faulkner, 1980; Peng ve Yang, 1992). Buna göre,



25°C'de tersinir bir elektrot reaksiyonu için, pik potansiyeli (E_p) ve pH arasındaki ilişki,

$$E_p = E^\circ - 0,059(\text{p/n})\text{pH} \text{ olarak verilmektedir.}$$

Pik potansiyeli ve pH arasındaki doğrusal grafiğin eğim değeri $-0,059(\text{p/n})$, kesim değeri ise, E° değerine karşılık gelmektedir (Sadek ve El-Nabey, 1972; Greef ve ark., 1980; Maraghy ve ark., 1988; Ghoneim ve ark., 2008). SWV ve DPP teknikleri için, pik potansiyellerinin pH ile değişimlerine ait eşitlikler Tablo 4.1.4.'de gösterilmiştir. Tablo 4.1.4.'deki eşitlikler, indirgenme prosesine pH:2,0-11,0 aralığında doğrudan proton katılması olduğunu göstermektedir. Şekil 4.1.2.'de görüldüğü gibi, SWV ve DPP teknikleri ile elde edilen pik potansiyellerinin pH>11,0 aralığında sabit olduğu gözlenmiştir.

Pik potansiyellerinin pH ile değişimlerinin DPP için, -69, -41, -254 mV/pH ve $\cong 0$ mV/pH ve SWV için, -72, -40, -160 mV/pH ve $\cong 0$ mV/pH (Şekil 4.1.2. ve Şekil 4.1.8.) olması, her bir pH aralığının (Tablo 4.1.4.) farklı elektrot reaksiyon mekanizmalarına karşılık geldiğini göstermektedir. BADP'deki anilin ve piridin gruplarındaki azot –N– atomlarının protonlanması ve proton kaybetmesi hızlıdır. Şema 2'de görüldüğü gibi, ara ürünler farklı kısımlardan protonlanabilir. Yine Şema 2'den anlaşılabacağı üzere, protonlanmalar öncelikle azot atomu üzerinden olmaktadır (Sawicki, 1956; Greef ve ark., 1980; Maraghy ve ark., 1988; Dion ve Laviron, 1998; Navarro ve Sanz, 1999).

o-o'- pozisyonunda elektron verici grupların bulunması boyarmaddelerin indirgenmelerini zorlaştırarak, tersinmezliği artırmaktadır. pH:2,0-7,0 aralığında protonlanma hızının artmasından dolayı, azo bileşiğinin indirgenme piklerine ait yükseklik de artmıştır (Şekil 4.1.3).

DCP Çalışmaları

%50 etil alkol içeren B-R tamponu ortamında alınan DCP polarogramları Şekil 4.1.4.'de verilmiştir. DCP polarogramları incelendiğinde, SWV ve DPP tekniklerinde olduğu gibi, pH:2,0-12,0 aralığında tek bir katodik dalga elde edilmiştir. DCP polarogramlarında görüldüğü gibi, pH:2,0-9,0 aralığında dalga maksimumları elde edilmiş olup, yaklaşık pH:9,0'dan sonra ise, dalga maksimumları kaybolmuştur (Fogg ve Bhanot, 1980; Lee ve ark., 1993; Barek ve ark., 1996; Combeau ve ark., 2002). BADP boyarmaddesinin SMDE'de indirgenmesinin pH'ya bağımlı olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.1.4.). pH'nın artmasıyla $E_{1/2}$ değerleri negatif değerlere doğru kaymaktadır (Şekil 4.1.6.). $E_{1/2}$ ve pH doğrusal grafiği incelendiğinde, SWV ve DPP tekniklerinde olduğu gibi, pH:9,5-10,5 civarında bir kırınım gözlenmiştir.

αn değerleri Heyrovsky-Ilkovic eşitliği (Bölüm 2.2.3.) kullanılarak hesaplanmıştır (Meites, 1965; Zuman ve Perrin, 1969; Peng ve Yang, 1992; Ghoneim ve ark., 2008). pH:2,0-11,0 aralığında elde edilen αn değerleri elektrot prosesinin iki elektron içerdiğini göstermektedir (Şekil 4.1.5.). Aynı zamanda, BADP boyarmaddesinin indirgenme dalgalarına ait E_p -pH doğrusal grafiklerinin eğim değerleri de, Tablo 4.1.4.'de gösterilmiştir. Hız belirleyen basamağa katılan hidrojen iyonları, çalışma elektrodunun potansiyeline ($E_{\text{çe}}$) karşı $\log [I/(I_d-I)]$ ve pH'ya karşı $E_{1/2}$ grafiklerinin eğim değerleri kullanılarak hesaplanmıştır. Yaklaşık sonuçlar, hız belirleyen basamağa iki elektron, iki proton katılması (pH<11,0) olduğunu göstermiştir (Meites, 1965; Zuman ve Perrin, 1969; Peng ve Yang, 1992).

CV Çalışmaları

BADP boyarmaddesi için, B-R tamponu pH:2,0-12,0 aralığında elde edilen CV voltamogramları Şekil 4.1.7.'de verilmiştir. pH:2,0-10,0 aralığında elde edilen potansiyel değerlerinde, azo grubunun indirgenmesinden kaynaklanan tek ve düzgün bir indirgenme piki gözlenmiştir. pH>10,0'da elde edilen CV voltamogramlarının ise, yayvan olduğu görülmüştür.

Azo bileşiğine ait daha detaylı elektrot reaksiyon mekanizmasının ortaya konulması için, CV çalışmalarına ihtiyaç vardır. Bu amaçla, elde edilen CV voltamogramlarından

bazıları Şekil 4.1.7.'de, CV tekniği ile elde edilen katodik pik potansiyelleri ve pik akımlarının pH ile değişimleri ise, Tablo 4.1.3.'de verilmiştir. Diğer tekniklerde olduğu gibi, elde edilen CV voltamogramları (Şekil 4.1.7.) incelendiğinde, pH:2,0-12,0 aralığında tek bir katodik indirgenme piki gözlenirken, ters yönde anodik bir pik gözlenmemesi, tersinmez bir elektrot reaksiyonunun olduğunu göstermektedir. SWV, DPP ve DCP tekniklerinde olduğu gibi, pik potansiyellerinin pH:2,0-11,0 aralığında negatif değerlere doğru kayması, elektrot reaksiyonuna proton katılması olduğunu göstermektedir (Meites, 1965; Bard ve Faulkner, 1980; Uçar ve ark., 2002; Jain ve ark., 2009a). Bu da, teknikler arasında elde edilen sonuçların uyumluğunu doğrulamaktadır (Şekil 4.1.2. ve Şekil 4.1.8.).

Birçok çalışmada, süstitüent etkisine ve tarama hızına bağımlı olarak anodik pik gözlenmiştir (Florence ve ark., 1974; Menek, 1994; Dion ve Laviron, 1998; Menek ve ark., 2001). BADP boyarmaddesi için, farklı tarama hızlarında (5-1000 mV/s), pH:2,0-12,0 aralığında yapılan çalışmalarda, ters taramada herhangi bir anodik pik gözlenmemesi, elektrokimyasal reaksiyon mekanizmasının tersinmez olduğunu göstermiştir (Yasin, 2006; Ghoneim ve ark., 2008). Bu nedenle, çalışılan pH aralığında hidrazo grubunun kararsız olduğu söylenebilir.

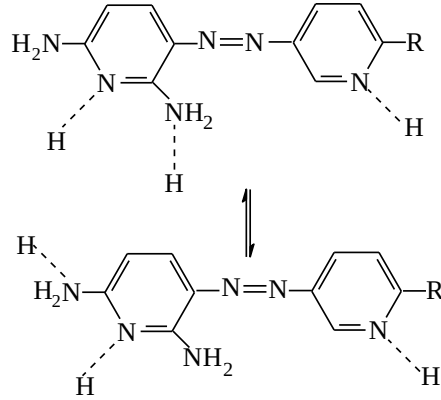
$I_p = A.v^x$ eşitliğine göre, pik akımı (I_p) ile tarama hızı (v) arasında doğrusal bir ilişki vardır. Bu eşitlikteki x değerlerinin 1,0 ve 0,5 olması, sırayla adsorpsiyon ve difüzyon kontrollü reaksiyon olduğunu göstermektedir. BADP ($3,85.10^{-6}$ M) boyarmaddesi için, farklı pH'larda elde edilen $\log(v)$ 'ye karşı $\log(I_p)$ grafiklerinin eğim değerlerinin yaklaşık 0,78 olması, indirgenme akımına hem adsorpsiyon hem de difüzyon akımlarının etkisinin olduğunu göstermiştir (Meites, 1965; Bard ve Faulkner, 1980; Leitner ve ark., 1996; Kotoucek ve ark., 1997; Dubenska ve ark., 2000; Uçar ve ark., 2002; Nigovic ve ark., 2005). Şekil 4.1.4.'de elde edilen DCP polarogramlarında görüldüğü gibi, çalışılan tüm pH değerlerinde pik maksimumları elde edilmiştir. Genel olarak, birçok çalışmada azo bileşiklerinin adsorpsiyon etkisi görülmüştür (Florence, 1965; Thomas ve Boto, 1975; Menek, 1994; Fogg ve ark., 1997, 1998; Menek ve Karaman, 2004). Tarama hızına bağımlı olarak pik akımının lineer olarak artması (pH:3,00, 4,50, 6,00, 7,00, 9,53, 11,04) adsorpsiyon etkisini doğrulamaktadır (Goyal ve ark., 1998; Carneiro ve ark., 2005; Nigovic ve ark., 2005; Cheng ve Guo, 2007; Pandurangachar ve ark., 2009; Romanini ve ark., 2009). Tarama hızı 5-1000 mV/s değerlerine artırıldığında, pik potansiyellerinin de negatif

değerlere doğru kayması, tersinmez bir indirgenme prosesi için beklenen durumdur (Şekil 4.1.10.- 4.1.15.) (Yasin, 2006; Ghoneim ve ark., 2008; Jain ve ark., 2009a, 2009b). Tarama hızının pik potansiyelleri ve pik akımları üzerine etkisi, CV tekniği kullanılarak HMDE’de çalışılmıştır. Tarama hızının pik akımları üzerine etkisini araştırmak amacıyla, pik akımının tarama hızı ve tarama hızının karekökü ile değişimleri $v=5-1000$ mV/s aralığında çalışılmıştır. $v^{1/2}$ ’ye karşı I_p değişimi doğrusal değildir ve tarama hızının artmasıyla $I_p/v^{1/2}$ oranı artmaktadır. Tarama hızının kareköküne karşı pik akımı değişiminin doğrusal olmaması, EC tipinde kompleks bir elektrot reaksiyonu olduğunu göstermektedir (Barek ve ark., 1987, 1990; Fahmy ve ark., 1989; Leitner ve ark., 1996; Menek ve ark., 1996; Dion ve Laviron, 1998; Zaroni ve ark., 1999; Nigovic ve ark., 2005; Chandra ve ark., 2008; Char ve ark., 2008).

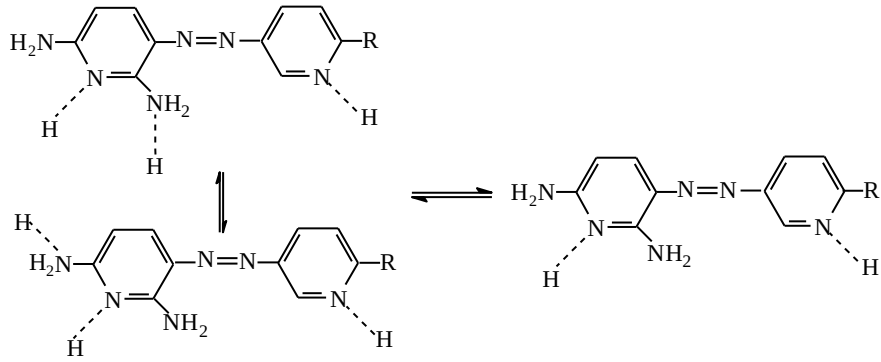
Pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimleri farklı mezomerik şekillere karşılık gelmektedir. Azo bileşiği için, farklı protonlanma şekilleri oluşabilir. Protonlanma piridin azotu ya da, anilin azotu üzerinden olabilmektedir. Bununla birlikte, piridin halkası azotu üzerinden olan protonlanma kararlılığı artırmaktadır. Oluşan farklı mezomerik şekiller Şekil 4.1.8. ve Şema 2.’de gösterilmiştir. Şema 2.’de verilen mezomerik şekiller literatürde verilenlerle uyum içerisindedir (Florence ve Farrar, 1964; Zuman, 1967; Malik ve ark., 1974; Thomas ve Boto, 1975; Hart ve Smyth, 1980; Hlel ve Smiri, 1999).

Polarografik ve voltametrik ölçümlerden (SWV, DPP, DCP ve CV) anlaşılaacağı üzere, hidroksi ve amino grupları gibi elektron verici gruplara sahip azo bileşiklerinin indirgenmesi sonucu karşılık gelen aminler oluşmaktadır (Florence, 1965; Menek, 1994; Dion ve Laviron 1998; Navarro ve Sanz, 1999; Mandic ve ark., 2004; Nigovic ve ark., 2005). Çalışılan azo bileşiği, tüm pH değerlerinde karşılık gelen aminlere indirgenmektedir. Azo grubunun parçalanması dört elektron değişimine karşılık gelirken, hidrazo bileşiğinin indirgenmesi ise, iki elektron değişimine karşılık gelmektedir. Bu sonuçlar, elde edilen SWV, CV, DPP ve DCP voltamogram ve polarogramları ile desteklenmektedir. SWV, DPP, DCP ve CV tekniklerinden elde edilen sonuçlara göre, BADP boyarmaddesi için, reaksiyon mekanizması Şema 2. ve Şema 3.’deki gibi önerilmiştir. Bu önerme yapılan birçok araştırmayla da uyumludur (Dion ve Laviron 1998; Guaratini ve ark., 2001).

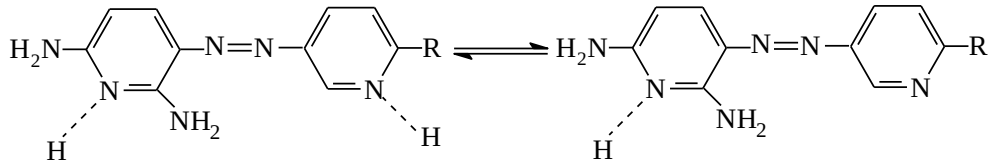
Kısım I (pH < 7,79)



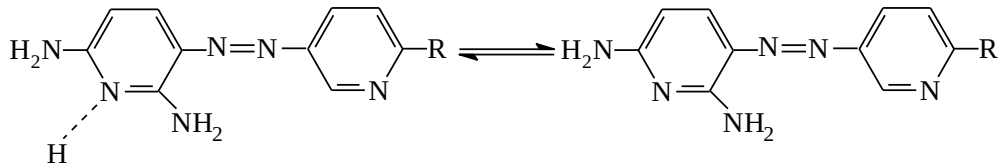
Kısım II (pH: 7,79-10,05)



Kısım III (pH: 10,05-11,09)

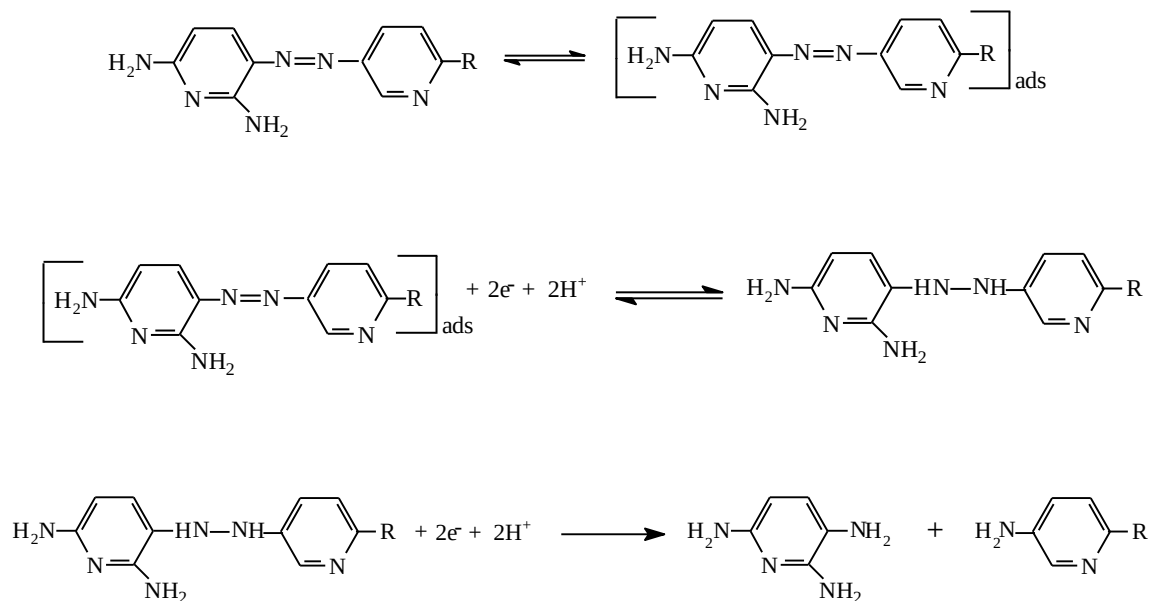


Kısım IV (pH > 11,09)

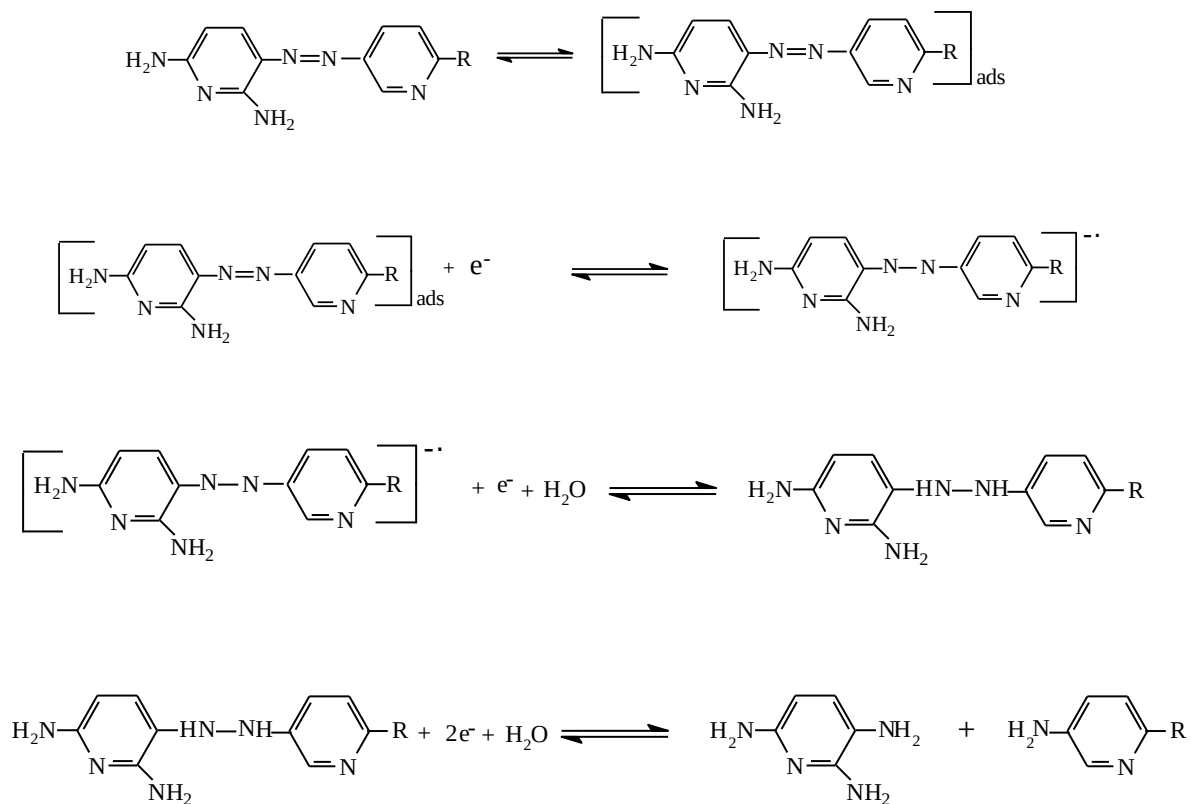


Şema 2. BADP için denge diyagramı

Asidik ortamda,



Bazik ortamda,



Şema 3. BADP için reaksiyon mekanizması diyagramı

5.1.2. Asetat Tamponu

BADP boyarmaddesinin indirgenme reaksiyon mekanizmasını anlamak, pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimini belirlemek amacıyla, pH:3,5-6,0 aralığında kullanılmaya uygun olan Asetat tamponu seçilmiştir. Deneysel çalışmalar çözünürlük problemleri nedeniyle, %50 etil alkol ortamında yapılmıştır. Hazırlanan boyarmadde (10^{-3} M) çözeltisinden 100 µl alınarak, polarografik hücredeki tampon çözeltisine eklenerek, Bölüm 3.6.1.'deki deneysel şartlarda, Tablo 4.1.7.'de verilen pH değerlerinde BADP boyarmaddesi ($9,90 \cdot 10^{-6}$ M) için, SWV ve CV voltamogramları (Şekil 4.1.16.) kaydedilmiştir.

BADP boyarmaddesi için, SWV ve CV voltamogramları incelendiğinde, pH:3,5-6,0 aralığında azo grubunun indirgenmesinden kaynaklanan tek bir indirgenme piki gözlenmiştir. CV voltamogramları (Şekil 4.1.16.) incelendiğinde, ters taramada herhangi bir anodik pik gözlenmemesi, elektrot reaksiyonunun tersinmezliğini göstermektedir (Bechtold ve ark., 1997; Zaroni ve ark., 1999; Guaratini ve ark., 2001; Yasin, 2006; Ghoneim ve ark., 2008). Elde edilen bu değişimler, B-R, fosfat ve borat tamponlarında elde edilen sonuçlarla uyumludur.

SWV ve CV teknikleri ile elde edilen pik akımlarının pH ile değişimleri ise, sırayla Şekil 4.1.17. ve Şekil 4.1.18.'de verilmiştir. SWV tekniği ile elde edilen pik akımlarının pH ile değişimleri (Şekil 4.1.17.) incelendiğinde, pH:3,5-4,5 aralığında pik akımlarında bir artış meydana gelirken, pH:4,5-6,0 aralığında ise, pik akımlarının yaklaşık sabit kaldığı görülmüştür. CV tekniği ile elde edilen pik akımlarının (Şekil 4.1.18.) pH ile değişimi incelendiğinde ise, pH:3,5-6,0 aralığında pik akımlarının yaklaşık sabit kaldığı gözlenmiştir. SWV ve CV teknikleri ile elde edilen sonuçların birbiri ile uyumlu olduğu söylenebilir.

SWV ve CV teknikleri ile elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimleri, sırayla Şekil 4.1.17. ve Şekil 4.1.18.'de verilmiştir. Bu şekiller incelendiğinde, pik potansiyellerinin pH'ya bağımlı olarak negatif değerlere doğru kaydığı gözlenmiştir. Bu durum, B-R tamponunda elde edilen sonuçlarla uyumlu olup, elektrot reaksiyonunun hidrojen iyonu katılımıyla gerçekleştiğini göstermektedir (Meites, 1965, Issa ve ark., 1973; Bard ve Faulkner, 1980; Jain ve ark., 1981; Barek ve ark.; 1987, 1989, 1996; Fogg ve ark.,

1998; Zaroni ve ark., 1999; Uçar ve ark., 2002; Gupta ve ark., 2007; Ghoneim ve ark., 2008; Jain ve ark., 2009a). SWV ve CV teknikleri ile elde edilen pik potansiyellerinin (E_p) pH ile değişim eşitlikleri Tablo 4.1.8.'de gösterilmiştir. Bu eşitlikler için, dE_p/dpH oranlarının -0,0516 V/pH (SWV) ve -0,0596 V/pH (CV) olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar, her iki teknik arasında uyum olduğunu ve 0,059p/n ifadesiyle (Bölüm 2.2.3.) karşılaştırıldığında, iki elektron ve iki proton katılması şeklinde bir elektrot reaksiyonunun meydana gelebileceği düşüncesini oluşturmaktadır (Zhao ve ark., 1991; Dion ve Laviron, 1998; Kotoucek ve ark., 1997; Nigovic ve ark., 2005; Yao ve ark., 2007).

5.1.3. Fosfat Tamponu

BADP boyarmaddesinin indirgenme reaksiyon mekanizmasını anlamak, pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimini belirlemek amacıyla, pH:6,0-8,0 aralığında kullanılmaya uygun olan Fosfat tamponu seçilmiştir. Deneysel çalışmalar çözünürlük problemleri nedeniyle %50 etil alkol ortamında yapılmıştır. Hazırlanan boyarmadde (10^{-3} M) çözeltisinden 100 μ l alınarak, polarografik hücredeki tampon çözeltisine eklenerek, Bölüm 3.6.1.'deki deneysel şartlarda, Tablo 4.1.9.'da verilen pH değerlerinde BADP boyarmaddesi ($9,90 \cdot 10^{-6}$ M) için, SWV ve CV voltamogramları (Şekil 4.1.19.) kaydedilmiştir.

BADP boyarmaddesi için, SWV ve CV voltamogramları incelendiğinde, pH:6,0-8,0 aralığında azo grubunun indirgenmesinden kaynaklanan tek bir indirgenme piki gözlenmiştir. CV voltamogramları (Şekil 4.1.19.) incelendiğinde, ters taramada herhangi bir anodik pik gözlenmemesi, elektrot reaksiyonunun tersinmezliğini göstermektedir (Bechtold ve ark., 1997; Zaroni ve ark., 1999; Guaratini ve ark., 2001; Yasin, 2006; Ghoneim ve ark., 2008). Elde edilen bu değişimler, B-R, asetat ve borat tamponlarında elde edilen sonuçlarla da uyumludur.

SWV ve CV teknikleri ile elde edilen pik akımları ve pik potansiyelleri Tablo 4.1.9.'da gösterilmiştir. SWV ve CV teknikleri ile elde edilen pik akımlarının pH ile değişimleri ise, sırayla Şekil 4.1.20. ve Şekil 4.1.21.'de verilmiştir. SWV tekniği ile elde edilen pik akımlarının pH ile değişimleri (Şekil 4.1.20.) incelendiğinde, pH:6,3-7,1 aralığında pik akımları yaklaşık sabit kalırken, pH:7,1-7,4 aralığında bir azalma olduğu,

pH:7,4-8,0 aralığında ise, pik akımlarında bir artış meydana geldiği görülmüştür. CV tekniği ile elde edilen pik akımlarının (Şekil 4.1.21.) pH ile değişimleri incelendiğinde ise, pH:6,3-7,1 aralığında pik akımları yaklaşık sabit kalırken, pH:7,1-7,4 aralığında bir azalma olduğu, pH:7,4-8,0 aralığında ise, pik akımlarında bir artış meydana geldiği gözlenmiştir. SWV ve CV teknikleri ile elde edilen sonuçların birbiri ile uyumlu olduğu söylenebilir.

SWV ve CV teknikleri ile elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimleri, sırayla Şekil 4.1.20. ve Şekil 4.1.21.'de verilmiştir. Bu şekiller incelendiğinde, pik potansiyellerinin pH'ya bağımlı olarak negatif değerlere doğru kaydığı gözlenmiştir. Bu durum, B-R tamponunda elde edilen sonuçlarla uyumlu olup, elektrot reaksiyonunun hidrojen iyonu katılımıyla gerçekleştiğini göstermektedir (Meites, 1965, Issa ve ark., 1973; Bard ve Faulkner, 1980; Jain ve ark., 1981; Barek ve ark.; 1987, 1989, 1996; Fogg ve ark., 1998; Zaroni ve ark., 1999; Uçar ve ark., 2002; Gupta ve ark., 2007; Ghoneim ve ark., 2008; Jain ve ark., 2009a). SWV ve CV teknikleri ile elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişim eşitlikleri Tablo 4.1.10.'da gösterilmiştir. Bu eşitlikler için, dE_p/dpH oranlarının -0,0615 V/pH (SWV) ve -0,0610 V/pH (CV) olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar, her iki teknik arasında uyum olduğunu ve 0,059p/n ifadesiyle (Bölüm 2.2.3.) karşılaştırıldığında, iki elektron ve iki proton katılımı şeklinde bir elektrot reaksiyonunun meydana gelebileceği düşüncesini oluşturmaktadır (Zhao ve ark., 1991; Dion ve Laviron, 1998; Kotoucek ve ark., 1997; Nigovic ve ark., 2005; Yao ve ark., 2007).

5.1.4. Borat Tamponu

BADP boyarmaddesinin indirgenme reaksiyon mekanizmasını anlamak, pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimini belirlemek amacıyla, pH:8,0-10,0 aralığında kullanılmaya uygun olan Borat tamponu seçilmiştir. Deneysel çalışmalar çözünürlük problemleri nedeniyle %50 etil alkol ortamında yapılmıştır. Hazırlanan boyarmadde (10^{-3} M) çözeltisinden 100 µl alınarak, polarografik hücredeki tampon çözeltisine eklenerek, Bölüm 3.6.1.'deki deneysel şartlarda, Tablo 4.1.11.'de verilen pH değerlerinde BADP boyarmaddesi ($9,90 \cdot 10^{-6}$ M) için, SWV ve CV voltamogramları (Şekil 4.1.22.) kaydedilmiştir.

BADP boyarmaddesi için, SWV ve CV voltamogramları incelendiğinde, pH:6,0-8,0 aralığında azo grubunun indirgenmesinden kaynaklanan tek bir indirgenme piki gözlenmiştir. CV voltamogramları (Şekil 4.1.22.) incelendiğinde, ters taramada herhangi bir anodik pik gözlenmemesi, elektrot reaksiyonunun tersinmezliğini göstermektedir (Bechtold ve ark., 1997; Zaroni ve ark., 1999; Guaratini ve ark., 2001; Yasin, 2006; Ghoneim ve ark., 2008). Elde edilen bu değişimler, B-R, asetat ve fosfat tamponlarında elde edilen sonuçlarla da uyumludur.

SWV ve CV teknikleri ile elde edilen pik akımları ve pik potansiyelleri Tablo 4.1.11.'de gösterilmiştir. SWV ve CV teknikleri ile elde edilen pik akımlarının pH ile değişimleri ise, sırayla Şekil 4.1.23. ve Şekil 4.1.24.'de verilmiştir. SWV tekniği ile elde edilen pik akımlarının pH ile değişimleri (Şekil 4.1.23.) incelendiğinde, pH:8,0-8,5 aralığında pik akımında bir azalma olurken, pH:8,5-9,0 aralığında pik akımında bir artış olduğu, pH:9,0-10,0 aralığında ise, pik akımlarının yaklaşık sabit kaldığı görülmüştür. CV tekniği ile elde edilen pik akımlarının (Şekil 4.1.24.) pH ile değişimleri incelendiğinde ise, pH:8,0-9,5 aralığında pik akımlarının yaklaşık sabit kaldığı, pH:9,5-10,0 aralığında ise, pik akımlarında bir azalma meydana geldiği gözlenmiştir. Bu sonuçların, B-R tamponunda elde edilen sonuçlarla yaklaşık uyumlu olduğu söylenebilir.

SWV ve CV teknikleri ile elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimleri, sırayla Şekil 4.1.23. ve Şekil 4.1.24.'de verilmiştir. Bu şekiller incelendiğinde, pik potansiyellerinin pH'ya bağımlı olarak negatif değerlere doğru kaydığı gözlenmiştir. Bu durum, B-R tamponunda elde edilen sonuçlarla uyumlu olup, elektrot reaksiyonunun hidrojen iyonu katılımıyla gerçekleştiğini göstermektedir (Meites, 1965, Issa ve ark., 1973; Bard ve Faulkner, 1980; Jain ve ark., 1981; Barek ve ark., 1987, 1989, 1996; Fogg ve ark., 1998; Zaroni ve ark., 1999; Uçar ve ark., 2002; Gupta ve ark., 2007; Ghoneim ve ark., 2008; Jain ve ark., 2009a). SWV ve CV teknikleri ile elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişim eşitlikleri Tablo 4.1.12.'de gösterilmiştir. Bu eşitlikler için, dE_p/dpH oranlarının -0,0282 V/pH (SWV) ve -0,0356 V/pH (CV) olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar, her iki teknik arasında uyum olduğunu ve 0,059p/n ifadesiyle (Bölüm 2.2.3.) karşılaştırıldığında, iki elektron ve bir proton katılımı şeklinde bir elektrot reaksiyonunun meydana gelebileceği düşüncesini oluşturmaktadır (Zhao ve ark., 1991; Dion ve Laviron, 1998; Kotoucek ve ark., 1997; Nigovic ve ark., 2005; Yao ve ark., 2007).

5.2. 2-(5-BROM-2-PİRİDİL AZO)-5-[N-PROPİL-N-(3-SÜLFOPROPİL)AMİNO] FENOL DİSODYUM TUZU DİHİDRAT

5.2.1. Britton-Robinson Tamponu

Bölüm 4.1.'de belirtildiği üzere, 2-(5-Brom-2-piridilazo)-5-[N-propil-N-(3-sülfopropil)amino]fenol disodyum tuzu dihidrat (5-Br-PAPS) boyarmaddesi için, Britton-Robinson, asetat, borat ve fosfat tamponlarının çalışma aralıklarında deneysel çalışmalar yapılmıştır. 5-Br-PAPS boyarmaddesi için, farklı elektrolit ortamlarında elde edilen voltamogram ve polarogramlar incelendiğinde, pH'ya, elektrolit ortamına bağımlı olarak farklı değişimlerle karşılaşmıştır.

5-Br-PAPS boyarmaddesi için, SWV ve DPP teknikleri ile elde edilen voltamogram ve polarogramlar Bölüm 4.1.1.'de verilmiştir. Bölüm 3.6.1.'deki deneysel şartlarda, Şekil 4.2.1. ve Tablo 4.2.1.'de verilen farklı pH değerlerindeki SWV voltamogramları ve DPP polarogramları incelendiğinde, pH:2,0-12,0 aralığında azo grubunun indirgenmesinden kaynaklanan tek bir indirgenme piki görülmektedir.

SWV tekniği ile elde edilen voltamogramlara bakıldığında, çalışılan pH aralığında tek bir indirgenme piki gözlenmiştir. Ancak, boyarmadde konsantrasyonunun artmasına bağımlı olarak asidik ortamda oluşan tek pik, iki pike yarılrken, pH'nın artmasıyla birinci pik omuz şekline dönüşmekte ve yaklaşık pH:5,5'den sonra ise, oluşan omuz kaybolmaktadır. Azo grubunun indirgenmesinden kaynaklanan bu pike ek olarak daha pozitif potansiyellerde bir indirgenme piki daha oluşmakta olup, pH'nın artmasıyla oluşan bu pik yayvanlaşırken, pH:11,0'den sonra kaybolmaktadır. DPP tekniği ile elde edilen polarogramlar incelendiğinde ise, çalışılan pH aralığında tek bir indirgenme piki gözlenirken, SWV'de olduğu gibi, daha pozitif potansiyelde yine bir indirgenme piki daha oluşmakta olup, yüksek pH'lara gidildikçe oluşan bu pikin şiddeti azalarak yayvanlaşma meydana gelmektedir. Daha pozitif potansiyellerde oluşan pikin adsorpsiyon etkisinden kaynaklandığı sonucuna varılmıştır (Guaratini ve ark., 2001). SWV ve DPP tekniklerinden elde edilen voltamogram ve polarogramlarda görüleceği üzere, pik potansiyelleri pH'ya bağımlıdır. SWV tekniği ile elde edilen pik akımlarının pH ile değişimleri incelendiğinde, (Şekil 4.2.3.) pik akımlarının pH:6,0'ya kadar artarken, pH:6,0'dan sonra azaldığı ve

pH:9,0'dan sonra ise, yine arttığı gözlenmiştir. DPP tekniği ile elde edilen pik akımlarının pH ile değişimleri incelendiğinde ise, pH:3,6'ya kadar pik akımlarının yaklaşık sabit kaldığı, pH:3,6'dan sonra pik akımlarında bir azalma olduğu ve pH:9,5'den sonra ise, yine bir artış meydana geldiği görülmektedir. Bu durumun, asidik ve bazik ortamlardaki elektrot reaksiyon mekanizmalarının farklı olmasından kaynaklandığı sonucuna varılabilir (Issa ve ark., 1973; Menek ve ark., 1996; Menek ve Erdem, 1997; Uçar ve ark., 2002; Karaman, 2003; Menek ve Karaman, 2005; Nigovic ve ark., 2005). SWV tekniği için, pH:2,0-6,0 aralığında indirgenme piklerine ait yüksekliğin artmasının, pH:2,0-6,0 aralığındaki protonlanma hızının artmasından kaynaklanabileceği söylenebilir (Nigovic ve ark., 2005). SWV ve DPP teknikleri ile elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimleri Şekil 4.2.2.'de verilmiştir. Şekil 4.2.2.'de görüldüğü üzere, pH'nın artmasıyla pik potansiyelleri negatif değerlere doğru kaymaktadır.

DCP Çalışmaları

DCP polarogramları incelendiğinde, SWV ve DPP tekniklerinde olduğu gibi, pH:2,0-12,0 aralığında tek bir katodik dalga elde edilmiştir. Ancak, pH:2,0-6,5 aralığında elde edilen dalga yüksekliği, pH:6,5-10,0 aralığında azalarak, asidik ortamdaki dalga yüksekliğinin yaklaşık yarısına ulaşmış ve dalga maksimumu kaybolmuştur. pH>10,0'dan sonra ise, dalga yüksekliği tekrar asidik ortamdaki dalga yüksekliğine yaklaşık eşit seviyeye ulaşmıştır. Bu durumun, SWV tekniği ile elde edilen pik akımlarının pH:6,0'ya kadar artarken, pH:6,0'dan sonra azalması ve kuvvetli bazik ortamda tekrar artması ile benzer olduğu, asidik ve bazik ortamlardaki elektrot reaksiyon mekanizmalarının farklı olmasından kaynaklandığı sonucuna varılmıştır (Issa ve ark., 1973; Menek ve ark., 1996; Menek ve Erdem, 1997; Uçar ve ark., 2002; Karaman, 2003; Menek ve Karaman, 2005; Nigovic ve ark., 2005). 5-Br-PAPS boyarmaddesinin SMDE'de indirgenmesinin pH'ya bağımlı olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.2.4.). pH'nın artmasıyla $E_{1/2}$ değerleri negatif değerlere doğru kaymaktadır (Şekil 4.2.6.). Şekil 4.2.4.'de elde edilen DCP polarogramlarında görüldüğü gibi, pH:2,0-6,0 aralığında dalga maksimumları elde edilmiştir (Fogg ve Bhanot, 1980; Lee ve ark., 1993; Barek ve ark., 1996; Combeau ve ark., 2002). Bu sonuçlar, SWV ve DPP teknikleri ile elde edilen sonuçlarla da uyumludur.

B-R tamponu, pH:2,0-12,0 aralığında elde edilen indirgenme dalgalarının logaritmik analizi Heyrovsky-Ilkovic eşitliği (Bölüm 2.2.3.) kullanılarak yapılmış ve αn değerleri hesaplanmıştır (Meites, 1965; Zuman ve Perrin, 1969; Peng ve Yang, 1992; Ghoneim ve ark., 2008). pH:2,0-12,0 aralığında elde edilen αn değerleri elektrot prosesinin iki elektron içerdiğini göstermektedir (Şekil 4.2.5.). Aynı zamanda, 5-Br-PAPS boyarmaddesinin indirgenme dalgalarına ait E_p -pH doğrusal grafiklerinin eğim değerleri de, Tablo 4.2.2.'de gösterilmiştir. Hız belirleyen basamağa katılan hidrojen iyonları, çalışma elektrodunun potansiyeline ($E_{\text{çe}}$) karşı $\log [I/(I_d-I)]$ ve pH'ya karşı $E_{1/2}$ grafiklerinin eğim değerleri kullanılarak hesaplanmıştır. Buna göre, asidik ortamlarda (pH:2,0-7,0), azo grubunun aminlere parçalanmasından kaynaklanan dört elektron, dört proton katılması şeklinde bir elektrot reaksiyonu meydana gelirken, bazik ortamlarda (pH:7,0-12,0) ise, azo grubunun hidrazoya dönüşümünden kaynaklanan iki elektron, iki proton katılması şeklinde bir elektrot reaksiyonu olduğu sonucuna varılmıştır (Issa ve ark., 1973; Menek ve ark., 1996; Menek ve Erdem, 1997; Menek ve ark., 2001; Uçar ve ark., 2002; Nigovic ve ark., 2005).

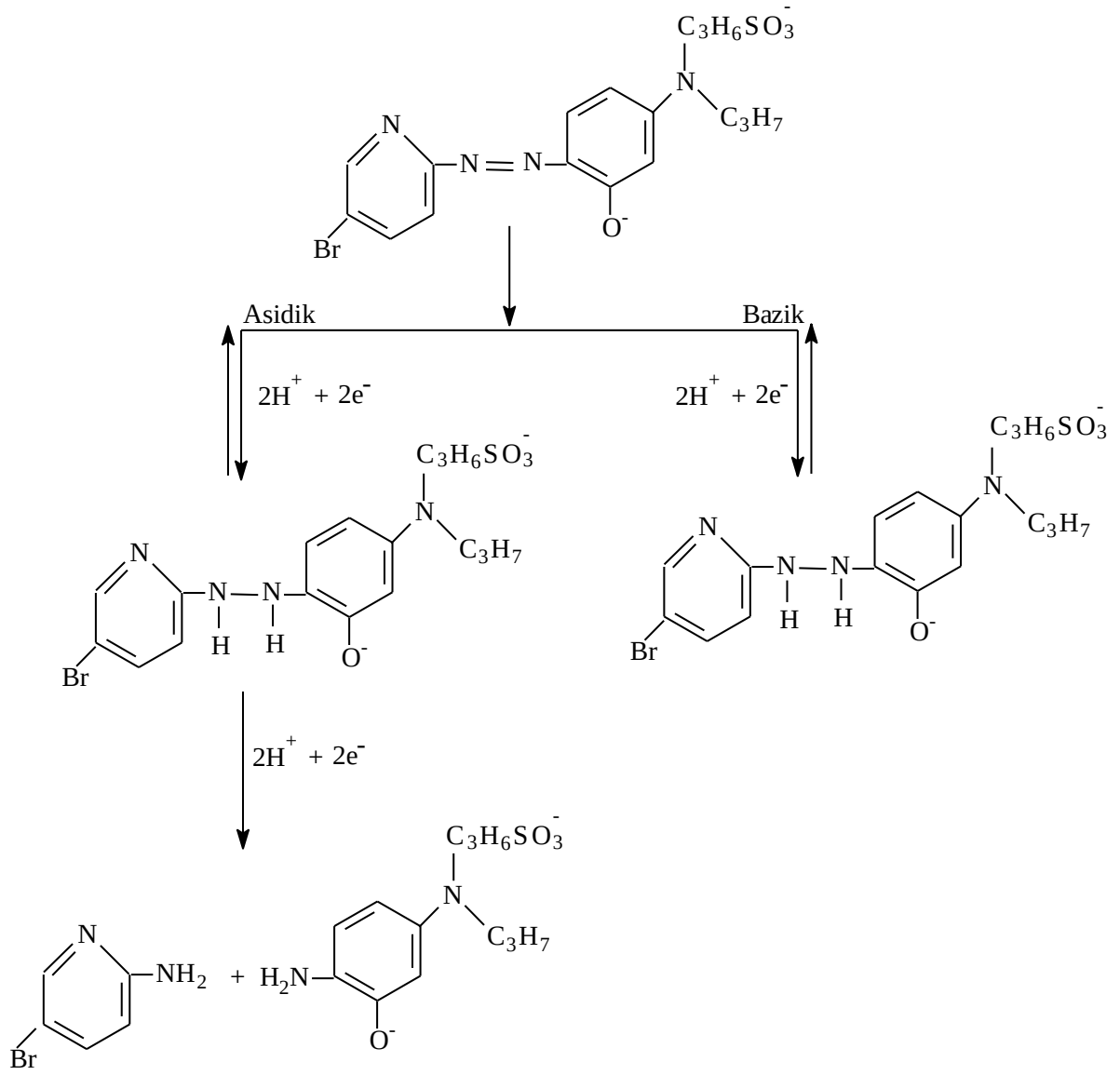
CV Çalışmaları

Azo bileşiğine ait daha detaylı elektrot reaksiyon mekanizmasının ortaya konulması için CV çalışmalarına ihtiyaç vardır. Bu amaçla B-R tamponu pH:2,0-12,0 aralığında elde edilen CV voltamogramlarından bazıları Şekil 4.2.7.'de, CV tekniği ile elde edilen katodik pik potansiyelleri ve pik akımlarının pH ile değişimleri ise, Tablo 4.2.3.'de verilmiştir. CV voltamogramları incelendiğinde, pH:2,0-7,0 aralığında, azo grubunun indirgenmesinden kaynaklanan, tersinmez tek bir indirgenme piki gözlenirken, pH:7,0-12,0 aralığında ise, yine azo grubunun indirgenmesinden kaynaklanan, yarı tersinir bir indirgenme piki gözlenmektedir. Ancak, pH:7,0-12,0 aralığında, potansiyel aralığı daraltıldığında ise, tersinir bir indirgenme piki görülmektedir. SWV, DPP ve DCP tekniklerinde olduğu gibi, pik potansiyellerinin pH:2,0-12,0 aralığında negatif değerlere doğru kayması, elektrot reaksiyonuna proton katılması olduğunu göstermektedir (Meites, 1965, Issa ve ark., 1973; Bard ve Faulkner, 1980; Jain ve ark., 1981; Barek ve ark.; 1987, 1989, 1996; Fogg ve ark., 1998; Zaroni ve ark., 1999; Uçar ve ark., 2002; Gupta ve ark., 2007; Ghoneim ve ark.,

2008; Jain ve ark., 2009a). Bu da, teknikler arasında elde edilen sonuçların uyumluluğunu doğrulamaktadır (Şekil 4.2.2. ve Şekil 4.2.8.).

$I_p = A.v^x$ eşitliğine göre, pik akımı (I_p) ile tarama hızı (v) arasında doğrusal bir ilişki vardır. Bu eşitlikteki x değerlerinin 1,0 ve 0,5 olması, sırayla adsorpsiyon ve difüzyon kontrollü reaksiyon olduğunu göstermektedir. 5-Br-PAPS ($9,90.10^{-6}$ M) boyarmaddesi için, farklı pH'larda elde edilen $\log(v)$ 'ye karşı $\log(I_p)$ grafiklerinin eğim değerlerinin yaklaşık 0,70 olması, indirgenme akımına hem adsorpsiyon hem de difüzyon akımlarının etkisinin olduğunu göstermiştir (Meites, 1965; Bard ve Faulkner, 1980; Leitner ve ark., 1996; Kotoucek ve ark., 1997; Dubenska ve ark., 2000; Uçar ve ark., 2002; Nigovic ve ark., 2005). Tarama hızına bağımlı olarak pik akımının lineer olarak artması (pH:3,00, 4,50, 6,00, 7,00, 9,53, 11,04) adsorpsiyon etkisini doğrulamaktadır (Goyal ve ark., 1998; Carneiro ve ark., 2005; Nigovic ve ark., 2005; Cheng ve Guo, 2007; Romanini ve ark., 2009). Tarama hızı 5-1000 mV/s değerlerine artırıldığında, pik potansiyellerinin de negatif değerlere doğru kayması, tersinmez bir indirgenme prosesi için beklenen durumdur (Şekil 4.2.10.-4.2.15.) (Yasin, 2006; Ghoneim ve ark., 2008; Jain ve ark., 2009a, 2009b). Tarama hızının pik potansiyelleri ve pik akımları üzerine etkisi, CV tekniği kullanılarak HMDE'de çalışılmıştır. Tarama hızının pik akımları üzerine etkisini araştırmak amacıyla, pik akımının tarama hızı ve tarama hızının karekökü ile değişimleri $v=5-1000$ mV/s aralığında çalışılmıştır (Şekil 4.2.10.- 4.2.15.). $v^{1/2}$ 'ye karşı I_p değişimi doğrusal değildir ve tarama hızının artmasıyla $I_p/v^{1/2}$ oranı artmaktadır. Tarama hızının kareköküne karşı pik akımı değişiminin doğrusal olmaması, EC tipinde kompleks bir elektrot reaksiyonu olduğunu göstermektedir (Barek ve ark., 1987, 1990; Fahmy ve ark., 1989; Leitner ve ark., 1996; Menek ve ark., 1996; Dion ve Laviron, 1998; Zaroni ve ark., 1999; Nigovic ve ark., 2005; Chandra ve ark., 2008; Char ve ark., 2008).

SWV, DPP, DCP ve CV tekniklerinden elde edilen sonuçlara göre, 5-Br-PAPS boyarmaddesi için, reaksiyon mekanizması Şema 4.'deki gibi önerilmiştir. Bu önerme, yapılan birçok araştırmayla da uyumludur (Hattori ve ark., 2006).



Şema 4. 5-Br-PAPS için reaksiyon mekanizması diyagramı

5.2.2. Asetat Tamponu

5-Br-PAPS boyarmaddesinin indirgenme reaksiyon mekanizmasını anlamak, pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimini belirlemek amacıyla, pH:3,5-6,0 aralığında kullanılmaya uygun olan Asetat tamponu seçilmiştir. Hazırlanan boyarmadde (10^{-3} M) çözeltisinden 100 μ l alınarak, polarografik hücredeki tampon çözeltisine eklenerek, Bölüm 3.6.1.'deki deneysel şartlarda, Tablo 4.2.7.'de verilen pH değerlerinde 5-Br-PAPS boyarmaddesi ($9,90 \cdot 10^{-6}$ M) için, SWV ve CV voltamogramları (Şekil 4.2.16.) kaydedilmiştir.

5-Br-PAPS boyarmaddesi için, SWV voltamogramları incelendiğinde, pH:3,5-6,0 aralığında tek bir indirgenme piki gözlenmektedir. Ancak, pozitif potansiyellerde bir indirgenme piki daha oluşmakta olup, elde edilen bu veriler, B-R tamponunda elde edilen sonuçlarla da uyumludur. Daha pozitif potansiyelde oluşan pikin adsorpsiyon etkisinden kaynaklandığı sonucuna varılmıştır (Guaratini ve ark., 2001).

CV voltamogramları (Şekil 4.2.16.) incelendiğinde, negatif potansiyelde tersinmez bir indirgenme piki, pozitif potansiyelde ise, yarı tersinir bir indirgenme piki gözlenmektedir. Ancak, potansiyel aralığı daraltıldığında ise, pozitif potansiyelde oluşan indirgenme pikinin tersinir olduğu görülmektedir. Elde edilen bu değişimler, B-R, fosfat ve borat tamponlarında elde edilen sonuçlarla uyumludur.

SWV ve CV teknikleri ile elde edilen pik akımları ve pik potansiyelleri Tablo 4.2.7.'de gösterilmiştir. SWV ve CV teknikleri ile elde edilen pik akımlarının pH ile değişimleri, sırayla Şekil 4.2.17. ve Şekil 4.2.18.'de verilmiştir. SWV tekniği ile elde edilen pik akımlarının pH ile değişimleri (Şekil 4.2.17.) incelendiğinde, pH:4,5'e kadar pik akımları yaklaşık sabit kalırken, pH:4,5'den sonra ise, bir artış gözlenmektedir. CV tekniği için (Şekil 4.2.18.), pik akımlarının pH ile değişimi incelendiğinde ise, pH:3,5-5,0 aralığında pik akımlarının yaklaşık sabit olduğu görülürken, pH:5,0'den sonra ise, pik akımlarında bir azalma gözlenmektedir. SWV ve CV teknikleri ile elde edilen sonuçların yaklaşık birbiri ile uyumlu olduğu söylenebilir.

SWV ve CV teknikleri ile elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimleri, sırayla Şekil 4.2.17. ve Şekil 4.2.18.'de verilmiştir. Bu şekiller incelendiğinde, pik potansiyellerinin pH'ya bağımlı olarak negatif değerlere doğru kaydığı gözlenmiştir. Bu

durum, B-R tamponunda elde edilen sonuçlarla uyumlu olup, elektrot reaksiyonunun hidrojen iyonu katılımıyla gerçekleştiğini göstermektedir (Meites, 1965, Issa ve ark., 1973; Bard ve Faulkner, 1980; Jain ve ark., 1981; Barek ve ark., 1987, 1989, 1996; Fogg ve ark., 1998; Zaroni ve ark., 1999; Uçar ve ark., 2002; Gupta ve ark., 2007; Ghoneim ve ark., 2008; Jain ve ark., 2009a). SWV ve CV teknikleri ile elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişim eşitlikleri Tablo 4.2.8.'de gösterilmiştir. Bu eşitlikler için, dE_p/dpH oranlarının -0,0655 V/pH (SWV) ve -0,0666 V/pH (CV) olduğu hesaplanmıştır. Bu sonuçlar, her iki teknik arasında uyum olduğunu ve 0,059p/n ifadesiyle (Bölüm 2.2.3.) karşılaştırıldığında, iki elektron ve iki proton katılması şeklinde bir elektrot reaksiyonunun meydana gelebileceği düşüncesini oluşturmaktadır (Zhao ve ark., 1991; Dion ve Laviron, 1998; Kotoucek ve ark., 1997; Nigovic ve ark., 2005; Yao ve ark., 2007).

5.2.3. Fosfat Tamponu

5-Br-PAPS boyarmaddesinin indirgenme reaksiyon mekanizmasını anlamak, pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimini belirlemek amacıyla, pH:6,0-8,0 aralığında kullanılmaya uygun olan Fosfat tamponu seçilmiştir. Hazırlanan boyarmadde (10^{-3} M) çözeltisinden 100 µl alınarak, polarografik hücredeki tampon çözeltisine eklenerek, Bölüm 3.6.1.'deki deneysel şartlarda, Tablo 4.2.9.'da verilen pH değerlerinde 5-Br-PAPS boyarmaddesi ($9,90 \cdot 10^{-6}$ M) için, SWV ve CV voltamogramları (Şekil 4.2.19.) kaydedilmiştir.

5-Br-PAPS boyarmaddesi için, SWV voltamogramları incelendiğinde, pH:6,0-8,0 aralığında azo grubunun indirgenmesinden kaynaklanan negatif potansiyelde tek bir indirgenme piki gözlenirken, daha pozitif potansiyelde de bir indirgenme piki oluşmaktadır. Elde edilen bu değişimler, B-R, asetat ve borat tamponlarında elde edilen sonuçlarla uyumludur. Daha pozitif potansiyelde oluşan pikin, adsorpsiyon etkisinden kaynaklandığı sonucuna varılmıştır (Guaratini ve ark., 2001).

CV voltamogramları (Şekil 4.2.19.) incelendiğinde, pH:7,0'ye kadar azo grubunun indirgenmesinden kaynaklanan tersinmez bir indirgenme piki gözlenirken, daha pozitif potansiyelde ise, yarı tersinir bir indirgenme piki görülmektedir. Ancak, potansiyel aralığı daraltıldığında ise, daha pozitif potansiyelde oluşan indirgenme pikinin tersinir olduğu

görülmektedir. pH:7,0-8,0 aralığında ise, negatif potansiyelde azo grubunun indirgenmesinden kaynaklanan yarı tersinir bir indirgenme piki ve daha pozitif potansiyelde yine, yarı tersinir bir indirgenme piki gözlenmektedir. Ancak, potansiyel aralığı daraltıldığında ise, oluşan indirgenme piklerinin tersinir olduğu görülmektedir. Elde edilen bu değişimler B-R, asetat ve borat tamponlarında elde edilen sonuçlarla uyumludur.

SWV ve CV teknikleri ile elde edilen pik akımları ve pik potansiyelleri Tablo 4.2.9.'da gösterilmiştir. SWV ve CV teknikleri ile elde edilen pik akımlarının pH ile değişimleri, sırayla Şekil 4.2.20. ve Şekil 4.2.21.'de verilmiştir. SWV tekniği ile elde edilen pik akımlarının pH ile değişimleri (Şekil 4.2.20.) incelendiğinde, pH:6,0-6,3 aralığında birinci ve ikinci pik akımında bir artma, pH:6,3-6,6 aralığında bir azalma, pH:6,6-7,2 aralığında tekrar bir artma ve sonra ise, tekrar bir azalma gözlenmektedir. CV tekniği için, (Şekil 4.2.21.) pik akımlarının pH ile değişimleri incelendiğinde ise, pH:6,0-6,6 aralığında birinci ve ikinci pik akımında bir artma, pH:6,6-7,5 aralığında ise, bir azalma gözlenmektedir. SWV ve CV teknikleri ile elde edilen sonuçların birbiri ile uyumlu olduğu söylenebilir.

SWV ve CV teknikleri ile elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimleri, sırayla Şekil 4.2.20. ve Şekil 4.2.21.'de verilmiştir. Bu şekiller incelendiğinde, pik potansiyellerinin pH'ya bağımlı olarak negatif değerlere doğru kaydığı gözlenmiştir. Bu durum, B-R tamponunda elde edilen sonuçlarla uyumlu olup, elektrot reaksiyonunun hidrojen iyonu katılımıyla gerçekleştiğini göstermektedir (Meites, 1965, Issa ve ark., 1973; Bard ve Faulkner, 1980; Jain ve ark., 1981; Barek ve ark.; 1987, 1989, 1996; Fogg ve ark., 1998; Zaroni ve ark., 1999; Uçar ve ark., 2002; Gupta ve ark., 2007; Ghoneim ve ark., 2008; Jain ve ark., 2009a). Fosfat tamponu ortamı incelendiğinde, SWV ve CV teknikleri ile elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişim eşitlikleri Tablo 4.2.10.'da gösterilmiştir. Bu eşitlikler için, dE_p/dpH oranlarının -0,0779 V/pH (SWV) ve -0,0596 V/pH (CV) olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar, her iki teknik arasında uyum olduğunu ve 0,059p/n ifadesiyle (Bölüm 2.2.3.) karşılaştırıldığında, iki elektron ve iki proton katılması şeklinde bir elektrot reaksiyonunun meydana gelebileceği düşüncesini oluşturmaktadır (Dion ve Laviron, 1998; Kotoucek ve ark., 1997; Nigovic ve ark., 2005; Yao ve ark., 2007).

5.2.4. Borat Tamponu

5-Br-PAPS boyarmaddesinin indirgenme reaksiyon mekanizmasını anlamak, pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimini belirlemek amacıyla, pH:8,0-10,0 aralığında kullanılmaya uygun olan Borat tamponu seçilmiştir. Hazırlanan boyarmadde (10^{-3} M) çözeltisinden 100 µl alınarak, polarografik hücredeki tampon çözeltisine eklenerek, Bölüm 3.6.1.'deki deneysel şartlarda, Tablo 4.2.11.'de verilen pH değerlerinde 5-Br-PAPS boyarmaddesi ($9,90 \cdot 10^{-6}$ M) için, SWV ve CV voltamogramları (Şekil 4.2.22.) kaydedilmiştir.

5-Br-PAPS boyarmaddesi için, SWV voltamogramları incelendiğinde, pH:8,0-10,0 aralığında azo grubunun indirgenmesinden kaynaklanan tek bir indirgenme piki gözlenirken, daha pozitif potansiyelde bir indirgenme piki daha oluşmaktadır. Elde edilen bu değişimler, B-R, asetat ve fosfat tamponlarında elde edilen sonuçlarla uyumludur. Daha pozitif potansiyelde oluşan pikin adsorpsiyon etkisinden kaynaklandığı sonucuna varılmıştır (Guaratini ve ark., 2001).

CV voltamogramları (Şekil 4.2.22.) incelendiğinde, negatif potansiyelde yarı tersinir bir indirgenme piki gözlenirken, daha pozitif potansiyelde ise, yine yarı tersinir bir indirgenme piki gözlenmektedir. Ancak, potansiyel aralığı daraltıldığında ise, oluşan indirgenme piklerinin tersinir olduğu görülmektedir. Elde edilen bu değişimler B-R, asetat ve fosfat tamponlarında elde edilen sonuçlarla uyumludur.

SWV ve CV teknikleri ile elde edilen pik akımları ve pik potansiyelleri Tablo 4.2.11.'de gösterilmiştir. SWV ve CV teknikleri ile elde edilen pik akımlarının pH ile değişimleri, sırayla Şekil 4.2.23. ve Şekil 4.2.24.'de verilmiştir. SWV tekniği ile elde edilen pik akımlarının pH ile değişimleri (Şekil 4.2.23.) incelendiğinde, ikinci pik akımında pH:8,0-9,5 aralığında bir azalma meydana gelirken, pH:9,5'den sonra ise, bir artış olduğu gözlenmektedir. Birinci pik akımı ise, pH:8,0-9,5 aralığında yaklaşık sabit kalmaktadır. CV tekniği ile elde edilen pik akımlarının pH ile değişimi (Şekil 4.2.24.) incelendiğinde ise, ikinci pik akımında pH:8,0-9,0 aralığında bir azalma olurken, pH:9,0'dan sonra ise, ikinci pik akımının yaklaşık sabit olduğu gözlenmektedir. Birinci pik akımında ise, çalışılan pH aralığında bir azalma olduğu görülmektedir. Bu sonuçların, B-R tamponunda elde edilen sonuçlarla yaklaşık uyumlu olduğu söylenebilir.

SWV ve CV teknikleri ile elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimleri, sırayla Şekil 4.2.23. ve Şekil 4.2.24.'de verilmiştir. Bu şekiller incelendiğinde, pik potansiyellerinin pH'ya bağımlı olarak negatif değerlere doğru kaydığı gözlenmiştir. Bu durum, B-R tamponunda elde edilen sonuçlarla uyumlu olup, elektrot reaksiyonunun hidrojen iyonu katılımıyla gerçekleştiğini göstermektedir (Meites, 1965, Issa ve ark., 1973; Bard ve Faulkner, 1980; Jain ve ark., 1981; Barek ve ark., 1987, 1989, 1996; Fogg ve ark., 1998; Zaroni ve ark., 1999; Uçar ve ark., 2002; Gupta ve ark., 2007; Ghoneim ve ark., 2008; Jain ve ark., 2009a). SWV ve CV teknikleri ile elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişim eşitlikleri Tablo 4.2.12.'de gösterilmiştir. Bu eşitlikler için, dE_p/dpH oranlarının -0,0762 V/pH (SWV) ve -0,0651 V/pH (CV) olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar, her iki teknik arasında uyum olduğunu ve 0,059p/n ifadesiyle (Bölüm 2.2.3.) karşılaştırıldığında, iki elektron ve iki proton katılması şeklinde bir elektrot reaksiyonunun meydana gelebileceği düşüncesini oluşturmaktadır (Zhao ve ark., 1991; Dion ve Laviron, 1998; Kotoucek ve ark., 1997; Nigovic ve ark., 2005; Yao ve ark., 2007).

5.3. 4-METİL-5-(SÜLFOMETİLAMİNO)-2-(2-TİAZOLAZO)BENZOİK ASİT

5.3.1. Britton-Robinson Tamponu

TAMSMB boyarmaddesinin indirgenme reaksiyon mekanizmasını anlamak, pik potansiyeli (E) ve pik akımının (I) pH ile değişimini belirlemek amacıyla, pH:2,0-12,0 aralığında kullanılmaya uygun olan Britton-Robinson tamponu seçilmiştir. Hazırlanan boyarmadde çözeltisinden (10^{-3} M) 100 µl alınarak, polarografik hücredeki tampon çözeltisine eklenerek, Bölüm 3.6.1.'deki deneysel şartlarda, Tablo 4.3.1.'de verilen pH değerlerinde TAMSMB boyarmaddesi için, SWV voltamogramları ve DPP polarogramları (Şekil 4.3.1.) kaydedilmiştir. SWV için, çalışılan pH aralığında elde edilen voltamogramlar incelendiğinde, iki tane indirgenme piki oluşmakta olup, pH:10,5'den sonra, birinci pik omuz şekline dönüşmektedir. DPP polarogramları incelendiğinde ise, çalışılan pH aralığında tek bir indirgenme piki oluşmaktadır.

Şekil 4.3.1. ve Şekil 4.3.2.'de görüldüğü gibi, her iki pik potansiyeli de pH'ya bağımlı olup, pH'nın artmasıyla negatif değerlere doğru kaymaktadır. Şekil 4.3.3.'de görüldüğü gibi, SWV tekniğinden elde edilen voltamogramlarda iki pik oluştuğu ve pik akımlarına bakıldığında, SWV'de, pH:6,0 ve 8,0 civarlarında pik akımlarında hızlı artışlar görüldüğü ve diğer pH bölgelerinde ise, yaklaşık pik akımlarının sabit olduğu belirlenmiştir. DPP polarogramlarında ise, asidik bölgelerde elde edilen pik akımlarının büyük olduğu, yaklaşık pH:4,0'den sonra ise, sabit kaldığı belirlenmiştir. SWV ve DPP voltamogram ve polarogramları incelendiğinde ise, pik potansiyellerinin daha önce verilen boyarmaddelerde olduğu gibi, negatif değerlere doğru kaydığı gözlenmiştir. Bu durum, elektrot reaksiyonunun hidrojen iyonu katılımıyla gerçekleştiğini göstermektedir (Meites, 1965, Issa ve ark., 1973; Bard ve Faulkner, 1980; Jain ve ark., 1981; Barek ve ark.; 1987, 1989, 1996; Fogg ve ark., 1998; Zaroni ve ark., 1999; Uçar ve ark., 2002; Gupta ve ark., 2007; Ghoneim ve ark., 2008; Jain ve ark., 2009a).

Pik potansiyellerinin çalışılan pH aralığında lineer olarak değiştiği görülmektedir. Pik potansiyellerinin pH ile değişimlerinin DPP için, -61 mV/pH, ve SWV , birinci pik için, 60 mV/pH ve ikinci pik için, 61 mV/pH (Şekil 4.3.2.) olması, elektrot reaksiyonunun bütün pH bölgelerinde proton katılması şeklinde oluştuğunu gösterir (Meites, 1965, Issa ve ark.,

1973; Bard ve Faulkner, 1980; Jain ve ark., 1981; Barek ve ark; 1987, 1989, 1996; Fogg ve ark., 1998; Zanon ve ark., 1999; Uçar ve ark., 2002; Gupta ve ark., 2007; Ghoneim ve ark., 2008; Jain ve ark., 2009a).

DCP Çalışmaları

B-R tamponu ortamında alınan DCP polarogramları Şekil 4.3.4.'de verilmiştir. DCP polarogramları incelendiğinde, pH:2,0-12,0 aralığında tek bir katodik dalga elde edilmiştir. Katodik dalganın biraz S eğrisinden uzaklaşması, kademeli bir reaksiyon olduğunu ve bu durumun SWV ile uyumlu olduğunu gösterir. Aynı zamanda, asidik bölgede gözlenen dalga yüksekliğinin bazik bölgedeki dalga yüksekliğinin yaklaşık iki katı olması, asidik bölge ile bazik bölgedeki elektrot reaksiyon mekanizmalarının farklı olduğunu göstermektedir (Issa ve ark., 1973; Menek ve ark., 1996; Menek ve Erdem, 1997; Uçar ve ark., 2002; Menek ve Karaman, 2005; Nigovic ve ark., 2005). TAMSMB boyarmaddesinin SMDE'de indirgenmesinin pH'ya bağımlı olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.3.4.). pH'nın artmasıyla $E_{1/2}$ değerleri negatif değerlere doğru kaymaktadır. (Şekil 4.3.6.). $E_{1/2}$ ve pH doğrusal grafiği incelendiğinde, SWV ve DPP tekniklerinde olduğu gibi, çalışılan tüm pH aralığında doğrusal bir değişim gözlenmiştir.

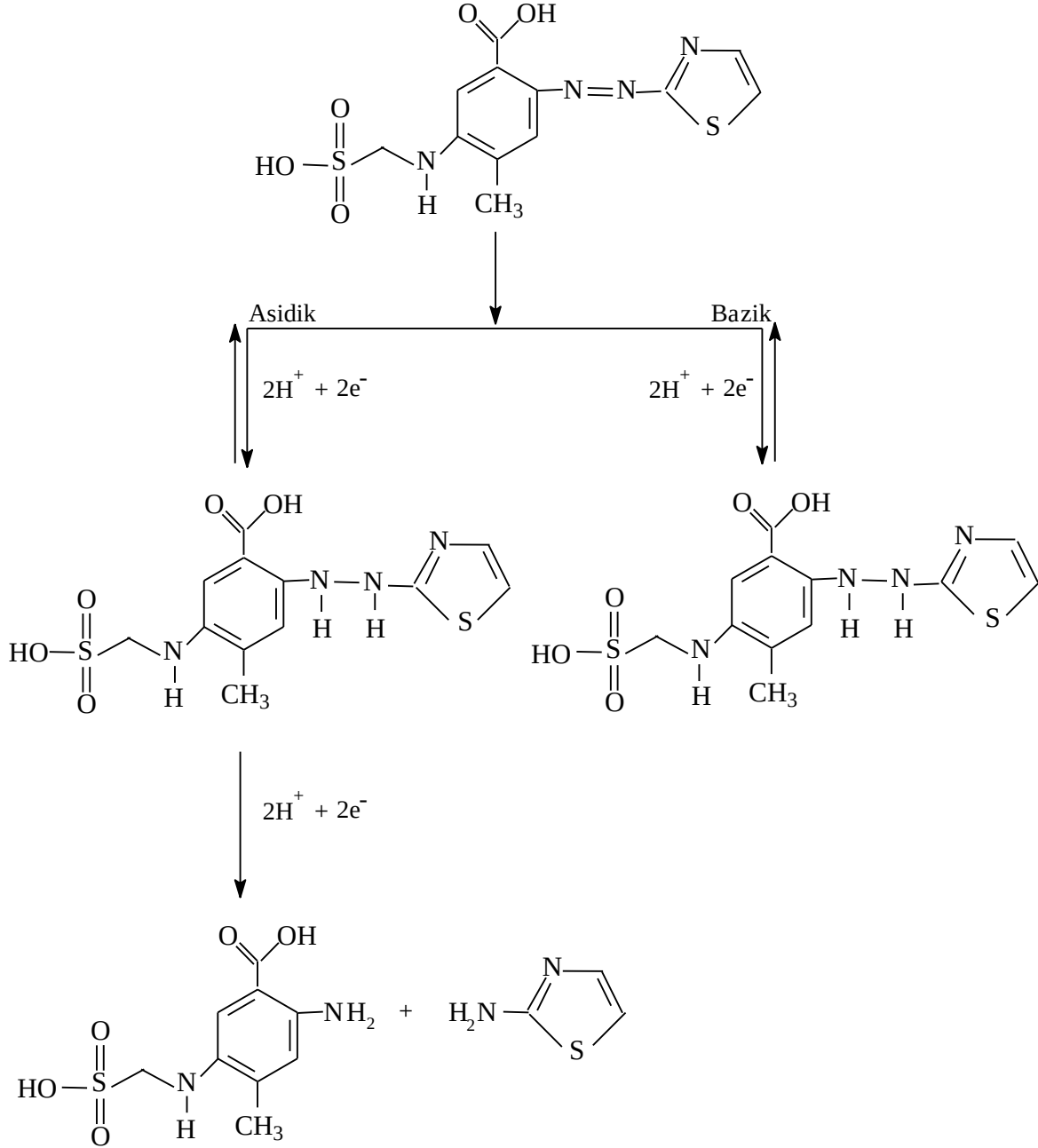
αn değerleri Heyrovsky-Ilkovic eşitliği (Bölüm 2.2.3.) kullanılarak hesaplanmıştır (Meites, 1965; Zuman ve Perrin, 1969; Peng ve Yang, 1992; Ghoneim ve ark., 2008). pH:2,0-12,0 aralığında elde edilen αn değerleri elektrot prosesinin iki elektron içerdiğini göstermektedir (Şekil 4.3.5.). Aynı zamanda, TAMSMB boyarmaddesinin indirgenme dalgalarına ait E_p -pH doğrusal grafiklerinin eğim değerleri de Tablo 4.3.3.'de gösterilmiştir. Hız belirleyen basamağa katılan hidrojen iyonları, çalışma elektrodunun potansiyeline (E_{ce}) karşı $\log [I / (I_d - I)]$ ve pH'ya karşı $E_{1/2}$ grafiklerinin eğim değerleri kullanılarak hesaplanmıştır. Yaklaşık sonuçlar hız belirleyen basamağa iki elektron, iki proton katılması olduğunu göstermiştir (Dion ve Laviron, 1998; Kotoucek ve ark., 1997; Nigovic ve ark., 2005; Yao ve ark., 2007).

CV Çalışmaları

Azo bileşiğine ait daha detaylı elektrot reaksiyon mekanizmasının ortaya konulması için, CV çalışmalarına ihtiyaç vardır. Bu amaçla, B-R tamponu pH:2,0-12,0 aralığında elde edilen CV voltamogramlarından bazıları Şekil 4.3.7.'de, CV tekniği ile elde edilen katodik pik potansiyelleri ve pik akımlarının pH ile değişimleri ise, Tablo 4.3.4.'de verilmiştir. CV voltamogramları incelendiğinde, B-R tamponu (pH:2,0-12,0) aralığında tersinir tek bir indirgenme piki gözlenmektedir. SWV, DPP ve DCP tekniklerinde olduğu gibi, pik potansiyellerinin pH:2,0-12,0 aralığında negatif değerlere doğru kayması, elektrot reaksiyonuna proton katılması olduğunu göstermektedir (Meites, 1965, Issa ve ark., 1973; Bard ve Faulkner, 1980; Jain ve ark., 1981; Barek ve ark.; 1987, 1989, 1996; Fogg ve ark., 1998; Zanon ve ark., 1999; Uçar ve ark., 2002; Gupta ve ark., 2007; Ghoneim ve ark., 2008; Jain ve ark., 2009a). Bu da, teknikler arasında elde edilen sonuçların uyumluğunu doğrulamaktadır (Şekil 4.3.2. ve Şekil 4.3.8.).

$I_p = A.v^x$ eşitliğine göre, pik akımı (I_p) ile tarama hızı (v) arasında doğrusal bir ilişki vardır. TAMSMB boyarmaddesi için, farklı pH'larda elde edilen $\log(v)$ 'ye ($v=5-1000$ mV/s) karşı $\log(I_p)$ grafikleri doğrusal değildir. Tarama hızı 5-1000 mV/s değerlerine artırıldığında, pik potansiyellerinin de negatif değerlere kayması, tersinmez bir indirgenme prosesi için beklenen durumdur (Şekil 4.2.10.- 4.2.15.) (Yasin, 2006; Ghoneim ve ark., 2008; Jain ve ark., 2009a, 2009b). Pik potansiyelleri ve pik akımları üzerine tarama hızı etkisi CV tekniği kullanılarak HMDE'de çalışılmıştır. Tarama hızının pik akımları üzerine etkisini araştırmak amacıyla, pik akımının tarama hızı ve tarama hızının karekökü ile değişimleri $v=5-1000$ mV/s aralığında çalışılmıştır (Şekil 4.3.7.). $v^{1/2}$ 'ye karşı I_p değişimi doğrusal değildir ve tarama hızının artmasıyla $I_p/v^{1/2}$ oranı artmaktadır. Tarama hızının kareköküne karşı pik akımı değişiminin doğrusal olmaması, EC tipinde kompleks bir elektrot reaksiyonu olduğunu göstermektedir (Barek ve ark., 1987, 1990; Fahmy ve ark., 1989; Leitner ve ark., 1996; Menek ve ark., 1996; Dion ve Laviron, 1998; Zanon ve ark., 1999; Nigovic ve ark., 2005; Chandra ve ark., 2008; Char ve ark., 2008).

SWV, DPP, DCP ve CV tekniklerinden elde edilen sonuçlara göre, TAMSMB boyarmaddesi için, reaksiyon mekanizması Şema 5.'deki gibi önerilmiştir. Bu önerme, yapılan birçok araştırmayla da uyumludur.



Şema 5. TAMSMB için reaksiyon mekanizması diyagramı

5.3.2. Asetat Tamponu

TAMSMB boyarmaddesinin indirgenme reaksiyon mekanizmasını anlamak, pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimini belirlemek amacıyla, pH:3,5-6,0 aralığında kullanılmaya uygun olan Asetat tamponu seçilmiştir. Hazırlanan boyarmadde çözeltisinden 100 µl alınarak, polarografik hücredeki tampon çözeltisine eklenerek, Bölüm 3.6.1.'deki deneysel şartlarda, Tablo 4.3.8.'de verilen pH değerlerinde TAMSMB boyarmaddesi için, SWV ve CV voltamogramları (Şekil 4.3.16.) kaydedilmiştir.

TAMSMB boyarmaddesi için, SWV voltamogramları (Şekil 4.3.16.) incelendiğinde pH:4,5-6,0 aralığında iki pik görülmektedir. Bu durum, B-R ortamı ile uyumludur. CV çalışmaları (Şekil 4.3.16.) incelendiğinde ise, pH:3,5-6,0 aralığında tek bir indirgenme piki gözlenmektedir. Anodik yönde gözlenen pikin varlığı, reaksiyonun tersinir olduğunu, ancak katodik pikden küçük olması ise, bozunma veya desorpsiyon olaylarının olabileceğini göstermektedir (Nigovic ve ark., 2005).

SWV ve CV teknikleri ile elde edilen pik akımları ve pik potansiyelleri Tablo 4.3.8.'de gösterilmiştir. SWV ve CV teknikleri ile elde edilen pik akımlarının pH ile değişimleri ise, sırayla Şekil 4.3.17. ve Şekil 4.3.18.'de verilmiştir. SWV tekniği ile elde edilen pik akımlarının pH ile değişimleri (Şekil 4.3.17.) incelendiğinde, pH:4,5'e kadar birinci pik akımı yaklaşık sabit kalırken, pH:4,5'den sonra azalma olduğu, ikinci pik akımının ise, pH:4,5'den sonra yaklaşık sabit kaldığı gözlenmiştir. CV tekniği ile elde edilen pik akımlarının pH ile değişimleri (Şekil 4.3.18.) incelendiğinde ise, pH:3,5-5,0 aralığında pik akımlarında bir azalma görülürken, pH:5,0'den sonra ise, pik akımlarında bir artış gözlenmektedir. SWV ve CV teknikleri ile elde edilen sonuçların birbiri ile uyumlu olduğu söylenebilir.

SWV ve CV teknikleri ile elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimleri, sırayla Şekil 4.3.17. ve Şekil 4.3.18.'de verilmiştir. Asetat tamponunda, TAMSMB boyarmaddesinin oluşan pik potansiyellerinin pH'ya bağımlı olarak negatif değerlere doğru kaydığı gözlenmiştir. Bu durum, B-R tamponunda elde edilen sonuçlarla uyumlu olup, elektrot reaksiyonunun hidrojen iyonu katılımıyla gerçekleştiğini göstermektedir (Meites, 1965, Issa ve ark., 1973; Bard ve Faulkner, 1980; Jain ve ark., 1981; Barek ve ark; 1987, 1989, 1996; Fogg ve ark., 1998; Zaroni ve ark., 1999; Uçar ve ark., 2002; Gupta ve ark.,

2007; Ghoneim ve ark., 2008; Jain ve ark., 2009a). Asetat tamponu ortamı incelendiğinde, SWV ve CV teknikleri ile elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişim eşitlikleri Tablo 4.3.9.'da gösterilmiştir. Bu eşitlikler için, dE_p/dpH oranlarının -0,0493 V/pH (SWV, birinci pik) ve -0,0692 V/pH (SWV, ikinci pik) ve -0,0603 V/pH (CV) olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar, her iki teknik arasında uyum olduğunu ve 0,059p/n ifadesiyle (Bölüm 2.2.3.) karşılaştırıldığında, iki elektron ve iki proton katılması şeklinde bir elektrot reaksiyonunun meydana gelebileceği düşüncesini oluşturmaktadır (Zhao ve ark., 1991; Dion ve Laviron, 1998; Kotoucek ve ark., 1997; Nigovic ve ark., 2005; Yao ve ark., 2007).

5.3.3. Fosfat Tamponu

TAMSMB boyarmaddesinin indirgenme reaksiyon mekanizmasını anlamak, pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimini belirlemek amacıyla, pH:6,0-8,0 aralığında kullanılmaya uygun olan Asetat tamponu seçilmiştir. Hazırlanan boyarmadde çözeltisinden 100 µl alınarak, polarografik hücredeki tampon çözeltisine eklenerek, Bölüm 3.6.1.'deki deneysel şartlarda, Tablo 4.3.10.'da verilen pH değerlerinde TAMSMB boyarmaddesi için, SWV ve CV voltamogramları (Şekil 4.3.19.) kaydedilmiştir.

TAMSMB boyarmaddesi için, SWV ve CV voltamogramları incelendiğinde, pH:6,0-8,0 aralığında azo grubunun indirgenmesinden kaynaklanan iki tane indirgenme piki gözlenmekte olup, bu veriler B-R ortamında elde edilen sonuçlarla da uyumludur. CV voltamogramları (Şekil 4.3.19.) incelendiğinde, çalışılan pH aralığında tersinir bir indirgenme piki gözlenmektedir. Elde edilen bu değişimler, B-R, asetat ve borat tamponlarında elde edilen sonuçlarla uyumludur.

SWV ve CV teknikleri ile elde edilen pik akımları ve pik potansiyelleri Tablo 4.3.10.'da gösterilmiştir. SWV ve CV teknikleri ile elde edilen pik akımlarının pH ile değişimleri ise, sırayla Şekil 4.3.20. ve Şekil 4.3.21.'de verilmiştir. SWV tekniği ile elde edilen pik akımlarının pH ile değişimleri (Şekil 4.3.20.) incelendiğinde, pH:6,5-8,0 aralığında birinci pik akımının yaklaşık sabit kaldığı, ikinci pik akımında ise, pH:6,5-7,5 aralığında bir azalma olduğu görülmektedir. CV tekniği ile belirlenen pik akımlarının pH ile değişimi (Şekil 4.3.21.) incelendiğinde ise, çalışılan pH aralığında pik akımlarında ani artma ve azalmalar meydana geldiği gözlenmektedir.

SWV ve CV teknikleri ile elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimleri Şekil 4.3.20. ve Şekil 4.3.21.'de verilmiştir. Fosfat tamponunda, TAMSMB boyarmaddesinin oluşan pik potansiyellerinin pH'ya bağımlı olarak negatif değerlere doğru kaydığı gözlenmiştir. Bu durum, B-R tamponunda elde edilen sonuçlarla uyumlu olup, elektrot reaksiyonunun hidrojen iyonu katılımıyla gerçekleştiğini göstermektedir (Meites, 1965, Issa ve ark., 1973; Bard ve Faulkner, 1980; Jain ve ark., 1981; Barek ve ark.; 1987, 1989, 1996; Fogg ve ark., 1998; Zaroni ve ark., 1999; Uçar ve ark., 2002; Gupta ve ark., 2007; Ghoneim ve ark., 2008; Jain ve ark., 2009a). Fosfat tamponu ortamı incelendiğinde, SWV ve CV teknikleri ile elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişim eşitlikleri Tablo 4.3.11.'de gösterilmiştir. Bu eşitlikler için, dE_p/dpH oranlarının -0,0576 V/pH (SWV, birinci pik) ve -0,0610 V/pH (SWV, ikinci pik) ve -0,0582 V/pH (CV) olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar, her iki teknik arasında uyum olduğunu ve 0,059p/n ifadesiyle (Bölüm 2.2.3.) karşılaştırıldığında, iki elektron ve iki proton katılımı şeklinde bir elektrot reaksiyonunun meydana gelebileceği düşüncesini oluşturmaktadır (Zhao ve ark., 1991; Dion ve Laviron, 1998; Kotoucek ve ark., 1997; Nigovic ve ark., 2005; Yao ve ark., 2007).

5.3.4. Borat Tamponu

TAMSMB boyarmaddesinin indirgenme reaksiyon mekanizmasını anlamak, pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimini belirlemek amacıyla, pH:8,0-10,0 aralığında kullanılmaya uygun olan Borat tamponu seçilmiştir. Hazırlanan boyarmadde (10^{-3} M) çözeltisinden 100 µl alınarak, polarografik hücredeki tampon çözeltisine eklenerek, Bölüm 3.6.1.'deki deneysel şartlarda, Tablo 4.3.12.'de verilen pH değerlerinde TAMSMB boyarmaddesi ($9,90 \cdot 10^{-6}$ M) için, SWV ve CV voltamogramları (Şekil 4.3.22.) kaydedilmiştir.

TAMSMB boyarmaddesi için, SWV ve CV voltamogramları incelendiğinde, pH:6,0-8,0 aralığında azo grubunun indirgenmesinden kaynaklanan tek bir indirgenme piki gözlenmektedir.

CV voltamogramları (Şekil 4.3.22.) incelendiğinde ise, çalışılan pH aralığında tersinir bir indirgenme piki gözlenmektedir. Elde edilen bu değişimler, B-R, asetat ve fosfat tamponlarında elde edilen sonuçlarla uyumludur.

SWV ve CV teknikleri ile elde edilen pik akımları ve pik potansiyelleri Tablo 4.3.12.'de gösterilmiştir. SWV ve CV teknikleri ile elde edilen pik akımlarının pH ile değişimleri ise, sırayla Şekil 4.3.23. ve Şekil 4.3.24.'de verilmiştir. SWV ve CV teknikleri ile elde edilen pik akımlarının pH ile değişimleri incelendiğinde, çalışılan pH aralığında pik akımlarının yaklaşık sabit olduğu gözlenmektedir. SWV ve CV teknikleri ile elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimleri ise, sırayla Şekil 4.3.23. ve Şekil 4.3.24.'de verilmiştir. Bu şekiller incelendiğinde, pik potansiyellerinin pH'ya bağımlı olarak negatif değerlere doğru kaydığı gözlenmiştir. Bu durum, B-R tamponunda elde edilen sonuçlarla uyumlu olup, elektrot reaksiyonunun hidrojen iyonu katılımıyla gerçekleştiğini göstermektedir (Meites, 1965, Issa ve ark., 1973; Bard ve Faulkner, 1980; Jain ve ark., 1981; Barek ve ark., 1987, 1989, 1996; Fogg ve ark., 1998; Zaroni ve ark., 1999; Uçar ve ark., 2002; Gupta ve ark., 2007; Ghoneim ve ark., 2008; Jain ve ark., 2009a). Borat tamponu ortamı incelendiğinde ise, SWV ve CV teknikleri ile elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişim eşitlikleri Tablo 4.3.13.'de gösterilmiştir. Bu eşitlikler için, dE_p/dpH oranlarının $-0,0583$ V/pH (SWV) ve $-0,0573$ V/pH (CV) olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar, her iki teknik arasında uyum olduğunu ve $0,059p/n$ ifadesiyle (Bölüm 2.2.3.) karşılaştırıldığında, iki elektron ve iki proton katılımı şeklinde bir elektrot reaksiyonunun meydana gelebileceği düşüncesini oluşturmaktadır (Zhao ve ark., 1991; Dion ve Laviron, 1998; Kotoucek ve ark., 1997; Nigovic ve ark., 2005; Yao ve ark., 2007).

5.4. 1-(1-HİDROKSİ-4-METİL-2-FENİL-AZO)-2-NAFTOL-4-SÜLFONİK ASİT

5.4.1. Britton-Robinson Tamponu

Bölüm 4.1.'de belirtildiği üzere, 1-(1-Hidroksi-4metil-2-fenilazo)-2-naftol-4-sülfonik asit (HMFNS) boyarmaddesi için, Britton-Robinson, asetat, borat ve fosfat tamponlarının çalışma aralıklarında deneysel çalışmalar yapılmıştır. HMFNS boyarmaddesi için, farklı elektrolit ortamlarında elde edilen voltamogram ve polarogramlar incelendiğinde, pH'ya, elektrolit ortamına bağımlı olarak farklı değişimlerle karşılaşılmıştır.

HMFNS boyarmaddesi için, SWV ve DPP teknikleri ile elde edilen voltamogram ve polarogramlar Bölüm 4.1.1.'de verilmiştir. Bölüm 3.6.1.'deki deneysel şartlarda, Şekil 4.4.1. ve Tablo 4.4.1.'de verilen farklı pH değerlerindeki SWV voltamogramları ve DPP polarogramları incelendiğinde, pH:2,0-12,0 aralığında azo grubunun indirgenmesinden kaynaklanan tek bir indirgenme piki görülmektedir. SWV ve DPP tekniklerinden elde edilen voltamogram ve polarogramlarda görüleceği üzere, pik potansiyelleri pH'ya bağımlıdır. SWV voltamogramları incelendiğinde (Şekil 4.4.1.), çalışılan pH aralığında, gözlenen indirgenme pikine ek olarak daha negatif potansiyelde yayvan ikinci bir pik daha oluşmakta ve bu pik pH:8,0'de daha keskin bir hale gelerek, pH:10,5'de kaybolmaktadır. DPP polarogramları incelendiğinde ise, pH:6,5'e kadar tek bir indirgenme piki gözlenirken, pH:6,5'de ise, yayvan ikinci bir pik daha oluşmakta ve bu pik pH:10,0'da kaybolmaktadır.

Yine Şekiller ve Tablo incelendiğinde, SWV tekniğine ait pik akımlarının yaklaşık pH:8,5,'e kadar sabit kalırken, yüksek pH değerlerine (pH>8,5) gidildikçe arttığı, pH>10,5'den sonra ise, azaldığı görülmektedir. DPP tekniğine ait pik akımlarının ise, pH:8,0'e kadar azalırken, yüksek pH değerlerine (pH>8,0) gidildikçe arttığı, pH>10,5'den sonra ise, pik akımlarında tekrar bir azalma olduğu gözlenmiştir. HMFNS boyarmaddesi için, SWV ve DPP teknikleri ile elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimleri Şekil 4.4.2.'de verilmiştir. Şekil 4.4.2.'de görüldüğü üzere, pH'nın artmasıyla pik potansiyelleri negatif değerlere doğru kaymaktadır. Genel olarak, organik bir bileşik için Bölüm 2.2.7.8.'de pik potansiyelinin pH'ya bağımlılığı verilmiştir. Buna göre, pik

potansiyeli ve pH arasındaki doğrusal grafiğin eğim değeri 0,059(p/n), kesim değeri ise, E° değerine karşılık gelmektedir. SWV ve DPP teknikleri için pik potansiyellerinin pH ile değişimine ait eşitlikler Tablo 4.4.4.'de gösterilmiştir. Pik potansiyellerinin pH ile değişimlerinin 60 mV/pH (DPP birinci pik), 92 mV/pH (DPP ikinci pik), 59 mV/pH (SWV) olması, elektrot reaksiyonuna iki elektron ve iki proton katılması olduğunu göstermektedir (Dion ve Laviron, 1998; Kotoucek ve ark., 1997; Nigovic ve ark., 2005; Yao ve ark., 2007).

DCP Çalışmaları

B-R tamponu ortamında alınan DCP polarogramları Şekil 4.4.4.'de verilmiştir. DCP polarogramları incelendiğinde, pH:2,0-12,0 aralığında tek bir katodik dalga gözlenirken, aynı zamanda, çalışılan pH aralığında pik maksimumu gözlenmiştir (Fogg ve Bhanot, 1980; Lee ve ark., 1993; Barek ve ark., 1996; Combeau ve ark., 2002). HMFNS boyarmaddesinin SMDE'de indirgenmesi pH'ya bağımlı olup (Şekil 4.4.4.). pH'nın artmasıyla $E_{1/2}$ değerleri negatif değerlere doğru kaymaktadır (Şekil 4.4.6.). Asidik ve kuvvetli bazik bölgelerde elde edilen dalga yüksekliklerinin, yaklaşık aynı olduğu söylenebilir. Bununla beraber, yaklaşık pH:9,5'den daha büyük pH değerlerinde elde edilen dalga yüksekliklerinin, asidik bölgede elde edilen dalga yüksekliklerine yaklaşık eşit olmasından, kuvvetli bazik ve asidik bölgelerdeki elektrot reaksiyonlarının benzer olduğu sonucu çıkartılabilir (Barek ve ark., 1989, 1996). pH:7,0-10,0 aralığında ise, dalga ikiye yarılmaktadır. Bu durumun, oluşan indirgenme ürünlerinin adsorpsiyonundan ya da, bozunmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

α_n değerleri Heyrovsky-Ilkovic eşitliği (Bölüm 2.2.3.) kullanılarak hesaplanmıştır (Meites, 1965; Zuman ve Perrin, 1969; Peng ve Yang, 1992; Ghoneim ve ark., 2008). pH:2,0-12,0 aralığında elde edilen α_n değerleri elektrot prosesinin iki elektron içerdiğini göstermektedir (Şekil 4.4.5.). Aynı zamanda, HMFNS boyarmaddesinin indirgenme dalgalarına ait E_p -pH doğrusal grafiklerinin eğim değerleri de Tablo 4.4.3.'de gösterilmiştir. Hız belirleyen basamağa katılan hidrojen iyonları, çalışma elektrodunun potansiyeline ($E_{\text{çe}}$) karşı $\log [I/(I_d-I)]$ ve pH'ya karşı $E_{1/2}$ grafiklerinin eğim değerleri

kullanılarak hesaplanmıştır. Yaklaşık sonuçlar, hız belirleyen basamağa iki elektron, iki proton katılması olduğunu göstermiştir.

CV Çalışmaları

HMFNS boyarmaddesi için, B-R tamponu pH:2,0-12,0 aralığında elde edilen CV voltamogramları Şekil 4.4.7.'de verilmiştir.

Azo bileşiğine ait daha detaylı elektrot reaksiyon mekanizmasının ortaya konulması için, CV çalışmalarına ihtiyaç vardır. CV tekniği ile belirlenen katodik pik potansiyelleri ve pik akımlarının pH ile değişimleri Tablo 4.4.1.'de verilmiştir. Diğer tekniklerde olduğu gibi, elde edilen CV voltamogramları (Şekil 4.4.7.) incelendiğinde, pH:2,0-7.0 aralığında tek bir indirgenme piki gözlenirken, çalışılan bütün pH bölgelerinde ve potansiyel aralığında, ters yönde anodik bir pik gözlenmemesi, tersinmez bir elektrot reaksiyonunun olduğunu göstermektedir (Bechtold ve ark., 1997; Zanon ve ark., 1999; Guaratini ve ark., 2001; Yasin, 2006; Ghoneim ve ark., 2008). SWV, DPP ve DCP tekniklerinde olduğu gibi, pik potansiyellerinin pH:2,0-12,0 aralığında negatif değerlere doğru kayması, elektrot reaksiyonuna proton katılması olduğunu göstermektedir. Bu da, teknikler arasında elde edilen sonuçların uyumluğunu doğrulamaktadır (Şekil 4.4.2. ve Şekil 4.4.8.).

Birçok çalışmada, süstitüent etkisine ve tarama hızına bağımlı olarak anodik pik gözlenmiştir (Mandic ve ark., 2004; Ungureanu, 2008). HMFNS boyarmaddesi için, farklı tarama hızlarında (5-1000 mV/s), pH:2,0-12,0 aralığında yapılan çalışmalarda, ters taramada herhangi bir anodik pik gözlenmemesi, elektrokimyasal reaksiyon mekanizmasının tersinmez olduğunu göstermiştir. Bu nedenle, çalışılan pH aralığında hidrazo grubunun kararsız olduğu söylenebilir.

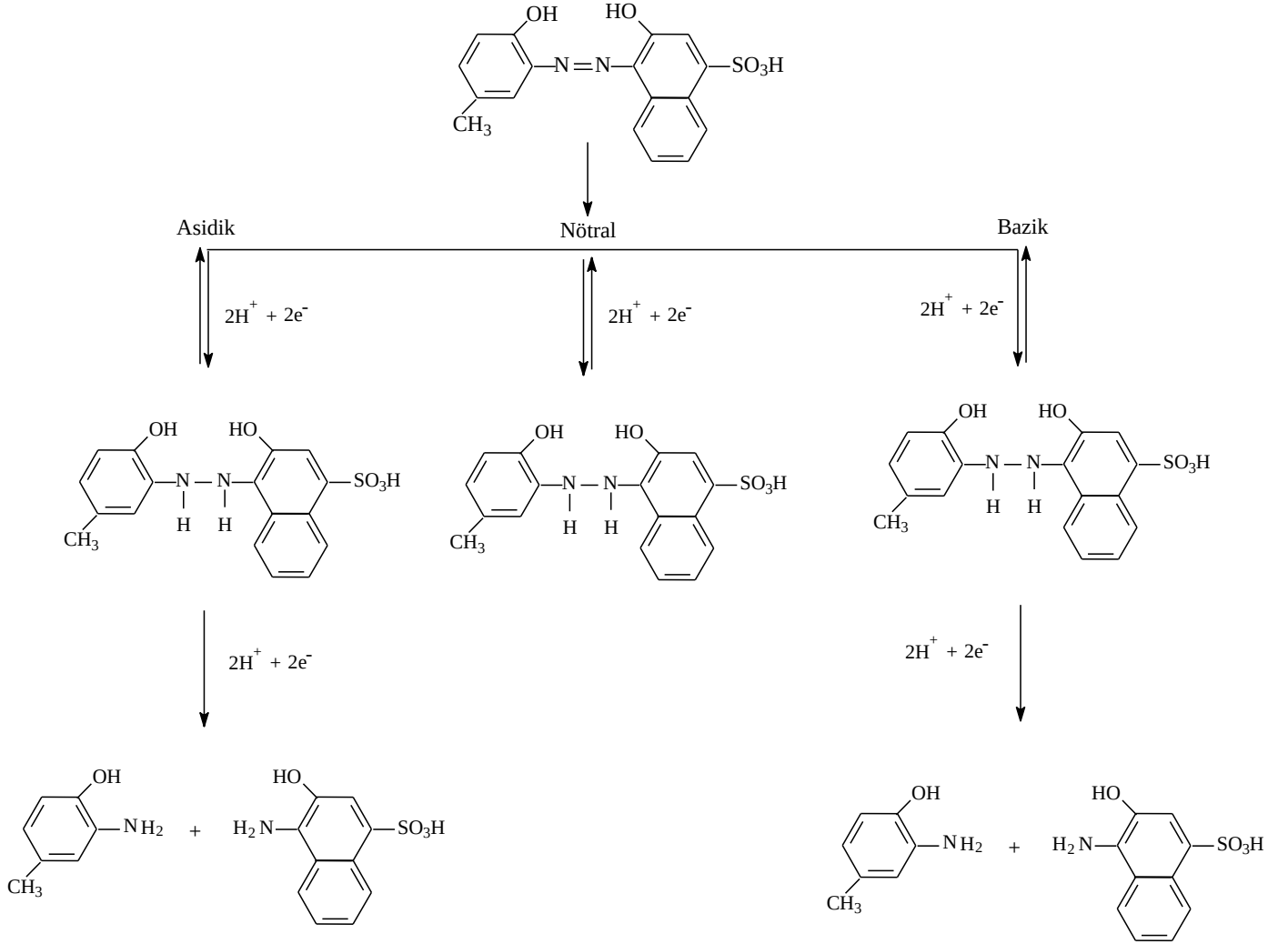
$I_p = A.v^x$ eşitliğine göre, pik akımı (I_p) ile tarama hızı (v) arasında doğrusal bir ilişki vardır. Bu eşitlikteki x değerlerinin 1,0 ve 0,5 olması, sırayla adsorpsiyon ve difüzyon kontrollü reaksiyon olduğunu göstermektedir (Meites, 1965; Bard ve Faulkner, 1980; Leitner ve ark., 1996; Kotoucek ve ark., 1997; Dubenska ve ark., 2000; Uçar ve ark., 2002; Nigovic ve ark., 2005). HMFNS boyarmaddesi için, farklı pH'larda elde edilen $\log(v)$ 'ye karşı $\log(I_p)$ grafiklerinin eğim değerlerinin yaklaşık 0,70 olması, indirgenme akımına hem adsorpsiyon hem de difüzyon akımlarının etkisinin olduğunu göstermiştir. Tarama hızına

bağımlı olarak pik akımının lineer olarak artması (pH:3,00, 4,50, 6,00, 7,00, 9,53, 11,04) adsorpsiyon etkisini doğrulamaktadır (Goyal ve ark., 1998; Carneiro ve ark., 2005; Nigovic ve ark., 2005; Cheng ve Guo, 2007; Romanini ve ark., 2009). Tarama hızı 5-1000 mV/s değerlerine artırıldığında, pik potansiyellerinin de negatif değerlere doğru kayması, tersinmez bir indirgenme prosesi için beklenen durumdur (Şekil 4.4.10.- 4.4.15.) (Yasin, 2006; Ghoneim ve ark., 2008; Jain ve ark., 2009a, 2009b). Tarama hızının pik potansiyelleri ve pik akımları üzerine etkisi, CV tekniği kullanılarak HMDE'de çalışılmıştır. Tarama hızının pik akımları üzerine etkisini araştırmak amacıyla, pik akımının tarama hızı ve tarama hızının karekökü ile değişimleri $v=5-1000$ mV/s aralığında çalışılmıştır. $v^{1/2}$ 'ye karşı I_p değişimi doğrusal değildir ve tarama hızının artmasıyla $I_p/v^{1/2}$ oranı artmaktadır. Tarama hızının kareköküne karşı pik akımı değişiminin doğrusal olmaması, EC tipinde kompleks bir elektrot reaksiyonu olduğunu göstermektedir (Barek ve ark., 1987, 1990; Fahmy ve ark., 1989; Leitner ve ark., 1996; Menek ve ark., 1996; Dion ve Laviron, 1998; Zaroni ve ark., 1999; Nigovic ve ark., 2005; Chandra ve ark., 2008; Char ve ark., 2008).

CV tekniği ile elde edilen voltamogramlar incelendiğinde, pH'ya bağımlı olarak yayvan ikinci bir pikin oluşması, farklı mezomerik formlara karşılık gelmektedir. (Dion ve Laviron, 1998). Azo bileşiği için, farklı protonlanma şekilleri oluşabilir. Bu durumun, orto hidroksi gruplarından kaynaklandığı ve iyonlaşma dengelerine bağımlı olduğu söylenebilir. Özellikle literatürde benzer çalışmaların gözlenmesi, azo grubunun süstitüent etkisine bağımlılığının bir sonucu olarak karşılaşılmaktadır (Florence, 1965; Issa ve ark., 1973; Barek ve ark., 1996; Fogg ve ark., 1998; Abollino ve ark., 1999; Eriksson ve Nyholm, 1999).

Polarografik ve voltametrik ölçümlerden (SWV, DPP, DCP ve CV) anlaşılaçağı üzere, hidroksi ve amino grupları gibi elektron verici gruplara sahip azo bileşiklerinin indirgenmesi sonucu karşılık gelen aminler oluşmaktadır. Çalışılan azo bileşiği için, asidik ve bazik bölgelerdeki pH değerlerinde karşılık gelen aminlere indirgenme meydana gelirken, nötral pH değerlerinde ise, reaksiyonun hidrazo basamağında durduğu söylenebilir. Bu sonuçlar, elde edilen SWV, CV, DPP ve DCP voltamogram ve polarogramları ile desteklenmektedir. SWV, DPP, DCP ve CV tekniklerinden elde edilen

sonuçlara göre, HMFNS boyarmaddesi için, reaksiyon mekanizması Şema 6.'daki gibi önerilmiştir. Bu önerme, yapılan birçok araştırmayla da uyumludur.



Şema 6. HMFNS için reaksiyon mekanizması diyagramı

5.4.2. Asetat Tamponu

HMFNS boyarmaddesinin indirgenme reaksiyon mekanizmasını anlamak, pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimini belirlemek amacıyla, pH:3,5-6,0 aralığında kullanılmaya uygun olan Asetat tamponu seçilmiştir. Hazırlanan boyarmadde çözeltisinden 100 µl alınarak, polarografik hücredeki tampon çözeltisine eklenerek, Bölüm 3.6.1.'deki deneysel şartlarda, Tablo 4.4.7.'de verilen pH değerlerinde TAMSMB boyarmaddesi için, SWV ve CV voltamogramları (Şekil 4.4.16.) kaydedilmiştir.

HMFNS boyarmaddesi için, SWV ve CV voltamogramları incelendiğinde, pH:3,5-6,0 aralığında azo grubunun indirgenmesinden kaynaklanan tersinmez bir indirgenme piki gözlenmektedir. SWV ve CV teknikleri ile elde edilen pik akımları ve pik potansiyelleri Tablo 4.4.7.'de gösterilmiştir. SWV ve CV teknikleri ile belirlenen pik akımlarının pH ile değişimleri ise, sırayla Şekil 4.4.17. ve Şekil 4.4.18.'de verilmiştir. SWV ve CV teknikleri ile elde edilen pik akımlarının pH ile değişimleri incelendiğinde, çalışılan pH aralığında pik akımlarının yaklaşık sabit olduğu görülmektedir.

SWV ve CV teknikleri ile elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimleri, sırayla Şekil 4.4.17. ve Şekil 4.4.18.'de verilmiştir. HMFNS boyarmaddesine ait pik potansiyellerinin pH'ya bağımlı olarak negatif değerlere doğru kaydığı gözlenmiştir. Bu durum, B-R tamponunda elde edilen sonuçlarla uyumlu olup, elektrot reaksiyonunun hidrojen iyonu katılımıyla gerçekleştiğini göstermektedir (Meites, 1965, Issa ve ark., 1973; Bard ve Faulkner, 1980; Jain ve ark., 1981; Barek ve ark., 1987, 1989, 1996; Fogg ve ark., 1998; Zaroni ve ark., 1999; Uçar ve ark., 2002; Gupta ve ark., 2007; Ghoneim ve ark., 2008; Jain ve ark., 2009a). SWV ve CV teknikleri ile elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişim eşitlikleri Tablo 4.4.8.'de gösterilmiştir. Bu eşitlikler için, dE_p/dpH oranlarının -0,0589 V/pH (SWV) ve -0,0742 V/pH (CV) olduğu görülmektedir. CV tekniği ile elde edilen eğim değerinin 0,059 V/pH teorik değerinden sapmasının, pH'ya bağımlı olarak adsorpsiyon etkisinden kaynaklandığı sonucuna varılmıştır (Eriksson ve Nyholm, 1999). Bu sonuçlar, her iki teknik arasında uyum olduğunu ve 0,059p/n ifadesiyle (Bölüm 2.2.3.) karşılaştırıldığında, iki elektron ve iki proton katılması şeklinde bir elektrot reaksiyonunun meydana gelebileceği düşüncesini oluşturmaktadır (Zhao ve ark., 1991; Dion ve Laviron,

1998; Kotoucek ve ark., 1997; Eriksson ve Nyholm, 1999; Nigovic ve ark., 2005; Yao ve ark., 2007).

5.4.3. Fosfat Tamponu

HMFNS boyarmaddesinin indirgenme reaksiyon mekanizmasını anlamak, pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimini belirlemek amacıyla, pH:6,0-8,0 aralığında kullanılmaya uygun olan Fosfat tamponu seçilmiştir. Hazırlanan boyarmadde çözeltisinden 100 µl alınarak, polarografik hücredeki tampon çözeltisine eklenerek, Bölüm 3.6.1.'deki deneysel şartlarda, Tablo 4.4.9.'da verilen pH değerlerinde HMFNS boyarmaddesi için SWV ve CV voltamogramları (Şekil 4.4.19.) kaydedilmiştir.

HMFNS boyarmaddesi için, SWV ve CV voltamogramları incelendiğinde, pH:6,0-8,0 aralığında iki tane tersinmez indirgenme piki gözlenmektedir. Birinci pik azo grubunun indirgenmesinden kaynaklanmaktadır. İkinci pikte ise, hafif bir omuz olup, birinci pike göre yüksekliği daha az olmakla beraber, yüksek pH'larda yayvanlaşma meydana gelmektedir. İkinci oluşan pikin ise, adsorpsiyon etkisinden kaynaklandığı söylenebilir. Elde edilen bu değişimler, B-R, asetat ve borat tamponlarında elde edilen sonuçlarla da uyumludur.

SWV ve CV teknikleri ile elde edilen pik akımları ve pik potansiyelleri Tablo 4.4.9.'da gösterilmiştir. SWV ve CV teknikleri ile elde edilen pik akımlarının pH ile değişimleri ise, sırayla Şekil 4.4.20. ve Şekil 4.4.21.'de verilmiştir. SWV tekniği ile elde edilen pik akımlarının pH ile değişimleri (Şekil 4.4.20.) incelendiğinde, pH:6,0-7,0 aralığında birinci ve ikinci pik akımlarının yaklaşık sabit olduğu görülmektedir. CV tekniğine ait (Şekil 4.4.21.) pik akımlarının pH ile değişimi incelendiğinde ise, pH:6,0-6,5 aralığında birinci ve ikinci pik akımlarının yaklaşık sabit olduğu görülmüştür. SWV ve CV teknikleri ile elde edilen sonuçların yaklaşık birbiri ile uyumlu olduğu söylenebilir.

SWV ve CV teknikleri ile elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimleri Şekil 4.4.20. ve Şekil 4.4.21.'de verilmiştir. HMFNS boyarmaddesine ait pik potansiyellerinin pH'ya bağımlı olarak negatif değerlere doğru kaydığı gözlenmiştir. Bu durum, B-R tamponunda elde edilen sonuçlarla uyumlu olup, elektrot reaksiyonunun hidrojen iyonu katılımıyla gerçekleştiğini göstermektedir (Meites, 1965, Issa ve ark., 1973;

Bard ve Faulkner, 1980; Jain ve ark., 1981; Barek ve ark., 1987, 1989, 1996; Fogg ve ark., 1998; Zanon ve ark., 1999; Uçar ve ark., 2002; Gupta ve ark., 2007; Ghoneim ve ark., 2008; Jain ve ark., 2009a). SWV ve CV teknikleri ile elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişim eşitlikleri Tablo 4.4.10.'da gösterilmiştir. Bu eşitlikler için, dE_p/dpH oranlarının -0,0566 V/pH (SWV, birinci pik) ve -0,0779 V/pH (SWV, ikinci pik) ve -0,0570 V/pH (CV birinci pik) ve -0,0596 V/pH (CV ikinci pik) olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar, her iki teknik arasında uyum olduğunu ve 0,059p/n ifadesiyle (Bölüm 2.2.3.) karşılaştırıldığında, iki elektron ve iki proton katılması şeklinde bir elektrot reaksiyonunun meydana gelebileceği düşüncesini oluşturmaktadır (Zhao ve ark., 1991; Dion ve Laviron, 1998; Kotoucek ve ark., 1997; Eriksson ve Nyholm, 1999; Nigovic ve ark., 2005; Yao ve ark., 2007).

5.4.4. Borat Tamponu

HMFNS boyarmaddesinin indirgenme reaksiyon mekanizmasını anlamak, pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimini belirlemek amacıyla, pH:8,0-10,0 aralığında kullanılmaya uygun olan Borat tamponu seçilmiştir. Hazırlanan boyarmadde (10^{-3} M) çözeltisinden 100 µl alınarak, polarografik hücredeki tampon çözeltisine eklenerek, Bölüm 3.6.1.'deki deneysel şartlarda, Tablo 4.4.11.'de verilen pH değerlerinde HMFNS boyarmaddesi ($9,90 \cdot 10^{-6}$ M) için, SWV ve CV voltamogramları (Şekil 4.4.22.) kaydedilmiştir.

HMFNS boyarmaddesi için, SWV ve CV voltamogramları incelendiğinde, pH:6,0-8,0 aralığında azo grubunun indirgenmesinden kaynaklanan tek bir indirgenme piki gözlenmektedir.

CV voltamogramları (Şekil 4.4.22.) incelendiğinde, ters taramada herhangi bir anodik pik gözlenmemesi, elektrot reaksiyonunun tersinmez olduğunu göstermektedir (Bechtold ve ark., 1997; Zanon ve ark., 1999; Guaratini ve ark., 2001; Yasin, 2006; Ghoneim ve ark., 2008). Elde edilen bu değişimler, B-R, asetat ve fosfat tamponlarında elde edilen sonuçlarla da uyumludur.

SWV ve CV teknikleri ile elde edilen pik akımları ve pik potansiyelleri Tablo 4.4.11.'de gösterilmiştir. SWV ve CV teknikleri ile elde edilen pik akımlarının pH ile

değişimleri ise, sırayla Şekil 4.4.23. ve Şekil 4.4.24.'de verilmiştir. SWV ve CV teknikleri ile elde edilen pik akımlarının pH ile değişimleri incelendiğinde, çalışılan pH aralığında pik akımlarında bir artış görülmektedir. SWV ve CV teknikleri ile elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimleri ise, sırayla Şekil 4.4.23. ve Şekil 4.4.24.'de verilmiştir. Bu şekiller incelendiğinde, pik potansiyellerinin pH'ya bağımlı olarak negatif değerlere doğru kaydığı gözlenmiştir. Bu durum, B-R tamponunda elde edilen sonuçlarla uyumlu olup, elektrot reaksiyonunun hidrojen iyonu katılımıyla gerçekleştiğini göstermektedir (Meites, 1965, Issa ve ark., 1973; Bard ve Faulkner, 1980; Jain ve ark., 1981; Barek ve ark.; 1987, 1989, 1996; Fogg ve ark., 1998; Zaroni ve ark., 1999; Uçar ve ark., 2002; Gupta ve ark., 2007; Ghoneim ve ark., 2008; Jain ve ark., 2009a). SWV ve CV teknikleri ile elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişim eşitlikleri Tablo 4.4.12.'de gösterilmiştir. Bu eşitlikler için, dE_p/dpH oranlarının $-0,0530$ V/pH (SWV) ve $-0,0558$ V/pH (CV) olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar, her iki teknik arasında uyum olduğunu ve $0,059p/n$ ifadesiyle (Bölüm 2.2.3.) karşılaştırıldığında, iki elektron ve iki proton katılması şeklinde bir elektrot reaksiyonunun meydana gelebileceği düşüncesini oluşturmaktadır (Zhao ve ark., 1991; Dion ve Laviron, 1998; Kotoucek ve ark., 1997; Nigovic ve ark., 2005; Yao ve ark., 2007).

6. KAYNAKLAR

- Abollino, O., Aceto, M., Sarzanini, C., Mentasti, E., 1999. Behavior of Different Metal/Ligand Systems in Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetry. *Electroanalysis*, 11(12), 870-878.
- Adams, R.N., 1969. *Electrochemistry at Solid Electrodes*. Marcel Dekker Inc., 402p, New York.
- Bard, A.J., Faulkner, L.R., 1980. *Electrochemical Methods*. John Wiley and Sons Inc., 718p, Canada.
- Barek, J., Pastor, T.J., Votavova, S., Zima, J., 1987. The Polarographic and Voltammetric Determination of N,N-Dimethyl-4-Amino-3'-Methylazobenzene. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 52, 2149-2159.
- Barek, J., Ghosh, A., Zima, J., 1989. The Polarographic and Voltammetric Determination of Semitrypane Blue. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 54, 1538-1548.
- Barek, J., Kvapilova, H., Mejstrik, V., Petira, O., Zima J., 1990a. The Polarographic and Voltammetric determination of 4-Aminoazobenzene. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 55, 2636-2647.
- Barek, J., Civisova, D., Ghosh, A., Zima J., 1990b. The Polarographic and Voltammetric Determination of 2,6-Dichloro-4-Nitro-2'-Acetylamino-4'-Diethylaminoazobenzene. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 55, 379-390.
- Barek, J., Fogg, A.G., Moreira, J.C., Zanoni, M.V.B., Zima, J., 1996. Polarographic and Voltammetric Determination of Selected Triazine-Based Azo Dyes with Different Reactive Groups. *Analytica Chimica Acta*, 320, 31-42.
- Bechtold, T., Gutmann, R., Burtscher, E., Bobleter, O., 1997. Cyclic voltammetric study of Anthraquinone-2-Sulfonate in the Presence of Acid Yellow 9. *Electrochimica Acta*, 42, 3483-3487.
- Bishop, E., 1972. *Indicators*. Pergamon Press, 746p, Oxford.
- Bond, A.M., 1980. *Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry*. Marcel Dekker Inc., 518p, New York.

- Carneiro, P.A., Osugi, M.E., Fugivara, C.S., Boralle, N., Furlan, M., Zanoni, M.V.B., 2005. Evaluation of Different Electrochemical Methods on the Oxidation and Degradation of Reactive Blue 4 in Aqueous Solution. *Chemosphere*, 59, 431-439.
- Carruthers, C., 1976. Polarography of Azocarcinogens and Related Azo Compounds. *Analytica Chimica Acta*, 86, 273-276.
- Chandra, U., Gilbert, O., Kumara Swamy, B.E., Bodke, Y.D., Sherigara, B.S., 2008. Electrochemical Studies of Eriochrome Black T at Carbon Paste Electrode and Immobilized by SDS Surfactant: A Cyclic Voltammetric Study. *International Journal of Electrochemical Science*, 3, 1044-1054.
- Char, M.P., Niranjana, E., Kumara Swamy, B.E., Sherigara, B.S., Pai, K.V., 2008. Electrochemical Studies of Amaranth at Surfactant Modified Carbon Paste Electrode: A Cyclic Voltammetry. *International Journal of Electrochemical Science*, 3, 588-596.
- Cheng, X.H., Guo, W., 2007. The Oxidation Kinetics of Reduction Intermediate Product of Methyl Red with Hydrogen Peroxide. *Dyes and Pigments*, 72, 372-377.
- Combeau, S., Chatelut, M., Vittori, O., 2002. Identification and Simultaneous Determination of Azorubin, Allura Red and Ponceau 4R by Differential Pulse Polarography: Application to Soft Drinks. *Talanta*, 56, 115-122.
- Conant, J.B., Pratt, M.F., 1926. The Irreversible Reduction of Organic Compounds. *J. Amer. Chem. Soc.* 48, 2468-2484.
- Crow, D.R., 1969. *Polarography of Metal Complexes Acad. Press*, 202p, London.
- Çakmak, Ş., 2002. Bis-Azo Yan Grubu Taşıyan Bazı Ariloksisiklotrifosfozenlerin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 84s.
- Dion, D., Laviron, E., 1998. The Electrochemical Reduction of Thioisonicotinamide in an Aqueous Medium. *Electrochimica Acta*, 43(14-15), 2061-2069.
- Dubenska, L., Levytska, H., Poperechna, N., 2001. Polarographic Investigation of Reduction Process of Some Azo Dyes and their Complexes with Rare Earths. *Talanta*, 54, 221-231.

- Eriksson A., Nyholm L., 1999. A Comparison of the Electrochemical Properties of Some Azosalicylic Acids at Glassy Carbon Electrodes by Cyclic and Hydrodynamic Voltammetry. *Electrochimica Acta*, 44, 4029-4040.
- Fahmy, H.M., Azzem, M.A., Wahab, M.A., Fattah, N.A., Aboutabl, M.A., 1989. Studies on the Electrochemical Behavior of Thiadiazole Derivatives. Electroreduction of 2-Benzoylamino-5-[cyanoaryl-hydrazonomethyl]-1,3,4-thiadiazoles. *Chemical Society of Japan*, 62, 2650-2656.
- Florence, T.M., 1965. Polarography of Aromatic Azo Compounds. *Aust. J. Chem.*, 18, 609-618.
- Florence, T.M., Farrar, Y.J., 1964. Polarography of Azobenzene and its p-Sulfonic Acids. *Aust. J. Chem.*, 17, 1085-1097.
- Florence, T.M., 1974a. Polarography of Azo Compounds and their Metal Complexes. *Electroanalytical Chem. and Interfacial Electrochemistry*, 52, 115-132.
- Florence, T.M., Johnson, D.A., Batley, G.E., 1974b. Polarography of Heterocyclic Azo Compounds and their Metal Complexes. *Electroanalytical Chem. and Interfacial Electrochemistry*, 50, 113-127.
- Fogg, A.G., Bhanot, D., 1980. Effect of Tetraphenylphosphonium Chloride on D.C. and Differential-pulse Polarograms of Synthetic Food Colouring Matters. *Analyst*, 105, 234-240.
- Fogg, A.G., Rahim, A., Yusoff, H.M., Ahmad, R., 1997a. Cathodic Stripping Voltammetry of Copper-Complexed Reactive Dyes at a Hanging Mercury Drop Electrode: Violet 5. *Talanta*, 44, 125-129.
- Fogg, A.G., Ismail, R., Ahmad, R., Williams, S.L., Zanoni, M.V.B., 1997b. Discrete Complexed Ligand and Catalytic Nickel Peaks in the Differential Pulse Polarography and Cathodic Stripping Voltammetry of Mordant Red 74. *Mikrochemical Journal*, 57, 110-114.
- Fogg, A.G., Zanoni, M.V.B., Rahim, A., Yusoff, H.M., Ahmad, R., Barek, J., Zima, J., 1998. Polarographic and Voltammetric Determination of TriazineBased Reactive Azo Dyes with 4-carboxypyridyl and 1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octanyl (DABCO) Leaving Groups. *Analytica Chimica Acta*, 362, 235-240.

- Ghoneim, M.M., El-Desoky, H.S., Amer, S.A., Rizk, H.F., Habazy, A.D., 2008. Electroreduction and Spectrophotometric Studies of Some Pyrazolyl-Azo Dyes Derived From 3-Acetylamino-1-Phenyl-5-Pyrazolone in Buffered Solutions. *Dyes and Pigments*, 77, 493-501.
- Goyal, R.N. 1988. Electrochemical Behaviour of cis- & trans-2,2'-Azopyridines at Solid Electrodes. *Indian Journal of Chemistry*, 27, 858-861.
- Goyal, R.N., Verma, M.S., Singhal, N.K., 1998. Voltammetric Investigations of the Reduction of Direct Orange-31 a Bisazo Dye. *Croatica Chemica Acta*, 71(3), 715-726.
- Greef, R., Peat, R., Peter, L.M., Pletcher, D., Robinson, J., 1985. *Instrumental Methods in Electrochemistry*. John Wiley&Sons, 443p, New York.
- Griffith, J., 1976. *Colour and Constitution of Organic Molecules*. Academic Press, London.
- Guaratini, C.C.I., Fogg, A.G., Zanoni, M.V.B., 2001. Studies of the Voltammetric Behavior and Determination of Diazo Reactive Dyes at Mercury Electrode. *Electroanalysis*, 13(18), 1535-1543.
- Gupta, V.K., Jain, R., Varshney, S., 2007. Electrochemical Removal of the Hazardous Dye Reactofix Red 3 BFN from Industrial Effluents. *Journal of Colloid and Interface Science*, 312, 292-296.
- Hart, J.P., Smyth, W.F., 1980. Polarographic Behaviour and Analysis of Some Azo Dyes of Biological Significance. *The Analyst*, 105, 929-938.
- Hattori, T., Tsurumu, N., Kato, R., Nakayama, M., 2006. Adsorptive Voltammetry of 2-(5-Bromo-2-pyridyl)azo-5-[N-n-propyl-N-(3-sulfopropyl)amino]phenol on a Carbon Paste Electrode in the Presence of Organic Cations and Polycation. *Analytical Sciences*, 22, 1577-1580.
- Hlel, F., Smiri, L., 1999. Chemical Preparation and Crystal Structure of 6'-Butoxy-2,6-Diamino-3,3'-Azo-Dipyridine Monohydrate. *Journal of Chemical Crystallography*, 29(6), 667-670.
- Issa, I.M., Issa, R.M., Temerk, Y.M., Mahmoud, M.R., 1973. Reduction of Azo-Compounds-I. Polarographic Behaviour of Some 4-Hydroxy-Monoazo Compounds at the Dropping Mercury Electrode. *Electrochimica Acta*, 18, 139-144.

- Jain, R., Rani, S., Goyal, R.N., 1981. Polarographic Behaviour of Some Potential Antidiabetic Benzylsulphonylarylazopyrazoles. *Electrochimica Acta*, 26(11), 1519-1523.
- Jain, R., Varshney, S., Sikarwar, S., 2009a. Removal of Hazardous Dye Reactofix Navy Blue 2 GFN from Industrial Effluents Using Electrochemical Technique. *International Journal of Environmental Engineering*, 1(1), 95-105.
- Jain, R., Sharma, N., Radhapyari, K., 2009b. Electrochemical Treatment of Pharmaceutical Azo Dye Amaranth from Waste Water. *Journal of Applied Electrochemistry*, 39, 577-582.
- Jayadevappa, H., Shivaraj, Y., Mahadevan, K.M., Kumaraswamy, B.E., Sathpathi, A.K., Sherigara B.S., 2006. Electrochemical Behaviour of Some Industrially Important Azonaphthol Derivatives at Glassy Carbon Electrode. *Indian Journal of Chemical Technology*, 13, 269-274.
- Karaman, Y., 2003. 8-Hidroksi-7-(4-Sülfo-1-Naftilazo)-5-Kinolinsülfonik Asit ve Bazı Geçiş Metalleri (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+}) Komplekslerinin Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 107s.
- Kocaokutgen, H., 1995. Sterik Etkili Grup İçeren Bazı Azo Boyarmaddelerinin Sentezi ve Boyama Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi. Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 88s.
- Kotoucek, Milan., Skopalova, J., Michalkova, D., 1997. Electroanalytical study of salazosulfapyridine and biseptol components at the mercury electrode. *Analytica Chimica Acta*, 353, 61-69.
- Lee, S.K., Chung, T.D., Lee, S.J., Chjo, K.H., Ha, Y.G., Cha, K.W., Kim, H. 1993. Electrochemical Behavior of Mordant Red 19 and its Complexes with Light Lanthanides. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 14(5), 1993.
- Laitinen, H.A., Kneip, T.J., 1956. Polarographic and Coulometric Study of p-Dimethylaminoazobenzene. *Journal of the American Chemical Society*, 78(4), 736-740.

- Leitner, M.B., Ruhmann, R., Springer, J., 1996. Cyclovoltammetric Studies of an Azo Anthraquinone System Covalently Bound to a Polymer. *Polymers for Advanced Technologies*, 7, 437- 441.
- Malik, WU., Mahesh, VK; Goyal, RN; 1974. Polarographic Reduction of Some Potential Antineoplastic Compounds. *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 54(2), 411-416.
- Mandic, Z., Nigovic, B., Simunic, B., 2004. The Mechanism and Kinetics of the Electrochemical Cleavage of Azo Bond of 2-Hydroxy-5-Sulfophenyl-Azo-Benzoic Acids. *Electrochimica Acta*, 49, 607-615.
- Meites, L., 1965. *Polarographic Techniques*. John Wiley&Sons, 727p, New York.
- Menek, N. 1994. Bazı Azo Boyarmaddelerin Polarografik ve Voltametrik Davranışlarının İncelenmesi. Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Samsun, 234s.
- Menek, N., 1998. Polarographic and Voltammetric Behaviour of 2-Hydroxy-3-Methoxy-5-(2-Propenyl)Azobenzene. *Analytical Letters*, 31, 275-282.
- Menek, N., Çakır, O., 1993. The Polarographic Investigation of 4-Nitro-2'-Hydroxy-5'-Tert-Butylazobenzene. *Electrochimica Acta*, 11, 175-183.
- Menek, N., Çakır, O., 1995. Polarographic and Voltammetric Investigation of 4-Nitro-3'-Tert-Butyl-4'-Hydroxyazobenzene. *Turkish Journal of Chemistry*, 19, 135-141.
- Menek, N., Çakır, O., Kocaokutgen, H., 1996. Polarographic and Voltammetric Behaviour of 2-Hydroxy-3-Tert-Butyl-5-Methylazobenzene. *Mikrochim. Acta*, 122, 203-207.
- Menek, N., Erdem, E., 1997. Polarographic and Voltammetric Behaviour of 2-(5-Bromo-2-Pyridylazo)-5-Diethylamino)Phenol. *Chimica Acta Turcica*, 25, 155-157.
- Menek, N., Topçu, S., Uçar, M., 2001. Voltammetric and Spectrophotometric Studies of 2-(5-Bromo-2-Pyridylazo)-5-Diethylamino)Phenol Copper II Complex. *Analytical Letters*, 34(10), 1733-1740.
- Menek, N., Karaman, Y., 2004. Polarographic and Voltammetric Investigations of 8-Hydroxy-7-(4-Sulfo-1-Naphthylazo)-5-Quinoline Sulfonic Acid-Nickel Metal Complex. *Dyes and pigments*, 20(9), 399-403.

- Menek, N., Karaman, Y., 2005. Polarographic and Voltammetric Investigation of 8-Hydroxy-7-(4-Sulfo-1-Naphthylazo)-5-Quinoline Sulfonic Acid. *Dyes and pigments*, 67, 9-14.
- Navarro, A., Sanz, F., 1999. Dye Aggregation in Solution: Study of C.I. Direct Red I. *Dyes and Pigments*, 40, 131-139.
- Nigovic, B., Komorsky-Lovric, S., Simunic, B., 2005. Electroanalytical Studies of Biologically Active Azosalicylic Acid at a Hanging Mercury Electrode. *Electroanalysis*, 17(10), 839-845.
- Pandurangachar, M., Swamy, B.E.K., Chandra, U., Gilbert, O., Sherigara, B.S., 2009. Simultaneous Determination of Dopamine, Ascorbic Acid and Uric Acid at Poly(Patton and Reeder's) Modified Carbon Paste Electrode. *International Journal of Electrochemical Science*, 4, 672-683.
- Patai, S., 1975. *The Chemistry of the Hydrazo, Azo and Azoxy Groups*. Vol. 1, John Wiley&Sons, 597p, London.
- Riley, T., Watson, A., 1987. *Polarography and Other Voltammetric Methods*. (Editor: A.M. James), John Wiley and Sons, 283p, London.
- Romanini, D.C., Trindade, M.A.G., Zanoni, M.V.B., 2009. A Simple Electroanalytical Method for the Analysis of the Dye Solvent Orange 7 in Fuel Ethanol. *Fuel*, 88, 105-109.
- Sadek, H., El-Nabey, A., 1972. Polarography of Nitrobenzene in Aqueous Solutions and in Water-Alcohol mixtures. *Electrochimica Acta*, 17, 2065-2075.
- Sadler, J.L., Bard, A.J., 1968. The Electrochemical Reduction of Aromatic Azo Compounds. *Journal of the American Chemical Society*, 90, 1979-1989.
- Sawicki, E., 1956. The Physical Properties of the Aminoazobenzene Dyes. III. Tautomerism of 4-Aminoazobenzene Salt Cations in Acid Solution. *Journal of Organic Chemistry*. 21, 605-609.
- Sherigara, B.S., Shivaraj, Y., Mascarenhas, R.J., Rainoji, S., Kalluraya, B., 2006. Electrochemical Investigations of Sydnone Derivatives at Glassy Carbon Electrode. 79(2), 273-279.
- Strandis, J., Glezer, V., 1979. *Encyclopedia of the Electrochemistry of the Elements*. Vol. 13, (Editor: A.J. Bard, H. Lund) Dekker, 163-209p, New York.

- Thomas, FG., Boto, KG., 1975. *The Chemistry of Hydrazo, Azoxy and Azo Compounds*. (Editor: S. Patai), Chichester.
- Uçar, M., Solak, O., Menek, N., 2002. Electrochemical Behavior of 2'-Halogenated Derivatives of N,N-Dimethyl-4-Aminoazobenzene at Mercury Electrode. *Analytical Sciences*, 18, 997-1002.
- Ungureanu, E.M., Razus, A.C., Birzan, L., Cretu, M.S., Buica, G.O., 2008. Electrochemical Study of Azo-Azulene Compounds. *Electrochimica Acta*, 53, 7089-7099.
- Yasin, A.S., 2006. Electrochemical Studies and Thermodynamic Parameters of Citrazinic Acid Azo Dye and its Nitro Derivatives in DMF-Aqueous Solutions. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 24, 23-36.
- Yao, H., Sun, Y., Lin, X., Tang, Y., Huang, L., 2007. Electrochemical Characterization of Poly(Eriochrome Black T) Modified Glassy Carbon Electrode and Its Application to Simultaneous Determination of Dopamine, Ascorbic Acid and Uric Acid. *Electrochimica Acta*, 52, 6165-6171.
- Zanoni, M.V.B., Carneiro, P.A., Furlan, M., Duarte, E.S., Guaratini C.C.I., Fogg, A.G., 1999. Determination of the Vinylsulphone Azo Dye, Remazol Brilliant Orange 3R, by Cathodic Stripping Voltammetry. *Analytica Chimica Acta*, 385, 385-392.
- Zhao, Z., Cai, X., Pei, J., Zhang, Y., Zhou, X., 1991. Studies on the Electrochemical Behaviour of 2-(3,5-Dibromo-2-Pyridyl)azo-5-Diethylaminophenol-Co(II) Complex in the Presence of Nitrite: Trace Measurements of Cobalt. *Electroanalysis*, 3, 949-954.
- Zollinger, H., 1961. *Azo and Diazo Chemistry*. Interscience Publishers, New York, London.
- Zuman, P., 1967. *Substituent Effects in Organic Polarography*. Plenum Press, New York.
- Zuman, P., Perrin, C.L., 1969. *Organic Polarography*. John Wiley&Sons, 206p, New York.

7. ÖZGEÇMİŞ

12.08.1978 yılında Sinop'ta doğdum. Lise öğrenimimi Sinop Anadolu Lisesi'nde tamamladım. Lisans öğrenimimi 2000 yılında Ondokuz Mayıs Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Bölümü'nde bitirdikten sonra, 22.09.2000 tarihinde Ondokuz Mayıs Üniversitesi Kimya Bölümü'nde Yüksek Lisans'a başladım. 18.12.2000 tarihinde Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Araştırma Görevlisi kadrosuna atandım. 18.09.2003 tarihinde Yüksek Lisans'ı tamamlayarak Doktora eğitimime başladım. Halen aynı görevime devam etmekteyim.