

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BAZI MODİFİYE POLİMER VE POLİMER KOMPOZİTLERİNİN
SENSÖR ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

SARPER ÖZCAN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ANALİTİK KİMYA PROGRAMI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. HÜSNÜ CANKURTARAN**

İSTANBUL, 2019

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAZI MODİFİYE POLİMER VE POLİMER KOMPOZİTLERİNİN SENSÖR
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Sarper ÖZCAN tarafından hazırlanan tez çalışması 17.07.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Analitik Kimya Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Hüsnü CANKURTARAN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Hüsnü CANKURTARAN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Hayati FİLİK
İstanbul Üniversitesi

Doç. Dr. Şule DİNÇ ZOR
Yıldız Teknik Üniversitesi



Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'nün 2011-01-02-YÜLAP05 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans çalışmalarım süresince, bana yol gösteren, bilgi ve tecrübeleriyle beni yönlendiren ve gerekli olan her türlü imkânı sağlayan, bilgi ve desteğini esirgemeyen değerli hocam ve tez danışmanım Prof. Dr. Hüsnü CANKURTARAN'a,

Akademik kariyerimin her aşamasında maddi ve manevi destekleri ile her zaman yanımda olan ve bugünlere gelmemde emeği olan aileme ve yanımda bana her an destek veren dostlarıma en içten dileklerle tüm kalbimle teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasına verdiği maddi destekten dolayı Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne (Proje No: 2011-01-02-YÜLAP05) teşekkür ederim.

Temmuz, 2019

Sarper ÖZCAN

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	v
KISALTMA LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	viii
ÇİZELGE LİSTESİ	xiviv
ÖZET.....	xv
ABSTRACT	xvi
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti.....	1
1.2 Tezin Amacı.....	4
1.3 Hipotez	4
BÖLÜM 2	
KURAMSAL TEMELLER	5
2.1 Voltametri.....	5
2.2 Voltametrinde Uyarma Sinyalleri	6
2.2.1 Doğrusal Taramalı Voltametri	8
2.2.2 Diferansiyel Puls Polarografisi	9
2.2.3 Kare Dalga Polarografisi	12
2.2.4 Döngülü (Sıklık) Voltametri	14
2.3 Sıyırma Voltametrisi	17
2.3.1 Şartlandırma	18

2.3.2 Biriktirme	18
2.3.3 Denge	20
2.3.4 Sıyırma	20
2.4 Kimyasal Olarak Modifiye Edilmiş Elektrotlar	21
2.4.1 Kimyasal Olarak Modifiye Edilmiş Elektrotların Hazırlanması	21
2.4.1.1 Elektrokimyasal Polimerizasyon ile Elektrotların Modifiye Edilmesi.....	21
2.5 Ağır Metaller.....	24
2.5.1 Ağır Metallerin Toksik Etkileri	24
2.5.2 Ağır Metallerin Genel Tayin Yöntemleri	25
2.6 ULTEM ve Özellikleri.....	27
2.6.1 ULTEM Reçinelerinin Özellikleri	28
2.6.2 ULTEM Reçinelerinin Kullanım Alanları	30
BÖLÜM 3	
DENEYSEL BÖLÜM.....	32
3.1 Cihaz ve Malzemeler	32
3.1.1 ULTEM/Grafit Kompozit Elektrodun Hazırlanması	32
3.1.2 Elektrodun Modifiye Edilmesi	33
3.1.3 Biriktirme Basamağı	33
3.1.4 Sıyırma Basamağı	33
3.1.5 Elektrodun Yenilenmesi	34
3.1.6 Ağır Metal İyonu Tayinlerinde Voltamogramların Değerlendirilmesi	34
BÖLÜM 4	
SONUÇ VE ÖNERİLER	35
4.1 Elektrodun Modifikasyonu	35
4.1.1 Pb ²⁺ , Cu ²⁺ ve Hg ²⁺ İyonlarının SWAS Voltametrişi	38
4.2 Sentetik Çözeltilerle Yapılan Analizler	40
4.2.1 Sentetik Çözeltilerde Pb ²⁺ , Cu ²⁺ ve Hg ²⁺ Tayini	40
4.2.1.1 Sentetik Çözeltilerde Pb ²⁺ Tayini.....	40
4.2.1.2 Sentetik Çözeltilerde Cu ²⁺ Tayini.....	46
4.2.1.3 Sentetik Çözeltilerde Hg ²⁺ Tayini	52
4.2.2 Cu ²⁺ - Pb ²⁺ -Hg ²⁺ Üçlü Karışımları ile İlgili Yapılan Çalışmalar	57
4.3 Elektrodun Tekrarlanabilirliği ve Ömrü	63

4.4 Gerçek Örneklerle Yapılan Analizler.....	64
4.5 Sonuçlar	66
KAYNAKLAR	66
ÖZGEÇMİŞ.....	72



SİMGE LİSTESİ

τ	Puls periyodu
μL	Mikrolitre
μg	Mikrogram
Ag	Gümüş
As	Arsenik
Ca^{2+}	Kalsiyum
Cd	Kadmiyum
cm	Santimetre
Cu^{2+}	Bakır (II)
Cr	Krom
D	Difüzyon Katsayısı
DC	Doğru Akım
dk	Dakika
E_p	Pik Genişliği
Fe	Demir
g	Gram
HCl	Hidroklorik Asit
Hg^{2+}	Civa (II)
H_2SO_4	Sülfürik Asit
i	Akım
$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	Potasyum hekzasiyanoferrat (III)
KCl	Potasyum Klorür
KNO_3	Potasyum Nitrat
L	Litre
M	Molarite
ms	Milisaniye
mg	Miligram
mM	Milimolar
mL	Mililitre
mV	Milivolt
n	Elektron Sayısı
nA	Nanoamper
nm	Nanometre

Ni	Nikel
p-ATD	Poli(2-amino-1,3,4-tiyadizol)
Pb ²⁺	Kurşun (II)
ppb	Milyarda bir birim
ppm	Milyonda bir birim
Pt	Platin
s	Saniye
Sn	Kalay
Tl ⁺	Talyum
ULTEM	Polieterimid
V	Volt
W	Açısal Frekans
Zn	Çinko



KISALTMA LİSTESİ

AAS	Alev veya grafit fırın atomik absorpsiyon spektroskopisi
CVAFS	Civa için soğuk buhar atomik floresans spektrometrisi
DKE	Doymuş Kalomel Elektrot
DPASV	Diferansiyel Puls Anodik Sıyırma Voltametresi
GCE	Camsı Karbon Elektrot
ICP-AES	İndüktif eşleşmiş plazma-atomik emisyon spektroskopisi
ICP-MS	İndüktif eşleşmiş plazma-kütle spektroskopisi
MWCNT	Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
NAA	Nötron aktivasyon analizleri
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopu
SEM-EDS	Taramalı Elektron Mikroskopu-Enerji Dağıtıcı
SWAS	Kare Dalga Anodik Sıyırma
TFME	İnce Film Civa Elektrod
TIMS	Termal iyonlaşma kütle spektrometrisi
WHO	Dünya Sağlık Örgütü
XRF	X-ışını floresans spektroskopisi
XPS	X-ışını fotoelektron spektroskopisi

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2. 1	Voltametrde kullanılan potansiyel uyarma sinyalleri 7
Şekil 2. 2	Tipik bir voltamogram 8
Şekil 2. 3	Diferansiyel puls polarografisi için uyarma sinyalleri 10
Şekil 2. 4	Tetrasiklin'in a) Diferansiyel puls polarogramı ve b) Doğrusal taramalı polarogramı 11
Şekil 2. 5	Kare dalga voltametrisinde uyarma sinyallerinin oluşumu 13
Şekil 2. 6	Tersinir bir reaksiyon polarogramı 14
Şekil 2. 7	Voltamogramın elde edilmesinde kullanılan dönüşümlü voltametrik uyarma sinyali 15
Şekil 2. 8	Dönüşümlü voltogram örneği 16
Şekil 2. 9	Kurşun ve Kadmiyum DC polarogramı 19
Şekil 2. 10	Kurşun ve Kadmiyum DPAS voltamogramı 20
Şekil 2. 11	ULTEM®1000 Polimeri'nin molekül yapısı 28
Şekil 3. 1	2-amino-1,3,4-tiyadiazol'ün molekül yapısı 32
Şekil 4. 1	a) Modifiye olmayan ve b) polimer kaplı ULTEM/grafit elektrot yüzeylerinin SEM görüntüleri 35
Şekil 4. 2	ULTEM/grafit elektrot ile 1×10^{-3} M 2-amino-1,3,4-tiyadiazol çözeltisinde (0.1 M H_2SO_4) kaydedilen döngülü voltamogramı 36
Şekil 4. 3	2-amino-1,3,4-tiyadiazol'ün elektropolimerizasyon mekanizması 37
Şekil 4. 4	Pb^{2+} iyonu için a) modifiye edilmiş ve b) modifiye edilmemiş elektrottaki SWAS voltamogramları 38
Şekil 4. 5	Cu^{2+} iyonu için a) modifiye edilmiş ve b) modifiye edilmemiş elektrottaki SWAS voltamogramları 39
Şekil 4. 6	Hg^{2+} iyonu için a) modifiye edilmiş ve b) modifiye edilmemiş elektrottaki SWAS voltamogramları 39
Şekil 4. 7	Pb^{2+} iyonu için farklı tarama hızlarında 1 dakika biriktirme süresi için pik şiddetinin potansiyel tarama hızı ile değişimi 40
Şekil 4. 8	Pb^{2+} iyonu için 100 mV/s tarama hızında 1 dakika biriktirme süresi için alınan SWAS voltamogramları 41
Şekil 4. 9	Pb^{2+} iyonu için 100 mV/s tarama hızında 2 dakika biriktirme süresi için alınan SWAS voltamogramları 42
Şekil 4. 10	Pb^{2+} iyonu için 100 mV/s tarama hızında 3 dakika biriktirme süresi için alınan SWAS voltamogramları 42

Şekil 4. 11	Pb ²⁺ iyonu için 100 mV/s tarama hızında farklı biriktirme süresi için pik şiddetinin konsantrasyon ile değişimi	43
Şekil 4. 12	Pb ²⁺ iyonu için 100 mV/s tarama hızında 1 dakika biriktirme süresi için pik şiddetinin konsantrasyon ile değişimi	44
Şekil 4. 13	Pb ²⁺ iyonu için 100 mV/s tarama hızında 2 dakika biriktirme süresi için pik şiddetinin konsantrasyon ile değişimi	44
Şekil 4. 14	Pb ²⁺ iyonu için 100 mV/s tarama hızında 3 dakika biriktirme süresi için pik şiddetinin konsantrasyon ile değişimi	45
Şekil 4. 15	Cu ²⁺ iyonu için 100 mV/s tarama hızında 1 dakika biriktirme süresi için alınan SWAS voltamogramları.....	47
Şekil 4. 16	Cu ²⁺ iyonu için 100 mV/s tarama hızında 2 dakika biriktirme süresi için alınan SWAS voltamogramları.....	47
Şekil 4. 17	Cu ²⁺ iyonu için 100 mV/s tarama hızında 3 dakika biriktirme süresi için alınan SWAS voltamogramları.....	48
Şekil 4. 18	Cu ²⁺ iyonu için 100 mV/s tarama hızında farklı biriktirme süresi için pik şiddetinin konsantrasyon ile değişimi	49
Şekil 4. 19	Cu ²⁺ iyonu için 100 mV/s tarama hızında 1 dakika biriktirme süresi için pik şiddetinin konsantrasyon ile değişimi	49
Şekil 4. 20	Cu ²⁺ iyonu için 100 mV/s tarama hızında 2 dakika biriktirme süresi için pik şiddetinin konsantrasyon ile değişimi	50
Şekil 4. 21	Cu ²⁺ iyonu için 100 mV/s tarama hızında 3 dakika biriktirme süresi için pik şiddetinin konsantrasyon ile değişimi	50
Şekil 4. 22	Hg ²⁺ iyonu için 100 mV/s tarama hızında 1 dakika biriktirme süresi için alınan SWAS voltamogramları.....	53
Şekil 4. 23	Hg ²⁺ iyonu için 100 mV/s tarama hızında 2 dakika biriktirme süresi için alınan SWAS voltamogramları.....	53
Şekil 4. 24	Hg ²⁺ iyonu için 100 mV/s tarama hızında 3 dakika biriktirme süresi için alınan SWAS voltamogramları.....	54
Şekil 4. 25	Hg ²⁺ iyonu için 100 mV/s tarama hızında farklı biriktirme süresi için pik şiddetinin konsantrasyon ile değişimi	55
Şekil 4. 26	Hg ²⁺ iyonu için 100 mV/s tarama hızında 1 dakika biriktirme süresi için pik şiddetinin konsantrasyon ile değişimi	56
Şekil 4. 27	Hg ²⁺ iyonu için 100 mV/s tarama hızında 2 dakika biriktirme süresi için pik şiddetinin konsantrasyon ile değişimi	56
Şekil 4. 28	Hg ²⁺ iyonu için 100 mV/s tarama hızında 3 dakika biriktirme süresi için pik şiddetinin konsantrasyon ile değişimi	57
Şekil 4. 29	40-200 µg/L Hg ²⁺ , 12,7-63,5 µg/L Cu ²⁺ ve 41,4-207 µg/L Pb ²⁺ içeren çözeltilerde 100 mV/s tarama hızında 2 dakika biriktirme süresi için alınan SWAS voltamogramları.....	60
Şekil 4. 30	200 µg/L M Hg ²⁺ ve 200 µg/L M Pb ²⁺ iyonu valığında Cu ²⁺ iyonu için 100 mV/s tarama hızında 2 dakika biriktirme süresi için alınan SWAS voltamogramları.....	60
Şekil 4. 31	200 µg/L Hg ²⁺ ve 64 µg/L Cu ²⁺ iyonu valığında Pb ²⁺ iyonu için 100 mV/s tarama hızında 2 dakika biriktirme süresi için alınan SWAS voltamogramları.....	61

Şekil 4. 32	200 µg/L Pb ²⁺ ve 64 µg/L Cu ²⁺ iyonu valığında Hg ²⁺ iyonu için 100 mV/s tarama hızında 2 dakika biriktirme süresi için alınan SWAS voltamogramları.....	61
Şekil 4. 33	200 µg/L Hg ²⁺ ve 200 µg/L Pb ²⁺ iyonu valığında Cu ²⁺ iyonu için 100 mV/s tarama hızında 2 dakika biriktirme süresi için pik şiddetinin konsantrasyon ile değişimi.....	62
Şekil 4. 34	200 µg/L Hg ²⁺ ve 64 µg/L Cu ²⁺ iyonu valığında Pb ²⁺ iyonu için 100 mV/s tarama hızında 2 dakika biriktirme süresi için pik şiddetinin konsantrasyon ile değişimi.....	62
Şekil 4. 35	200 µg/L Pb ²⁺ ve 64 µg/L M Cu ²⁺ iyonu valığında Hg ²⁺ iyonu için 100 mV/s tarama hızında 2 dakika biriktirme süresi için pik şiddetinin konsantrasyon ile değişimi.....	63
Şekil 4. 36	200 kat seyreltilmiş atık suda Cu ²⁺ için 100 mV/s tarama hızında 3 dakika biriktirme süresi için alınan SWAS voltamogramları.....	65
Şekil 4. 37	200 kat seyreltilmiş atık suda Cu ²⁺ için 100 mV/s tarama hızında 3 dakika biriktirme süresi için ölçü eğrisi.....	65

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2. 1	İçme suyundaki ağır metaller için kabul edilebilir metal içerikleri..... 25
Çizelge 2. 2	Ağır metallerin standart analiz yöntemleri 26
Çizelge 4. 1	Pb ²⁺ iyonu için 100mV/s tarama hızında elde edilen analitik sonuçlar .. 46
Çizelge 4. 2	Cu ²⁺ iyonu için 100mV/s tarama hızında elde edilen analitik sonuçlar .. 52
Çizelge 4. 3	Hg ²⁺ iyonu için 100mV/s tarama hızında elde edilen analitik sonuçlar .. 57
Çizelge 4. 4	Atık su standardının içerdiği metal iyonları ve konsantrasyonları 64

**BAZI MODİFİYE POLİMER VE POLİMER KOMPOZİTLERİNİN SENSÖR
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Sarper ÖZCAN

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Hüsnü CANKURTARAN

Bu çalışmada ULTEM/grafit esaslı kompozit elektrot hazırlanmış ve bu elektrot elektropolimerizasyonla poli(2-amino-1,3,4-tiyadiazol) filmiyle kaplanmıştır. Bu elektrotlar SEM-EDS yöntemiyle karakterize edilmiştir. Modifiye olan ve olmayan ULTEM/grafit elektrotlar Pb^{2+} , Cu^{2+} ve Hg^{2+} iyonlarının kare dalga anodik sıyırma voltametriyle tayinlerinde kullanılmıştır. Modifiye elektrotların bu iyonların tekli ve üçlü karışımlarında tayininde daha duyarlı olduğu saptanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre 2 dakikalık biriktirme süresi için 10^{-7} - 10^{-8} M mertebesindeki derişimlerde Pb, Cu ve Hg tayininin mümkün olduğu saptanmıştır. Biriktirme süresinin arttırılmasıyla daha düşük tayin sınırlarına ulaşılacağı görülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Ağır metal tayini, voltametri, anodik sıyırma, Polieterimid, grafit elektrot

**INVESTIGATION OF SENSOR PROPERTIES OF SOME MODIFIED POLYMERS
AND POLYMER COMPOSITES**

Sarper ÖZCAN

Department of Chemistry

MSc. Thesis

Adviser: Prof. Dr. Hüsnü CANKURTARAN

In this study, ULTEM/graphite composite electrode was prepared and it was coated with poly(2-amino-1,3,4-thiadiazole) film by electropolymerization. These electrodes were characterized by SEM-EDS method. Modified and unmodified ULTEM/graphite electrodes were used to determine Pb^{2+} , Cu^{2+} and Hg^{2+} ions by square wave anodic stripping voltammetry. It was found that the modified electrode was more sensitive in the determination of these ions in their single and ternary solutions. According to the results obtained, it was shown that Pb, Cu and Hg ions could be possible to determine in 10^{-7} - 10^{-8} M concentration levels for 2 minutes deposition time. It appears that the lower detection limits can be reached when the deposition time was increased.

Keywords: Heavy metal determination, voltammetry, anodic stripping, polyetherimide, graphite electrode.

1.1 Literatür Özeti

Günümüzde sanayileşmenin artmasıyla birlikte endüstriyel atıklardan kaynaklanan ağır metal iyonları toprak, hava ve su için önemli kirleticiler arasındadır. Bu sahalarda barınan canlı organizmalar için atık sular fazla miktarda ağır metal içererek tehlike oluşturmaktadır. Bu tip atık suların arıtılmadan kontrolsüz bir şekilde çevreye boşaltılmaları, o çevredeki canlılara toksik ve mutajenik etki yapmaktadır. Gümüş, alüminyum, altın, kadmiyum, kurşun, arsenik ve civa gibi metallerin hücrede düşük derişimlerde dahi bulunmaları canlılar için tehlikeli olmaktadır [1]. Zehirli (toksik) ağır metaller doğal ve endüstriyel işlemler sonucunda çevreye salınan en zararlı kirleticiler arasındadır. Atomik absorpsiyon (AAS), atomik floresans (AFS), indüktif olarak eşleştirilmiş plazma optik emisyon (ICP-OES) ve indüktif olarak eşleştirilmiş plazma-kütle spektrometresi (ICP-MS) gibi rutin olarak kullanılan bazı spektroskopik teknikler, ppb konsantrasyon seviyelerindeki ağır metallerin belirlenmesi için oldukça duyarlıdır. Ancak, bu yöntemlerin çoğunda uygulanan prosedürler zaman alıcıdır ve kullanımlarında gelişmiş araçlar gereklidir ve bu da uygulanan tekniğin dezavantajları arasında yer almaktadır. Elektrokimyasal yöntemler yüksek duyarlılık, eş zamanlı tayin yeteneği, düşük maliyet, kolay kullanım ve taşınabilirlik gibi özelliklerinden dolayı metal iyonlarının tayini için spektroskopiye alternatif yöntemlerden olup eser metallerin tayininde yaygın olarak kullanılmaktadır. Eser düzeydeki elementlerin tayininde spektral aletlerin yanı sıra voltametri gibi elektroanalitik yöntemler de kullanılmaktadır. Bununla birlikte, her iki yöntemin (spektroskopik ve elektrokimyasal yöntemler) saptama ve tayin sınırlamasında daha derişik çözeltiler elde etmek için analiz öncesinde

veya sırasında numuneler için sıklıkla ön deriştrime adımları uygulanmaktadır. Bu amaçla, kullanılan elektrotlar elektrokimyasal analizden önce metal iyonlarının akım altında birikimi için kullanılmıştır. Çoğu durumda, metal iyonlarının akım altında birikiminde elektrot kirlenmesi metalik elektrotların hassasiyetine ve seçiciliğine engel olur veya azaltır. Fonksiyonel yüzeylere sahip kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrot sistemleri günümüz elektroanalitik kimyasında önemli yer tutmaktadır. Polimerler ile modifiye edilmiş elektrot kavramı ilk olarak 1970'li yılların sonlarında kullanılmaya başlamıştır. Modifiye edilmiş elektrotlarla ilgili en önemli gelişme Murray tarafından yapılan elektrotların hazırlanması, karakterizasyonu ve uygulamalarıyla ilgili çalışmaları 1984 yılında yapılmıştır. Kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrotların farklı türleri arasında, modifiye edilmiş karbon pasta elektrot en çok incelenenlerden biri olmuştur. Elektrot hazırlanışının basitliği ve yüzeyinin kolay yenilenebilmesi, modifikasyonun değişikliğinin derecesini basit bir seviyede kontrol etme olanağı ve modifikasyonda kullanılacak kimyasalların çeşitliliği nedeniyle karbon pasta elektrotları modifiye etmek için yapılan doğrudan katma karıştırma işlemi özellikle daha caziptir. Kompleks oluşturan ligantlar, şelatlayıcı/iyon değiştirici reçineler eser element derişimi ve çeşitli metal iyonlarının voltametrik tayinleri için karbon pasta elektrotlar yoğun şekilde kullanılmaktadır.

Literatürde elektroanalitik yöntemler kullanılarak, çeşitli modifiye elektrotlar ile çok düşük tayin sınırlarına ulaşılacak yöntemlerin geliştirilebileceği görülebilmektedir.

Elektrokimyasal analiz, bu yöntemlerdeki gelişmeler ile birlikte kolay ve hızlı tespite olanak tanımış ve eser miktardaki metal tayinleri için yeterli hassasiyete ulaşmıştır [2]. Özellikle, diferansiyel puls anodik sıyırma voltametri (DPASV), sahip olduğu yüksek duyarlılıktan ötürü eser seviyelerdeki metal iyonlarının tayinlerinde etkili bir yöntem olduğu kabul görmüştür. Buna ek olarak, DPASV yöntemi için karbon, platin, altın ve civa gibi birçok elektrot malzemesi türü kullanılmaktadır[3]. Yüzey modifikasyonu işlemi ile birlikte bu elektrotların duyarlılığı ve seçiciliği artırılarak eser seviyelerdeki kurşunun tespitine olanak sağlamıştır [4], [5], [6]. Karbon pastası geçiş metal iyonlarının hazırlanmasında geniş bir potansiyele sahip olmasının yanı sıra modifiye elektrotların hazırlanması için en güvenilir elektrot malzemelerinden biridir [7].

Monterroso ve arkadaşları tarafından geliştirilen civa film elektrodu poli (sodyum 4-stirensülfonat) ile modifiye edilerek eser miktarlardaki ağır metallerin Kare Dalga Anodik Sıyırma Voltametriyle doğrudan tayinleri gerçekleştirilmiş ve modifiye elektrotların seçici geçirgenlik ve iyon değiştirme özellikleri incelenmiştir [8].

Jia ve arkadaşları tarafından yapılan başka bir çalışmada ise Nafyon ve poli (sodyum 4-stirensülfonat) ile üretilen kompozit bir kaplama malzemesi kullanılarak Kurşun ve Kadmiyumun eş zamanlı tayini gerçekleştirilmiş ve üretilen kompozit malzemenin performansı incelenmiştir [9].

Elektropolimerize polimerler ile modifiye edilen elektrotlar, ağır metallerin elektrokimyasal analizlerinde kullanılmaktadır [10], [11], [12], [13]. Yüzeyindeiletken özelliğe sahip polimer filmler bulunan modifiye elektrotlar, yüksek stabilite, homojenlikleri ve tekrarlanabilirlikleri nedeniyle elektrokimyasal analizler için kullanılmaktadır. Tiyol ile heterosiklik bir bileşik olan 2,5-Dimerkapto-1,3,4-tiyadiazol, altın elektrotların modifikasyonu için kullanılmış, Pb (II) veya Cu (II) 'nin elektrokimyasal tayininin başarıyla gerçekleştirildiği bildirilmiştir [14], [15].

Cesarino ve arkadaşları tarafından Hg (II)'nin voltametrik tayini için organik reseptör fonksiyonlu silika bazlı organik elektrot değiştiricileri hakkında bir kaç çalışma yapılmıştır [16], [17], [18]. İlk önce, doğal su ve şeker kamışındaki Pb (II), Cu (II) ve Hg (II) iyonlarının eşzamanlı olarak tespiti için 2-benzotiyazoltiyol fonksiyonlu SBA-15 silika-modifiye CPE çalışmasını yapmışlardır [16]. Daha sonra Hg (II) 'nin tespiti için ince tiyol-fonksiyonlu silika film modifiye GCE çalışmasını yapmışlardır [17]. Son zamanlarda ise, doğal sularda Cd (II), Pb (II), Cu (II) ve Hg (II)'nin eşzamanlı olarak tespiti için 2-benzotiyazoethiol fonksiyonlu SBA-15 silika modifiyeli grafit-poliüretan kompozit elektrot çalışmalarını raporlamışlardır [18]. CPE kullanan ilk çalışmalarına kıyasla, en son çalışmanın en büyük avantajı grafit-poliüretan kompozit elektrotun sağlamlığıdır. Stefanova ve arkadaşları Pb (II) tayini için, MWCNT ile modifiye edilmiş GCE ve parafin emdirilmiş grafit elektrot çalışmaları yapmıştır [19].

1.2 Tezin Amacı

Literatürde tiyadiazol bileşiklerinin elektropolimerizasyonu ve elde edilen elektrotların analitik amaçlarla kullanımı ile ilgili sınırlı sayıda çalışma yapılmıştır [20], [21]. Poli(2-amino-1,3,4-tiyadiazol) (p-ATD) film camı karbon elektroda kaplanarak askorbik asit, norepinefrin, ürik asit, homosistein, ksantin ve dopamin tayini yapılmıştır [22], [23]. 2-amino-1,3,4-tiyadiazol ile modifiye edilen silikajel metal iyonlarının adsorbsiyonunda ve civa iyonunun döngülü ve diferansiyel puls voltametriyle tayininde kullanılmıştır[24].

Bu çalışmada, bir polieterimid olan ve ticari ismi ULTEM olarak bilinen polimerlerin grafitle oluşturduğu kompozit elektrotlar hazırlanmış ve bunların seçiciliğini ve duyarlılığını arttırmak amacıyla hazırlanan N, S donör gruplu elektropolimer kaplı elektrotlar kullanılarak toksik ağır metal iyonlarının tayini amaçlanmıştır.

1.3 Hipotez

ULTEM®1000 polimeri kimyasal, fiziksel ve termal dış etkilere karşı oldukça dayanıklı bir endüstriyel polimerdir. Bu özellikleri nedeniyle ULTEM/grafit elektrodun sulu çözeltilerdeki voltametrik analizlerde iyi bir elektrot performansı göstereceği ve bu elektrodun 2-amino-1,3,4-tiyadiazol ile elektropolimerizasyon yoluyla kaplanması ile ağır metal iyonları için seçici ve duyarlı bir modifiye elektrot elde edilebileceği öngörülmüştür. Diğer benzer bileşikler gibi 2-amino-1,3,4-tiyadiazol'ün elektropolimerizasyon yoluyla çeşitli elektrotlar üzerine kaplanabildiği bilinmektedir. Bu çalışmamız ULTEM/grafit elektrodun 2-amino-1,3,4-tiyadiazol'ün elektropolimerizasyonu ile modifikasyonunun SEM-EDS yöntemiyle incelenmesi, kronoamperometrik yöntem ve kare dalga anodik sıyırma voltametri yöntemiyle Pb^{2+} , Cu^{2+} ve Hg^{2+} iyonlarının tayini hipotezine dayanmaktadır.

KURAMSAL TEMELLER

2.1 Voltametri

Voltametri, çalışma elektrodunun polarize olduğu koşullarda, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak akımın ölçülmesinden faydalanılarak analit hakkında bilgi veren bir elektroanalitik yöntemdir [25], [26]. Voltametriye ölçüm, iletkenliği sağlayan destek elektrolitin olduğu elektrokimyasal bir hücre içerisinde meydana gelir. Hücre içine yerleştirilen bir referans elektrot ile bir çalışma elektrodu arasında doğrusal olarak değişen potansiyel uygulanarak yükseltgenme/indirgenme olayları incelenir.

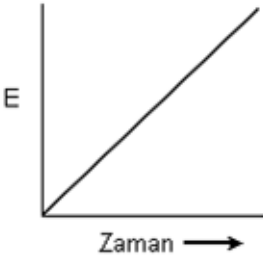
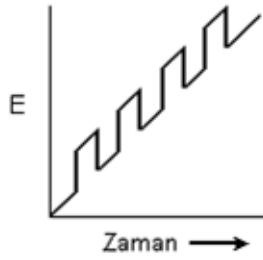
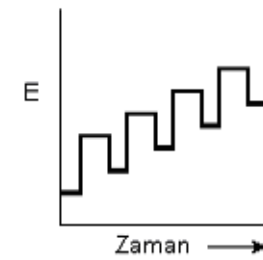
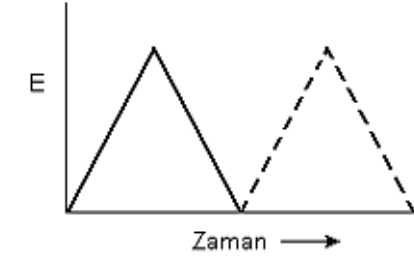
Tarihsel olarak, voltametri Çekoslovak kimyacı Jaroslav Heyrovsky tarafından 1920'lerin başında bulunan voltametrinin özel bir tipi olan *polarografi*'den geliştirilmiştir. Kesfedilişinin ilk zamanlarında voltametri ve özelliklede klasik polarografi sulu çözeltilerdeki inorganik iyonların ve bazı organik türlerin tayinleri için sıklıkla kullanılan bir yöntemdi. Ancak 1950'lerin sonu ve 1960'ların başında voltametri yerini spektroskopik yöntemlere bıraktı ve çözeltilerdeki moleküler oksijenin tayini gibi bazı özel uygulamalar dışında daha az kullanılan bir analitik yöntem haline geldi. 1960'lı yıllarında sonlarına doğru klasik voltametrik tekniklerde elde edilen gelişmeler sayesinde, yöntemin duyarlılığı ve seçiciliği büyük oranda artırıldı ve özellikle eser analizler için vazgeçilmez bir yöntem haline geldi [2].

Modern voltametri, yükseltgenme ve indirgenme olaylarının yanı sıra adsorpsiyon olayları ile de ilgilenen kimyacıların bir çoğu tarafından halen güçlü bir cihaz olarak kullanılmaktadır [27].

2.2 Voltametrinde Uyarma Sinyalleri

Voltametrinde, bir mikroelettrot içeren elektrokimyasal hücreye değiştirilebilir bir potansiyel *uyarma sinyali* uygulanır. Bu uyarma sinyali yöntemin dayandığı karakteristik bir akım cevabı meydana getirir. Voltametrinde en çok kullanılan dört uyarma sinyalinin dalga şekli şekil 2.1'de verilmiştir.



<u>ADI</u>	<u>DALGA ŞEKLİ</u>	<u>VOLTAMETRİNİN ŞEKLİ</u>
(a) Doğrusal Taramalı		Polarografi Doğrusal-taramalı polarografi
(b) Diferansiyel Puls		Diferansiyel Puls Polarografisi
(c) Kare Dalga		Kare dalga voltametrisi
(d) Üçgen		Dönüşümlü voltametri

Şekil 2. 1 Voltametricde kullanılan potansiyel uyarma sinyalleri

Voltametric uyarma sinyali, test hücreesine uygulanan doğru akım potansiyeli zamanın bir fonksiyonu olarak doğrusal olarak arttığı (genellikle 2-3 V arasında), Şekil 2. 1 (a)'da

gösterilen doğrusal bir taramadır. Sonra hücrede oluşan akım, zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedilir.

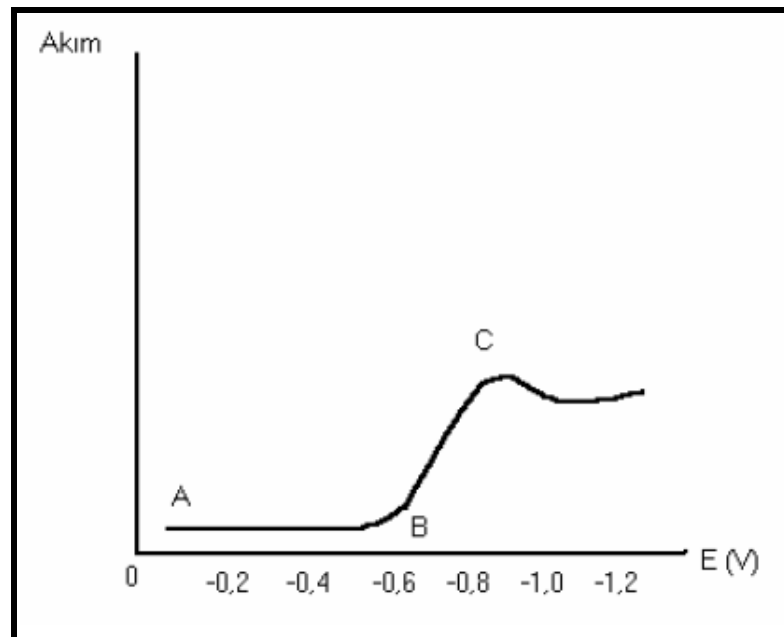
Şekil 2. 1 (b) ve Şekil 2. 1 (c)'de puls tipi uyarma sinyalleri görülmektedir. Akımlar pulsların akım süreleri boyunca çeşitli sürelerde ölçülür. Potansiyel, Şekil 2. 1 (d)'de görülen üçgen şeklindeki dalga ile iki değer arasında aktarılır. Önce bir maksimuma kadar doğrusal olarak artar sonra aynı eğimle orijinal değerine doğrusal olarak azalır. Bu işlem, defalarca tekrarlanırken akımın zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedilir. Bir tam devir bir saniyeden daha az sürebilir ya da 100 saniyenin üzerinde bir sürede tamamlanabilir. Şekil 2. 1'in son kolonu ise, çeşitli uyarma sinyallerinin kullanıldığı voltametri tiplerini vermektedir [27].

2.2.1 Doğrusal Taramalı Voltametri

İlk ve en basit voltametrik yöntemdir. Çalışma elektrodunun potansiyelinin 2-5 mV/s'lik tipik bir hızla arttırıldığı ya da azaltıldığı doğrusal taramalı yöntemdir.

Çalışma elektroduna uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak, mikroamper mertebesinde akım grafiğe aktarılır. Buna voltamogram denilir. Voltametride, hücreden geçen akım devamlı olarak gözlenir.

Tipik bir voltamogram Şekil 2. 2'de gösterilmiştir.



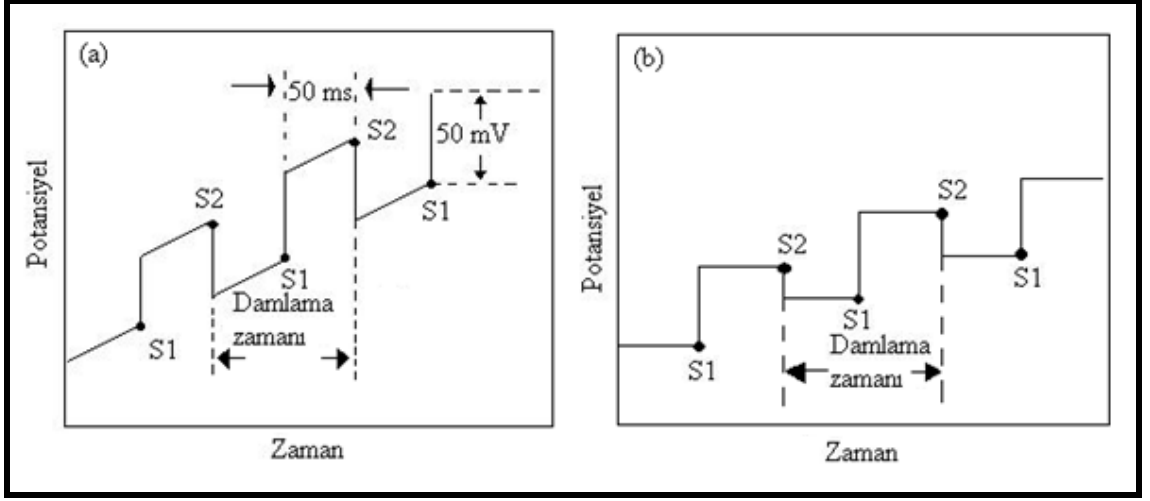
Şekil 2. 2 Tipik bir voltamogram [27]

Şekil 2. 2'deki voltamograma göre, başlangıçta (A noktasında) akım çok düşüktür. Safsızlık ve çift tabaka yükleme (elektrot yüzeyi kondansatör gibi davrandığından) sebebiyle A ve B noktaları arasında akım yavaşça artar. Bu genellikle zemin akımı olarak isimlendirilir. B noktasında potansiyel, yükseltgenmiş türlerin indirgenme potansiyeli değerine yaklaşır. Potansiyel artışı elektronların, elektrottan yükseltgenmiş türe doğru artan bir hızla aktarılmasına neden olur. İndirgenmedeki hız artışı hücredeki akımı da arttırır. Bu artış şekilde de görüldüğü gibi C noktasında bir pik ile sonuçlanır ve sürekli devam etmez.

2.2.2 Diferansiyel Puls Polarografisi

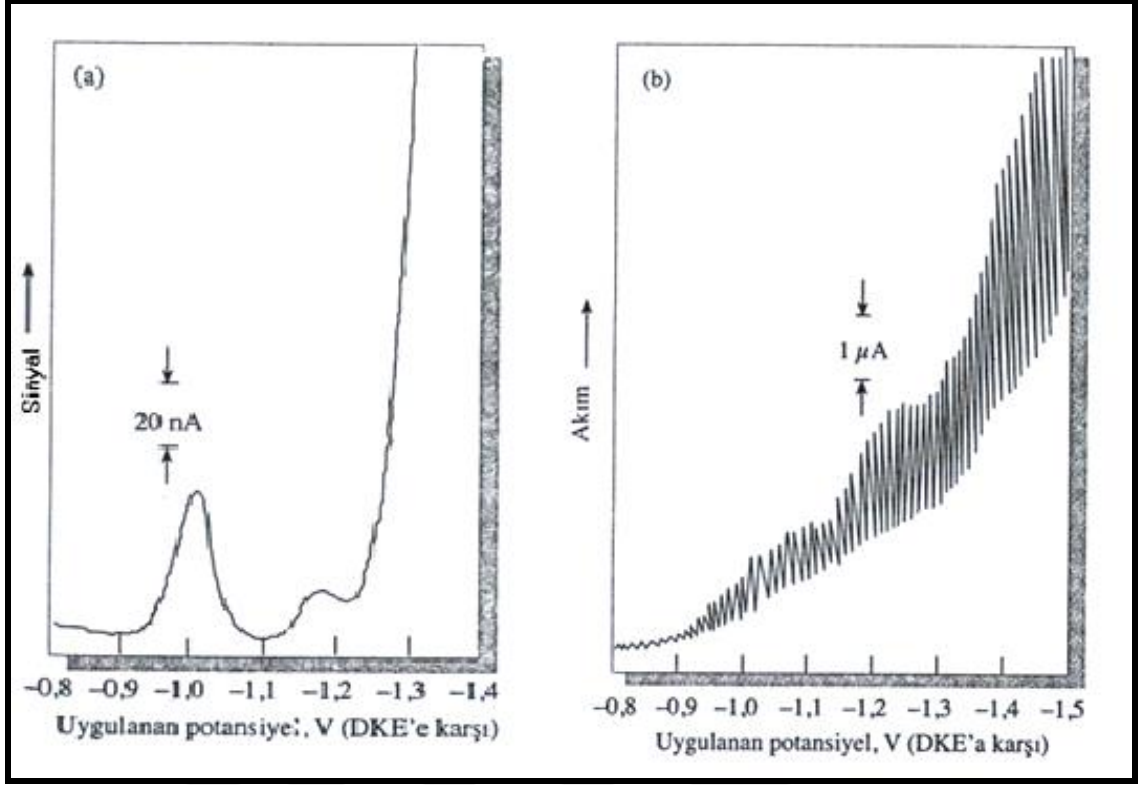
Diferansiyel puls voltametri, eser miktardaki organik ve anorganik türlerin analizinde oldukça kullanışlı bir tekniktir. Genellikle cıva damla elektrot ile birlikte kullanılır. Bu yöntemde, sabit büyüklükteki pulslar elektroda damlanın tam son anında uygulanır.

Şekil 2. 3'de, ticari diferansiyel puls polarografi cihazlarında kullanılan en yaygın iki uyarma sinyalini göstermektedir. Analog cihazlarda kullanılan birinci (Şekil 2. 3 (a)) sinyal ağ şeklinde periyodik bir pulsun doğrusal bir tarama sırasında oluşturulması ile elde edilir. İkincisi (Şekil 2. 3 (b)) ise genellikle dijital sistemlerde kullanılır. Burada da bir puls ile basamaklı sinyal üst üste bindirilir. Her iki durumda da cıva damlasının ömrünün son 50 ms'si içinde 50 mV'luk bir puls uygulanır. Burada damla ile puls arasında uyum sağlamak için, damla belli bir anda mekanik olarak düşürülür.



Şekil 2. 3 Diferansiyel puls polarografisi için uyarma sinyalleri [27]

Şekil 2. 3 (b)'de görüldüğü gibi iki tane akım ölçümü yapılmaktadır. Bunlardan birincisinde pulsundan 16.7 ms önce (S_1) diğeri ise pulsun sonundan 16.7 ms sonra (S_2) yapılır. Puls başına akımdaki fark (Δi) doğrusal olarak artan potansiyelin fonksiyonu olarak kaydedilir. Elde edilen diferansiyel eğri pik şeklinde olup yüksekliği konsantrasyonla doğru orantılıdır. Tersinir bir reaksiyonda pik potansiyeli yarı-reaksiyonun standart potansiyeline yaklaşık eşittir.



Şekil 2. 4 Tetrasiklin'in a) Diferansiyel puls polarogramı ve b) Doğrusal taramalı polarogramı [25]

Şekil 2. 4'de görüldüğü gibi 180 ppm antibiyotik (tetrasiklin) içeren bir çözeltinin klasik voltamogramı iki tane zor fark edilen dalga içerirken, 2×10^{-3} M veya 0.36 ppm antibiyotik içeren bir çözeltinin diferansiyel puls polarografisi çok iyi tanımlanmış pikler vermektedir [25]. Ayrıca, görüldüğü gibi Δi için akım nA olarak verilmektedir.

Diferansiyel tip polarogramın bir üstünlüğü yarı-dalga potansiyelleri 0.04 ile 0.05 V kadar farklı olan maddeler için bile pik maksimumları elde edilmesidir. Halbuki klasik ve normal puls polarografisi için, yarı-dalga potansiyel farkı en az yaklaşık 0.2 V olmalıdır. Aksi takdirde dalgalarda iyi bir çözüm elde edilemez. Ancak daha da önemlisi, diferansiyel puls polarografisi polarografik metodun duyarlılığını artırır. Diferansiyel puls polarografisinin yüksek duyarlılığı iki sebebe bağlanabilir. Bunlardan birincisi, faradik akımın artması ikincisi ise faradik olmayan yükleme artı akımının azalmasıdır. Diferansiyel akıma katkıda bulunan yükleme akımı ihmal edilebilecek düzeydedir. Aynı zamanda faradik olmayan yükleme artı akımının büyük oranda azaltılması sinyal/gürültü oranını da artırır. Bunun sonucunda duyarlılık artar ve voltametrik

yöntemin belirtme sınırı 10^{-8} M'a kadar düşer. Genellikle diferansiyel puls polarografisinin belirtme sınırı klasik polarografinin sınırlarından 100 - 1000 kat daha düşüktür [27].

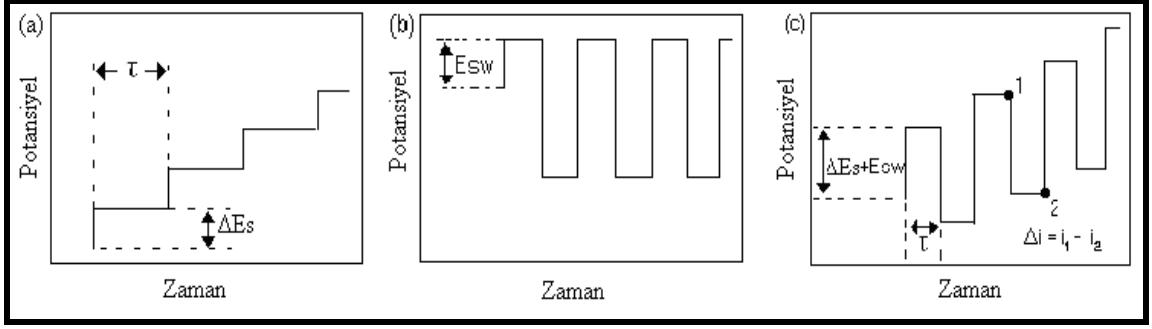
Diferansiyel puls ölçüm sonuçlarının pik şeklinde olması, birbirlerine yakın redoks potansiyeline sahip grupların ayrılmasına da olanak sağlar. Çeşitli durumlarda, pikler 50 mV'luk ölçümlerle ayrılabilir. Ayrıca puls genliği seçimi ve potansiyel taraması diferansiyel puls yöntemi ile hassas ve hızlı ayırmalar yapılmasına olanak sağlar. Genellikle, 5 mV/s tarama hızı ile eşleştirilen 25 - 50 mV'luk puls genlikleri kullanılır. Bu avantajları bakımından diferansiyel puls polarografi yöntemi günümüzde en yaygın kullanılan analitik polarografik yöntem haline gelmiştir [26].

2.2.3 Kare Dalga Polarografisi

Kare dalga polarografisi son derece hızlı ve duyarlı olma üstünlüğü olan bir puls polarografi tekniğidir. Voltamogramın tamamı 10 ms'den daha az sürede elde edilir. Damlayan civa elektrodu ile tarama, bir damla ömrünün son birkaç saniyesi içinde yükleme akımı hemen hemen sabitken gerçekleştirilir. Kare dalga voltametri asılı civa damla elektrodu ve kromatografik dedektörler ile kullanılmaktadır.

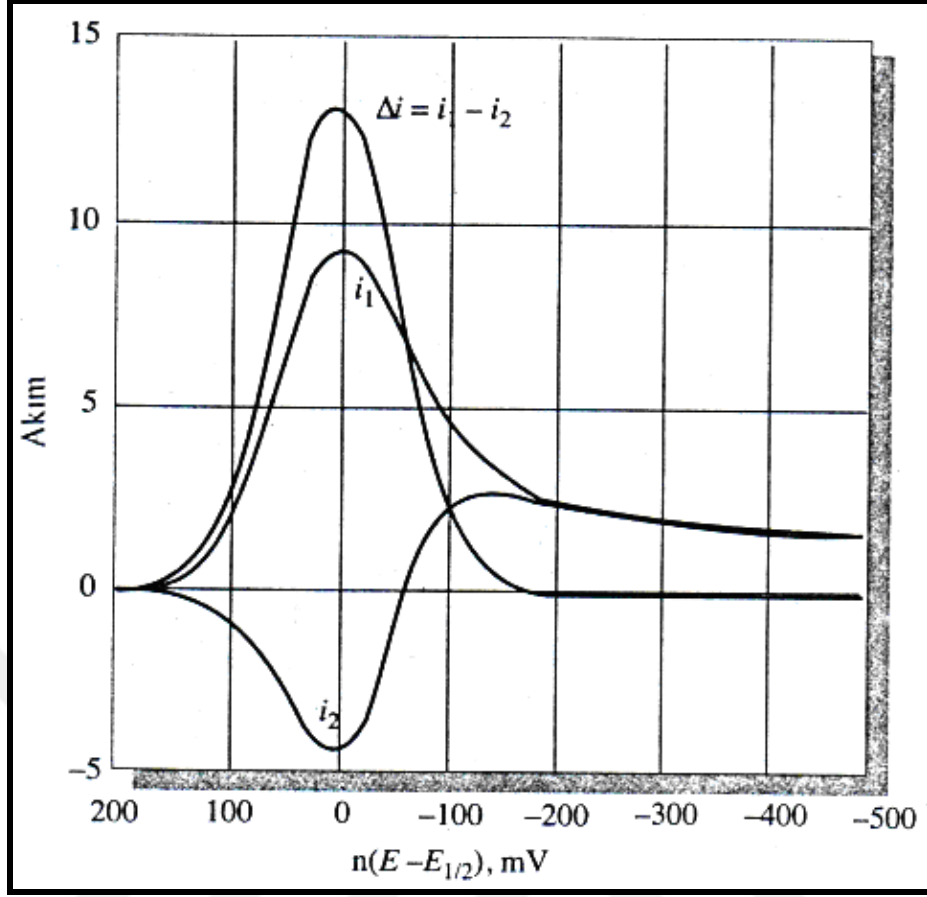
Kare dalga yönteminde potansiyel, üst üste bindirilmiş basit basamaklar şeklinde uygulanır. Basamaklı sinyalde her basamağın boyu ve puls periyodu (τ)'na eşittir ve yaklaşık 5 ms civarındadır. Basamaklı sinyalin potansiyel basamağı ΔE_s genellikle 10 mV'dur. Akım, kare dalganın her bir devri sırasında iki kez ölçülür. Bunların birinci ileri pulsun sonunda (i_1), ikincisi ise geri pulsun sonundadır (i_2).

Genellikle voltamogramları elde etmek için bu akımların farkı Δi grafiğe geçirilir. Bu fark konsantrasyonla doğru orantılıdır; pik potansiyeli de polarografik yarı-dalga potansiyeline karşılık gelir.



Şekil 2. 5 Kare dalga voltametrisinde uyarma sinyallerinin oluşumu [27]

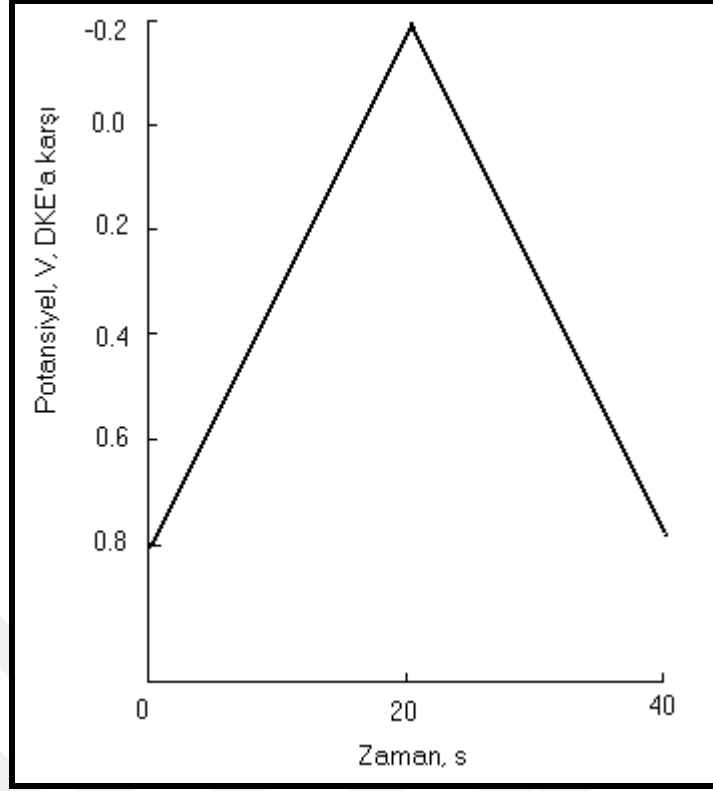
Şekil 2. 5 (a)'daki uyarma sinyali Şekil 2. 5 (b)'deki puls taraması ile Şekil 2. 5 (c)'deki kare-dalga uyarma sinyalini verecek şekilde toplanmaktadır. Akım cevabı Δi , 1 potansiyelindeki akımdan 2 potansiyelindeki akımı çıkarılarak bulunur. Kare dalgada ölçüm son derece hızlı yapıldığından, birkaç voltametrik taramanın sinyal ortalaması alınarak analizin kesinliğini arttırmak mümkündür [28], [29]. Bu yöntem diferansiyel puls yöntemine göre çok daha duyarlıdır. Kara dalga voltametrisinin belirtme sınırları $10^{-7} - 10^{-8}$ M arasındadır. Yükleme artık akımı ihmal edilebilecek seviyeye düşer ve 1×10^{-8} M gibi düşük belirtme sınırlarına ulaşılabilir. Kare dalga ve diferansiyel puls yöntemlerinin karşılaştırılması sonucu, kare dalga akımlarının analog diferansiyel puls yönteminin 3-4 kat daha yüksek olduğu görülmüştür [27].



Şekil 2. 6 Tersinir bir reaksiyon polarogramı [27]

2.2.4 Döngülü (Siklik) Voltametri

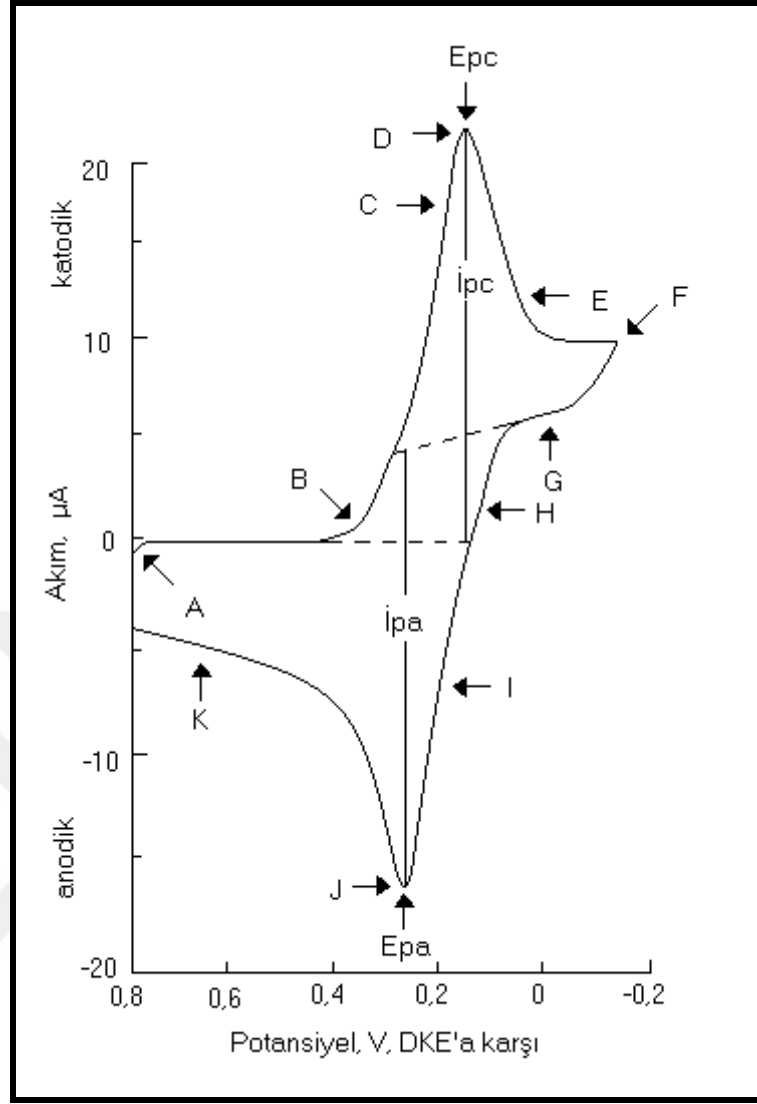
Döngülü voltametri, karıştırılmayan bir çözeltide küçük bir durgun elektrodun akım cevabı Şekil 2. 7'deki gibidir.



Şekil 2. 7 Voltamogramın elde edilmesinde kullanılan Döngülü voltametrik uyarma sinyali [27]

Bu örnekte, potansiyel ilk önce doymuş kalomel elektroda karşı +0.8 V'dan -0.15 V'a kadar doğrusal olarak değiştirilir, sonra tarama yönü tersine çevrilir ve potansiyel gerçek değeri olan +0.8 V'a getirilir. Her iki yöndeki tarama hızı 50 mV/s'dir. Bu uyarma çevrimi genellikle birkaç kez tekrarlanır. Ters yöndeki potansiyellere *çevirici potansiyeller* denir. Verilen bir deney için çevirici potansiyellerin aralığı, bir veya analit difüzyon kontrollü bir yükseltgenme veya indirgenmenin meydana geldiği potansiyeldir. Başlangıç taramasının yönü, numunenin bileşimine bağlı olarak burada gösterildiği gibi negatif ya da pozitif olabilir. Genel olarak, çevrim süresi bir ms veya daha kısa süreden yüz s veya daha uzun süre aralığındadır.

Şekil 2. 9'da 6 mM $K_3Fe(CN)_6$ ve 1 M KNO_3 çözeltisinde alınmış tipik bir Döngülü voltamogram görülmektedir.



Şekil 2. 8 Döngülü voltamogram örneği [27]

Döngülü voltamogramın önemli parametreleri, katodik potansiyeli E_{pc} , anodik pik potansiyeli E_{pa} , katodik pik akımı i_{pc} ve anodik pik akımı i_{pa} 'dır. Bu parametrelerin nasıl olacağı yukarıdaki şekilde gösterilmektedir. Tersine bir elektrot reaksiyonu için anodik ve katodik pik akımları mutlak değer olarak yaklaşık eşittir fakat zıt işaretlidir ve pik potansiyellerinin farkı $0.0592/n'$ dir. Burada n , yarı-reaksiyonda yer alan elektron sayısıdır.

Döngülü voltametri, rutin kantitatif analizlerde kullanılmadığı halde, özellikle organik ve metal organik sistemlerde yükseltgenme/indirgenme işlemlerinin mekanizma ve hız çalışmaları için önemli bir araçtır. Bu yöntem, normal olarak elektrokimyasal olarak belirtilebilen bir sistemin araştırılması için seçilen ilk tekniktir. Genellikle Döngülü voltamogramlar yükseltgenme/indirgenme reaksiyonlarında ara ürünlerin

varlığı ile ilgili olacaktır. Ekseriya, bu teknikte kullanılan mikroelektrotların üretimi için platin kullanılır [27].

2.3 Sıyırma Voltametrisi

Sıyırma yöntemleri, eser element tayininde önemli yer tutar, çünkü elektrolizdeki ön deriştirme basamağı sayesinde eser miktardaki bir analit makul bir doğrulukla tayin edilebilir. Böylece bu basit ve hızlı yöntemlerle 10^{-6} - 10^{-9} M aralığında çözeltilerin analizi yapılabilir.

Sıyırma yöntemleri, başlangıç basamağı ortak ve karakteristik olan çok sayıdaki elektrokimyasal yöntemi kapsar. Bütün bu işlemlerde, analit genellikle karıştırılan bir çözeltide önce bir mikroelektrot üzerinde biriktirilir. Hassas bir şekilde ölçülen bir süre sonunda, elektroliz ve karıştırma durdurulur ve birikmiş analit, daha önceden anlatılan voltametrik yöntemlerden biri ile tayin edilir. Analizin bu ikinci basamağında analit mikroelektrot yüzeyinden çözülür veya sıyırılır; bu yüzden bunlara *sıyırma yöntemleri* adı verilir. *Anodik sıyırma yöntemlerinde*, mikroelektrot biriktirme basamağı sırasında bir katot olarak; analitin ilk haline tekrar yükselttiği sıyırma basamağında ise, anot olarak davranır. *Katodik sıyırma yöntemlerinde*, mikroelektrot biriktirme sırasında bir anot, sıyırma sırasında da bir katot olarak davranır. Biriktirme basamağında analit elektrokimyasal olarak bir önderiştirilme işlemine uğrar; yani mikroelektrot yüzeyindeki analit derişimi, yığın çözeltideki derişiminden çok daha büyüktür. Zenginleştirme basamağının bir sonucu olarak, sıyırma yöntemleri bütün voltametrik işlemlerden en düşük gözlenebilme sınırlarını veren yöntemlerdir. Örneğin puls polarografi ile anodik sıyırma, çevre için önemli olan Pb^{2+} , Cd^{2+} ve Tl^{+} gibi türler için nanomolar mertebesinde gözlenebilme sınırlarına ulaşabilir.

Adsorpsiyon sıyırma yöntemleri, anodik ve katodik sıyırma yöntemlerine oldukça benzemektedir. Burada, en yaygın bir mikroelektrot olarak kullanılan asılı civa damla elektrodun, analitin karıştırılan bir çözeltilisine birkaç dakika süre ile daldırılır. Sonra elektrot yüzeyinde analitin birikmesi elektrolitik olarak değil, fiziksel adsorpsiyonla meydana gelir. Yeterince analit biriktirildikten sonra, karıştırma kesilir ve birikmiş madde doğrusal taramalı veya pulslu voltametrik ölçümlerle tayin edilir. Kantitatif

analiz, numunelerle aynı şekilde işlemlere tabi tutulan standart çözeltilerle yapılan kalibrasyona dayanır.

Klinik ve farmasotik önemi olan pek çok organik molekül, özellikle civa yüzeyi, civa üzerindeki yükün sıfır olduğu yaklaşık -0.4 V'a (DKE'ye karşı) ayarlanırsa, sulu çözeltilerden civa yüzeyine kuvvetle adsorplanırlar.

İyi bir karıştırma ile adsorpsiyon hızlanır ve analiz için yeterli miktarda analit biriktirmek için 10^{-7} M çözeltilerde sadece 1 - 5 dakika; 10^{-9} M çözeltilerde 10 - 20 dakika gerekir.

Adsorpsiyon sıyırma voltametri, çok düşük derişimlerdeki çeşitli inorganik katyonların tayininde de kullanılmaktadır. Bu uygulamalarda, katyonlar genellikle dimetilgliksim, kateşol ve bipridin gibi yüzey-aktif kompleksleştiricilerle kompleksleri haline dönüştürülür. Yöntemin gözlenebilme sınırı 10^{-10} - 10^{-11} M aralığındadır [27].

Sıyırma voltametri şu aşamalardan oluşur:

2.3.1 Şartlandırma

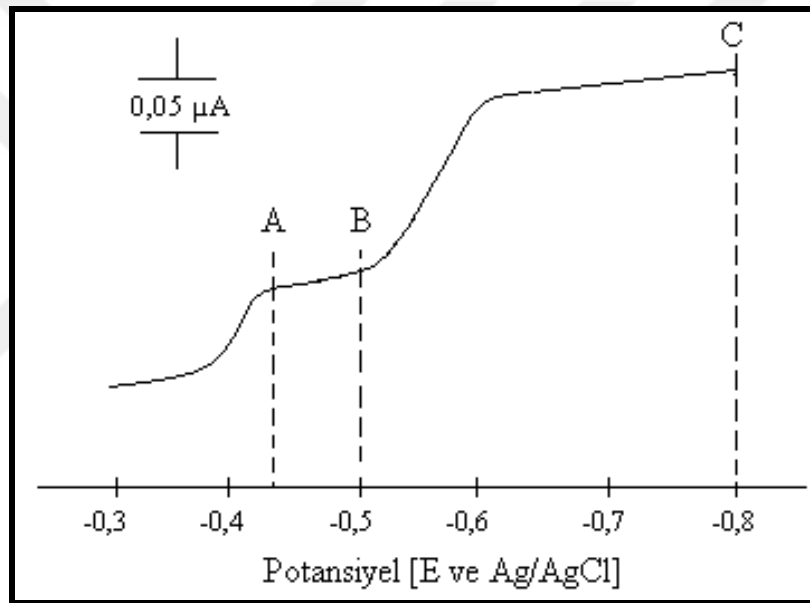
Şartlandırma elektrot yüzeyinin elektrolitik olarak temizlenmesi anlamına gelir. Sıyırma basamağı süresince elektrot yüzeyinden uzaklaşmayan kirlilikleri gidermek için elektroda belli bir süre belirli bir potansiyel uygulanır. Asılı civa damla elektrodu, şartlandırma gerektirmez çünkü her bir analiz için yeni bir damla kullanılır. Diğer yandan, ince-film elektrot için şartlandırma gereklidir çünkü aynı elektrot yüzeyi sonraki analizler için kullanılacaktır. Metal analizleri için TFME (ince film civa elektrot) kullanıldığı zaman, çözelti içine geçen metallerin yükseltgenmesini sağlamak için şartlandırma potansiyeli pozitif olmalıdır. Eğer bir elektrot malzemesi ince bir civa filmiyle kaplanmak isteniyorsa, bu aşamadan önce elektrot, civanın yükseltgenme potansiyelinden daha pozitif bir potansiyelde şartlandırılır. Çözelti şartlandırma süresince karıştırılır. Tipik bir şartlandırma süresi 60 - 120 saniyedir.

2.3.2 Biriktirme

Çalışma elektroduna biriktirme potansiyelinin uygulanması, maddenin çalışma elektrodunun yüzeyine bırakılmasına neden olur. Analit-elektrot temasını en yüksek derecede yapabilmek için biriktirme süresince genellikle çözelti karıştırılmalıdır.

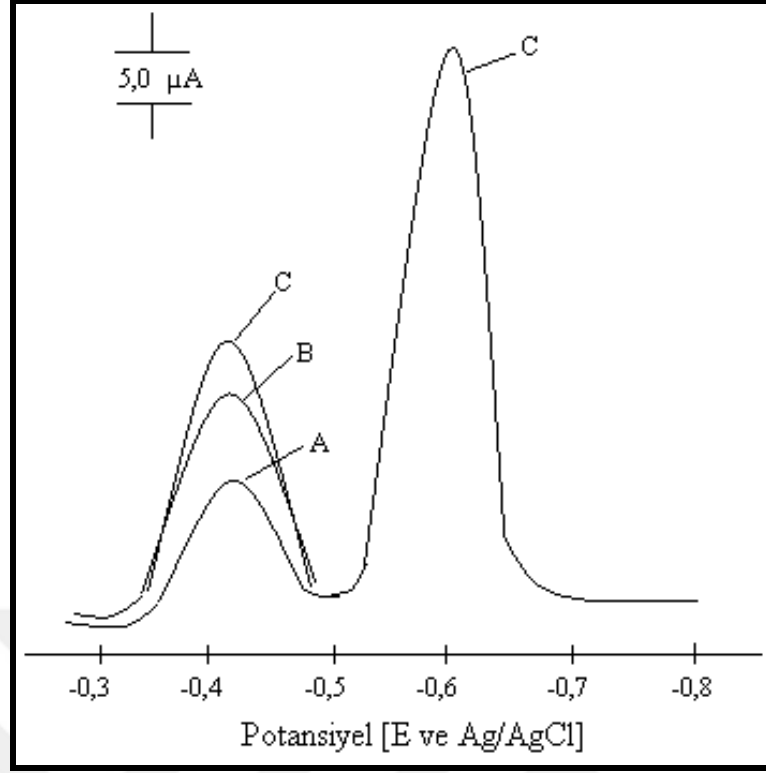
Biriktirme potansiyelinin seçimi analiz edilen maddenin yükseltgenmesine veya indirgenmesine bağlıdır. İndirgenebilen bir metal için, metalin yarı dalga potansiyeline uygun olarak biriktirme potansiyeli negatif olmalıdır. Yükseltgenebilen maddeler için de, biriktirme potansiyeli yarı dalga potansiyeline göre pozitif olmalıdır. Bazı durumlarda analitin seçici elektrotlar üzerinde akım altında olmadan biriktirilmesi de mümkündür.

Seçilen biriktirme potansiyeli, ölçümlerde seçiciliği artırabilir. Örnek olarak bir doğru akım polarogramında kurşun ile kadmiyumun karşılaştırıldığı düşünülürse, ilk plato bölgesinde kurşunun indirgenmesinden dolayı oluşan difüzyon akımı, ikinci plato bölgesinde de kadmiyumun difüzyon akımı görülmektedir (Şekil 2. 9).



Şekil 2. 9 Kurşun ve Kadmiyumun DC polarogramı [30]

A potansiyelindeki biriktirme, kurşun için A sıyırma pikini verir. Bu potansiyelde sadece kurşun indirgendiğinden, çözeltideki kadmiyumun sıyırma voltamogramına katkısı yoktur. B potansiyelindeki biriktirme, B sıyırma pikini verir. Pik oldukça yüksektir, fakat hala çözeltideki kadmiyumun katkısı yoktur. Son olarak C potansiyelindeki biriktirme ile, C eğrisinde görüldüğü gibi iki pik elde edilir. C potansiyeli, kadmiyum ve kurşunun eş zamanlı indirgenmesi için yeterince negatif olduğundan, pik kadmiyumun yaklaşık değeri olan -0.6 V'a karşı gelir (Şekil 2. 10). 10 - 20 ppm konsantrasyonundaki analit çözeltisinin polarogram çalışmasıyla en uygun biriktirme potansiyeli seçilir.



Şekil 2. 10 Kurşun ve Kadmiyumun DPAS voltamogramı [30]

Biriktirme zamanı dikkatle kontrol edilmelidir. Biriktirme zamanı sıyırma voltametrisinde önemli bir parametredir. Eğer daha fazla hassasiyet gerekiyorsa, biriktirme zamanı artırılabilir. Önderiştirmenin derecesindeki bu artış, sıyırma basamağı süresince elektrotta bırakılan mevcut analit miktarını önemli oranda artırır.

2.3.3 Denge

Bu aşamada karıştırma durdurularak, çalışma elektroduna biriktirme potansiyeli uygulanır. Bu işlem, civa elektrot kullanılması durumunda amalgamın daha kararlı olmasını sağlar.

2.3.4 Sıyırma

Çözeltilinin içine bırakılan maddenin elektrolizi için, polarografik analiz cihazından bir uyarma dalga biçimi uygulanır. Uygulanan potansiyelde akım ölçülür. Elektrotta bırakılan maddeler, polarografik yarı-dalga potansiyellerine yakın bir potansiyelde sıyılır. Bu potansiyellerde ölçülen akım, ilk örnekteki analitin konsantrasyonu ile orantılıdır. Sıyırma basamağı süresince hem doğru akım hem de diferansiyel-puls dalga

biçimi kullanılabilir. Polarografideki gibi, diferansiyel-puls dalga biçimi kullanıldığında hassasiyette önemli bir artış gözlenmektedir [30].

2.4 Kimyasal Olarak Modifiye Edilmiş Elektrotlar

Çeşitli inorganik ve organik modifiye edici maddelerin elektrodun yüzeyine tutundurulmasıyla analitik amaçla kullanılmak üzere, modifiye edilmiş elektrotlar kullanılmaktadır. Bu çalışmalar, elektroaktif türlerin, metal iyonlarının zenginleştirilmesini, yükseltgenme ve indirgenme potansiyellerini azaltmayı, iyon değiştirme özelliklerinden faydalanılarak elektroaktif olmayan türlerin tespit edilmesini sağlar. Kimyasal olarak modifiye edilmiş bir elektrot, tekrarlanabilirlik, kimyasal kararlılık, mekanik dayanıklılık, istenilen potansiyel aralığındaki zemin akımlarının kararlı ve düşük olması, modifiye edici grubun aktivitesinin daha uzun süreli olması, elektrot yapımının basit ve güvenli olması, elde edilen analit cevabının bir elektrottan diğerine farklılık göstermemesi gibi özellikler bulunmalıdır. Bunun yanı sıra yeniden kullanılabilir olma ve hızlı cevap verme özelliği de bulunmalıdır. Elektrokimyasal yöntemler, kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrotların hazırlanarak hassas ve seçici analitik uygulamalarda kullanılabilmesine imkan vermektedir. Ayrıca, modifiye elektrotların elektrokimyasal yöntemler ile birlikte kullanılması, organik kimya da elektrosentez için önemli uygulamalara imkan vermiştir. Kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrotlar, fotoelektrokimya, elektrokromik ve elektrokataliz gibi alanlarda kullanılmaktadır [30].

2.4.1 Kimyasal Olarak Modifiye Edilmiş Elektrotların Hazırlanması

Kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrotların hazırlanması:

- a)** Modifiye edici bileşenin, elektrot yüzeyine kovalent bağlanması,
- b)** Modifiye edici bileşenin, elektrot yüzeyine doğrudan adsorplanması,
- c)** Modifiye edici bileşen bir polimerin, elektrot yüzeyine ince film şeklinde kaplanması,
- d)** Az çözünen ya da çözünmeyen bir modifiye edicinin, karbon pasta gibi bir iletken matriks içine katılması şeklinde olmaktadır.

Adsorbsiyon esasına dayanan kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrotlarda, tek bir tabakalı yapılar meydana getirmek için kimyasal ya da fiziksel etkileşim özellikleri

kullanılır. Fonksiyonel grupların bağlanması ve yüzey modifikasyonu bu yöntemin başlıca avantajlarıdır.

Modifiye elektrotların yapılmasında kullanılan bir diğer yöntem, belirli fonksiyonel gruplar kullanılarak elektrot yüzeyinin modifiye edildiği kovalent modifikasyondur.

Ancak tek tabakalı kaplamadaki sınırlamalar nedeniyle bazen elektrot yüzeyindeki aktif bileşenin miktarı belirli bir düzeyi geçememektedir. Bunu aşabilmek için, polimer esaslı çoklu tabakalı modifiye edilmiş elektrotlara ihtiyaç duyulmuştur. Bu tip modifiye elektrotlar, heterojen ya da homojen koşullarda yapılabilirler. Homojen çoklu tabakalar, modifiye ediciyi taşıyan pirol ve amin içeren komplekslerin elektrokimyasal olarak depolanması, iyonomerler, inorganik polimerler, redoks polimerleri, metal ya da basit metal kompleksi modifiye ediciler gibi monomerlerden oluşabilirler.

Heterojen tabakalar ise, kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrotlar zeolit, kil, fosfomolibdrik asit, sol-gel, epoksi reçine, diğer polimerik sistemler ve karbon pasta gibi heterojen destekler üzerinde hazırlanır.

2.4.1.1 Elektrokimyasal Polimerizasyon ile Elektrotların Modifiye Edilmesi

Elektropolimerizasyon tek basamakta elektrot yüzeyinin kaplanması için alternatif bir yöntemdir. Bu vinil, amin gibi polimerleşebilen elektroaktif gruplar içeren bir türün elektropolimerizasyonu ile yapılır [31]. Aromatik, heterosiklik, benzoid türevleri içeren monomerler elektropolimerizasyon için yaygın olarak kullanılırlar [32]. Elektropolimerizasyon; monomer konsantrasyonu, çözücü, elektrolit türü, pH, sıcaklık, uygulanan elektriksel şartlar ve elektrot malzemesi gibi birçok değişken barındırır. Farklı elektrot yüzeylerinde biriktirme yapmak için polimer, döngülü potansiyel taraması, potansiyostatik ya da galvanostatik yöntemleri kullanılmaktadır. Deneysel değişkenler ve uygulanan elektriksel şartlar polimerizasyonun hızını, özelliklerini ve oluşan filmin morfolojisi doğrudan etkilemektedir. Elektropolimerizasyon işleminde monomerlerin milimolar düzeydeki derişimi yeterli olmaktadır. Elektrobiriktirme gerilimi her elektropolimerik monomer için spesifiklik gösterir. Polimerler doğrudan yükseltgenmiş halde, elektrotun yüzeyinde biriktirilir.

Elektrokimyasal polimerizasyonun diğer tekniklerden üstünlükleri;

- Tepkimenin oda sıcaklığında gerçekleşmesi,
- Potansiyel ve akım değiştirilerek film kalınlığının kontrol edilebilmesi,
- Polimer filmlerin homojen olması ve elektrot yüzeyinde birikmesi,
- Polimer katılanmasının film oluşumu ile eş zamanlı gerçekleşmesi olarak sıralanabilir.

Pirol, tiyofen ve anilin gibi monomerlerin elektropolimerizasyonu ile iletken modifiye elektrotlar hazırlanabilmektedir. Elektrodun aktif yüzeyinde elektroaktif-iletken filmler oluşturabilen aromatik bileşiklerin iki temel özelliği vardır. Diğer aromatik bileşiklere göre daha düşük potansiyelerde yükseltgenerek elektrofilik yerdeğiştirme reaksiyonlarına daha kolay katılırlar. Elektrokimyasal yol ile başlatılan polimerleşme reaksiyonlarıyla sadece iletken polimerler değil, diğer birçok polimerin de sentezi gerçekleştirilebilir [33].

Elektrokimyasal yöntemlerle başlatılmış katılma polimerleşmelerinde aktif türlerden biri elektrot yüzeyinde anyon, katyon veya serbest radikal vererek reaksiyona girer. Örneğin, birer anodik aktif aromatik monomer olan tiyofenin ve pirol polimerleştirilmesinde monomer katyonu yükseltgenerek radikale dönüşmektedir. Rezonans yapı meydana gelerek radikalın kararlılığı artırılmış olur. Monomer radikalleri, dimeredönüşür. Oluşan dimerin yükseltgenme potansiyeli monomerinkine göre daha düşük olduğundan dimer büyüyerek, sürekli katılmalarla polimerleşme meydana gelerek elektrot üzerine birikir [34]. Polimer film elektrotlarının özelliği, aktif merkez içeren polimer filmlerinden meydana gelmeleridir. Elektrokimyasal aktif merkezler, elektrot ile substrat arasındaki elektron transfer reaksiyonlarını yürütürler.

Belirli bir kalınlıktaki polimer filmiyle yüzeyi kaplanmış bu elektrotlar, artık elektrokimyasal bir sistemdir. Bu tür elektrotlarda birincil iletken olarak genelde bir metal, ikincil iletken olarak ise bir çözelti vardır. Bu iki iletken arasında elektrokimyasal olarak aktif bir polimer tabakası bulunur. Bu polimer tabakasının hem elektronik hem de iyonik iletkenlik özelliği vardır. Elektronların çözültideki türlere transferi metal-polimer ve polimer çözelti ara yüzleri arasında film tabakasının içinde olduğu düşünülen bir reaksiyon vasıtası ile yürür. Polimer film elektrotlarındaki film kalınlığı μm hatta nm seviyesindedir.

2.5 Ağır Metaller

Ağır metaller, yoğunluğu 5 g/cm^3 'den yüksek olan metaller olarak tanımlanır. Bunlar saf elementler, iyonlar ve kompleksler olarak bulunurlar. Ağır metaller değişik yollarla doğal döngüye dahil olurlar. Sanayileşmenin sonucu olarak büyük bir çevre kirliliği ile karşı karşıya kalınmıştır. Fosilleşmiş yakıtların yanması gibi endüstriyel prosesler çevrenin ağır metaller bakımından büyük oranda kirlenmesine neden olur. Örneğin; 3.4 ppm civa içeren ham petrol ve kömürün yanması, dünya çapında yılda 2.4×10^4 ton kurşunun yayılmasına neden olur. Buna ek olarak, metal madenciliğinin gelişmesi ile bunu takip eden yöntem ve endüstriyel proseslerin artması ağır metal kirliliğini arttırmaktadır [35].

2.5.1 Ağır Metallerin Toksik Etkileri

Ağır metaller; nitrojen, sülfür ve oksijen içeren biyolojik maddelerin ligandları başta olmak üzere, kompleks formlara büyük bir eğilim göstermektedir. Zehirli etkiler bu etkileşim tarafından açıklanabilir. Bunlar; proteinlerin moleküler yapısındaki değişiklikler, hidrojen bağlarının kırılması veya enzimlerin inhibisyonu olarak ortaya çıkabilir [35]. Metal ve metal bileşikleri toksik etkileri bakımından üç sınıfa ayrılabilir. Birinci grupta yer alan kurşun, kadmiyum, civa gibi metaller her konsantrasyonda toksik olarak bilinir ve herhangi bir biyolojik etkisi yoktur. İkinci grupta yer alan arsenik, bizmut, indiyum, antimon, talyum gibi metallerin de biyolojik fonksiyonları olmamasına rağmen eser miktarlardan daha fazla olmaları durumunda toksik etki göstermektedirler. Ancak birinci gruptaki metallere göre daha az toksiktirler. Üçüncü gruptaki bakır, çinko, mangan, kobalt, nikel, kalay, selenyum, demir gibi metallerin ise biyolojik ve fizyolojik proseslerde yer aldığı bilinmektedir. Solunum, biyosentez ve diğer metabolik olaylar gibi biyokimyasal reaksiyonlar için amino asit, yağ asitleri ve vitaminler ile birlikte bu elementler de gereklidir. Bunların ihtiyacın altında olması eser metal eksikliğine yol açarken, ihtiyacı aşması da zehirli etki yaratır.

Bu metallerin toksisiteleri ile ilgili veriler, bilimsel çalışmalar ve WHO (Dünya Sağlık Örgütü) ve Avrupa Su Kalite Yönergesi'nin önerdiği standartlara göre kabul edilebilir ağır metal içerikleri belirlenmiştir. Örneğin içme suları için bu değerler Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2. 1 İçme suyundaki ağır metaller için kabul edilebilir metal içerikleri [35]

Metal	WHO (mg/L)	Avrupa Su Kalite Yönergesi (mg/L)
Cd	0.003	0.05
Cu	2.0	2.0
Pb	0.01	0.01
Hg	0.001	0.001
Ni	0.02	0.02

2.5.2 Ağır Metallerin Genel Tayin Yöntemleri

Çizelge 2. 2’de verilen ağır metal türlerinin tayin yöntemleri analitik kimyanın temel uğraş alanlarından biridir. Ayrıca bu metallerin kimyasının benzer olması, farklı örneklerdeki girişim etkileri gibi problemler tayin metodunun performansı açısından zorluklar çıkarmaktadır. Bu metallerin analizi için birçok analitik yöntem bilinmesine rağmen rutin analizlerde bunlardan bazıları ön plana çıkmaktadır. Bu yöntemleri aşağıdaki gibi sıralayabiliriz.

- Fotometrik yöntemler
- Alev veya grafit fırın atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS)
- İndüktif eşleşmiş plazma-atomik emisyon spektroskopisi (ICP-AES)
- İndüktif eşleşmiş plazma-kütle spektroskopisi (ICP-MS)
- X-ışını floresans spektroskopisi (XRF)
- X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS)
- Nötron aktivasyon analizleri (NAA)
- Civa için soğuk buhar atomik floresans spektrometrisi (CVAFS)
- Termal iyonlaşma kütle spektrometrisi (TIMS)
- Çözülebilir metaller için iyon kromatografisi
- Kalitatif analizler için elektron mikroskopisi
- Elektrokimyasal yöntemler (voltametrik, amperometrik, kondüktometrik)

Bu yöntemlerin hepsi düşük konsantrasyon aralığındaki metallerin tayini için uygun olmakla birlikte en yaygın şekilde kullanılanları ICP-MS, ICP-AES ve AAS yöntemleridir. Ancak bu tür yöntemler yüksek maliyetli cihazlar ve donanımlı laboratuvarlar gerektirmektedir. Örneklerin toplanıp analize gönderilmesi ve ön işlemlerden geçirilmesi zaman almaktadır. Bu durum ise analizlerdeki hata kaynaklarından biri olmaktadır. Bu gibi sakıncaları ortadan kaldırmak amacıyla son yıllarda daha küçük, ucuz ve taşınabilir cihazlar geliştirilmektedir.

Diğer yandan kimyasal sensörler konusunda son zamanlarda kaydedilen gelişmeler, söz konusu metal iyonlarının anında ve yerinde tayin edilmesi için bir alternatif oluşturmaktadır.

Çizelge 2. 2 Ağır metallerin standart analiz yöntemleri

Metal	Kullanılan yöntem	Referans no.
Fe ¹	1,10 fenantrolin fotometrik yöntem	ISO 5517:1978
	Alevli AAS	ISO 9526:1990
Fe ²	Spektrometrik yöntem	TS 5698 / Nisan 1988
Fe ³	Grafit fırın AAS	TS ISO 8294 / Nisan 1997
Cd ¹	Alevsiz AAS	ISO 6561:1983 ve TS 7572 / Kasım 1989
Cd ³	AAS	TS 3606 / Nisan 1997
Cd ⁴	Voltametrik yöntemler	DIN 38406-16
Cd ⁵	Alevli AAS ve polarografik yöntem	ISO 3856-4
Pb ¹	Alevsiz AAS	ISO 6633:1984 ve TS 6182 / Aralık 1988
Pb ³	Grafit fırın AAS	TS ISO 12193 / Nisan 1999
Pb ⁶	Polarografik yöntem	AOAC 972.24

Çizelge 2. 2 Ağır metallerin standart analiz yöntemleri (Devamı)

Metal	Kullanılan yöntem	Referans No
Pb ⁴	Voltametrik yöntemler	DIN 38406-16
Hg ¹	Alevsiz AAS	ISO 6637:1984 ve TS 6396 / Ocak 1989
Hg ⁴	Anodik sıyırma voltametri	EPA 7472
Cu ¹	Alevli AAS	ISO 7952:1994 ve TS ISO 7952/1997
Cu ²	Fotometrik yöntem	TS 7436 / Eylül 1989
Cu ³	Grafit fırın AAS	TS ISO 8294 / Nisan 1997
Zn ¹	Polarografik yöntem	ISO 6636-1:1986
	AAS	ISO 6636-2:1981
	Ditizon spektrometrik yöntem	ISO 6636-3:1983
Zn ⁴	Voltametrik yöntemler	DIN 38406-16
As ¹	Ag-DDK-spektrofotometrik yöntem	ISO 6634:1982
As ⁴	Anodik sıyırma voltametri	EPA 7063
Ni ³	Grafit Fırın AAS	TS ISO 8294 / Nisan 1997
Ag ¹	DDK-spektrofotometrik yöntem	TS 6474 / Şubat 1989
Cr ⁴	Polarografi	EPA 7198
Sn ¹	Alevli AAS	TS 6065 ISO 2447 / Nisan 2001

(¹) Meyve, sebze ve bunlardan yapılan ürünler; (²) Süt ve süt ürünleri; (³) Hayvansal ve bitkisel yağlar; (⁴) Su örnekleri; (⁵) Boya ve vernikler; (⁶) Balık.

2.6 ULTEM ve Özellikleri

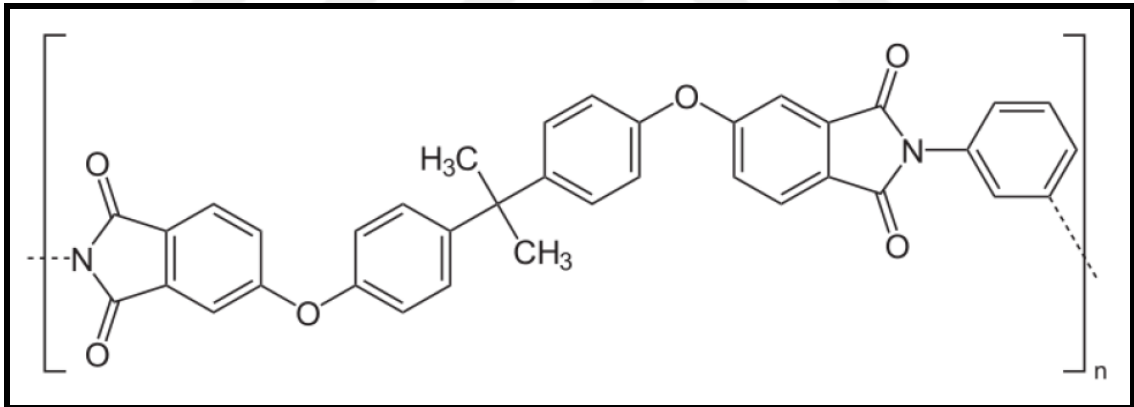
ULTEM, polieterimid ailesine verilen bir isimdir ve 2007 yılında General Electrics Plastik Bölümü tarafından üretilmiştir. Bu şirket daha sonra SABIC (Saudi Basic Industries Corporation) şirketine satılmıştır ve şu anda üretim hakkını ellerinde tutmaktadır.

Polieterimid, karakteristik olarak polieter eter keton (PEEK)'a benzeyen, amorf, kehribar-saydam renkli bir termoplastik polimerdir. Polieter eter ketonun aksine polieterimid, daha ucuzdur, darbeye karşı daha az dayanıklıdır fakat, daha yüksek sıcaklıklara karşı dayanıklıdır.

Moleküler formülü $C_{37}H_{24}O_6N_2$ 'dir ve molekül ağırlığı 592 g/mol'dür. Yoğunluğu ise 1.27 g/cm³tür. Camsı geçiş sıcaklığı 216°C'dir. Klorlu çözücülere maruz bırakıldığında kırılma eğilimi gösterir.

ULTEM reçineleri, sıcaklığa, çözücülere ve alev dayanıklılıkları nedeniyle tıbbi ve kimyasal enstrümantasyonlarda yaygın bir kullanım alanı bulmuşlardır.

ULTEM®1000 (Standart Polieterimid) yüksek dielektrik kuvvete, doğal alev dayanıklılığına ve son derece düşük duman oluşumuna sahiptir. ULTEM 170°C sıcaklığa kadar uzun süreli yüksek mekanik değerlere ve performansa sahiptir. ULTEM®1000'in termal iletkenliği 0.122 w/m*K'dır. Temel polimer ULTEM®1000 (Şekil 2.11) kehribar rengine sahiptir ve polikondensasyon ile üretilmektedir.



Şekil 2. 11 ULTEM®1000 polimeri'nin molekül şekli

2.6.1 ULTEM Reçinelerinin Özellikleri

ULTEM reçinelerinin en sıra dışı özelliklerinden biri yüksek sıcaklıklara karşı gösterdikleri uzun süreli dayanıklılıktır. Bu yüksek sıcaklık performansı, mükemmel alev test sonuçları, yüksek sıcaklık uygulamaları için ULTEM'i en güvenilir hammaddelerden biri yapmaktadır. ULTEM reçinesi, herhangi bir katkı maddesi eklenmeksizin, çok iyi alev direnci göstermektedir.

ULTEM reçineleri, geniş çevresel etkenler altında mükemmel elektriksel özellik göstermektedir. Bu stabilite, sıra dışı termal ve mekanik özellikler ile birleştiğinde, ULTEM reçinelerini elektrik ve elektronik uygulamalarında mükemmel bir aday haline getirmektedir.

Dielektrik sabitinin yüksek veya düşük olmasının yanı sıra, bu değerin dış etkenlere maruz kaldığında sabit kalması, daha çok önem taşımaktadır. ULTEM reçineleri değişken sıcaklık ve frekanslara karşı yüksek bir stabiliteye sahiptir. Mükemmel bir yalıtkan olan ULTEM reçinesi, 1.6 mm (yağda) 25 kV/mm dielektrik mukavemeti sergilemektedir.

Diğer amorf reçinelerin aksine, ULTEM polieterimid reçinesi, geniş bir kimyasal sınıfına karşı direnç göstermektedir.

ULTEM®1000 özelliklerini mükemmel bir şekilde muhafaza edebilme yeteneğine sahiptir ve bu özellikleri birçok ticari otomotiv ve hava taşıtı sınırları, tam halojenlenmiş hidrokarbonlar, alkoller ve zayıf asidik çözeltilerden etkilenmemiştir. Kısmen halojenlenmiş hidrokarbonlar ve güçlü bazik çözeltilerden kaçınılmalıdır.

ULTEM reçinesi, mineral asitleri, mineral tuz solüsyonları veya seyreltik baz çözeltilerine (pH değeri 9'dan küçük) karşı dirençlidir. Bu özellik, yüksek sıcaklıklara dayanıklılığı ve saydam oluşu nedeniyle laboratuvar cihazlarında veya otomotiv ısı transfer sistemlerinde kullanılabilmesini sağlamaktadır.

ULTEM reçinesi tekrar tekrar su buhar basıncına maruz bırakılıp oda sıcaklığında vakum altında kurutulduğunda da fiziksel özelliklerinde bir değişme olmamaktadır. Bundan dolayı da ULTEM, tekrar tekrar otoklavlanabilmektedir.

ULTEM reçinesi, herhangi bir stabilizör eklenmesine gerek kalmadan UV radyasyonuna karşı direnç göstermektedir. Çekme gerilimi, zorlama katsayısı ve köşe sertliği özelliklerinin, uzun süre UV radyasyonuna maruz bırakılması sonucu değişmediği saptanmıştır.

ULTEM reçinesi ile kalıplanan parçalar, gama radyasyonuna karşı mükemmel bir direnç göstermektedir. Kobalt-60 kullanılarak ve saatte 1 Megarad artırılma ile 500 Megarad

kümülatif radyasyona maruz bırakılma sonucu çekme geriliminde %6'dan daha az bir değer kaybı tespit edilmiştir [36].

2.6.2 ULTEM Reçinelerinin Kullanım Alanları

Yüksek performansa ve tasarım esnekliğine sahip olan ULTEM reçinesi, yüksek kaliteli, tekrar kullanılabilir ve geri dönüştürülebilir yiyecek servisi uygulamalarına olanak sağlamaktadır. Örnek olarak tepsiler, kaseler, buharlı pişirme tavaları, mikrodalgaya sokulabilir kaseler, fırın malzemeleri, yemek takımları ve tekrar kullanılabilir hava taşımacılığı yemek kapları verilebilir.

ULTEM reçinesi tıbbi malzemelerde sterilizasyon tepsileri, musluklar ve pipetlerde yüksek kalite sunmaktadır.

Havacılık sektöründe, yüksek alev dayanıklılığına sahip ULTEM reçinesi hava ve yakıt valflerinde, koltuk arkası masalarında, uçak direksiyonlarında, uçak içi panel kaplamalarında ve yarı-yapısal komponentlerde kullanılmaktadırlar.

ULTEM reçine, otomotiv endüstrisinde, gerek dayanıklılığı ve ucuzluğu ile bazı parçalarda çeliğin alternatifi olarak, gerekse hafifliği ile de bazı parçalarda alüminyumun alternatifi olarak kullanılmaktadır. Uygulamalar arasında aktarma organı parçaları, ateşleme parçaları, sensörler ve termostat kaplamaları bulunmaktadır.

ULTEM reçine ailesi, sıcaklığın önemli bir etken olduğu otomotiv aydınlatma sektöründe de kendine yer edinmiştir. Tipik kullanım alanları, far reflektörleri, sis reflektörleri ve ampul soketleri sayılabilir.

Eşsiz kaplama özellikleri nedeniyle ULTEM, telekomünikasyon sektöründe önemli bir yer edinmiştir. ULTEM reçinesi, elektriksel fonksiyonları, enjeksiyon kalıplama teknolojisiyle birleştirerek üç boyutlu mekanik parçalar üretiminde katkı sağlamıştır. Bu parçalar; elektrik kontrol üniteleri, bilgisayar bileşenleri, cep telefonu antenleri, mikrofiltreler ve fiber optik bağlayıcılar olarak sıralanabilir.

Konnektör ve reflektörler için ULTEM reçinesi, elektrik ve aydınlatma sektöründe büyük bir yere sahiptir.

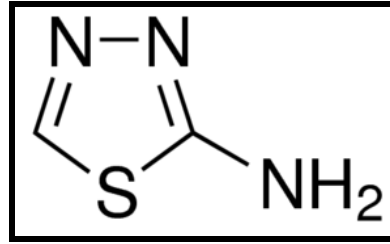
Su pompaları, genişleme valfleri, sıcak su rezervuarları ve ısı değişim sistemleri ULTEM'in kullanıldığı diğer alanlardır.



DENEYSEL BÖLÜM

3.1 Cihaz ve Malzemeler

Elektrokimyasal ölçümlerde Radiometer PST50 Potansiyostat, referans ve yardımcı elektrotlar olarak kalomel (3 M KCl) ve Pt tel kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan 2-amino-1,3,4-tiyadiazol (Şekil 3.1), metal nitrat bileşikleri ve H₂SO₄ analitik saflıkta, HCl ultrasafliktadır. Ölçümlerde metal iyonlarının seyreltik çözeltileri 1,0x10⁻³ M stok çözeltilerinden günlük olarak hazırlanmıştır. Polieterimid-ULTEM®1000 reçinesi General Electric Plastic Division şirketinden temin edilmiştir. Sulu çözeltilerin hazırlanmasında ultra saf su (>18 MOhm) kullanılmıştır.



Şekil 3.1 2-amino-1,3,4-tiyadiazol'ün molekül yapısı (Molekül kütlesi: 177.23 g/mol)

3.1.1 ULTEM/Grafit Kompozit Elektrodun Hazırlanması

Pastayı hazırlamak için ULTEM kloroformda çözüldükten sonra üzerine ağırlıkça %70 olacak şekilde grafit ilave edilerek homojen olana kadar karıştırıldı. Kloroformun bir kısmı uçurularak kompozitin pasta haline gelmesi sağlandı. 1 mL'lik polipropilen insülin

şırıngasının alt ucu bir maket bıçağı yardımıyla kesilerek yüzeyi zımpara kâğıdı ile düzeltildi. Daha sonra yüzeye aydinger kâğıdı ile pürüzsüz bir görünüm kazandırıldı.

Hazırlanan karbon pasta 1 mL'lik polipropilen insülin şırıngasına yüksekliği 0.5 - 0.6 cm olacak şekilde dolduruldu. Paslanmaz bir çelik telle elektriksel temas sağlandı. Oda sıcaklığında 1 gün kurumaya bırakıldı. Elektrodun yüzey alanı yaklaşık 0.14 - 0.15 cm² olarak hesaplandı.

3.1.2 Elektrodun Modifiye Edilmesi

Bunun için, 1×10^{-3} M 2-amino-1,3,4-tiyadiazol çözeltisi 0.1 M H₂SO₄ içerisinde hazırlandı. -200 –(+1700) mV potansiyel aralığında 50 mV/s tarama hızında 5 döngülük voltametrik yöntem uygulandı. Ligand çözeltisi değiştirilmeden aynı işlemler tekrarlanarak voltamogramlardaki değişiklikler izlendi. Aynı çözeltide bu işlem 3 kez tekrarlandıktan sonra pik büyüklüğünün sabit kaldığı görüldü.

3.1.3 Biriktirme Basamağı

Stok çözeltiden alınan belli bir hacimdeki metal iyonu çözeltisi ölçüm hücresinde bulunan 10 mL 0.1 M HCl çözeltisine ilave edildi. Belli bir süre boyunca ve 800 devir/dakika hızda karıştırılıp seçilen uygun bir potansiyelde kronoamperometrik yöntem uygulanarak metalin elektrot üzerinde metalik halde birikmesi sağlandı. Bu çözeltiye sıyırma işleminden sonra belli hacimlerde metal iyonu ilave edilerek diğer konsantrasyonlardaki metal iyonları için de aynı işlem tekrarlanmıştır. İlave edilen metal iyonu çözeltisi en çok birkaç yüz µL mertebesinde olduğundan biriktirme çözeltisinin hacmindeki değişim ihmal edilebilir. Akım altında olmadan metal iyonlarının biriktirilmesiyle analizler denenmiş, ancak amaçlanan tayin sınırlarına ulaşamadığından akım altında biriktirme işlemleri tercih edilmiştir.

3.1.4 Sıyırma Basamağı

Önderiştirme işleminden sonra karıştırıcı otomatik olarak durdurularak akım altında 15 saniye beklendi ve durgun çözeltide anodik yönde potansiyel taraması yapılarak SWAS voltametri ile sıyırma pikleri elde edildi. Çalışılan iyonla ilgili olarak anodik

potansiyelin üst sınırı olarak farklı değerler denenmiştir. Genel olarak 0.8 V'a kadar olan taramalarda tekrarlanabilirlik açısından bir olumsuzlukla karşılaşılmamıştır.

3.1.5 Elektrodun Yenilenmesi

Elektrodun farklı koşullarda gerçekleştirilen sonraki ölçümlerde kullanılabilmesi için, üzerinde birikmiş ve anodik sıyırma sonunda yükseltgenerek iyonik hale geçmiş metal iyonlarından temizlenmesi gerekir. Çalışmamızda anodik sıyırmanın tamamlandığı pozitif potansiyelde elektrodun destek elektroliti içerisinde belli bir süre bekletilmesi metal iyonlarının elektrottan uzaklaştırılması için yeterli olmuştur. Bu aşamadan sonra destek elektroliti içerisinde alınan voltamogramda metal iyonuna ait pik gözleendiğinde bu işlemler tekrarlanmıştır. Özellikle Hg^{2+} iyonları ile çalışıldığında bu işlemin birkaç kez tekrarlanması gerektiği görülmüştür.

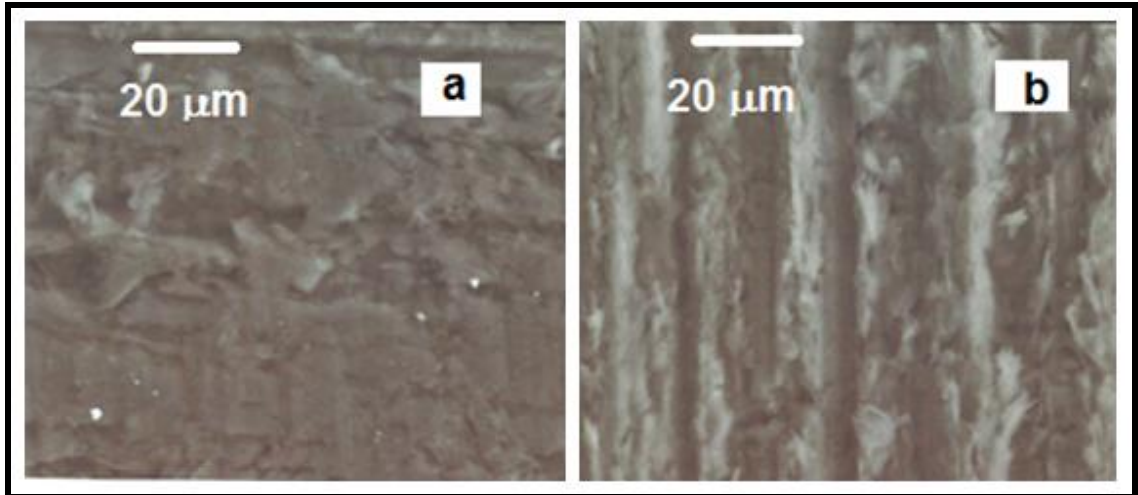
3.1.6 Ağır Metal İyonu Tayinlerinde Voltamogramların Değerlendirilmesi

Pik şiddetlerinin ölçülmesinde pik yükseklikleri kullanıldı. Cihaz ve yazılım pik şiddetlerini otomatik ya da manuel olarak yapabilmektedir. Pik yükseklikleri ya da pik alanları gerek pik limitleri arasındaki zemin sinyali çizgisi, gerekse de destek elektrolitinde alınan zemin sinyali çizgisine göre ölçülebilmektedir. İstendiğinde zemin sinyali akım değerleri voltamogramlarından çıkarılarak (background subtraction) daha duyarlı ölçümler yapılabilmektedir.

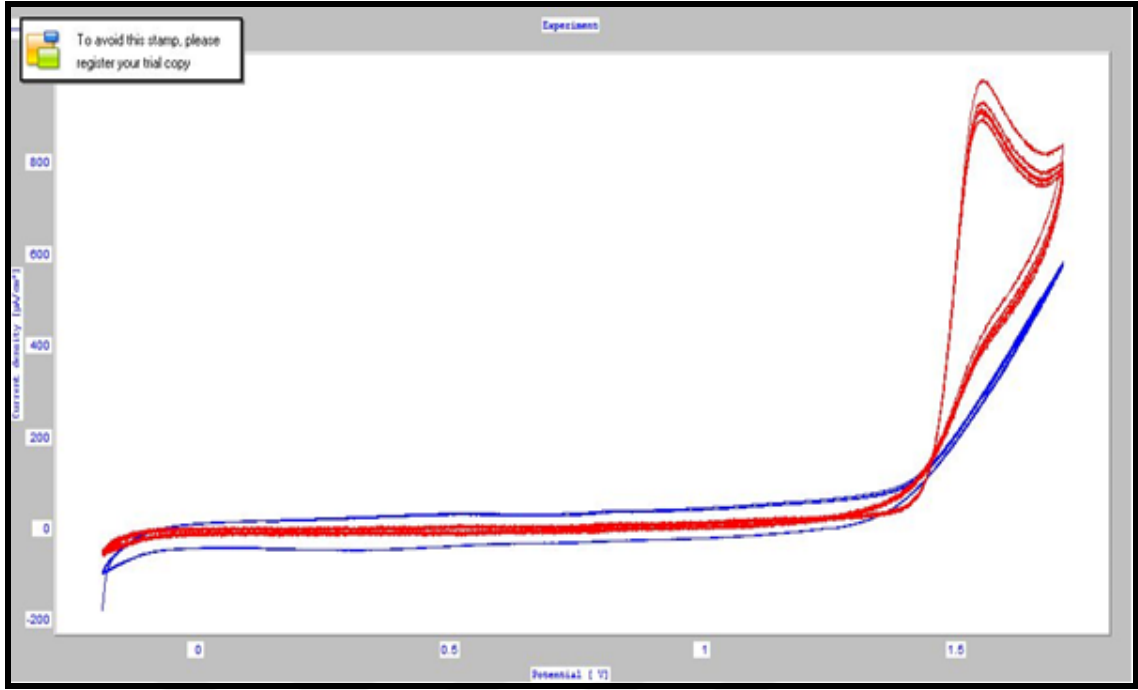
SONUÇ VE ÖNERİLER

4.1 Elektrodun Modifikasyonu

Şekil 4. 1'de elektrot yüzeylerinin SEM görüntüleri ve EDS spektrumları elektropolimerizasyonla elektrot yüzeyinde film oluşumunu ve S ve N miktarının arttığını göstermiştir. Şekil 4. 2'de görüldüğü gibi 2-amino-1,3,4-tiyadiazol 1.5 V civarında yükseltgenmekte, ardışık potansiyel taramaları sonucu yükseltgenme potansiyelinde ve şiddetinde küçük bir düşme, potansiyel aralığının diğer kısmında ULTEM/grafit elektrottan daha düşük olmasına karşın zemin akımında gittikçe bir artma olmaktadır. Bu sonuç elektrodun polimeri filmiyle kaplandığını göstermektedir. [20].

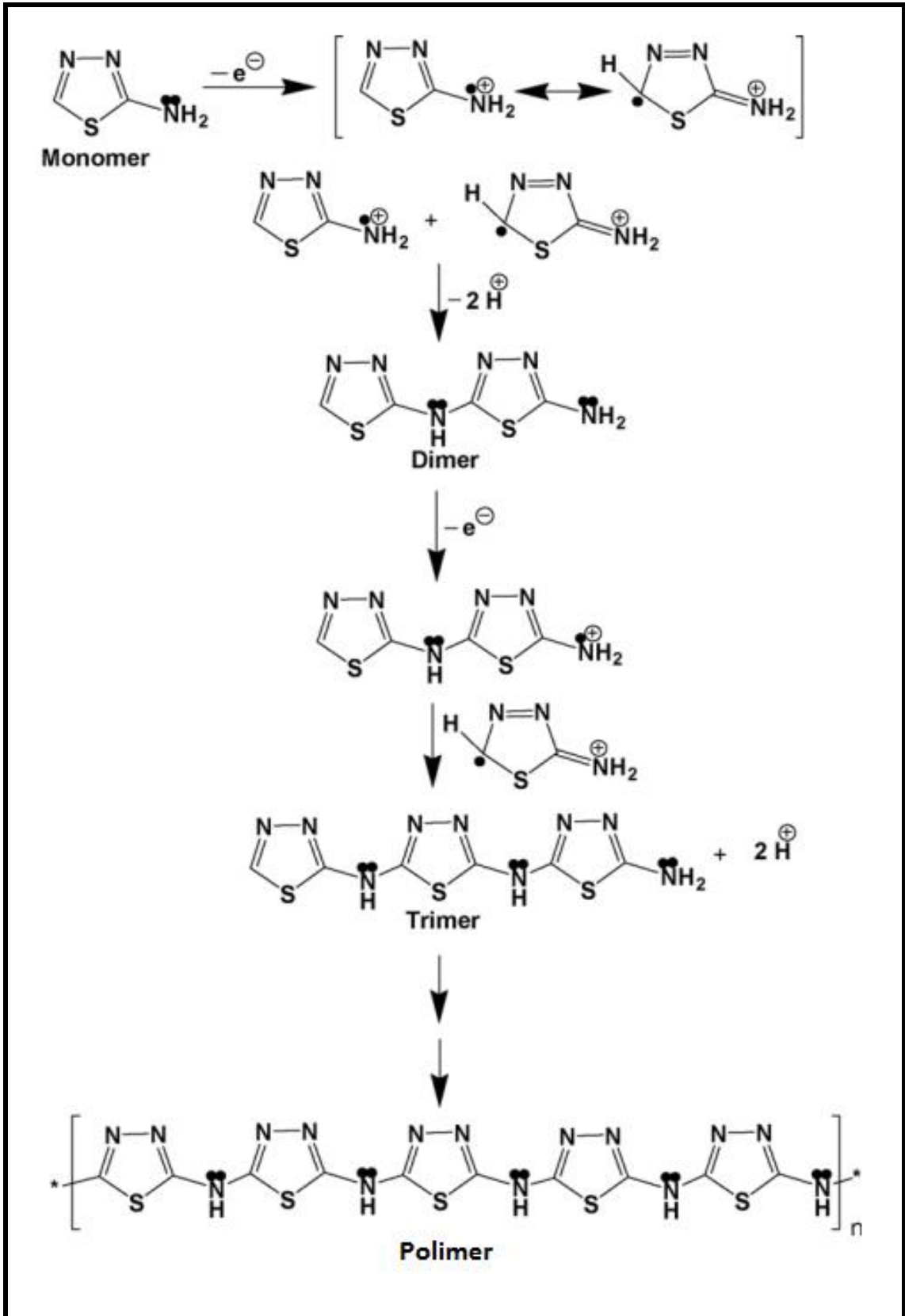


Şekil 4. 1 a) Modifiye olmayan ve b) polimer kaplı ULTEM/grafit elektrot yüzeylerinin SEM görüntüleri



Şekil 4. 2 ULTEM/grafit elektrot ile 1×10^{-3} M 2-amino-1,3,4-tiyadiazol çözeltisinde (0.1 M H_2SO_4) kaydedilen döngülü voltamogramı (Mavi ile gösterilen voltamogramlar yalnız destek elektroliti içeren çözeltide kaydedilmiştir)

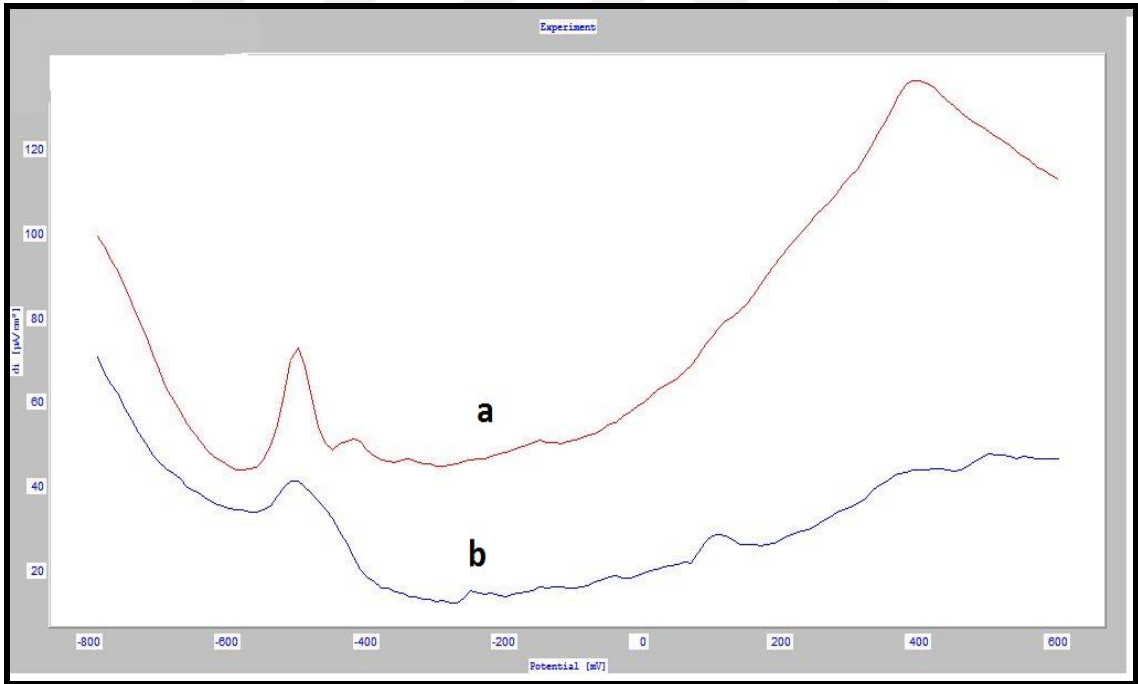
İlk basamakta 2-amino-1,3,4-tiyadiazol monomerinde radikal katyonlar oluşmaktadır. Katot üzerinde gerçekleşen yükseltgenme reaksiyonu sonucu monomerin sahip olduğu amino grubu bir elektron kaybederek radikal katyonlar oluşturmaktadır. Kararsız bir yapıya sahip olan radikaller 2 proton kaybına uğrayarak hızlı bir şekilde dimerleşir. Bu reaksiyonun çoğalarak tekrarlanması sonucu polimerizasyon gerçekleşir. Polimerizasyon mekanizması Şekil 4. 3'te verilmektedir.



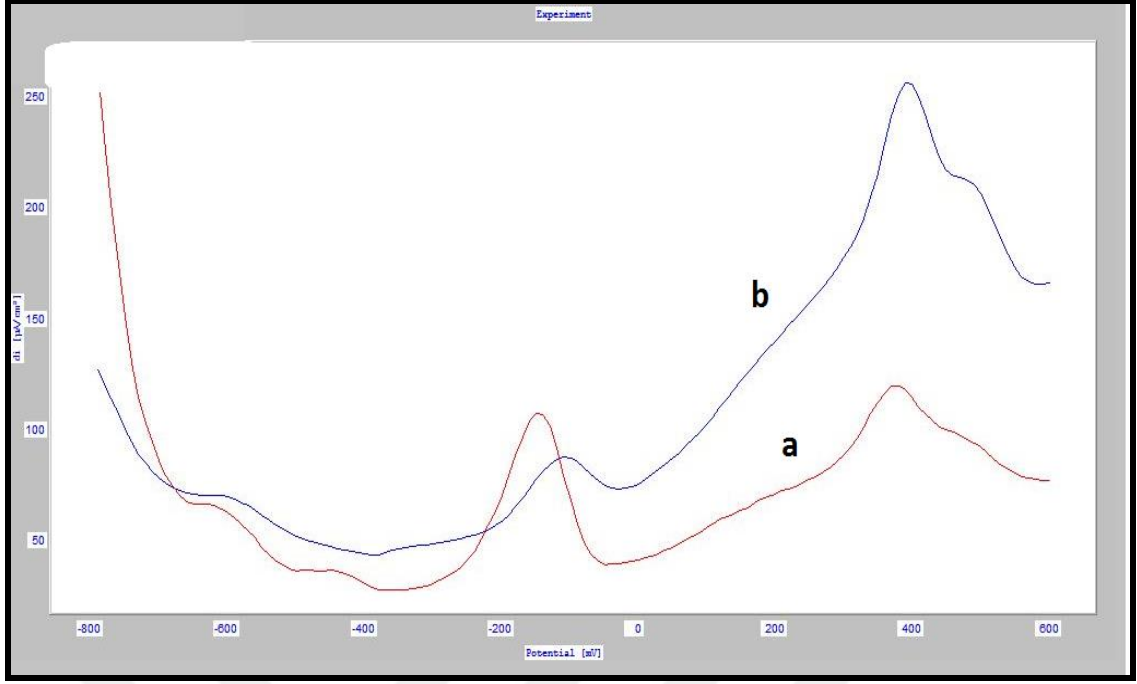
Şekil 4. 3 2-amino-1,3,4-tiyadiazol'ün elektropolimerizasyon mekanizması [20]

4.1.1 Pb²⁺, Cu²⁺ ve Hg²⁺ İyonlarının SWAS Voltametri

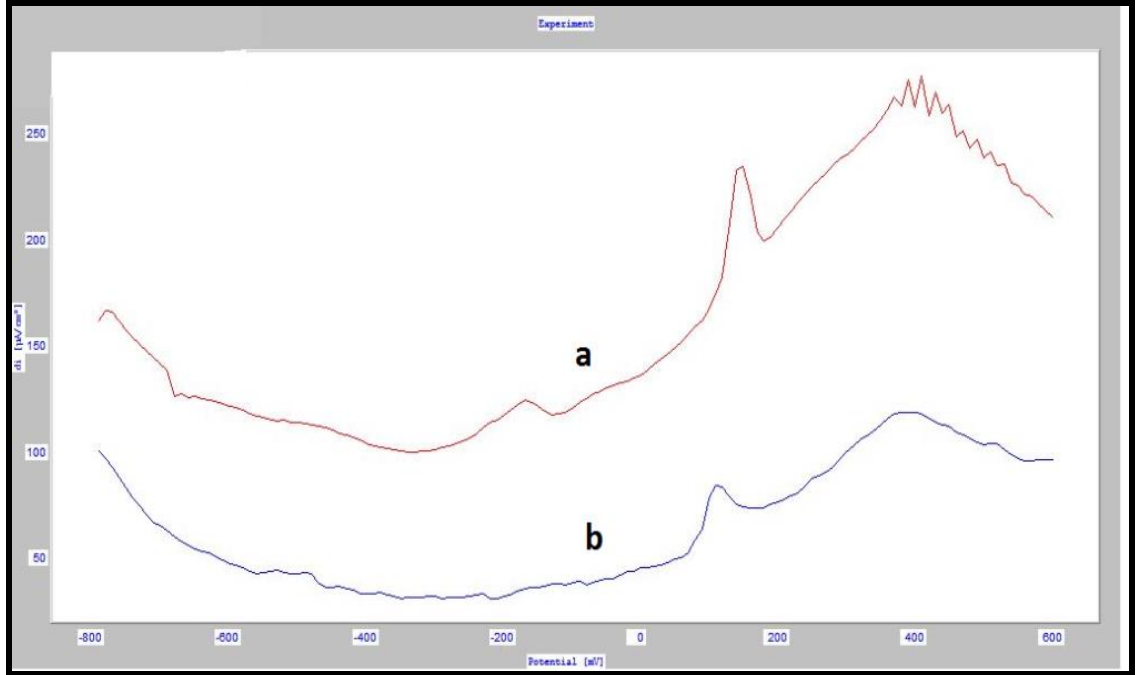
Elektrot yüzeyinde biriktirilen metal iyonu miktarına ve tarama hızına bağlı olarak Pb²⁺ için -460 – (-510) mV, Cu²⁺ için -120 – (-140) mV ve Hg²⁺ iyonu için +100 – (+160) mV civarında sıyırma pikleri elde edilmiştir. Şekil 4. 4, Şekil 4. 5 ve Şekil 4. 6'da 5x10⁻⁷ M Pb²⁺, Cu²⁺ ve Hg²⁺ içeren çözeltilerde 2 dakikalık önderiştirme işleminden sonra elde edilen SWAS voltamogramları görülmektedir. Şekillerde, modifiye edilmemiş karbon pasta elektrotla aynı koşullarda yapılan çalışmalar sonucu elde edilen sıyırma voltamogramları da verilmiştir. Görüldüğü gibi 2-amino-1,3,4-tiyadiazol ile modifiye edilen elektrotla daha büyük pik akımları elde edilmektedir. Şekil 4. 7'de Pb²⁺ için yapılan çalışmada görüldüğü gibi potansiyel tarama hızı ile pik akımları arasında doğrusal bir ilişki vardır. Ancak, nispeten yüksek derişimlerdeki metal iyonu çözeltileriyle çalışılırken yüksek tarama hızlarında voltamogramlar bozulmakta ve pik akımlarını ölçmek mümkün olmamaktadır. Bu nedenle, 100 mV/s tarama hızı, çalışılan konsantrasyon aralıkları için uygun tarama hızı olarak seçilmiştir.



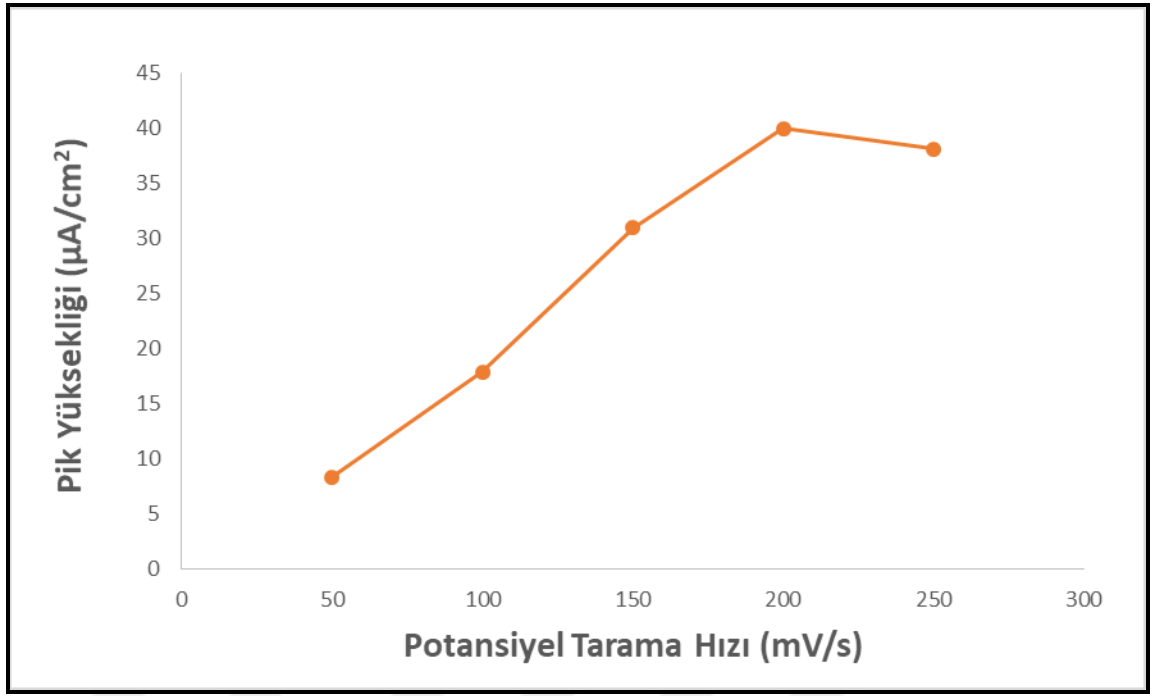
Şekil 4. 4 Pb²⁺ iyonu için a) modifiye edilmiş ve b) modifiye edilmemiş elektrottaki SWAS voltamogramları. Pb²⁺: 103,5 µg/L; biriktirme süresi: 2 dk



Şekil 4. 5 Cu^{2+} iyonu için a) modifiye edilmiş ve b) modifiye edilmemiş elektrottaki SWAS voltamogramları. Cu^{2+} : $31,8 \mu\text{g/L}$; biriktirme süresi: 2 dk



Şekil 4. 6 Hg^{2+} iyonu için a) modifiye edilmiş ve b) modifiye edilmemiş elektrottaki SWAS voltamogramları. Hg^{2+} : $100,3 \mu\text{g/L}$; biriktirme süresi: 2 dk



Şekil 4. 7 Pb²⁺ iyonu için farklı tarama hızlarında 1 dakika biriktirme süresi için pik şiddetinin potansiyel tarama hızı ile değişimi. Pb²⁺: 103.5 µg/L

4.2 Sentetik Çözeltilerle Yapılan Analizler

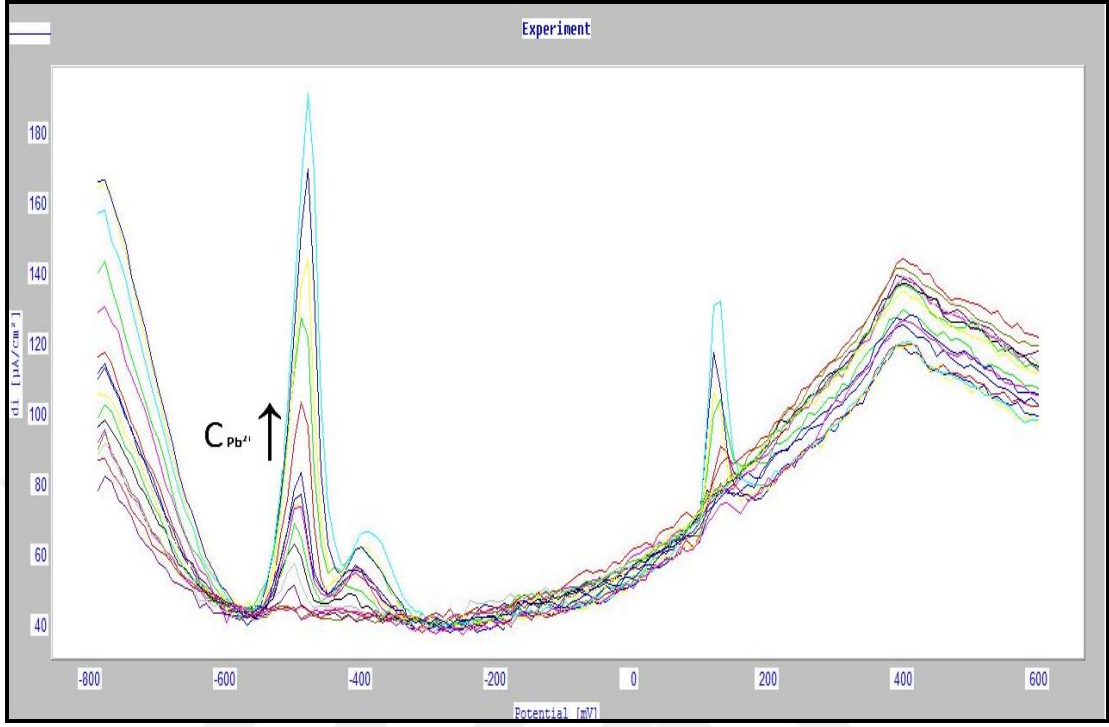
Saf suda hazırlanan standart çözeltilerle önce her bir iyonun (Pb²⁺, Cu²⁺ ve Hg²⁺) tekli çözeltilerinde ölçümler yapılmıştır. Biriktirme süresinin etkisi incelenmiştir. Pb²⁺, Cu²⁺ ve Hg²⁺ iyonlarının yan yana tayinlerini incelemek amacıyla üçlü karışımlarda da denemeler yapılmıştır. Geliştirilen tayin yönteminin analitik performans göstergelerinden olan doğrusal çalışma alanı, gözlemlenebilme ve tayin sınırları (sırasıyla LOD ve LOQ) değerleri hesaplanmıştır. LOD ve LOQ ölçü eğrisinden yararlanılarak sırasıyla 3S_b/m ve 10S_b/m değerlerinden hesaplanmıştır. Burada S_b, analit içermeyen örnek sinyalinin ölçü eğrisinden hesaplanmış standart sapmasıdır.

4.2.1 Sentetik Çözeltilerde Pb²⁺, Cu²⁺ ve Hg²⁺Tayini

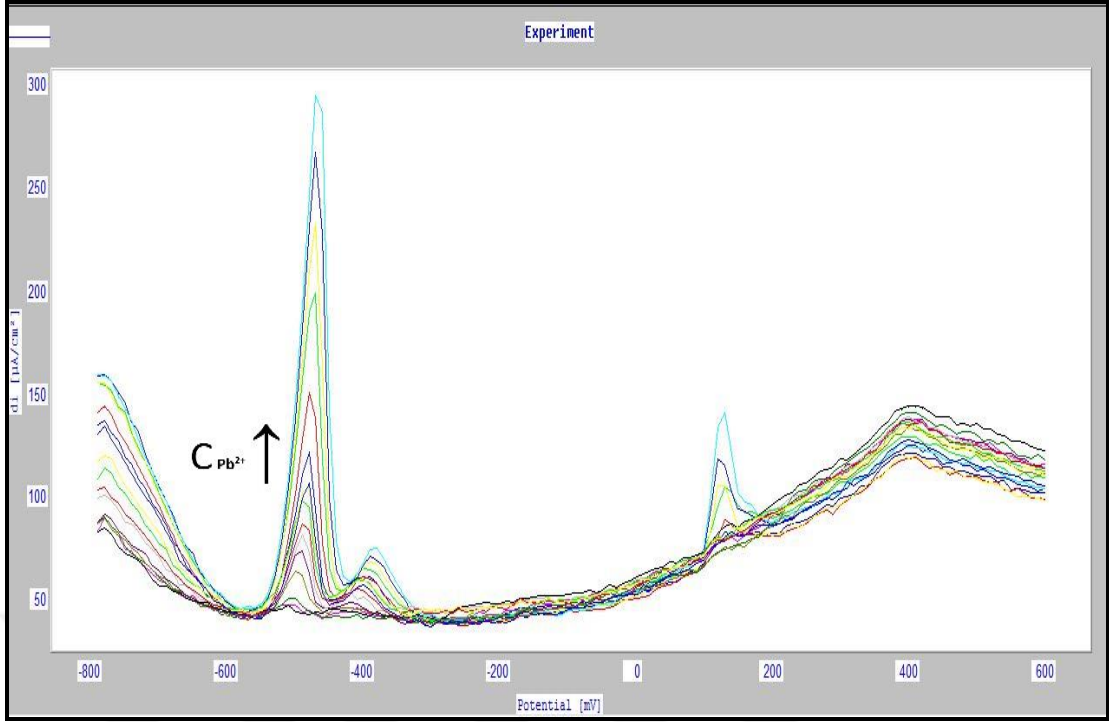
4.2.1.1 Sentetik Çözeltilerde Pb²⁺Tayini

Şekil 4. 8, Şekil 4. 9 ve Şekil 4. 10'da 100 mV/s tarama hızında sırasıyla 1 dakika, 2 dakika ve 3 dakika biriktirme süreleri için stok Pb²⁺ iyonu çözeltisinden hazırlanan farklı

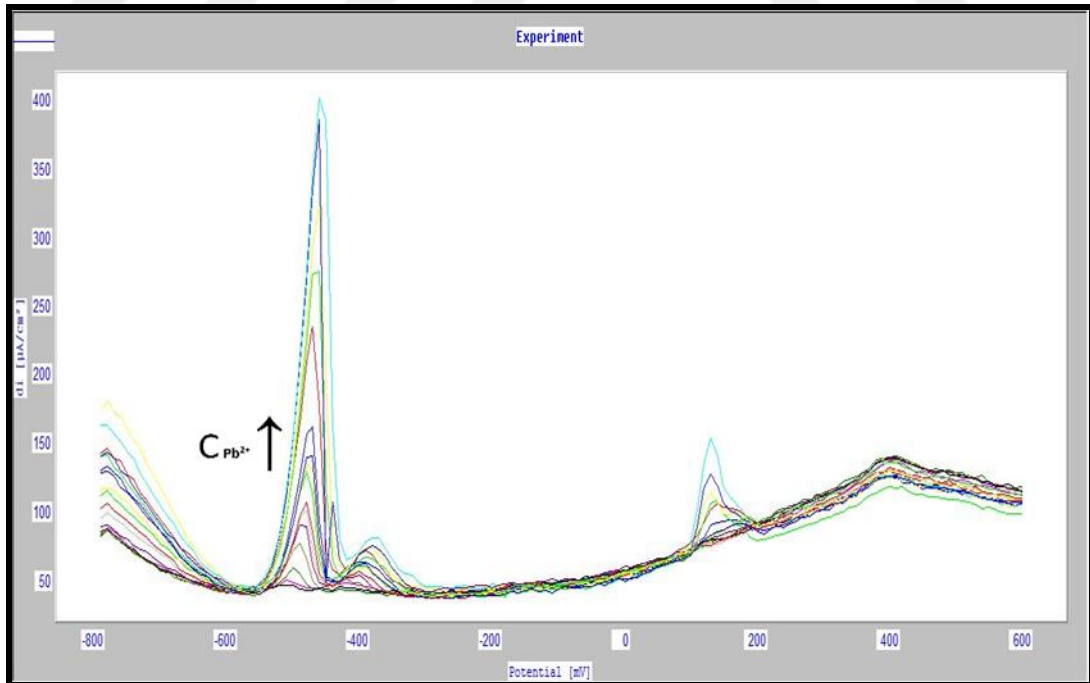
konsantrasyonlarda Pb^{2+} iyonu içeren çözeltilerden elde edilen SWAS voltamogramları görülmektedir.



Şekil 4. 8 Pb^{2+} iyonu için 100 mV/s tarama hızında 1 dakika biriktirme süresi için alınan SWAS voltamogramları. Pb^{2+} ($\mu\text{g/L}$): 20,7; 41,4; 62,1; 82,8; 103,5; 124,2; 144,9; 165,6; 186,3; 207; 248,4; 289,8; 331,2; 372,6; 414

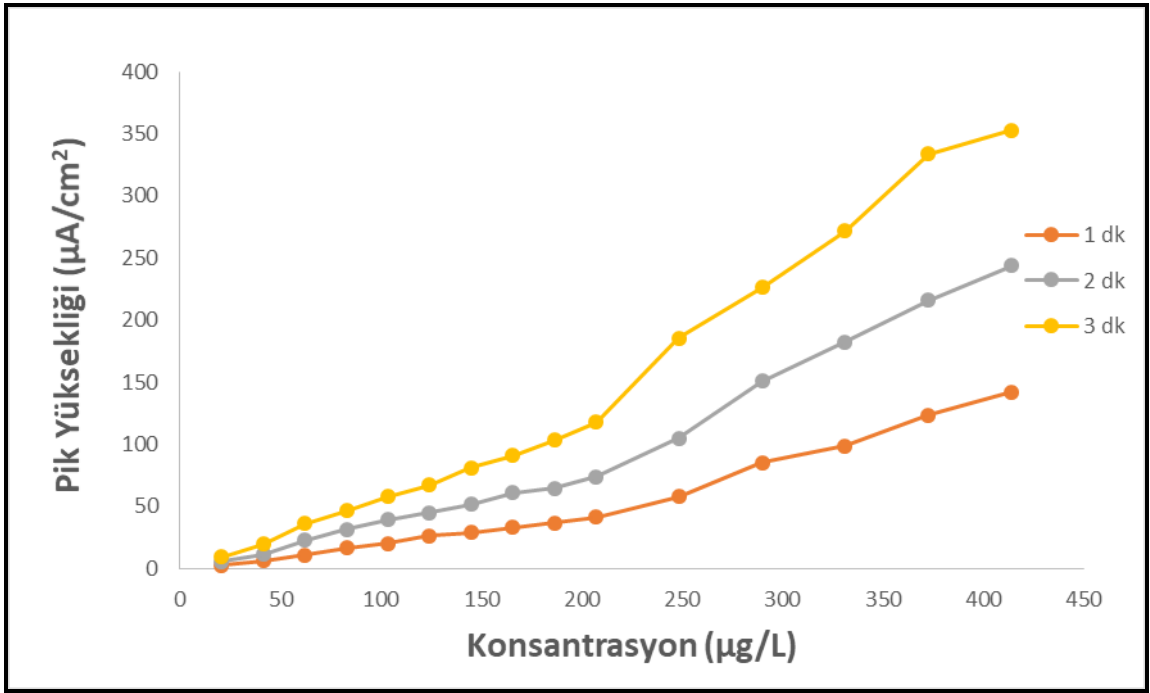


Şekil 4. 9 Pb^{2+} iyonu için 100 mV/s tarama hızında 2 dakika biriktirme süresi için alınan SWAS voltamogramları. Pb^{2+} ($\mu\text{g/L}$): 20,7; 41,4; 62,1; 82,8; 103,5; 124,2; 144,9; 165,6; 186,3; 207; 248,4; 289,8; 331,2; 372,6; 414

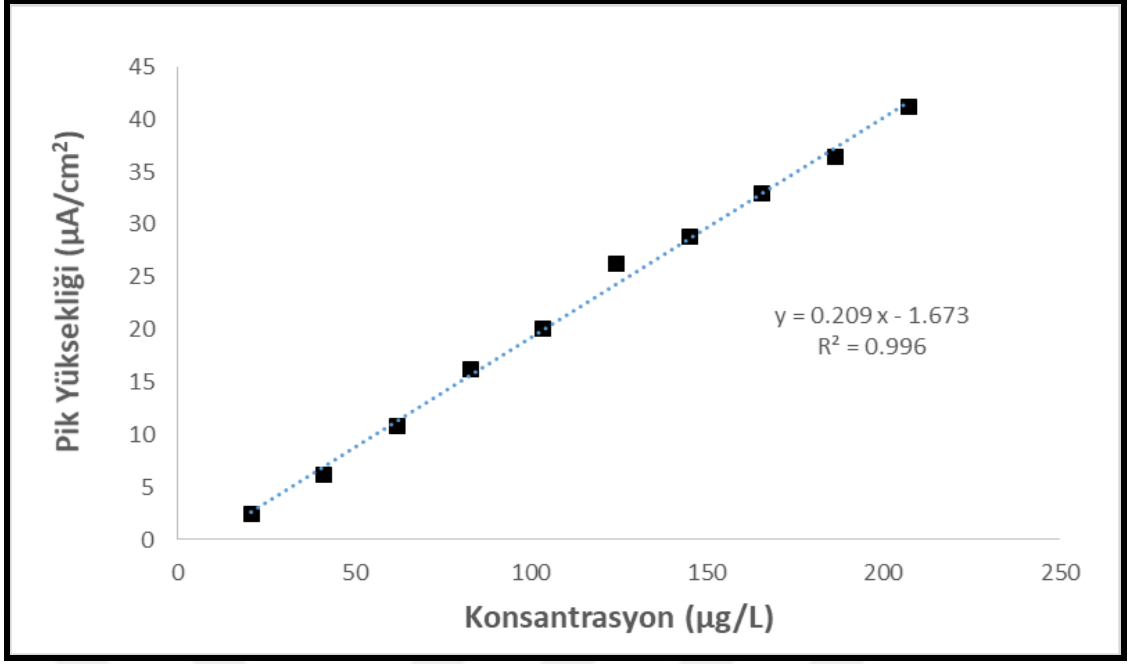


Şekil 4. 10 Pb^{2+} iyonu için 100 mV/s tarama hızında 3 dakika biriktirme süresi için alınan SWAS voltamogramları. Pb^{2+} ($\mu\text{g/L}$): 20,7; 41,4; 62,1; 82,8; 103,5; 124,2; 144,9; 165,6; 186,3; 207; 248,4; 289,8; 331,2; 372,6; 414

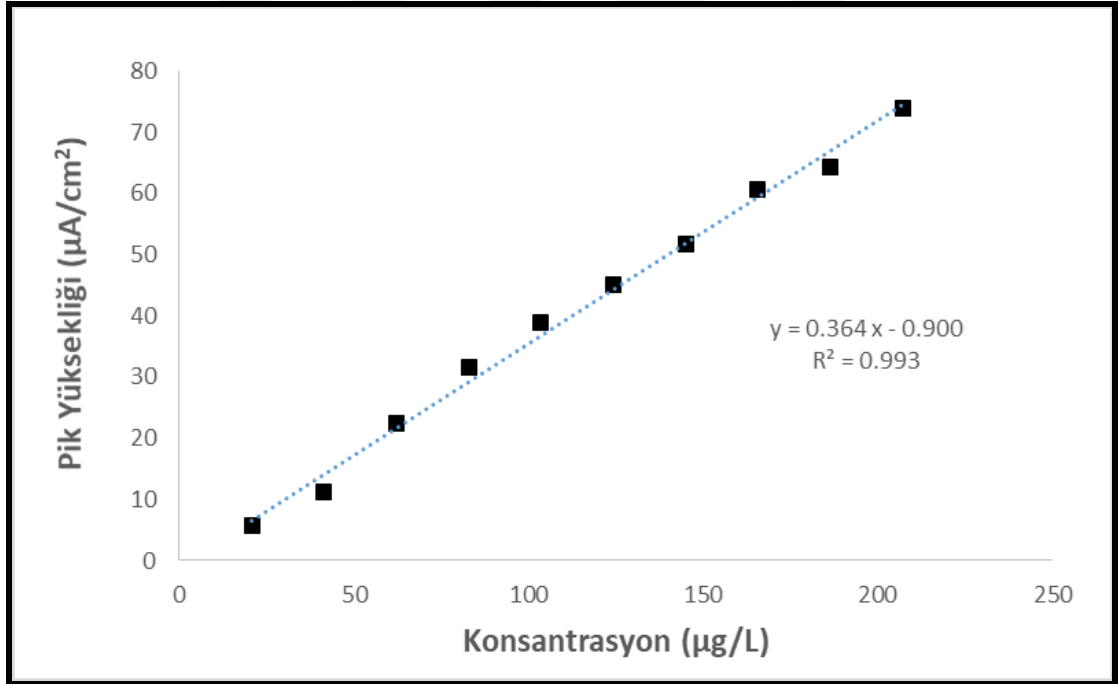
Şekillerden anlaşılacağı üzere her bir biriktirme süresi için Pb^{2+} iyonu konsantrasyonu arttıkça pik şiddetlerinin de arttığı görülmektedir. Şekil 4. 12, Şekil 4. 13 ve Şekil 4. 14'de ise farklı biriktirme sürelerinde Pb^{2+} iyonu için belirlenen doğrusal aralıklarda pik şiddetinin konsantrasyon ile değişiminin kalibrasyon eğrileri görülmektedir. Buna göre, konsantrasyon ile pik akımları arasında belli bir konsantrasyon aralığında doğrusal bir ilişki elde edilmektedir. Biriktirme süresinin arttırılmasıyla doğrusallık ya da lineer konsantrasyon aralığı açısından herhangi bir farklılık gözlenmemiştir.



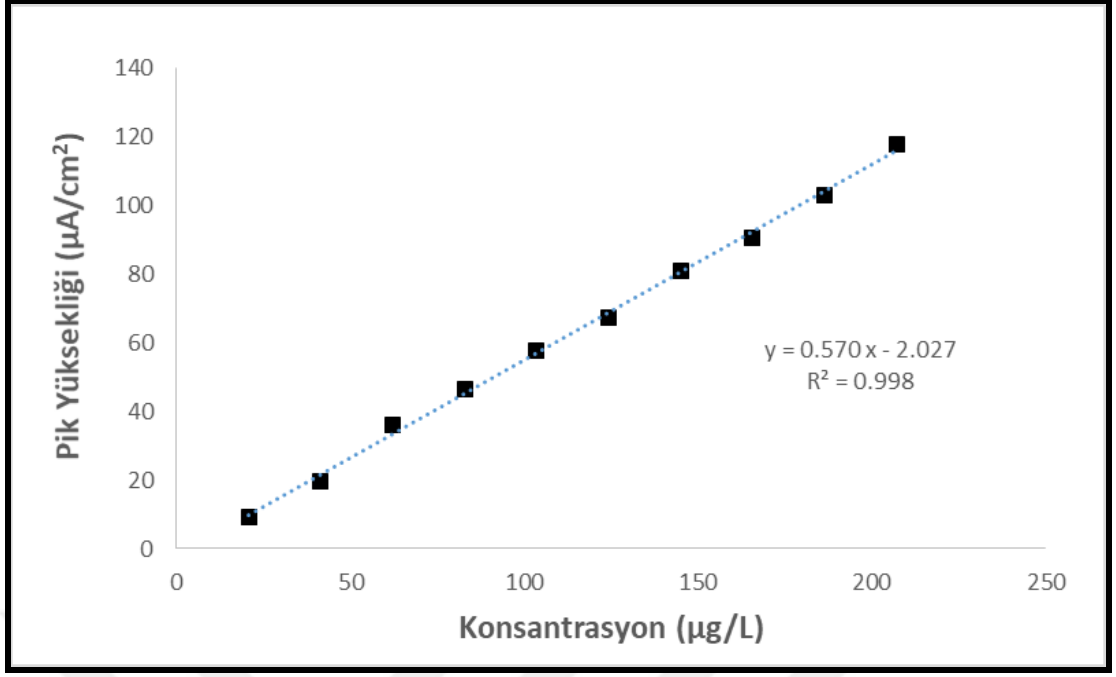
Şekil 4. 11 Pb^{2+} iyonu için 100 mV/s tarama hızında farklı biriktirme süreleri için pik şiddetinin konsantrasyon ile değişimi



Şekil 4. 12 Pb^{2+} iyonu için 100 mV/s tarama hızında 1 dakika biriktirme süresi için pik şiddetinin konsantrasyonla değişimi



Şekil 4. 13 Pb^{2+} iyonu için 100 mV/s tarama hızında 2 dakika biriktirme süresi için pik şiddetinin konsantrasyonla değişimi



Şekil 4. 14 Pb²⁺ iyonu için 100 mV/s tarama hızında 3 dakika biriktirme süresi için pik şiddetinin konsantrasyonla değişimi

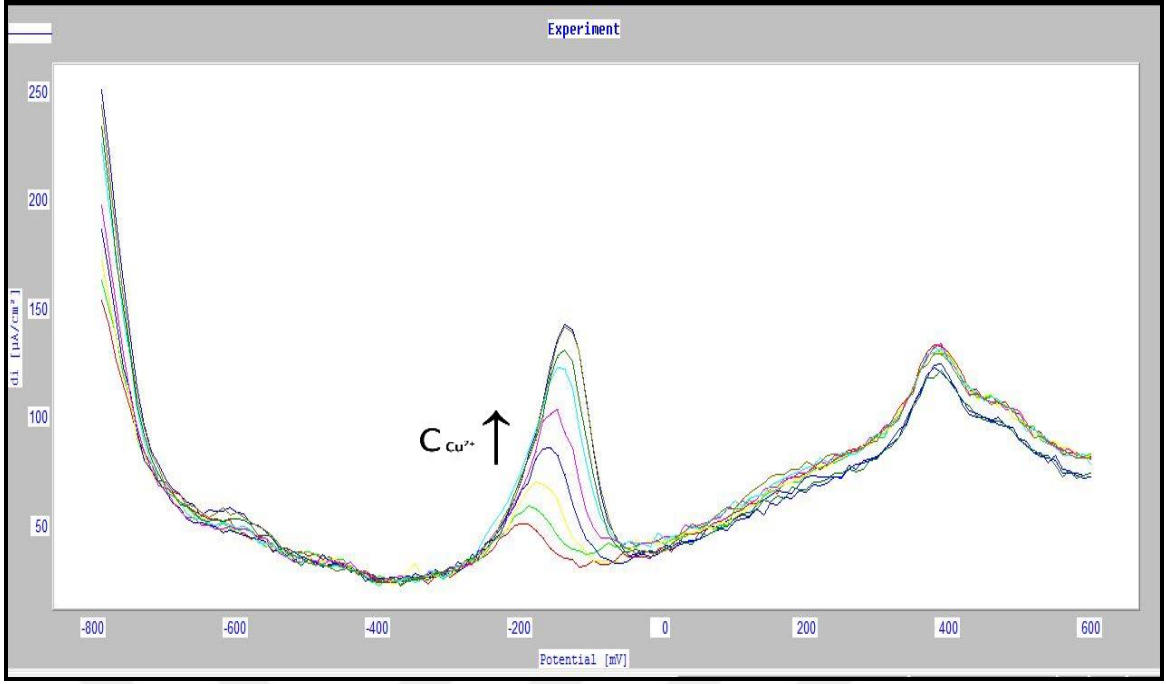
Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1’de ayrıntılı olarak verilmiştir. Buna göre, ön deriştirme süresinin artması ile birlikte gözlenebilme ve tayin sınırlarında azalma eğilimi olduğu anlaşılmaktadır. Ön deriştirme süresi artışı ile birlikte sıyırma pik akımı artmaktadır. Korelasyon katsayısının 1.000’a yakın bir değere sahip olması, çalışma aralığının yüksek doğrusallığa sahip olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4. 1 Pb²⁺iyonu için 100mV/s tarama hızında elde edilen analitik sonuçlar

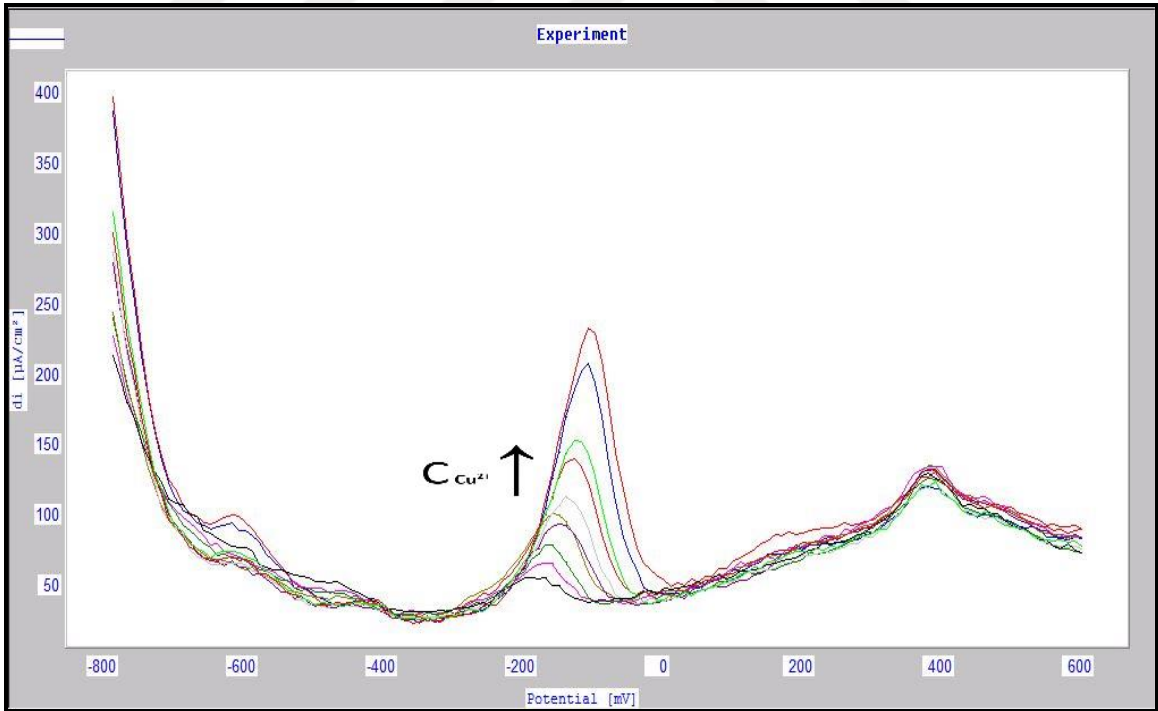
	Ön Deriştirme Süresi(dakika)		
	1 dakika	2 dakika	3 dakika
Tespit Edilebilecek En Düşük Konsantrasyon (LOD) (µg/L)	8,6	11,1	6,1
Hesaplanabilecek En Düşük Konsantrason (LOQ) (µg/L)	28,8	37,0	20,4
Doğrusal Konsantrasyon Aralığı (µg/L)	20,7 - 207	20,7 - 207	20,7 – 207
Korelasyon Katsayısı, R²	0.996	0.993	0.998
Kalibrasyon EğrisiDenklemi	$y = 0.209x - 1.673$	$y = 0.364x - 0.900$	$y = 0.590x - 2.027$

4.2.1.2 Sentetik Çözeltilerde Cu²⁺Tayini

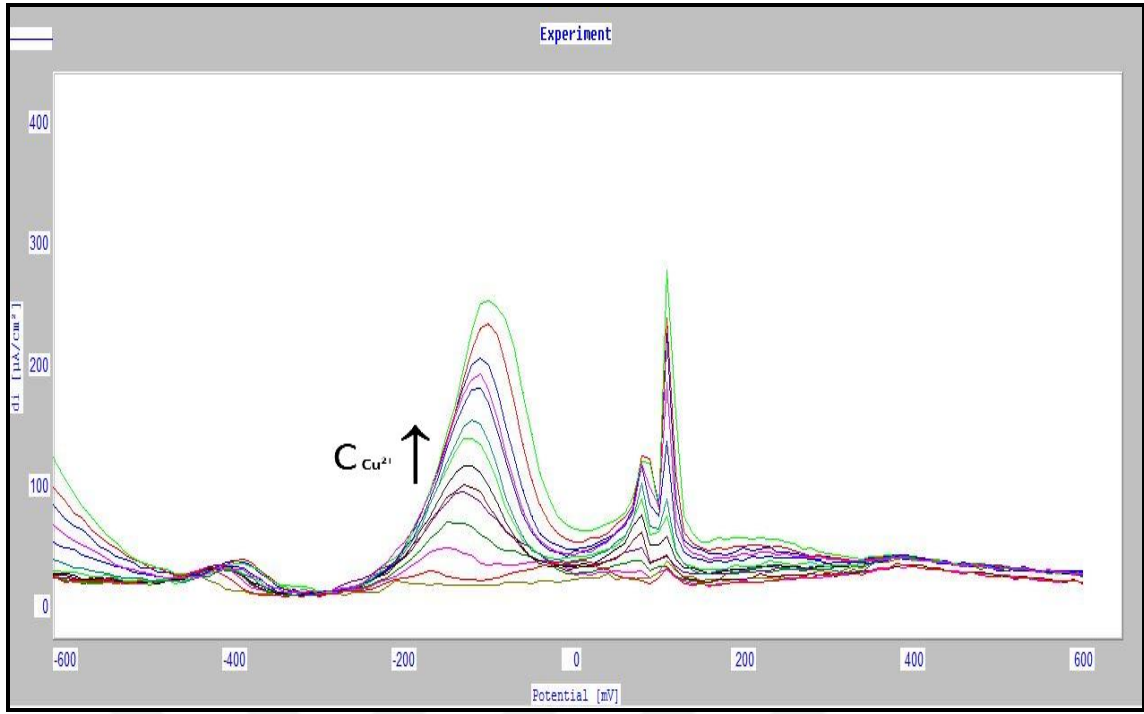
Şekil 4. 15, Şekil 4. 16 ve Şekil 4. 17’de 100 mV/s tarama hızında sırasıyla 1 dakika, 2 dakika ve 3 dakika biriktirme süreleri için stok Cu²⁺ iyonu çözeltisinden hazırlanan farklı konsantrasyonlarda Cu²⁺ iyonu içeren çözeltilerden elde edilen SWAS voltamogramları görülmektedir. Şekillerden anlaşılacağı üzere her bir biriktirme süresi için Cu²⁺ iyonu konsantrasyonu artıkcık pik şiddetlerinin de artığı görülmektedir.



Şekil 4. 15 Cu^{2+} iyonu için 100 mV/s tarama hızında 1 dakika biriktirme süresi için alınan SWAS voltamogramları. Cu^{2+} ($\mu\text{g/L}$): 6,35; 12,7; 19,1; 25,4; 31,8; 38,1; 44,5; 50,8; 57,2; 63,5

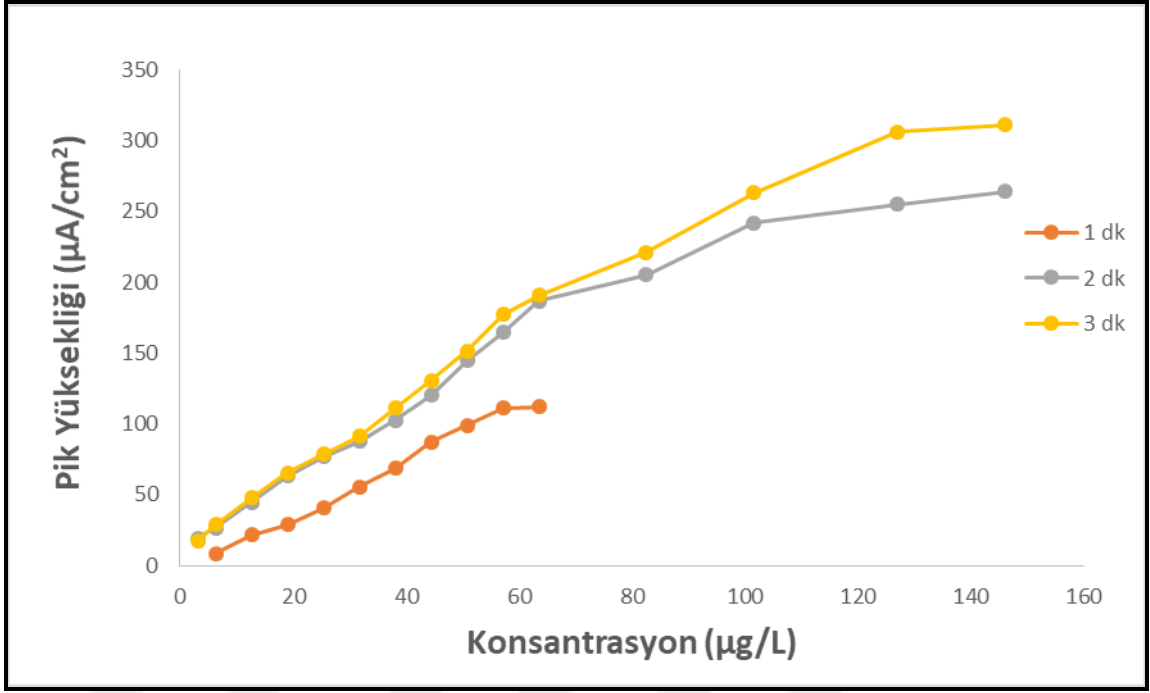


Şekil 4. 16 Cu^{2+} iyonu için 100 mV/s tarama hızında 2 dakika biriktirme süresi için alınan SWAS voltamogramları. Cu^{2+} ($\mu\text{g/L}$): 3,18; 6,35; 12,7; 19,1; 25,4; 31,8; 38,1; 44,5; 50,8; 57,2; 63,5; 82,6; 102; 127; 146

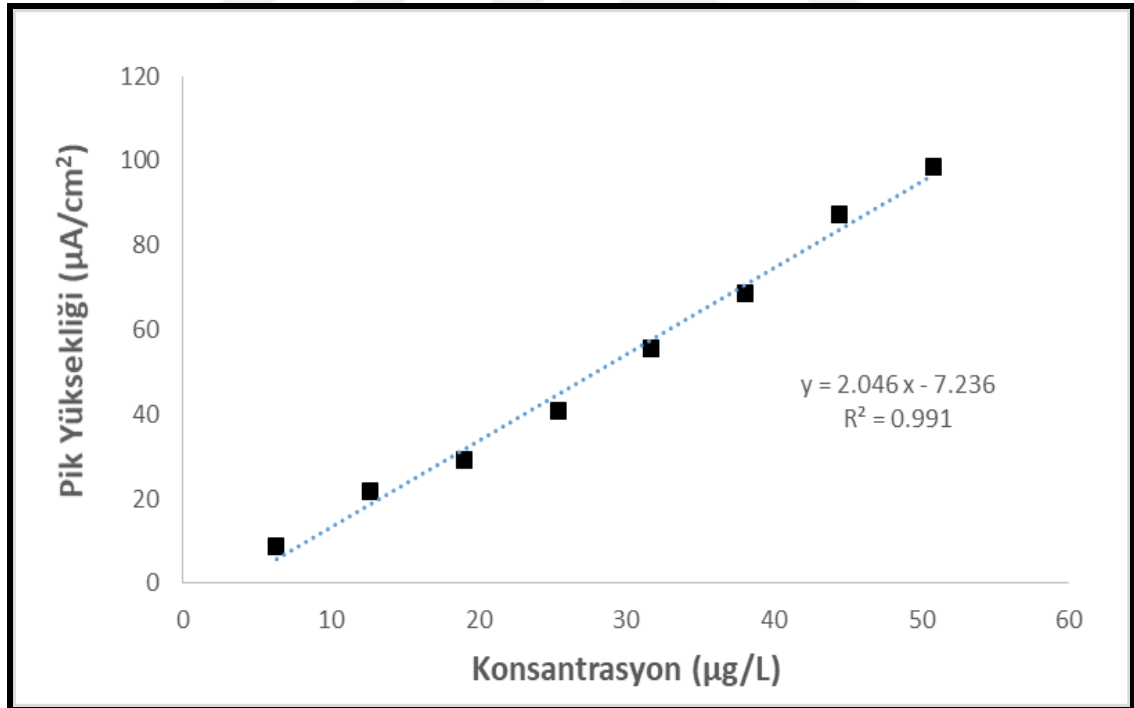


Şekil 4. 17 Cu^{2+} iyonu için 100 mV/s tarama hızında 3 dakika biriktirme süresi için alınan SWAS voltamogramları. Cu^{2+} ($\mu\text{g/L}$): 3,18; 6,35; 12,7; 19,1; 25,4; 31,8; 38,1; 44,5; 50,8; 57,2; 63,5; 82,6; 102; 127; 146

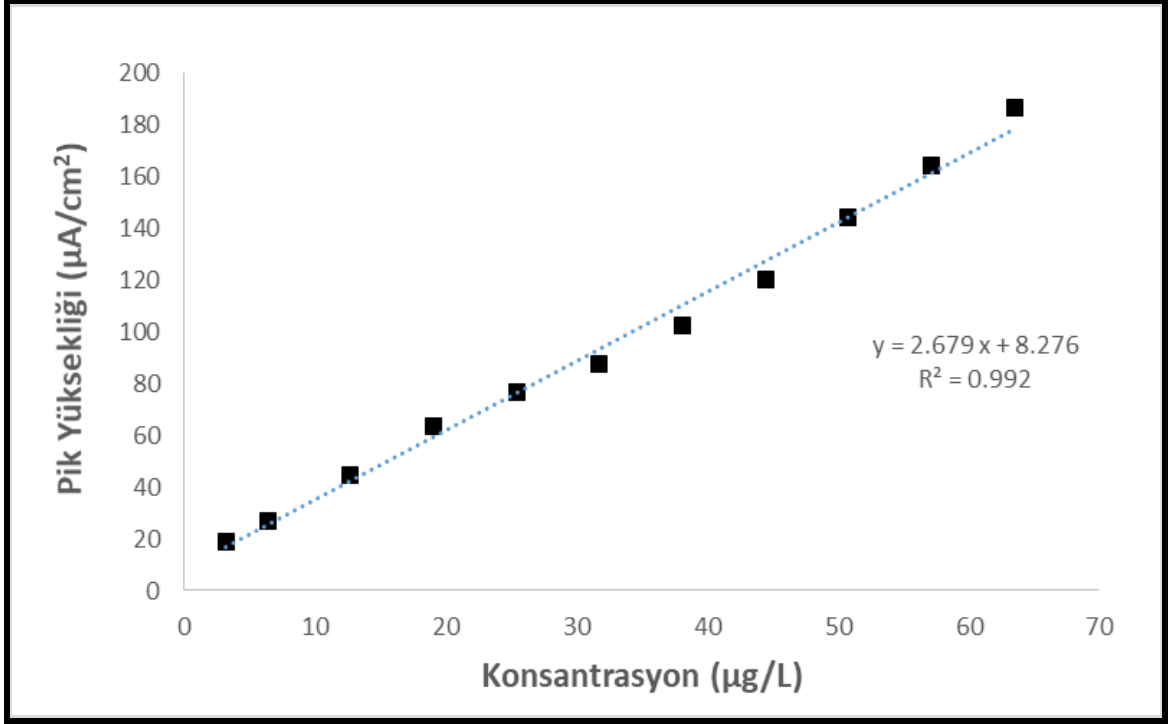
Şekil 4.19, Şekil 4.20 ve Şekil 4.21'de ise farklı biriktirme sürelerinde Cu^{2+} iyonu için belirlenen doğrusal aralıklarda pik şiddetinin konsantrasyon ile değişiminin kalibrasyon eğrileri görülmektedir. Buna göre, konsantrasyon ile pik akımları arasında belli bir konsantrasyon aralığında doğrusal bir ilişki elde edilmektedir.



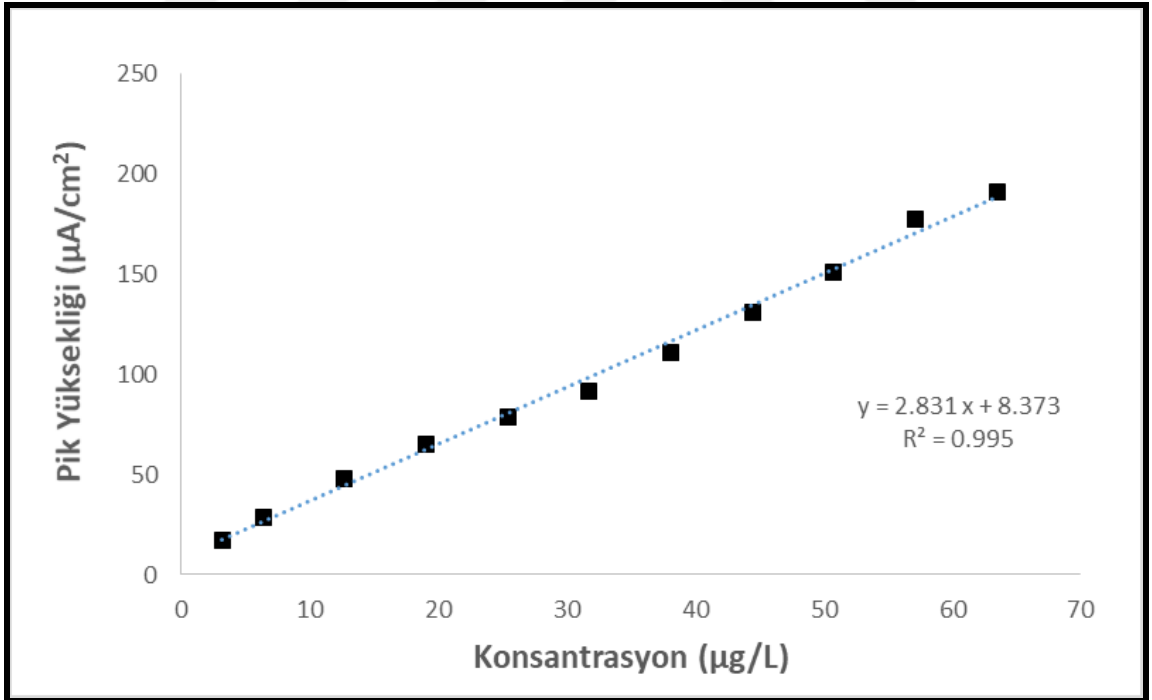
Şekil 4. 18 Cu²⁺ iyonu için 100 mV/s tarama hızında farklı biriktirme süreleri için pik şiddetinin konsantrasyon ile değişimi



Şekil 4. 19 Cu²⁺ iyonu için 100 mV/s tarama hızında 1 dakika biriktirme süresi için pik şiddetinin konsantrasyonla değişimi



Şekil 4. 20 Cu²⁺ iyonu için 100 mV/s tarama hızında 2 dakika biriktirme süresi için pik şiddetinin konsantrasyonla değişimi



Şekil 4. 21 Cu²⁺ iyonu için 100 mV/s tarama hızında 3 dakika biriktirme süresi için pik şiddetinin konsantrasyonla değişimi

Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.2’de ayrıntılı olarak verilmiştir. Buna göre, ön deriştirme süresinin artması ile gözlemlenebilme ve tayin sınırlarında küçük de olsa birdüşüş gözlenmiştir. Korelasyon katsayısının 1.00’a yakın bir değere sahip olması, çalışma aralığının yüksek doğruluğa sahip olduğunu göstermektedir.

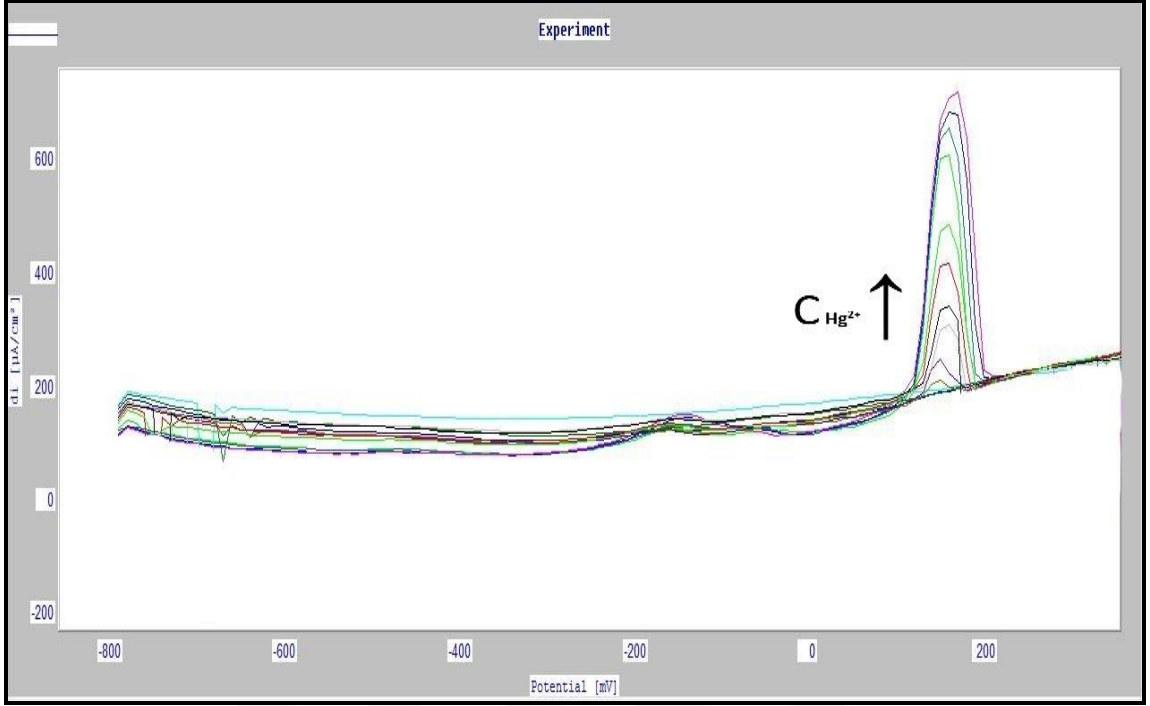
Çizelge 4. 2 Cu²⁺ iyonu için 100 mV/s tarama hızında elde edilen analitik sonuçlar

	Ön Deriştirme Süresi(dakika)		
	1 dakika	2 dakika	3 dakika
Tespit Edilebilecek En Düşük Konsantrasyon (LOD) (µg/L)	3,8	3,4	2,7
Hesaplanabilecek En Düşük Konsantrason (LOQ) (µg/L)	12,6	11,4	9,0
Doğrusal Konsantrasyon Aralığı (µg/L)	6,4 – 63,5	3,2 – 63,5	3,2 – 63,5
Korelasyon Katsayısı, R²	0,991	0,992	0,995
Kalibrasyon EğrisiDenklemi	$y = 2,046x - 7.236$	$y = 2,679x - 8.276$	$y = 2,831x - 8.373$

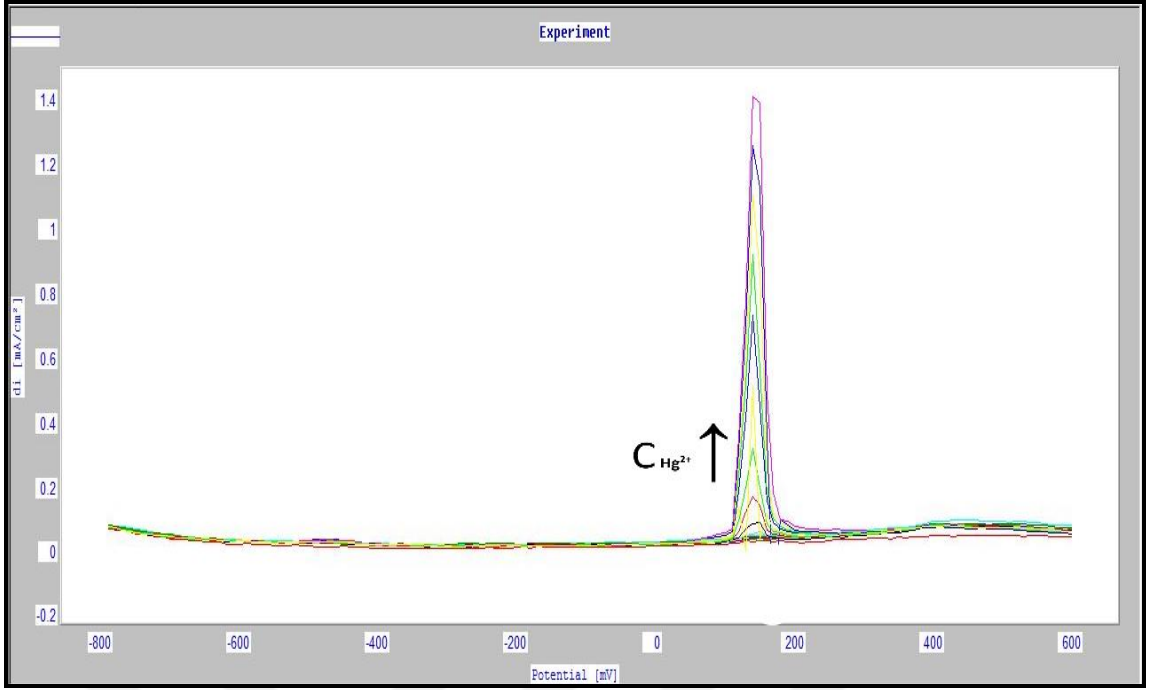
4.2.1.3 Sentetik Çözeltilerde Hg²⁺Tayini

Şekil 4. 22, Şekil 4. 23 ve Şekil 4. 24’de 100 mV/s tarama hızında sırasıyla 1 dakika, 2 dakika ve 3 dakika biriktirme süreleri için stok Hg²⁺ iyonu çözeltisinden hazırlanan farklı konsantrasyonlarda Hg²⁺ iyonu içeren çözeltilerden elde edilen SWAS voltamogramları

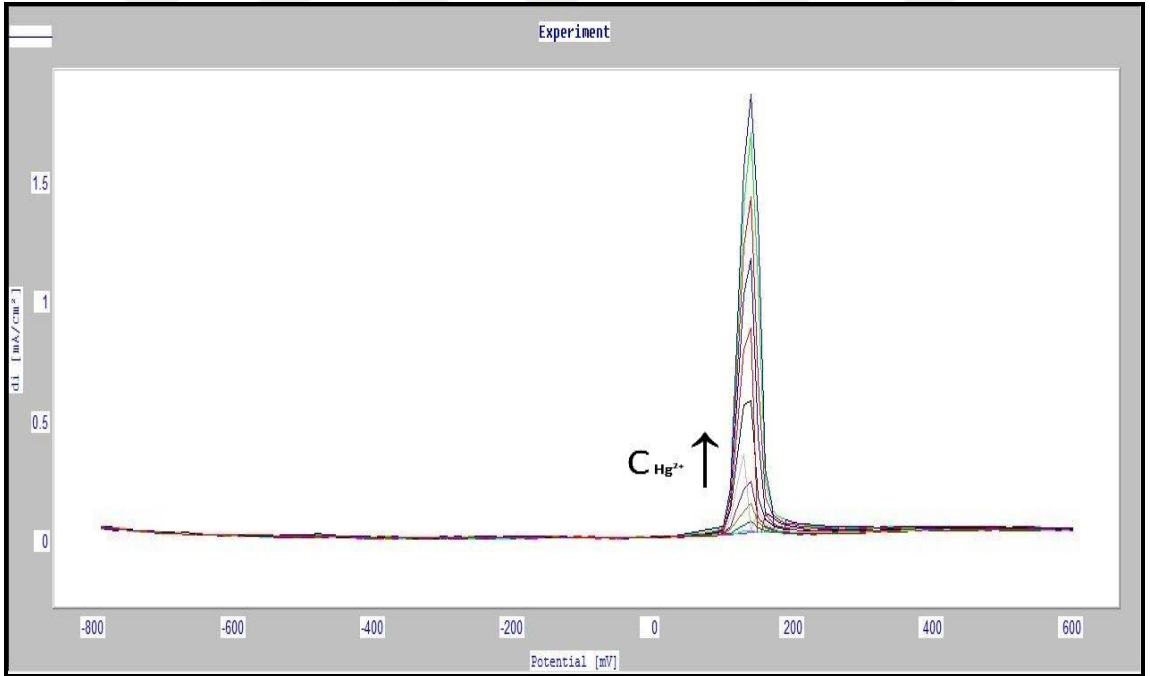
görülmektedir. Şekillerden anlaşılacağı üzere her bir biriktirme süresi için Hg^{2+} iyonu konsantrasyonu arttıkça pik şiddetlerinin de arttığı görülmektedir.



Şekil 4. 22 Hg^{2+} iyonu için 100 mV/s tarama hızında 1 dakika biriktirme süresi için alınan SWAS voltamogramları. Hg^{2+} ($\mu\text{g/L}$): 20,1; 40,1; 60,2; 80,2; 100,3; 120,4; 140,4; 160,5; 180,5; 200,6; 220,7; 240,7; 260,8

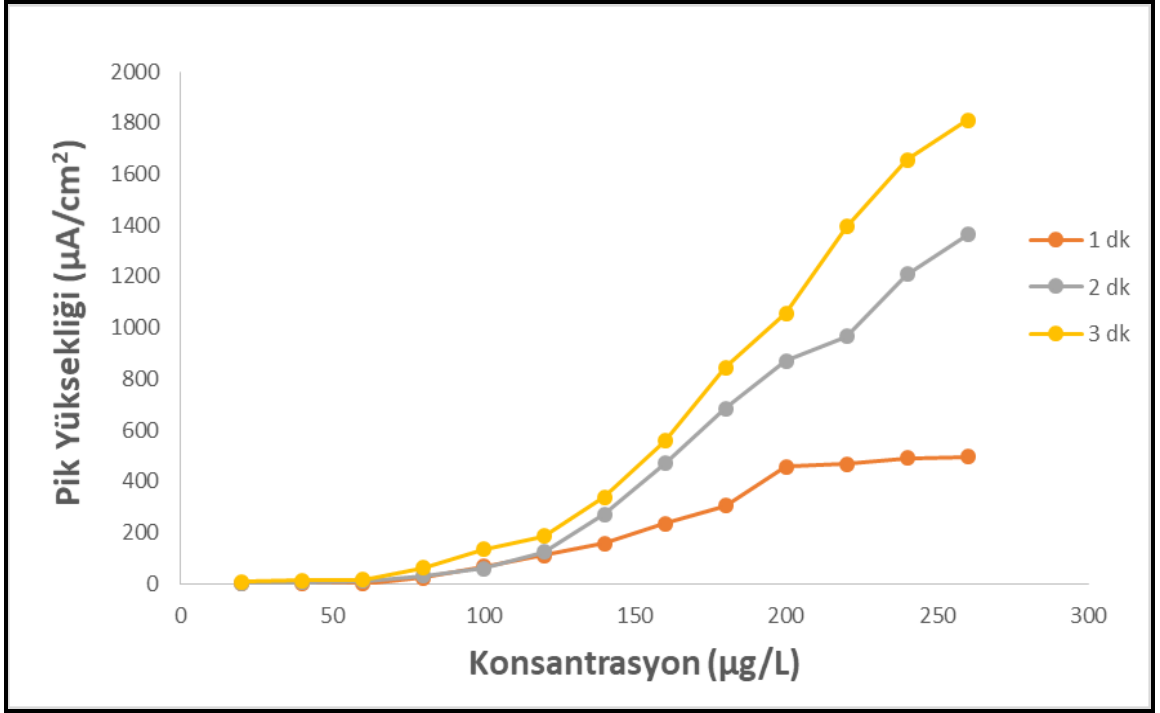


Şekil 4. $^{23}\text{Hg}^{2+}$ iyonu için 100 mV/s tarama hızında 2 dakika biriktirme süresi için alınan SWAS voltamogramları. Hg^{2+} ($\mu\text{g/L}$): 20,1; 40,1; 60,2; 80,2; 100,3; 120,4; 140,4; 160,5; 180,5; 200,6; 220,7; 240,7; 260,8

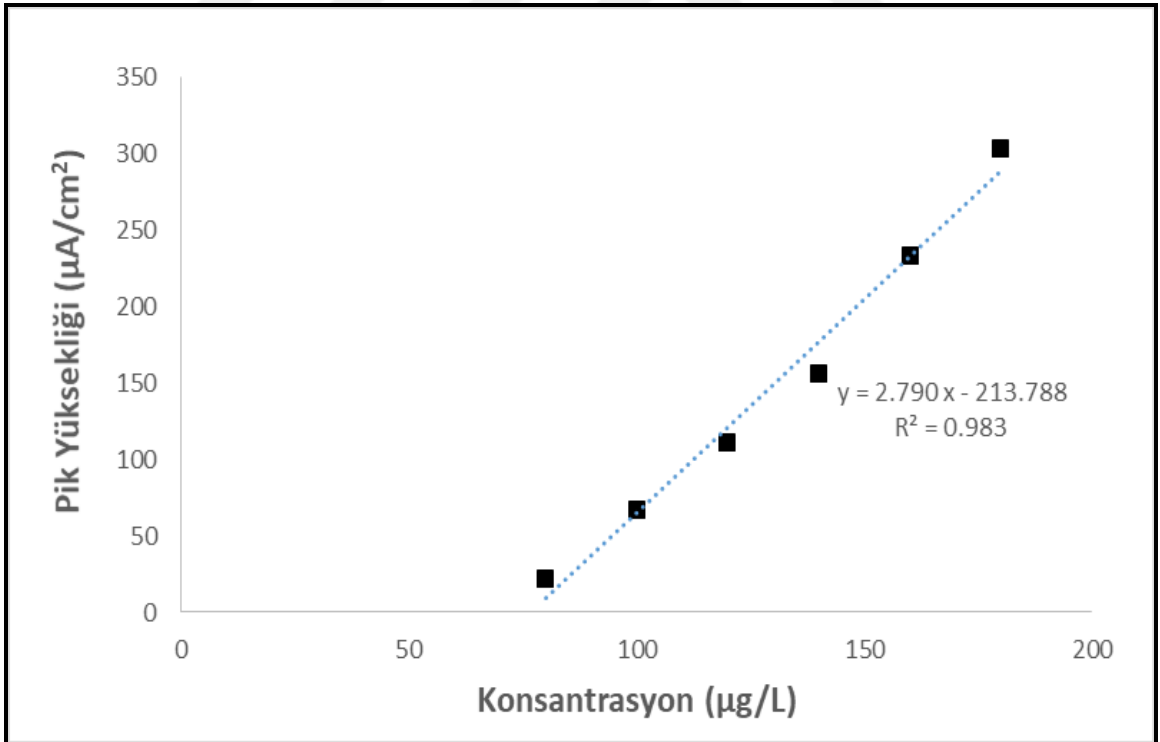


Şekil 4. $^{24}\text{Hg}^{2+}$ iyonu için 100 mV/s tarama hızında 3 dakika biriktirme süresi için alınan SWAS voltamogramları. Hg^{2+} ($\mu\text{g/L}$): 20,1; 40,1; 60,2; 80,2; 100,3; 120,4; 140,4; 160,5; 180,5; 200,6; 220,7; 240,7; 260,8

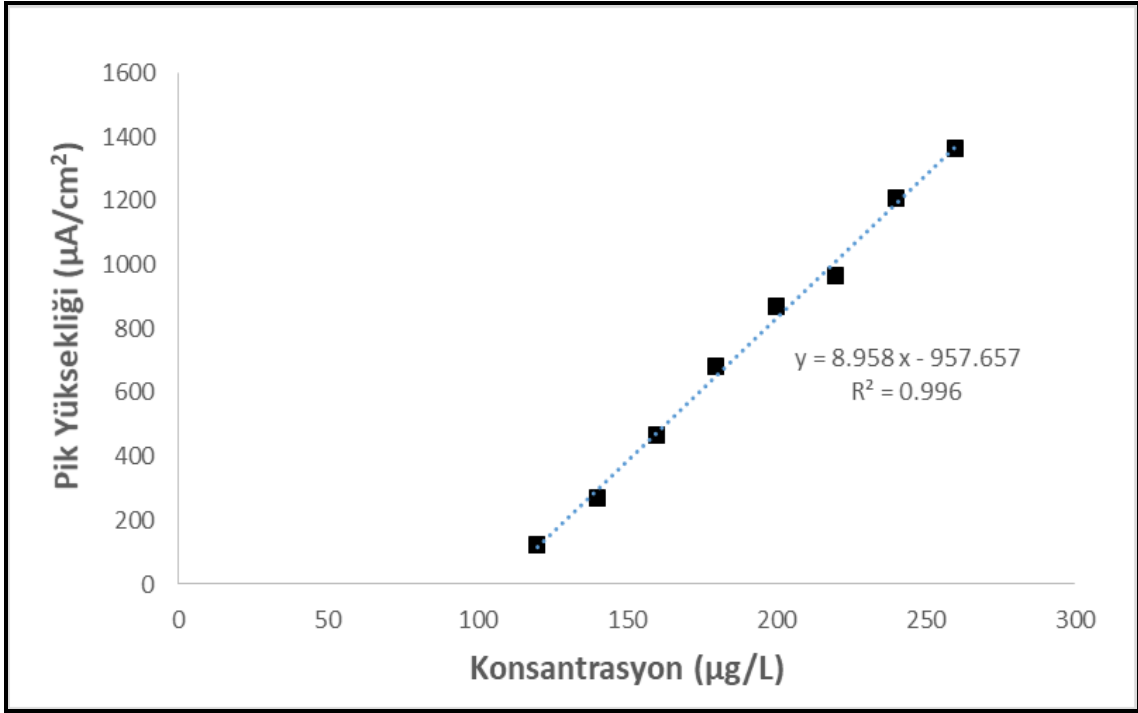
Şekil 4. 26, Şekil 4. 27 ve Şekil 4. 28’de ise farklı biriktirme sürelerinde Hg^{2+} iyonu için belirlenen doğrusal aralıklarda pik şiddetinin konsantrasyon ile değişiminin kalibrasyon eğrileri görülmektedir. Bu grafiklerden görüldüğü gibi yaklaşık $100 \mu g/L$ Hg^{2+} derişimine kadar sıyırma pik büyüklüklerinin konsantrasyonla artışı ile çok değişmediği anlaşılmaktadır. Bu derişimden sonra ise belli bir Hg^{2+} derişimine kadar pik akımı ile derişim arasında doğrusal bir ilişkinin olduğu aralık elde edilmektedir. Bunun nedeninin biriktirme sırasında metalik hale indirgenen civanın, sıyırma aşamasında suda az çözünür Hg_2Cl_2 bileşğine dönüşmesi olduğu düşünülmektedir. Sıyırma piklerinin bakır ve kurşun sıyırma piklerine kıyasla daha dar ve yarı pik yüksekliklerindeki pik genişliklerinin daha küçük olduğu görülmektedir. Bu sonuç metalik civa ve az çözünür civa türleri arasında katı hal elektrot reaksiyonunun olduğunu göstermektedir [37]. Düşük Hg^{2+} derişimleri için, elektrot yüzeyinde oluşan az miktardaki Hg_2Cl_2 ’ün elektrot yüzeyinde tutulması nedeniyle yüzeyden sıyrılarak uzaklaşması zorlaşmakta ve buna karşı gelen pik akımı düşük olmaktadır. Ayrıca, bu koşullarda elektrot yüzeyinin biriktirme aşamasında kısmen metalik civa ile kaplandığı ve yük transfer performansı çok yüksek olmadığından sıyırma sinyallerinin küçük olmasına neden olduğu söylenebilir. Hg^{2+} derişiminin yüksek olduğu çözeltilerde ise, elektrot yüzeyinin indirgenme aşamasında tamamen metalik civa ile kaplandığı ve sıyırma aşamasında oluşan Hg_2Cl_2 ’ün yüzeyden daha kolay sıyrıldığı ve buna karşı gelen pik akımlarının büyüdüğü düşünülebilir. Buna göre, konsantrasyon ile pik akımları arasında belli bir konsantrasyon aralığında doğrusal bir ilişki elde edilmektedir. Gözlemlenebilir sınırının doğrusal ilişkinin bozulduğu en düşük konsantrasyon değeri olan yaklaşık $100 \mu g/L$ değerinden daha yüksek olduğu tahmin edilebilir. Hg^{2+} tayininde daha düşük LOD ve LOQ değerlerine ulaşmak için çözünürlüğü yüksek sıyırma ürünlerinin oluşumuna olanak veren destek elektrolitleri seçilmesi, biriktirme süresinin ve tarama hızının arttırılması önerilebilir. Zira, katı faz elektrot reaksiyonlarında tarama hızının artışıyla pik akımlarında artış olmasına rağmen pik potansiyellerinde ve pik genişliklerinde önemli değişiklikler olmadığı bilinmektedir [38].



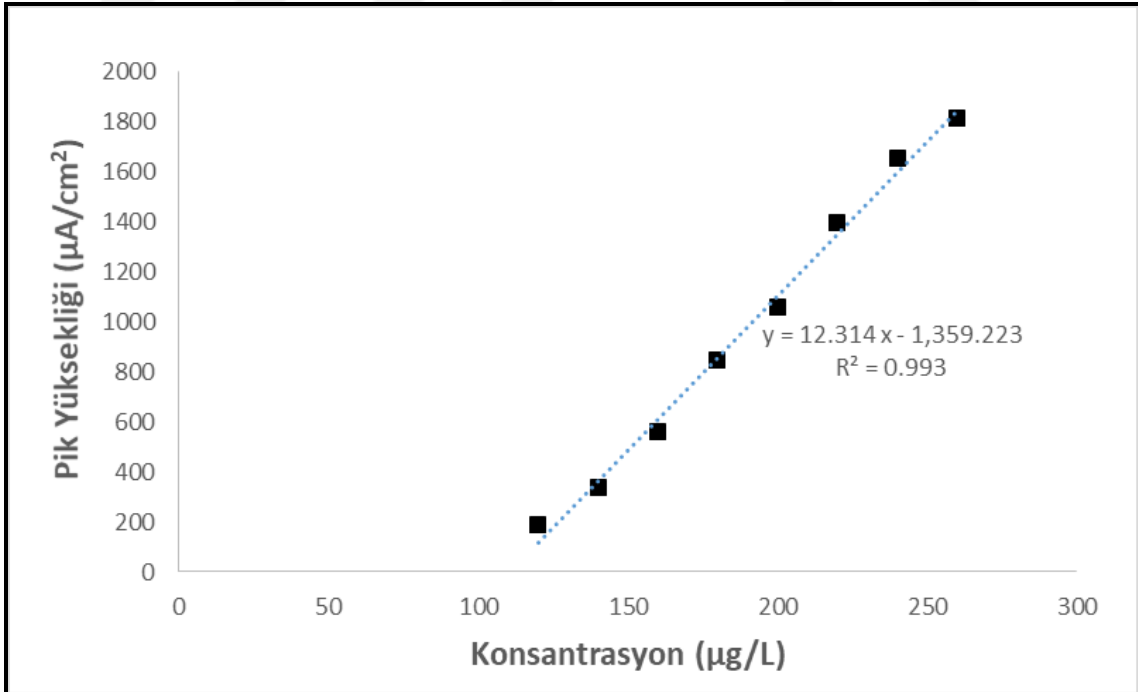
Şekil 4. 25 Hg²⁺ iyonu için 100 mV/s tarama hızında farklı biriktirme süreleri için pik şiddetinin konsantrasyon ile değişimi



Şekil 4. 26 Hg²⁺ iyonu için 100 mV/s tarama hızında 1 dakika biriktirme süresi için pik şiddetinin konsantrasyonla değişimi



Şekil 4. 27 Hg²⁺ iyonu için 100 mV/s tarama hızında 2 dakika biriktirme süresi için pik şiddetinin konsantrasyonla değişimi



Şekil 4. 28 Hg²⁺ iyonu için 100 mV/s tarama hızında 3 dakika biriktirme süresi için pik şiddetinin konsantrasyonla değişimi

Elde edilen sonuçlar Çizelge 4. 3’de ayrıntılı olarak verilmiştir. Ölçü eğrilerinin eğimlerinden anlaşıldığı kadar ölçüm duyarlılığının biriktirme süresinin artışıyla birlikte arttığı söylenebilir. Ancak, düşük Hg²⁺ derişimleri için pik akımlarının biriktirme süresindeki artışla birlikte çok değişmemesi nedeniyle biriktirme süresinin artışıyla yöntemin performansında bir iyileşme sağlanamamaktadır.

Çizelge 4. 3 Hg²⁺ iyonu için 100 mV/s tarama hızında elde edilen analitik sonuçlar

	Ön Derişirme Süresi(dakika)		
	1 dakika	2 dakika	3 dakika
Tespit Edilebilecek En Düşük Konsantrasyon (LOD) (µg/L)	>100	>100	>100
Hesaplanabilecek En Düşük Konsantrason (LOQ) (µg/L)	-	-	-
Doğrusal Konsantrasyon Aralığı (µg/L)	80,2 – 180,5	120,4 – 260,6	120,4 – 260,6
Korelasyon Katsayısı, R²	0,983	0,996	0,993
Kalibrasyon Eğrisi Denklemi	y = 2,790x – 213,788	y = 8,958x – 957,657	y = 12,314x – 1359,223

4.2.2 Cu²⁺- Pb²⁺ - Hg²⁺ Üçlü Karışımları ile İlgili Yapılan Çalışmalar

Hg²⁺, Cu²⁺ ve Pb²⁺ iyonlarından ikisi sabit konsantrasyonda tutularak diğ erinin tayinini incelemek amacıyla üçlü karışımlarda denemeler yapılmıştır. Bu çalışmaların öncesinde,

her üç iyonun da konsantrasyonunun $2,0 \times 10^{-7}$ M'dan $1,0 \times 10^{-6}$ M'a kadar arttırıldığı çözeltilerde pik akımlarının nasıl değiştiği gözlenmiştir. Şekil 29'da bu ölçümlere ait voltamogramlar verilmiştir. Görüldüğü gibi her üç iyonun da pik akımı konsantrasyon artışıyla doğrusal olarak düzenli bir şekilde artmaktadır (Hg^{2+} ve Cu^{2+} için $R^2 > 0,99$ ve Pb^{2+} için $R^2 > 0,98$). Pb^{2+} için daha düşük pik akımlarının elde edilmesinde -800 mV olarak seçilen biriktirme potansiyelinin etkisi olduğu düşünülmektedir. Daha negatif biriktirme potansiyelinin daha fazla Pb^{2+} iyonunun birikmesini sağlaması beklenebilir. Ancak bu durumda elektrot üzerinden hidrojen çıkışının da metal iyonlarının birikmesini olumsuz yönde etkileyeceği göz önünde bulundurulmalıdır. Hidrojenin civa elektrot üzerinden çıkış aşırı gerilimi yüksek olduğundan, civa içeren çözeltilerde Pb^{2+} tayini için daha negatif indirgeme potansiyeli uygulanabilir.

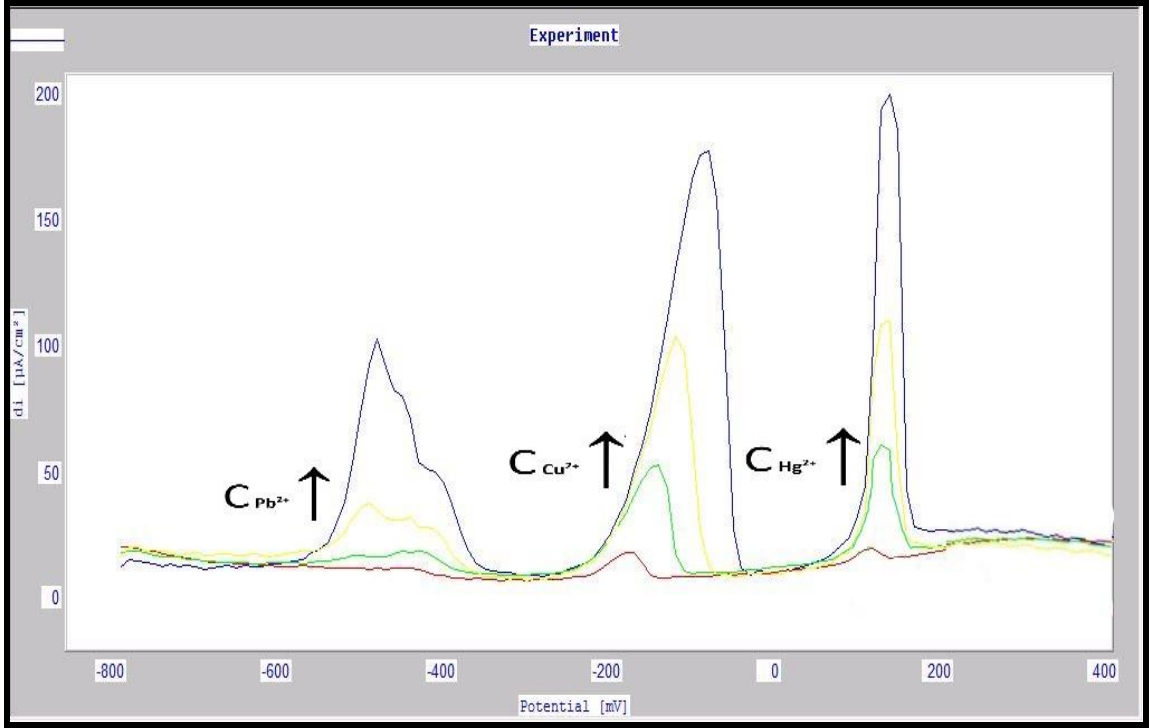
Şekil 4. 30, 4. 31 ve 4. 32'de karışımlarla yapılan çalışmalardan elde edilen voltamogramlar görülmektedir. Şekil 4. 33, 4. 43, ve 4. 35'te ise ölçümler sonucu incelenen iyonun ait ölçü eğrileri görülmektedir. Şekil 4. 30'daki voltamogramlardan görüldüğü gibi Hg^{2+} ve Pb^{2+} konsantrasyonunun sabit olduğu çözeltilerde Cu^{2+} konsantrasyonunun artışı ile buna ait pik akımlarında bir artış olmaktadır. Cu^{2+} konsantrasyonunun artışı civa sıyırma pik büyüklüğünü hemen hemen hiç etkilemezken, kurşun sıyırma pikinin gittikçe küçülmesine neden olmaktadır. Cu^{2+} iyonu için çizilen ölçü eğrisinden görüldüğü gibi, tekli ve üçlü karışımdaki ölçü eğrilerinin eğimleri çok farklı olmamakla birlikte doğrusal çalışma aralığının alt sınırı, sadece Cu^{2+} içeren çözeltiler için elde edilen sınırdan daha yüksektir. Çalışılan koşullarda bu değer altındaki Cu^{2+} konsantrasyonlarında Hg^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarının girişim etkisi nedeniyle doğrusallık bozulmaktadır. Tekli çözeltiden farklı olarak yaklaşık $20 \mu\text{g/L}$ Cu^{2+} konsantrasyondan daha düşük çözeltiler için doğrusal çalışma aralığı içinde yer alansinyal alınabilmektedir.

Hg^{2+} ve Cu^{2+} konsantrasyonunun sabit olduğu çözeltilerde Pb^{2+} tayini için Şekil 4. 31 ve 4.34'teki voltamogramlar ve ölçü eğrisiyle Pb^{2+} tekli çözeltileri için elde edilen sonuçlardan görüldüğü gibi, Hg^{2+} ve Cu^{2+} varlığı özellikle daha düşük Pb^{2+} çözeltilerinde Pb^{2+} 'ya ait pik akımının konsantrasyon arttıkça artmasına neden olmaktadır. Tekli çözeltisiyle karşılaştırıldığında doğrusal aralıktaki ölçü eğrisinin eğimi çok daha yüksek olmaktadır. Hg^{2+} ve Cu^{2+} pikleri ise hemen hemen sabit kalmaktadır. Buna göre,

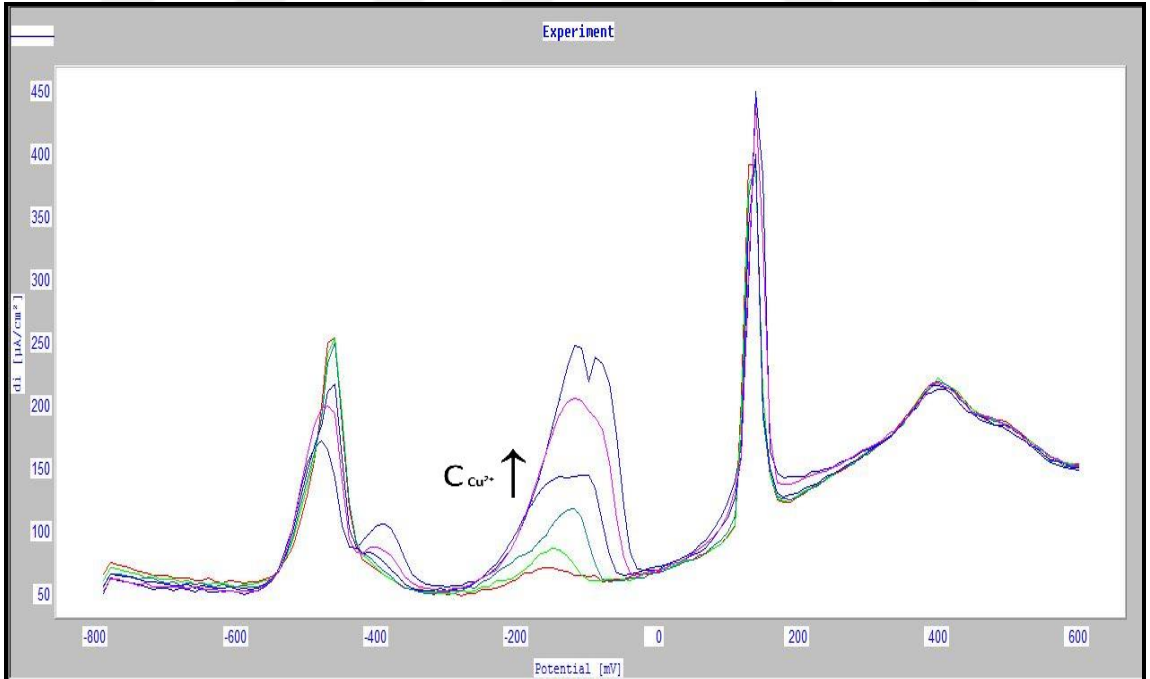
özellikle Hg^{2+} varlığı indirgeme ile oluşan metalik civanın hem hidrojen çıkışının önlenmesi ile kurşunun birikmesini arttırması hem de kurşunun sıyrılması için iyi bir elektrot yüzeyi sağlaması bakımından yararlı görünmektedir. Buna karşın, Pb^{2+} birikme aşamasında kimyasal etkiler bakımından Hg^{2+} ve Cu^{2+} ile rekabet halinde olduğundan düşük derişimlerde Pb^{2+} için biriken miktar az ve pik akımları düşük olmaktadır.

Pb^{2+} ve Cu^{2+} konsantrasyonunun sabit olduğu çözeltilerde Hg^{2+} tayini için elde edilen voltamogram ve ölçü eğrisiyle Hg^{2+} tekli çözeltileri için elde edilen sonuçlardan görüldüğü gibi, Pb^{2+} ve Cu^{2+} varlığı Hg^{2+} 'ya ait pik akımlarını tekli çözeltilisiyle karşılaştırıldığında önemli oranda azalmaktadır. Sabit derişimdeki Pb^{2+} ve Cu^{2+} 'ya ait sıyırma pik akımlarında ise Hg^{2+} derişimi arttıkça özellikle kurşun için daha belirgin olarak artış ortaya çıkmaktadır. Bu sonuç, yukarıda bahsedildiği gibi metal iyonlarının birikmesinde hem kimyasal hem de elektrokimyasal etkilerin rol oynadığını göstermektedir.

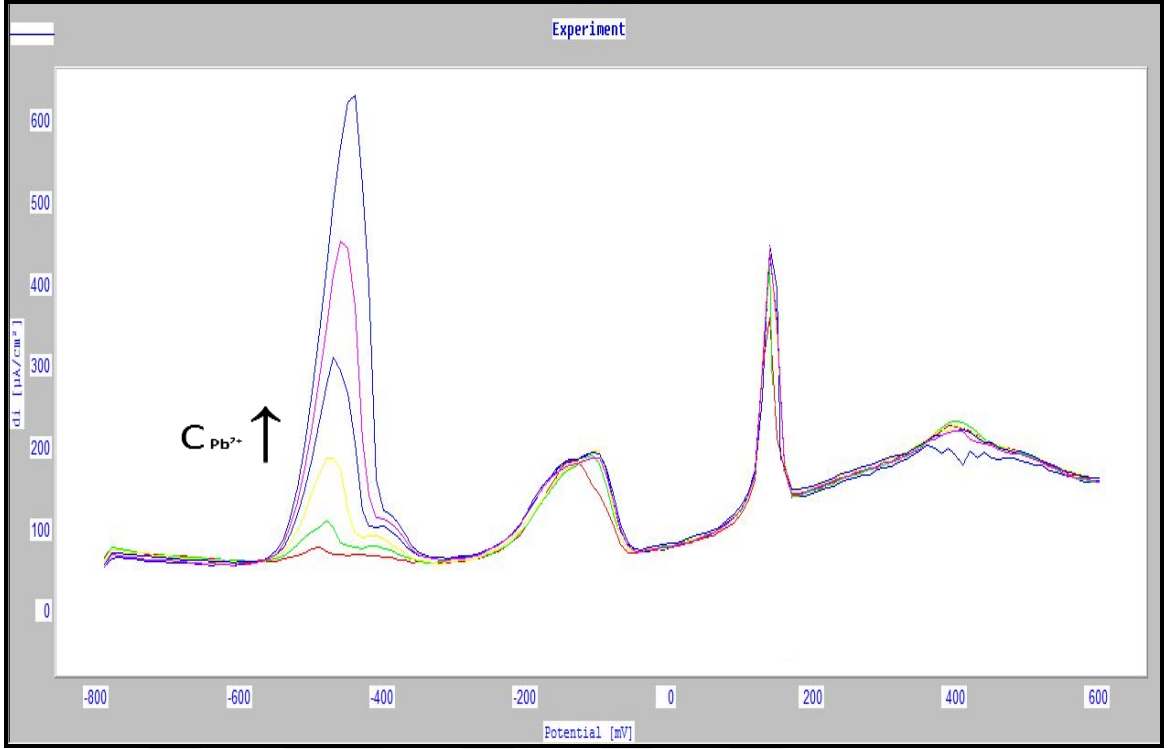
İncelenen bu üç iyonun birlikte bulunduğu çözeltilerde girişim etkilerinin incelenmesi amacıyla yapılan bu çalışmalarda girişim etkisi incelenen metal iyonlarının derişimi 1.0×10^{-6} M olarak seçilmiştir. Doğal sular, içme suyu gibi örneklerde bu iyonların daha düşük konsantrasyon seviyelerinde bulunması beklenir. Bu bakımdan, incelenen iyonların bu gibi örneklerde girişim etkileri olmadan tayin edilebileceği söylenebilir. Bölüm 4. 4'te verilecek olan standart atık su numunesinde Cu tayininde görüleceği gibi, çok çeşitli diğer metal türlerini içeren numunelerde uygun deneysel koşullar seçilerek incelenen metal iyonlarının 10^{-7} - 10^{-8} M düzeyindeki derişimlerde doğru ve duyarlı bir şekilde tayin edilebileceği anlaşılmaktadır.



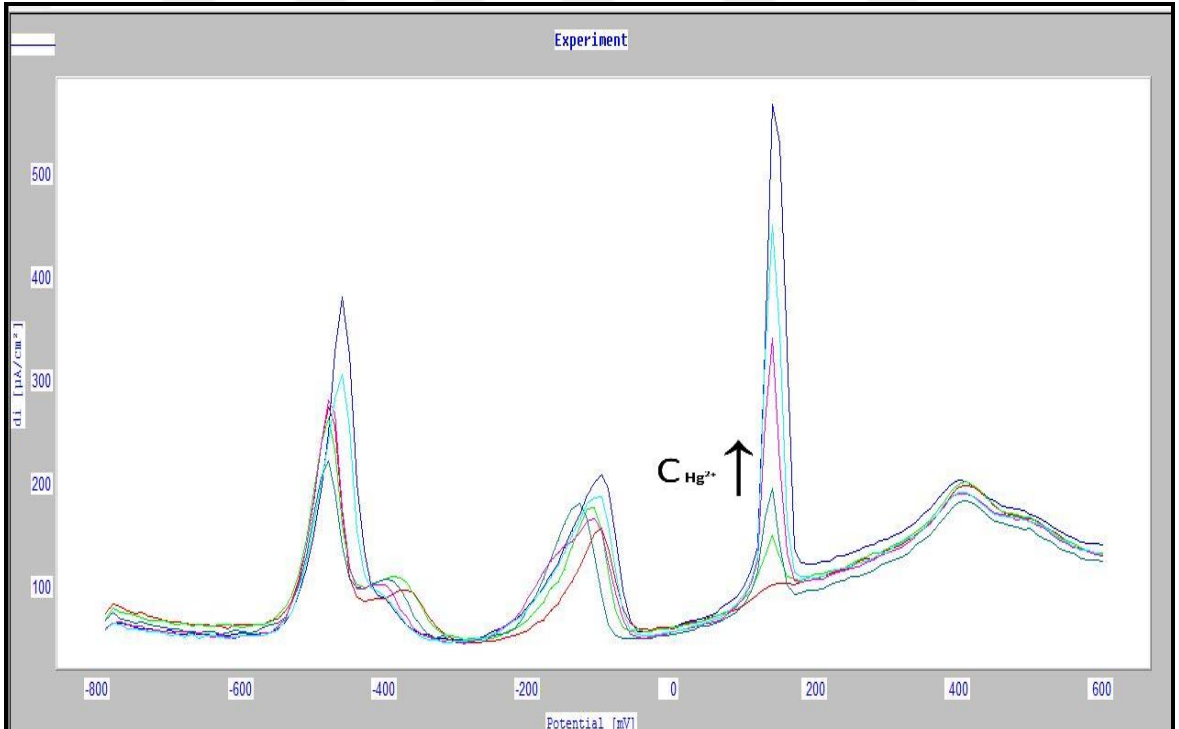
Şekil 4. 29. $40,1 - 200,6 \mu\text{g/L Hg}^{2+}$, $12,7-63,5 \mu\text{g/L Cu}^{2+}$ ve $41,4-207 \mu\text{g/L Pb}^{2+}$ içeren çözeltilerde 100 mV/s tarama hızında 2 dakika biriktirme süresi için alınan SWAS voltamogramları.



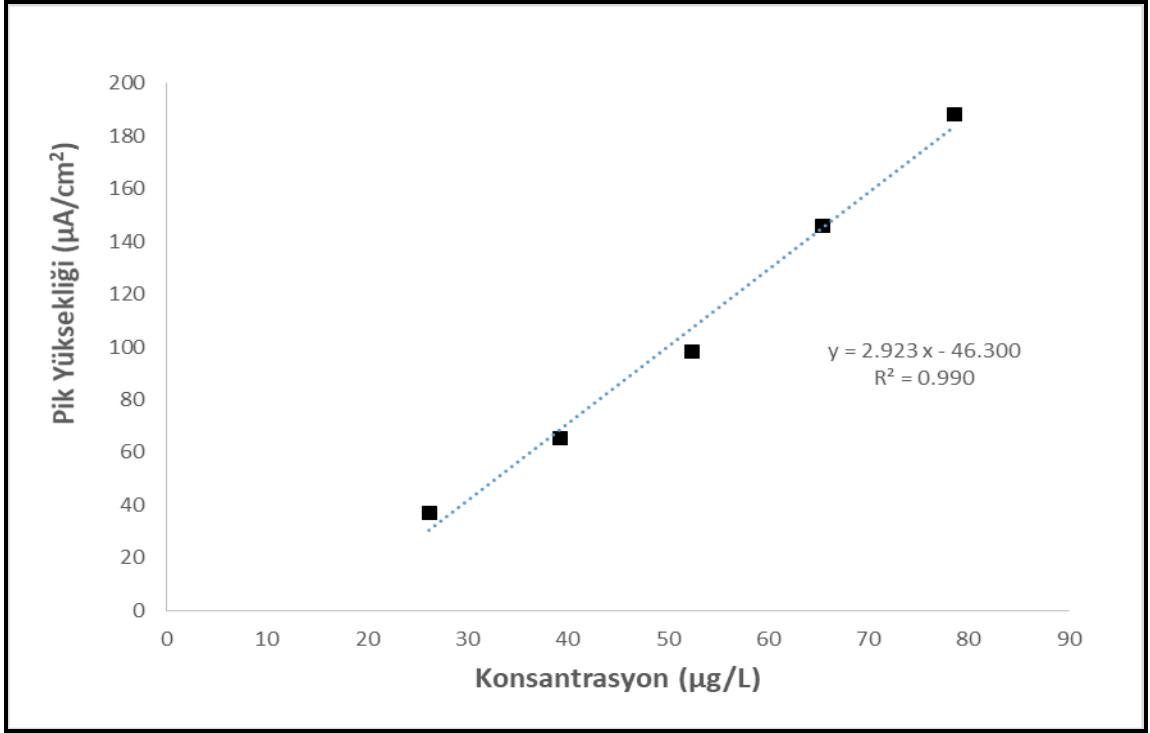
Şekil 4. 30 $200,6 \mu\text{g/L Hg}^{2+}$ ve $207 \mu\text{g/L Pb}^{2+}$ iyonu varlığında Cu^{2+} iyonu için 100 mV/s tarama hızında 2 dakika biriktirme süresi için alınan SWAS voltamogramları



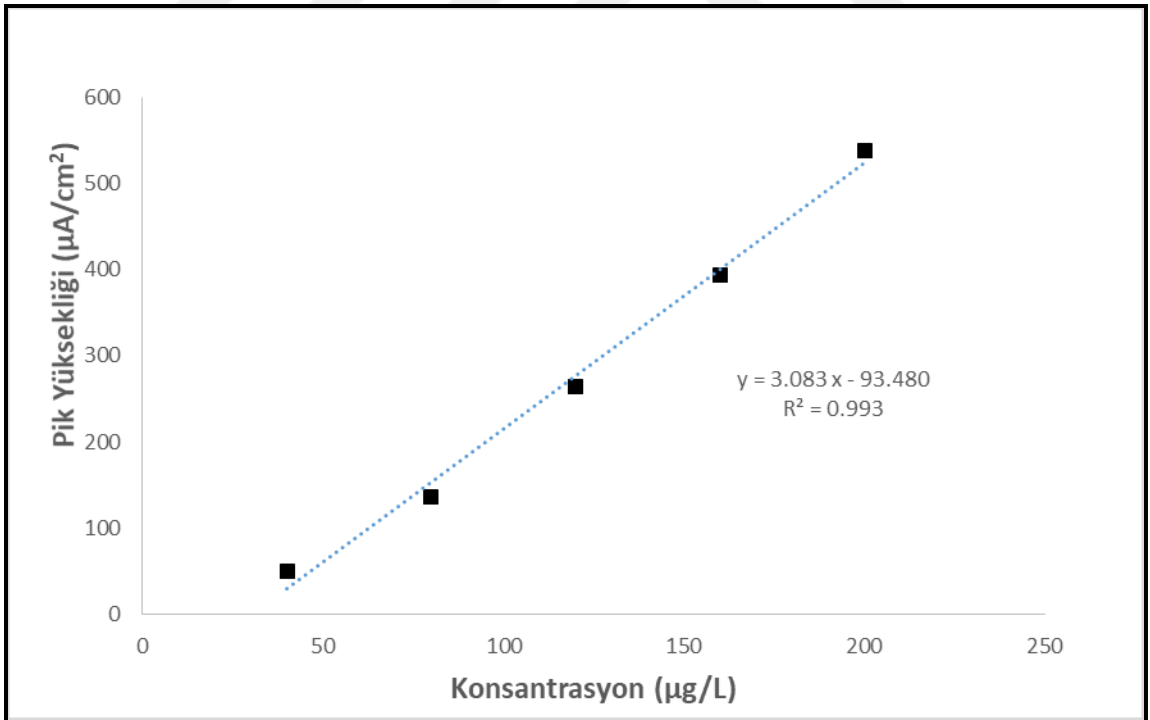
Şekil 4. 31 $200,6 \mu\text{g/L Hg}^{2+}$ ve $63,5 \mu\text{g/L Cu}^{2+}$ iyonu varlığında Pb^{2+} iyonu için 100 mV/s tarama hızında 2 dakika biriktirme süresi için alınan SWAS voltamogramları



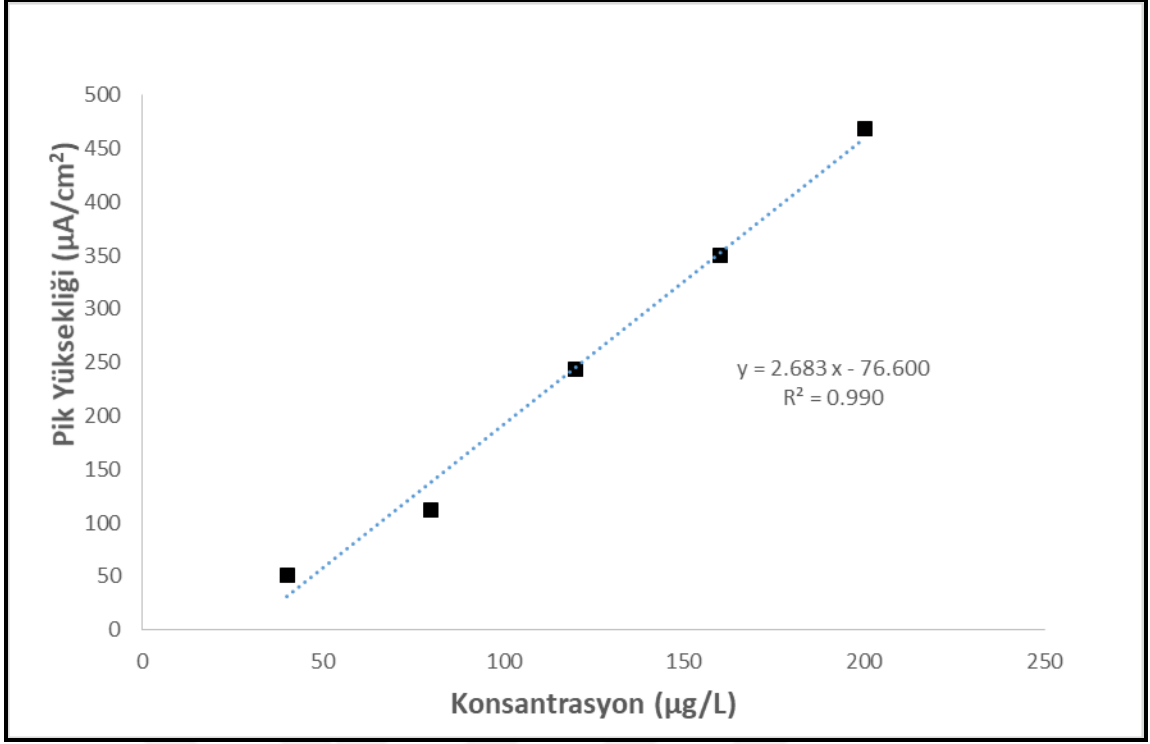
Şekil 4. 32 $207 \mu\text{g/L Pb}^{2+}$ ve $63,5 \mu\text{g/L Cu}^{2+}$ iyonu varlığında Hg^{2+} iyonu için 100 mV/s tarama hızında 2 dakika biriktirme süresi için alınan SWAS voltamogramları



Şekil 4. 33 200,6 µg/L Hg²⁺ ve 207 µg/L Pb²⁺ iyonu varlığında Cu²⁺ iyonu için 100 mV/s tarama hızında 2 dakika biriktirme süresi için pik şiddetinin konsantrasyon ile değişimi



Şekil 4. 34 200,6 µg/L Hg²⁺ ve 63,5 µg/L Cu²⁺ iyonu varlığında Pb²⁺ iyonu için 100 mV/s tarama hızında 2 dakika biriktirme süresi için pik şiddetinin konsantrasyon ile değişimi



Şekil 4. 35 200 µg/L Pb²⁺ ve 63,5 µg/L Cu²⁺ iyonu varlığında Hg²⁺ iyonu için 100 mV/s tarama hızında 2 dakika biriktirme süresi için pik şiddetinin konsantrasyon ile değişimi

4.3 Elektrodun Tekrarlanabilirliği ve Ömrü

Elektrodun tekrarlanabilirliğinin incelenmesi amacıyla 63.5 µg/L Cu²⁺ içeren çözelti için 2 dakikalık ön deriştirme süresinde 100 mV/s tarama hızında 5 ölçüm gerçekleştirilmiştir. Ölçülen pik akımları için bağıl standart sapma % 1,63 olarak bulunmuştur. Elektrot kullanılmadığı zaman havayla teması kesilecek şekilde tutulmuştur. Kullanılacağı zaman saf suyla yıkama sonrası destek elektrolitinde sıyırma voltamogramı kaydedilerek zemin akımında değişiklik olup olmadığı kontrol edilmiştir. Bu işlem benzer zemin voltamogramları elde edilene kadar tekrarlanmıştır. Bu koşullarda aynı elektrot yüzeyiyle 63.5 µg/L Cu²⁺ içeren çözelti için 2 dakikalık ön deriştirme süresinde 100 mV/s tarama hızında bir hafta arayla yapılan 5 ölçüm sonucu pik akımlarındaki bağıl standart sapma % 8 bulunmuştur. Bu sonuçlar elektrodun tekrarlanabilirliğinin ve ömrünün iyi olduğunu göstermektedir. Gerektiğinde polimer kaplı ULTEM/grafit kompozit elektrot yüzey tabakası şırınga elektrodun pistonu yardımıyla itilerek temizlenebilmekte ve yeniden kaplama yapma imkanı olmaktadır. Ancak, bu durumda yüzey alanındaki değişiklik nedeniyle aynı pik akımlarını elde etmek

zor olmaktadır. Farklı şırıngalarla hazırlanan elektrotlarda da yüzey alanlarındaki farklılık nedeniyle bu durumla karşılaşmıştır. Buna rağmen standart çözeltilerle şartlandırma ve yeni bir kalibrasyonla elektrodun tekrar kullanılması mümkündür.

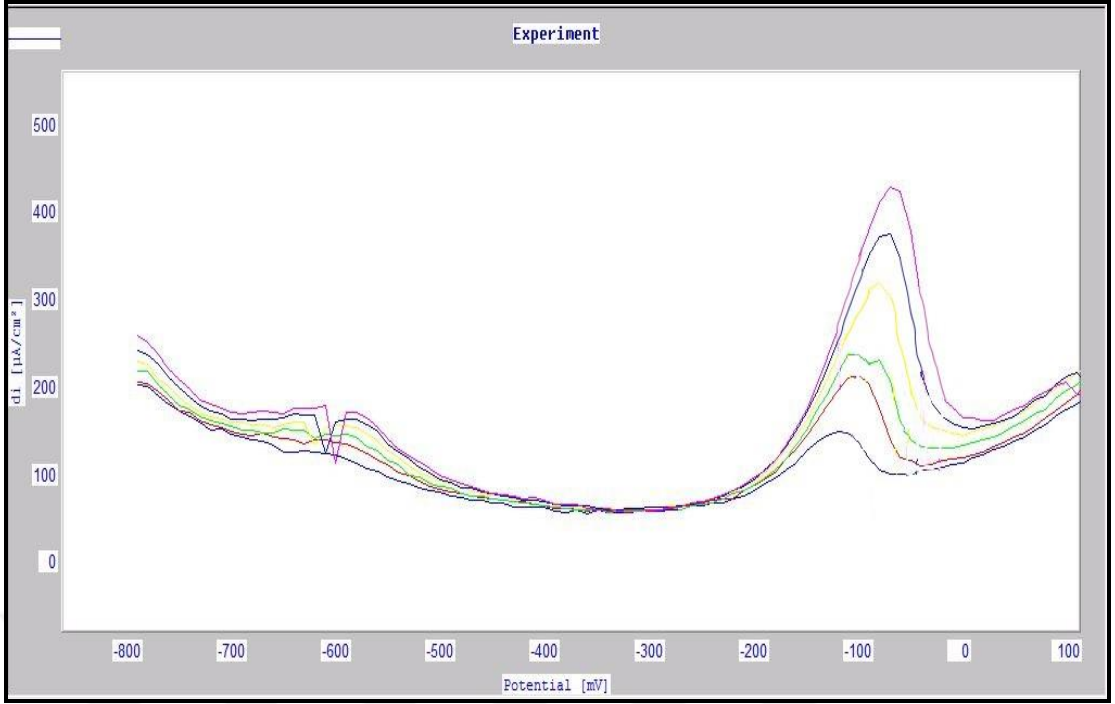
4.4 Gerçek Örneklerle Yapılan Analizler

Geliştirilen yöntemin tayin sınırlarının ve doğrusal çalışma aralıklarının bulunmasının ardından, gerçek örneklerdeki performansının değerlendirilmesi amacıyla denemeler gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla örnek olarak standart atık su seçilmiştir.

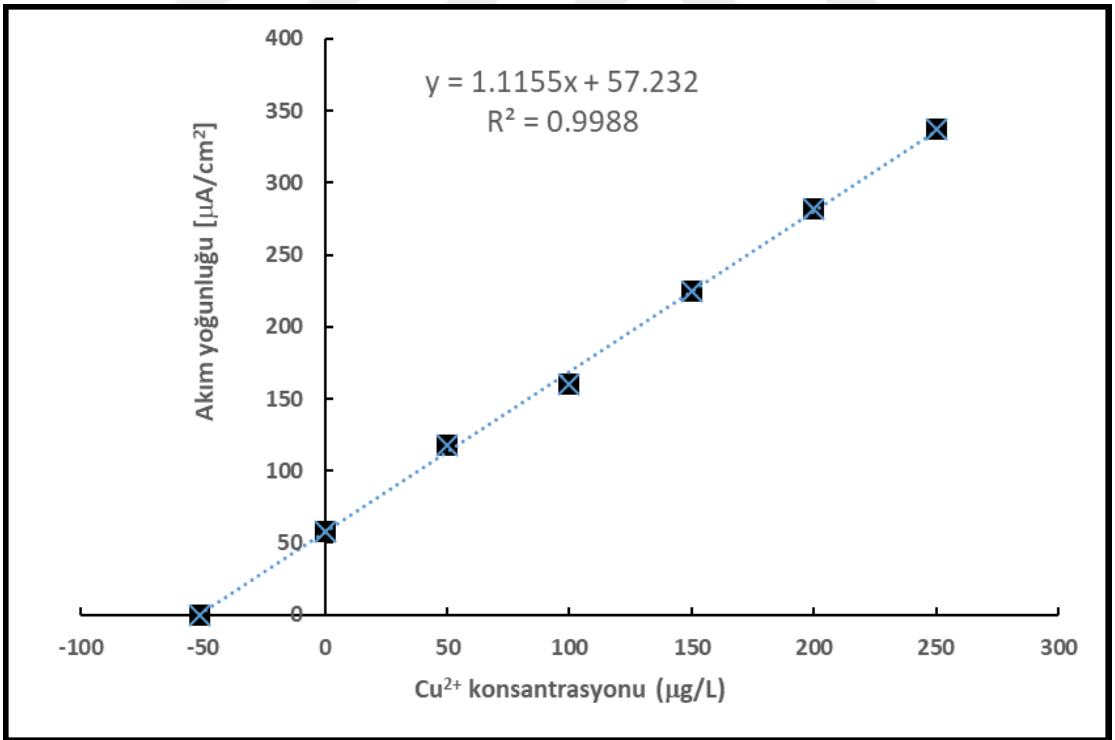
Standart atık su numunesi Çizelge 4.4'te verilen konsantrasyonda türleri içermektedir. Bu çözelti 200 kat seyreltilerek standart katma yöntemiyle Cu tayini yapılmıştır. Seyreltilmiş numune 50 µg/L Cu derişimine karşı gelmektedir. Şekil 4.38'de numune çözeltisi ve Cu²⁺ standardı katılmış numune çözeltileri için 3 dakika biriktirmeden sonra kaydedilen voltamogramlar, Şekil 4.39'da ise standart katma ölçü eğrisi görülmektedir. Ölçü eğrisinden Cu²⁺ konsantrasyonu 51,3±9,4 (n=3)µg/L olarak bulunmuştur. Bu sonuç seyreltilmiş atık su standardındaki Cu derişimi ile uyum içindedir.

Çizelge 4. 4 Atık su standardının içerdiği metal iyonları ve konsantrasyonları

Metal İyonu	Konsantrasyon mg/L	Metal İyonu	Konsantrasyon mg/L	Metal İyonu	Konsantrasyon mg/L
Ag	0,02	Na	0,1	Cr	0,02
Ca	0,002	Tl	5,0	Mg	0,002
Fe	20,0	As	0,2	Pb	0,1
Mo	0,04	Co	10,0	Zn	10,0
Se	0,5	K	0,5	Be	5,0
Al	20,0	Ni	10,0	Cu	10,0
Cd	0,02	V	20,0	Mn	10,0
Hg	0,2	Ba	0,003	Sb	5,0



Şekil 4. 38 200 kat seyreltilmiş atık suda Cu^{2+} için 100 mV/s tarama hızında 3 dakika biriktirme süresi için alınan SWAS voltamogramları



Şekil 4. 39 200 kat seyreltilmiş atık suda Cu^{2+} için 100 mV/s tarama hızında 3 dakika biriktirme süresi için ölçü eğrisi.

4.5 Sonuçlar

Bu alışmada, ULTEM/Grafit esaslı kompozit elektrot hazırlanmış ve bu elektrot elektropolimerizasyonla poli(2-amino-1,3,4-tiyadiazol) filmiyle kaplanmıştır. Bu elektrotlar SEM-EDS yöntemiyle karakterize edilmiştir. Modifiye edilmiş bu ULTEM/Grafit elektrotlar Pb^{2+} , Cu^{2+} ve Hg^{2+} iyonlarının kare dalga anodik sıyırma voltametriyle tayinlerinde kullanılmıştır. Elde edilen veriler aşağıda sıralanmıştır.

ULTEM/Grafit elektrot elektropolimerizasyonla poli(2-amino-1,3,4-tiyadiazol) filmiyle kaplanarak etkinliği artırılmıştır. Elektropolimerizasyon ile modifiye edilen elektrot ile modifiye edilmeyen elektrot kullanılarak çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan modifiye elektrodun modifiye edilmeyen elektroda kıyasla çalışılan her  iyonun da tayininde daha yüksek cevap verdiği gözlenmiştir.

Pb^{2+} , Cu^{2+} ve Hg^{2+} iyonlarının sentetik zelteleriyle çalışmalar yürütülmüştür. Bu çalışmalarda öncelikle potansiyel tarama hızının sinyale etkisi incelenmiş ve en uygun potansiyel tarama hızı değeri 100mV/s olarak belirlenmiştir.

Bir sonraki aşamada biriktirme sürelerinin yöntem üzerindeki etkisi incelenmiş olup 1, 2 ve 3 dakika olmak üzere üç farklı biriktirme süresinde denemeler yapılmıştır. Her 3 iyon için biriktirme süreleri artışıyla sinyal büyüklüklerinin arttığı gözlenmiştir. Pb^{2+} ve Hg^{2+} iyonları için bu fark oldukça belirgin olup, Cu^{2+} iyonu ile elde edilen sonuçlarda 2 ve 3 dakikalık biriktirme sürelerinde belirgin bir fark gözlenmemiştir. Biriktirme süresinin arttırılmasıyla daha düşük tayin sınırlarına ulaşılabileceği görülmüştür.

Her  iyon için 1, 2 ve 3 dakikalık biriktirme süreleri için farklı derişim aralıklarında zelteler kullanılarak kalibrasyon grafikleri oluşturulmuştur. Bu grafiklerdeki doğrusal derişim aralıkları belirlenmiştir. 0.983 – 0.998 aralığında değişmekte olan korelasyon katsayı değerleri derişimle pik büyüklükleri arasında yüksek doğrusallığı işaret etmektedir.

Pb^{2+} , Cu^{2+} ve Hg^{2+} iyonları için üç farklı biriktirme süresinde sistemin sahip olduğu gözlenebilme (LOD) ve tayin (LOQ) sınırları belirlenmiştir. Biriktirme süresinin arttırılmasıyla daha düşük tayin sınırlarına ulaşılabileceği görülmüştür.

Bu çalışmalar üç iyonun birlikte bulunduğu çözeltiler için 2 dakikalık biriktirme süresiyle tekrarlanmıştır. Her bir iyonun etkisinin incelenmesi amacıyla denemelerde araştırılan iyon derişimleri artırılırken diğer iki iyon derişimi sabit tutulmuştur. Elde edilen veriler ışığında ortamda yabancı iyonun varlığı girişim yaratarak sinyal seviyesinde azalmaya neden olduğu gözlenmiştir.

Elektropolimerizasyon ile modifiye edilmiş ULTEM/Grafit elektrodun gerçek çözeltilerdeki davranışının incelenmesi amacıyla standar atık su numunesiyle çalışmalar yapılmıştır. Yapılan bu çalışma sonucunda standart atık su numunesinde verilen Cu konsantrasyonu ile uyumlu sonuçlar elde edilmiştir. Standart katma yöntemi uygulanarak yapılan bu çalışma ile yabancı iyon varlığında da elektrodun başarılı bir şekilde çalıştığı görülmüştür.

KAYNAKLAR

- [1] Yüce, M., (2011). "Bazı Ağır Metallerin Tayininde Kullanılmak Üzere Mikrobiyal Biyosensör Geliştirilmesi", Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Biyoteknoloji Enstitüsü, Ankara.
- [2] Bard, A.J. ve Faulkner L.R., (2001). "Electrochemical Methods Fundamentals and Applications, 2nd Edition", John Wiley & Sons, Ltd., New York.
- [3] Buffle, J. ve Tercier-Waeber, M.-L., (2000), "In situ Voltammetry: Concepts and Practice for Trace Analysis and Speciation", ed. J. Buffle and G. Horvai, Wiley, Chichester.
- [4] Adraoui, I., El Rhazi, M., Amine, A., Idrissi, L., Curulli, A., ve Palleschi G., (2005), "Lead Determination by Anodic Stripping Voltammetry Using a p-Phenylenediamine Modified Carbon Paste Electrode" *Electroanalysis*, 17, 685-693.
- [5] Wu, K., Hu, S., Fei, J. ve Bai, W., (2003), "Mercury-free simultaneous determination of cadmium and lead at a glassy carbon electrode modified with multi-wall carbon nanotubes" *Anal. Chim. Acta*, 489, 215-221.
- [6] Svancara, I., Galik, M. ve Vytras, K., (2007). "Stripping voltammetric determination of platinum metals at a carbon paste electrode modified with cationic surfactants", *Talanta*, 72: 512-518.
- [7] Kefala, G., Economou, A., Voulgaropoulos, A. ve Sofoniou, M., (2003), "A study of bismuth-film electrodes for the detection of trace metals by anodic stripping voltammetry and their application to the determination of Pb and Zn in tapwater and human hair" *Talanta*, 61, 603-610.
- [8] Monterroso C.S., Caparuça H.M. ve Duarte A.C., (2005), "Ion-exchange and permselectivity properties of poly(sodium 4-styrenesulfonate) coatings on glassy carbon: application in the modification of mercury film electrodes for the direct voltammetric analysis of trace metals in estuarine waters" *Talanta*, 65, 644-653.
- [9] Jia, J., Cao, L. ve Wang Z., (2007), "Properties of Poly(sodium 4-styrenesulfonate)-Ionic Liquid Composite Film and Its Application in the Determination of Trace Metals Combined with Bismuth Film Electrode" *Electroanalysis*, 19, 542-549.

- [10] Rahman, M.A., Won, M.-S. ve Shim, Y.-B., (2003) "Characterization of an EDTA Bonded Conducting Polymer Modified Electrode: Its Application for the Simultaneous Determination of Heavy Metal Ions" *Anal. Chem.*, 75(5), 1123-1129.
- [11] Rahman, M.A., Park, D.S., Won, M.-S., Park, S.-M. ve Shim, Y.-B., (2004), "Selective Electrochemical Analysis of Various Metal Ions at an EDTA Bonded Conducting Polymer Modified Electrode" *Electroanalysis*, 16(16), 1366-1370.
- [12] Heitzmann, M., Basaez, L., Brovelli, F., Bucher, C., Limosin, D., Pereira, E., Rivas, B.L., Royal, G., Saint-Aman, E. ve Moutet, J.-C., (2005), "Voltammetric Sensing of Trace Metals at a Poly(pyrrole-malonic acid) Film Modified Carbon Electrode" *Electroanalysis*, 17(21), 1970-1976.
- [13] Oztekin, Y., Yazicigil, Z., Ramanaviciene, A. ve Ramanavicius, A., (2011), "Square wave voltammetry based on determination of copper (II) ions by polyluteolin- and polykaempferol-modified electrodes" *Talanta*, 85(2), 1020-1027.
- [14] Jiang, Y.N., Luo, H.Q. ve Li N.B., (2006) "Determination of Copper(II) by Anodic Stripping Voltammetry at a 2,5-Dimercapto-1,3,4-thiadiazol Self-assembled Monolayer-based Gold Electrode" *Anal. Sci.*, 22, 1079-1083.
- [15] Wu, Y., Li, N.B. ve Luo, H.Q., (2008), "Electrochemical determination of Pb(II) at a gold electrode modified with a self-assembled monolayer of 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole" *Microchim. Acta*, 160, 185-190.
- [16] Cesarino, I., Marino G., Matos J.d.R. ve Cavalheiro E.T.G., (2008a). "Evaluation of a Carbon Paste Electrode Modified with Organofunctionalised SBA-15 Nanostructured Silica in The Simultaneous Determination Of Divalent Lead, Copper and Mercury Ions", *Talanta*, 75, 15-21.
- [17] Cesarino I. Ve Cavalheiro E.T.G., (2008b). "Thiol-functionalized Silica Thin Film Modified Electrode in Determination of Mercury Ions in Natural Water", *Electroanalysis*, 20, 2301-2309.
- [18] Cesarino I., Cavalheiro E.T.G. ve Brett C.M.A., (2010). "Simultaneous Determination of Cadmium, Lead, Copper and Mercury Ions Using Organofunctionalized SBA-15 Nanostructured Silica Modified Graphite-Polyurethane Composite Electrode", *Electroanalysis*, 22, 61-68.
- [19] Stefanova S. ve Pikna L., (2011). "Optimization of conditions for preparation of carbon origin solid electrodes modified with carbon nanotubes" *Part. Sci. Technol.*, 29, 311-319.
- [20] Kalimuthu, P. ve John, S.A., (2009a). "Modification of Electrodes with Nanostructured Functionalized Thiadiazole Polymer Film and its Application to the Determination of Ascorbic Acid", *Electrochimica Acta*, 55(1): 183-189.
- [21] Kalimuthu, P. ve John, S.A., (2009b). "Nanostructured Electropolymerized Film of 5-amino-2-mercapto-1,3,4-thiadiazole on Glassy Carbon Electrode for the Selective Determination of L-cysteine", *Electrochemistry Communications*, 11(2): 367-370.

- [22] Kalimuthu, P. ve John, S.A., (2010). "Simultaneous Determination of Ascorbic Acid, Dopamine, Uric Acid and Xanthine Using a Nanostructured Polymer Film Modified Electrode", *Talanta*, 80(5): 1686-1691.
- [23] Kalimuthu, P. ve John, S.A., (2011). "Selective Determination of Norepinephrine in the Presence of Ascorbic and Uric Acids Using an Ultrathin Polymer Film Modified Electrode", *Electrochimica Acta*, 56(5): 2428-2432.
- [24] (Dias Filho N.L., do Carmo D.R. ve Rosa A.H., (2006). "An electroanalytical application of 2-aminothiazole-modified silica gel after adsorption and separation of Hg(II) from heavy metals in aqueous solution", *Electrochimica Acta*, 52(3): 965-972.
- [25] Flato, J.B., (1972). "The Renaissance in Polarographic and Voltammetric Analysis", *Analytical Chemistry*, 44: 75A-87A.
- [26] Wang, J., (2000). *Analytical Electrochemistry, Second Edition*, John Wiley & Sons Inc. Publication, New York.
- [27] Skoog, D.A., Holler, F.J. ve Nieman, T.A., (1998). *Enstrümantal Analiz İlkeleri*, Bilim Yayıncılık, Ankara.
- [28] Barker, G.C., (1958). "Square Wave Polarography and Some Related Techniques", *Analytica Chimica Acta*, 18: 118-131.
- [29] Turner, J.A., Eisner, U. ve Osteryoung, R.A., (1977), "Pulsed Voltammetric Stripping at the Thin-Film Mercury Electrode", *Analytica Chimica Acta*, 90: 25-34.
- [30] Peterson, W.M. ve Wong, R.V., (1981). *Fundamentals of Stripping Voltammetry*, Princeton Applied Research, Electrochemistry Product Group, Application Note, S-6, Reprinted from American Laboratory.
- [31] Willman, K.W. ve Murray R.W., (1982), "Viologen homopolymer, polymer mixture and polymer bilayer films on electrodes: Electropolymerization, electrolysis, spectroelectrochemistry, trace analysis and photoreduction" *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 133(2), 211-231
- [32] Svehla G., (1992). *Wilson and Wilson's Comprehensive Analytical Chemistry. Vol XXVII Analytical Voltammetry*. Smyth, M.R. ve Vos, J.G. (Volume Editors), Elsevier, Amsterdam.
- [33] Mayr, T., (2002). *Optical Sensors for the Determination of Heavy Metal Ions*, Germany.
- [34] Çelikkan H., (2001). *Polipirol ile Modifiye Edilmiş Karbon Elektrot Kullanılarak ASV Yöntemiyle Pb ve Cu Tayini*. Yüksek lisans tezi. Gazi Üniversitesi, Ankara
- [35] Bayraktar, C., Cankurtaran, H., Şenkal, B.F., (2018) "Simultaneous voltammetric analysis of lead, copper and mercury ions by carbon paste electrode based on 1-(3-aminopropyl) imidazole modified polymer" *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 19: 128-139.

- [36] General Electrics Plastic Division, (2007). ULTEM Brochure, 6, Pittsfield.
- [37] Funt, B.L., ve Blain, T.J. (1970), "Electroinitiated cationic polymerization of styrene" Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry, 8(11), 3339-3348.
- [38] Ding, L.,Zhai, Z., Bond, A.M., Zhang, J., (2013). "Polystyrenesulfonate doped poly(Hydroxymethyl 3,4-Ethylenedioxy-thiophene) stabilized Au nanoparticle modified glassy carbon electrodeas a reusable sensor for mercury(II) detection in chloride media", J. Electroanal, Chem 704, 96-101.



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Sarper ÖZCAN
Doğum Tarihi ve Yeri : 08.11.1985, Eminönü
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : sarper_ozcan@likrom.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	Kimya	Celal Bayar Üniversitesi	2009
Lise	Fen Bilimleri	Büyükşehir Hüseyin Yıldız Anadolu Lisesi	2004

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2018	Likrom Analitik Çözümler A.Ş.	Eğitim ve Aplikasyon Uzmanı
2012	Abdi İbrahim İlaç Sanayi	AR-GE Analitik Geliştirme Analisti

YAYINLARI

Bildiri

1. Özcan, S. ve Cankurtaran, H., (2012) "Polieterimid (ULTEM®1000)/Grafit Elektrot ile 2-amino-1,3,4-tiyazidol'ün Elektropolimerizasyonu ve Ağır Metal İyonlarının Tayini" IV. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi, 05-08 Eylül 2012, Çanakkale.

