

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

**MODİFİYE DİTİYOFOSFAT ELEKTROTLAR İLE NİKEL(II)  
İYONUNUN ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞININ İNCELENMESİ**

**Çiğdem YALDIZ**

**Danışman  
Prof. Dr. Esengül KIR**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI  
ISPARTA -2019**



©2019 [Çiğdem YALDIZ]

## TEZ ONAYI

**Çiğdem YALDIZ** tarafından hazırlanan " **Modifiye Ditiyofosfat Elektrotlar ile Nikel(II) İyonunun Elektrokimyasal Davranışının İncelenmesi**" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri üyeleri önünde Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Anabilim Dalı**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak başarı ile savunulmuştur.

**Danışman**

**Prof. Dr. Esengül KIR**  
Süleyman Demirel Üniversitesi



**Jüri Üyesi**

**Dr. Öğr. Üyesi Ahmet AYDIN**  
Süleyman Demirel Üniversitesi



**Jüri Üyesi**

**Dr. Öğr. Üyesi Tuğba SARDOHAN KÖSEOĞLU**  
Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi



**Enstitü Müdürü**

**Doç. Dr. Şule Sultan UĞUR**

## **TAAHHÜTNAME**

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

**Çiğdem YALDIZ**



## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER.....	i
ÖZET .....	iii
ABSTRACT .....	iv
TEŞEKKÜR.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	ix
1.GİRİŞ.....	1
1.1. Elektrokimya .....	3
1.2.Elektrokimyasal Teknikler .....	4
1.2.1.Potansiyometri.....	4
1.2.2. Voltametri .....	5
1.3. Voltametrik yöntemler .....	5
1.3.1. Doğrusal taramalı voltametri .....	7
1.3.2. Dönüşümlü voltametri (CV).....	8
1.3.2.1. Tersinir reaksiyonlar .....	10
1.3.2.2. Tersinmez reaksiyonlar.....	12
1.3.3. Puls voltametrisi .....	12
1.3.3.1. Diferansiyel puls voltametrisi (DPV).....	12
1.3.3.2. Normal puls voltametrisi .....	13
1.3.4. Kare dalga voltametrisi (SWV) .....	13
1.4. Voltametride Kullanılan Elektrotlar .....	14
1.4.1. Referans elektrot.....	14
1.4.1.1. Standart hidrojen elektrotu (SHE) .....	15
1.4.1.2. Doygun kalomel elektrotu .....	15
1.4.1.3. Gümüş-gümüş klorür elektrot .....	16
1.4.2. Karşıtlı Elektrot.....	16
1.4.3. Çalışma elektrot.....	17
1.5. Modifiye Elektrotlar .....	18
1.6. Sensörler ve Kullanım Alanları.....	19
1.7. Polimerler .....	20
1.7.1. İletken polimerler .....	20
1.7.2. Polipirol ve kullanım alanları .....	21
1.8. Ağır Metaller .....	23
1.8.1. Ağır metallerin canlı üzerine etkisi.....	25
1.9. Nikel Özellikleri ve Zararları .....	26
2. KAYNAK ÖZETLERİ.....	30
3. MATERYAL VE METOT .....	36
3.1. Kullanılan Cihazlar .....	36
3.1.1. Potentiostat/Galvonostat cihazı .....	36
3.1.2 pH metre cihazı.....	37
3.1.3 Hassas terazi .....	37
3.1.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	37
3.2. Elektrotlar.....	37
3.3. Hücreler .....	38

3.4. Kullanılan Kimyasal Maddeler .....	39
3.5. Kullanılan Ligandlar .....	40
3.6. Kullanılan Çözeltiler .....	42
3.6.1. Elektrotların hazırlanmasında kullanılan çözeltiler .....	42
3.6.2. Girişim yapan türlerin stok çözeltilerinin hazırlanması .....	43
3.6.3. Su numunelerinin hazırlanması .....	44
3.7. Metot .....	44
3.7.1. Polimer modifiye elektrotların hazırlanması .....	44
3.7.2. Elektrot hazırlama parametreleri .....	45
3.7.2.1. Döngü sayısı .....	45
3.7.2.2. Tarama hızı .....	45
3.7.2.3. Optimum pH .....	45
3.7.2.4. L1 ligandı (Amonyum dibenzilditiyofosfat) derişimi .....	46
3.7.2.5. L2 ligandı (Amonyum diisobutilditiyofosfat) derişimi .....	46
3.7.2.6. L3 ligandı (Amonyum diisopropilditiyofosfat) derişimi .....	46
3.7.3. Analiz işleminin yapılması .....	46
3.7.4. Girişim yapan türler .....	46
3.7.4.1. Kadmiyum(II) İyonu .....	47
3.7.4.2. Krom(III) İyonu .....	47
3.7.4.3. Kurşun(II) İyonu .....	47
3.7.4.4. Kobalt(II) İyonu .....	47
3.7.4.5. Demir(II) İyonu .....	47
3.7.5. Su numunesinde nikel(II) iyonunun analizi .....	48
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA .....	49
4.1. SEM Analizi .....	49
4.2. Elektrotların CV Ölçümleri .....	50
4.2.1. KGE CV ölçümü .....	50
4.2.2. KGE/PPy elektrodun CV ölçümü .....	51
4.2.3. KGE/PPy/L1 elektrodun CV ölçümü .....	52
4.2.4. KGE/PPy/L2 elektrodun CV ölçülmesi .....	53
4.2.5. KGE/PPy/L3 elektrodun CV ölçümü .....	54
4.3. KGE ve Modifiye Elektrotların Elektroaktivitelerinin Azaltılması .....	55
4.4. Elektrot Hazırlama Parametrelerinin Optimizasyonu .....	58
4.4.1. Elektrot cevabına döngü sayısının etkisi .....	58
4.4.2. Elektrot cevabına tarama hızının etkisi .....	61
4.4.3. Elektrotların cevabına modifiyer maddelerin derişiminin etkisi .....	64
4.4.3.1. KGE/PPy/L1 derişimi .....	64
4.4.3.2. KGE/PPy/L2 derişimi .....	65
4.4.3.3. KGE/PPy/L3 derişimi .....	66
4.4.4. Elektrot cevabına pH etkisi .....	67
4.5. Nikel(II) İyonunun Analizi .....	70
4.6. Girişim Etkisi .....	79
4.7. Su Numunesinde Nikel(II) İyonunun Tayini .....	83
5. SONUÇ .....	84
KAYNAKLAR .....	87
ÖZGEÇMİŞ .....	96

## ÖZET

### Yüksek Lisans Tezi

## MODİFİYE DİTİYOFOSFAT ELEKTROTLAR İLE NİKEL(II) İYONUNUN ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞININ İNCELENMESİ

Çiğdem YALDIZ

Süleyman Demirel Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Esengül KIR

Nikel ve onun çeşitli bileşenleri; metal kaplama işlemlerinde, elektrokaplama, madencilik işlemlerinde, metal para basımında, pil üretiminde, paslanmaz çelik, gübre ve kâğıt endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. İçme suyu için Ni(II) iyonlarının maksimum kirlilik seviyesi de  $2,0 \times 10^{-2}$  mg/L dir. Bu nedenle, endüstriyel ve maden deşarj sularında nikelin varlığı mutlaka izlenerek sınırlandırılmalıdır. Bu sular, çok fazla miktarda çözülmüş metaller ve diğer organik ve inorganik bileşikler içerdiğinden dolayı, nikelin hızlı ve zamanında izlenmesi için selektif metotların ve araçların geliştirilmesi oldukça önemli bir hale gelmiştir.

Bu çalışmada, amonyum dibenzilditiyofosfat (L1), amonyum diisobutilditiyofosfat (L2) ve amonyum diisopropilditiyofosfat (L3) bileşiklerinin ilk kez modifiyer olarak kullanıldığı polipirol elektrotlar hazırlanmış ve bu elektrotlar nikel(II) iyonunun voltametrik analizinde sensör olarak kullanılmıştır. Modifiye edilen polipirol elektrotların performansları diferansiyel puls voltametri yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Elektrotların, elektrokimyasal cevabına etki eden parametrelerin optimizasyonu (döngü sayısı, tarama hızı, pH, modifiyer maddelerin derişimi) dönüşümlü voltametri yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Nikel(II) tayininde Co(II), Cd(II), Pb(II), Fe(II) ve Cr(III) iyonlarının girişim etkileri araştırılmıştır. Optimum koşullarda hazırlanan elektrotlar ile 2-12 ppm nikel(II) derişim aralığında lineer cevaplar elde edilmiş ve tayin limitleri hesaplanmıştır (S/N=3). Geliştirilen sensörler ile su numunesinde nikel(II) tayini gerçekleştirilmiş ve sırasıyla saf suda % 98,75-99,38, çeşme suyunda ise % 91-96,63 oranında geri kazanım değerleri elde edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Modifiye, elektrot, nikel(II), voltametri, tiyofosfat.

**2019, 96 sayfa**

## ABSTRACT

M.Sc. Thesis

### INVESTIGATION OF ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF NICKEL(II) ION WITH MODIFIED DITIOPHOSPHATE ELECTRODES

Çiğdem YALDIZ

Süleyman Demirel University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Physics

Supervisor: Prof. Dr. Esengül KIR

Nickel and its various components; It is widely used in metal plating facilities, electroplating, mining operations, coinage, battery production, stainless steel, fertilizer and paper industries. The maximum contamination level of Ni(II) ions for drinking water is  $2.0 \times 10^{-2}$  mg/L. For this reason, the presence of nickel in industrial and mineral discharge waters must be strictly monitored and limited. As these waters contain a large amount of dissolved metals and other organic and inorganic compounds, the development of selective methods and tools for the rapid and timely monitoring of nickel has become extremely important.

In this study, Polypyrrole electrodes were prepared with ammonium dibenzylidithiophosphate (L1), ammonium diisobutyldithiophosphate (L2) and ammonium diisopropylidithiophosphate (L3) using as modifiers for the first time and these electrodes were used as sensor in the voltammetric analysis of nickel(II) ion. The performances of modified polypyrrole electrodes were investigated by using differential pulse voltammetry method. The optimization of the parameters that affect the electrochemical response of the electrodes (number of cycles, scanning speed, pH, concentration of modifying agents) was carried out by cycle voltammetry method. In the determination of nickel(II), the interference effects of Co(II), Cd(II), Pb(II), Fe(II) and Cr(III) ions have been also investigated. With electrodes prepared under optimum conditions, linear responses were obtained in the 2-12 ppm nickel(II) concentration range and determination limits were calculated ( $S/N = 3$ ). With the developed sensor, nickel(II) determination in water sample was performed and recovery values were obtained 98.75-99.38% for pure water and 91-96.63% for fountain water, respectively.

**Keywords:** Modified, electrode, nickel(II), voltammetry, thiophosphate.

**2019, 96 pages**

## TEŞEKKÜR

Bu tez çalışması için beni destekleyen, tecrübeleri ile bana yol gösteren, araştırmaların yürütülmesinde her türlü bilgiyle ve öneriyle bana yol gösteren karşılaştığım zorlukları aşmamda yardımcı olan beni her zaman destekleyen çalışmalarım sırasında katkılarını esirgemeyen çok değerli Danışman hocam Prof. Dr. Esengül KIR 'a ve Dr. Öğr. Üyesi Tuğba SARDOHAN KÖSEOĞLU' na en içten dileklerle teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca araştırmanın yürütülmesi aşamasında tezimde kullandığım ligandları sentezleyen Anorganik Kimya Anabilim Dalı Öğretim Üyesi Dr. Öğr. Üyesi Ahmet AYDIN'a teşekkür ederim.

Literatür araştırmalarımnda yardımcı olan değerli arkadaşlarımlarım Berrin KIR' a ve Münevver KALEOĞLU'na teşekkür ederim.

Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi Başkanlığı'nı 4761-YL1-16 no'lu Proje ile tezimi desteklediği içinteşekkür ederim.

Hayatımın birçok alanında her zaman yanımda olan beni yalnız bırakmayan aileme sonsuz sevgi ve saygılarımla sunarım. Kardeşlerim Fahrettin Yıldız ve Selahattin Yıldız'a bu süreçte her zaman bana güç verdikleri, sıkıntılarımı paylaştıkları için çok teşekkür ederim.

Çiğdem YALDIZ  
ISPARTA, 2019

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1. 1. Voltametrde kullanılan potansiyel uyarma sinyalleri .....	6
Şekil 1. 2. Potansiyostatik üç elektrotlu dogrusal taramalı voltametri için sistem .....	7
Şekil 1. 3. Dönüşümlü voltametrde, (a) potansiyel-zaman, (b) akım-potansiyel eğrileri .....	9
Şekil 1. 4. Doğrusal taramalı voltametrde potansiyelin zamanla değişimi .....	10
Şekil 1. 5. Kare dalga voltametrinde uyarma sinyali oluşumu .....	14
Şekil 1. 6. Voltametrde kullanılan çalışma elektrotlarının sınıflandırılması .....	17
Şekil 1. 7. Polipirolün elektrokimyasal oluşum mekanizması .....	23
Şekil 3. 1. AutolabPotentiostat/Galvanostat PGSTAT-302N cihazı .....	37
Şekil 3. 2. Analiz için kullanılan elektrotlar .....	38
Şekil 3. 3. Analiz için kullanılan hücre .....	39
Şekil 3. 4. Çalışılacak ditiyofosfat türevi bileşiklerinin genel görünümü .....	41
Şekil 4. 1. (a) KGE, (b) KGE/PPy elektrot, (c) KGE/PPy/L1 elektrot, (d) KGE/PPy/L2 elektrot, (e) KGE/PPy/L3 elektrot SEM görüntüleri .....	49
Şekil 4. 2. KGE dönüşümlü voltamogramı (20-40-60-80-100-120 mv/s) .....	50
Şekil 4. 3. Pirolün dönüşümlü voltamogramı (0.1 M pirol-0.1 M TBAP/ACN) ....	51
Şekil 4. 4. Pirolün 0.1 M TBAP/ACN çözeltisinde gerilim taramalı elektroliz ile biriktirilen filmin 8 döngülü voltamogramı. Tarama hızı 80 mV/s .....	52
Şekil 4. 5. 0.1 M TBAP+0.1 M pirol ve 0.03 M KGE/PPy/L1 ACN çözeltisinde gerilim taramalı elektroliz ile biriktirilen filmin 8 döngülü voltamogramı. Tarama hızı 80 mV/s .....	53
Şekil 4. 6. 0.1 M TBAP+0.1 M pirol ve 0.0075 M KGE/PPy/L2 ACN çözeltisinde gerilim taramalı elektroliz ile biriktirilen filmin 4 döngülü voltamogramı. Tarama hızı 80 mV/s .....	54
Şekil 4. 7. 0.1 M TBAP+0.1 M pirol ve 0.04 M KGE/PPy/L3 ACN çözeltisinde gerilim taramalı elektroliz ile biriktirilen filmin 3 döngülü voltamogramı. Tarama hızı 80 mV/s .....	55
Şekil 4. 8. 0.1 M LiClO <sub>4</sub> çözeltisinde KGE' nin boş çözeltide ard arda alınan 5 DP voltamogramı .....	55
Şekil 4. 9. 0.1 M LiClO <sub>4</sub> çözeltisinde polipirol filminin boş çözeltide ard arda alınan 5 DP voltamogramı .....	56
Şekil 4. 10. 0.1 M LiClO <sub>4</sub> çözeltisinde KGE/PPy/L1 elektrodun boş çözeltide ard arda alınan 5 DP voltamogramı .....	57
Şekil 4. 11. 0.1 M LiClO <sub>4</sub> çözeltisinde KGE/PPy/L2 elektrodun boş çözeltide ard arda alınan 5 DP voltamogramı .....	57
Şekil 4. 12. 0.1 M LiClO <sub>4</sub> çözeltisinde KGE/PPy/L3 elektrodun boş çözeltide ard arda alınan 5 DP voltamogramı .....	58
Şekil 4. 13. KGE/PPy elektrodun cevabına döngü sayısının etkisi .....	59
Şekil 4. 14. KGE/PPy/L1 elektrodun cevabına döngü sayısının etkisi .....	60
Şekil 4. 15. KGE/PPy/L2 elektrodun cevabına döngü sayısının etkisi .....	60
Şekil 4. 16. KGE/PPy/L3 elektrodun cevabına döngü sayısının etkisi .....	61
Şekil 4. 17. KGE için tarama hızı ile elde edilen akım değerleri arasındaki ilişki .....	62
Şekil 4. 18. KGE/PPy elektrot için tarama hızı ile elde edilen akım değerleri arasındaki ilişki .....	62

Şekil 4. 19. KGE/PPy/L1 elektrot için tarama hızı ile elde edilen akım değerleri arasındaki ilişki.....	63
Şekil 4. 20. KGE/PPy/L2 elektrot için tarama hızı ile elde edilen akım değerleri arasındaki ilişki.....	63
Şekil 4. 21. KGE/PPy/L3 elektrot için tarama hızı ile elde edilen akım değerleri arasındaki ilişki.....	64
Şekil 4. 22. KGE/PPy/L1 elektrot için farklı derişimlerde elde edilen akım değerleri arasındaki ilişki.....	65
Şekil 4. 23. KGE/PPy/L2 elektrot için farklı derişimlerde elde edilen akım değerleri arasındaki ilişki.....	66
Şekil 4. 24. KGE/PPy/L3 elektrot için farklı derişimlerde elde edilen akım değerleri arasındaki ilişki.....	67
Şekil 4. 25. KGE' nin cevabına pH' nın etkisi .....	68
Şekil 4. 26. KGE/PPy elektrodun cevabına pH' nın etkisi .....	68
Şekil 4. 27. KGE/PPy/L1 elektrodun cevabına pH' nın etkisi.....	69
Şekil 4. 28. KGE/PPy/L2 elektrodun cevabına pH' nın etkisi.....	69
Şekil 4. 29. KGE/PPy/L3 elektrodun cevabına pH' nın etkisi.....	70
Şekil 4. 30. 2-12 ppm nikel(II) çözeltisi için KGE elektrot ile alınan diferansiyel puls voltamogramları .....	71
Şekil 4. 31. 2-12 ppm nikel(II) çözeltisi için KGE/PPy elektrot ile alınan diferansiyel puls voltamogramları.....	71
Şekil 4. 32. 2-12 ppm nikel(II) çözeltisi için KGE/PPy/L1 elektrot ile alınan diferansiyel puls voltamogramları.....	72
Şekil 4. 33. 2-12 ppm nikel(II) çözeltisi için KGE/PPy/L2 elektrot ile alınan diferansiyel puls voltamogramları.....	72
Şekil 4. 34. 2-12 ppm nikel(II) çözeltisi için KGE/PPy/L3 elektrot ile alınan diferansiyel puls voltamogramları.....	73
Şekil 4. 35. Elektrotlar ile 128 ppm nikel(II) çözeltisinde elde edilen diferansiyel puls voltamogramlarının karşılaştırılması .....	74
Şekil 4. 36. KGE ile 0-12 ppm nikel(II) derişimlerine karşı DPV ile elde edilen akım değerlerinin grafiği .....	75
Şekil 4. 37. KGE/PPy elektrot ile 0-12 ppm arasında değişen nikel(II) derişimlerine karşı DPV ile elde edilen akım değerlerinin grafiği....	76
Şekil 4. 38. KGE/PPy/L1 elektrot ile 0-12 ppm arasında değişen nikel(II) derişimlerine karşı DPV ile elde edilen akım değerlerinin grafiği....	77
Şekil 4. 39. KGE/PPy/L2 elektrot ile 0-12 ppm arasında değişen nikel(II) derişimlerine karşı DPV ile elde edilen akım değerlerinin grafiği....	78
Şekil 4. 40. KGE/PPy/L3 elektrot ile 0-12 ppm arasında değişen nikel(II) derişimlerine karşı DPV ile elde edilen akım değerlerinin grafiği....	79

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<b>Sayfa</b>
Çizelge 1. 1. İletken polimerler ve kimyasal formülleri .....	21
Çizelge 1. 2. Ağır metallerin canlı yapısına etkisi .....	26
Çizelge 1. 3. Nikelin temel özellikleri .....	29
Çizelge 3. 1. Kullanılan kimyasal maddeler .....	40
Çizelge 3. 2. Amonyum dibenzilditiyofosfat (L1) .....	41
Çizelge 3. 3. Amonyum diisobütilditiyofosfat (L2) .....	42
Çizelge 3. 4. Amonyum diisopropilditiyofosfat (L3) .....	42
Çizelge 3. 5. Elektrot hazırlanmasında kullanılan çözeltiler .....	43
Çizelge 4. 1. KGE/PPy/L1 ligandının DPV cevabına bazı girişim yapan türlerin etkisi .....	80
Çizelge 4. 2. KGE/PPy/L2 ligandının DPV cevabına bazı girişim yapan türlerin etkisi .....	81
Çizelge 4. 3. KGE/PPy/L3 ligandının DPV cevabına bazı girişim yapan türlerin etkisi .....	82
Çizelge 4. 4. Su numunesine ilave edilen ve hazırlana elektrotlar ile tayin edilen nikel(II) derişimi .....	83
Çizelge 5. 1. Çalışmada kullanılan elektrotlar ve analizler sonucu elde edilen parametre değerleri .....	86

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

ACN	Asetonitril
AgCl	Gümüş klorür
AgN	Gümüş nitrat
CCE	Karbon seramik elektrot
CME	Kimyasal modifiye elektrot
CV	Dönüşümlü voltametri
DCE	Damlayan civa elektrot
DPV	Diferansiyel puls voltametrisi
DPASV	Diferansiyel puls anodik sıyırma voltametrisi
EIS	Elektrokimyasal impedans spektroskopisi
GC	Camsı karbon
GO	Grafen oksit
LiClO <sub>4</sub>	Lityum perklorat
L1	Amonyum dibenzilditiyofosfat
L2	Amonyum diisobütilditiyofosfat
L3	Amonyum diisopropilditiyofosfat
MCPE	Modifiye karbon pasta elektrot
NaNO <sub>3</sub>	Sodyum nitrat
NaOH	Sodyum hidroksit
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Nikel(II) nitrat
SCE	Doymuş kalomel elektrot
SHE	Standart hidrojen elektrot
TBAP	Tetrabütilamonyum perklorat

## 1.GİRİŞ

1970'lerin sonlarında modifiye edilmiş elektrotların kullanılmaya başlandığı görülmüştür. 1984 yılında Murray kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrotlar ile ilgili çalışmalar yapmıştır (Murray, 1984). Son yıllarda analitik ölçümlerin kesinliğine, doğruluğuna, hızına ve hassasiyetine duyulan ihtiyaç, elektrokimyasal sensörlere ve modifiye elektrotlara olan talebi artırmıştır. (Nakiboğlu, 2016). Sensörler insan sağlığı için zararlı bazı toksik metal iyonları ve bileşiklerin analitik tayininde önemli bir yere sahiptir. Literatürde, polipirol, polianilin ve politiyofen gibi iletken polimer ile modifiye edilmiş elektrotlar, kimyasal sensör, biyosensör ve analitik uygulamalarda kullanılan camsı karbon gibi klasik elektrot materyalleriyle karşılaştırılmaktadır (Trojanowicz, 2003).

İçme suyundaki ağır metaller insan sağlığına tehdit oluşturmaktadır. Nüfuslar ağırlıklı olarak su tüketimi yoluyla ağır metallere maruz kalmaktadır. Birçok ülke, insanların ağır metallere maruz kalmasını engellemek için gelişmiş teknolojileri kullanmaktadır (Chowdhury vd., 2016).

İnsan faaliyetleri topraklardaki ağır metal kirliliğine büyük katkıda bulunmaktadır. Bunların arasında, toprakta doğrudan veya dolaylı yoldan bulaşma yoluyla sağlık riski değerlendirmesinde, kurşun, bakır, çinko, arsenik, krom, kadmiyum ve nikel olmak üzere 7 ağır metal kabul edilmiştir. Ağır metallerin potansiyel kaynaklar atık yakımı ve tekstil, boyama sanayi, doğal kaynaklar, trafik emisyonları ve elektrolitik endüstrileridir (Jiang vd., 2017).

Su kirliliği doğal dengenin bozulmasıyla çevre, insan ve hayvan sağlığını tehdit eden tehlikelerin başında yer almıştır. Kirletici olarak ağır metallerin en önemli kaynağı endüstridir. Dünyadaki nüfus artışı ve sanayileşmenin artması ile çevremiz hızla kirlenmekte, özellikle içme suyu kaynakları düşünüldüğünde bu suların temizlenmesi ve atık sularda bulunan kirletici etmenlerinin giderilmesi yani nikel, bakır, civa gibi ağır metallerin giderilmesi ve hatta geri kazanımını

mümkün kılan çalışmalar yapılmaktadır. Bu ağır metallerin derişimlerinin belirlenmesinde modifiye elektrotların kullanılması hassasiyeti arttırdığından dolayı diğer yöntemlere göre daha çok tercih edilmektedir. Bu yüzden modifiye elektrotlar elektrokimyasal sentezlerde, tayinlerde, kimyasal sensör ve biyosensör geliştirilmesinde kullanılmaktadır (Danil de Namor vd., 2012). Asit yağmurlarından etkilenen kaynaklarda erimiş ağır metaller, kentsel suya karışmaktadır. Elde edilen bulgular incelendiğinde ağır metal salınımı ve asit yağmuru ile etkilenen çözünmüş ağır metal kirlenmesinde toprak ve su kaynaklarının zarar gördüğü anlaşılmıştır (Zhao vd., 2015).

Elektro analitik metotlar, ilaç sanayisi, endüstriyel atıklardaki metaller, biyomoleküller gibi farklı alanlarda kullanılmaktadır. Elektro analitik metotlarda genellikle katı elektrotlar kullanılarak analizler yapılmaktadır. Bu analizlerde karşıt elektrot, referans elektrot ve çalışma elektrotu olmak üzere üç elektrot çeşidi kullanılmaktadır. Genellikle karşıt elektrot olarak platin tel elektrot kullanılırken referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrot, çalışma elektrotu ise camsı karbon, platin, karbon fiberler, karbon seramikler, karbon filmler gibi karbonun birçok formu kullanılarak ağır metallerin tayini yapılmaktadır. Çalışma elektrotu olarak kullanılan modifiye elektrotlar metal iyonlarının voltametrik olarak tayininde kullanılmaktadır. Voltametrik yöntemler olarak, genellikle diferansiyel puls voltametri (DPV), dönüşümlü voltametri (CV), ve kare dalga voltametri (SWV) kullanılmaktadır. DPV ve CV ölçümlerinde potansiyele bağlı yük aktarımları gerçekleşmektedir. Bu yöntemler üçlü elektrot sistemine dayalı ve duyarlı yöntemlerdir.

Birçok uygulamada elektrodun aktifliğine, seçiciliğine ve duyarlılığına duyulan gereksinim, iletken polimerler ile modifiye edilmiş elektrotların gelişmesine neden olmuştur. İletken polimerler arasında polipirrolün nötral pH'da kullanılabilme, çeşitli elektrot materyalleri üzerinde kararlı filmleri oluşturma ve moleküler tanıma sistemi gibi birçok özelliğe sahip olmasından dolayı sensör ve elektrot uygulamalarında önemli bir yeri vardır. Pirrol sulu ortamda düşük gerilimlerde polimerleşebildiğinden bu tür uygulamalarda büyük avantajlar sağlamaktadır (Majidi vd., 2006; Özcan vd., 2008).

Tüm bu sebeplerden dolayı nikel tayini önemlidir. Ayrıca metal maden işletmelerinin belli bölgelerde yayılmış olması nedeniyle işletmelerin bulunduğu bölgelerde ağır metal tayini söz konusu olmuştur.

Bu çalışmada yapılacak nikel sensörüyle bu çalışmaya katkı sağlanacaktır. Geliştirilecek elektrodun pratik kullanımı, düşük tayin limiti, hızlı ölçüm süresi ve ekonomik seri üretime yatkın olması en büyük avantajlarından olacaktır. Üretilen sensör sayesinde zamandan ve maliyetten kazanç sağlayacağı için her türlü atık suda bulunan nikel tayini hızlıca gerçekleştirilecektir.

### **1.1. Elektrokimya**

Elektrokimya, fiziksel, kimyasal ve biyolojik bilim alanlarında çeşitli alanlara uygulanabilen çok disiplinli bir bilimdir (OMullane, 2013). Elektrik akımının geçişi ile materyallerin kimyasal değişimlerinin çeşitli reaksiyonla elektrik akımının üretildiği sistemlerdir. 19. yüzyıldaki öncü çalışmalarda her türlü elektrokimyasal hücrede sıvı ve katı elektrolitlerde ve erimiş tuzlarda iyonik iletimin belirleyici rolü üzerinde durulmuştur. Nitelikli maddelerin sentezinde elektrokimyadan faydalanılmaktadır. Bu gelişmeler modern teknolojiler, galvanik hücreler, elektrokaplama, elektrolitik işlemler, elektroanalitik kimya, organik elektrosentez ve kolloid bilimi için kullanılmaktadır.

İki tür elektrokimyasal hücre vardır. Voltaik hücre ve elektrolitik hücredir. Voltaik bir hücre, bir redoks reaksiyonundan elektrik enerjisi üretir. Elektrolitik hücre ise, bir redoks reaksiyonunun meydana gelmesi için hücrenin dışından gelen elektrik enerjisini kullanılmasına dayanmaktadır. Elektrik akımı bir hücrenin harici devresinde elektronlar tarafından ve bir hücre içinde iyonlarla taşınır. Standart elektrot potansiyelleri, herhangi bir elektrokimyasal hücre için elektrot reaksiyonlarının ve hücre potansiyelinin tahmin etmek için kullanılabilir (Moeller vd., 1980).

Elektrokimyasal olaylar korozyon nedeniyle bir malzemenin geri döndürülemez bir arayüzey reaksiyonudur, bir metal-elektrolit arayüzünde gerçekleşen anodik ve katodik reaksiyonların birleşmesinin sonucudur (Lefrou vd., 2015).

Elektrokimya için algılama cihazları olarak gündelik iletişimlerin donanımının (cep telefonları, dijital kameralar, tarayıcılar, web kameraları, vb.) geliştirilmesini ve son zamanlarda kullanımını artırmıştır. Çevresel, tarımsal, gıda ve içecek parametrelerinin yerinde izlenmesi için elektrokimya alanlarında birçok fırsat sunmaktadır.

## **1.2.Elektrokimyasal Teknikler**

İki ya da daha fazla elektrot sisteminin kullanıldığı elektronik düzenekle akımın ya da potansiyelin kontrolü ile elektrokimyasal ölçümler yapılmaktadır. Elektrokimyasal ölçümün prensibi çalışma elektrodun karşı elektrota karşı akım veya potansiyelinin ölçülmesine dayanmaktadır. En yaygın kullanılan elektrokimyasal teknikler voltametri/polarografi ve potansiyometridir. Bu yöntemler nitel ve nicel analizlerde kullanılmaktadır (Dursun, 2016). Çalışmalarımızda voltametri tekniği yüksek duyarlılık ve seçicilikten dolayı tercih edilmiştir. Elektroliz olayında voltametrizde akım ve potansiyel eğrileri voltamogram, polarografide ise polarogram adını almaktadır.

### **1.2.1.Potansiyometri**

Potansiyometri yaygın kullanılan analitik metottur. Hücre potansiyelinin ölçülmesinde referans ve indikatör elektrot olmak üzere iki elektrot yardımıyla ölçülmesine potansiyometri denir. Potansiyometri 20. yüzyıla kadar sadece titrimetrik analizlerde dönüm noktası belirlenmesi amacıyla yararlanılırken son yıllarda iyon veya moleküle karşı seçicilik gösteren bir elektrodun potansiyelinin ölçülmesiyle bu türün konsantrasyonu veya aktivitesini tayin edilebilmektedir. Potansiyometrik bir hücrede olması gereken bileşikler, referans elektrot, tuz köprüsü ve indikatör elektrotur (Evans, 1991).

Çözeltide kullanılan iyon ve iyon faaliyetleri bir elektrodun potansiyeline bağlıdır. Çalışma elektrodu olarak damlayan civa elektrot (DCE) kullanıldığında ise Polarografi tanımı ortaya çıkmaktadır. Voltametri tekniğinde ise elektrot potansiyelinin elektroliz hücresinden geçen akımın değişmesi tekniğine dayanır.

### **1.2.2. Voltametri**

Voltametri, bileşiklerin konsantrasyonlarını redoks özelliklerine göre ölçmek için kullanılan bir araçtır. Voltametri, elektronlar elektrik alanlarıyla bileşiklere eklenir veya bileşiklerden uzaklaştırılır. Bu elektrik alan, bir elektrot ve çözelti arayüzü boyunca gerilim uygulanarak üretilir. Hızlı çevrimsel voltametri ve diferansiyel puls voltametrisi karbon fiber mikroelektrodları üreten tamamlayıcı tekniklerdir (Stamford,1991).

Voltametrik eğriler geri çevrilebilir, yarı-geri çevrilebilir ve geri dönüşü olmayan işlemler için analitik olarak kullanılmaktadır. Eğrilerin şekilleri, tepe-potansiyelleri, tepe-akımları ve tepe-genişlikleri aralarındaki farklar ve oranlar voltametri için önemli parametreleri oluşturmaktadır. Ayrıca çeşitli türevler için pik akımlarının oranları, yarı pik genişlikleri oranları ve tepe potansiyellerindeki farklılıkların oranları gibi türetilen parametreler olarak ifade edilmiştir (Hong vd., 2016).

Voltametri elektrokimyasal bir teknik için kullanılır ve potansiyel akım, zaman akım, zaman yük gibi skalalardan faydalanılır. Voltametri uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak çalışmaktadır. Referans elektrot ile bir potansiyel uygulanarak hücrede akımın zamanla değişimi incelenir. Potansiyel-akım grafiğine voltamogram denir. Üniversitemiz bünyesinde gerçekleştirilen denemeler genellikle üçlü elektrot sisteminde gerçekleştirilmiştir.

### **1.3. Voltametrik yöntemler**

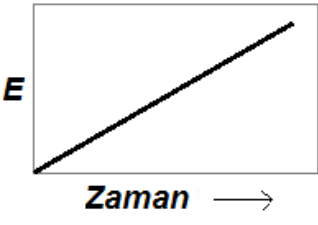
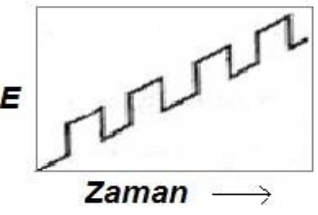
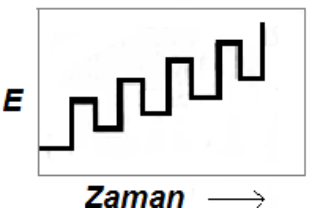
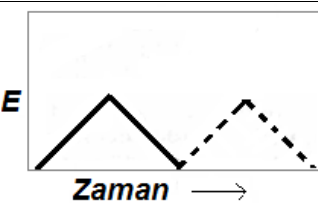
Voltametri uyarma sinyallerine bağlı olarak farklı voltametrik yöntemler kullanılmaktadır. Voltametri dönüşümlü voltametri, doğrusal taramalı

voltametri, puls voltametri ve kare dalga voltametrisi olmak üzere alt dallara ayrılmaktadır.

Bu yöntemler;

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

Uyarma sinyaline bağlı değişen voltametri dört grup altında incelenir. Bunlar aşağıdaki Şekil 1.1’de verilmiştir.

İsim	Dalga Şekli	Voltametrinin Tipi
(a) Doğrusal taramalı		Polarografik voltametri
(b) Diferansiyel puls		Diferansiyel puls
(c) Kare dalga		Kare dalga voltametrisi
(d) Üçgen		Dönüşümlü voltametri

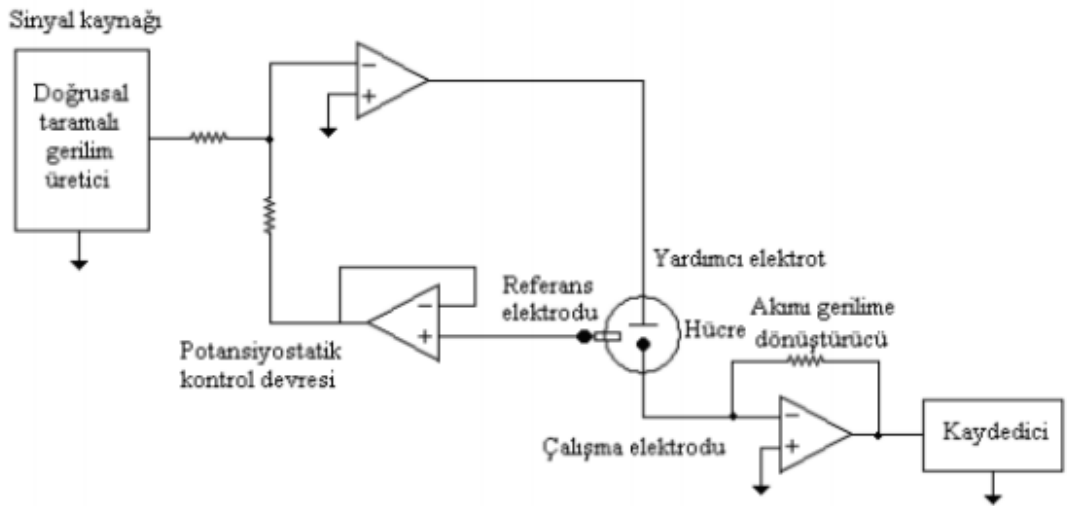
Şekil 1.1. Voltametri de kullanılan potansiyel uyarma sinyalleri (Skoog vd.,2007)

### 1.3.1. Doğrusal taramalı voltametri

Elektrokimyasal hücredeki bileşenlerde doğrusal taramalı voltametri için kullanılan potansiyostat ile çalışma elektrodunun potansiyelini sabit bir değerde tutan ve cihaza bağlı olarak bulunur (Skoog vd., 1996). Karıştırılmayan ve elektroaktif çözeltilerde doğrusal taramalı voltametri kullanılır. Akım belli bir gerilim değerine kadar artmaktadır. Tarama hızı değiştirilebilen önemli bir değişkendir (Gündüz, 2007).

Klasik uyarma şekline doğrusal taramalı voltametri denilmektedir. Elektrokimyasal hücreye uygulanan doğru akım potansiyeli 2 V ya da 3 V'tan fazla olarak zamanın işlevi olarak doğrusal bir şekilde artırılır. Hücrede oluşan akım zamanın bir fonksiyonu ve uygulanan potansiyel olarak kaydedilir. Buna potansiyele karşı akım grafiğine voltamogram denir (Skoog vd., 1996).

Voltametrik bir elektrota uygulanan bir potansiyel iki tepkiyi uyandırır, aynı periyodikteki ac akım ve altındaki dc akımıdır (Gavaghan vd., 2001). Aşağıdaki Şekil 1.2'de doğrusal taramalı voltametri için bir sistem verilmiştir.

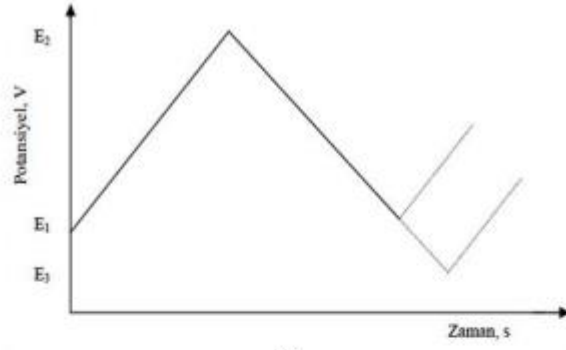


Şekil 1.2. Potansiyostatik üç elektrotlu doğrusal taramalı voltametri için sistem (Yıldız vd., 1997).

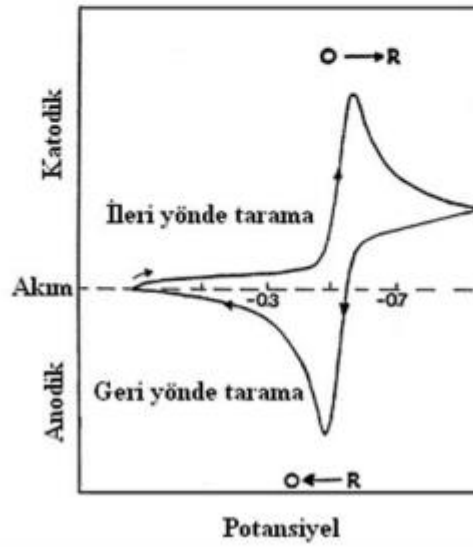
### 1.3.2. Dönüşümlü voltametri (CV)

Kimyanın birçok alanında kullanılan dönüşümlü voltametri önemli bir elektroanalitik metottur. Redoks işlemlerinde reaksiyon mekanizmasının, reaksiyon ara ürünlerinin ve reaksiyon ürünlerinin kararlılığının incelenmesinde oldukça önemlidir. Dönüşümlü voltametri çalışmada çalışma elektrodu ile karşıt elektrot arasında oluşan akım ölçülür. Sonuçlar akım-potansiyel (I/E) grafiği şeklinde gösterilir ve grafiklere voltamogram denilir. Bu teknikte başlangıç potansiyelinden bilinen bir potansiyele ve oradan da tekrar başlangıç potansiyeline dönülerek pozitif veya negatif tarama yönünde işlem yapılır. Döngünün kaç kez tekrarlanacağına ve yapılan analizin türüne göre modifikasyon, yüzey karakterizasyonuna karar verilir (Skoog vd., 1998).

Akımın potansiyel değişimi dönüşümlü voltametri tekniği ile incelenir. İndirgenme-yükseltgenme olaylarının geniş bir potansiyel aralığında hızlı bir şekilde gözlemlenmesi esas alınır. Doğrusal taramalı voltametri potansiyel taraması E1 ve E2 potansiyel değerleri arasında yapılırsa bu şekilde adlandırılır. E2 potansiyeline ulaşıldıktan sonra, aynı tarama hızıyla, ilk tarama yönüne göre ters yönde tarama yapılırsa dönüşümlü voltametri (CV) olur. Ters tarama voltametrisinde E1 potansiyeline dönülebileceği gibi farklı bir E3 potansiyeline de dönülebilir. İleri tarama sırasında oluşan ürün, ters taramada başlangıç haline dönüştürülebilir. İleri tarama indirgenme reaksiyonuna karşılık geliyor ise, ters tarama yükseltgenme reaksiyonuna karşılık gelir. Dönüşümlü voltametri akım potansiyel karşı grafiğe geçirilerek voltamogram elde edilir (Wang, 2000). Aşağıdaki Şekil 1.3'de dönüşümlü voltametri için grafikler verilmiştir.



(a)

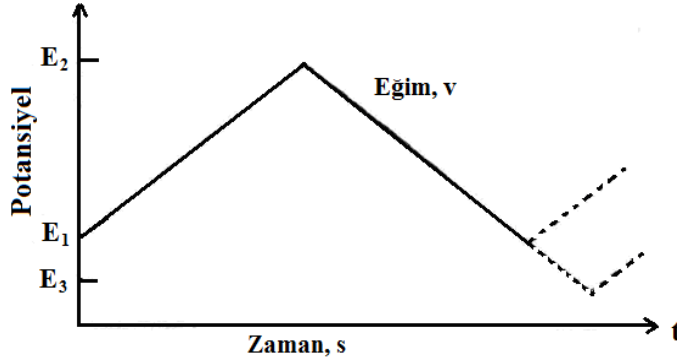


(b)

Şekil 1.3. Dönüşümlü voltametri, (a) potansiyel-zaman, (b) akım-potansiyel eğrileri (Büyükkaya, 2011)

Döngüsel voltametri, ayrıntılı incelenmesi ve bir sistemin ileri geri tarama piklerinden reaksiyon mekanizması hakkında hangi potansiyellerde elektrokimyasal açıdan tersinir olup olmadığını, indirgenme ya da yükseltgenme ürünlerinin kararlı olup olmadığını, kaç adımda indirgenip yükseltgendiğini, elektrot tepkimesinde rol alan maddelerin yüzeye tutunup tutunmadıklarını kolayca anlamak mümkündür. Dönüşümlü voltametri (CV) 'de herhangi bir derecede geri dönüşüm özelliğine sahip, elektrotlar için geçerli elektrot proseslerinin akım-potansiyel eğrileri olarak ifade edilir. Bu yüzden, elektrot boyutu ve tarama oranı açısından CV eğrilerinin analizi yapılır ve elektrot prosesinin kinetiklerinin farklı etkileri belirlenir. Makrodan mikro elektrotlara geçişte voltamogramların ana özellikleri kullanılmaktadır (Gonzalez

vd., 2016). Aşağıdaki Şekil 1.4'de doğrusal taramalı voltametri potansiyelin zamanla değişimi verilmiştir.



Şekil 1.4. Doğrusal taramalı voltametri potansiyelin zamanla değişimi

### 1.3.2.1. Tersinir reaksiyonlar

Tersinir reaksiyonlar kantitatif tayinlerde daha az kullanılmaktadır. Dönüşümlü voltametri tersinir sistem olması için elektrot reaksiyonunun aşağıda verilen (1.1) eşitliğe uyması gerekmektedir.



Şeklinde olduğunu düşünelim başlangıçta çözeltilerde yalnız O maddesi bulunuyorsa elektron aktarımından başka herhangi bir kimyasal reaksiyon olmadığı durumda ve elektrot yüzeyinde adsorpsiyon olayı meydana gelmiyor ise  $i - E$  grafiği pik şeklinde gözlenir. Tarama hızı arttıkça pik yüksekliği artar. Döngüsel voltametri akımın maksimum olduğu noktadaki pik potansiyeli  $E_p$  olarak adlandırılır. Geriye doğru yapıldığında potansiyel tarama hızı elektrot yüzeyinde yeteri kadar R bulunacağından  $E_o$  değerinden itibaren daha pozitif potansiyellerde R yükseltgenmeye başlayacaktır. Bu sebepten dolayı ters taramada anodik pik oluşacaktır. Ters tarama yapılırken  $E_o$  değerine kadar O indirgenmeye yani R oluşmaya devam edecektir. Nernst eşitliğine göre ters taramada potansiyel pozitifleştikçe R yüzey konsantrasyonu azalmaktadır ve pozitif değerlerde sıfıra gidecektir. Deney sırasında yüzeyde oluşan R, çözeltilere doğru difüzleneceğinden ters tarama akımı katodik akımdan biraz daha düşük

olacaktır (Çekirdek, 2005). Tersinir bir elektrot reaksiyonunun pik akımı 25 °C sıcaklıkta Randles – Sevcik eşitliği aşağıdaki eşitlikle gösterilir

Bu eşitliklerdeki terimlerin anlamları aşağıdaki gibidir:

$i_p$ : Akım yoğunluğu, A/cm<sup>2</sup>

$D$ : Difüzyon katsayısı, cm<sup>2</sup> /s

$v$ : Tarama hızı, V/s

$C_0$ : O türünün ana çözeltideki derişimi, mol/cm<sup>3</sup>

$n$ : Aktarılan elektron sayısı

Tarama hızı  $E_p$  tersinir duruma bağlı değildir. Tersinir indirgenme reaksiyonunda  $E_p$  ile  $E_{1/2}$  arasındaki ilişki aşağıdaki gibidir.

$$E_p = E_{1/2} - 1.1 \cdot \frac{RT}{nF} \quad (1.2)$$

Dönüşümlü voltametri tekniği ile sistemin tersinirlik testi yapılabilir. Sistemin bazı kriterlere uyması gerekmektedir (Greef vd. 1990). Bu kriterler şunlardır:

1.  $i_p - v^{1/2}$  grafiği doğrusal olmalıdır.
2.  $E_p k - E_p a = 59/n$  mV veya  $E_p - E_p/2 = 57/n$  mV olmalıdır.
3.  $E_p$ , tarama hızı ile değişmemelidir.
4.  $i_p a / i_p k = 1$  olmalı ve bu oran tarama hızı ile değişmemelidir.
5.  $E_p$ 'ten daha negatif potansiyellerde akım,  $t-1/2$  ile orantılı olmalıdır.

Bir sistemin tersinir olması için yukarıdaki verilerin hepsinin geçerli olması gereklidir. Bu özellikler tersinir bir sistemin davranışını göstermektedir. Artan tarama hızı ile pik akımından bahsedildiğinde pik potansiyelinin değişmediği görülmektedir. Yukarıda ki kriterlerden bazıları geçerli değilse elektrot reaksiyonu tersinmezdir veya daha kompleks bir mekanizmaya sahiptir.

### **1.3.2.2. Tersinmez reaksiyonlar**

Tersinmez bir reaksiyonda, elektron aktarım hızı yüksek tarama hızı düşük olduğunda sistem tersinir gibi görülebilir. Tarama hızı arttıkça anodik ve katodik pik potansiyelleri birbirinden uzaklaşmasıyla anodik pik kaybolur ve tersinmez sistemin bir göstergesi olarak düşünülebilir. Tersinmez bir elektrot tepkimesinde geri taramada bir pik gözlenmez. Tam tersinmez elektrot tepkimelerinde de ileri yöndeki pik akımı potansiyel tarama hızının karekökü ile orantılıdır ve pik potansiyeli potansiyel tarama hızı artınca negatif gerilimlere kayar. Elektron aktarım hızı yeterince büyük olmadığından tersinmez reaksiyonlarda, Nernst Eşitliği geçerli değildir. Tersinmez sistemler için de dönüşümlü voltametri verilerinden tersinirlik testi yapılabilir. Sistemin tersinmez olabilmesi için aşağıdaki ölçütlerin hepsine uyması gerekir (Çakmak, 2013).

### **1.3.3. Puls voltametrisi**

Puls voltametrisi, spektroskopik tekniklerin ortaya çıkmasıyla kullanılmaya başlanılmıştır, yönteminkullanımı zor ve tayin sınırının oldukça düşük olmasından dolayı klasik polarografi önemini yitirmiştir. Bu yöntem ile yapılan analizlerde tayin sınırının düşük olmasının nedeniyle düşük konsantrasyonlar da elektrottaki elektriksel çift tabakanın yüklenmesinden oluşan kapasitif akımın, faradayik akıma göre oldukça büyük olmasıdır. Bu yüzden normal puls ve diferansiyel puls teknikleri geliştirilmiştir (Nişli vd., 2010).

#### **1.3.3.1. Diferansiyel puls voltametrisi (DPV)**

Diferansiyel puls tekniği birçok elektroaktif olayların incelenmesinde ve madde miktarlarının tayininde sıklıkla kullanılmaktadır. Diferansiyel puls yönteminde 2 doğru akım potansiyele uygulanır. Tersinir pik potansiyeli yaklaşık olarak yarı reaksiyonun standart potansiyeline eşittir (Gündüz, 2004). Sabit düzlemsel elektrotta, heterojen yük aktarım durumunda çift potansiyelli analitik bir yöntemdir. Diferansiyel puls voltametrisi için akım-potansiyel tepkisini verir.

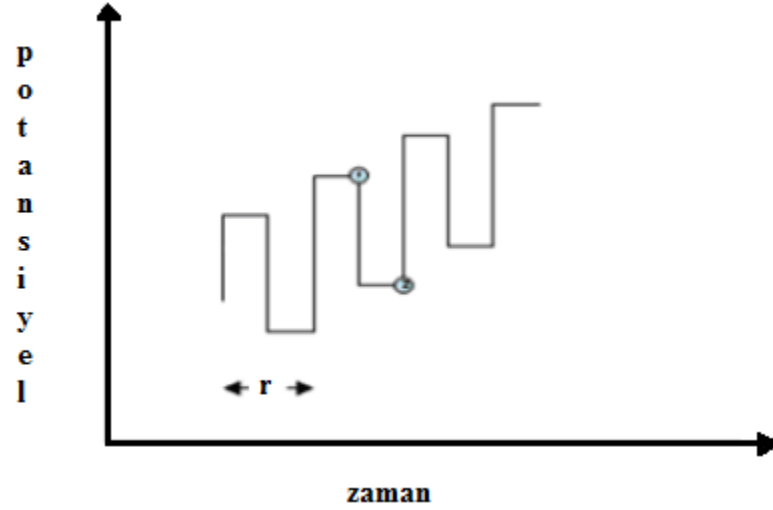
Yanıtın deneysel parametrelere bağımlılığı incelenmiştir (Lovric vd., 1982). Yük transferinde ve küresel elektrotlarda diferansiyel puls voltametrimin kullanımı incelenmiştir. Potansiyel darbelerin süresi ve elektrot yarıçapı ile DPV varyasyonuna dayanarak birkaç geri döndürülebilirlik kriteri oluşturulmuştur. Hem elektroaktif türleri için hem de geri dönüşümsüz sistemler için DPV eğrileri üzerindeki etkisi de incelenmiştir (Molina vd., 2010).

### **1.3.3.2. Normal puls voltametri**

Homojen bir kimyasal reaksiyonun öncülüğünde elektrokimyasal proseslerin incelenmesi, bunların birçok bilimsel alanda birçok gerçek sistemin benimsenmesi nedeniyle elektrokimyada çok fazla kullanılmaktadır (Molina vd., 2009). Zamanla genliği artan pulsler oluşmaktadır. Potansiyel pulsleri yaklaşık 40 – 60 ms süreyle sınırlıdır, pulsler arasındaki potansiyel daima başlangıç değerine döner. Damlayan civa elektrotta yüzey damlama süresinde değişmesine rağmen, pulsler daima damla sonunda uygulandığında sabit elektrot yüzeyi korunmuş olur. Akım ölçümü her puls süresinin bitişine doğru yapıldığından kapasitif akımın etkisi minimumdur (Kablan, 2015).

### **1.3.4. Kare dalga voltametri (SWV)**

Kare dalga voltametri, ilk defa Kemula (1930) tarafından adsorpsiyon olaylarının incelenmesi için düşünülmüş, Fujinaga ve arkadaşları (1952) tarafından analitik kullanımı fark edilmiştir. Kare dalga voltametrisine hem teorik hem de cihaz geliştirilmesi bakımından en büyük katkı Barker (1952) tarafından yapılmıştır (Barker vd., 1952). Elektron reaksiyonunun kare dalga voltamogramlarındaki elektron reaksiyonu ile oluşan yük aktarım kinetikleri ve kimyasal reaksiyon hızındaki etkisi, ardından ürünün dimerleşmesi analiz edilmiştir. Elektrot kinetiğinin etkisi altında doğrusallığın kaybolduğu görülmüştür ( Lovrić vd., 2013). Aşağıdaki Şekil 1.5’de kare dalgada basamaklı sinyal görülmektedir.



Şekil 1.5. Kare dalga voltametrisinde uyarma sinyali oluşumu

#### 1.4. Voltametrinde Kullanılan Elektrotlar

Bir elektrokimyasal tepkimede oluşabilmesi için maddenin kimyasal dönüşüme uğradığı bir elektrot sistemi ve incelenen maddeyi içeren bir çözelti gereklidir. İkili elektrot sistemlerinde çalışma ve bir referans elektrottan oluşurken, üçlü elektrot sistemlerinde ise ilave olarak yardımcı elektrotlardan oluşmaktadır (Koehler 1944, Felloni vd 1987).

##### 1.4.1. Referans elektrot

Referans elektrotlar yeniden üretilebilirliği arttırma, kararlılığı, algılama limitlerini düşürmek için kullanılır. Özellikle, düşük maliyet ve kalibrasyon içermeyen algılamasıyla iyon-elektron iletmesinden dolayı kullanılmaktadır (Hu vd., 2016).Yapılan deneysel çalışmalarda referans elektrot olarak Gümüş-Gümüş Klorür (Ag/AgCl) kullanma sebepleri gerçek indirgenme ya da yükseltgenmelerin belirlenmesi, tersinir olması, sıcaklık artış veya azalmasından etkilenmemesi, bağlantılarda ve çözelti içindeki potansiyel kaybının giderilmesi, referans elektrot kullanılması gereklidir. Polarizlenmeyen elektrot yani referans elektrot tersinirdir. Ufak bir akıma maruz kaldıktan sonra

tekrar eski potansiyeline dönebilmektedir (Brewer vd., 2012). Referans elektrot çalışma elektrodunun potansiyelini ölçmektir. Tepkimeyle ilgisi yoktur. Referans elektrot olarak 3 çeşit elektrot çeşidi kullanılır.

- Standart Hidrojen Elektrotu (SHE)
- Doymuş (Saturated) Kalomel Elektrot (SCE)
- Gümüş-Gümüş Klorür (Ag/AgCl) elektrotlar

#### **1.4.1.1. Standart hidrojen elektrotu (SHE)**

Potansiyeli bilinmeyen herhangi bir elektrodun Standart Hidrojen Elektrot (SHE) ile standart potansiyeli bulmak için kullanılır. Standart hidrojen elektrodunun potansiyeli tüm sıcaklık değişimlerinde sıfır kabul edilir. Kullanımı ve hazırlanması zor bir elektrot olduğundan kullanımı fazla tercih edilmez (Üneri, 1980).

#### **1.4.1.2. Doymuş kalomel elektrotu**

Elektrokimyasal araştırmalarda kullanılan farklı referans elektrotlarından doymuş Calomel elektrotu (S-C-E) çok kullanışlı bir yöntemdir. Potansiyeli iyi tanımlanmış elektrodun, tersinirliği hem teorik olarak hem de deneysel olarak öğrenilebilmektedir. S.C.E. Elektrotlar (anot veya katot) yanı sıra referans elektrotları içerir. Sabit potansiyelini korunur. Anot veya katot olarak işlev görür.

$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{Hg} + 2\text{Cl}$  reaksiyonu ile meydana gelmektedir. Reaksiyonun potansiyeli ortamdaki klor iyonu derişimine bağlıdır. Akım değişimlerine karşı çok dayanıklıdır. Laboratuvar ortamında kolaylıkla hazırlanabilir. Dengeye ulaşması için yapıldıktan sonra birkaç gün bekletilmelidir (Gilbert vd 1995).

### 1.4.1.3. Gümüş-gümüş klorür elektrot

Gümüş klorür (AgCl) ile kaplanmış bir gümüş (Ag) telin belli konsantrasyondaki klorür (Cl<sup>1-</sup>) çözeltisine daldırılmasıyla elde edilir. Gümüş-gümüş klorür elektrottaşağıdaki reaksiyon ile gerçekleşir.



Termal elektrolitik Ag / AgCl elektrotlarının, elektrokimyasal davranış ve yüzey fiziksel özelliklerini ortaya koymaktadır. Bu çalışma birincil pH ölçümünün doğruluğunu ve karşılaştırılabilirliğini geliştirmek için olumlu etkilere sahiptir (Stoica vd., 2011). Referans elektrotlar olarak kullanılmak üzere kağıt veya diğer gözenekli karbon bazlı Ag / AgCl iletken hatları üzerindeki tekrarlanabilir ve kolay çekim için uygun olan Ag ve AgCl katkılı kalem uçları hazırlamak için hızlı ve kolay yöntemdir (Dossi vd., 2014 ). Gümüş-gümüş klorür elektrotlar 275 C ye kadar kullanılabilir.(Gündüz, 2007)

### 1.4.2. Karşı Elektrot

Üçüncü elektrot yardımcı elektrot olarak bilinir. Genellikle soy metallerden seçilir. Karşı elektrodun (yardımcı elektrot) görevi; referans elektrotu ile çalışma elektrotu arasına uygulanan gerilim farkının dengede tutulmasıdır. Görevi ise pilden akımın geçmesi için elektronlara kaynak oluşturmak ve sağlamaktır. Genelde potansiyel değişimi kontrol edilmez ve bilinmez. Potansiyel değişimler, voltametrik değişimlerde referans ve çalışma elektrotları yardımcı elektrotlar sayesinde durağan kalmaktadır. Akım, çalışma elektrodundan yardımcı elektroda doğru akmaktadır (Gilbert vd 1995, Stott 2010).

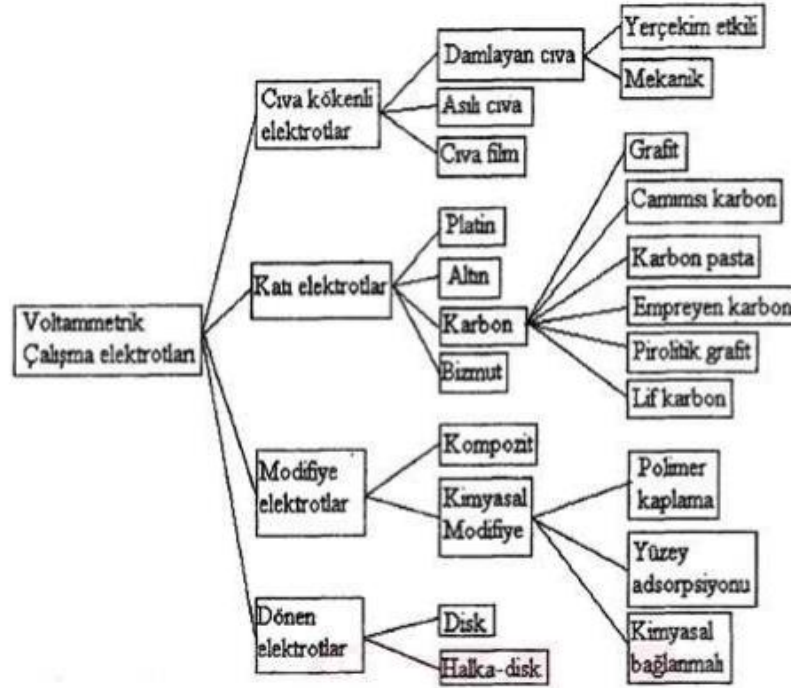
Platin bazlı nanoparçacıklar, elektrokimyasal oksijen indirgeme reaksiyonu için en aktif ve kararlı katalizörlerdir. Pt bazlı elektrokatalizörlerin spesifik aktivitesinin objektif olarak değerlendirilmesi, ölçülen akımların

elektrokimyasal yüzey alanının titiz şekilde ölçülmesinde kullanılır (Moniri vd., 2017).

### 1.4.3. Çalışma elektrot

Çalışma elektrotu çalışılan potansiyel aralığında reaksiyona girmemeli, iletken olmalı, negatif potansiyel sınırı yüksek olmalı, istenilen geometrik şekil kolaylıkla verilebilmeli ve kolay işlenebilirolmalıdır.

Güvenilir ve düşük maliyetli bir elektroanaliz için elektrot geliştirilmesi, hücre elektrokimyasal analizi için hayati öneme sahiptir. Yeterince basit, ucuz, kolay işlem görebilir ve diğer biyolojik numunelerin elektrokimyasal tespiti için uygulanabilmektedir (Guo vd., 2015). Basit bir tek yöntem kullanılarak ve yüksek stabilite, hassasiyet ve son derece düşük maliyetle üretilir, kalite kontrol laboratuvarlarında ve kararlılık çalışmalarında kullanılır (Saleh vd., 2016). Kullanılan elektrotlar aşağıdaki Şekil 1.6'da verilmiştir.



Şekil 1.6. Voltammetride kullanılan çalışma elektrotlarının sınıflandırılması (Tural vd., 2003)

## 1.5. Modifiye Elektrotlar

Kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrot monomoleküler, çok moleküllü, iyonik veya polimerik film ile kaplanmış bir iletken veya yarı iletken malzeme olarak tanımlanabilir. Ayrıca, arayüzeyin elektrokimyasal, optik ve diğer özelliklerini değiştirmeye yardımcı olur. İletken ve yarı iletken substratlar geleneksel elektrot malzemelerinden üretilir (Grant, 2007).

Modifiye edilmiş bir elektrot tabakasında elektronların ve reaktiflerin taşınması reaksiyonu, elektrot arayüzünde, elektrolit katman arayüzünde, katman boyunca veya elektrot yüzeyinde, elektrolit arayüzünde veya katmanın ortasında bir reaksiyon tabakasında gerçekleştirilebilir (Albery, 1984). Soy metaller dışında tüm metaller aşınmaya uğrar. Dayanıklı olmasından dolayı gümüş, altın ve platin grubu metalleri gibi elementleri içerir. Bunların hepsi, genellikle atmosferik ve çevresel zedelenmelere karşı dirençli karakteristik olarak kuvvetli yapıya sahiptir. Ayrıca, özellikle korozyon direnci ve yüksek sıcaklık kararlılığı gibi bazı özelliklere sahiptir ve bu nedenle önemli uygulamalarda kritik önem taşırlar (Lyon, 2010).

Karbon türleri olarak yüksek düzenlilikte pirolitik grafit (HOPG), tek kristalli grafit, toz halinde grafit, karbon siyahı, camsı veya seramik karbondur. Kurşun kalem uçları tek kullanımlık, düşük maliyetli elektrotlar olarak çalışılmıştır. En iyi polimer camsı karbon, bazal ve kenar grafit ve bor katkılı elmas elektrotlar tercih edilir. Düşük seviyede yüzey oksidasyonu ve polimer kalem ucu yüzeylerinde silikon monoksit (SiO) oluşumu ile yüksek  $sp^3$  melezleştirilmiş karbon içeriği (%80'e kadar) kullanılmıştır. Boron katkılı elmas elektrotlarında bulunan düşük çift katlı kapasitans değerleri, polimer kurşun kalem elektrotlarındaki düşük arka plan akımlarının kaynağıdır. SiO içeren polimer kalem kurşun elektrotları, karbon elektrotlarından daha hassas olan elektrokimyasal analize izin vermektedir (Navratil vd., 2016).

Temelinde karbon bulunan elektrotlar; geniş bir yelpazede çalışmaya olanak sağlaması, reaksiyona girme isteğinin düşük olması, düşük artık akımda, yüksek

duyarlılığı ve ucuzluğu nedeniyle elektrokimyasal analizlerde sık kullanılan elektrotlardır. Elektron aktarım hızları metal elektrottakinden daha yavaş gerçekleşmektedir (Wang, 2010). En sık kullanılan karbon elektrotlar; camı karbon, karbon pasta, karbon fiberler, yüksek düzenlikte pirolitik karbon ve kalem grafitir.

Grafit gerçekten eşsiz bir malzemedir ve kendini meydana getiren karbon atomları tabakalar halinde birbirine bağlıdır. Nano-milimetre ölçeğine kadar olan yapısı, sayısız ve çeşitli uygulamaları kolaylaştıracak önemli özelliklere sahiptir. Düzlem-içi kovalent bağlar ve zayıf van der Waals tipi bağlanma olan, grafitin kendine has özelliği kombinasyonunu verir. Kristalin zayıf düzlemsel bağlarla bağlanması, grafitin kuru bir yağlayıcı olarak kullanılmasını ortaya çıkarmıştır. Grafit birçok yüksek sıcaklık uygulamasında kullanılmaktadır (Burchell, 2012).

#### **1.6. Sensörler ve Kullanım Alanları**

Günümüz toplumunda yenilenebilir enerji teknolojileri geliştirme talebi büyümektedir. Yenilenebilir enerji kaynaklarından biri olan yakın zamanda, elektromanyetik sensörlere ilgi artmıştır. Çeşitli enerji biçimlerini elektriksel enerjiye dönüştüren cihazlara sensör adı verilir. Günümüzdesensörler genellikle canlıve ekolojik çevreninin korunmasında sıcaklık, basınç, nem ve kimyasal maddeler gibi fiziksel ve kimyasal değişiklikleri önlemek için ihtiyaç duyulmaktadır. Son yıllarda iletken polimerlerin kullanımı büyük ilgi toplamaktadır. Bunlar biyosensörler, pH sensörleri, gaz sensörleri olmak üzere üç grupta toplanmıştır.

Sensör teknolojisi geniş bir bilimdir. Kimya bilimi sensör bilgisinin teorik olarak incelenmesi ve yerel çevre parametrelerinin ölçümünü gerçekleştirmeye yol açmıştır. Çok sensörlü veri füzyonu, çoklu sensör girişlerinden gelen veriler işlenir ve birleştirilir ve gelişen bir teknoloji olmuştur, çeşitli testler, duyarlılık analizi ve literatürde mevcut olan diğer yaklaşımlar ile birleştirilmiştir (Frinka vd., 2015).

## 1.7. Polimerler

Monomer denilen birçok tekrar eden molekülün devamlı olarak kimyasal bağlarla bağlanarak oluşturdukları bileşiğe polimer denir. Lifli malzemeler genellikle, yoğunlaşmış yapıdan ve çapraz bağlama stillerinden kaynaklanan mekanik ısıya dayanıklı, aside dayanıklı, alkaliye dayanıklı ve neme maruz kalma özelliklerine sahiptir. Bununla birlikte bu malzemeler çoğu zaman, çeşitli spesifik uygulamalar için arzu edilen, elektrik iletkenliğini, alevi geciktirme, anti-statik ve anti-radyasyon özellikleri içermezler. Yeni ortaya çıkan bir nanokarbon malzemesi olan Grafen, termal ve elektrik iletkenliği, güçlü mekanik ve anti-korozif özellikte, son derece yüksek yüzey alanı gibi bazı benzersiz özelliklere sahiptir (Ji vd., 2016). Polimerler dekoratif malzeme, roket yapımı, boru, levha, izolasyon, lens, tekstil, kimya, elektrik gibi her alanda aktif olarak kullanılır.

Pek çok açıdan, polimerik malzemeler, ilaç katkı maddeleri arasında, özellikle modern ilaç formülasyonu uygulaması ve ilaç dağıtım teknolojilerinin omurgasını oluşturduğu için, ön plana çıkmaktadır (Brady vd., 2017).

### 1.7.1. İletken polimerler

İlk zamanlarda kabloların kılıflanmasında yalıtkan malzemelerin kullanılması gibi alanlarda ortaya çıkmıştır. Metallerin kullanımını zamanla iletken polimerler almıştır. Farklı yollarla polimerlere metal tozları parçacıkların katılması ve metal faz üzerinden sağlanması ile olmuştur. Yapılan bu çalışmayla polimer yalıtkanlığını korur ve iletkenliği sağlayan diğer bileşen için taşıyıcı görev yapmaktadır. İletken polimerler polianilin, polipirol ve iletken olmayan poli (p-fenilendiamin) çiftlerinden oluşan malzemeler bir polimerin diğeriyle kaplanmasıyla hazırlanmıştır (Kiremitçi, 2004).

İletken polimerler, sensörler, süperkapasitler, enerji depolama aygıtları, boya duyarlılaştırılmış güneş pilleri ve diğerleri gibi çeşitli uygulamalarda çokça araştırılmış ve uygulanmıştır. Bunlar sahte kapasitif malzemelerdir ve hızlı

redoks reaksiyonlarına uğrayabilirler. Karşı elektrot, bir elektron aktarım ajanıdır. İletken polimerler arasındaki arayüzey etkileşim, iletkenlik ile ilgili yeni bir etki yaratmaz. Öte yandan, iletken polimerin iletken olmayan polimer matris içine gömüldüğü kompozitler kullanılarak, yapının kontrolü ve yeni iletkenlik özelliklerine sahip malzemelerin tasarımı için izin verilmektedir (Stejskal vd.,2017). Çizelge 1.1’de bazı iletken polimerlerin Konjüge yapısı ve kimyasal formülleri verilmiştir (Huheey, 1972).

Çizelge 1. iletken polimerler ve kimyasal formülleri

Polimer	Yapısı
Poliasetilen	
Polipirol	
Politiyofen	
Poli-parafenilen	
Pollanilin	$\left[ \left[ \text{C}_6\text{H}_4\text{-N(H)-C}_6\text{H}_4\text{-N(H)} \right]_y \left[ \text{C}_6\text{H}_4\text{-N=C}_6\text{H}_4\text{-N} \right]_{1-y} \right]_n$

### 1.7.2. Polipirol ve kullanım alanları

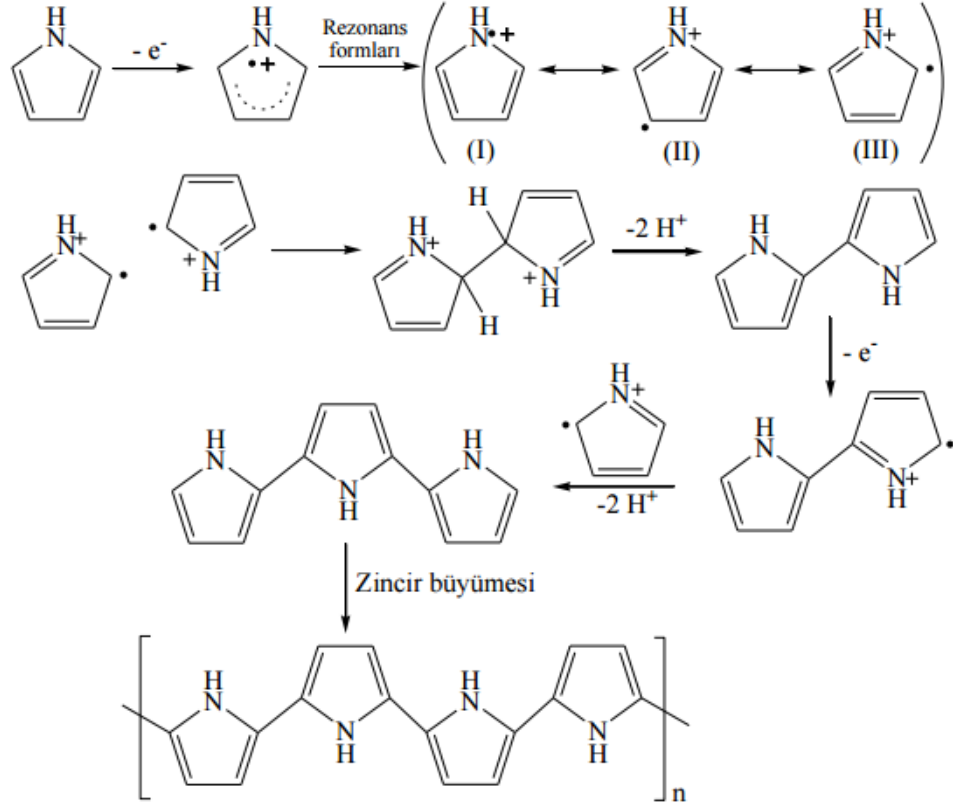
Pirol, (C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N) formülünde kaynama noktası 131°C olan organik yapıli bir sıvıdır. Asit etkisine maruz kaldığında kararmaktadır. Kloroform gibi kokusu olan renksiz bir maddedir. Suda az, organik çözücülerde iyi bir şekilde çözünür.

Polipirol nanatüpleri, yüksek uygulama potansiyeline sahip önemli fonksiyonel malzemeler arasındadır. Pirol oksidatif polimerizasyonu genellikle metil

turuncu renginde hazırlanır ve yüksek iletkenliğe sahip polimerlerdendir (Sapurina vd., 2017). Son yirmi yılda, polipirol en yaygın olarak incelenen iletken polimer olarak ortaya çıkmıştır. Mekanizma, elektron transferi, proton transferi ve doğrudan radikal pirol oluşumu arasında değişen, reaksiyona başlamak için farklı bir yol göstermektedir. Başlatma aşamasını dikkate almadan, pirolün elektropolimerizasyonu sırasında reaksiyon mekanizmasını etkileyebilecek elektrolit, solvent, sıcaklık ve pH da dahil olmak üzere elektrotta oluşturulan polimerin özelliklerini etkileyen birçok faktör vardır (Sadki vd., 2000).

Pirolün elektrokimyasal, kimyasal veya başka bir yöntemle polimerleşmesiyle polipiroler elde edilir. Pirol farklı cinsten oluşan halkalı aromatik bir bileşiktir. Ortaklanmamış elektron çiftinin halkaya delokalize olması nedeniyle elektrofilik reaksiyonları benzenden çok daha hızlı gerçekleşmektedir. En çok araştırılan iletken polimerlerden olan polipirol kolay sentezlenebilmektedir (Kiremitçi, 2004). Sentezlenen polipirol, pirolden daha az potansiyelde yükseltgenebilmektedir.

Farklı yapılarda polipirol bulunabilir. Örneğin yalıtkan halde bulunan kimyasal polipirol katılma yoluyla sentezlenmektedir. İletken polimerler iki formda bulunabilirler. Bunlar kısmen yükseltgenmiş form ve tamamen yükseltgenmiş formdur (Ercan, 2006). Polipirolün elektrokimyasal oluşum mekanizması aşağıdaki Şekil 1.7'de verilmiştir (Wallace vd., 2009).



Şekil 1. 7. Polipirrolün elektrokimyasal oluşum mekanizması

Radikalik katyon Pirol mekanizmasındandışarıya bir elektron vermesiyle oluşur. Reaksiyon sonunda radikalik katyonu rezonans oluşturur. Oluşan radikalik katyon diğer bir radikal ile birleşir.  $2H^+$  iyonu dışarı verilir ve deprotonasyon gerçekleşir. Oluşan dimer molekülü bir elektron vererek yeni bir radikal meydana getirir.

### 1.8. Ağır Metaller

Bugüne kadar içme suyundaki metallerin çeşitleri ve miktarları, kaynakları, maruz kalma noktalarındaki konsantrasyonlarını etkileyen faktörler, insana maruz kalma, potansiyel riskler ve bunların içilebilir hale getirilmesi de dahil olmak üzere içme suyundaki ağır metallerin çeşitli yönlerini bildirmiştir. Birçok gelişmekte olan ülke ağır metal çıkarımı için gelişmiş teknolojileri kullanmak için ekonomik kapasitelerinin sınırlı olması nedeniyle insanların ağır metallere maruz kalmasını azaltma zorunluluğu ile karşı karşıyadır. Gelişmekte olan

ülkelerdekimevcut zorlukları ve gelecekteki araştırmaların içme suyundaki ağır metal seviyelerini azaltma gereksinimlerini ihtiyaç duyulmaktadır (Chowdhury vd., 2016).

Az miktarda  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  gibi ağır metallerin bazıları, insan fizyolojisinde çok sayıda yaşamsal biyolojik süreç için gereklidir. Bununla birlikte, toksikolojik belirtiler biraz daha yüksek konsantrasyonda ortaya çıkar. Büyük ölçekli endüstriyel uygulamalar (ilaçlar, böcek öldürücüler, plastikler, kauçuklar, tabakhaneler, organik kimyasallar ve ahşap ürünler) nedeniyle, karasal ve sudaki sistemlerde ağır metallerin serbestformlarının oluşumu artmaktadır. Dahası, ağır metallerin biyolojik olarak bozunmayan doğası, çevrede varlığını sürdürebilir (Lakherwal, 2014). Ağır metaller suya kıyasla yüksek yoğunlukta olan doğal elementlerdir (Tchounwou vd., 2012).

Ağır metaller kadmiyum(Cd), Bakır(Cu), Arsenik(As), Krom(Cr), Manganez (Mn), Titanyum(Ti), Çinko(Zn), Civa(Hg),Kalay(Sn), Kurşun(Pb),Nikel(Ni) olarak ifade edilmektedir (Li vd.,2017). Yüksek suda çözünürlüklerinde yaklaşık 1 mg / L çok az konsantrasyonda bile sinsice ve geri döndürülemez sağlık tehlikesine yol açar. Üstelik bunlar, bozulmaz ve biyolojik olarak bozunabilir nitelikleri nedeniyle olumsuz çevresel etkilere neden olur (Wang vd.,2006). İçme suyunda önerilen arsenik maksimum konsantrasyon seviyesi 10 µg/L'dir (Wang vd., 2009).

Değerli metal iyonları gün içinde tükenmektedir bu nedenle tüm potansiyel kaynakların yenilenmesi gerekmektedir. Ağır metaller önemli miktarlarını çeşitli kaynaklardan atmosfere yayarak küresel biyojeokimyasal döngüsünü değiştirmektedir. Endüstriyel proseslerdeki önemli ve aşamalı gelişmelere ve çevre emisyonlarını azaltma tekniklerine rağmen, toksik ağır metaller ekolojik ve sağlık riskleri halen haber değeri taşımaktadır (Shahidvd.,2017).

Çeşitli çalışmalar, madencilik alanlarını çevreleyen topraklarda da ağır metallerin bulunduğunu ve bu metaller ciddi kirlilikler oluşturmaktadır. Ağır metallerin mekansal dağılımı üzerine doğal faktörlerin etkilerinin belirlenmesi,

ağır metallerin topraktaki dağılım 6zelliklerinin belirlenmesinde 6nemlidir (Ding vd., 2017).

Farklı ağır metal iyonlarının toksik mekanizmaları farklıdır. Serbest radikal dengesizliğinden (kurşun) oksidatif stres, zararlı thiol veya metil t6revi oluşumu (civa, arsenik, krom), kofakt6r veya metal iyon değiştirme (al6miyum, kadmiyum), h6cre zarı ge6irgenliği, iyon kanallarındaki bozulma DNA ve protein hasarı (Kadmiyum), aşındırıcı etkiler, doygunluk, organ işlev bozukluğu ve lipit peroksidasyonu (demir) gibi etken maddeler, baskın nedenlerden bazılarıdır (Jaishankar vd., 2014).

### **1.8.1. Ağır metallerin canlı 6zerine etkisi**

Ağır metallere y6nelik mesleki veya 6vresel maruz kalmalar, birkaç olumsuz sağlık etkisine neden olur. Toksik ve kanserojen etki yapabilir. Buna ek olarak, metal maruziyete bağlı oksidatif strese yol a6ar. Antioksidan maddeleri genellikle ağır metal zehirlenmesinin tedavisinde kullanılmaktadır (Rams6s vd., 2014).

Ağır metallere ayrıca genlerin yapısını bozup DNA'yı uyarırlar. Ağır metallere enzimlere bağlanarak enzimlerin kataliz6rl6đ6n6 m6dahale eder ve idrar boşaltımını değiştirerek eser element metabolizmasına m6dahale eder. Fet6s gelişmesini etkilerler, b6y6me geriliği, d6ř6kler, erken doğum, doğum kusurları, 6đrenme ve davranış bozukluğuna neden olurlar. T6m bireyler 6vresel maruz kalmalarını olabildiğince d6ř6k tutmalıdır (T6rker, 2015). Ağır metallere v6cuda alındığında, uzun s6reli solunum, temas halinde v6cuda bir6ok zararlı bulunmaktadır. Aşağıdaki 6izelgede 1.2'de ağır metallere canlı 6zerine etkisi verilmiştir (Flora vd., 2012).

Çizelge 1. 2.Ağır metallerin canlı yapısına etkisi

Ağır metaller	Canlı yapısına etkisi
Kurşun	Davranış bozuklukları Kanser Böbrek yetmezliği
Civa	Alzheimer Beyin hasarları Kanser
Nikel	Solunum yetersizliği Doğum kusurları Kalp rahatsızlıkları
Kadmiyum	Vücutta kalsiyum eksilmesi Kemik erimeleri İskelet sistemi bozukluğu
Krom	Göz bozuklukları Böbrek yetmezliği Bilinç kaybı
Çinko	Deri hastalıkları Akciğer hastalıkları Çocuklarda anemi
Bakır	Zekâ azalması Baş dönmesi Karaciğer tahribatı

### 1.9. Nikel Özellikleri ve Zararları

Nikel havacılık, denizcilik, nükleer reaktör ve kimya endüstrilerinde yoğun uygulamalarla süper alaşımlar günümüzde önem kazanmaktadır. Yüksek sıcaklıkta yüksek mekanik ve kimyasal özellikler, yüksek erime noktası, korozyona karşı mükemmel direnç, termal şoklar, termal yorulma ve erozyon gibi birçok özellik öncelikle geniş uygulama alanlarından sorumludur. Bununla birlikte, nikel esaslı süper alaşımların işlenmiş yüzey bütünlüğü, bileşenin yorulma ömrü de dâhil olmak üzere işlevsel performansı etkileyen kritik bir özelliktir. Bu gözden geçirme dokümanı, nikel bazlı süper alaşımların işlenmesi sırasında çeşitli yüzey bütünlüğü özelliklerine sahip olan en gelişmiş teknolojiyi sunmaktadır (Thakur, 2016).

Nikel(Ni), modern altyapı ve teknolojiye önemli bir metal olup, paslanmaz çelik, alaşımlar, galvanik ve şarj edilebilir pillerde büyük oranda kullanılır. Ni

üretiminin büyük kısmı sülfid cevherlerinden türetilmiştir. Nikel üretimi artan enerji ve sera gazı emisyonu maliyetlerine yol açmaktadır. Ni endüstrisindeki çevresel etkiler, sera gazı emisyonları, iklim değişikliği ve potansiyel sanayi tepkileri gibi çevresel sorunlara yol açar (Mudd, 2010).

Nikel, diğer metallerle alaşımlarda yaygın olarak kullanılan, çok sert bir metaldir. Doğal olarak Dünya'nın kabuğunda oluşur ve Dünya'nın çekirdeği%6'luk nikelden oluşur. Nikel ve bileşiklerinde karakteristik bir koku veya tad bulunmamaktadır (Tepe, 2014). Eski çağlardan beri metallerin yüzeyleri ve özellikleri değiştirilerek farklı özellikler kazandırılmıştır(Shreir vd 2000).

Bazı metal kaplama yöntemleri; elektrolizle kaplama, püskürtme, giydirme ve difüzyondur (Üneri, 1998). Nikel diğer metallerle alaşımlarda yaygın olarak kullanılan gümüşü beyaz ve çok sert bir metaldir. Doğal olarak dünyanın kabuğunda oluşur ve dünyanın çekirdeği %6'luk nikelden oluşur. Nikel ve bileşiklerinde karakteristik bir koku veya tat bulunmamaktadır (Tepe, 2014).

Nikel her şeyden önce bir alaşım metalidir. Şarj edilebilir pillerde katot olarak kullanılmaktadır (Zhao vd., 2015). Toprakta eser miktarda bulunan demir, nikel ve alüminyum silikatlarda yer almaktadır. Çoğunluklayeryüzünde bulunma sıklığı sülfat ve oksitler halinde olan nikelin ortalama konsantrasyonu %0,008'dir. Toplam rezerve  $130 \times 10^6$  ton olarak tahmin edilmektedir (Habashi, 1997).

Mükemmel oksidasyon ve korozyona dirençlerinden ötürü konvansiyonel malzemelerin çalışma sıcaklıklarıyla çalışmak için çeşitli yüksek sıcaklık yapısal uygulamaların potansiyel uygulamalarında kullanılır (Deevi vd., 1996). Çok yönlü element olan nikel çoğu metalle alaşım yapmaktadır. Nikel alaşımları, alçak genleşmeli, elektrik direnç, yumuşak manyetik ve şekil bellek alaşımları gibi çok çeşitli uygulamalar içerir. Alaşımların büyük bir kısmı, yüksek sıcaklıklarda sert ortamlarda kullanılmaktadır. Nikel-krom alaşımları özellikle yüksek sıcaklıklarda mükemmel dayanım ve korozyona ve oksidasyona direnç

nedeniyle santrallerde ve türbin motorlarında yapılan uygulamalarda kullanılmaktadır (Weber vd., 2016).

Nikel paslanmaz çelik üretiminde biyolojik yağların geleneksel petrol esaslı hammaddelerle birlikte işlenmesi, mevcut rafineri altyapılarını kullanırken yenilenebilir biyokütleyi bir yakıt kaynağı olarak kullanmak için ilk seçenektir. Bununla birlikte, biyo yağlar ve bunların işleme ara maddeleri, diğer olumsuz nitelikleri arasında korozyon sorunlarının artmasına neden olabilecek yüksek organik oksijenat konsantrasyonlarına sahiptir (Brady vd., 2017). Nikel içeren paslanmaz çelikler, saat ve mücevher üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır (Yuan vd., 2015).

Kimyasal proses, petrokimya endüstrisi, inşaat malzemelerinde nikel kullanımı çeşitli korozyonlara karşı maddeleri korumaktadır. Nikel ve alaşımları, daha yaygın olan paslanmaz çeliklerde kullanılır. Nikel alaşımlarının çoğunluğu, şimdiye kadarki o zamandan beri kimya sanayi, petrokimya endüstrisi ve çevre mühendisliğinin artan gereksinimlerine cevap olarak 1950'lerden beri ortaya çıkmıştır. Sulu korozif uygulamalar için nikel alaşım grupları, alaşımsız nikel, nikel-bakır, nikel-krom, nikel-krom-molibden, nikel-krom-demir-molibden-bakır ve yaşla sertleşebilen nikel-krom-demir-molibden'dir. Her alaşım grubunun özel yararları ve uygulama alanları vardır (Alves vd., 2016). Nikel bazlı alaşımlar ve paslanmaz çelikler, nükleer santrallerin birincil devre yapılarında yaygın olarak kullanılmaktadır (Xue vd., 2016).

Yüksek sıcaklıkta yüksek mekanik ve kimyasal özellikler, yüksek tokluk ve süneklik, yüksek erime noktası, korozyona karşı mükemmel direnç, termal şoklar, termal yorulma ve erozyon gibi birçok özellik öncelikle geniş uygulama alanlarından sorumludur. Bununla birlikte, nikel esaslı süper alaşımların işlenmiş yüzey bütünlüğü, bileşenin yorulma ömrü de dahil olmak üzere işlevsel performansı etkileyen kritik bir özelliktir (Thakur vd., 2016).

Nikel türlerinin emilim işlemleri ve nikel toksisitesinin moleküler mekanizmalarının insan üzerine etkilerinden bahsedilmiştir. İnorganik nikel

türleri genellikle çözünür, sülfidik, metalik ve oksitli nikel sınıflandırılır. Genel popülasyona kıyasla, meslek etkinden dolayı maruz kalan insanlar yani nikel üreten veya kullanan iş yerlerinde nikelin teneffüs edilmesi nedeniyle solunum yoluyla kansere yakalanma riski yüksektir. Yüksek kanser riski, rafineri tozunda daha az çözünen oksitleyici ve özellikle sülfidik nikel türleri ile ilgilidir. Nikele maruz kalmayla ilişkili en zararlı sağlık etkisi, nikel ile uzun süreli cilt temasından dolayı allerjik reaksiyonlardır (Schaumlöffel, 2012). Aşağıdaki Çizelge 1.3'de nikelin temel özellikleri Çizelge 1.5'de nikelin fiziksel özellikleri verilmiştir.

Çizelge 1. 3. Nikelin temel özellikleri

Atom numarası	28
Atom ağırlığı	(58.6934 g/mol)
Elektron dizilimi	[Ar] 3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>
Maddenin hali	Katı
Görünüş	Parlak hafif altın rengiyle karışık metalik ve gümüş
Yoğunluk	8.908 g/cm <sup>3</sup>
Kaynama noktası	3186°K 2913 °C
Buharlaşma ısısı	377.5 kJ/mol

## 2. KAYNAK ÖZETLERİ

Chen (1996), yapmış olduğu çalışmada pH 2 ve 7 arasındaki sulu çözeltilerde elektrokimyasal olarak indirgenme ile camısı karbon ve yarı iletken indiyum oksit elektrotların yüzeyinde kararlı ve elektrokimyasal olarak aktif filmler elde etmek üzere demir(II) tris (1,10-Fenantrolin)"nin komplekslerinde polimerleşmeyi sağlamıştır. Sulu çözeltilerde demir(II) tris(5-kloro-1, 10 Fenantrolin) ve Demir(II) tris(5-metil-1, 10 Fenantrolin)"nin bazı kompleksleri de polimer filmler oluşturabilirken susuz ortamda demir(II) tris(5-amino-1, 10 Fenantrolin)"nin de zayıf asidik çözeltilere transfer edilmesi durumunda asidik ve bazik sulu çözeltilerde kararlı olan, elektrokimyasal olarak yükseltgenen ve önceki filmlere benzer özellik gösteren polimer filmler oluşturabildiğini belirtmiştir. Sulu çözeltilerde, demir(II) Fenantrolinlerin monomerlerinin elektrokimyasal indirgenme ve ardından elektrokimyasal yükseltgenmelerinin camısı karbon ve indiyum oksit elektrot yüzeyinde polimer filmin tutunmasına bağlı olduğu ve pH 4,0 ve 3,0'de; çok asidik ya da bazik tampon çözeltilerden daha fazla elektrot yüzey kaplanması ve polimerizasyonun hızlı olduğu, camısı karbon elektrot yüzeyinde yüzey kaplama yoğunluğunun yaklaşık  $1 \times 10^{-9}$  dan  $3 \times 10^{-9}$  mol  $\text{cm}^{-2}$  kadar olduğu tespit edilmiştir. Elektrot yüzeyi kaplanma hızının ilk 10 tarama sonrasında hızla düştüğü, sonra daha da azaldığı ve yaklaşık 50 tarama sonrasında sabit hale geldiği gözlenmiştir.

Bing vd. (1999), yaptıkları çalışmada çözelti içindeki nikel(II) iyonlarının voltametrik tayinleri için katı civa elektrot kullanmışlardır. Bu amaçla, kimyasal olarak modifiye elektrotları (CME) dimetilglioksim içeren polimerlerle kaplanmış camısı karbondan elde etmişlerdir. Polivinil klorür, polianilin ve dimetilglioksim gibi kompozit bileşen içeren modifiye elektrotların (CME) amonyak tamponlu sulu çözeltideki nikel(II) tayini için seçicilik gösterdiğini görmüşlerdir. Ayrıca, bu tür çözeltilerin nikel(II) içeriği standart ekleme tekniği ve CME yüzeyleri üzerine nikel(II) dimetilglioksimat yüklenmesinin voltametrik tayinini kullanılarak tayin edilebildiği tespit etmişlerdir. CME yüzeylerini sıklıkla asit muamelesi ile rejenere etmişlerdir. 240 s' lik kimyasal yükleme sonrasında Ni(II) için tayin limitini 18  $\mu\text{g}$  olarak belirlemişlerdir. Elde

ettiklerisonuçları atomik absorpsiyon spektroskopisindenelde edilen sonuçlarla kıyaslamışlardır.

Alpat vd. (2005), çalışmalarında doğal çevrede ve maden tesislerinin atık sularında yüksek miktarda nikelin bulunduğunu belirlemişlerdir. Nikelin içme suyu ve tatlı sularda daha yüksek düzeyde bulunmasının canlı sağlığını tehlikeye attığını vurgulamışlardır. Endüstriyel atıklar ve deniz sularındaki nikel tayinine yönelik birçok spektrofotometrik ve elektroanalitik yöntem geliştirildiği üzerinde durmuşlardır. Geliştirilen elektroanalitik yöntemlerin birçoğunun elektrot yüzeyine tutturulmuş seçimli gruplar ile nikelin elektrot yüzeyinde birikmesine dayandığını ve genellikle dimetilglioksim kullanıldığını belirtmişlerdir. Çalışmalarında kimyasal modifiye edici kullanılmadan geliştirilen zeolit modifiye elektrot ile nikel iyonlarının voltametrik tayini gerçekleştirmişlerdir. Burada zeolitın iyon değiştirme özelliğinden yararlanmışlardır.

Tonle vd. (2005), amin yada tiyol grupları ile fonksiyonlanmış doğal 2:1phyllosilikat killeri ile modifiye edilen karbon pasta elektrodun cıva(II) iyonunun tayininde sensör olarak kullanılabilirliği incelenmiştir. Elektroanalitik prosedür iki basamaktan oluşur. Birinci basamakta analitin kimyasal birikmesi, diferansiyel puls anodik sıyırma voltametri yöntemi kullanılarak önderiştirilmiş türlerin elektrokimyasal tayini ile izlenmiştir. İkinci basamakta ise birikmezamanı, analitin derişimi, elektroliz gerilimi ve zamanı, tayin ortamının bileşimi parametreleri incelenmiştir. Optimizasyondan sonra 0,1 ile 0,7  $\mu\text{M}$  Hg(II) derişim aralığında lineer cevap elde edilmiştir. Bu şartlarda metodun tayin limiti, amin ve tiyol grupları ile fonksiyonlanmış killer için sırasıyla  $8,7 \times 10^{-8}$  ve  $6,8 \times 10^{-8}$  olarak bulunmuştur (S/N=3). Tiyol gruplarıyla fonksiyonlanmış kil ile modifiye edilen karbon pasta elektrodun kullanıldığı Hg(II) tayinine, olası girişimlerin etkileri de çalışılmış ve metodun gerçek örneklere uygulanabilirliği değerlendirilmiştir.

Salimi vd. (2006), Nikel toz karbon bileşik elektrot (CCE) elde etmek için sol-jel tekniğini kullanmışlardır. Büyük yüzey alanına iletken karbon seramik elektrot

üzerine NiOx ince film yapmışlardır. Potansiyel aralığında tekrar eden yüzey karbon elektrodunda ince bir nikel oksit filmi oluşturmak için 0,2 ile 1,0V arasında kullanmışlardır. İnce filmin mükemmel bir elektrokatalitik etki gösterdiğini görmüşlerdir. Katalitik hız sabitleri  $2,4 \times 10^3$  ile  $8,9 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  aralığında bulmuşlardır. Referans elektrot karşısında optimize edilmiş sabit potansiyelde CCE kullanmışlar Kalibrasyon grafiklerini, 10  $\mu\text{M}$ -15mM konsantrasyon aralığında doğrusal ve algılama sınırını 1,2-34  $\mu\text{M}$  olarak belirlemişlerdir. Çalışma sonucunda Nikel toz katkılı modifiye karbon seramik elektrodun iyi bir yanıt gösterdiği tespit edilmiştir.

Gupta vd. (2008), çalışmalarında, nikel iyonuna seçici PVC-esaslı membran sensör hazırlamışlardır. İyonofor olarak 3-hidroksi-N-{2-[(3-hidroksi-N-fenilbutirimidoil)- amino]-fenil}-N-fenilbutiramidin (M1) ve bis-4-(etiliminometil)naftalin-1- ol (M2) Schiff bazlarının nikel şelatlarını kullanmışlardır. Performans özelliklerini geliştirmek için elektrot cevabı için ise membran bileşiminin etkilerini incelemişlerdir. En iyi cevabı M1 bazıyla elde etmişler. Önerilen sensör Ni(II) iyonuna karşı  $1,6 \times 10^{-7}$ - $1,0 \times 10^{-2}$  M konsantrasyon aralığında doğrusal bir cevap göstermiştir. Elektrodun çalışma pH aralığı 2,5-9,5 olarak bulmuşlardır. Ayrıca, elektrodun 10 sn'lik kısa cevap süresine, iyi bir tekrarlanabilirlik özelliği ile 4 aylık kullanım süresine sahip olduğu ifade edilmiştir. Elektrot, çalışma konsantrasyon aralığında % 20 (v/v) methanol, etanol ve asetonitril içeren karışımlarda da başarılı bir şekilde kullanılabilirdiğini göstermişlerdir. Hazırlanan elektrodun analitik kullanımını gerçek örneklerdeki nikel tayini için incelemişlerdir.

Prabakar vd. (2008), Nikel heksasiyanoferratin (NiHCF) bir aminin yüzeyine bağlanmasıyla elde edilen yeni bir modifiye edilmiş grafit elektrot oluşturmuşlardır. Bu yöntemle hazırlanan NiHCF modifiye edilmiş elektrodun dönüşümlü voltamogramı, 0,1 M NaNO<sub>3</sub> (pH 7,0) çözeltisinde 200 mV/s ile tarama hızıyla ölçmüşlerdir. Modifiye elektrodu, elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ile karakterize etmişlerdir. Difransiyel puls voltametri (DPV) yöntemini de hidrazin tayini için kullanmışlardır. Standart numuneler ve

gerçek numune analizi için seçilen farklı su kaynakları gelişmiş sensörün uzun süre kullanım için uygun olduğunu göstermiştir.

Sanchez vd. (2011), çalışmalarında, ticari ekran baskılı altın elektrotların (SPGE'ler) çevre su numunelerinde Hg(II) 'nin kare dalga anodik sıyırma voltametri ile belirlenmesi için uygulanabilirliğini göstermişlerdir. Elektrot hazırlama parametrelerinde kimyasal ve enstrümantal değişkenler, kirlilik izleme veya tarama amaçları için yararlı olan düşük seviyede erimiş civa miktarını ölçebilen yöntem geliştirmişlerdir. Önerilen yöntem atık sularda (% 90,0-110 geri kazanım) ile ve çeşme suyunda ise (% 82,5-90,6 geri kazanım) denemişlerdir. Atık  $\mu\text{mL}^{-1}$  Aralığında (tespit limiti  $1,1 \text{ ng mL}^{-1}$ ) endüstriyel yağmur suyu örneklerinde önerilen yöntemle ve referans olarak ICP-MS kullanılarak civa için test edilmiştir.

Nguyen vd. (2012), ağır metalleri (kadmiyum ve kurşun) tespit etmek için titanyum dioksit/zirkonyum dioksit grafit karbon pastası elektroduna dâhil edilerek yeni bir karbon modifiye elektrot geliştirmişlerdir. Bu çalışmayı yeni titanyum dioksit/zirkonyum dioksit ile modifiye edilmiş karbon salınım elektrodunun geliştirilmesi, sıcaklık, ısıtma süresi, optimum sentez koşullarını belirlemek için yapmışlardır. Döngüsel voltammetrik (CV) analiz kullanılarak titanyum dioksit/zirkonyum dioksitin düşük konsantrasyonlarda ( $7,6 \times 10^{-6} \text{ M}$  ve  $1,1 \times 10^{-5}$ ) ağır metallerden kurşun ve kadmiyumu tespit etmek için kullanılabileceğini kanıtlamışlardır. Sırasıyla Pb ve Cd için optimum pH değerinde (pH=3) CV verileri uygun elektrot yüzey alanının  $0,028 (0,003 \pm)$  olduğunu tahmin etmişlerdir.

Tomar vd. (2013), yaptıkları çalışmada, yeni sentezlenmiş bir Schiff bazı yani, 3-aminoasetofenonsemikarbazini (AAS) ile  $\text{Ni}^{2+}$  seçici PVC membran elektrot hazırlanması için kullanmışlardır. Önerilen elektrot nikel üzerinde Nernst eşitliğine cevap veren konsantrasyon  $1,0 \times 10^{-7}$  olarak belirlenmiştir. Gözlemlenen sonuçlarda elektrot çok alkali, toprak alkali, geçiş ve ağır metal iyonları ile ilgili nikel yöneltiyim iyi seçicilik gösterdiği anlaşılmıştır.

Gumpu vd. (2015), Metal iyonlarının çoğu kanserojendir ve serbest radikal üreterek ciddi sağlık sorunlarına yol açar. Bu nedenle, metal iyonlarının hızlı ve doğru tespiti kritik bir konu haline gelmiştir. Çeşitli metal iyonları arasında arsenik, kadmiyum, kurşun, cıva ve krom oldukça toksik olarak kabul edilir. Bu metal iyonlarını tespit etmek için mikroorganizmalar, enzimler, mikro küreler, altın gibi nanomalzemeler, gümüş nanopartiküller, CNT'ler ve metal oksitler gibi arayüzlere sahip elektrokimyasal biyosensörler geliştirilmiştir. Bunların arasında nanomalzemeler, güçlü adsorpsiyonları, biyouyumlulukları nedeniyle en umut verici malzemelerdir. Elektrokimyasal tekniklerin nanomalzemelerle birleştirilmesi, sensörlerin hassasiyetini, tespit limitini ve sağlamlığını arttırmıştır.

Feroncova vd. (2016), endüstriyel su, toprak, yer altı ve çevre sularının kalitesini önemli ölçüde etkileyebilecek organik kirleticiler ve ağır metaller gibi bir dizi kirletici içerir. Nikel(II) tayini için dimetilgoksoksim ile modifiye edilmiş sensörü başarıyla optimize edilmiştir. Tespit sınırı 0,03-0,09 mg/L belirlenmiştir. Doğrusal konsantrasyon aralığı 0,06 ile 0,5 arasında olup Ni(II) metalinini çevre sularındaki analizi için uygundur. Su numuneleri herhangi bir ön işlem veya filtrasyon olmadan analiz edilmiştir. Optimize edilen sensörün kullanılabilirliğini kanıtlanmıştır ve analizlerde düşük seviyede bir hata (% 5,6) gözlemlenmiştir.

Lee vd. (2016), atomik absorpsiyon spektrometrisinin ve endüktif olarak eşleşmiş plazma kütle spektrometrisinin, düşük tespit limitlerinden dolayı ağır metallerin belirlenmesinde yaygın olarak kullanıldığını belirtmişlerdir. Çalışmada, döner diskli voltametik (RDV) sensör kullanan yeni bir analitik yöntem, oksijensiz olmayan çözeltilerdeki Pb(II) iz seviyelerinin yarı-sürekli ve yerinde ölçümleri için başarıyla tasarlanmış ve karakterize etmişlerdir. Kare dalga anodik sıyırma voltametriyi Pb(II) tespit seviyesinin 10 nM' den ( $2 \mu\text{gL}^{-1}$  'den az) duyarlılığını arttırmak için kullanmışlardır. RDV sensöründe örnekleme bölgelerinde Pb(II) konsantrasyonlarını ölçmek için 24 algılama deliği olduğu belirtilmiştir. Her algılama deliğinin, gümüş işleme elektrotu ile Pb(II) ölçümü için sadece küçük bir miktar numune ( $<30 \mu\text{L}$ ) gerektiren yarı referanslı

bir elektrottan meydana geldiğini açıklamışlardır. RDV sensörünün, 180s biriktirme süresinde 10 nM-10 mM Pb(II) konsantrasyon aralığı için 0,998 korelasyon katsayısı gösterdiği ve en düşük saptama limitinin 6,19 nM  $1,3\mu\text{gL}^{-1}$  olduğunu bulmuşlardır. Bu sonuçlarda yola çıkarak bir RDV sensörü kullanan gelişmiş izleme tekniğinin Pb(II) 'nin yarı sürekli ölçümleri için güvenilir bir yol sağlayabileceğini göstermişlerdir.

Lu vd. (2018), ağır metallerin çevre kirliliği küresel bir sorundur. Bu nedenle, çeşitli ortamlarda ağır metal kirlenme seviyelerini belirlemek için etkili algılama teknikleri geliştirmek çok önemlidir. Voltametri, ağır metal iyonlarının tespiti için kullanılan oldukça hassas bir elektrokimyasal yöntemdir. Bu çalışmada elektrot modifikasyonu, materyallerdeki gelişmeler ve deneysel parametrelerin optimizasyonu ile ilgili mevcut trendleri araştırıyor. Dört çeşit nanomalzemenin algılama performansını tartışıyoruz İnorganik modifikasyon yapabilen (metal nanopartiküller, metal oksitler, karbonlu nanomalzemeler ve bunların nanokompozitleri). Biriktirme potansiyeli ve zamanı, tampon çözelti tipleri ve pH gibi birkaç önemli faktörün, özellikle birkaç ağır maddenin eş-tespiti ile ilgili olarak, algılama işleminin duyarlılığı, tekrar üretilebilirliği, stabilitesi ve parazit önleyici özelliği üzerindeki etkisi metal iyonları incelendi. Su ile ilgili konulara voltametri uygulamasına ek olarak, kirli metallerde ve diğer ortamlarda ağır metallerin hızlı ve basit bir şekilde tespit edilmesi ve analiz edilmesi için uygun olduğunu not ettik. Bu nedenle, bu bölgeye voltametri uygulaması hakkında ek araştırma yapmak önemlidir.

### **3. MATERYAL VE METOT**

Nikel(II) iyonlarının elektrokimyasal tayininde modifiyer olarak kullanılan ligandlar, elektrotların hazırlanmasında kullanılan materyaller, cihazlar, kimyasallar ve yöntemler hakkında açıklamalara yer verilmiştir.

Tez kapsamında laboratuvar ortamında sentezlenen ditiyofosfat türevi ligandlar kullanılarak nikel(II) seçici modifiye elektrotlar pirol ortamında hazırlanmıştır. Bu amaçla, elektrot hazırlama parametreleri (tarama hızı, döngü sayısı, pH, madde miktarı, girişim etkisi ve gerçek numune) optimize edilip, optimize edilen değerlerde elektrotlar hazırlanarak nikel iyonlarının derişiminin belirlenmesinde kullanılmıştır. Kalem grafit elektrodun (KGE) polimer madde ile modifiye edilmesinde dönüşümlü voltametri (CV), nikelin elektrokimyasal tayininde ise diferansiyel puls voltametri (DPV) yöntemi kullanılmıştır.

#### **3.1. Kullanılan Cihazlar**

##### **3.1.1. Potentiostat/Galvonostat cihazı**

Modifiye edilmiş elektrotlar dönüşümlü voltametri yöntemi ile geliştirilmiş ve Ni(II) iyonlarının tayini diferansiyel puls voltametri ile analiz edilmiştir. Autolab Potentiostat/Galvonostat PGSTAT-302N cihazı bu çalışmalarda NOVA 1.11 yazılımlı program ile kullanılmıştır. Şekil 3.1’de cihaz görülmektedir.



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

### 3.1.2 pH metre cihazı

Gerekli tüm pH işlemleri Mettler Toleda pH metre cihazında yapılmıştır.

### 3.1.3 Hassas terazi

Çözeltilerin hazırlanmasında Shimadzu AX200 adlı hassas terazi kullanılmıştır.

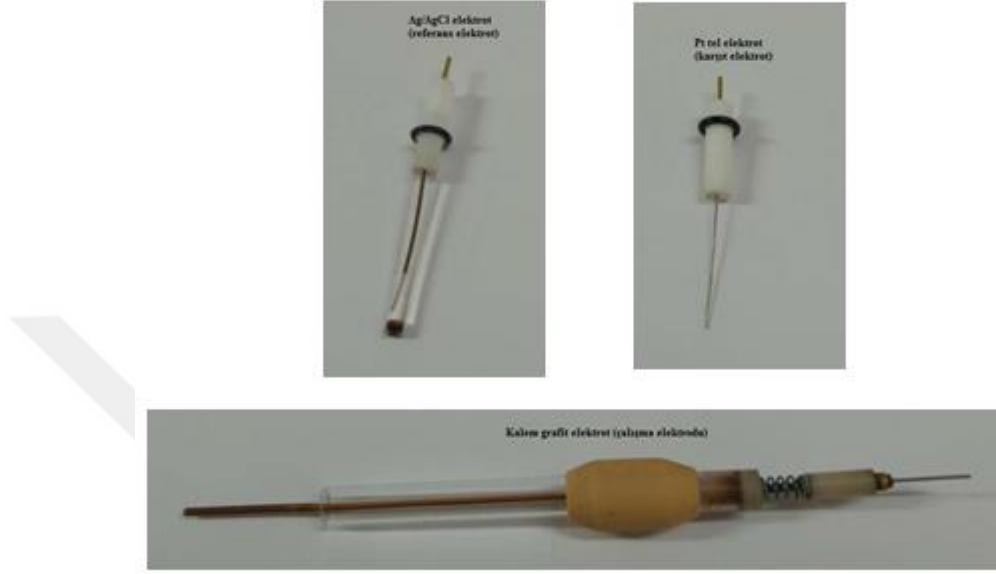
### 3.1.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), FEI Versa 3D; 2,00 kV marka kullanılarak geliştirilen modifiye elektrotların yüzey yapıları incelenmiştir.

## 3.2. Elektrotlar

Kullanılan elektrotlar, uygun çözeltilere göre seçilmiştir. Elektropolimerizasyon işlemi için susuz Ag/AgCl elektrot kullanılırken nikelin tayininde ise sulu Ag/AgCl referans elektrot kullanılmıştır. Karşıt elektrot olarak Pt tel kullanılmıştır. Çalışma elektrotlarının temeli için 0,7 mm 2B Faber-Castell kalem grafit (kurşun kalem ucu) tercih edilmiştir. Çalışma elektrotları, (KGE),

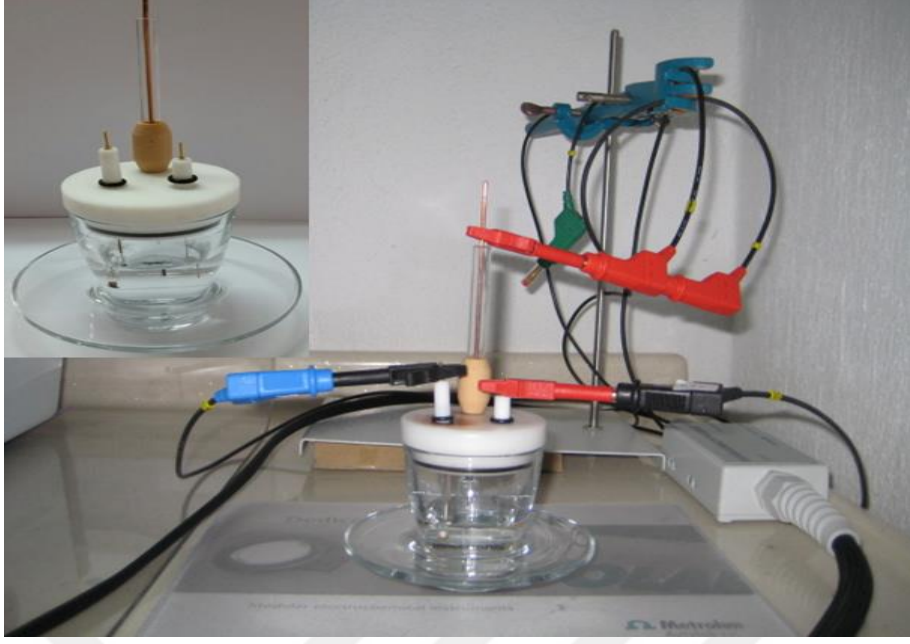
(KGE/PPy), (KGE/PPy/L1), (KGE/PPy/L2), (KGE/PPy/L3) olarak kodlanmıştır. Deneylerde kullanılan elektrotlar Şekil 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.2. Analiz için kullanılan elektrotlar

### 3.3. Hücreler

Yapılan tüm elektrokimyasal çalışmalar cam hücrelerde yapılmıştır. Üçlü elektrot sistemi kullanılan düzenekte çalışma elektrot, karşıt elektrot ve referans elektrot girişi bulunmaktadır. Şekil 3.3’de deneysel çalışmalarda kullanılan hücreler verilmiştir.



Şekil 3.3. Analiz için kullanılan hücre

### 3.4. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Polimerleşme işleminde iletken bir polimer olan pirol ve destek elektrolit olarak da lityum perklorat kullanılmıştır. Nikel(II) iyonunun tayininde ise standart çözelti olarak nikel(II) nitrat kullanılmıştır. Deneyde kullanılan kimyasal maddeler Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasal maddeler

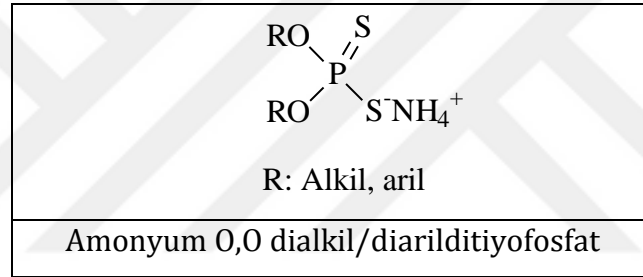
Kimyasalın Adı	Kullanım Amacı	Formül ve Özellikleri
Pirol	Monomer olarak kullanılan elektrotların modifiye edilmesindeki polimer maddedir.	$C_4H_5N$ MA=67.09 g/mol
Lityumperklorat	Destek elektrolit olarak elektriksel iletkenliği sağlamak amacıyla kullanılmıştır.	$LiClO_4$ MA=106.39 g/mol
Gümüş Nitrat	Modifiye elektrotların hazırlanmasında kullanılmıştır.	$AgNO_3$ MA=169.88g/mol
Nikel(II) nitrat	Nikel(II) iyonunun tayininde kullanılmıştır	$Ni(NO_3)_2$ MA=291 g/mol
Asetonitril(ACN)	Elektrot hazırlanmasında kullanılır.	$CH_3CN$ , MA=41.05 g/mol
Tetrabütülamonyum perklorat(TBAP)	Polimerlerin hazırlanmasında yükseltgen olarak kullanılmıştır.	$C_{16}H_{36}ClNO_4$ , MA=341.92 g/mol
Kurşun(II) nitrat	Girişim etkisi	$Pb(NO_3)_2$ , MA=331.19 g/mol
Kadmiyum(II) nitrat	Girişim etkisi	$CdN_2O_6.4H_2O$ , MA=308.47 g/mol
Orto-Fosforik asit	Britton-Robinson tamponu	$H_3PO_4$ MA=98.00 g/mol
Asetik asit	Britton-Robinson tamponu	$CH_3COOH$ MA=60.05 g/mol
Borik asit	Britton-Robinson tamponu	$H_3BO_3$ MA=61.83 g/mol

### 3.5. Kullanılan Ligandlar

Deneylerde kullanılan ligandlar Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünde görev yapmakta olan Anorganik Kimya Araştırma Grubu tarafından sentezlenmiştir. Bu sentezlenen ligandlar L1, L2, L3 şeklinde isimlendirilmiştir. L1, L2 ve L3 maddeleri, elektrotların modifiye edilmesinde kullanılan ligandlardır. Bu ligandların nikel elementine afinitesi olduğu bilinmektedir. Genel olarak ditiyofosfat anyonları  $[(OR)_2PS_2]^-$  kapalı formülüne sahiptir. Bu kapalı formüldeki  $R'=H$ ,  $R=alkil$ , aril veya alkoksaril olabilir. Ditiyofosfatlar, mineralleri zenginleştirmek için yüzdürme reaktifi olarak, böcek öldürücü ve kimyasal savaş malzemesi olarak kullanılmaktadır (Kimura vd., 1999; Li vd., 2010).

Susuz ortam, sulu ortam ve organik çözücü sistemlerinde tiyo ve ditiyofosfor asitleri fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre asit-baz ve redoks tepkimeleri incelenmiştir. Bunlarla beraber reaktifin yapısı, optimum şartlar, kimyasal yapıları da incelenmektedir. Ayrıca tiyo bileşiklerinin etkin kullanımı, elementlerin ayrıştırılması ve ditiyofosfor asitlerinin potansiyel uygulamaları incelenmiştir (Alimarin vd., 1989).

Kullanılan bileşikler yapılarında tiyo ve ditiyo fonksiyonel gruplarını bulundurmaktadır. Laboratuvar ortamında sentezlenen bu bileşiklerin nikel, kobalt, kurşun, krom, kadmiyuma duyarlı olduğu bilinmektedir (Van Zyl, 2010). Tez çalışmasında kullanılan ditiyofosfat türevi bileşiklerinin genel görünümü Şekil 3.4’de verilmiştir.



Şekil 3.4. Çalışılacak ditiyofosfat türevi bileşiklerinin genel görünümü

Kullanılan ditiyofosfat türevi ligandların genel görünümü aşağıdaki Çizelge 3.2, 3.3 ve 3.4’de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Amonyum dibenzilditiyofosfat (L1)

<b>L1 Ligandı</b>		
<b>Amonyum dibenzilditiyofosfat</b>		
Erime Noktası	Açık formülü	Molekül Ağırlığı
116 °C		325.38 g/mol

Çizelge 3.3. Amonyum diisobütilditiyofosfat (L2)

L2 Ligandı		
Amonyum diisobütilditiyofosfat		
Erime Noktası	Açık formülü	Molekül Ağırlığı
155 °C		257.35 g/mol

Çizelge 3. 4. Amonyum diisopropilditiyofosfat (L3)

L3 Ligandı		
Amonyum diisopropilditiyofosfat		
Erime Noktası	Açık formülü	Molekül Ağırlığı
158 °C		229.30 g/mol

### 3.6. Kullanılan Çözeltiler

#### 3.6.1. Elektrotların hazırlanmasında kullanılan çözeltiler

Elektrot çözeltilerini hazırlamak için kullanılan çözeltiler aşağıdaki Çizelge 3.5'te listelenmiştir.

Çizelge 3.5. Elektrot hazırlanmasında kullanılan çözeltiler

KGE/PPy Hazırlanması	0.1 M (107 µL) pirol monomeri 0.1 M (0.513 g) TBAP destek elektrolit 15 mL ACN içinde çözüldü.
KGE/PPy/L1 hazırlanmasında	0.1 M (107 µL) pirol monomeri 0.1 M (0.513 g) TBAP 0.05 M (0.244 g) L1 15 mL ACN içinde çözüldü.
KGE/PPy/L2 hazırlanmasında	0.1 M (107 µL) pirol monomeri 0.1 M (0.513 g) TBAP 0.01 M (0.039 g) L2 15 mL ACN içinde çözüldü.
KGE/PPy/L3 hazırlanmasında	0.1 M (107 µL) pirol monomeri 0.1 M (0.513 g) TBAP 0.04 M (0.138 g) L2 15 mL ACN içinde çözüldü.
Nikel(II) nitrat çözeltisi hazırlama	1000 ppm için (0.01 g) Nikel(II) nitrat saf su ile çözümlenerek 50 mL'ye tamamlandı.
Britton Robinson Çözeltisi	5.4 mL Fosforik asit (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ) 4.6 mL Asetik asit (CH <sub>3</sub> COOH) 4.9 mL Borik asit (H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ) 2 L saf su içinde çözümlenerek hazırlandı.

### 3.6.2. Girişim yapan türlerin stok çözeltilerinin hazırlanması

Kadmiyum(II) girişim miktarının belirlenmesi Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O bileşiğinden alınarak 25 mL'lik hazırlanan stok çözelti kullanılmıştır.

Demir(II) için girişim miktarının belirlenmesinde FeCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O bileşiğinden alınarak 25 mL'lik hazırlanan stok çözelti kullanılmıştır.

Kurşun(II) için girişim miktarının belirlenmesinde Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bileşiğinden alınarak 25 mL'lik hazırlanan stok çözelti kullanılmıştır.

Krom(III) için girişim miktarının belirlenmesinde Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> bileşiğinden alınarak 25 mL'lik hazırlanan stok çözelti kullanılmıştır.

Kobalt(II) için girişim miktarının belirlenmesinde Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O bileşiğinden alınarak 25 mL'lik hazırlanan stok çözelti kullanılmıştır.

### 3.6.3. Su numunelerinin hazırlanması

Su numunelerinin hazırlanmasında ultra saf su ve çeşme suyu kullanılmıştır. Su numunelerinin analiz için hazırlanması şu şekildedir:

Ultra saf su: Ultra saf su içerisine kalibrasyon aralığındaki nikel(II) derişiminde olacak şekilde, 8 ppm nikel(II) çözeltisi ilave edilmiştir.

Çeşme suyu: Çeşme suyu içerisine kalibrasyon aralığındaki nikel(II) derişiminde olacak şekilde, 8 ppm nikel(II) çözeltisi ilave edilmiştir

### 3.7. Metot

Nikel(II) iyonları için yalın ve modifiye elektrotların hazırlanması, kullanılması, su numunelerinin alınması ve girişim etkisi belirlenmiştir. Elektrokimyasal davranışını dönüşümlü voltametri (CV) ve diferansiyel puls voltametri (DPV) gibi elektroanalitik teknikler kullanılmıştır.

#### 3.7.1. Polimer modifiye elektrotların hazırlanması

KGE/PPy elektrot için -0,6 V ile +1,2 V gerilim aralığında 0,1 M (107 µL) pirol monomeri ve 0,1 M (0,513 g) tetrabütilamonyum perklorat (TBAP) içeren asetonitril (ACN) ortamında 8 döngülü, 80 mV/s tarama hızında elektrot hazırlanmıştır.

KGE/PPy/L1 elektrot için -0,6 V ile +1,2 V gerilim aralığında 0,1 M (107 µL) pirol monomeri, 0,03 M (0,103 g) L1 ve 0,1 M (0,513 g) tetrabütilamonyum perklorat (TBAP) içeren asetonitril (ACN) ortamında 8 döngülü, 40 mV/s tarama hızında elektrot hazırlanmıştır.

KGE/PPy/L2 elektrot için -0,6 V ile +1,2 V gerilim aralığında 0,1 M (107 µL) pirol monomeri, 0,0075 M (0,028 g) L2 ve 0,1 M (0,513 g) tetrabütilamonyum

perklorat (TBAP) içeren asetonitril (ACN) ortamında 4 döngülü, 80 mV/s tarama hızında elektrot hazırlanmıştır.

KGE/PPy/L3 elektrot için -0,6 V ile +1,2 V gerilim aralığında 0,1 M (107 µL) pirol monomeri, 0,04 M (0,137 g) L1 ve 0,1 M (0,513 g) tetrabütülamonyum perklorat (TBAP) içeren asetonitril (ACN) ortamında 3 döngülü, 60 mV/s tarama hızında elektrot hazırlanmıştır.

### **3.7.2. Elektrot hazırlama parametreleri**

Nikel tayini için hazırlanan elektrotların elektrokimyasal özellikleri dönüşümlü voltametri (CV) ve diferansiyel puls voltametrisi (DPV) ile incelenmiştir. Kalem grafit elektrodun polimer madde ile modifiye edilmesinde dönüşümlü voltametri (CV) nikelin elektrokimyasal tayininde ise DPV kullanılmıştır. Analize başlamadan önce ligandlarla modifiye edilen elektrotların 0,1 M LiClO<sub>4</sub> çözeltisi içerisinde 0 V ile 1,5 V arasında 5'er kez diferansiyel pulsvoltamogramları alındı.

#### **3.7.2.1. Döngü sayısı**

Dönüşümlü voltametrinde modifiye elektroda göre 2, 3, 4, 5, 8, 10 ve 12 döngüde tarama yapılarak gerçekleştirilmiştir.

#### **3.7.2.2. Tarama hızı**

Dönüşümlü voltametrinde modifiye elektroda göre 20 mV/s ile 120 mV/s arasında 20 mV/s aralıklarla yapılarak gerçekleştirilmiştir.

#### **3.7.2.3. Optimum pH**

Nikel(II) iyonu tayini için hazırlanan Britton-Robinson tampon (BR) çözeltilerine 0,1 M LiClO<sub>4</sub> eklenerek, pH değerleri (1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0) olan çözeltiler DPV yöntemiyle incelenmiştir.

#### **3.7.2.4. L1 ligandı (Amonyum dibenzilditiyofosfat) derişimi**

L1 derişimini belirlemek amacıyla 0,03 M, 0,04 M, 0,05 M içeren polimer çözeltisinde uygun koşullar altında elektrotlar hazırlanmıştır.

#### **3.7.2.5. L2 ligandı (Amonyum diisobutilditiyofosfat)derişimi**

L2 derişimini belirlemek amacıyla 0,005 M, 0,0075 M, 0,01 M içeren polimer çözeltisinde uygun koşullar altında elektrotlar hazırlanmıştır.

#### **3.7.2.6. L3 ligandı (Amonyum diisopropilditiyofosfat)derişimi**

L3 derişimini belirlemek amacıyla 0,02 M, 0,03 M, 0,04 M içeren polimer çözeltisinde uygun koşullar altında elektrotlar hazırlanmıştır.

#### **3.7.3. Analiz işleminin yapılması**

Öncelikle kullanılan elektrotların KGE, KGE/PPy, KGE/PPy/L1, KGE/PPy/L2, KGE/PPy/L3 aktivitelerinin azaltılması için 0 V ile 1,4 V aralığında 5 kez DPV alınmıştır.

Farklı nikel(II) derişimleri için 0,1 M LiClO<sub>4</sub> özeltisine 2 ile 12 ppm aralığında dpv uygulanarak derişim ile pik değişimleri arasındaki değişiklikler gözlemlenmiştir.

#### **3.7.4. Girişim yapan türler**

Nikel(II) tayininde kullanılanligandlaranikel, kurşun, krom, cobalt, kadmiyum ve demire afinitesi olduğu bilinmektedir. KGE, KGE/PPy, KGE/PPy/L1, KGE/PPy/L2, KGE/PPy/L3 elektrotlarının girişim etkileri incelenmiştir.

#### **3.7.4.1. Kadmiyum(II) İyonu**

Cd(II) iyonlarının derişimlerini belirlemek amacıyla KGE, KGE/PPy, KGE/PPy/L1, KGE/PPy/L2, KGE/PPy/L3150 ppm arasında Nikel(II) ilave edilerek girişim etkisi ve voltomogramlar incelenmiştir.

#### **3.7.4.2. Krom(III) İyonu**

Cr(III) iyonlarının derişimlerini belirlemek amacıyla KGE, KGE/PPy, KGE/PPy/L1, KGE/PPy/L2, KGE/PPy/L3150 ppm arasında Nikel(II) ilave edilerek girişim etkisi ve voltomogramlar incelenmiştir.

#### **3.7.4.3. Kurşun(II) İyonu**

Pb(II) iyonlarının derişimlerini belirlemek amacıyla KGE, KGE/PPy, KGE/PPy/L1, KGE/PPy/L2, KGE/PPy/L3150 ppm arasında nikel(II) ilave edilerek girişim etkisi ve voltomogramlar incelenmiştir.

#### **3.7.4.4. Kobalt(II) İyonu**

Co(II) iyonlarının derişimlerini belirlemek amacıyla KGE, KGE/PPy, KGE/PPy/L1, KGE/PPy/L2, KGE/PPy/L3150 ppm arasında nikel(II) ilave edilerek girişim etkisi ve voltomogramlar incelenmiştir.

#### **3.7.4.5. Demir(II) İyonu**

Fe(II) iyonlarının derişimlerini belirlemek amacıyla KGE, KGE/PPy, KGE/PPy/L1, KGE/PPy/L2, KGE/PPy/L3150 ppm arasında nikel(II) ilave edilerek girişim etkisi ve voltomogramlar incelenmiştir.

### **3.7.5. Su numunesinde nikel(II) iyonunun analizi**

Nikel(II) iyonu için optimum koşullarda hazırlanan elektrotlar kalibrasyon grafiğindeki doğru aralığına giren derişimlerde nikel(II) içeren su numunesi hazırlanarak analizleri yapılmıştır.

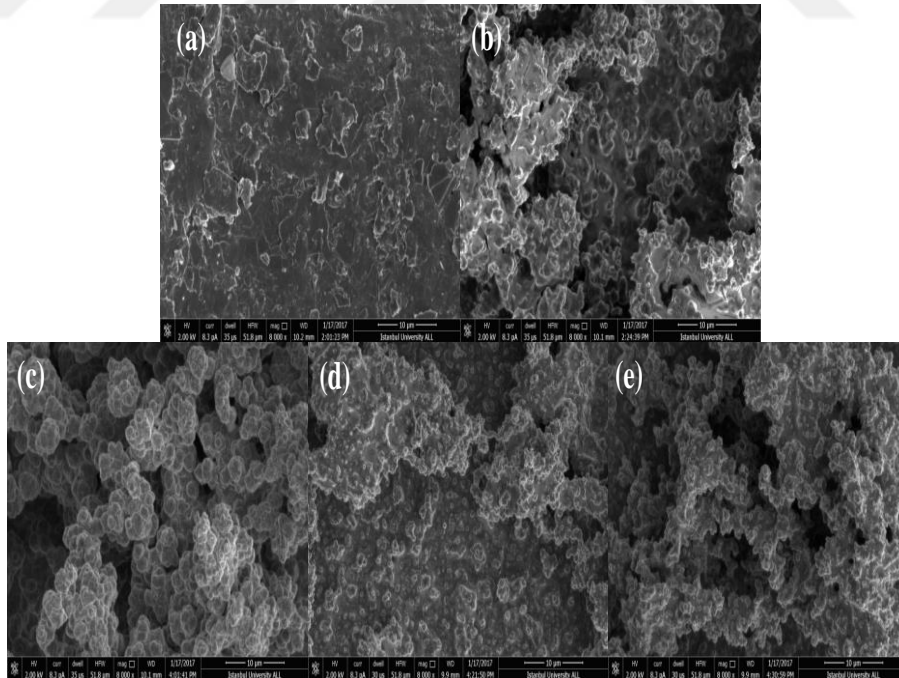


## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Nikel(II) tayinini için hazırlanan modifiye elektrotlar ile elde edilen elektrokimyasal cevaplar ve deneysel veriler bu bölümde birleştirilmiştir.

### 4.1. SEM Analizi

Modifiye elektrotların nikel(II) üzerindeki etkisini incelemek amacıyla SEM (taramalı elektron mikroskobu) görüntüleri alınmıştır. Taramalı Elektron mikroskobunda görüntü yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, elektron sayesinde yüzeyinde taratılması ve uygun alıcılarda toplanmasından sonra katot ışınlarının ekrana yansmasıyla ilişkilidir. Taramalı elektron mikroskobunda büyütme gücü çok yüksektir. İç kesit ve liflerin yapılarını incelemek için kullanılır. Kaplama yüzeylerine de SEM ile bakmak mümkündür. Tüm katı maddelerin nano ve mikro ölçümlerini tayin eden ve elementsel analizini yapabilmektedir.



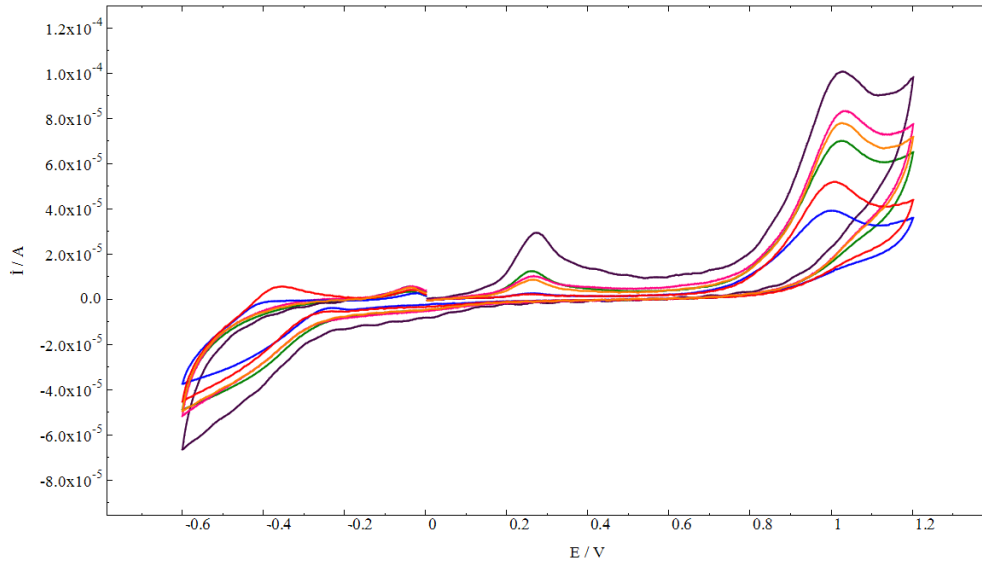
Şekil 4.1. (a)KGE, (b) KGE/PPy elektrot, (c) KGE/PPy/L1 elektrot, (d) KGE/PPy/L2 elektrot,(e) KGE/PPy/L3 elektrot SEM görüntüleri

SEM görüntülerinden de görüldüğü gibi, modifiye elektrotların yüzeyi kalem grafit elektrodunun yüzeyinden daha gözenekli ve immobilize olan ligandların fonksiyonel grupları ile doldurulmuş bir şekildedir (Şekil 4.1). KGE/PPy/L1, KGE/PPy/L2 ve KGE/PPy/L3 elektrotlarının SEM görüntüleri, polimerizasyon sırasında L1, L2 ve L3 ligandlarının yapıya girdiğini belirten KGE ve KGE/PPy elektrotlarının SEM görüntülerinden oldukça farklıdır. Bu bağlamda KGE, başarılı bir şekilde L1, L2 ve L3 ligandları ile modifiye edilmiştir.

## 4.2. Elektrotların CV Ölçümleri

### 4.2.1. KGE CV ölçümü

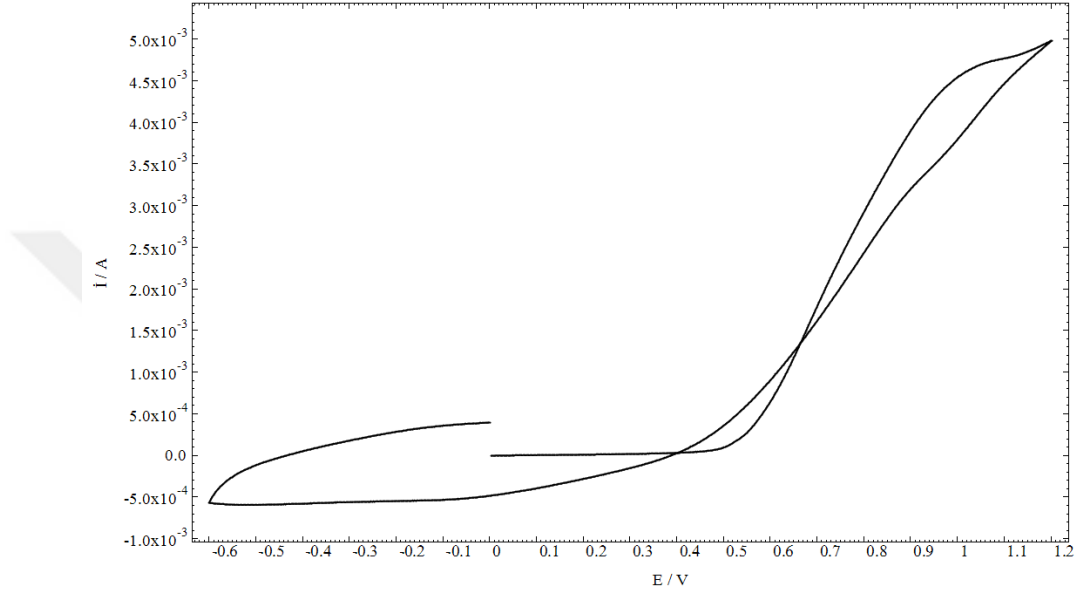
KGE elektrot ile 150 ppm nikel(II) ve 0,1 M TBAP destek elektrolit içeren asetonitril çözeltisinde -0,6 V ile +1,2 V gerilim aralığında anodik gerilim taraması uygulandığında tarama hızı arttıkça akım değerinin sırasıyla arttığı gözlenmiştir. Tarama hızlarında 120 mv/s'de +0,24 V gerilimde en yüksek tersinmez pik gözlemlenmiştir (Şekil 4.2).



Şekil 4.2. KGE dönüşümlü voltamogramı (20-40-60-80-100-120 mv/s)

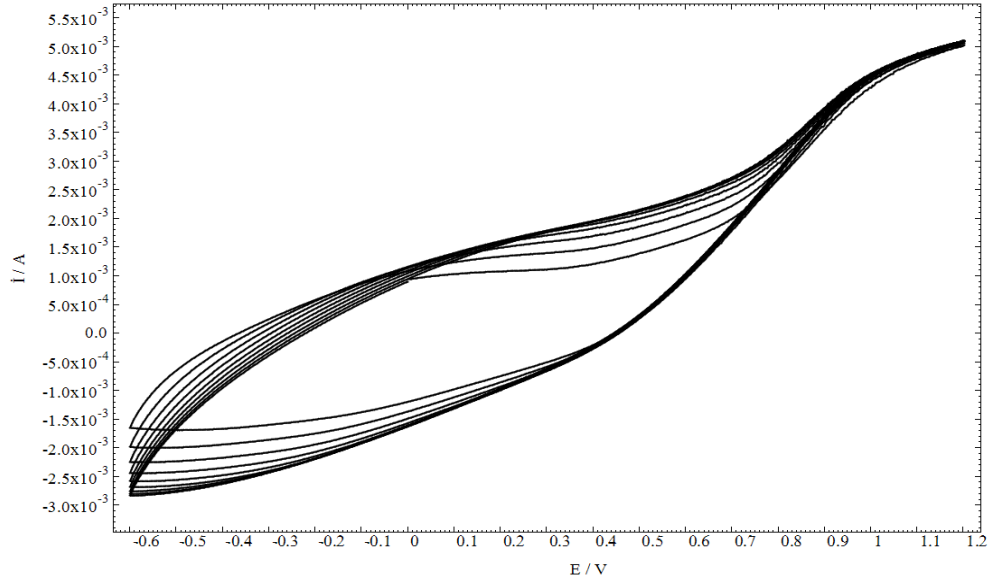
#### 4.2.2. KGE/PPy elektrodun CV ölçümü

KGE elektrot ile 150 ppm nikel(II) ve 0,1 M TBAP destek elektrolit içeren asetonitril çözeltisinde -0,6 V ile +1,2 V gerilim aralığında anodik gerilim taraması uygulandığında yaklaşık +0,95 V civarında pirolün yükseltgenmesine ait tersinmez bir pik gözlemlenmiştir (Şekil 4.3).



Şekil 4.3. Pirolün dönüşümlü voltamogramı (0.1 M pirol-0.1 M TBAP/ACN) (Tarama hızı 40 mV/s)

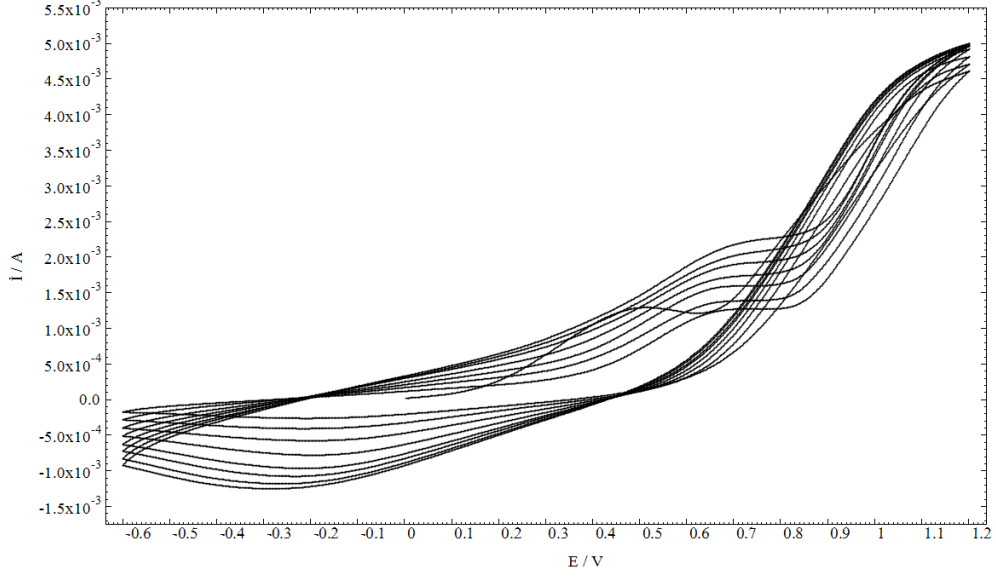
KGE yüzeyinde polipirol film tabakasının oluşması için 0,1 M pirol içeren polimerizasyon çözeltisine -0,6 V ile +1,2 V arasında 8 döngülü gerilim taraması uygulanmıştır. Polipirol filmine ait indirgenme ve yükseltgenme pik akımları film tabakasının büyümesi ile artış gösterirken pirole ait yükseltgenme pikinde ise azalma gözlemlenmiştir (Şekil 4.4).



Şekil 4.4. Prolün 0.1 M TBAP/ACN çözeltisinde gerilim taramalı elektroliz ile biriktirilen filmin 8 döngülü voltamogramı (Tarama hızı 40 mV/s)

#### 4.2.3. KGE/PPy/L1 elektrodun CV ölçümü

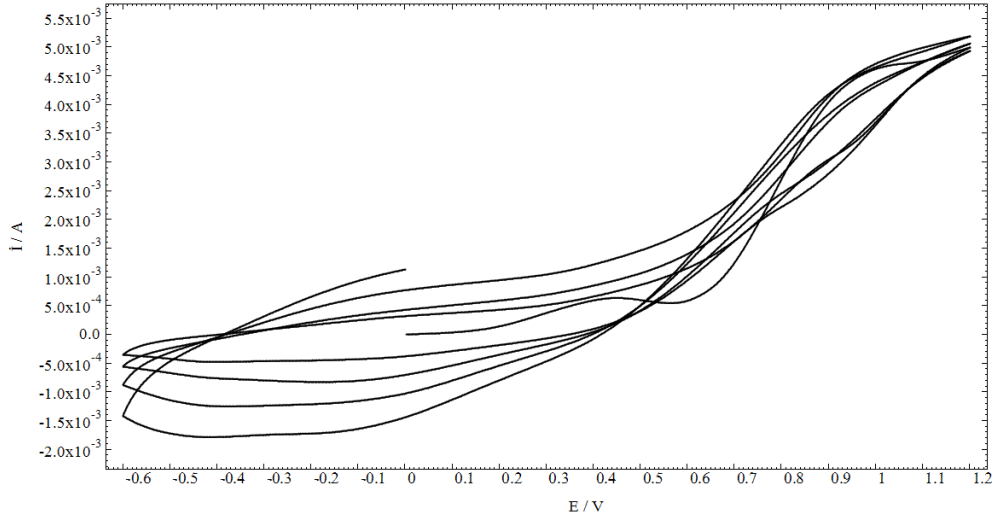
KGE/PPy/L1 elektrot, 0,1 M pirol monomeri, 0,03M L1 ve 0,1 M TBAP destek elektroliti içeren asetonitril çözeltisinde -0,6 V ile +1,2 V gerilim aralığında, 40 mV/s tarama hızında ve 8 döngü gerilim taraması uygulanarak hazırlanmıştır. Bu uygulamadan sonra kalem grafit elektrot yüzeyinde ince bir film tabakası meydana gelmiştir. Polipirole ait pik akımlarının ise giderek arttığı gözlenmiştir. Şekil 4.5'te elde edilen çok döngülü voltamogram verilmiştir.



Şekil 4.5. 0.1 M TBAP+0.1 M pirol ve 0.03 M KGE/PPy/L1 ACN çözeltisinde gerilim taramalı elektroliz ile biriktirilen filmin 8 döngülü voltamogramı (Tarama hızı 40 mV/s)

#### 4.2.4. KGE/PPy/L2 elektrodun CV ölçülmesi

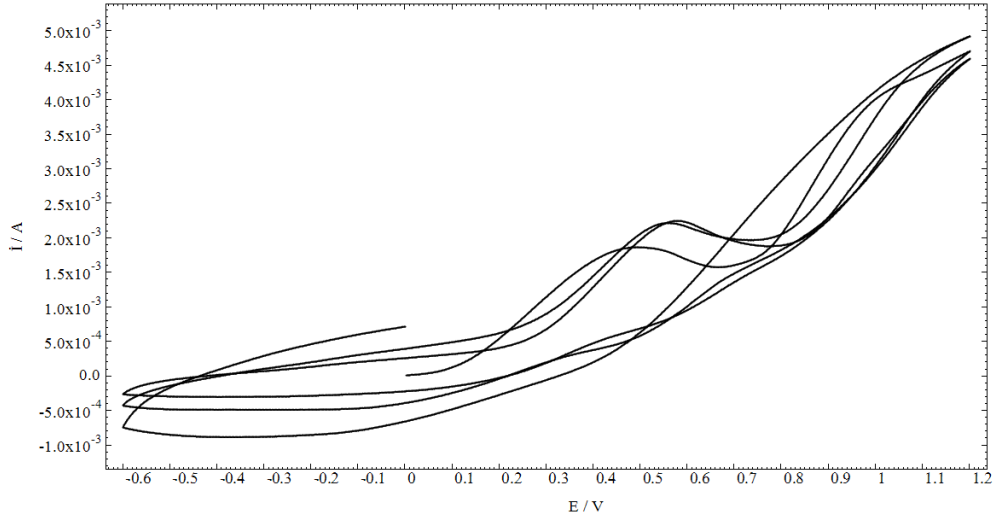
KGE/PPy/L2 elektrot, 0,1 M pirol monomeri, 0,0075 M L2 ve 0,1 M TBAP destek elektroliti içeren asetonitril çözeltisinde -0,6 V ile +1,2 V gerilim aralığında, 80 mV/s tarama hızında ve 4 döngü gerilim taraması uygulanarak hazırlanmıştır. Bu uygulamadan sonra kalem grafit elektrot yüzeyinde ince bir film tabakası meydana gelmiştir. Polipirole ait pik akımlarının ise giderek arttığı gözlenmiştir. Şekil 4.6'te elde edilen çok döngülü voltamogram verilmiştir.



Şekil 4.6. 0.1 M TBAP+0.1 M pirol ve 0.0075 M KGE/PPy/L2 ACN çözeltisinde gerilim taramalı elektroliz ile biriktirilen filmin 4 döngülü voltamogramı (Tarama hızı 80 mV/s)

#### 4.2.5. KGE/PPy/L3 elektrodun CV ölçümü

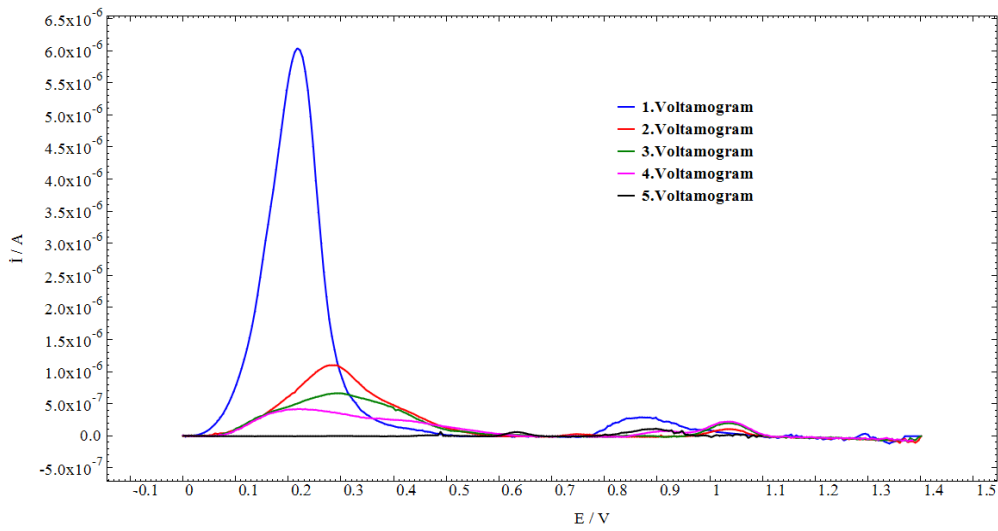
KGE/PPy/L2 elektrot, 0,1 M pirol monomeri, 0,04 M L3 ve 0,1 M TBAP destek elektroliti içeren asetonitril çözeltisinde -0,6 V ile +1,2 V gerilim aralığında, 60 mV/s tarama hızında ve 3 döngü gerilim taraması uygulanarak hazırlanmıştır. Bu uygulamadan sonra kalem grafit elektrot yüzeyinde ince bir film tabakası meydana gelmiştir. Polipirole ait pik akımlarının ise giderek arttığı gözlenmiştir. Şekil 4.7'te elde edilen çok döngülü voltamogram verilmiştir.



Şekil 4.7. 0.1 M TBAP+0.1 M pirol ve 0.04 M KGE/PPy/L3 ACN çözeltisinde gerilim taramalı elektroliz ile biriktirilen filmin 3 döngülü voltamogramı (Tarama hızı 60 mV/s)

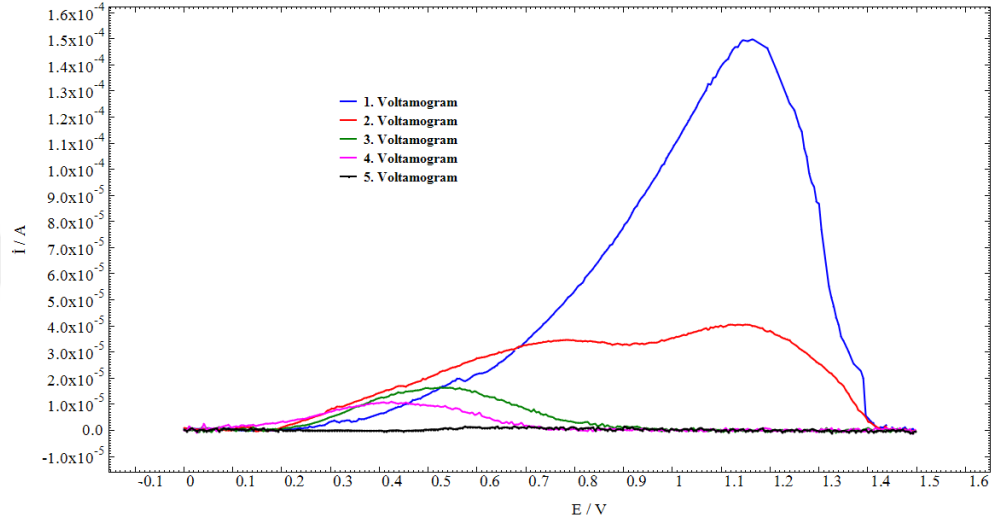
#### 4.3. KGE ve Modifiye Elektrotların Elektroaktivitelerinin Azaltılması

0,1 M LiClO<sub>4</sub> çözeltisine Kalem grafit elektrodun elektroaktivitesini azaltmak amacıyla nikel(II) ilave edilmeden önce 0 V ile 1,4 V arasında 5 kez diferansiyel puls voltamogramları alınmıştır ve bu elektrot için yükseltgenme pikinin giderek azaldığı gözlenmiştir. KGE için 5 kez ard arda alınan diferansiyel puls voltamogramı Şekil 4.8' de verilmiştir.



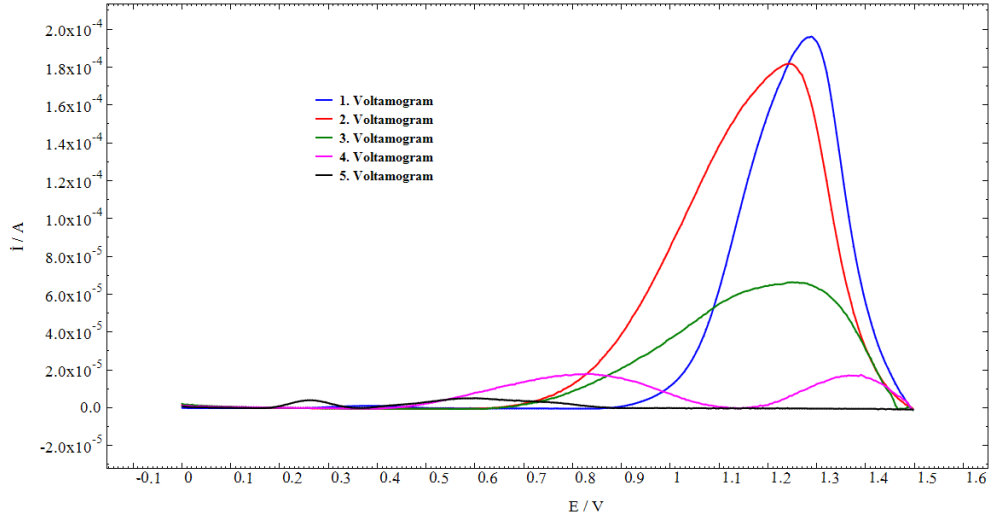
Şekil 4.8. 0.1 M LiClO<sub>4</sub> çözeltisinde KGE' nin boş çözeltide ard arda alınan 5 DP voltamogramı

KGE yüzeyinde polipirol film tabakası oluşturulduktan sonra oluşan polipirol filmlerinin elektroaktivitesini azaltmak amacıyla 0,1 M LiClO<sub>4</sub> çözeltisi içerisine nikel(II) ilave edilmeden önce 0 V ile 1,4 V arasında 5 kez diferansiyel puls voltamogramı alınmış ve polipirole ait yükseltgenme pikinin giderek azaldığı gözlenmiştir. Polipirol filmi için 5 kez ard arda alınan diferansiyel puls voltamogramları Şekil 4.9'da verilmiştir.



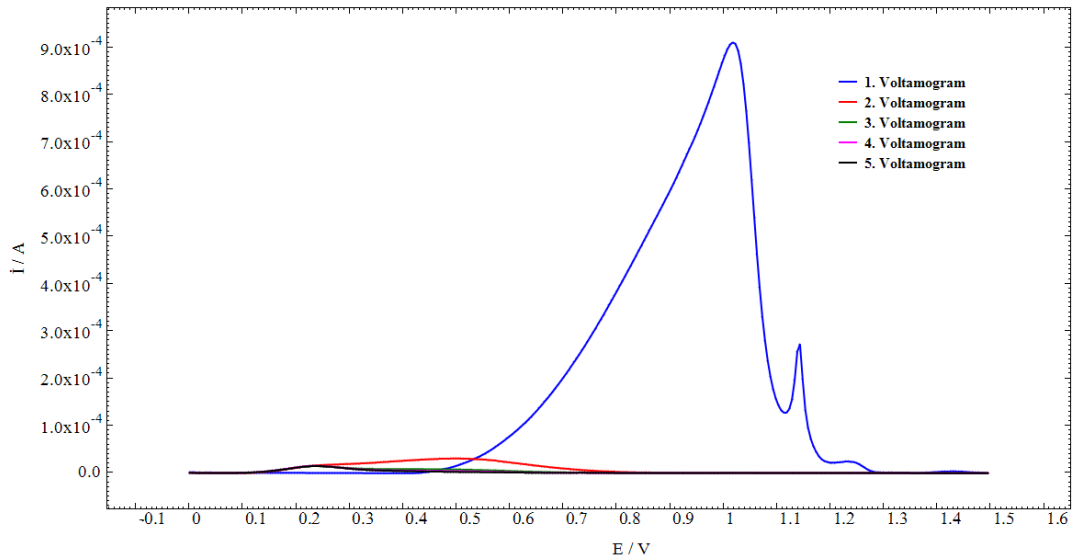
Şekil 4.9. 0.1 M LiClO<sub>4</sub> çözeltisinde polipirol filminin boş çözeltide ard arda alınan 5 DP voltamogramı

KGE/PPy/L1 elektrodun elektroaktivitesini azaltmak amacıyla 0,1 M LiClO<sub>4</sub> çözeltisi içerisine nikel(II) ilave edilmeden önce 0 V ile 1,4 V arasında 5 kez diferansiyel puls voltamogramı alınmıştır. KGE/PPy/L1 elektrot için 5 kez ard arda alınan diferansiyel puls voltamogramları Şekil 4.10'da verilmiştir.



Şekil 4.10. 0,1 M LiClO<sub>4</sub> çözeltisinde KGE/PPy/L1 elektrodun boş çözeltide ard arda alınan 5 DP voltamogramı

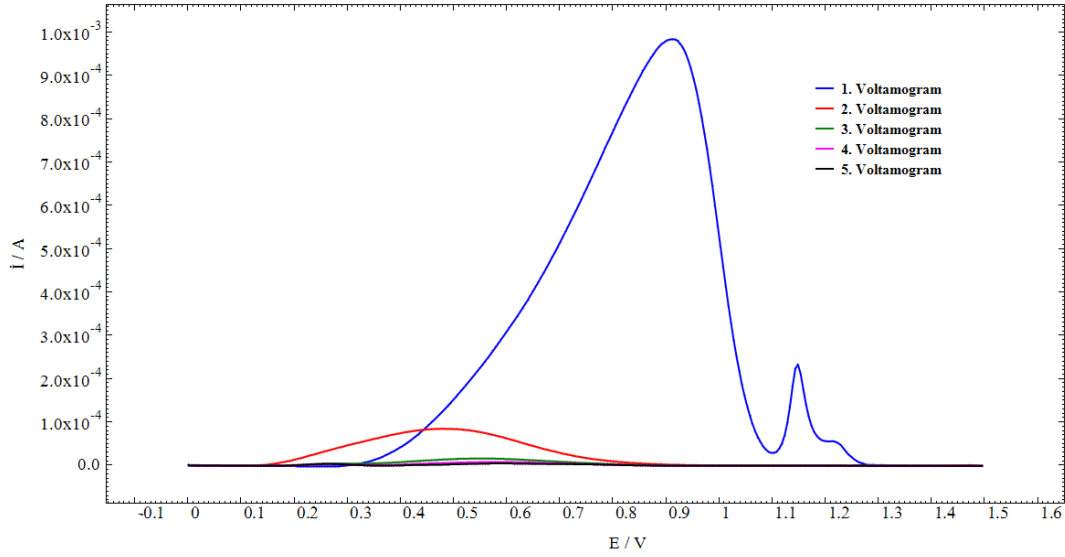
KGE/PPy/L2 elektrodun elektroaktivitesini azaltmak amacıyla 0,1 M LiClO<sub>4</sub> çözeltisi içerisine nikel(II) ilave edilmeden önce 0 V ile 1,4 V arasında 5 kez diferansiyel puls voltamogramı alınmıştır. KGE/PPy/L2 elektrot için 5 kez ard arda alınan diferansiyel puls voltamogramları Şekil 4.11’de verilmiştir.



Şekil 4.11. 0,1 M LiClO<sub>4</sub> çözeltisinde KGE/PPy/L2 elektrodun boş çözeltide ard arda alınan 5 DP voltamogramı

KGE/PPy/L3 elektrodun elektroaktivitesini azaltmak amacıyla 0,1 M LiClO<sub>4</sub> çözeltisi içerisine nikel(II) ilave edilmeden önce 0 V ile 1,4 V arasında 5 kez

diferansiyel puls voltamogramı alınmıştır. KGE/PPy/L3 elektrot için 5 kez ard arda alınan diferansiyel puls voltamogramları Şekil 4.12’de verilmiştir.



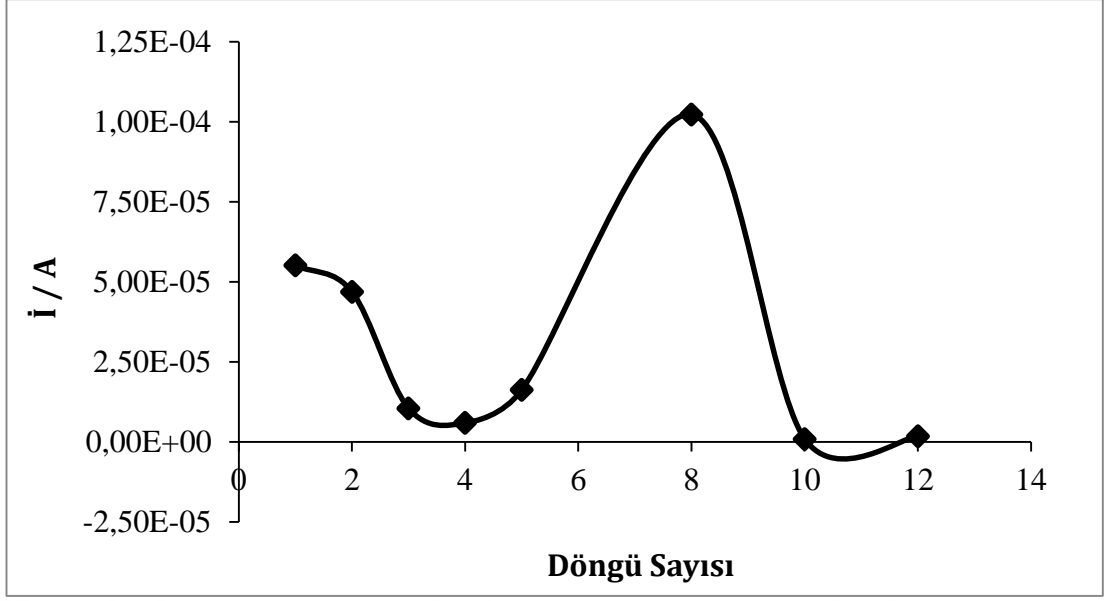
Şekil 4.12. 0.1 M LiClO<sub>4</sub> çözeltisinde KGE/PPy/L3 elektrodun boş çözeltide ard arda alınan 5 DP voltamogramı

#### 4.4. Elektrot Hazırlama Parametrelerinin Optimizasyonu

##### 4.4.1. Elektrot cevabına döngü sayısının etkisi

Dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılarak elektrotların optimum döngü sayısının belirlenmesi amacıyla 1, 2, 3, 4, 5, 8, 10 ve 12 döngü sayılarında pirolün elektropolimerizasyonu gerçekleştirilmiş elektrotlardan elde edilen akım değerleri ile döngü sayısı arasındaki ilişkiler aşağıdaki excel grafiklerinde verilmiştir.

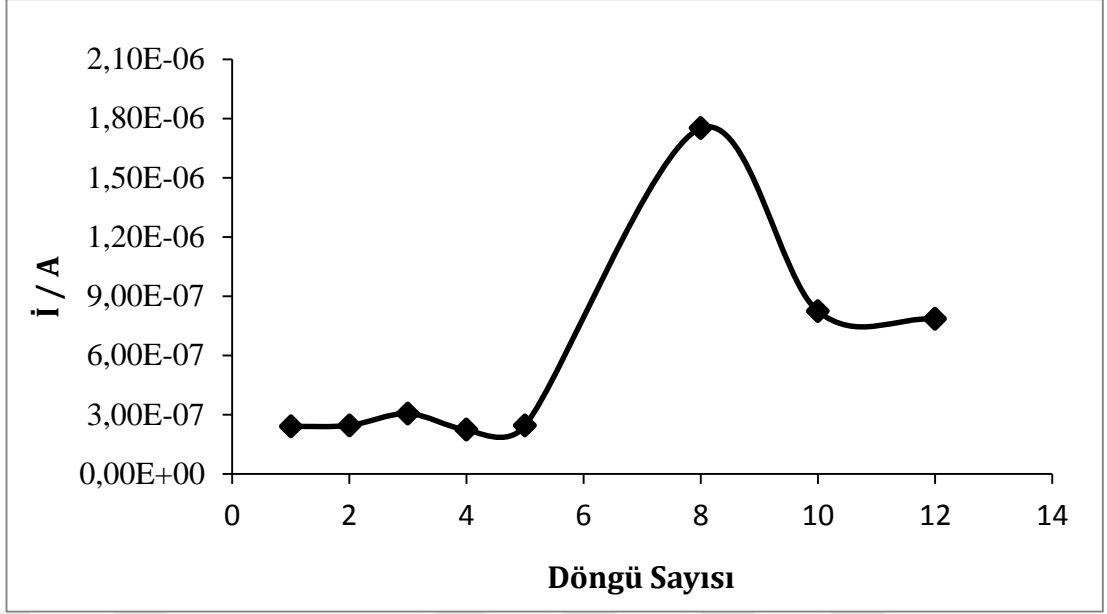
KGE/PPy elektrot ile 150 ppm nikel(II) içeren 0,1 M LiClO<sub>4</sub> çözeltisinde döngü sayısının belirlenmesi için yapılan analizler sonucunda 8 farklı döngü sayısında elde edilen maksimum akım değerleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.13).



Şekil 4.13. KGE/PPy elektrodun cevabına döngü sayısının etkisi

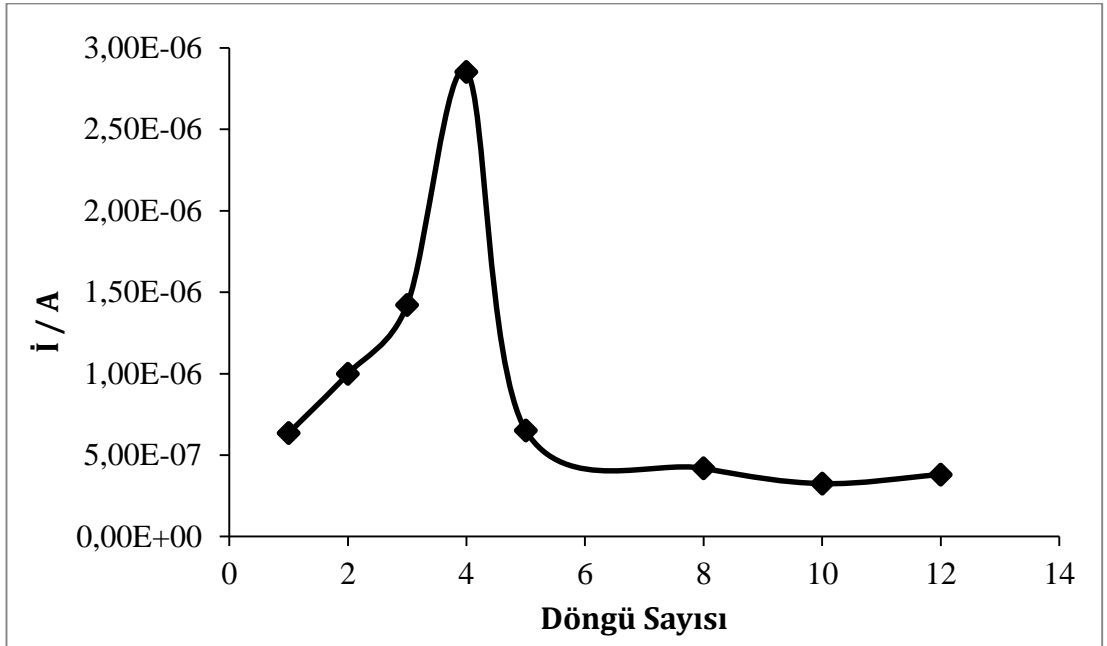
KGE/PPy elektrot için optimum döngü sayısı maksimum akımın gözlemlendiği 8 olarak belirlenmiştir. Polipirolün elektrokimyasal davranışı ile ilgili çalışmalar incelendiğinde, benzer sonuçların literatürde elde edildiği görülmektedir (Perçin Ozkorucuklu, 2017).

KGE/PPy/L1 elektrot için 150 ppm nikel(II) içeren 0,1 M LiClO<sub>4</sub> çözeltisinde optimum döngü sayısının belirlenmesi için yapılan analizler sonucunda döngü sayıları için maksimum akım değeri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.14). Şekilden de görüldüğü gibi optimum döngü sayısı 8 olarak belirlenmiştir.



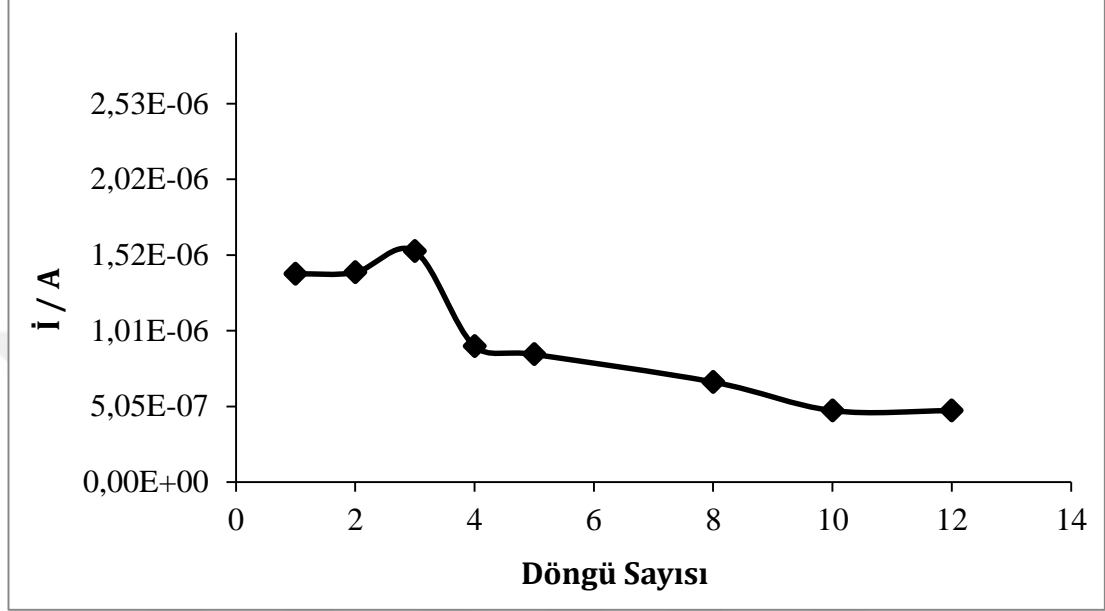
Şekil 4.14. KGE/PPy/L1 elektrodun cevabına döngü sayısının etkisi

KGE/PPy/L2 elektrot için 150 ppm nikel(II) içeren 0,1 M LiClO<sub>4</sub> çözeltisinde döngü sayısı için maksimum akım değerleri grafiğe geçirilmiş ve en yüksek akım değerinin döngü sayısının 4 olduğu durumda elde edildiği görülmektedir (Şekil 4.15).



Şekil 4.15. KGE/PPy/L2 elektrodun cevabına döngü sayısının etkisi

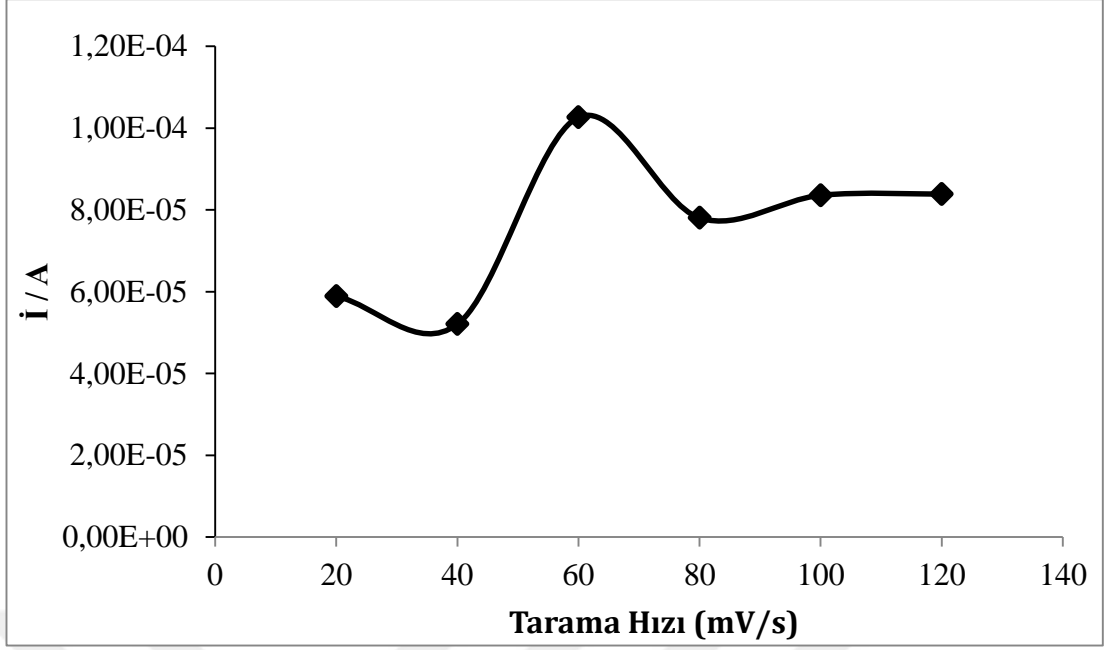
KGE/PPy/L3 elektrot için 150 ppm nikel(II) içeren 0,1 M LiClO<sub>4</sub> çözeltisinde optimum döngü sayısının belirlenmesi amacıyla maksimum akım değerleri farklı döngü sayılarına karşı grafiğe geçirilmiş ve en yüksek akım değeri döngü sayısının 3 olduğu durumda elde edilmiştir (Şekil 4.16).



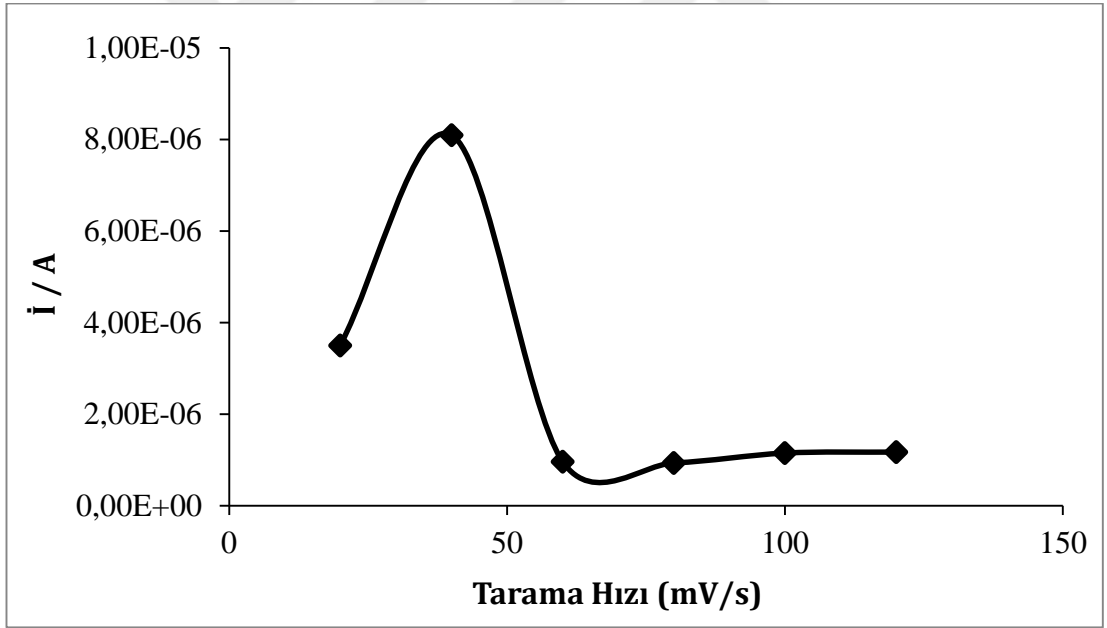
Şekil 4.16. KGE/PPy/L3 elektrodun cevabına döngü sayısının etkisi

#### 4.4.2. Elektrot cevabına tarama hızının etkisi

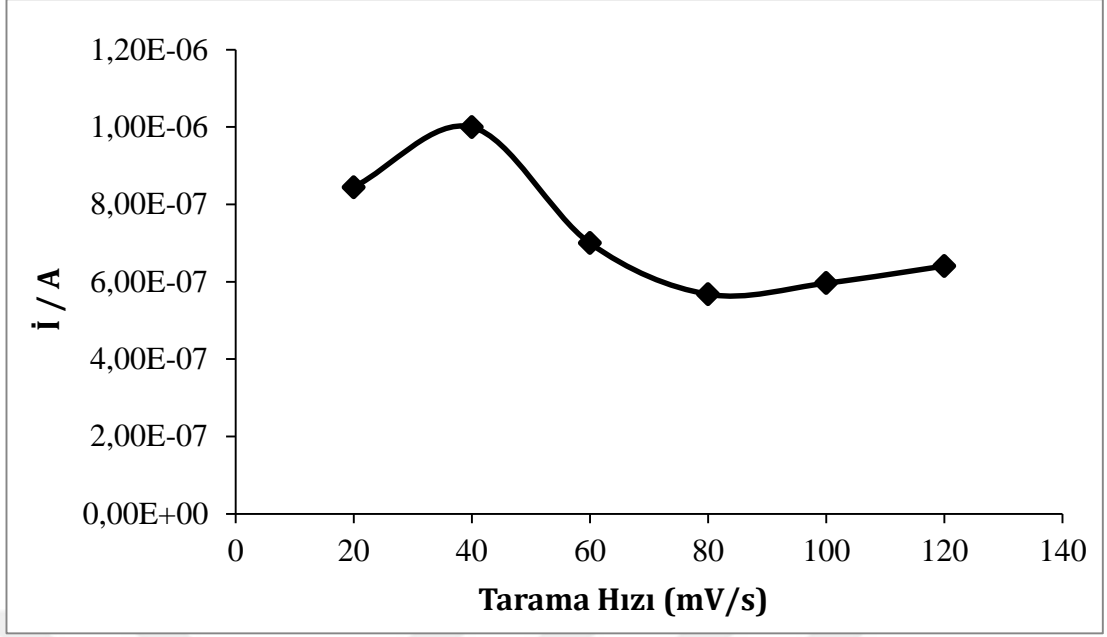
Tarama hızının optimizasyonu için dönüşümlü voltametri kullanılarak 20 mV/s ile 120 mV/s arasında 20 mV/s aralıklarla elektropolimerizasyon işlemi gerçekleştirilmiş ve optimum tarama hızı KGE için 60mV/s (Şekil 4.17), KGE/PPy 80 mV/s (Şekil 4.18), L1 ligandı için 40mV/s (Şekil 4.19), L2 ligandı için 80mV/s (Şekil 4.20), L3 ligandı için 60mV/s (Şekil 4.21), tarama hızı olarak bulunmuştur.



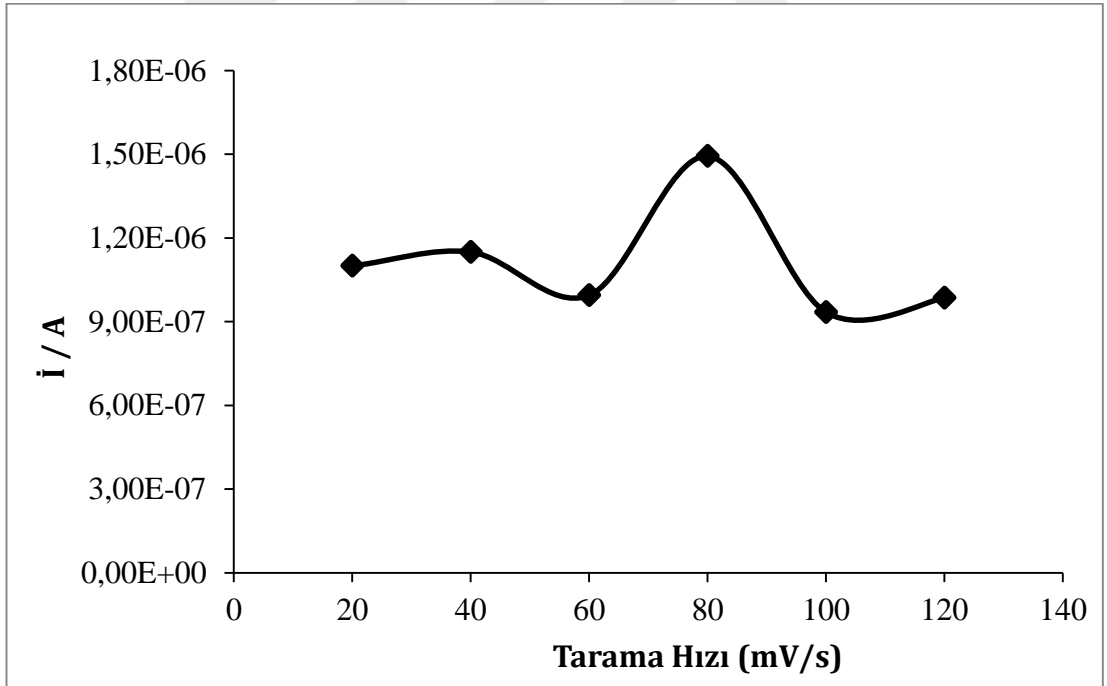
Şekil 4.17. KGE için tarama hızı ile elde edilen akım değerleri arasındaki ilişki



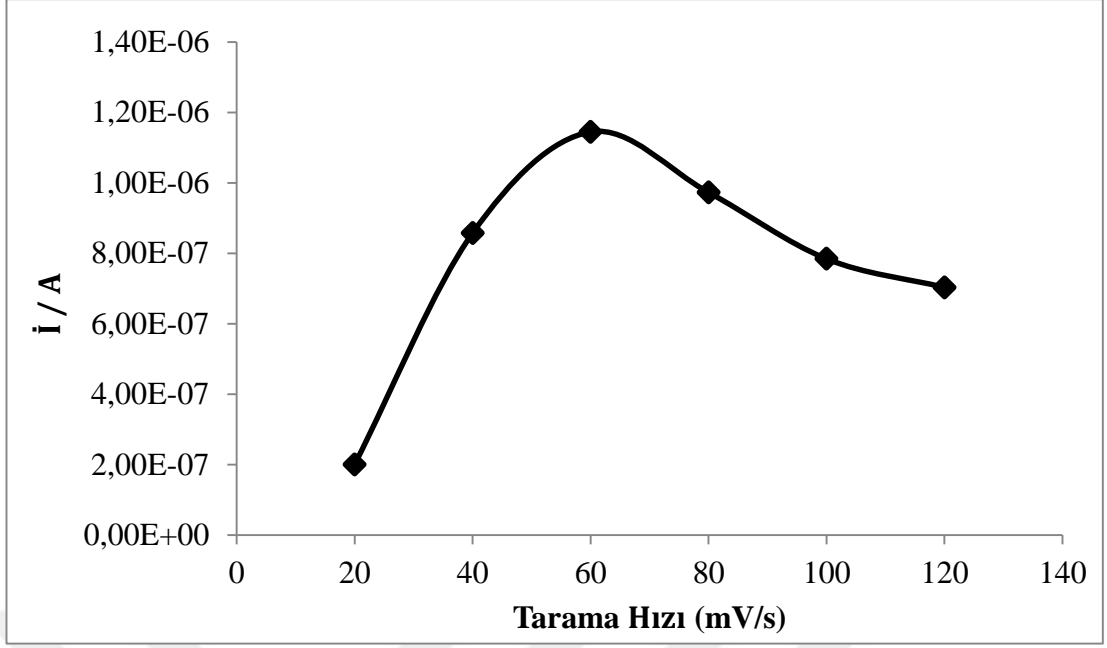
Şekil 4.18. KGE/PPy elektrot için tarama hızı ile elde edilen akım değerleri arasındaki ilişki



Şekil 4.19. KGE/PPy/L1 elektrot için tarama hızı ile elde edilen akım değerleri arasındaki ilişki



Şekil 4.20. KGE/PPy/L2 elektrot için tarama hızı ile elde edilen akım değerleri arasındaki ilişki

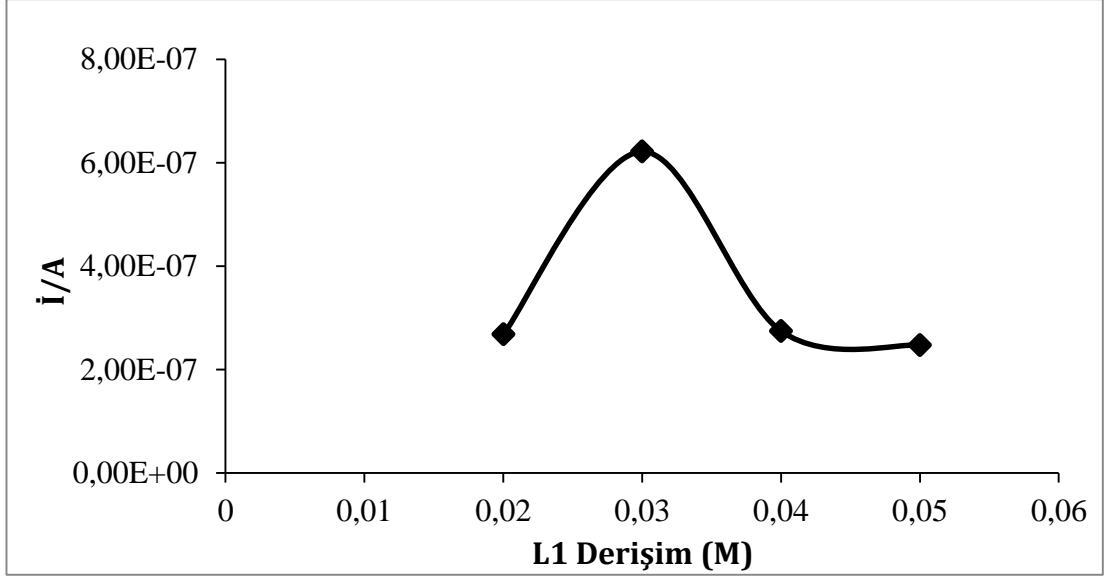


Şekil 4.21. KGE/PPy/L3 elektrot için tarama hızı ile elde edilen akım değerleri arasındaki ilişki

#### 4.4.3. Elektrotların cevabına modifiyer maddelerin derişiminin etkisi

##### 4.4.3.1. KGE/PPy/L1 derişimi

Farklı madde derişimlerinde (0,02 M, 0,03 M, 0,04 M, 0,05 M) hazırlanan KGE/PPy/L1 elektrot için maksimum akım değerleri incelenmiştir. 50 ppm nikel(II) içeren 0,1 M LiClO<sub>4</sub> çözeltisinde elde edilen akım değerleri Şekil 4.22' de verilmiştir.

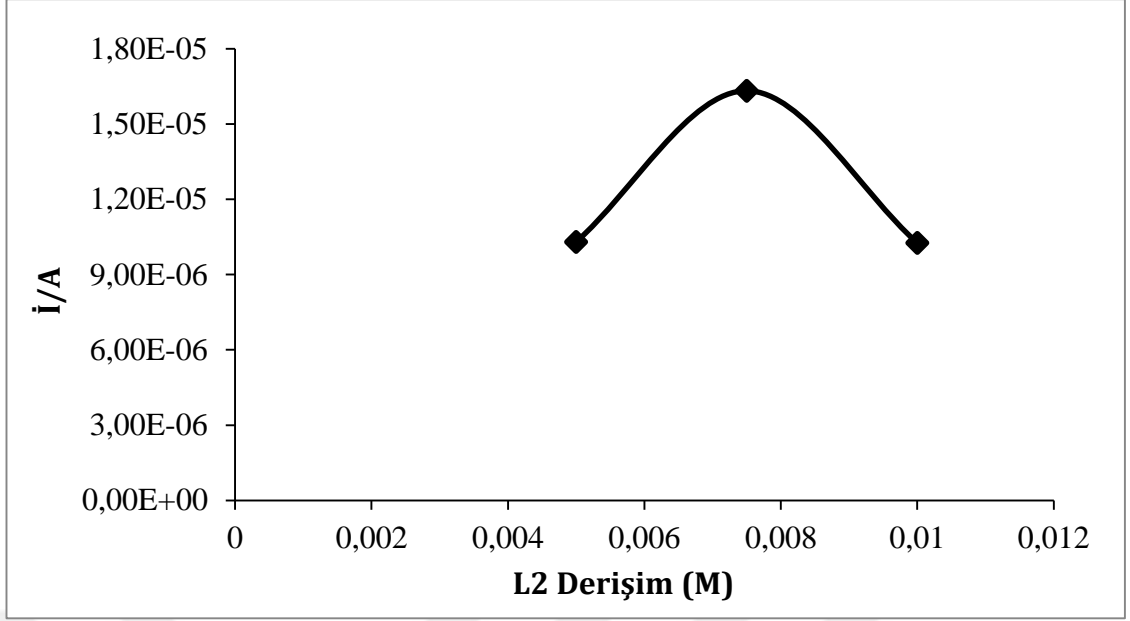


Şekil 4.22. KGE/PPy/L1 elektrot için farklı derişimlerde elde edilen akım değerleri arasındaki ilişki

KGE/PPy/L1 elektrodun optimum derişiminin belirlenmesi için yapılan analizler sonucunda maksimum akım değerinin, derişimin 0,03 M olduğu durumda elde edildiği görülmüştür (Şekil 4.22).

#### 4.4.3.2. KGE/PPy/L2 derişimi

Farklı madde derişimlerinde (0,005M, 0,0075 M, 0,01 M) hazırlanan KGE/PPy/L2 için maksimum akım değerleri incelenmiştir. 50 ppm nikel(II) içeren 0,1 M LiClO<sub>4</sub> çözeltisinde elde edilen akım değerleri Şekil 4.23' de verilmiştir.

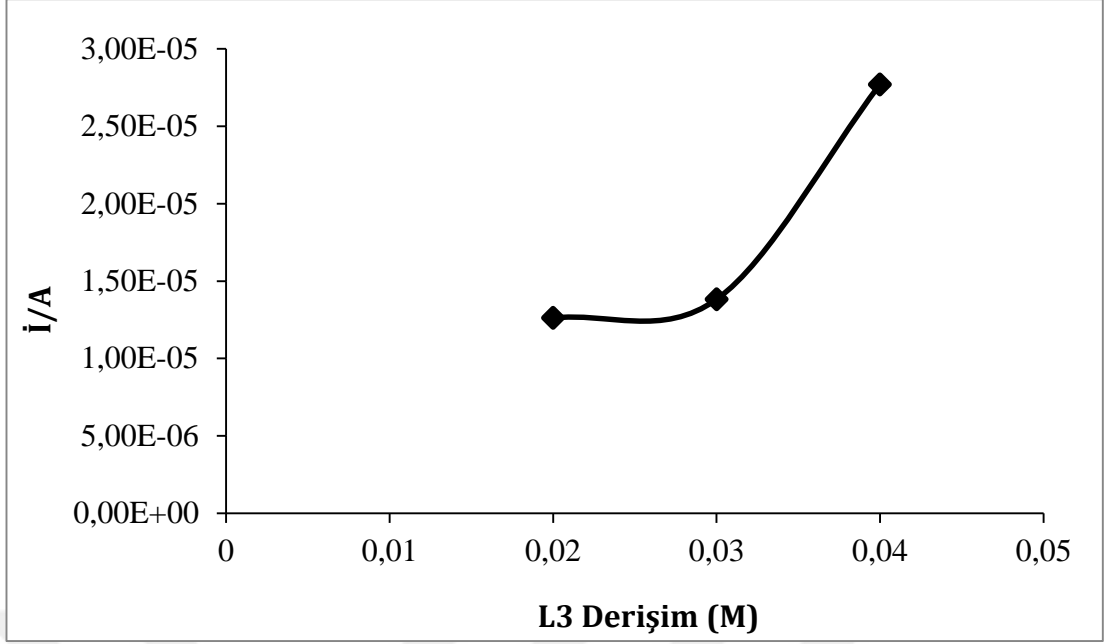


Şekil 4.23. KGE/PPy/L2 elektrot için farklı derişimlerde elde edilen akım değerleri arasındaki ilişki

KGE/PPy/L2 elektrodun optimum derişiminin belirlenmesi için yapılan analizler sonucunda maksimum akım değerinin, derişimin 0,0075 M olduğu durumda elde edildiği görülmüştür (Şekil 4.23).

#### 4.4.3.3. KGE/PPy/L3 derişimi

Farklı madde derişimlerinde ( 0,02M, 0,03 M, 0,04 M) hazırlanan KGE/PPy/L3 elektrot için maksimum akım değerleri incelenmiştir. 50 ppm nikel(II) içeren 0,1 M LiClO<sub>4</sub> çözeltisinde elde edilen akım değerleri Şekil 4.24' de verilmiştir.

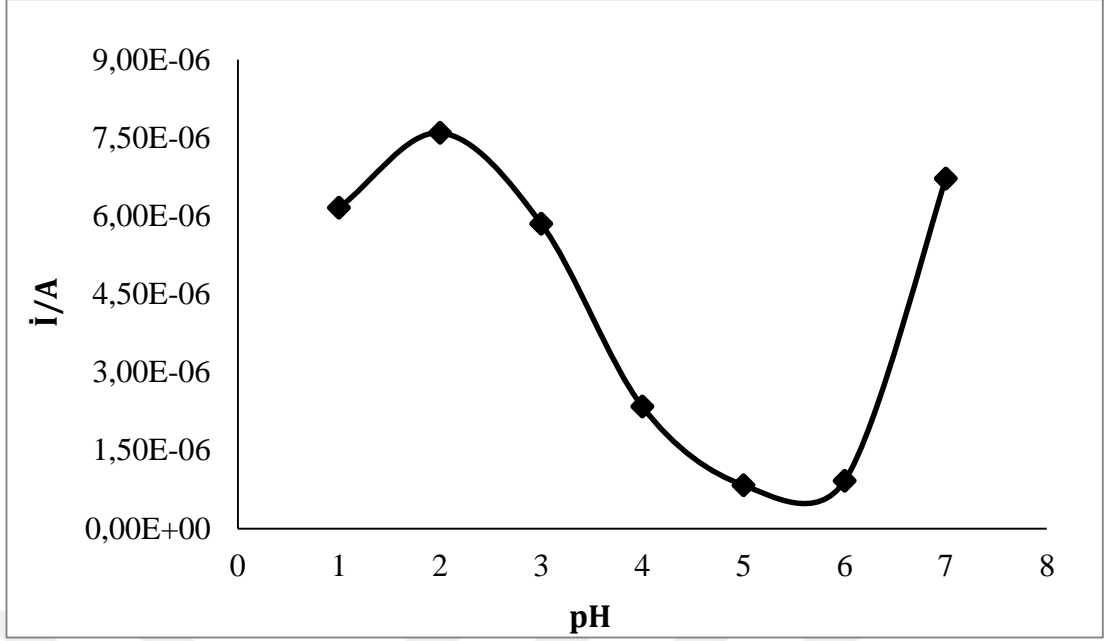


Şekil 4.24. KGE/PPy/L3 elektrot için farklı derişimlerde elde edilen akım değerleri arasındaki ilişki

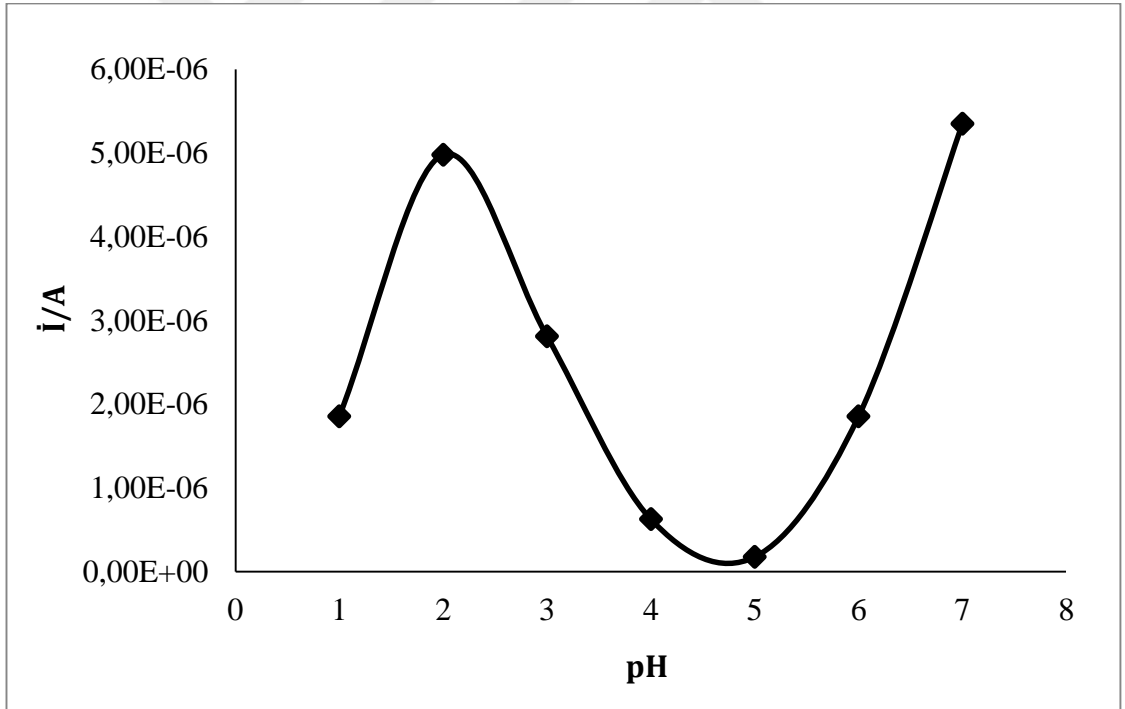
KGE/PPy/L3 elektrodun optimum derişiminin belirlenmesi için yapılan analizler sonucunda maksimum akım değerinin, derişimin 0,04 M olduğu durumda elde edildiği görülmüştür (Şekil 4.24).

#### 4.4.4. Elektrot cevabına pH etkisi

KGE ve modifiye elektrotlar için optimum döngü sayısı, tarama hızı ve derişim değerleri belirlendikten sonra optimum koşullarda elektrotlar hazırlanmıştır. 0,1 M LiClO<sub>4</sub> destek elektrolit ortamında farklı pH değerlerinde (pH 1-7 arasında) çözeltiler hazırlanarak 150 ppm nikel(II) için analizler yapılmış ve elde edilen maksimum akım değerleri incelenmiştir. KGE ve modifiye elektrotlar için pH analizi sonucunda voltamogramlardan elde edilen akım değerleri grafiğe geçirilmiştir.



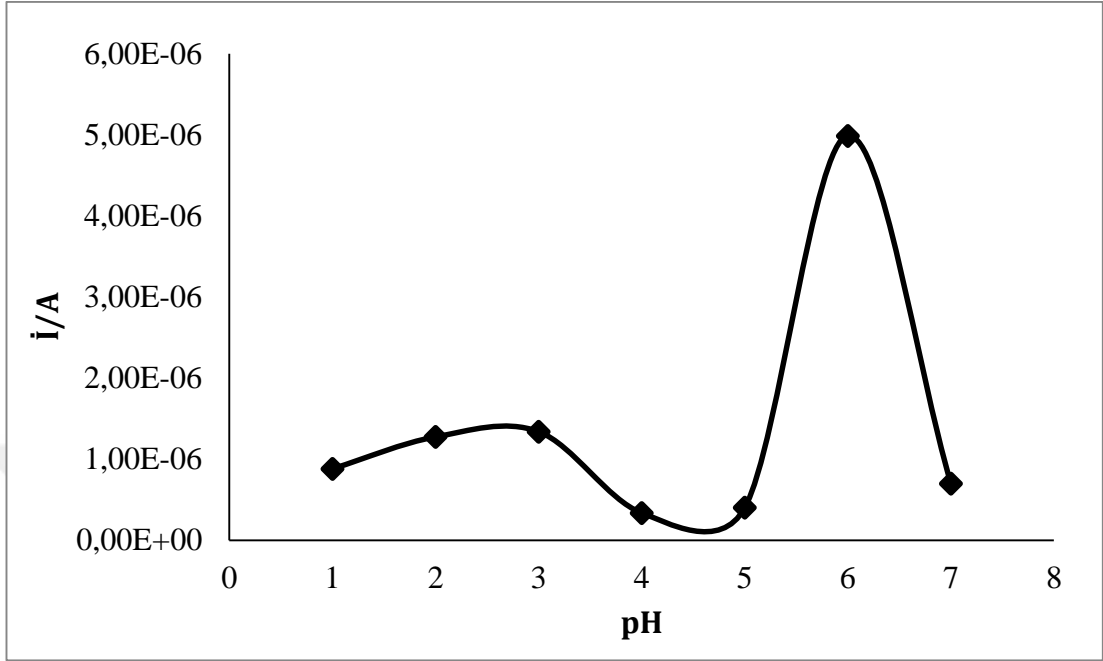
Şekil 4.25. KGE'nin cevabına pH' nın etkisi



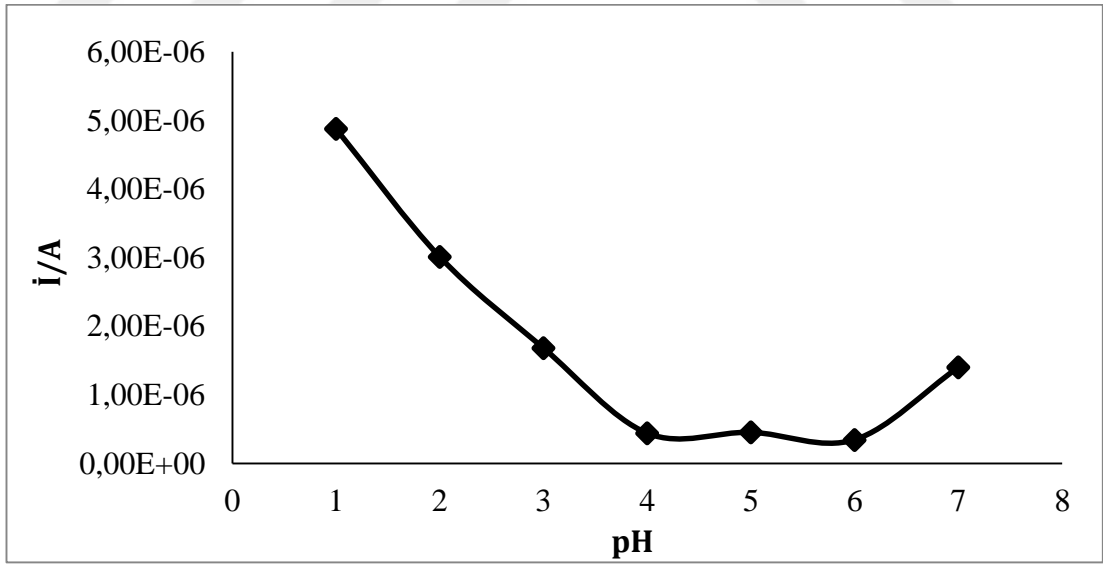
Şekil 4.26. KGE/PPy elektrodun cevabına pH' nın etkisi

KGE ve KGE/PPy için farklı pH değerlerinde yapılmış ve ölçümler sonucunda Şekil 4.25 ve Şekil 4.26 grafikler elde edilmiştir. Grafiklerden de anlaşıldığı gibi yalın kalem grafit elektrot ve polipirol elektrot için pH 7'de maksimum akım değerleri gözlenmiştir. Ancak bu pH değerinde çözeltide çökme gerçekleştiği

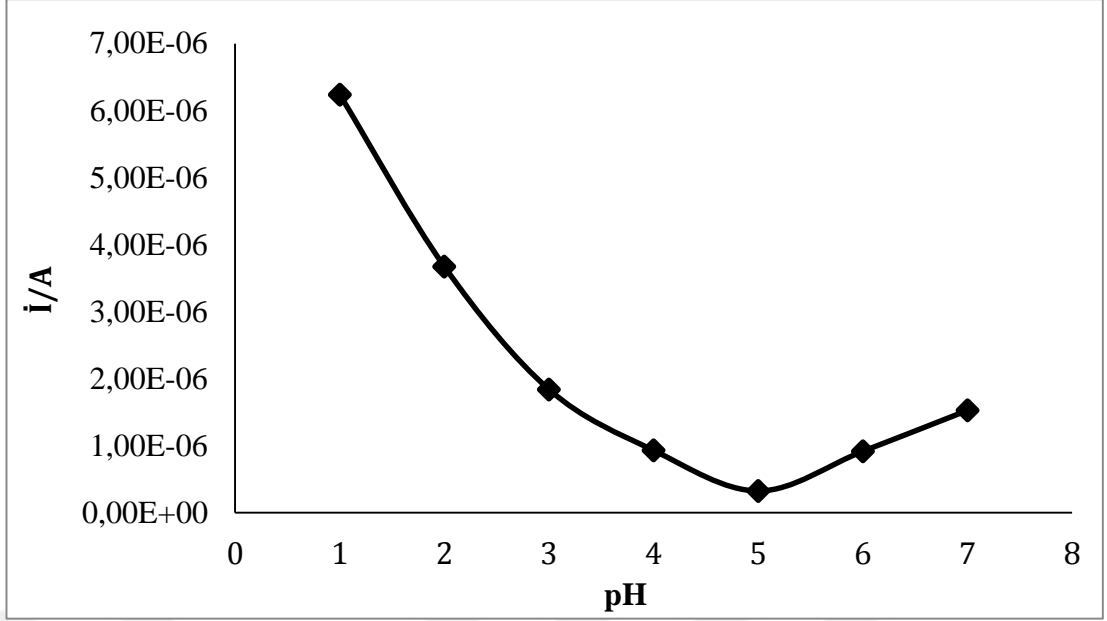
için ikinci maksimum akım değerlerinin elde edildiği pH 2 değeri her iki elektrot için optimum pH değeri olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.27. KGE/PPy/L1 elektrodun cevabına pH' nin etkisi



Şekil 4.28. KGE/PPy/L2 elektrodun cevabına pH' nin etkisi

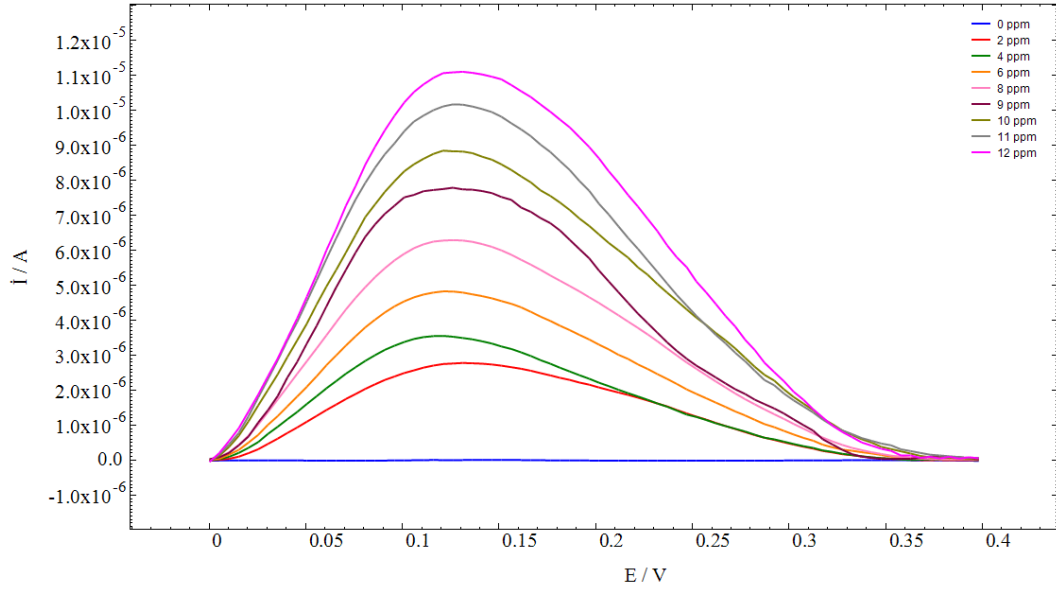


Şekil 4.29. KGE/PPy/L3 elektrodunun cevabına pH'nın etkisi

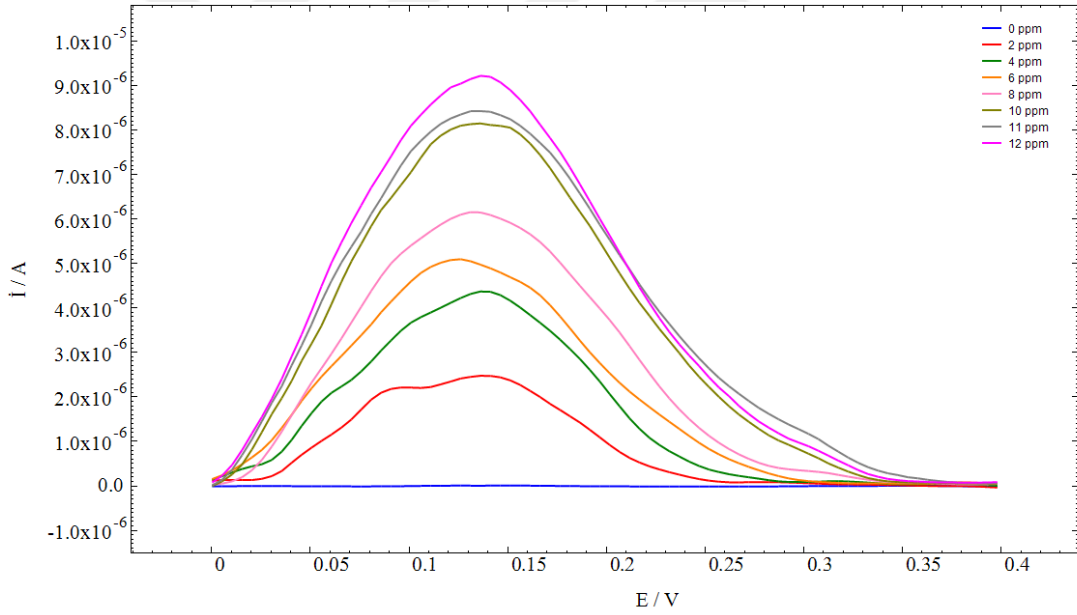
KGE/PPy/L1, KGE/PPy/L2 ve KGE/PPy/L3 elektrot için yapılan pH optimizasyon çalışması sonucunda uygulanan potansiyele göre maksimum akım değeri KGE/PPy/L1 elektrot için pH 6'da, KGE/PPy/L2 elektrot için pH 1'de KGE/PPy/L3 elektrot için ise pH 1' de elde edilmiştir (Şekil 4.27, Şekil 4.28 ve Şekil 4.29). KGE/PPy/L2 ve KGE/PPy/L3 elektrot için optimum pH değerleri çok asidik olmasının nedeni L2 ve L3 ligandının kimyasal yapısında bulunan alifatik yapılardan kaynaklandığı düşünülmektedir. L1 aromatik yapıda olduğu için pH 6 olarak bulunmuştur.

#### 4.5. Nikel(II) İyonunun Analizi

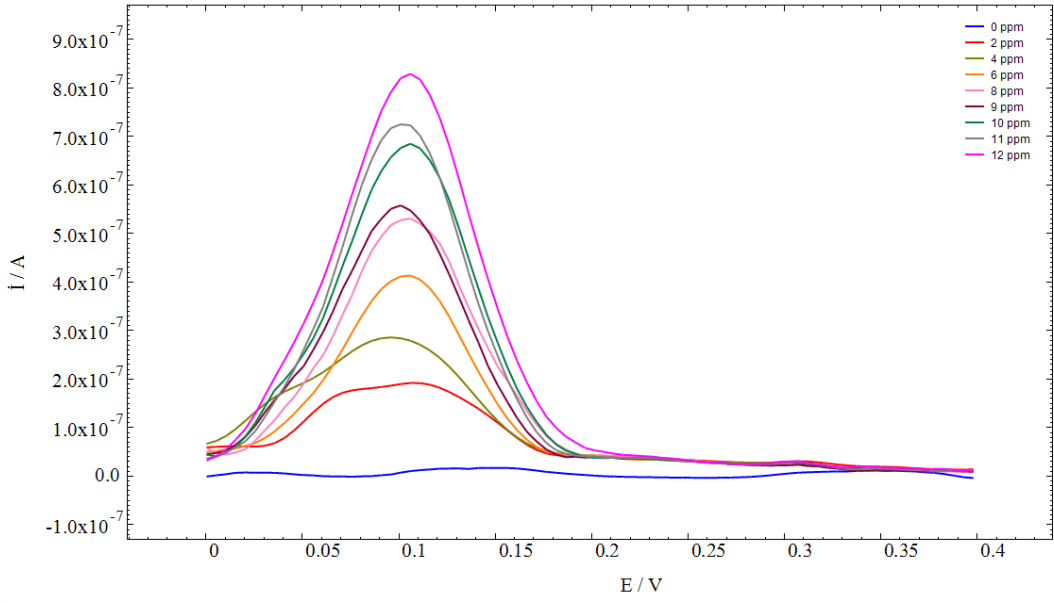
KGE ve optimum koşullarda hazırlanan modifiye elektrotlar nikel(II) iyonunun tayininde karşılaştırmalı olarak kullanılmıştır. KGE, KGE/PPy, KGE/PPy/L1, KGE/PPy/L2 ve KGE/PPy/L3 elektrotlar ile 0,1 M LiClO<sub>4</sub> içerisinde 2-12 ppm nikel(II) iyonu bulunan çözeltide alınan diferansiyel puls voltamogramları sırasıyla Şekil 4.30, Şekil 4.31, Şekil 4.32, Şekil 4.33, ve Şekil 4.34'de verilmiştir.



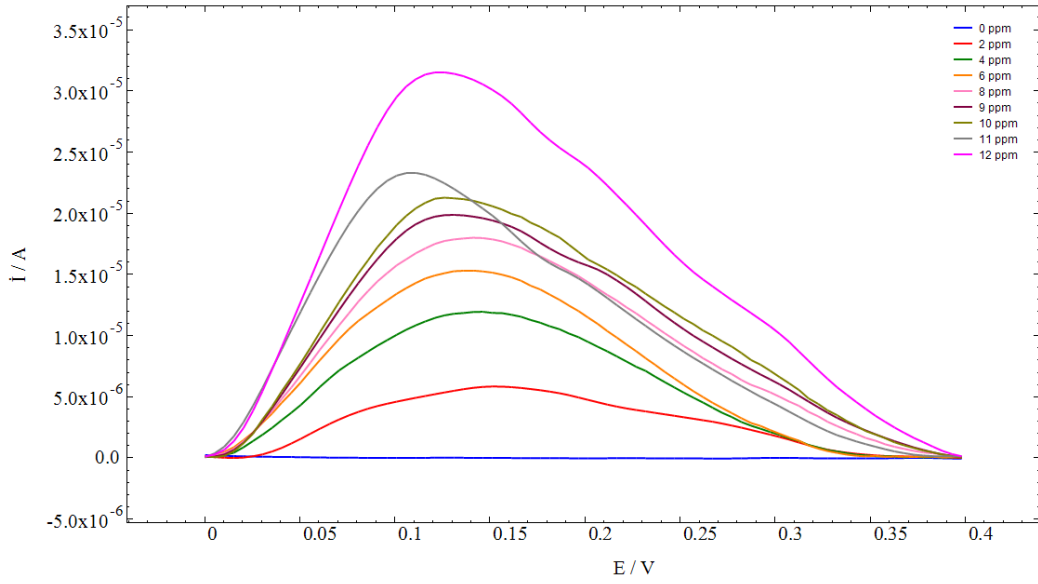
Şekil 4.30. 0-12 ppm nikel(II) çözeltisi için KGE elektrot ile alınan diferansiyel puls voltamogramları



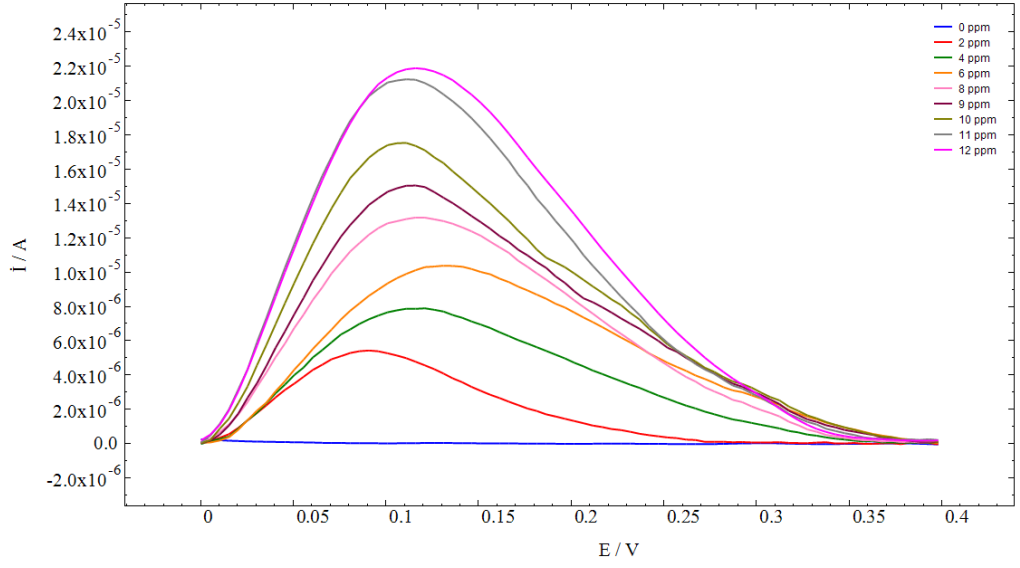
Şekil 4.31. 0-12 ppm nikel(II) çözeltisi için KGE/PPy elektrot ile alınan diferansiyel puls voltamogramları



Şekil 4.32. 0-12 ppm nikel(II) çözeltisi için KGE/PPy/L1 elektrot ile alınan diferansiyel puls voltamogramları

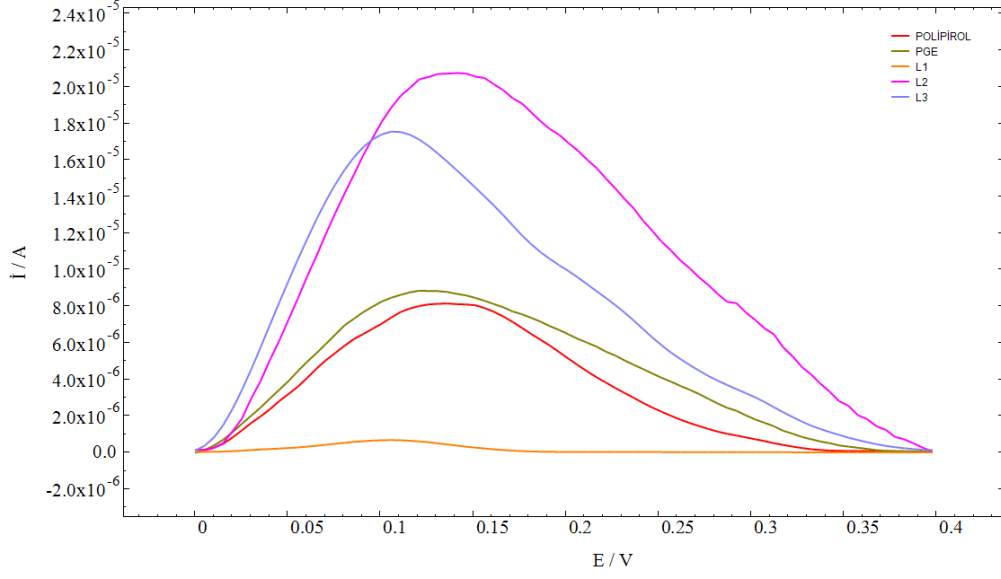


Şekil 4.33. 0-12 ppm nikel(II) çözeltisi için KGE/PPy/L2 elektrot ile alınan diferansiyel puls voltamogramları



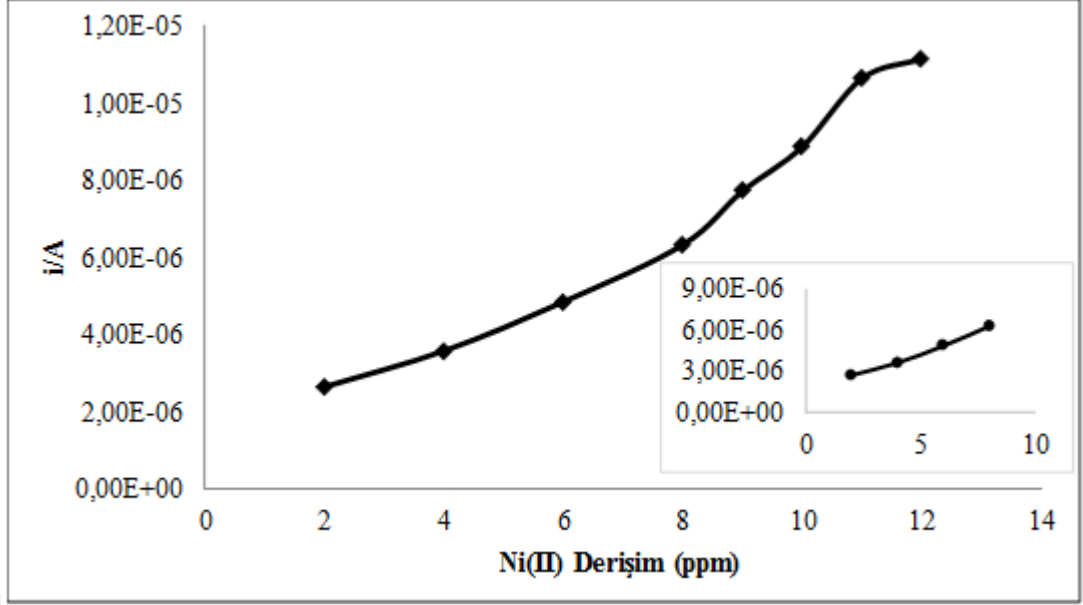
Şekil 4.34. 0-12 ppm nikel(II) çözeltisi için KGE/PPy/L3 elektrot ile alınan diferansiyel puls voltamogramları

10 ppm nikel(II) çözeltisinde KGE, KGE/PPy, KGE/PPy/L1, KGE/PPy/L2 ve KGE/PPy/L3 elektrotlar ile alınan diferansiyel puls voltamogramları Şekil 4.35'de karşılaştırılmıştır. Şekildende görüldüğü gibi KGE/PPy/L2 ve KGE/PPy/L3 elektrodun nikel(II) iyonuna karşı cevabının, diğer elektrotlara göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu sonuç, L2 ve L3 ligandının nikel(II) iyonu tayininde elektrokataliz görevi yaparak pik akım değerini artırdığı ve bu elektrodun nikel(II) iyonuna karşı daha seçici davrandığını göstermektedir.



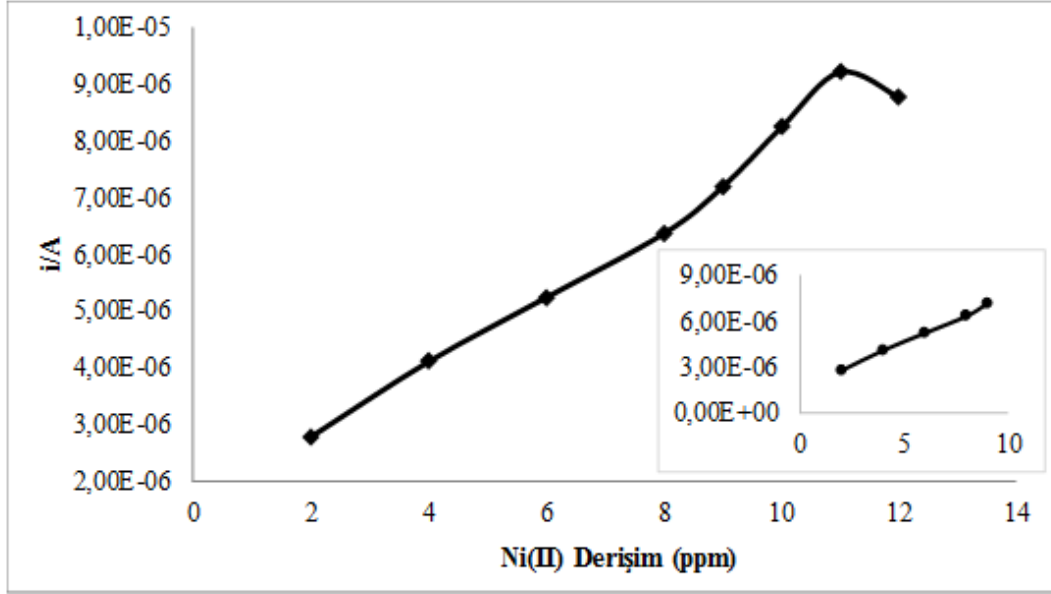
Şekil 4.35. Elektrotlar ile 128 ppm nikel(II) çözeltisinde elde edilen diferansiyel puls voltamogramlarının karşılaştırılması

KGE ile 2 ile 12 ppm aralığındaki nikel(II) derişimleri için diferansiyel puls voltamogramları alınarak derişime karşı maksimum pik akım değerleri grafiğe geçirilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi derişimler ile akım değerleri arasında lineer bir ilişkinin olduğu saptanmıştır (Şekil 4.36) ( $R^2=0,9901$ ). Bu doğrusal ilişkiden tayin limiti (LOD) ve kantitatif tayin limiti (LOQ) sırasıyla 1,16 ppm ve 3,87 ppm olarak hesaplanmıştır ( $S/N=3$ ).



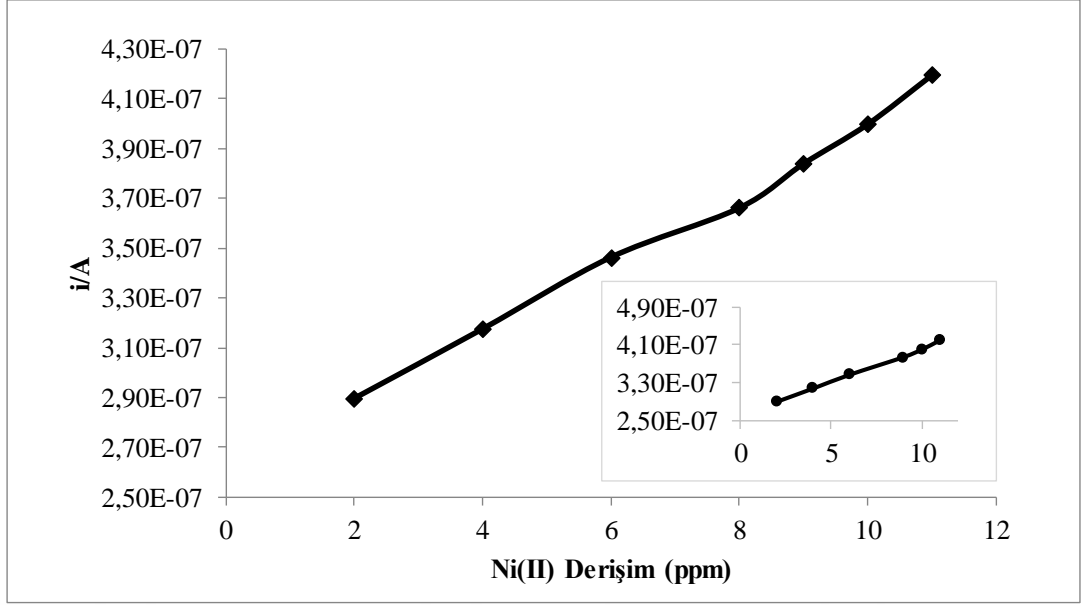
Şekil 4.36. KGE ile 2-12 ppm nikel(II) derişimlerine karşı DPV ile elde edilen akım değerlerinin grafiği

KGE/PPy elektrot ile 0-12 ppm aralığındaki nikel(II) derişimleri için diferansiyel puls voltamogramları alınarak derişime karşı maksimum pik akım değerleri grafiğe geçirilmiş ve derişimler ile akım değerleri arasında lineer bir ilişkinin olduğu saptanmıştır ( $R^2=0,9969$ ) (Şekil 4.37). Bu doğrusal ilişkiden tayin limiti (LOD) ve kantitatif tayin limiti (LOQ) sırasıyla 0,54 ppm ve 1,78 ppm olarak hesaplanmıştır ( $S/N=3$ ).



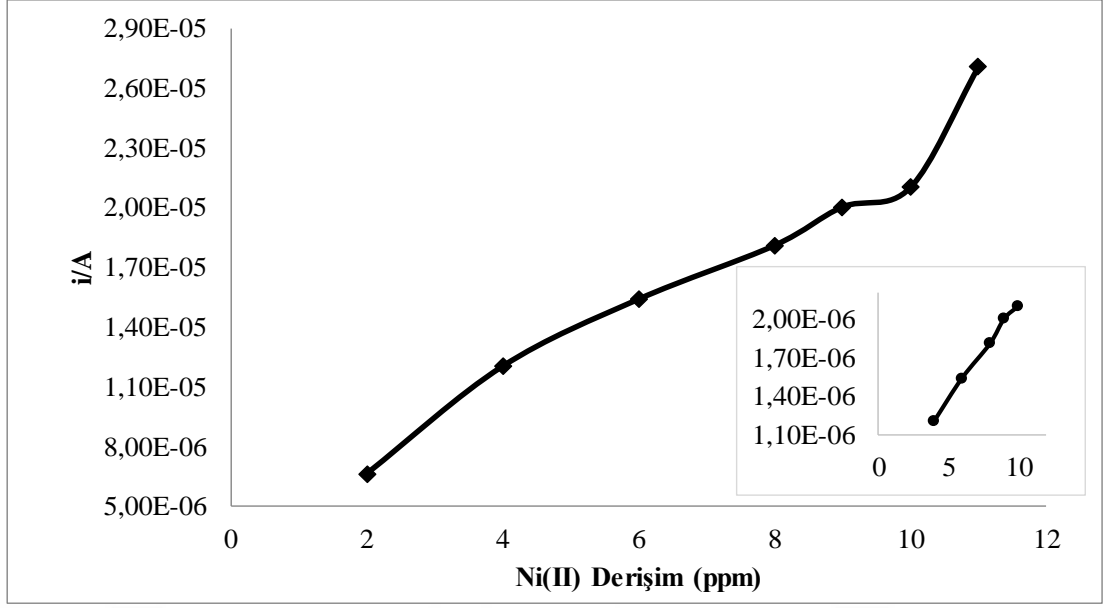
Şekil 4.37. KGE/PPy elektrot ile 2-12 ppm arasında değişen nikel(II) derişimlerine karşı DPV ile elde edilen akım değerlerinin grafiği

KGE/PPy/L1 elektrot ile 0-12 ppm aralığındaki nikel(II) derişimleri için diferansiyel puls voltamogramları alınarak derişime karşı pik akımları değerleri grafiğe geçirilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi derişimler ile akım değerleri arasında lineer bir ilişkinin olduğu saptanmıştır ( $R^2=0,9968$ ) (Şekil 4.38). Bu doğrusal ilişkidten tayin limiti (LOD) ve kantitatif tayin limiti (LOQ) sırasıyla 0,59 ppm ve 1,96 ppm olarak hesaplanmıştır ( $S/N=3$ ).



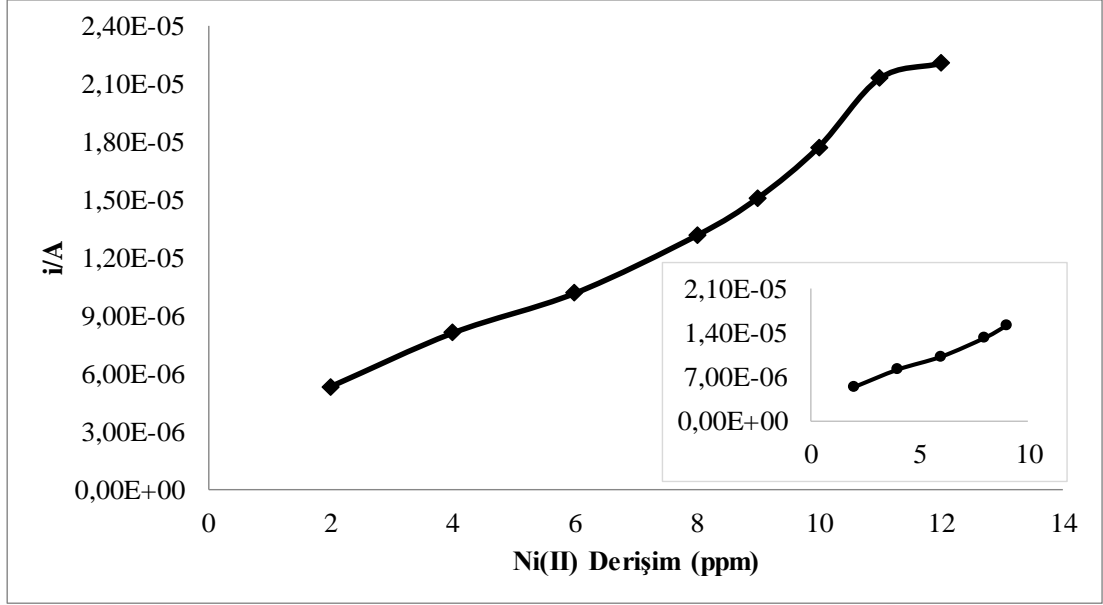
Şekil 4.38. KGE/PPy/L1 elektrot ile 2-12 ppm arasında değişen nikel(II) derişimlerine karşı DPV ile elde edilen akım değerlerinin grafiği

KGE/PPy/L2 elektrot ile 0-12 ppm aralığındaki nikel(II) derişimleri için diferansiyel puls voltamogramları alınarak derişime karşı pik akımları değerleri grafiğe geçirilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi derişimler ile akım değerleri arasında lineer bir ilişkinin olduğu saptanmıştır ( $R^2=0,9944$ ) (Şekil 4.39). Bu doğrusal ilişkiden tayin limiti (LOD) ve kantitatif tayin limiti (LOQ) sırasıyla 0,87 ppm ve 2,90 ppm olarak hesaplanmıştır ( $S/N=3$ ).



Şekil 4.39. KGE/PPy/L2 elektrot ile 2-12 ppm arasında değişen nikel(II) derişimlerine karşı DPV ile elde edilen akım değerlerinin grafiği

KGE/PPy/L3 elektrot ile 0-12 ppm aralığındaki nikel(II) derişimleri için diferansiyel puls voltamogramları alınarak derişime karşı pik akımları değerleri grafiğe geçirilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi derişimler ile akım değerleri arasında lineer bir ilişkinin olduğu saptanmıştır ( $R^2=0,9924$ ) (Şekil 4.40). Bu doğrusal ilişkiden tayin limiti (LOD) ve kantitatif tayin limiti (LOQ) sırasıyla 0,96 ppm ve 3,21 ppm olarak hesaplanmıştır ( $S/N=3$ ).



Şekil 4.40. KGE/PPy/L3 elektrot ile 2-12 ppm arasında değişen nikel(II) derişimlerine karşı DPV ile elde edilen akım değerlerinin grafiği

#### 4.6. Girişim Etkisi

Nikel(II) iyonlarının tayini sırasında çeşitli iyonların girişim etkileri de değerlendirilmiştir. KGE ve optimum şartlarda hazırlanan KGE/PPy, KGE/PPy/L1, KGE/PPy/L2 ve KGE/PPy/L3 elektrotlar ile 50 ppm nikel(II) çözeltisine değişen derişimlerde  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  ve  $Cr^{3+}$  iyonları eklenmiştir. Kullanılan farklı metallerin nikel karşı afinitesi olduğu bilinmektedir. Nikelin verdiği elektrokimyasal cevaplar araştırılmıştır. Çizelge 4.1, 4.2 ve 4.3 'de sırasıyla L1, L2 ve L3 ligandının girişim etkileri belirtilmiştir. Diğer metallerin konsantrasyonu 0-50 ppm aralığında arttırılmış ve alınan sinyaller eşit koşullarda DPV tekniği ile araştırılmıştır. Metal iyonlarının derişimleri, nikel derişimi ile eşit olduğunda bile nikel tayininde önemli bir etkiye sahip olmadıkları saptanmıştır. Geliştirilen sensör, girişim yapan elektroaktif türlerin varlığında nikel karşı yüksek seçicilik ve hassasiyet göstermiştir.

Çizelge 4.1. KGE/PPy/L1 ligandının 50 ppm Ni(II) iyonu varlığında DPV cevabına bazı girişim yapan türlerin etkisi

Girişim Yapan Türler	Derişim (ppm)	Akım Cevabındaki Değişim ( $\mu\text{A}$ )
Kadmiyum(II)	10	0.08
	20	0.14
	30	0.19
	40	0.25
	50	0.32
Kobalt(II)	10	1.35
	20	1.83
	30	6.07
	40	9.53
	50	14.75
Kurşun(II)	10	-0.002
	20	0.06
	30	0.09
	40	0.19
	50	0.33
Demir(II)	10	0.82
	20	0.94
	30	1.18
	40	1.24
	50	1.35
Krom(III)	10	0.17
	20	0.34
	30	0.43
	40	0.44
	50	0.50

KGE/PPy/L1 elektrot ile nikel(II) iyonu tayininde girişim etkisi incelenen metallere göre elektrokimyasal cevabı, en fazla kobalt(II) iyonu etkilerken,

demir(II), kurşun(II), kadmiyum(II) ve krom(III) iyonlarının çok daha az etkilediği görülmüştür.

Çizelge 4.2. KGE/PPy/L2 ligandının 50 ppm Ni(II) iyonu varlığında DPV cevabına bazı girişim yapan türlerin etkisi

Girişim Yapan Türler	Derişim (ppm)	Akım Cevabındaki Değişim ( $\mu$ A)
Kadmiyum (II)	10	-2.08
	20	-1.41
	30	-0.79
	40	-0.45
	50	0.44
Kobalt (II)	10	9.44
	20	10.96
	30	12.98
	40	14.37
	50	15.56
Kurşun (II)	10	2.67
	20	2.90
	30	2.98
	40	3.35
	50	3.40
Krom(III)	10	4.34
	20	4.41
	30	5.05
	40	6.27
	50	6.68

KGE/PPy/L2 elektrot ile nikel(II) iyonu tayininde girişim etkisi incelenen metallere elektrokimyasal cevabı, en fazla kobalt(II), krom(III) ve kurşun(II) iyonları etkilemektedir. Kadmiyum(II) iyonunun ise herhangi bir etkisi olmadığı görülmüştür.

Çizelge 4.3. KGE/PPy/L3 ligandının 50 ppm Ni(II) iyonu varlığında DPV cevabına bazı girişim yapan türlerin etkisi

Girişim Yapan Türler	Derişim (ppm)	Akım Cevabındaki Değişim ( $\mu$ A)
Kadmiyum (II)	10	6.10
	20	7.04
	30	7.15
	40	7.45
	50	8.37
Kobalt (II)	10	-3.67
	20	-1.30
	30	3.23
	40	5.76
	50	8.71
Kurşun (II)	10	-7.60
	20	-4.48
	30	-3.26
	40	-1.90
	50	-1.40
Krom(III)	10	4.18
	20	4.96
	30	5.28
	40	5.52
	50	8.65

KGE/PPy/L3 elektrot ile nikel(II) iyonu tayininde girişim etkisi incelenen metallere elektrokimyasal cevabı, en fazla kobalt(II) ve krom(III) iyonlarının etkilediği görülmektedir. Kadmiyum(II) iyonunun etkisi nispeten daha azdır. Kurşun(II) iyonunun ise dikkate değer bir etkisi olmadığı görülmüştür. Çizelge 4.3'ün verilerinden de görüldüğü gibi kobalt(II) iyonunun girişim etkisi en fazladır. Klarmanın 1984 yılındaki yaptığı çalışmada da belirtildiği gibi, tezde kullanılan ligandlar, nikel iyonu yanında kobalt iyonu ile de kompleks

oluşturmaktadır. Bu sonuç literatür sonuçları ile de uyum içindedir (Klarmann, 1984).

#### 4.7. Su Numunesinde Nikel(II) İyonunun Tayini

Çalışmamızda hazırlanan elektrotlar kullanılarak su örneklerindeki nikelin tayini yapılmıştır. Bu analizler için standart katma yöntemi kullanılmıştır. Su örneklerine kalibrasyon doğrusu aralığına giren derişimlerde nikel(II) ilave edilerek geri kazanım değerleri hesaplanmıştır. Su örneklerine ilave edilen ve voltametrik olarak tayin edilen nikel(II) miktarları ve geri kazanım değerleri Çizelge 4.4.'de verilmiştir.

Çizelge 4.4. Su numunesine ilave edilen ve hazırlana elektrotlar ile tayin edilen nikel(II) derişimi

	Saf su			Çeşme suyu		
	L1	L2	L3	L1	L2	L3
İlave edilen Ni(II) derişimi (ppm)	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00
Tayin edilen Ni(II) derişimi (ppm)	7.90	7.95	7.92	7.28	7.37	7.73
%RSD	0.253	0.441	0.631	0.412	0.078	0.583
% Geri Kazanım	98.75	99.38	99.00	91	92.13	96.63

Çizelge 4.4'te görüldüğü gibi modifiye elektrotlar ile nikel(II) iyonu için elde edilen geri kazanım değerleri tatmin edici düzeydedir. Saf su için geri kazanım değerleri çeşme suyu için elde edilen geri kazanım değerlerinden daha yüksektir. Bunun nedeninin çeşme suyu içinde nikel(II) tayinine girişim etkisi yapabilecek anyon ve katyonların yer almasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

## 5. SONUÇ

Son dönemdeki teknolojik gelişmelere bağlı olarak kimyasal analizlerde kullanılan alet ekipman hassasiyetinden dolayı sensörler kullanılmaya başlanmıştır. Bu bağlamda daha kısa sürede analizlerin gerçekleşmesi elektrokimyasal sensörlerle yapılan çalışmaları artırmıştır. Bu çalışmada laboratuvar ortamında sentezlenen ditiyofosfat türevi ligandlarla, kalem grafit kullanarak pirol esaslı nikel seçici modifiye elektrotlar hazırlanmıştır. Aynı zamanda yalın polipirol elektrotlarda hazırlanarak karşılaştırma yapılmıştır. Uygun ligandlar ve bileşikler ile yalın elektrotlar modifiye edilerek daha elverişli hale getirilmiştir. Sürekli artan sanayileşmeden dolayı endüstriyel atıklar ve motorlu taşıtların egzoz gazları çevremizi ağır metaller açısından büyük ölçüde kirletmektedir. Tarım alanlarında bu kirlilikten nasibini almıştır. Bu nedenle bu metalleri daha hızlı ve ekonomik bir şekilde tayin etmenin önemi giderek artmıştır.

Kimyasal modifiye işlemleri akım ya da potansiyel varlığında gerçekleştirilir. Yapılan literatür araştırması sonucu, ditiyofosfat türevi ligandlarla ilgili elektrokimyasal bir çalışma olmadığı anlaşılmış olup bu ligandların özellikle nikel elementine karşı ilgisi fazla olduğundan dolayı bu çalışmadan elde edilecek her türlü verinin literatüre katkı sağlaması düşünülmektedir. Bu da çalışmayı daha özgün hale getirmektedir. Elektrokimyasal metotlar, çözeltilerdeki bazı bileşenlerin yerinde ve anında analizi için çeşitli sensörlerin geliştirilmesinde ve küçük ebatlara sahip analiz ölçerlerin oluşturulması için sürekli gelişmektedir. Ayrıca bu metotlar oldukça hızlı ve duyarlıdır. Polografi, voltametri ve sıyırma voltametrisi gibi metotlar nikel tayini için kullanılmaktadır. Elektrokimyasal tayin için bazı elektrotlar, düşük duyarlılık ve yeniden kullanım, düşük elektron transfer reaksiyonu ve çözelti bileşiminin geniş bir aralığında düşük kararlılık da kullanımı gibi özellikler göstermektedir. Bunun yanı sıra, elektrot yüzeylerinin redox aktif materyaller ile modifikasyonu ile elde edilen modifiye elektrotlar, modifiye edilmemiş elektrotlara kıyasla yüzey kirliliğini minimize etmek ve aşırı potansiyeli azaltmak gibi üstünlüklere sahiptir.

Metal maden işletmelerinin belli bölgelerde yayılmış olması nedeniyle bu işletmelerin bulunduğu bölgelerdeki ağır metal atıklarının tespiti söz konusu olmuştur. Ayrıca atık sularında bulunan ağır metallerin suyu kirletmesi, araştırmacıları, ucuz ve basit yöntem arayışlarına itmiştir. Bu çalışmada elde edilen nikel sensörleri ile bu çalışmalara katkıda bulunmak hedeflenmiştir.

Bu tez çalışmasında, KGE, KGE/PPy, anorganik çalışma grubu tarafından sentezlenen L1, L2 ve L3 bileşiklerinin ilk kez modifiyer olarak kullanıldığı modifiye elektrotlar (KGE/PPy/L1, KGE/PPy/L2 ve KGE/PPy/L3) hazırlanmıştır. Elektrot malzemesi olarak karbon bazlı kurşun kalem ucu tercih edilmiştir.

Çalışmanın ilk aşamasında elektrotların SEM görüntüleri alınarak yüzey karakterizasyonları incelenmiştir (Şekil 4.1). Görüntüler incelendiğinde modifiye elektrotların yüzey görüntülerinin yalın kalem grafit elektrodun yüzeyine göre daha gözenekli bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca ilk defa modifiyer olarak kullanılan bileşiklerin (L1, L2 ve L3) SEM görüntülerindeki farklılığın yapılarında bulunan farklı substitüye gruplardan olduğu belirlenmiştir. Bu SEM görüntüleri de modifikasyon işleminin tam anlamıyla gerçekleştiğini göstermiştir.

Bu çalışma sonucunda elde edilen nikel seçici modifiye elektrotlar özellikle maden bölgelerinin kurulmuş olduğu bölgelerde daha kısa sürede analiz yapma imkânı sağlayacağı için çalışmayı daha önemli bir hale getirmektedir. Geliştirilecek elektrodun pratik kullanımı, düşük tayin limiti, hızlı ölçüm süresi ve ekonomik seri üretime yatkın olması, en büyük avantajları olacaktır. Bu nedenle çalışmanın, araştırma ve geliştirme boyutu yanında literatüre de katkı vereceği düşünülmektedir. Ayrıca üretilen sensör sayesinde zamandan ve maliyetten kazanç sağlanacağı için her türlü atık suda bulunan nikel tayini daha hızlı bir şekilde gerçekleştirilecektir. Sonuç olarak kullanılan bu yöntem, elektrot hazırlama koşullarının ve analiz zamanının çok kısa sürmesi, maliyetin oldukça düşük olması nedeniyle diğer birçok analitik yöntemle göre çok daha fazla avantajlar sunmaktadır. Geliştirilen elektrotlar, diferansiyel puls voltametri yöntemi kullanılarak nikel(II) iyonunun duyarlı, güvenilir olarak

tainine olanak sağlamıştır. Ayrıca farklı su örneklerindeki eser miktardaki nikel(II) iyonunun analizine uygunluğu belirtilmiştir.

Bu çalışmanın devamında geliştirilen yöntemin farklı sulardaki nikel(II) iyonunun tayininde ve geri kazanımında kullanılabilirliğinin araştırılması planlanmaktadır. Ayrıca literatürlerde KGE, kalem ucu materyali üzerine KGE/PPy elektrot, L1, L2 ve L3 bileşiklerinin modifiyer olarak kullanıldığı polipirol elektrot ile nikel(II) iyonu tayinine ilişkin bir çalışma bizim bilgimiz dâhilinde bulunmadığından orjinal bir çalışmadır ve bu yönde yapılacak çalışmalara destek olacağı düşünülmektedir. Çizelge 5.1'de kullanılan elektrotlar ve analiz sonuçları verilmiştir.

Çizelge 5.1. Çalışmada kullanılan elektrotlar ve analizler sonucu elde edilen parametre değerleri

Parametre	KGE	KGE/PPy	KGE/PPy/L1	KGE/PPy/L2	KGE/PPy/L3
Döngü sayısı	-	8	8	4	3
Tarama hızı(mV/s)	60	80	40	80	60
pH	2	2	6	1	1
Derişim (M)	-	-	0.03	0.0075	0.04
R <sup>2</sup>	0.9901	0.9969	0.9968	0.9944	0.9924
LOD (ppm)	1.16	0.54	0.59	0.87	0.96
LOQ (ppm)	3.87	1.78	1.96	2.90	3.21

## KAYNAKLAR

- Albery, W.J., Hillman, A.R., 1984. Transport and kinetics in modified electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 27-49.
- Alimarin, I.P., Rodionova, T.V., Ivanov, V.M., 1989. Extraction with thio and dithio phosphorus acids. *Russian Chemical Reviews*, 1500-1527.
- Alimarin, I.P., Rodionova, T.V., Ivanov, V.M., 1989. Extraction with thio and dithio phosphorus acids *Russian Chemical Reviews*, 58, 1500-1527.7
- Alpat, S., Alpat, Ş., Yüksel, Ü., 2005. Zeolit modifiye elektrot ile Nikel(II) iyonunun doğrudan voltametrik tayini. XIX. Ulusal Kimya Kongresi, Kuşadası.
- Alpat, S., Alpat, Ş., Yüksel, Ü., 2005. Zeolit modifiye elektrot ile Nikel(II) iyonunun doğrudan voltametrik tayini. XIX. Ulusal Kimya Kongresi, Kuşadası, 144.
- Alves, H., Heubner, U., 2010. Aqueous Corrosion of Nickel and its Alloys. Reference Module in Materials Science and Materials Engineering Shreir's Corrosion, 1879-1915
- Barker, G. C., Jenkins, I. L., 1952. Square Wave Polarography. *Analyst*, 77- 685.
- Bing, C., Deen, R., Khang, G.N., Kryger, L., 1999. Chemical accumulation and voltammetric determination of traces of nickel(II) at glassy carbon electrodes modified with dimethyl glyoxime containing polymer coatings. *Talanta*, 651-659.
- Brady J., Dürig, T., Lee, P.I., Li, J.X., 2017. Polymer Properties and Characterization. Developing Solid Oral Dosage Forms (Second Edition), 181-223.
- Brewer, P.J., Leese, R.J., Brown, R.J.C., 2012. An improved approach for fabricating Ag/AgCl reference electrodes. *Electrochimica Acta*, 252-257.
- Buck, R. P., 1978. "Theory and Principles of Membrane Electrodes," Chapt. 1, Ion-Selective Electrodes in Analytical Chemistry, Vol. 1, H. Freiser, ed., Plenum Press, NY.
- Burchell, T.D., 2012. Graphite Properties and Characteristics. *Comprehensive Nuclear Materials*, 285-305.
- Büyükkaya, F., 2011. Ferrosenli Fosfazen Bileşiklerinin Elektrokimyasal Davranışları. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 106s, Ankara.

- Chen, S.- M., 1996, Electropolymerization of Iron Phenanthrolines and Voltammetric Response for pH and Application on Electrocatalytic Sulfide Oxidation, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 401, 147-154.
- Chowdhury, S., Mazumder, M.A.J., Al-Attas, O., Husain, T., 2016. Heavy metals in drinking water: Occurrences, implications, and future needs in developing countries. *Science of The Total Environment*, 476-488.
- Çakmak, Z., 2013. Aklonifen Pestisitinin Elektrokimyasal Tekniklerle İncelenmesi ve Tayini. Gazi Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 123s, Ankara.
- Çekirdek, P., 2005. Voltametrik Metotlarla Ditiyofosfonat Anyonlarının Elektrokimyasal Davranışının İncelenmesi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 116s, Ankara.
- Danil de Namor, A. F., El Gamouz, A., Frangie, S., Martinez, V., Valiente, L., Oliver, A.W., 2012. Turning the volume down on heavy metals using tuned diatomite. A review of diatomite and modified diatomite for the extraction of heavy metals from water. *Journal of Hazardous Materials*, 30, 241- 242, 14- 31.
- Deevi, S.C., Sikka, V.K., 1996. Nickel and iron aluminides: an overview on properties, processing, and applications. *Intermetallics*, 357-375.
- Ding, Q., Cheng, G., Wang, Y., Zhuang, D., 2017. Effects of natural factors on the spatial distribution of heavy metals in soils surrounding mining regions. *Science of The Total Environment*, 577-585.
- Dossi, N., Toniono, R., Terzi, F., Impellizzieri, F., Bomtempelli, G., 2014. Pencil leads doped with electrochemically deposited Ag and AgCl for drawing reference electrodes on paper based electrochemical devices. *Electrochimica acta*, 518-524.
- Durst, R.A., Baumner, A.J., Murray, R.W., Buck, R.P., Andrieux, C.P., 1997. Chemically modified electrodes recommended terminology and definitions. *Pure Applied Chemistry*, 69, 1317-1323.
- Durst, R.A., Baumner, A.J., Murray, R.W., Buck, R.P., Andrieux, C.P., 1997. Chemically modified electrodes recommended terminology and definitions. *Pure Applied Chemistry*, 69, 1317-1323.
- Dursun, Z., 2016. 4. Ulusal Uygulamalı Elektrokimya Lisansüstü Yaz Okulu ve Çalıştayı, 24-27 Mayıs, Manisa 60-96.
- Edwards, G.A., Bergren, A.J., Porter, M.D., 2007. Chemically Modified Electrodes. *Handbook of electrochemistry*, 295-327.
- Ercan, B., 2006. Polipirolün Elektrokimyasal Katı Faz Ekstraksiyon Kolonu Olarak Kullanımı. Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 112s, Eskişehir.

- Evans, A. 1991. Potentiometry and Ion Selective Electrodes. John Wiley&Sons, , 304, London.
- Felloni, L., Fratesi, R., Quadrini, E., Roventi, G. 1987. Electrodeposition corrosion of ZnNi alloy from a chloride solution. Journal of Applied Electrochemistry, 574-582.
- Ferancova A., Hattuniemi M., Sesay A., Raty J., Virtanen V., 2016. Rapid and direct electrochemical determination of Ni(II) in industrial discharge water. Journal of Hazardous Materials 50-57.
- Flora, G., Gupta, D., Tiwari, A., 2012. Toxicity of lead: a review with recent updates. Interdiscip Toxicol, 47-58.
- Frinka, A., Moalla, H., 2015. Analytic hierarchy process for multi- sensor data fusion based on belief function theory. European journal of operation research, 133-147.
- García-Niño, W.R., Pedraza-Chaverri, J., 2014. Protective effect of curcumin against heavy metals-induced liver damage. Food and Chemical Toxicology, 182-201.
- Gavaghan, D.J., Mayland, J.C., Oldham, K.B., 2001. The effect of periodic modulation on the aperiodic current in linear scan and cyclic voltammetries. Journal of electroanalytical chemistry, 2-9.
- Gilbert, P.T., Shreir, L.L., Jarman, R.A., Burstein, G.T. (Eds.). 1995. Corrosion: Metal/Environment Reaction, third ed., Butterworth-Heinemann Ltd., Linacre House, Jordan Hill, Oxford OX2 8DP, 4:38, 4:58.
- Gonzalez, J., Molina, A., Martinez-Ortiz, F., Lopez-Tenes, M., Compton, R.G., 2016. Analytical approach to the transient and steady-state Cyclic Voltammetry of non-reversible electrode processes. Defining the transition from macro to microelectrodes. Electrochimica Acta, 911-926.
- Greef, R. Peat, R., Peter, L.M. Pletcher, D. Robinson, J. 1990. Instrumental Methods In Electrochemistry by Ellis Horwood Limited ISBN 0-13-472093-8.
- Gumpu, M.B., Sethuraman, S., Krishnan, U.M., Rayappan, J.B.B., 2015. A review on detection of heavy metal ions in water an electrochemical approach. Sensors and actuators B chemical, 515-533.
- Guo X., Wang Q., Li J., Cui J., Zhou S., Hao S., Wu, D., 2015. A mini-electrochemical system integrated micropipet tip and pencil graphite electrode for detection of anticancer drug sensitivity *in vitro*. Biosensors and Bioelectronics, 594-596 .
- Gupta, V.K., Ashok, K.S., Manoj, K.P., 2008. Analytical chemistry Ni(II) selective sensors based on Schiff base membranes in poly(vinyl chloride). Analytical chemistry, 6, 2, 4, 223-231.

- Gündüz, T., 2004. Kantitatif analiz ders kitabı. Gazi kitapevi, 1322s, İstanbul.
- Gündüz, T., 2007. İnrümental Analiz. Gazi kitapevi, 1357s, İstanbul.
- Hong, T.K., Rusodimos, I., Kim, M.H., 2017. Higher order derivative voltammetry for reversible and irreversible electrode processes under spherical diffusion. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 255–264.
- Hu, J., Stein, A., Bühlmann, P., 2016. Rational design of all-solid-state ion-selective electrodes and reference electrodes. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 102-114
- Huheey, J.E. 1972. *Inorganic Chemistry*. Harper and Row Publishers, New York, Evanston San Fransisco, London, 182-205.
- J. Stejskal J., Bober, P., Trchová, M., Nuzhnyy, D., Bovtun, V., Savinov, M., Petzelt, J., Prokeš, J., 2017. Interfaced conducting polymers. *Synthetic Metals*, 109–115.
- Jaishankar, M., Tseten, T., Anbalagan, N., Mathew, B.B., Beeregowda, K.N., 2014. Toxicity: mechanism and health effects of some heavy metals. *Interdisciplinary Toxicology*, 60–72.
- Ji, X., Xu, Y., Zhang, W., Cui, L., Liu, J., 2016. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. Review of functionalization, structure and properties of graphene/polymer composite fibers, 29-45
- Jiang, Y., Chao, S., Liu, J., Yang, Y., Chen, Y., Zhang, A., Cao, H., 2017. Source apportionment and health risk assessment of heavy metals in soil for a township in Jiangsu Province. *Chemosphere, China*, 1658-1668.
- Kablan, S., 2015. Sefuroksim Aksetil' İn Voltametrik Davranışlarının İncelenmesi Ve Elektroanalitik Yöntemlerle Farmasötik Preparatlardan Analizi. Hacettepe Üniversitesi Sağlık Bilimler Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 136s, Ankara.
- Kiremitçi, H., 2004. Polianyonlarla katkılanmış polipirol filmlerinin elektrokimyasal sentezi ve karakterizasyonu. Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 67s, Kocaeli.
- Klarmann, E.D., 1984. *Lubricants and related products*. Chapter 9 additives, weinheim deerfield beach fla, verlag chemie, 1-37.
- Koehler, W.A. 1944. *Principles and Applications of Electrochemistry*, John Wiley and Sons Inc, 52-78.
- Lakherwal, D., 2014. Adsorption of heavy metals. *International Journal of Environmental Research and Development*, 41–48.

- Lee, Y.G., Han, J., Kwon, S., Kang, S., Jang, A., 2016. Development of a rotary disc voltammetric sensor system for semi- continuous and on site measurements of Pb(II). *Chemosphere*, 78-84.
- Li, J., Xu, X., Wang, Y., 2010. Tribological Studies of a Novel Borate Ester Containing Benzothiazole-2-yl and Disulfide Groups as Multifunctional Additive. *Tribology International*, 43, 1048-1053.
- Li,H., Ji, H., Shi, C., Gao, Y., Zhang, Y., Xu, X., Ding, H., Tang, L., Xing, Y., 2017. Distribution of heavy metals and metalloids in bulk and particle size fractions of soils from coal-mine brownfield and implications on human health. *Chemosphere*, 505-515.
- Lovrić, M., Jadreško, D., Komorsky-Lovric, Š., 2013. Theory of square-wave voltammetry of electrode reaction followed by the dimerization of product. *Electrochimica Acta*, 226-231.
- Lovrić, M., Osteryoung, J., 1982. Theory of differential normal pulse voltammetry. *Electrochimica Acta*, 963-968.
- Lu, Y., Liang, X., Niyungeko, C., Zhao, J., Xu, J., Tian, G., 2018. A review of the identification and detection of heavy metal ions in the environment by voltammetry. *Talanta*, 324-338.
- Lyon, S.B., 2010. Reference Module in Materials Science and Materials Engineering Shreir's Corrosion. Corrosion of Noble Metals, 2205-2223.
- Majidi, M.R., Jouyban, A., Asadpour-Zeynali, K., 2006. Voltametric behaviour and determination of ionized in pharmaceuticals by using overoxidized polypyrrole glassy carbon modified electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 589, 32-37.
- Molina, A., Martínez-Ortiz, F., Laborda, E., G. Compton, R., 2010. Characterization of slow charge transfer processes in differential pulse voltammetry at spherical electrodes and microelectrodes. *Electrochimica Acta*, 5163-5172.
- Moutcine A., Chtaini A., 2018. Electrochemical determination of trace mercury in water sample using EDTA-CPE modified electrode . *Sensing and Bio-Sensing Research*, 30-35.
- Mudd, G.M., 2010. Global trends and environmental issues in nickel mining Sulfides versus laterites. *Ore Geology Reviews*, 9-26.
- Murray, R. W. 1984, "Chemically Modified Electrodes *Electroanalytical Chemistry*.
- Murray, R.W., 1984. Molecular design of electrode surfaces. *Electroanalytical Chemistry*, Marcel Dekker, New York, 192-368.
- Nakiboğlu, N., 2016. 4. Ulusal Uygulamalı Elektrokimya Lisansüstü Yaz Okulu ve Çalıştayı, 24-27 Mayıs, Manisa, 35-59.

- Namor, Angela F. Danil de. , Abdelaziz El Gamouz, Sofia Frangie, Vanina Martinez, Liliana Valiente, Oliver A. Webb, 2012. Turning the volume down on heavy metals using tuned diatomite. A review of diatomite and modified diatomite for the extraction of heavy metals from water, *Journal of Hazardous Materials* 241– 242 (2012) 14– 31.
- Navratil,R., Halouzka, V., Opletal, T., Triskova, I., Trnkova L., Hrbac, J., 2016. Polymer lead pencil graphite as electrode material Voltammetric, XPS and Raman study. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 152-160.
- Nguyen, P.K.Q., Lunsford, S.K., 2012. Electrochemical response of carbon paste electrode modified with mixture of titanium dioxide/ zirconium dioxide in the detection of heavy metals lead and cadmium. *Talanta*, 110-121.
- Nişli, G., Ertaş, N., 2010. 1. Ulusal lisansüstü uygulamalı elektrokimya yaz okulu .14-17 Eylül, İzmir-Bornova, 1-17.
- Niu, P., Sánchez, C.F., Gich, M., Ayora, C., Roig, A., 2015. Electroanalytical Assessment of Heavy Metals in Waters with Bismuth Nanoparticle-Porous Carbon Paste Electrodes. *Electrochimica Acta*, 165, 155–161.
- O'Mullane, A.P., 2013. Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering. *Electrochemistry*, 20-25.
- Özcan, L., Şahin M., Şahin Y., 2008. Electrochemical preparation of a molecularly imprinted polypyrrole modified pencil graphite electrode for determination of ascorbic acid. *Sensors*, 8, 5792-5805.
- Perçin Özkorucuklu S., Yildirim G., Koseoglu T.S., Karipcin F., Kir E., 2017. "Voltammetric determination of mercury(II) using a modified pencil graphite electrode with 4-(4-methylphenyl aminoisonitrosoacetyl)biphenyl", *Journal of the Iranian Chemical Society*, vol.14, pp.1651-1657, 2017.
- Sadki, S., Schottland, P., Brodie, N., Sabourand, G., 2000. The mechanisms of pyrrole electropolymerization. *Chemical Society Reviews*, 283-293.
- Saleh, G., Askal, H., Refaat, İ., Naggar, A., Abdel-aal, F., 2016. Adsorptive square wave voltammetric determination of the antiviral drug valacyclovir on a novel sensor of copper microparticles–modified pencil graphite electrode. *Arabian Journal of Chemistry*, 143-151.
- Sanchez, C.M., Gill, E.P., 2011. Determination of mercury in ambient water samples by anodic stripping voltammetry on screen printed gold electrodes. *Analytica Chimica Acta*, 60-64.
- Sapurina, İ., Li, Y., Alekseeva, E., Bober, P., Trchova, M., Moravkov, Z., Stejskal, J., 2017. Polypyrrole nanotubes: The tuning of morphology and conductivity. *Polymer*, 247-258.

- Schaumlöffel, D., 2012. Nickel species: Analysis and toxic effects. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 125-132.
- Shahid, M., Dumat, C., Khalid, S., Schreck, E., Xiong, T., Niazi, N.K., 2017. Foliar heavy metal uptake, toxicity and detoxification in plants: A comparison of foliar and root metal uptake. *Journal of Hazardous Materials*, 36–58.
- ShamsEl Din, A.M., Nilsson, O., Wranglén, G., 1961. The polarizability of the saturated calomel electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 497-500.
- Shirakawa, H., Louis, E.J., MacDiarmid, A.G., Chiang, C.K. and Heeger, A.J. 1977. Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 578-580.
- Shreir, L.L., Burnstein, G.T., Butterworth-Heinemann, S.A 2000. *Corrosion Volume I Metal/Environment Reactions*, Jordan Hills, Oxford OX2 8DP, 1432.
- Skoog, D.A., Holler, F. J., Nieman, T. A., 1998. *Principles of Instrumental Analysis*.
- Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A., 2007. *Enstrümantal Analiz İlkeleri*, Kılıç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H., Ankara, 588, 639-640.
- Skoog, D., West, D., Holler, J., 1996. *Analitik Kimya*. Bilim Yayıncılık, 497s, Ankara.
- Stamford, J., 1991. *Methods in Neurosciences .In Vivo Voltammetry*, 127-142
- Stejskal, J., Bober, P., Trchova, M., Nuzhnyy, D., Bovtun, V., Savinov, M., Petzelt, J., Prokes, J., 2017. Interfaced conducting polymers. *Synthetic Metals*, 109-115.
- Stoica, D., Brewer, P.J., Brown, R.J.C., Fiscaro, P., 2011. Influence of fabrication procedure on the electrochemical performance of Ag/AgCl reference electrodes. *Electrochimica acta*, 10009-100015.
- Stott, J.F.D. 2010. *Corrosion in Microbial Environments*. Shreir's *Corrosion*, Chapter 2.20, 1169-1190.
- Taheri M., Ahour F., Keshipour S., 2018. Taheri M., Ahour F., Keshipour S., 2018. Sensitive and selective determination of Cu<sup>2+</sup> at D-penicillamine functionalized nano-cellulose modified pencil graphite electrode. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 180-187.
- Tchounwou, P.B., Yedjou, C.G., Patlolla, A.K., Sutton, D.J., 2012. In *Molecular, clinical and environmental toxicology* springer. Heavy metal toxicity and the environment, 133–164 .

- Tepe, Y., 2014. Reference Module in Food Science Encyclopedia of Food Safety. Toxic Metals Trace Metals Chromium, Nickel, Copper, and Aluminum, 356–362.
- Thakur, A.,Gangopadhyay, S., 2016. International Journal of Machine Tools and Manufacture. State-of-the-art in surface integrity in machining of nickel-based super alloys, 25-54.
- Tonle, I., Ngameni, E., Walcarius, A., 2005. Preconcentration and Voltammetric Analysis of Mercury(II) at a Carbon Paste Electrode Modified with Natural Smectite-Type Clays Grafted with Organic Chelating Groups. Sensors and Actuators B, 110, 195-203.
- Trojanowicz, M., 2003. Application of conducting polymers in chemical analysis. Microchimica Acta,143, 75-91.
- Tural, H., Gökçel, H.İ., Ertuş F.N., 2003. Enstrümental Analiz I Elektroanalitik Yöntemler. Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, 131s, Bornava-İzmir.
- Tural, H., Gökçel, İ., Ertuş, F. N., 2003. Enstrümental Analiz I .Elektroanalitik Yöntemler Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, 339s, İzmir.
- Türker, G., 2015. he Effect of Heavy Metals on Preterm Mortality and Morbidity.Handbook of Fertility, 45–59.
- Üneri, S. 1998. Korozyonun temel ilkeleri. SAGEM, 462s, İstanbul.
- Üneri, S., 1980. Korozyon 1, Korozyon Mühendisliği, Segem Yayınları, 40s, İstanbul.
- Van Zyl, W.E., 2010. Dithiophosphonates and Related P/S-Type Ligands of Group 11 Metals. Comments on Inorganic Chemistry, 31, 13-45.
- Wallace, G.G., Spinks, G.M., Kane-Maguire, L.A.P., Teasdale, P.R., 2009. Polypyrrol conductive electroacactive polymers. CRC Press Taylor-Francis group, 22-67.
- Wang, J., 2000. Analytical Electrochemistry. Second Edition. John Wiley and Sons. Inc. New York, 203 p.
- Wang, J., Kim, K.H., Kim, S., Kim, Y.S., Li, Q.X.,Jun, S., 2010. Simple quantitative analysis of Escherichia coli K-12 internalized in baby spinach using Fourier Transform Infrared spectroscopy. International Journal of Food Microbiology, 147–151.
- Wang, J.,Chen, C., 2006.Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*.Biotechnology Advances, 427–451 .
- Wang, S., Zhao, X., 2009.On the potential of biological treatment for arsenic contaminated soils and groundwater.Journal of environmental management, 2367–2376.

- Weber, J.H., Mridha, S., 2016. Reference Module in Materials Science and Materials Engineering. Nickel Alloys: Nomenclature, 6141-6142.
- Xue H., Li Y., 2016. Micro-mechanical State at Tip of Environmentally Assisted Cracking in Nickel-based Alloy. Rare Metal Materials and Engineering, 537-541.
- Yıldız, A., Genç, Ö., Bektaş, S., 1997. Enstrümental Analiz Yöntemleri, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, 331-372.
- Yuan, J., Li, W., Wang, C., Ma, C., Chen, L., Chen, D., 2015. Nickel release rate of several nickel containing stainless steels for jewelries. Journal of iron steel research international, 72-77.
- Zhao, T., Shanguan, E., Li, Y., Li, J., Chang, Z., Li, Q., Yuan, X.Z., Wang, H., 2015. Facile synthesis of high tap density ZnO microspheres as advanced anode material for alkaline nickel-zinc rechargeable batteries. Electrochimica Acta, 182, 173-182.

## **ÖZGEÇMİŞ**

Adı Soyadı :Çiğdem YALDIZ  
Doğum Yeri ve Yılı : Gemlik, 1993  
Medeni Hali :Bekar  
Yabancı Dili : İngilizce  
E-posta : cigdemyaldiz16@gmail.com

### **Eğitim Durumu**

Lise : Gemlik Lisesi, 2010  
Lisans : SDÜ, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü

### **Mesleki Deneyim**

Bursa Evren Dakro Kaplama	2016-2017
Bursa Küpkök Özel Öğretim Kursu	2017-2018
Bursa Uludağ Temel Lisesi	2018-(devam ediyor)

### **Yayınlar**

Yaldiz, C., Sardohan Koseoglu, T. Kır, E., Kır B., Calis O, Aydin, A. 2017. Investigation of Electrochemical Behavior of Nickel(II) Ions with Modified Dithiophosphate Electrodes. IMCOFE, 23-25 August, Rome, ITALY