

T.C.
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KATYONLARIN ELEKTROKİMYASAL KATI-FAZ
MİKROEKSTRAKSİYONUNDA AŞIRI YÜKSELTGENMİŞ
POLİPİROL ELEKTRODUN KULLANIMI

Damla GÜVENÇ

Danışman:Yrd. Doç. Dr. Sabriye Perçin ÖZKORUCUKLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ISPARTA-2012

TEZ ONAYI

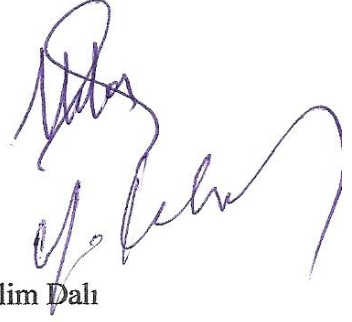
Damla GÜVENÇ tarafından hazırlanan “**Katyonların Elektrokimyasal Katı-Faz Mikroekstraksiyonunda Aşırı Yükseltgenmiş Polipirol Elektrodun Kullanımı**” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Süleyman Demirel Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Sabriye PERÇİN ÖZKORUCUKLU
Süleyman Demirel Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı



Jüri Üyeleri :

Doç. Dr. A. Hakan AKTAŞ
Süleyman Demirel Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı



Yrd. Doç. Dr. Mustafa KARABOYACI
Süleyman Demirel Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Prof. Dr. Mehmet Cengiz KAYACAN
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER	i
ÖZET.....	v
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xi
1.GİRİŞ	1
1.1. Metaller	2
1.1.1. Civa iyonu	3
1.1.1.1. Civa iyonunun doğada bulunuşu.....	3
1.1.1.2. Civa iyonunun elde edilmesi.....	7
1.1.1.3. Civa iyonunun özellikleri.....	8
1.1.1.4. Civanın kullanım alanları.....	8
1.1.1.5. Civanın insan sağlığına etkileri.....	9
1.1.1.6. Civanın tayin edilmesinde kullanılan metotlar	9
1.1.2. Kurşun iyonu.....	10
1.1.2.1. Kurşun iyonunun doğada bulunuşu.....	10
1.1.2.2. Kurşunun elde edilme yöntemleri	11
1.1.2.3. Kurşun iyonunun özellikleri.....	12
1.1.2.4. Kurşunun kullanım alanları.....	12
1.1.2.5. Kurşunun insan sağlığına etkileri.....	12
1.1.2.6. Kurşunun tayin edilmesinde kullanılan metotlar	13
1.2. Polimerler.....	14
1.2.1. İletken polimerler	14
1.2.1.1. İletken polimerlerde iletkenlik teorisi	17
1.2.1.2. İletken polimerlerin sentezi.....	19
1.2.1.3. İletken polimerlerin kullanım alanları.....	21
1.3. Pirol.....	23
1.3.1. Polipirol.....	24

1.3.2. Aşırı yükseltgenmiş polipirol.....	27
1.3.3. Polipirolün kullanım alanları	28
1.4. Ekstraksiyon.....	29
1.4.1. Sıvı-sıvı ekstraksiyon (LLE).....	30
1.4.2. Katı-sıvı ekstraksiyon (SPE).....	31
1.4.3. SPE metodunda ayrılma prensipleri.....	33
1.4.4. Katı-faz ekstraksiyonunun avantajları.....	35
1.4.5. Katı-faz ekstraksiyonunun kullanım alanları	36
1.4.6. Katı-faz mikroekstraksiyon (SPME).....	38
1.4.7. Katı-faz mikroekstraksiyonunun avantajları	40
1.5. Elektrokimyasal Kontrollü Katı-Faz Mikroekstraksiyon (EC-SPME).....	41
1.6. Voltametik Yöntemler	44
1.6.1. Doğrusal taramalı voltametri.....	46
1.6.2. Dönüşümlü voltametri.....	47
1.6.3. Puls voltametri.....	49
1.6.3.1. Normal puls voltametri.....	49
1.6.3.2. Diferansiyel puls voltametri	50
1.6.4. Kare dalga voltametri	52
1.6.5. Sabit gerilimde voltametri (Kronoamperometri)	53
1.6.6. Sabit akımda voltametri (Kronopotansiyometri)	54
2. KAYNAK ÖZETLERİ	56
3. MATERYAL VE YÖNTEM	63
3.1. Kullanılan Cihazlar	63
3.1.1. Potansiyostat/galvanostat cihazı.....	63
3.1.2. Elektrotlar.....	64
3.1.3. Ultrasonik karıştırıcı.....	65
3.1.4. pH/iyon metre.....	65
3.1.5. Hücreler.....	66
3.1.6. Kullanılan kimyasallar	68
3.2. Kullanılan Çözeltiler	69
3.2.1. Elektrotların hazırlanmasında kullanılan çözeltiler	69
3.2.2. Britton-Robinson (BR) tampon çözeltisi	69

3.2.3. Civa(II) nitrat çözeltisi	70
3.2.4. Kurşun(II) nitrat çözeltisi	70
3.2.5. Sodyum hidroksit çözeltisi	70
3.2.6. Su numunelerinin hazırlanması	70
3.3. Yöntem	71
3.3.1. Polimer modifiye elektrodun hazırlanması	71
3.3.2. Aşırı yükseltgeme işleminin yapılması	71
3.3.3. Adsorpsiyon işleminin yapılması	72
3.3.4. Desorpsiyon işleminin yapılması	72
3.3.5. Analiz işleminin yapılması	72
3.4. Ekstraksiyon Parametrelerinin Belirlenmesi	72
3.4.1. Elektropolimerizasyon süresi	72
3.4.2. Elektropolimerizasyon gerilimi	73
3.4.3. Adsorpsiyon gerilimi	73
3.4.4. Adsorpsiyon süresi	73
3.4.5. Desorpsiyon gerilimi	73
3.4.6. Desorpsiyon süresi	73
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	75
4.1. Polipirol Elektrotların Hazırlanması	75
4.2. Civa(II) İyonunun Adsorpsiyonu	76
4.3. Civa(II) İyonunun Desorpsiyonu	77
4.4. Ekstraksiyon Parametrelerinin Optimizasyonu	78
4.4.1. Adsorpsiyon gerilimi	78
4.4.2. Adsorpsiyon süresi	79
4.4.3. Desorpsiyon gerilimi	80
4.4.4. Desorpsiyon süresi	81
4.4.5. pH	82
4.5. Kalibrasyon Doğrusu	83
4.6. Su Numunelerinde Hg(II) Tayini	84
4.6.1. Maden suyundan Hg(II) tayini	84
4.6.2. Çeşme suyundan Hg(II) tayini	85
5. SONUÇ	87

6. KAYNAKLAR	91
ÖZGEÇMİŞ	98

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KATYONLARIN ELEKTROKİMYASAL KATI-FAZ MİKROEKSTRAKSİYONUNDA AŞIRI YÜKSELTGENMİŞ POLİPİROL ELEKTRODUN KULLANIMI

Damla GÜVENÇ

**Süleyman Demirel Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı**

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Sabriye PERÇİN ÖZKORUCUKLU

Sınırlı yüzeysel ve yeraltı su kaynaklarının nüfustaki hızlı artış, şehirleşme ve endüstrileşmeden dolayı çeşitli kirleticiler yoluyla kirlenmesi 21. yüzyılın ana çevresel problemlerinden birisidir. Ağır metaller, çevrede ve canlılarda birikme özelliği göstermeleri, toksik özellikleri nedeni ile önemlidir ve mutlaka sulardan giderilmeleri gerekir. Hg, Pb, Cd, Cr, Ni, Zn, Cu, As gibi ağır metaller birçok endüstri alanında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır ve eser miktarlarda bile toksik etkiye sebep olabilmeleri çevre için önemli bir tehdit oluşturmaktadır. Ağır metallerin su örneklerinde hızlı, kolay ve güvenilir tayini çok önemlidir. Katı-faz mikroekstraksiyonunun, basitlik, ucuz maliyet, kullanım kolaylığı ve düşük konsantrasyonlardaki analitlerin önderiştirme ve ekstraksiyon işlemlerinin hızlı gerçekleştirilmesi gibi avantajlara sahip olmasından dolayı, diğer numune hazırlama yöntemlerine göre daha tercih edilebilir yapıdadır.

Bu tezde kapsamında aşırı yükseltgenmiş polipirol, civa ve kurşunun elektrokimyasal katı-faz mikroekstraksiyonunda ekstraksiyon kolonu olarak kullanılmıştır. Katyonların ekstraksiyonunda kullanılan polipirol elektrokimyasal olarak sentezlenmiştir. Katyonların ekstraksiyonunda adsorpsiyon ve desorpsiyon parametrelerinin (gerilim, süre ve adsorpsiyon çözeltisinin pH'sı) etkileri incelenmiştir. Ekstrakte edilen iyonların analizleri differansiyel puls voltametri ve ICP-OES yöntemleri ile gerçekleştirilerek yöntem karşılaştırması yapılmıştır. Geliştirilen metot çeşitli su örneklerindeki civanın tayini için kullanılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Elektrokimyasal kontrollü katı-faz mikroekstraksiyon, Hg(II), polipirol, aşırı yükseltgenmiş polipirol.

2012, 99 sayfa

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

THE USE OF OVEROXIDIZED POLYPYRROLE ELECTRODE IN ELECTROCHEMICAL SOLID-PHASE MICROEXTRACTION OF CATIONS

Damla GÜVENÇ

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

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Sabriye PERÇİN ÖZKORUCUKLU

Pollution of the limited surface and ground waters by various pollutants due to the rapid increase in population, urbanization and industrialization is one of the major environmental problems of 21st century. Heavy metals are important in terms of bioaccumulation and toxicity on the environment and living organisms and they should be removed from the waters. Heavy metals such as Hg, Pb, Cd, Cr, Ni, Zn, Cu and As are widely used in many industries and their toxic effects even in trace amounts is a significant threat for the environment. Rapid, easy and reliable determination of heavy metals in water samples is very important. EC-SPME is more preferable than other sample preparation techniques since it has advantages such as simplicity, low cost, ease of use and rapid preconcentration and extraction of analytes in low concentrations.

In this thesis, overoxidized polypyrrole was used as the extraction column in electrochemically controlled solid-phase microextraction (EC-SPME) of mercury and lead. Effects of adsorption and desorption parameters (voltage, time and pH of adsorption solution) on the extraction of cations were determined. Analysis of extracted ions were performed by differential pulse voltammetry and ICP-OES and comparison of two methods was performed. The developed method was used for the determination of mercury in various water samples.

Key Words: Electrochemically controlled solid-phase microextraction, Hg(II), polypyrrole, overoxidized polypyrrole.

2012, 99 pages

TEŞEKKÜR

Bu çalışmaya ışık tutan ve yön veren, desteğini ve ilgisini esirgemeyen, ilmi kişiliği ve karakteriyle örnek alınabilecek nadir insanlardan olan danışman hocam, Sayın Yrd. Doç. Dr. Sabriye PERÇİN ÖZKORUCUKLU'ya,

Deneysel çalışmalarım ve tez yazım döneminde sürekli desteğini gördüğüm değerli hocam Dr. Tuğba SARDOHAN KÖSEOĞLU'na,

Tez çalışmalarım boyunca her türlü yardım ve desteğini gördüğüm Kimya Bölümü hocalarıma ve idari kadrosuna,

Maddi ve manevi desteğini hiç esirgemeyen, her zaman yanımda olduğunu hissettiren babam Mehmet GÜVENÇ'e,

En sıkıntılı anlarımda beni gülümsetebilen, fikirleriyle her konuda bana yardımcı olan, eğitim hayatım boyunca en az benim kadar yorulan değerli annem Filiz GÜVENÇ'e,

Bilgisayarım ile ilgili sorunlarıma her zaman yardımcı olan ve çözüm bulan kardeşim Tolga GÜVENÇ'e,

Çalışmalarım boyunca manevi desteğini esirgemeyen, her zaman yanımda olan Ahmet KABA'ya teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca 3037-YL-11 No'lu proje ile maddi olarak destekleyen Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi'ne teşekkür ederim.

Damla GÜVENÇ

ISPARTA, 2012

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Periyodik tablo	3
Şekil 1.2. Civa kaynakları ve biyo birikimi	5
Şekil 1.3. Çeşitli kaynaklardan serbest hale geçen civa ve bileşiklerinin dönüşümü ..	6
Şekil 1.4. Civa ve bileşiklerinin dönüşümü	7
Şekil 1.5. Bazı iletken polimerlerin kimyasal yapıları	15
Şekil 1.6. İletken polimerlerin iletkenliklerinin metal, yarı iletken ve yalıtkanlarla karşılaştırılması. PA: poliasetilen, PE: polietilen, PS: polistiren, PPP: poliparafenilen, PT: politiyofen, PANI: polianilin, PPy: polipirol	16
Şekil 1.7. Konjugasyon hatalarının poliasetilen üzerinde gösterimi	18
Şekil 1.8. Pirol	24
Şekil 1.9. Pirolin	24
Şekil 1.10. Pirolidin	24
Şekil 1.11. Nötral (katkılanmamış) polipirol yapısı	25
Şekil 1.12. Pirolün elektrokimyasal polimerizasyonu için önerilen reaksiyon mekanizması	26
Şekil 1.13. Polipirolün yükseltgenmiş yapısı (bipolaron)	26
Şekil 1.14. Polipirolün aşırı yükseltgenme reaksiyonu	27
Şekil 1.15. Sıvı-sıvı ekstraksiyonda kullanılan ayırma hunisi	30
Şekil 1.16. Sıvı-sıvı ekstraksiyon madde ayrımı	31
Şekil 1.17. Çeşitli ticari SPE kolon ve diskleri	32
Şekil 1.18. SPE yöntemi ile maddelerin ayrılma şekilleri	33
Şekil 1.19. Örneğin özelliğine göre seçilmesi gereken SPE ayırım tekniği	35
Şekil 1.20. Basit bir SPME cihazı	39
Şekil 1.21. SPME ile ekstraksiyon aşaması	40
Şekil 1.22. Katyonların ve anyonların ekstraksiyonun için kullanılan polipirolün genel davranışı	42
Şekil 1.23. Polipirolün polimer iletkenliğinin düşük olduğu nötral kimyasal yapısı ..	43
Şekil 1.24. Voltamtride en çok kullanılan uyarma sinyalleri	46
Şekil 1.25. Doğrusal-taramalı voltamtride (a) gerilim taramasının zamanla değişimi ve (b) elde edilen voltamogram	47
Şekil 1.26. a) Dönüşümlü voltamtride uygulanan potansiyelin zamanla değişmesi b) tersinir bir elektrot olayı için akım-potansiyel eğrisi	48
Şekil 1.27. Normal puls voltamtrisinde (a) uyarma sinyali ve (b) elde edilen voltamogram	50
Şekil 1.28. Diferansiyel puls voltamtrisinde (a) uyarma sinyali ve (b) elde edilen voltamogram ($\square_i = ES_2 - ES_1$)	51
Şekil 1.29. 1 mg/L kadmiyum ve kurşun iyonları karışımı için (A) normal puls ve (B) diferansiyel puls voltamogramları	52

Şekil 1.30. Bir kare dalga voltametrisinde uyarma sinyalinin oluşumu. Akım cevabı Δi , 1 potansiyelindeki akımdan 2 potansiyelindeki akımı çıkarılarak bulunur	53
Şekil 1.31. Kronoamperometride (a) uygulanan gerilim programı (b) elde edilen akım-zaman eğrisi	54
Şekil 1.32. Kronopotansiyometri yönteminde (a) elektroda uygulanan akım programı, (b) elde edilen gerilim-zaman eğrisi	55
Şekil 3.1. Autolab Potansiyostat/Galvanostat PGSTAT-302 N cihazı	63
Şekil 3.2. Referans elektrot	64
Şekil 3.3. Karşıt elektrot.....	64
Şekil 3.4. Çalışma elektrodu	65
Şekil 3.5. Seven Multi Mettler Toledo pH/iyon metre.....	66
Şekil 3.6. Kullanılan hücreler.....	67
Şekil 3.7. Deneyleerde kullanılan hücre	67
Şekil 4.1. 0,1 M pirol monomeri ve 0,1 M LiClO ₄ destek elektroliti içeren çözeltide 5 dakika +0,55 V gerilimde elde edilen voltamogram.....	75
Şekil 4.2. 0,1 M NaOH çözeltisinde dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılarak elde edilen çoklu voltamogramı tarama hızı 20 mV/s.....	76
Şekil 4.3. OPPy elektrot ile 10 ppm Hg(NO ₃) ₂ çözeltisinde +1,15 V sabit gerilimde 3 dakika sonunda elde edilen voltamogram	77
Şekil 4.4. 5 ppm LiClO ₄ çözeltisinde -0,35 V sabit gerilimde 5 dakika süresince yapılan desorpsiyon işlemine ait voltamogram	78
Şekil 4.5. Hg(II) iyonlarının OPPy elektrot yüzeyinde birikmesi için uygulanan gerilim ile akım değerleri arasındaki ilişki.....	79
Şekil 4.6. Hg(II) iyonlarının OPPy elektrot yüzeyinde biriktirme süresi ile akım değerleri arasındaki ilişki	80
Şekil 4.7. Hg(II) iyonlarının OPPy elektrot yüzeyinden geri bırakılmasında uygulanan gerilim ile akım değerleri arasındaki ilişki	81
Şekil 4.8. Hg(II) iyonlarının OPPy elektrot yüzeyinden geri bırakılma süresi ile akım değerleri arasındaki ilişki	82
Şekil 4.9. Hg(II) iyonlarının OPPy elektrot yüzeyinde birikmesinde pH etkisi	83
Şekil 4.10. 3 ppm ile 30 ppm aralığındaki Hg(II) çözeltileri kullanılarak oluşturulan kalibrasyon grafiği.....	84
Şekil 4.11. Maden suyu numunesindeki Hg(II) iyonunun voltamogramı.....	85
Şekil 4.12. Çeşme suyu numunesindeki Hg(II) iyonunun voltamogramı	86

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Civanın temel özellikleri.....	4
Çizelge 1.2. Kurşunun temel özellikleri.....	11
Çizelge 1.3. Bazı aromatik bileşiklerin yükseltgenme potansiyelleri	20
Çizelge 1.4. SPE metodunda sıklıkla kullanılan çözücüler.....	34
Çizelge 1.5. Önemli SPE adsorbanlarının kullanıldığı analiz uygulamaları.....	37
Çizelge 1.6. Anyonlar, katyonlar ve nötral bileşiklerin iletken polimerlere dayalı elektrokimyasal kontrollü ekstraksiyonları	43
Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasal maddeler	68
Çizelge 5.1. Su numunelerinde elde edilen sonuçlar	89

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

PPy	Polipirol
OPPy	Aşırı yükseltgenmiş polipirol
SPE	Katı-faz ekstraksiyon
SPME	Elektrokimyasal katı-faz mikroekstraksiyon
EC-SPME	Elektrokimyasal kontrollü katı-faz mikroekstraksiyon
HPLC	Yüksek performanslı sıvı kromatografi
LC	Likit kromatografi
MS	Kütle spektrometresi
GC	Gaz kromatografi
E	Gerilim (V)
i	Akım
ICP	İndüksiyonla birleştirilmiş plazma
ICP-OES	ICP-Optik emisyon spektroskopisi
BSS	Bağıl standart sapma
FIA	Akış enjeksiyon analizi
IC	İyon kromatografi
ESI	Elektro sprey iyonizasyon

1. GİRİŞ

Ağır metal iyonları genellikle, toksik, doğada kendiliğinden yok olmayan ve besin zinciri boyunca uzun bir periyotta kademeli olarak hareket edebildikleri için insanın hayati organlarında birikme eğilimindedir. Krom, civa ve kurşun hem beslenme hem de toksikolojik açıdan önemli özellikleri nedeniyle bu elementler için gerçekleştirilen izleme ve tayin çalışmalarının kapsamı giderek büyük önem kazanmıştır. İnsanoğlu günümüzde bu tür metallerin tehlikesinin farkındadır ve kullanımını büyük ölçüde yasaklamıştır. Fakat bu metallere maruz kalmak birçok endüstri alanında insanlar için hala mesleki bir tehlike olmaya devam etmektedir. Bu yüzden, bu iyonların tayini klinik analizler ve çevresel denetimde çok gereklidir.

Çevre ve sağlık açısından aşırı derecede olumsuz etkisi olan civa ve bileşikleri birçok alanda geniş olarak kullanılmaktadır. Kontrolsüz olarak toprağa, suya ve havaya bırakılan civa ve bileşikleri doğada bozunmadan kalabilmektedir. Başta yüksek yakma tesisleri olmak üzere tıbbi atık ve katı atık yakma tesisleri olmak üzere klor alkali üretim tesisleri, bazı sağlık ve araştırma laboratuvarları, sağlık merkezlerinde kullanılan bazı civalı aletler, bazı aydınlatma lambaları ve düğme pilleri civa ve bileşiklerinin kaynaklarıdır. Yukarıda sıralanan çeşitli kaynaklardan toprağa ve suya karışan civa ve bileşikleri gıda zinciri yolu ile insanlara kadar ulaşabilmektedir. Civa ve bileşiklerinin doğada yok olmadığını unutulmamalıdır. Civa ve bileşikleri doğru yönetilmediği ve kullanılmadığı zaman çevre üzerinde ciddi sıkıntılar oluşturmaktadır (Öztürk, 2008).

Bir önderiştirme ve ekstraksiyon yöntemi olan katı-faz ekstraksiyonu uçucu ve yarı- uçucu bileşiklere kolayca uygulanabilmektedir. Fakat polar ve iyonik türlere uygulanması, kullanılan katı-fazların nötral yüke sahip olmalarından dolayı sınırlıdır. Bu sınırlama katı-faz yüzeyinin kimyasal modifikasyonu ya da kompleksleştirici ajanların kullanılmasıyla aşılabilir. Ancak bu işlemler pahalı ve toksik reaktifler gerektirmekle beraber zaman alıcıdır. Son yıllarda iyonik türlerin ekstraksiyonunda katı-faz olarak iletken polimerlerin kullanılması ümit verici bir alternatif olmuştur (Wu and Pawlsizyn, 2004).

Katı-faz ekstraksiyonun iletken polimerlerle birleştirilmesi oldukça yeni bir uygulamadır. İletken polimerlerin bu yöntemde kullanılmasının nedeni, analitin ekstraksiyon ve desorpsiyonunun katı-faza uygulanan gerilimle kolayca kontrol edilebiliyor olmasıdır. Ayrıca iletken polimerler ile katı-faz ekstraksiyon yönteminin birleştirilmesiyle ekstraksiyon ve desorpsiyon işlem süresi oldukça kısalmıştır. İletken polimerler arasında polipirol ve türevlerinin multifonksiyonel özelliklerinden dolayı kimyasal sensör, elektrokimyasal kontrollü cihazlar ve ekstraksiyon ve ayırma için kullanılan sabit faz geliştirilmesinde büyük ilgi çekmiştir. Elektroaktivitesi ve tersinir redoks özelliklerinden dolayı iletken polimerler ve özellikle de polipirol ve türevleri, yüklü türler için iyon değiştirici materyal olarak elektrokimyasal kontrollü katı-faz mikroekstraksiyon (EC-SPME) yönteminde önemli bir kullanım alanına sahiptirler.

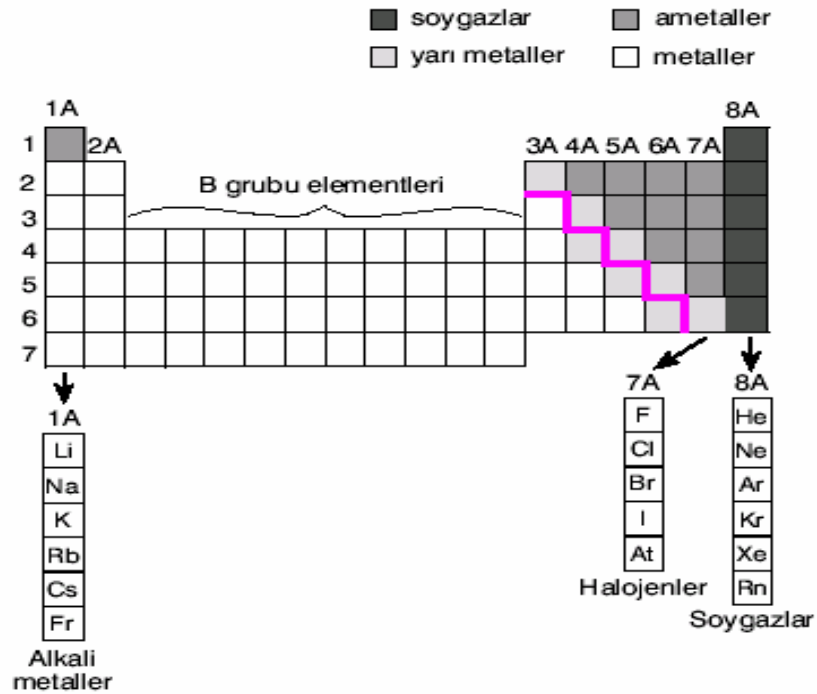
EC-SPME yönteminde iletken polimerlerin kullanılmasının en önemli avantajı, katı-faz ekstraksiyon tabakası yükünün polimerin yükseltgenme ve indirgenme olaylarının kontrol edilebilmesidir. Pozitif gerilimlerde ve çok bazik ortamlarda aşırı yükseltgenen polipirol zincirine karbonil, karboksilat gibi negatif yüklü fonksiyonel grupların katılması sonucunda katyonik yüklerin azalmasından dolayı aşırı yükseltgenmiş polipirol filmleri (OPPy), metal iyonları ve ilaçlar gibi katyonik türlere karşı seçicilik gösterir.

Bu bağlamda bu tez çalışmasında civa ve kurşunun elektrokimyasal kontrollü katı-faz ekstraksiyonunda aşırı yükseltgenmiş polipirolün ekstraksiyon kolonu olarak kullanılması amaçlanmıştır. Katyonların ekstraksiyonunda kullanılacak polipirol elektrokimyasal olarak sentezlenmiş ve aşırı yükseltgenmiştir. Elektrokimyasal ekstraksiyon için adsorpsiyon ve desorpsiyon gerilimi, süre ve pH gibi optimum koşullar belirlenmiştir. Optimum koşullar belirlendikten sonra bu yöntem su örneklerinden katyonların ekstraksiyonu için kullanılmıştır. Ekstrakte edilen katyonların analizleri diferansiyel puls voltametri yöntemi ve ICP-OES sistemiyle gerçekleştirilmiş ve yöntem karşılaştırılması yapılmıştır.

1.1. Metaller

Çoğu metaller ısı ve elektriği iyi iletir, dövülebilir, tel haline getirilebilir ve oldukça yüksek erime noktasına sahiptirler. Periyodik tabloda elementlerin çoğu metaldir (Petrucci et al., 2002).

Metal sadece (+) değer alan elementtir. Metalik özellik, periyodik tabloda sola ve aşağı doğru gidildikçe artar. Bu nedenle periyodik tabloda metaller sol taraftadır (Tezcan ve Tezcan, 2007). Periyodik tablo Şekil 1.1.'de verilmiştir.



Şekil 1.1. Periyodik tablo

1.1.1. Civa iyonu

1.1.1.1. Civa iyonunun doğada bulunuşu

Cıvanın başlıca filizi zencefre denilen HgS dir. Bu sülfür romboedrik sistemde billurlaşmış olarak kırmızı HgS şeklinde, yahut da, taneli kurşuni kitleler halinde bulunmaktadır (Hisar, 1964).

Oda sıcaklığında sıvı halde bulunan tek metaldir. Cıvanın sıvı olması, bu elementin oda sıcaklığında, kristal örgü enerjisini yenecek güce sahip olduğunu, son katmanındaki elektronlarını ortak olarak kullanacak yeterli, etkin çekirdek yüküne sahip olduğunu gösterir.

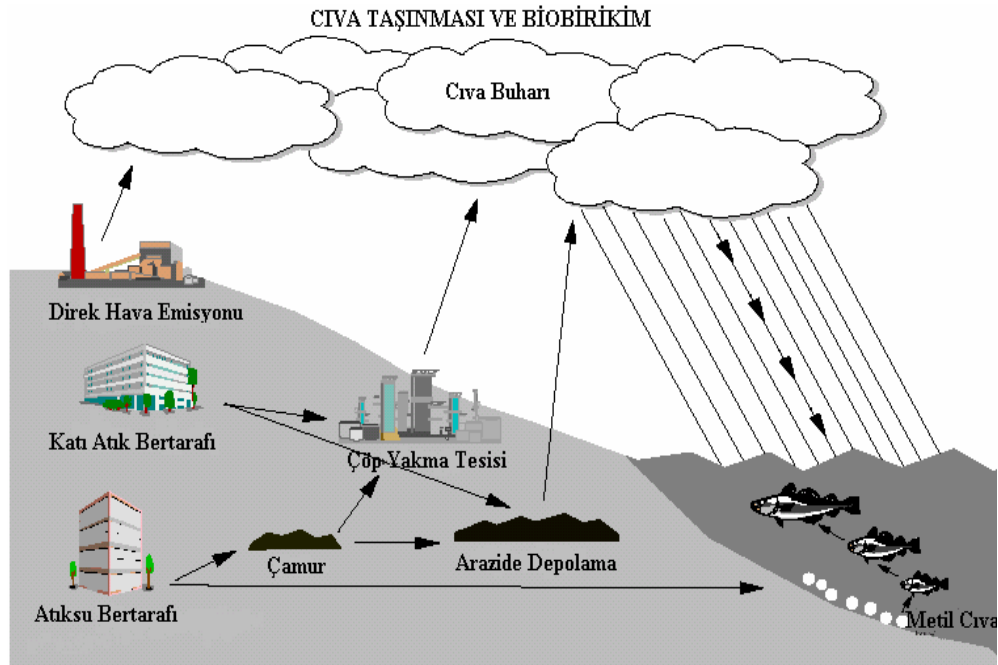
Cıva çok eski çağlardan beri bilinir. Yunanlılar cıvadan altın gibi bir maddenin amalgamını hazırlamada yararlanmış ve ona ‘canlı gümüş’ adını vermişlerdir. Cıvanın metallerle yapmış olduğu alaşımlara, amalgam denir. Amalgamlar metallerin doğrudan cıva ile birleştirilmesi veya metallerin suda çözünün tuzları ile cıvanın teması ve cıva tuzlarının metallerle etkileşimi ile elde edilir. Çizelge 1.1.’de cıvanın temel özellikleri verilmiştir (Tezcan ve Tezcan, 2007).

Çizelge 1.1. Cıvanın temel özellikleri

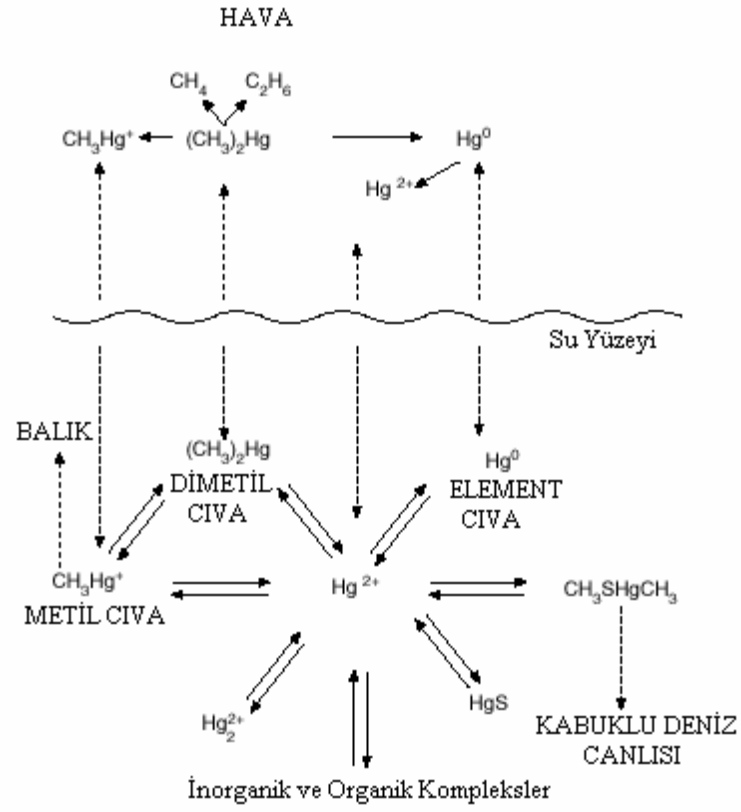
Atom numarası	80	Atom kütlesi	200,59
Elektron dağılımı	Xe.5d ¹⁰ 6s ²	Yükseltgenme basamağı	+1, +2
İyonlaşma potansiyeli	10,43	Yükseltgenme potansiyeli	-0,85
Erime noktası	-38,9 °C	Kaynama noktası	357 °C
Yoğunluk	13,5457 g/cm ³	Atom çapı	160 pm
İzotopları			196, 198, 199, 200, 201, 202, 204

Çeşitli kaynaklardan toprağa ve suya (deniz, göl, yer altı suyu) karışan her türlü cıva ve cıva bileşikleri anaerobik ve aerobik şartlarda bakteriler ve kimyasal reaksiyonlarla çok toksin form olan mono veya dimetil metil cıvaya dönüşürler. Bu maddeler küçük organizmalar (plaktonlar gibi) tarafından absorbe edilir. Küçük canlılar küçük balıklar tarafından yendiğinde ağır metaller balık vücuduna geçer. Bu maddeler balıkların dokularında birikir. Küçük balıkları büyük balıklar yer ve metil

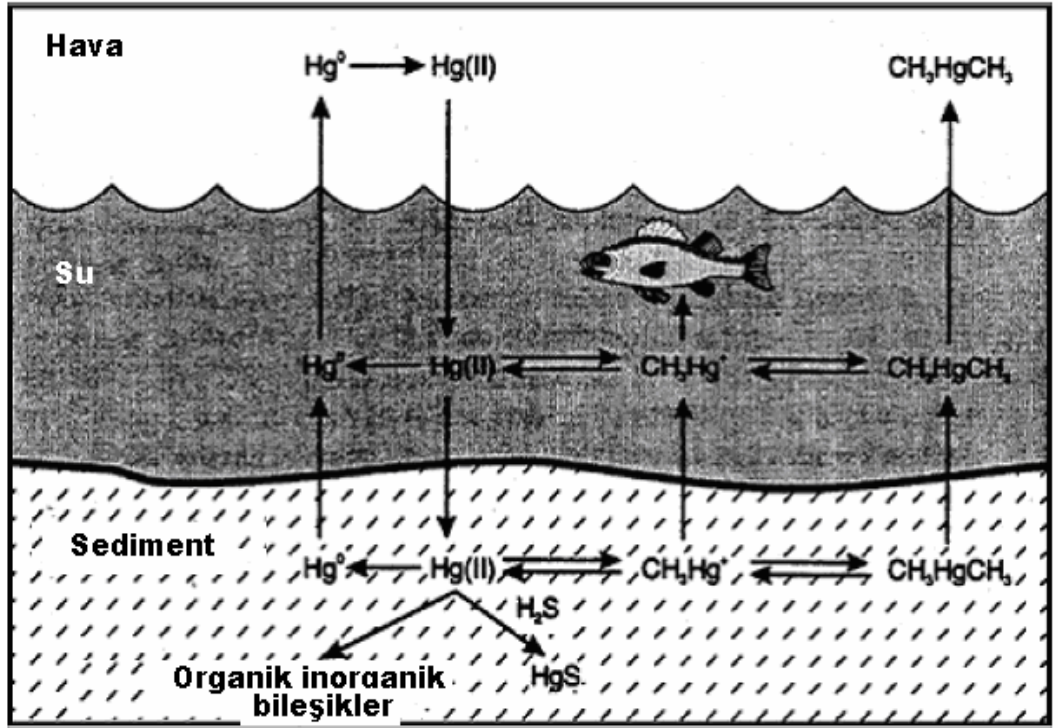
civa birikmeye devam eder. Zamanla metil civa seviyesi en üst değere ulaşır. Metil civalı balıklar insanlar tarafından yendiği zaman vücuda giren metil civa kana karışır ve kan tarafından absorbe edilir. Balıklarda bulunan civa bileşiğinin %60-90'ı metil civa bileşiğidir. Bunun ise %90 mono metil civadır. Aynı şartlarda balıklarda bulunan civa bileşiğinin ancak %10-15 inorganik civadır (Hg^{+2}). Civa ile kirlenmiş suların en büyük olumsuz etkileri yaban hayatı üzerine olmaktadır. Civa ve bileşiklerinin kaynakları ve su ortamında taşınımı ve biyo birikimi aşağıdaki Şekil 1.2., 1.3. ve 1.4.'te verilmiştir (Öztürk, 2008).



Şekil 1.2. Cıva kaynakları ve biyo birikimi



Şekil 1.3. Çeşitli kaynaklardan serbest hale geçen cıva ve bileşiklerinin dönüşümü

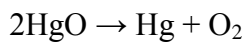
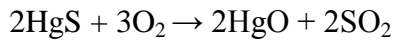


Şekil 1.4. Civa ve bileşiklerinin dönüşümü

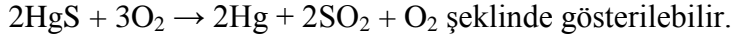
Civa ve bileşiği ile kirlenmiş sularda yaşayan özellikle civa içeren balıkların yenmesi sonucu vücuda giren civa dokularda birikmeye başlar ve etkisi biyobirikme şeklinde olur. Civa çok düşük konsantrasyonda dahi etkili olduğu için, çevrede kısa süreli konsantrasyon artışları sağlık ve yaban hayatı üzerinde ciddi etkilere sahip olabilirler. Civa ile kirlenmiş yüzeysel sularının tabanında yaşayan balıklarda civa veya civa bileşikleri birikebilir. Civayı depolayan balıkları yiyenler risk altındadır (Öztürk, 2008).

1.1.1.2. Civa iyonunun elde edilmesi

Civanın en önemli cevheri zencefredir. Zencefre (HgS), $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta, havada kavrulmasıyla civaoksit, onunda ısıtılmasıyla civa elde edilir.



Toplu tepkime,



Civanın saflaştırılması damıtma ile yapılır (Tezcan ve Tezcan, 2007).

1.1.1.3. Civa iyonunun özellikleri

Mavimsi beyaz renktedir. Genleşmesi fazla olduğundan civalı termometre yapımında kullanılır. Yüzey gerilimi yüksektir. Suyun yüzey gerilimi 75,6 din/cm olurken, civanın 480,3 din/cm dir. Saf civa oda sıcaklığında, havadan, oksijenden, amonyaktan ve azot oksitlerden etkilenmez. Havadan yavaşça etkilenir ve üzerinde gri renkte, ince civa(I) oksit katmanı oluşur. 350 °C sıcaklıkta hızla yükseltgenerek HgO, kırmızı civa(II) oksidi verir. Civa(II) oksit daha yüksek sıcaklıkta ayrışır. Civa bileşiklerinde +1, +2 değerliklerinde bulunur. Civa(I) özel bir yapıya sahip olup, bir Hg⁺² iyonu ile bir Hg atomu kovalent bağla birbirlerine, (Hg-Hg)⁺², bağlanır. Civa(I) bileşikleri ısıtılınca uçarlar ve bozunurlar. Civa(I) klorür süblimleşir. Civa(II) bileşikleri kolayca civa(I) bileşiklerine, hatta elementel civaya indirgenebilirler. Bu nedenle civa(II) bileşiklerini elde etmek kolay değildir. Ancak kompleks bileşikler verirler. Civa(I) tuzları bazik ortamda siyah oksit, alkali klorürlerle beyaz oksit çökeleğini oluşturur. Kalomel, amonyakla karıştırıldığında kararır. Civa(II) tuzları potasyum hidroksit ile sarı çökelek, kükürtlü hidrojenle beyaz çökelek oluşturur. Bu çökelek önce sararır, sonra esmerleşir (Tezcan ve Tezcan, 2007).

1.1.1.4. Civanın kullanım alanları

Civa pek çok cihazın yapımında kullanılır. Sıcaklık ölçerler, barometreler, vakum pompaları, civa buharlı lambalar, doğrultucular, kontaktörler bazılarıdır. Ayrıca aynaların sırlanmasında, altın ve gümüşün özütlenmesinde kullanıldığı gibi, boyar maddelerin, civa fulminatın, amalgamların üretiminde civayı katot olarak kullanan

yöntem bu elementin zehirli olması nedeniyle kullanılmamaktadır (Tezcan ve Tezcan, 2007).

1.1.1.5. Civanın insan sağlığına etkileri

Civa bileşikleri hayvanlarda ve insanlarda sindirim sisteminde, akciğerde ve deride etki gösterir. Bu bileşiklerin en zehirlileri metil-civa tuzlarıdır. Bunların ayrıca çok çabuk birikmek gibi sakıncası vardır. İnsanlarda bu zehirlenmeler klinik belirtileri çok çarpıcıdır ve kolay kolay düzelmezler. Zehirlenme belirtileri duyu ve hareket sistemindeki bozukluklarla ortaya çıkar. Merkezi sinir sisteminde ve çevresel sinir sistemlerindeki yıkım ağırsa, kişi kısa zamanda ölür (Tezcan ve Tezcan, 2007).

Çevredeki civa konsantrasyonları düşüktür. Fakat civa iyonu insan ve diğer canlılar tarafından çok kolay absorbe edilir. Bunun sonucunda, felç, nörolojik hasar, böbrek toksisitesi ve doğum kusuruna neden olabilmektedir (Mahajan et al., 2008).

1.1.1.6. Civanın tayin edilmesinde kullanılan metotlar

Civa düşük konsantrasyonda bile zehir etkisi gösterdiğinden dolayı, hızlı ve güvenilir tayini çok önemlidir. Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), civa ve diğer ağır metallerin tayininde kullanılabilen metotları kapsar. Fakat bu metotlar uzun zaman alan, zahmetli ve bunun yanında pahalı cihaz gerektiren metotlardır. Birçok kimyasal analizde iyon seçici elektrot (İSE), iyon aktivitesi ve konsantrasyonu için iyi ölçüm aracı olmuştur (Meyerhoff and Opdycke, 1986; Moddy et al., 1988; Abbas and Mostafa, 2003; Gupta et al., 2005; Gismera et al., 2007; Mahajan et al. 2008; Singh et al., 2008).

İSE yöntemi kullanılarak civa tayin etmede kullanılan 2 tip elektrot vardır. Birincisi; en yaygın olarak kullanılan sıvı-hal elektrottur. İkincisi ise katı-hal membran

elektrottur. İletken kompozit üzerine taşıyıcının PVC ile sabitlenip doğrudan biriktirilmesiyle hazırlanır (Mahajan et al., 2004; Gupta et al., 2005).

Civanın ciddi zararlarından dolayı içme ve doğal su kaynaklarındaki miktarının tayini de çok önemlidir (Gismera et al., 2004; Abu-Shawish, 2009). Civa analizinde kullanılan metotlar; nötron aktivasyon analizi (Yu et al., 1983), indüktif eşleşmemiş plazmakütle spektrometrisi (Devi et al., 1991), X-ışını floresans spektrometri (Bennun and Gomez, 1997), anodik sıyırma voltametrisi (Ugo et al., 1998), eşleşmiş plazma atomik emisyon spektroskopisidir (Mashhadizadeh et al., 2006; Tirtom et al., 2008; Abu-Shawish, 2009; Rofouei et al., 2009).

Civa(II) iyonunun tayininde kullanılan en yaygın metotlar ise, soğuk buhar atomik absorpsiyon spektrometri (CV-AAS) ve soğuk buhar atomik floresans spektrometri (CVAFS) temelli tekniklerdir (Köseoğlu, 2011).

Bütün bu metotların geneline göre; taşıyıcı esaslı iyon-seçici elektrotların yüksek hızda örnek analizi, örneğe zarar vermeme, geniş ölçüm aralığı, analiz sırasında sonuç görebilme ve düşük maliyet gibi öne çıkaran özellikleriyle en köklü metot olmuştur (Bakker et al., 1997; Bühlmann et al., 1998; Rofouei et al., 2009).

1.1.2. Kurşun iyonu

1.1.2.1. Kurşun iyonunun doğada bulunuşu

Kurşun tabiatta başlıca kübik sistemde kristalleşen kurşun sülfür (PbS =galen) halinde bulunur. Galen, küçük miktarda gümüş, arsenik, antimuan, demir ve bakır ihtiva eder (Hisar, 1964).

PbS , parlak grafit rengindedir. Diğer filizleri serüzit, $PbCO_4$, piromorfit, $9PbP_3P_2O_5$, $PbCl_4$, daha az önemli olanları, kırmızı renkli olan, kurşun okzalit PbC_2O_4 , sarı renkli olan, kurşun molibdat $PbMoO_4$ sayılabilir. Çizelge 1.2.'de kurşunun temel özellikleri verilmiştir (Tezcan ve Tezcan, 2007).

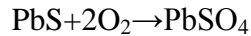
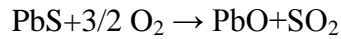
Çizelge 1.2. Kurşunun temel özellikleri

Atom numarası	82	Atom kütlesi	207,21
Elektron dağılımı	(Xe).6s ² 5d ¹⁰ 6p ²	İzotopları	204, 206, 207, 208
Erime noktası	327,4 °C	Kaynama noktası	1750 °C
Atom yarıçapı	175 pm	Sertlik	1,5
Yoğunluk	11,34 g/cm ³	Pb→Pb ⁺² +2e ⁻	0,125 V
Yükseltgenme sayısı	+2, +4	Pb ⁺² →Pb ⁺⁴ +2e ⁻	-1,455 V
İzotopları		204, 206, 207, 208	

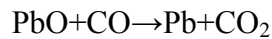
1.1.2.2. Kurşunun elde edilme yöntemleri

Kurşun kavurma (griyaj) ve redüksiyon olmak üzere iki metotla elde edilebilir.

Öğütülen cevher, yıkandıktan ve zenginleştirildikten sonra konverter tipi bir karnide silis ve alçı ile birlikte hava cereyanında oksitlenmeye tabi tutulur. Bu griyajda aşağıdaki reaksiyonlar oluşur:



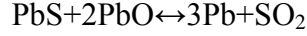
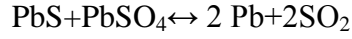
Bundan sonra karışım bir fırına alınır. Eritici ilave edilerek, odun kömürü ile muamele edilir. Kurşun oksit, karbonmonoksitle redükte edilir.



Erimiş halde bulunan kurşunun üstünde kitle bakırı ihtiva eder. İstenirse bakır elde etmek için gerekli muamele yapılır.

Bu metot yalnız gangi kalkerli olan filizlere tatbik edilir. Silis bulunduğu takdirde kurşun cürufa geçerek ziyan olabilir. Bu metotta 600 °C ye doğru sülfürün bir kısmı oksitlenir; sonra havanın girdiği delik kapatılarak 850 °C ye doğru sıcaklık

yükseltilir. İlk oksitlenme safhasında teşekkül etmiş olan kurşun oksit ve kurşun sülfat, henüz oksitlenmemiş olan PbS tarafından 850 °C de redükte edilir (Hisar, 1964).



1.1.2.3. Kurşun iyonunun özellikleri

Kurşun, yumuşak, mavimsi beyaz bir metaldir. Dövülebilirse de, pek fazla çekilemez. Çünkü telleri kopar. Kübik sistemde kristallenir. Antimon, arsenik, bakır gibi toprak alkalilerle karışımı kurşuna sertlik verir. Buharı tek atomludur. Kuru havadan etkilenmez. Oda sıcaklığında sıcaklıkta kurşuna su etki etmez. Yüksek sıcaklıkta, hidrojen biraz aktif olduğundan, su buharı kurşunu etkiler. Eğer su buharı havayla birlikte kurşun üzerinden geçirilirse kurşun çabuk aşınır. Aşınmanın nedeni, suda çözünen kurşun(II) hidroksit meydana gelmesidir. Bu sebepten kurşunla kaplanmış çatılarda biriken yağmur suları zehirlidir (Tezcan ve Tezcan, 2007).

1.1.2.4. Kurşunun kullanım alanları

Kurşun boru ve çatı örtme dışında, kimya sanayisinde sülfirik asit elde edilmesinde, odaların tabanlarının örtülmesinde, akü yapılmasında, ağır olduğundan mermi yapımında kullanılır. Kristal cam imalinde, aşındırıcı sıvıların kaplarının, renksiz lenslerin yapılmasında da kullanılır (Tezcan ve Tezcan, 2007).

1.1.2.5. Kurşunun insan sağlığına etkileri

Kurşun buharları ve bütün kurşun bileşikleri zehirlidir. Kurşun zehirlenmesi yavaş yavaş ilerler. Vücuda alınan kurşun dışarıya atılmayıp birikir. Kurşun ve kurşun bileşikleri ile çalışanlarda zehirlenmeler sıkça görülür. Bu nedenle gıdaların hazırlanmasında ve ambalajlanmasında kurşun kapların kullanılması yasaktır.

Kurşun zehirlenmelerinin belirtileri soluk beniz, diş etlerinin dış kenarlarında kurşun toplanması ve kas ağrılarıdır. Kurşun zehirlenmeleri kurşun atıkları ile çalışan işçilerde ve kurşunlu boyalarla boya yapan boyacılarda görülür. Yağlı boyalardaki kurşun, deri arasından kaslara ve sinirlere yavaş yavaş girer.

1.1.2.6. Kurşunun tayin edilmesinde kullanılan metotlar

Kurşun tayin etme metotları; invers voltometri (DPP), atomik absorpsiyon spektrofotometrisi (AAS), ICP-MS ve elektrotermal atomik absorpsiyon spektrofotometresidir (Taşdemir vd., 2011).

AAS eser miktardaki metallerin (ppm, ppb düzeyde) nicel analizi için kullanılmaktadır. Öncelikle analizi yapılacak örneğin çözeltisi hazırlanır. Hangi metalin analizi yapılacak ise cihaza o metalin oyuk katot lambası takılır. Standartlar hazırlanarak metalin absorbans yaptığı dalgaboyunda okuma yapılarak standart eğrisi hazırlanır. Arsenik, antimon, kalay, selenyum, bizmut ve kurşun gibi uçucu elementlerin analizi için cihaza hidrür sistemi denilen özel bir sistem yerleştirilir. Bu sistemde elementler gaz halindeki hidrürlerine dönüştürülürler. Numunedeki kurşun absorbans değerinin ölçülmesi için spektroskopi de ayarlamalar yapılır. Kurşunun maksimum soğurum yaptığı dalga boyu seçilir (632,8 nm). Şahit için saf suyun absorbans değeri 0 olarak okunur. Uygun standartlar hazırlanarak kalibrasyon grafiği çizilir. Örnek kurşun çözeltisi alınarak absorbansı ölçülür ve kalibrasyon grafiği yardımıyla miktarı ppm, ppb cinsinden hesaplanır.

Elektrotermal atomik absorpsiyon spektrofotometresi ise (ETAAS) kurşunun eser miktarının tayini için önemli bir metottur. Fakat bazı durumlarda önzenginleştirme ve ayırma adımları ETAAS ile analitik ölçümden önce bakılmalıdır. Modifiyer

kullanımı kurşunu dayanıklı hale getirerek, matris etkileri olmaksızın kurşun tayinine izin verir. Modifiyer olarak Pd-Mg en yaygın ve en iyi sonuç verendir. Bu modifiyer, piroliz sıcaklığını 1200 °C'den 1400 °C'ye çıkartarak girişim yapan elementlerin tayin sırasında ayrılmasını sağlar. Atomlaşma sıcaklığını da 2000 °C'ye çıkartarak 16 pg üzerindeki karakteristik kütleyle ulaşmasını sağlamıştır (Welz and Sperling, 1999).

ICP-MS (Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometer) tekniği katı ve sıvı örneklerde çok sayıda elementin hızlı, ucuz, hassas ve doğru biçimde, niteliksel, niceliksel ya da yarı-niceliksel olarak ölçülmesine olanak sağlayan ileri teknoloji ürünü bir analiz tekniğidir.

1.2. Polimerler

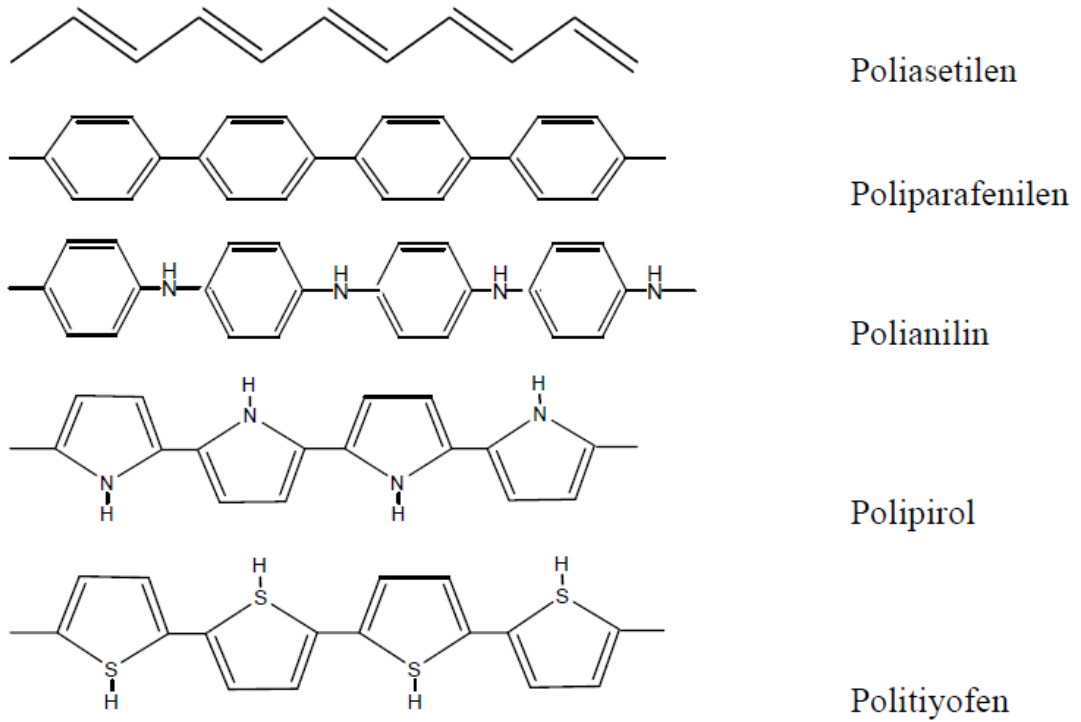
Monomer, birbirlerine kovalent bağlarla bağlanarak büyük moleküller oluşturabilen küçük mol kütleli kimyasal maddeler için kullanılan bir tanımlamadır. Polimer ise çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirlerine bağlanarak oluşturduğu iri moleküllerdir. Monomer moleküllerinin polimerizasyon tepkimeleriyle birbirlerine bağlanmasıyla polimerler oluşur (Saçak, 2008).

Canlılar için büyük öneme sahip olan nişasta ve selüloz gibi polisakkaritler, enzim gibi polipeptitler ve dioksiribonükleik asit (DNA) yanında pamuk, yün, doğal kauçuk ve benzeri biyolojik kökenli maddeler doğal polimerlerdir. Naylon, polietilen, polistiren, yapay kauçuk ve benzeri adlarla kullandığımız polimerlerde yapay polimerlerdir (Sarıkaya, 2007).

1.2.1. İletken polimerler

Polimerler ilk kullanım alanlarından bu yana elektriksel yalıtkanlığı iyi maddeler olarak bilinirler. Bu özelliklerinden dolayı elektriksel yalıtkanlığın arandığı kabloların kılıflanması gibi alanlarda kullanılmışlardır. Kolay işlenmeleri, esneklikleri, estetik görünüşleri, hafiflikleri ve kimyasal açıdan inert olmaları diğer üstün özellikleridir (Saçak, 2008).

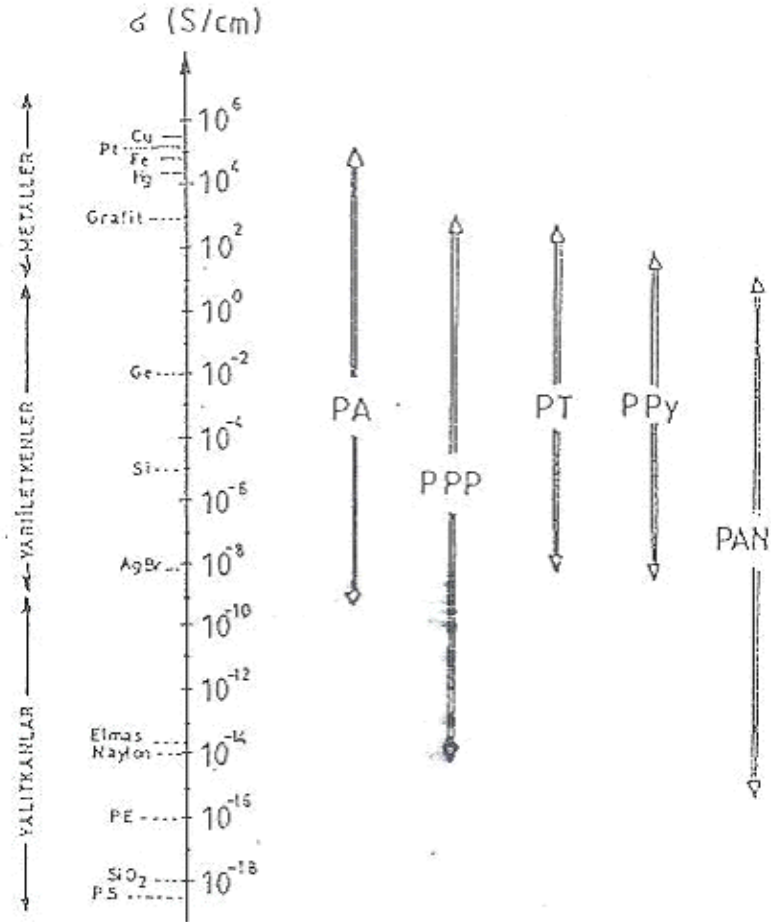
Metaller ise; elektriksel iletkenliği yüksek, üstün mekaniksel özelliklere sahip bir başka madde grubudur. Ancak metaller polimerlerden ağırdırlar, pahalıdırlar ve polimerler gibi kolay şekillendirilemezler. Korozyon metaller için başka bir sorundur. Metallerin elektriksel iletkenlik ve mekaniksel özelliklerini, polimerin özellikleri ile birleştirerek bir tek malzemede toplayabilmek her zaman ilgi çeken bir araştırma olmuştur. Poliasetilen, uzun zaman iletken olmadığı bilinen bir polimerdi. H. Shirakawa, 1974 te, Ziegler-Natta katalizörü kullanılarak metalik görünteüde ancak yeterince iletken olmayan gümüş renginde poliasetilen filmler hazırlamıştır. 1977 yılında H. Shirakawa, A.J. Hegeer ve A.G. MacDiarmid sözü edilen poliasetilen filmlerin iyot, flor veya klor buharlarına tutularak yükseltgendiğinde, iletkenliğin 10^9 kat artarak 10^5 S/m düzeyine çıktığı gözlenmiştir. Bu değer, yalıtkan karakterli teflonun iletkenliği olan 10^{-18} S/cm den çok yüksektir ve gümüş ve bakır gibi metallerin iletkenliği olan 10^6 S/cm düzeyine yakındır (Saçak, 2008). şekil 1.5.'te bazı iletken polimerlerin yapıları verilmiştir.



şekil 1.5. Bazı iletken polimerlerin kimyasal yapıları

Kendi örgüsü içerisindeki elektronlarla (elektronik) yeterli düzeyde elektriksel iletkenliği sağlayan polimerlere iletken polimerler denir. Polimerlerin iletkenlik gösterebilmesi için polimer örgüsünde elektronların zincir boyunca taşınmasını sağlayan uygun yerlerin bulunması gerekir. Bu koşulu ana zincirinde konjuge çift bağlar bulunan polimerler sağlar (Saçak, 2008).

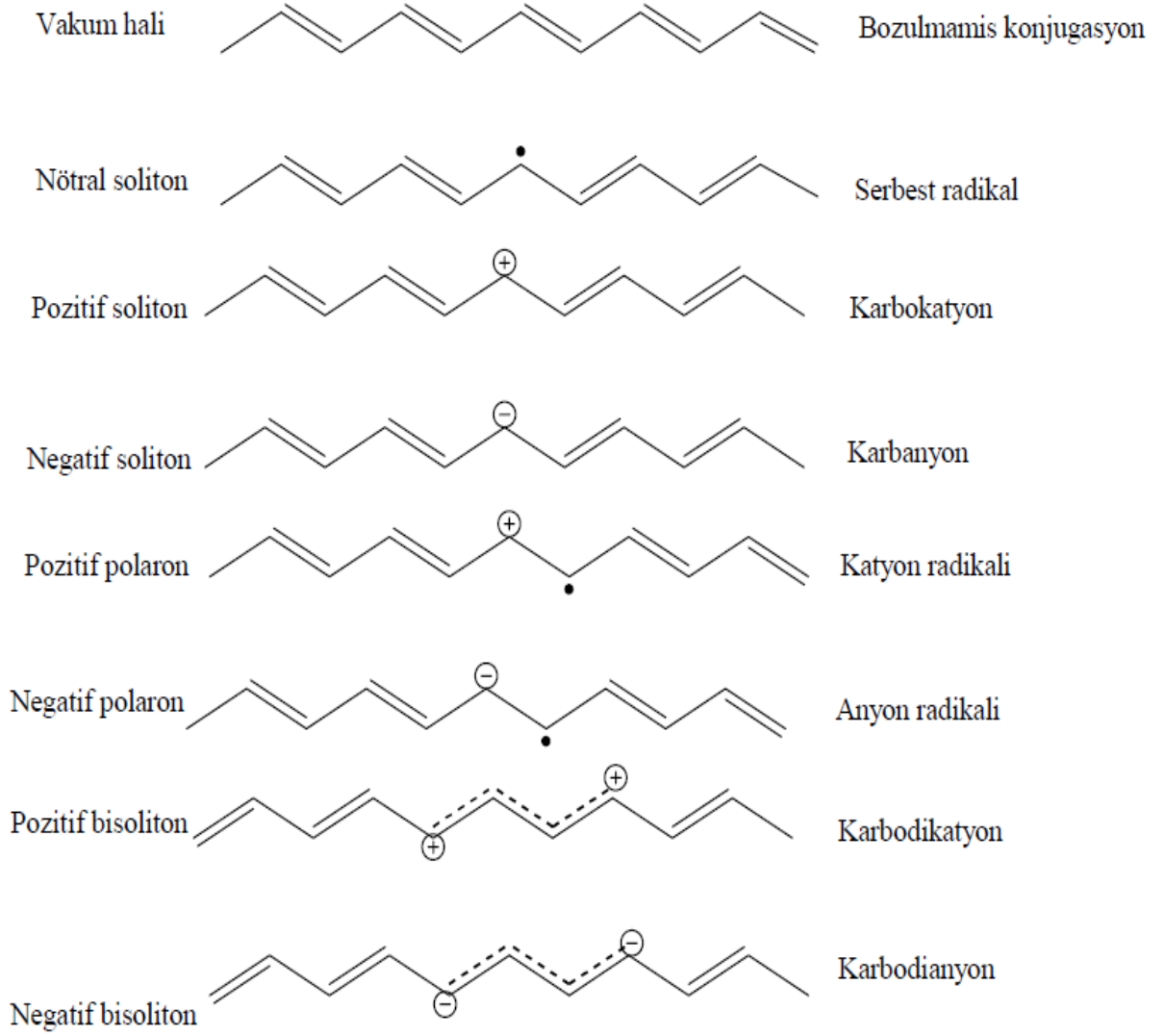
Şekil 1.6.'da bazı iletken polimerlerin iletkenlikleri metaller, yarı iletkenler, yalıtkanlar ve bazı yalıtkan polimerler ile karşılaştırılarak verilmiştir (Chandrasekhar, 1999).



Şekil 1.6. İletken polimerlerin iletkenliklerinin metal, yarı iletken ve yalıtkanlarla karşılaştırılması. PA: poliasetilen, PE: polietilen, PS: polistiren, PPP: poliparafenilen, PT: politiyofen, PANİ: polianilin, PPy: polipirol

1.2.1.1. İletken polimerlerde iletkenlik teorisi

Polipirol, polianilin ve poliasetilen gibi konjuge polimerlerin optik absorpsiyonlarında, bu polimerlerinde değerlik bandının iletkenlik bandından ayıran yasak enerji aralığının yarı iletkenlerde olduğu gibi 1,4-3 eV arasında olduğu anlaşılmıştır. Yarı iletkenlerde elektronun, değerlik bandından iletkenlik bandına geçmesiyle sistemde değişme olmaz. Polimerlerde ise elektronik uyarma, örgünün relaksasyonuna neden olmaktadır. İki tür yapısal relaksasyon olduğu kabul edilir. İlk olarak polimer zinciri boyunca oluşan tek düze relaksasyon, diğeri ise lokal olarak yapısal deformasyona neden olan relaksasyondur. Bunların sonucunda zincir üzerinde farklı spin-yük konfigrasyonuna sahip hata merkezleri oluşur. Şekil 1.7’de oluşabilecek hata türleri, poliasetilenin yapısı üzerinde iletkenlik teorilerinde kullanılan katı hal fiziği terimleri (solda) ile kimyasal isimlendirmeler (sağda) birlikte verilerek gösterilmiştir (Roth and Bleir 1987).



Şekil 1.7. Konjugasyon hatalarının poliasetilen üzerinde gösterimi

Katkılamayla oluşan solitonun enerji düzeyi, poliasetilenin yasak enerji aralığının ortasındadır. Poliasetilen ve diğer konjuge polimerlerde katkılamayla polaronik hatalar da oluşur. Polaronun elektronik enerji düzeyleri yasak enerji aralığında simetrik olarak, iletkenlik ve değerlik bandına yakın konumlardadır. Katkı maddesi fazla eklenirse ya da elektrokimyasal olarak katkılama miktarının dolayısıyla polaronların derişimi daha da arttırılırsa, polaronlar etkinleşerek bipolaronları oluştururlar. Soliton hataların zincir boyunca aktarımının mümkün olmasına karşılık, bipolaronik bir zincir üzerinden diğerine atlayabilecekleri ifade edilmiştir. Bunların

neticesinde soliton, bipolaron ve polaron gibi yapılar polimerlere iletkenlik kazandırır (Aydın, 2002).

1.2.1.2. İletken polimerlerin sentezi

İletken polimerlerin sentezi için aşağıdaki yöntemler kullanılır:

1. Katılma polimerizasyonu
2. Emülsiyon polimerizasyonu
3. Metatez polimerizasyonu
4. Kimyasal polimerizasyon
5. Piroliz
6. Elektrokimyasal polimerizasyon
7. Fotokimyasal polimerizasyon
8. Katıhal polimerizasyonu
9. Plazma polimerizasyonu
10. Çözünür prekürsör polimerizasyonu

İletken polimerlerin sentezinde en çok kullanılan 2 yöntem kimyasal ve elektrokimyasal polarizasyondur. Kimyasal polimerizasyonda monomerler, uygun basınç ve sıcaklık aralığında yükseltgeyici özelliği olan reaktiflerle polimerleştirilirler. Elektrokimyasal polimerizasyondan farklı olarak monomer derişimi fazladır. Başka bir farkı ise, başlangıçta işlenebilir ve çözünebilir polimerin sentezlenmesi ve sonra da kimyasal olarak katkılanarak iletkenlik kazandırılmasıdır. Tüm konjuge polimerler kimyasal polimerizasyonla sentezlenebilir (Kumar and Sharma, 1998).

Elektrokimyasal polimerizasyonda iletken polimerler doğrudan elektrot yüzeyinde oluşturulur. Buradan sıyrılarak alınırlar. Elektrokimyasal polimerizasyon işlemi potantiostatik (sabit gerilimde), dönüşümlü voltametri ve galvanostatik (sabit akımda) yöntemler kullanılarak yapılır. Genellikle potantiostatik koşullar ince filmler elde edebilmek galvanostatik koşullar ise kalın filmler elde edebilmek için kullanılır. Elektrokimyasal polimerizasyon yönteminin diğer yöntemlere kıyasla elektrot yüzeyinde hızlı polimerizasyon gerçekleştirmesi ve basit olması nedeniyle daha çok tercih edilir. Bunun yanında katkı iyonu olarak geniş bir anyon ve katyon seçeneği ortaya koymaktadır. Bu yöntem kullanılarak polipirol, politiyofen, polianilin, polifenilen oksit pirol ve polianilin/polimerik asit kompozitleri sentezlenebilir (Kumar and Scharma, 1998).

Düşük anodik yükseltgenme potansiyeline sahip ve elektrofilik süstitüsyon reaksiyonlarına karşı duyarlı bileşiklerle elektrokimyasal teknik kullanılarak iletken polimerler oluşturulabilir. Çizelge 1.3.'de bazı aromatik bileşiklerin yükseltgenme pik potansiyelleri verilmiştir (Gurunathan et al., 1999).

Çizelge 1.3. Bazı aromatik bileşiklerin yükseltgenme potansiyelleri

Monomer	Yükseltgenme potansiyeli (V) (SCE)
Pirol	1,20
Bipirol	0,55
Terpirol	0,26
Tiyofen	2,07
Bitiyofen	1,31
Tertiyofen	1,05
Azulen	0,91

Çizelge 1.3. (devam)

Piren	1,30
Karbazol	1,82

İletken polimerlerin sentezinde elektrokimyasal polimerizasyonun kimyasal polimerizasyona göre avantajları vardır. Bunlar:

1. Kopolimerler ve aşı polimerleri elde edilir.
2. Uygulanan gerilim veya akım değiştirilerek film kalınlığı kontrol edilebilir.
3. Homojen polimer filmleri elde edilir.
4. Tepkime oda sıcaklığında gerçekleşir.
5. Polimer filmleri doğrudan elektrot yüzeyinde oluşturulur.
6. İstenilen iyon ile polimer katkılanması, film oluşumu ile eş zamanlı olarak gerçekleştirilebilir.
7. Saflaştırma işlemlerine gerek yoktur.

İletken polimerlerin sentezinde diğer yöntemler de kullanılabilir. Ancak bu tekniklerin çoğu zaman alıcıdır ve pahalı reaktifler gerektirir (Kumar and Scharma, 1998).

1.2.1.3. İletken polimerlerin kullanım alanları

İletken polimerlerin son birkaç yıldaki kullanım alanları aşağıdaki belirtilmiştir:

1. Yeniden doldurulabilir pillerin ve enerji depolayan hücrelerin performansları iletken polimerlerle artmıştır.
2. İletken polimerler alkali metal, amonyak, oksijen, toksik gazlar, alkol, su, organik buharlar ve sıvılar için sensör olarak ve sıvı kromatografisinde amperometrik tayin için kullanılmıştır. Ayrıca basınç sensörü olarak da kullanılır.
3. Elektroaktif iletken polimerler enzim, antikor, reseptör gibi biyolojik olarak aktif maddeleri yapısına alır ve analitik sinyaller oluşturur. Polimerizasyondan önce biyomolekülün adsorbe olması gerekir. Aynı anda biyomolekül ve spesifik ligand arasında kromik bir geçiş olur. İletken polimer ve yapısına aldığı biyomolekülün birikmiş olduğu elektrottan bir elektrik sinyali yayılır. Örneğin glikoz ya da kolesterol miktarının tayini için glikoz ve kolesterol oksidaz enzimlerinin ve iletken

polimerlerin olduğu elektrotlar kullanılır. Antijen/antikor bağı, PPy ve eritsositin olduğu elektrotlarda analiz edilir. Hücree mühendisliği, memeli hücrelerinin PPy'ye aşılmasıyla gelişmiştir. PPy/PS sülfonik asitin sinirsel problemlerin elektrot kenarlarına birikmesi, kobayın beyincicinden gelen sinirsel uyarıların kaydedilmelerini sağlar.

4. Korozyona karşı korunmak için kullanılan iletken polimerlerden en önemlisi PANI'dir. Bir çelik tabakaya 20 µm kalınlığında kaplanan PANI, oksijen ve suyun varlığında Fe₂O₃ tabakası oluşumunu katalizler. Ayrıca PANI'nin hibrit organik ve inorganik filmlerinin, klorür içeren çözeltide çeliği korozyona karşı koruduğu bulunmuştur.

5. Elektrokromik polimerlerde renk değişimi yüklenme ve yük boşalmasıyla oluşur. PXDOT, PXDOP'ler ve türevleri yüksek optik yoğunluk ile nötral ve katkılanmış hal arasındaki çok hızlı açıp kapama süresiyle karakterize edilebilir. Metal heksasiyanoferrat ve PANI filmlerinden oluşmuş olan hibrit filmlerin de elektrokromik etki gösterdiği bulunmuştur.

6. Işık yayan aletlerde iletken polimer kullanımı son yıllarda dikkat çeken önemli bir nokta olmuştur. LED'lerde, fotovoltaiik diyotlarda ve alan emisyon transistörlerde kararlı, işlenebilen, düşük band aralığına sahip polimerik maddelerin kullanılması ümit vericidir. Örneğin; poliizokinolinlerin ikili karışımlarının, homopolimerlere göre LED parlaklığını ve elektrolüminesans etkinliğini 3–30 defa arttırdığı gözlenmiştir.

7. PANI ya da N-süstitüe polipirol ile kaplanmış elektrotların çeşitli yükseltgenme, hidrojenasyon ve redoks reaksiyonlarını katalizlediği görülmüştür. Bu çeşit elektrotların Pt, Ru ya da Au gibi soymetallere dâhil edilmesiyle etkinliklerinin arttığı belirlenmiştir.

8. Katı-faz mikroekstraksiyonun elektrokimyasal olarak kontrolü iletken polimerlerle kaplı fiberler tarafından gerçekleştirilmiştir.

9. Gaz ayırma için karışık bileşik membran yapımında pirol ve bisifonolün in situ polimerizasyonu sağlanmıştır. Böyle bir membranın O₂/N₂, H₂/N₂ ve CO₂/N₂

seçicilikleri sırasıyla 4,20, 9,97 ve 5,90'dır. Polianilin'in emeraldin yapısı önemli gazları ayırmak için membran olarak kullanılmıştır.

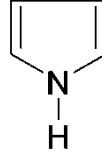
10. İletken polimerlerin diğeri bir kullanım alanları da, Li ikincil pillerde katot olarak görev yapmalarıdır. İletken polimerler kurşun-asit piller, çinko piller ve diğelerinde anot ya da katot olarak davranabilirler. Bu alanda odak noktaları polianilin ve polipirol ile çalışılan piller olmuştur. Poli(p- fenilen), poliasetilen ve politiyofen ile çalışılan piller de vardır. İletken polimerlerin pillerde elektrot olarak kullanılmalarının nedenleri arasında hafif olmaları, ucuza mal edilmeleri, çok ince ya da çok esnek şekillere girebilmeleri, korozif yapılarının az olması, organik sıvı ve katı elektrolitlere uyumluluğu sayılabilir (Yılmaz, 2008).

1.3. Pirol

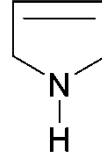
Pirol (C_4H_5N), kömür katranında ve boynuz, tırnak, kemik gibi hayvansal artıkların kuru kuruya damıtılması ya da piroliziyle elde edilen kemik yağında bulunur (Linstromberg, 1991).

Pirol kaynama noktası $131\text{ }^{\circ}C$ olan bir sıvıdır, kendine özgü ve hoş olmayan bir kokusu vardır, havada kararır. Suda az, organik çözücülerde çok çözünür. Rezonans nedeniyle bazik özelliği çok zayıflamıştır, seyreltik asitlerde güçlükle çözünür. HCl ile ıslatılmış çam odunuyla kırmızı bir renk verir (İndofenin reaksiyonu). Derişik asitlerle veya ısıtılınca polimerleşir (Tüzün, 2006).

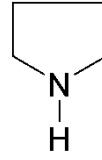
Birçok doğal ürünlerde pirol yapısına rastlanır. Kısmen indirgenirse pirolini (C_4H_7N), tamamen indirgenirse pirolidini (C_4H_9N) verir (Linstromberg, 1991). Şekil 1.8., 1.9. ve 1.10.'da pirol, pirolin ve pirolidin yapıları verilmiştir.



Şekil 1.8. Piyrol



Şekil 1.9. Piyrolin



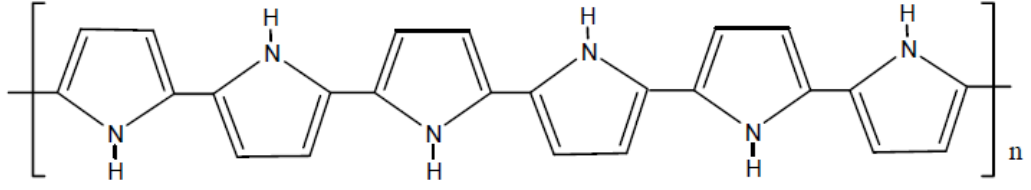
Şekil 1.10. Piyrolidin

1.3.1. Polipiyrol

Önemli iletken polimerlerden birisi olan polipiyrol hem kimyasal yolla hemde elektrokimyasal yolla sentezlenebilir. Kimyasal yöntemde, örneğin Fe^{+3} gibi bir yükseltgen kullanılırsa, toz halinde polipiyrol elde edilir. Polipiyrol erimez ve suda çözünmez olduğu için kimyasal yöntemlerle elde edilen toz halindeki polipiyrolün işlenmesi söz konusu değildir, presleme gibi yöntemlerle ancak belli şekillere sokulabilir (Saçak, 2008).

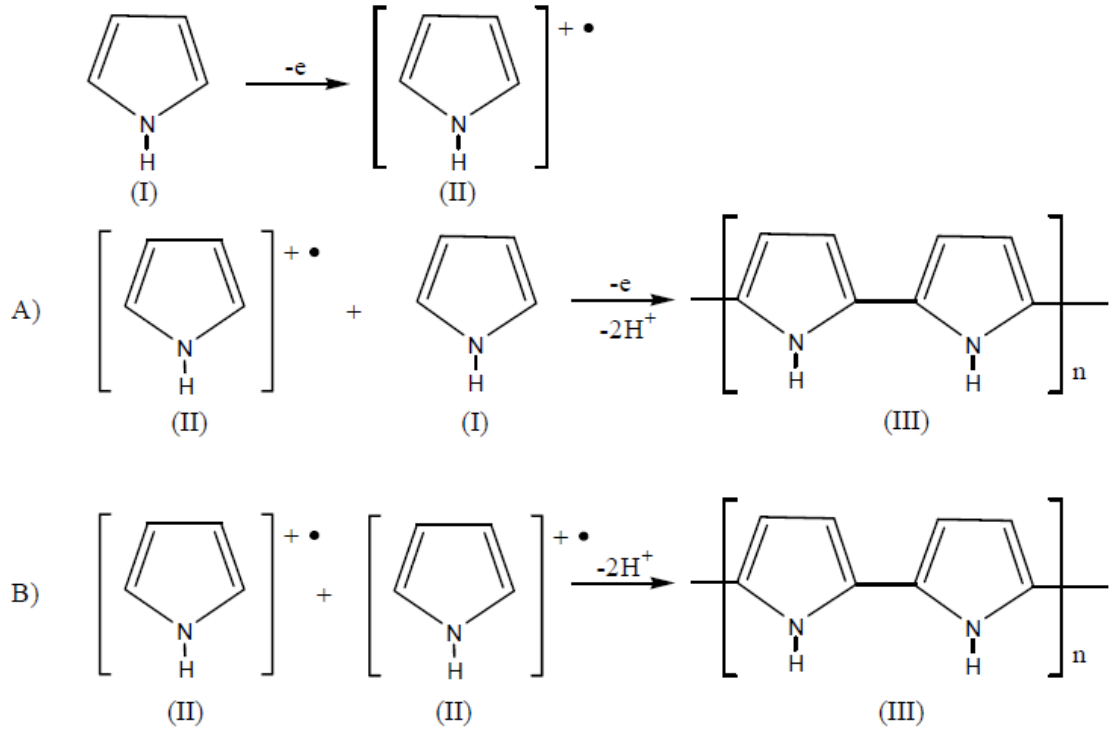
Elektrokimyasal polimerizasyonu ilk olarak Diaz ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Bu araştırmada çoğunlukla propilen, asetonitril ve karbonat gibi organik çözücüler kullanılmıştır (Takakubo, 1987).

Piyrolün elektrokimyasal polimerizasyonu sonucunda oluşan nötral polimerin yapısı Şekil 1.11.'de gösterilmiştir (Mizoguchi et al., 1997).



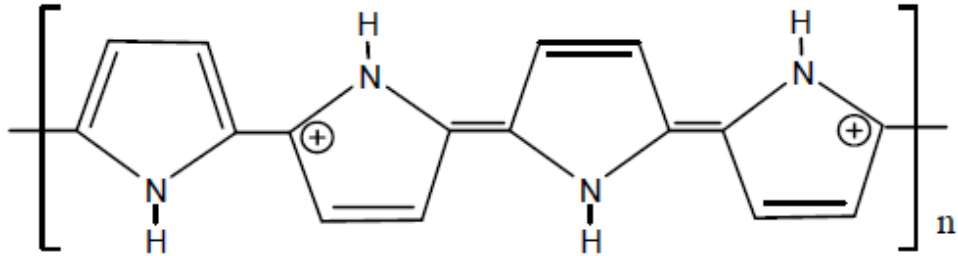
Şekil 1.11. Nötral (katkılanmamış) polipirol yapısı

Genies et al., (Genies et al., 1983; Imanishi et al., 1988) önerdiği polimerizasyon mekanizmasına göre, pirol monomeri, (I), bir elektron vererek katyon radikale, (II)' ye, yükseltgenmektedir. Daha sonra, elektrofilik aromatik substitüsyon reaksiyonu ile (A), veya radikal birleşme (coupling) reaksiyonu ile (B), meydana gelen yapıdan iki protonun eliminasyonu sonucu bir dimer, (III), oluşmaktadır. Aromatik dimer ve daha büyük molekül ağırlığına sahip oligomerler, aynı reaksiyon mekanizması gereğince polimeri oluşturmaktadır. Her iki polimerizasyon mekanizması da radikal katyon ara ürünü üzerinden gerçekleşmektedir. Genies ve arkadaşları tarafından pirolün elektrokimyasal polimerizasyonu ile polipirol (PPy) oluşumu için önerilen bu mekanizma Şekil 1.12.'de gösterilmiştir.



Şekil 1.12. Prolün elektrokimyasal polimerizasyonu için önerilen reaksiyon mekanizması

PPy filmi nötral halde yalıtkan haldedir. Yükseltgindikten sonra ise PPy yapısı yüksek iletkenlik gösterir (Czerwinski et al., 1987). Poliprolün elektronik olarak iletken hali Şekil 1.13.'de gösterilmiştir (Samuelson and Druy, 1986).



Şekil 1.13. Poliprolün yükseltgenmiş yapısı (bipolaron)

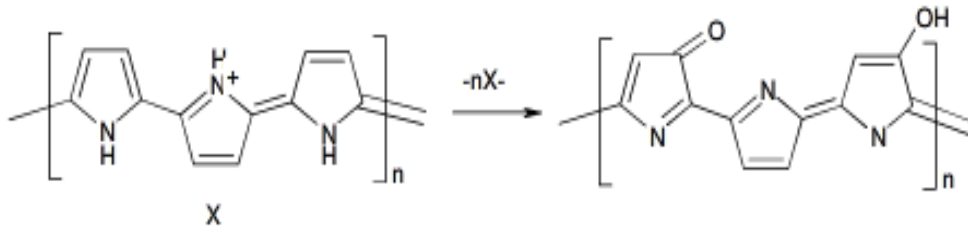
1.3.2. Aşırı yükseltgenmiş polipirol

Polipirol teknolojik uygulamalarına olumlu katkısı olan yüksek iletkenliği ve çevresel kararlılığı gibi özellikleriyle büyük ilgi görmektedir. Polipirolün polimer özelliği gerilim, akım yoğunluğu, reaktantların derişimleri, çözücü türü, elektrot substratları gibi etkenlerle değişebilir. Yapısal değişikliklerin istenilen polimer özelliklerini azaltacağıının bilinmesi polipirol uygulamaları için önemlidir. Bu değişikliklerden biride tersinmez bir işlem olan aşırı yükseltgenmedir (Fernandez et al., 2005).

Polipirol çok bazik ortamlarda ve pozitif gerilimlerde aşırı yükseltgenir. Aşırı yükseltgenme polipirolün iletkenliğinin azalmasına neden olur (Majidi et al., 2006).

Aşırı yükseltgenme mekanizması hala tam olarak aydınlatılmamışsada pirol halkasında β karbonu üzerinde karbonil gruplarının oluşmasından dolayı polimer zincirinde konjugasyonu engellediği X-ray fotoelektron spektroskopisi çalışmalarıyla bulunmuştur (Fernandez et al., 2005).

Yapılan diğer çalışmalarda farklı pozitif gerilimlerde absorpsiyon spektrumunda potansiyel değeri arttıkça absorbansın azaldığı aşırı yükseltgenmenin gerçekleştiğini kanıtlanmaktadır (Li et al., 2005). Şekil 1.14.'de polipirolün aşırı yükseltgenme reaksiyonu gösterilmektedir.



Şekil 1.14. Polipirolün aşırı yükseltgenme reaksiyonu

Yapılan bir çalışmada katyonik histidin, arjinin ve sistenin pikogram seviyesinde analizlerini PPy filmi kaplanmış bakır elektrot kullanarak gerçekleştirilmiştir. Burada bakır elektrot kısmen aşırı yükseltgenmiş polipirol filmi ile kaplanmış ve elektrokimyasal dedektörde çalışma elektrodu olarak kullanılmıştır. Aşırı

yükseltgenmiş film nötr moleküllere bir set gibi davranır ve asidik mobil fazda bakır elektrodun bozulmasını engeller. Bu filmin aynı zamanda bakır elektrodun seçiciliğini ve kararlılığını artırdığını göstermişlerdir (Deore et al., 2002).

Bir çalışmada 2(2-pridilazo) kromoprotik asit anyonu (PACH²⁻) katkılanmış aşırı yükseltgenmiş polipirol film elektrot kullanılarak Pb²⁺ metalini elektrokimyasal metotla tayin edilmiştir. PACH²⁻ şelatlaştırıcı ve karşıt anyon olarak davranmaktadır. Pb²⁺ iyonları polimer elektrot yüzeyinde açık devrede PACH²⁻ ile kompleks oluşturması sağlanarak biriktirilmiştir. Elektrot yüzeyinde biriken Pb²⁺ iyonları daha sonra asetat tamponunda diferansiyel puls anodik sıyırma voltametrik yöntem ile elektrottan uzaklaştırılmıştır. Sıyırma pik akımı ile kurşun konsantrasyonu arasında lineer bir ilişki olduğu görülmüştür. pH şelatlayıcı ajan konsantrasyonu, biriktirme süresi, indirgenme potansiyeli ve süresi için optimum koşullar belirlenmiştir (Waneyaka et al., 2002).

1.3.3. Polipirolün kullanım alanları

Polipirol, elektrokimyasal yöntemle elektroda enzim tutuklanması gibi yöntemlerle glikoz sensörü, koku sensörü, pH sensörü ve peroksit sensörü olarak kullanılabilir. Proses kontrollerinde ise nem sensörü, direkt elektron biyosensörü; amino asit biyosensörü, DNA biyosensörü ve üre biyosensörü olarak birçok alanda kullanılmaktadır (Adhikari and Majumdar, 2004).

Polipirol, politiyofen gibi iletken polimerlerle modifiye edilmiş elektrotlar; kimyasal sensör, biyosensör ve analitik uygulamalarda metaller ve camsı karbon gibi klasik elektrot materyalleri ile karşılaştırılmaktadır. Modifiye polimer elektrotlarda polimerin kendisi elektrot yüzeyini geliştirebildiği gibi polimerin içine hapsedilen iyon veya moleküller ile elektrot yüzeyine ilave özellikler kazandırabilmekte ya da kullanım amacına göre olumsuz etkileri azaltabilmektedir. Bu modifiye elektrotlar; katı faz ekstraksiyonu, biyosensör, moleküler baskılanmış polimer temelli sensör, elektrokimyasal ayırma analizi gibi pek çok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır (Trojanowicz, 2003; Özkorucuklu vd., 2008).

Polipirol gibi iyon değişim özelliği olan iletken polimerlerle ilgili çalışmalar son yıllarda yaygınlaşmıştır. Polimerizasyon koşullarına, karşıt iyonların tipi ve boyutlarına ve elektrot çözeltisindeki iyonlara bağlı olarak anyon ve katyonları değiştirebildiği ortaya çıkmıştır. Cl^- , ClO_4^- , NO_3^- gibi küçük karşıt iyonların çözeltisinde sentezlenen polipirol, polimer matriksindeki mobilitesi yüksek iyonların sayesinde anyon değiştirme özelliği sergiler. Fakat uygun koşullarda böyle sistemlerde katyon değişimi de yer alabilir. Polivinilsülfonat (PVS-), polistiren sülfonat (PSS-) gibi polimere immobilize olmuş büyük karşıt iyonların varlığında polipirolde katyon değişimi olduğu bulunmuştur (Weidlich et al., 2001).

Sulu çözeltideki amonyağın tayini için polipirol ile modifiye edilmiş elektrotlar geliştirilmiştir. Polipirol kaplanmış Cu ve Pt elektrotlar kullanılarak amino asitlerin puls amperometrik tayinleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlardan polipirolün, Cu ve Pt elektrotların seçiciliğini ve kararlılığını artırdığı saptanmıştır (Deore et al., 2002).

1.4. Ekstraksiyon

Ekstraksiyon, bir çözelti ya da süspansiyon içindeki organik maddeyi, çözen fakat çözelti ya da süspansiyondaki çözgen ile karışmayan bir başka organik çözgen yardımıyla ayırmaktır. Ekstraksiyon kimyada bilinenin aksine bir saflaştırma değil ayırma yöntemi olarak kullanılır.

Asidik, bazik ve nötral organik bileşiklerin ayrılmasında ya da saflaştırılmasında kimyasal aktif ekstraksiyon yöntemi kullanılır. Buna göre asidik bir madde uygun bir baz ile, bazik maddede uygun bir asit ile tepkimeye sokularak tuz oluşturulur ve su fazına çekilmesi sağlanır. Her ekstraksiyondan sonra nötral yapıdaki bileşik organik fazda kalacak ve sulu faz ayırma hunisinin alt kısmında yer alacaktır. Ekstraksiyon eşitleri:

1. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu
2. Katı-sıvı ekstraksiyonu
3. Sıvı-gaz ekstraksiyonu
4. Katı-gaz ekstraksiyonu

5. Çözücü ekstraksiyonu
6. Süper kritik akışkan ekstraksiyonu
7. Süper ısıtılmış su ekstraksiyonu

1.4.1. Sıvı-sıvı ekstraksiyon (LLE)

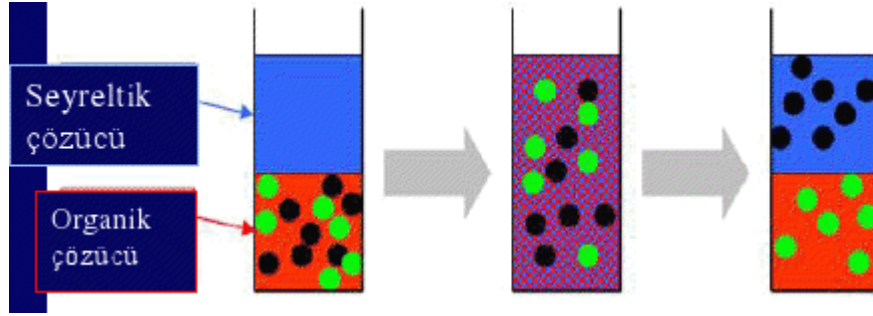
Sıvı-sıvı ekstraksiyonda ayırma hunisi kullanılır. Bu yöntem iki sıvının yoğunluk farkından yararlanılarak uygulanır. Karışım ayırma hunisine konulduğunda yoğunluğu küçük olan sıvı üstte, büyük olan ise altta toplanır. Şekil 1.15.'de sıvı-sıvı ekstraksiyonda kullanılan ayırma hunisi gösterilmiştir.



Şekil 1.15. Sıvı-sıvı ekstraksiyonda kullanılan ayırma hunisi

Yoğunlukları birbirine yakın olan maddeler kolay ayrılmaz. Bu durumda su fazını, NaCl gibi bir tuzla doyurup yoğunluğunu arttırmak gerekir ya da ayırma hunisini çalkalayarak ayrılma sağlanır. Su içindeki organik maddeyi, organik çözücü fazına alabilmek için ayırma hunisi çalkalanırken çalkaladıkça oluşan gazın çıkması için musluk hafifçe açılır. Gaz çıkışı bitene kadar bu işlem devam ettirilir. Daha sonra üstteki faz musluğun hizasına gelinceye kadar alt faz huniden boşaltılır. Sonra üst faz üst kapaktan alınır. Çünkü bu faz da musluktan akıtılırsa altta az da olsa kalmış olan

diğer madde üst faza karışıp safsızlık oluşturabilir. Sıvı-sıvı ekstraksiyon ile maddelerin ayrılması Şekil 1.16.'da gösterilmiştir (Yeniova, 2010).



Şekil 1.16. Sıvı-sıvı ekstraksiyon madde ayrımı

1.4.2. Katı-sıvı ekstraksiyon (SPE)

1978 yılına kadar çözücü değiştirme, örnek deriştirme ve örnekte bulunan istenilmeyen bileşenlerin uzaklaştırılması için sıvı-sıvı ekstraksiyonuna ihtiyaç duyulmaktaydı. Örnek, karışmayan çözücülerle bir ayırma hunisinde elle sallanmakta ve ayrılmaktaydı. Bu işlem kişilerin becerilerine bağılıydı. Ayrıca tehlikeli çözücüler de sık sık kullanılmaktaydı. Bütün bunlara karşın çokta seçici değildi. Sıvı-sıvı ekstraksiyonunun diğér dezavantajları, sallama ile oluşan ve ayrılması zor emülsiyonlar, tek dozluk atıklar ve çeşitli cam madde ihtiyacıdır. Kullanılan iki sıvının birbiri içinde çözünmemesi gerekir. Bu ise kullanılabilir çözücü sayısını sınırlar. Örneğin, metanol, ekstraksiyon için ideal bir çözücü olabilir. Fakat su ihtiva eden özel bir örnekte iki ayrı sıvı faz teşkil etmek yerine karışabilirler. Sıvı-katı ekstraksiyonu olarak bilinen SPE'nin dezavantajları daha azdır (Arısoy ve Şener, 1994).

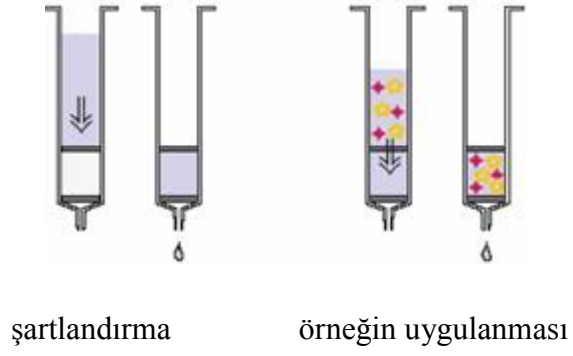
SPE yöntemi temel olarak küçük, tek kullanımlık ekstraksiyon kolon veya disklerine çeşitli tutucu maddelerin doldurulması ve sıvı örneklerini istenmeyen bileşenlerden ayırma (temizleme), yoğunlaştırma ve ileriki analiz aşamaları için örnek matriks yapısının değiştirilmesi amaçlarıyla hazırlanmış olan kolon ve disklerden geçirilmesi

esasına dayanmaktadır. Şekil 1.17.'de çeşitli ticari SPE kolon ve diskleri verilmiştir (Yavuz ve Aksoy, 2006).



Şekil 1.17. Çeşitli ticari SPE kolon ve diskleri

SPE yönteminin ilk aşamasında katı-faz uygun çözücüde koşullandırılır. Böylelikle katı-faz yüzeyindeki safsızlıklar uzaklaştırılır. Kolon içerisindeki hava giderilmiş olur. İkinci aşamasında analit katı-faz üzerinden geçirilir. Analit faz üzerinden geçirilirken, analitin bulunduğu matriks bileşenlerinden bir kısmında kolona tutunabilir. Üçüncü aşamada ise katı-faz düşük elüsyon şiddetine sahip ve katı-faz yüzeyine matriks bileşenlerinin uzaklaşmasını sağlayan çözücü ile yıkanır. Son olarak analit, matriks bileşenlerinin de aynı anda uzaklaşmasını engelleyen çözücü yardımıyla katı-faz yüzeyinden elue edilir (Camel, 2003). Şekil 1.18'de SPE yöntemi ile maddelerin ayrılma şekilleri gösterilmiştir (Macherey-Nagel, 2004).





şartlandırma

örneğin uygulanması



elüsyon

analit 

istenmeyen bileşikler 

Şekil 1.18. SPE yöntemi ile maddelerin ayrılma şekilleri

1.4.3. SPE metodunda ayrılma prensipleri

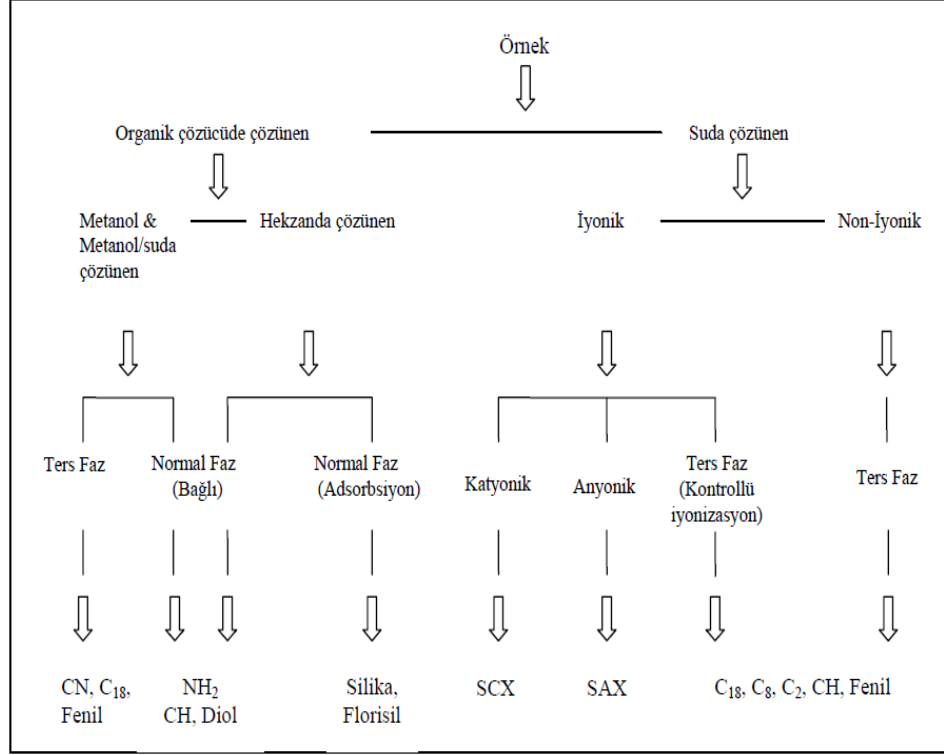
SPE metodunda maddelerin birbirinden ayrılması, analizi yapılacak maddenin molekülleri ile tutucu maddedeki etkin gruplar arasındaki moleküller arası etkileşimler sayesinde açıklanır. Analizi yapılacak madde molekülleri tutucu maddelerdeki etkin gruplara iyonik, hidrojen, dipol-dipol, dipol-indüklenmiş dipol ve indüklenmiş dipol-indüklenmiş dipol (van der Waals) bağları ile bağlanır. Bu şekilde aranan madde, matriksteki istenmeyen bileşikler ve çözücüler birbirinden ayrılmış olur. SPE metodunda kromatografik yöntemlere benzer şekilde, analiz edilecek

madde, çözücü ve tutucu maddelerin özelliklerine göre çeşitli ayırma mekanizmaları rol oynar. Belli başlı ayırma mekanizmaları olarak normal faz, ters faz, iyon değişim (katyonik ve anyonik değişim) ve moleküler eleme (size exclusion) sayılabilir. Aşağıdaki Çizelge 1.4.'de SPE metodunda sıklıkla kullanılan adsorbanlar verilmiştir (Yavuz ve Aksoy, 2006).

Çizelge 1.4. SPE metodunda sıklıkla kullanılan adsorbanlar

Adsorban	Formülü
Silika jel	SiOH
Alumina	Al ₂ O ₃
Florisil	MgSiO ₃
Oktadesil	(C18) (CH ₂) ₁₇ CH ₃
Oktil	(C8) (CH ₂) ₇ CH ₃
Etil	(C2) CH ₂ CH ₃
Siyano	CN
Fenil	C ₆ H ₅
Sikloheksil	C ₆ H ₁₁
Amino	NH ₂
Diol	COHCOH
Kuarterner amin	N ⁺
Aromatik sülfonik asit	C ₆ HSO ₃ H
Karboksilik asit	COOH

Karışık matrislerden analizi yapılacak maddelerin istenilen düzeyde ayrılarak, ideal bir örnek hazırlama basamağının gerçekleştirilmesi için doğru ayırım tekniğinin kullanılması çok önemlidir. Şekil 1.19.'da örneğin özelliğine göre seçilmesi gereken SPE ayırım tekniği gösterilmiştir (Yavuz ve Aksoy, 2006).



Şekil 1.19. Örneğin özelliğine göre seçilmesi gereken SPE ayırım tekniği

1.4.4. Katı-faz ekstraksiyonunun avantajları

- 1) Katı-faz ekstraksiyon yöntemi daha az çözücü ve ayıraç madde kullanıldığından daha ekonomik bir örnek hazırlanabilir.
- 2) Düşük miktarda örnek işlendiğinden sıvı-sıvı ekstraksiyondaki gibi emülsiyon oluşma problemi yoktur.
- 3) SPE metodu klasik sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemine göre 2/3 daha hızlı sonuç verir ve örnek hazırlama süresinin oldukça kısılmasını sağlar.
- 4) Çok pratik ve bütün laboratuvarlarda kolaylıkla uygulanabilir.
- 5) Geri kazanım oranı yüksektir ve istenilen yoğunlukta ürünler elde edilebilir. En az düzeyde örnek transferi yapıldığından yüksek geri kazanımlar ile yüksek yoğunluk ve saflıkta örnekler elde edilebilmektedir.

- 6) SPE metodunda en az düzeyde evaporasyona ihtiyaç duyulduğundan kararsız örnek oluşumu nadirdir.
- 7) Örnek, tutucu madde ve çözücüler arasında çapraz bulaşma riski düşük olduğundan yüksek doğrulukta sonuç alınabilir.
- 8) Çok sayıda örneğin aynı anda ve tekrarlanabilir şekilde işlenebilmesine olanak sağlayacak şekilde çok kolay otomasyon sağlanabilir.
- 9) Çözücü ve örneklerin az miktarlarda kullanılmasından dolayı zehirli maddelerle temas daha azdır. Ayrıca daha az cam malzeme kullanılması nedeniyle analizi yapanlar için oldukça güvenli bir metottur. Ayrıca çevreyi kirletme riski daha düşüktür (Yavuz ve Aksoy, 2006).

1.4.5. Katı-faz ekstraksiyonunun kullanım alanları

SPE metodu sahip olduğu avantajlar sayesinde özellikle çevre ve gıda, analitik biyokimya, farmasotik biyoanaliz, toksikoloji ve adli tıp, kozmetik, organik sentez vb. alanlarda günümüzde en fazla kullanılan örnek hazırlama metodlarından birisi haline gelmiştir. SPE çevresel örneklerden en çok sudaki organik kirleticilerin analizinde kullanılmaktadır. Su içerisinde $\mu\text{g/L}$ (ppb) ve daha alt düzeylerde birçok organik kirletici bulunmaktadır ve bu maddelerin saptanabilmesi için çok düşük tespit limitlerine ulaşılması gerekmektedir. SPE metodu, sudaki kirleticilerin analizinde diğer örnek hazırlama yöntemlerine göre daha yoğun ve daha saf süzüntü oluşturabilmesi ve yüksek geri kazanım oranlarına sahip olması nedeniyle tercih edilmektedir. SPE'nin örnek hazırlama amacıyla kullanıldığı su kirleticileri arasında organik klorlu ve organik fosforlu pestisitler, PCB'ler, anilinler, fenolik bileşikler, organik azot ve nitro-aromatik maddeler sayılabilir. Gıdaların besin madde analizlerinin yanı sıra, içerdikleri kimyasal ve biyolojik kirleticilerin tespit edilmesinde SPE önemli bir örnek hazırlama metodudur. Özellikle fındık gibi mikotoksin kirliliği açısından önem taşıyan gıdalarda başta aflatoksinler ve diğer mikotoksinlerin, hemen hemen bütün bitkisel ve bal, süt, peynir gibi hayvansal gıdalarda ve bebek mamalarında pestisit ve PCB'lerin, et ve et ürünlerinde steroid hormon ve PAH'ların tespit edilmesi, bu alanda SPE metodunun kullanılmasına

verilebilecek en önemli örneklerdir. Çizelge 1.5.'de görüldüğü gibi, SPE bugün birçok farklı özellikteki bileşiklerin kimyasal analizinde tercih edilen bir metottur (Yavuz, O., Aksoy, A., 2006). Çizelge 1.5.'de önemli SPE adsorbanlarının kullanıldığı analiz uygulamaları verilmiştir (Yavuz ve Aksoy, 2006).

Çizelge 1.5. Önemli SPE adsorbanlarının kullanıldığı analiz uygulamaları

Adsorban	Uygulama
Oktadesil (C18)	Polar olmayan bileşiklerin ters faz ekstraksiyonu: Suistimal edilmiş ilaçlar, asetaminofen, aminler, analjezikler, antiaritmikler, antikonvülzanlar, antiepileptikler, antibiyotikler, aromatikler, barbitüratlar, benzodiazepinler, kafein, karbonhidratlar, karboksilik asit, karotenoidler, kolesterol esterleri, esansiyel yağlar, yağ asitleri, gıda koruyucuları, fungusitler, hidrokarbonlar, hipnotikler, lidokain, yağlar, suda eriyen vitaminler, fenoller, fatelat esterleri, öncelikli öneme sahip kirleticiler (pestisitler, PAH' lar, PCB' ler), sedatifler, steroidler, sülfonamidler, yüzey gerilim düşürücüler, tetrasiklinler, teofilin, trisiklik antidepresanlar, trigliseridler
Oktil (C8)	Orta derecede polar bileşiklerin ters faz ekstraksiyonu: Öncelikli öneme sahip kirleticiler (pestisitler, PAH' lar, PCB' ler) ve oktildesil (C18) tarafından güçlü şekilde tutulan bileşikler
Fenil (C6H5)	Polar olmayan bileşiklerin ters faz ekstraksiyonu: Az tutulan hidrofobik bileşikler

Çizelge 1.5. (devam)

Siyano (CN)	Polar bileşiklerin normal faz ekstraksiyonu: Aminler, benzil alkol, suda eriyen vitaminler, PAH'lar, PCB'ler, pestisitler, fenoller, şeker alkolleri
----------------	---

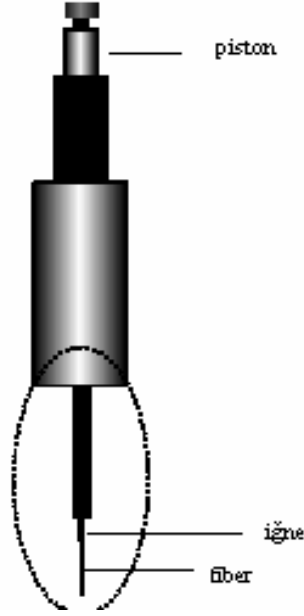
Silika jel	Polar bileşiklerin adsorpsiyonu: Aflatoksinler, alkoller, aldehidler, alkoloidler, aminler, amino asitler, amfetaminler, antibiyotikler, antioksidanlar, aromatikler, barbitüratlar, karbonhidratlar, flavinoidler, herbisitler, heterosiklik bileşikler, hidrokarbonlar, hidrokortizon, indoller, insektisitler ve diğer pestisitler, ketonlar, yağlar, nitro-bileşikler, oligofeniller, organik asitler, peroksitler, fenoller, polipeptidler, porfirinler, steroidler, terpenler, doymamış bileşikler, vitaminler
Diol (COHCOH)	Polar bileşiklerin normal faz ekstraksiyonu (silika jel'e benzer şekilde): Proteinler, peptidler, sıvı yüzey gerilim düşürücüler
Amino (NH ₂)	Zayıf anyon değişim ekstraksiyonu: Karbonhidratlar, gıda koruyucuları, metaller, nükleotidler, peptidler, sakkaridler, steroidler, şekerler, vitaminler
Diamino	Zayıf anyon değişim ekstraksiyonu: Amino asitler, metaller
Aromatik sülfonik asit (C ₆ H ₅ SO ₃ H)	Güçlü katyon değişim ekstraksiyonu: Amino asitler, katekolaminler, hormonlar, nükleik asit bazları, nükleosidler, pürinler, piramidinler, suda eriyen vitaminler
Kuarterner amin	Güçlü anyon değişim ekstraksiyonu: Antibiyotikler, siklik nükleotidler, nükleik asitler

1.4.6. Katı-faz mikroekstraksiyon (SPME)

Katı-faz ekstraksiyonun (SPE), düşük hacimli bir diğer formatı ise gaz veya sıvı kromatografi sistemlerine doğrudan monte edilebilen mikrofiberlerdir. Bu teknolojiyi ilk defa Pawliszyn ve arkadaşları tarafından 1980'li yılların sonunda geliştirmişlerdir. 1992 yılında ticari olarak piyasaya sunulmuştur (Hennion, 1999).

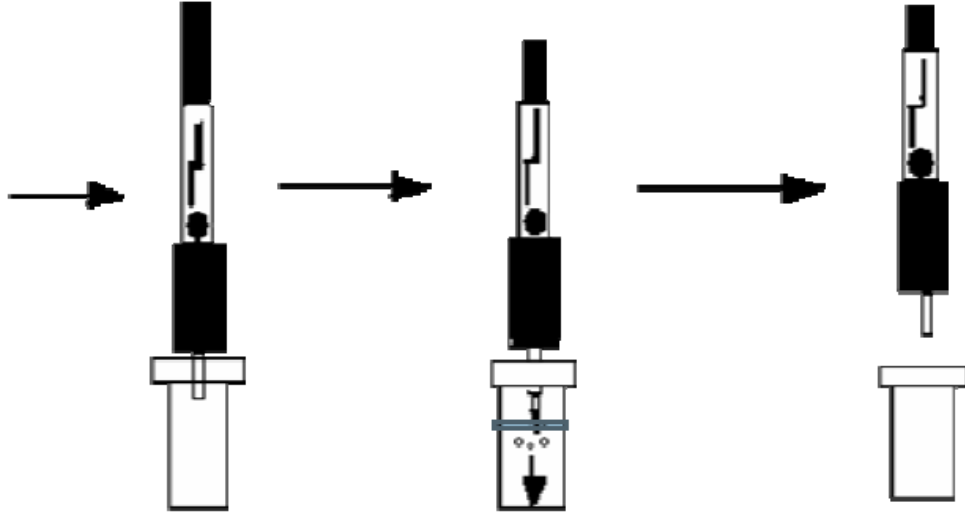
Katı-faz mikroekstraksiyon (SPME) yöntemi adı verilen bu yöntem oldukça popüler hale gelmiştir. SPME, gaz veya sıvı kromatografi sistemlerine monte haldeki kapalı vial veya headspace ünitelerine doğrudan konulmuş sıvı veya gaz örneklerden,

aranan maddelerin çok küçük partiküllü silika elyaf yardımıyla ayrılması tekniğidir (Yavuz ve Aksoy, 2006). Şekil 1.20.'de basit bir SPME cihazı şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 1.20. Basit bir SPME cihazı

SPME yöntemi iki aşamada gerçekleşir. İlk olarak analitin örnek ile fiber kaplama arasında dağılması sağlanır. Böylece örnek matrisinden adsorban polimer kaplama üzerine ekstrakte olur. Uygun bir adsorpsiyon süresinden sonra fiber yüzeyinde biriken analitin analitik bir cihaza desorbe edilmesi sağlanır (Ercan, 2006). SPME tekniği ile ekstraksiyon aşaması Şekil 1.21.'de gösterilmektedir (Harmon, 1997).



Şekil 1.21. SPME ile ekstraksiyon aşaması

1.4.7. Katı-faz mikroekstraksiyonun avantajları

- 1) SPME metodu kolaylık uygulanabilir, basit, ucuz ve hızlıdır.
- 2) Ekstraksiyon çözücü gerektirmez. Böylelikle çözücü sarfiyatı olmaz.
- 3) Analitin fiber kapla ile dengeye gelmesi için beklenen süre kısadır.
- 4) Katı faz yüzeyinde toplanan analitler gaz kromatografisine enjekte edilebilir.
- 5) Düzgün yüzeyli sıvı kaplamaların kullanılabilmesi tıkanma problemlerini ortadan kaldırır.

Dezavantajları ise;

- 1) Fiber çok çabuk kırılabilir.
- 2) Fiber kaplama ile analitin çok az bir kısmı ekstrakte edilebilir.
- 3) SPME metodu için sınırlı sayıda polimer kaplama kullanılabilir.
- 4) Nitel analizler için kalibrasyona ihtiyaç duyulur (Wersinki, 1999).

1.5. Elektrokimyasal Kontrollü Katı-Faz Mikroekstraksiyon (EC-SPME)

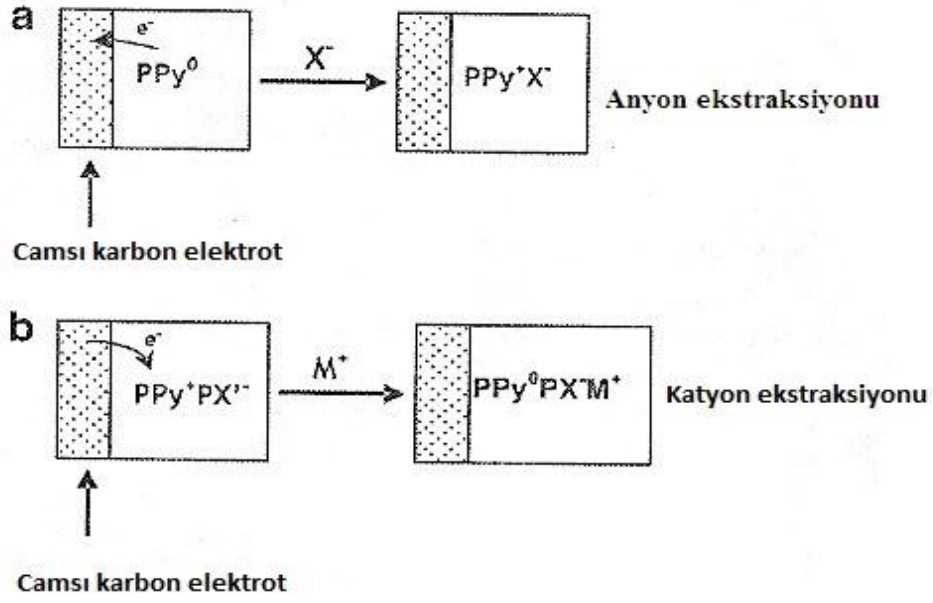
EC-SPME yöntemi katı-faz mikroekstraksiyon yönteminin elektrokimya ile kombinlenmesiyle oluşan yeni bir yöntemdir. EC-SPME iletken polimer kullanabilmesiyle elektrokimyasal modüler sıvı kromatografi (EMLC) ile benzerdir. Sabit fazdaki gibi indirgenme ya da yükseltgenme yükünü elektrokimyasal olarak kontrol edebilmektedir. Bu nedenle EC-SPME, normal SPME yöntemine göre daha hızlıdır (Pragst, 2007).

Burada amaç elektrokimyasal katı-faz ekstraksiyon prosesinin, ekstraksiyon ve desorbsiyonunun elektroda uygulanan gerilimin kolayca kontrol edilmesidir (Hussain, 2005).

Elektrokimyasal kontrollü katı-faz mikroekstraksiyon (EC-SPME) yöntemi nötr türler, katyonlar ve anyonların tayini için kullanılabilen çok yönlü bir yöntemdir. Bu elektrokimyasal kontrollü sistem, seçici örnek hazırlamada büyük fırsatlar sunmaktadır (Collins and Arrigan, 2009).

EC-SPME’de iletken polimerlerin kullanılmasının önemi polimerin yükseltgenmesi ve indirgenmesi ile kaplamanın yükünün değiştirilmesidir. Bu gerilim kontrollü iyon değişimi, iyonların ve önceki geleneksel SPME’nda türevlendirilmesine ihtiyaç duyulan analitlerin ayrılması için kullanılabilir. Elektrokimyasal desorbsiyon, normal SPME desorbsiyonuna göre daha hızlıdır. Bu teknik küçük örnek hacimlerinin tayini için mikro analitik sistemlerle birleştirilebilir (Hussain, 2005).

İletken polimerlerin temeline dayanan ekstraksiyonlar, iletken polimerin elektrokimyasal redoks değişimlerini temel almaktadır. Polimerin iletken ve iletken olmayan durumlardaki redoks geçişleri katkı iyonlarının taşınmasına neden olurlar ve polimer filminin içindeki ve dışındaki yük dengesini sağlarlar. Şekil 1.22.’de katyonların ve anyonların ekstraksiyonu için kullanılan polipirolün genel davranışı gösterilmiştir.



Şekil 1.22. Katyonların ve anyonların ekstraksiyonun için kullanılan polipirrolün genel davranışı

Genel olarak; eğer anyon mobilitesi yüksekse anyonları iletken polimer film içine alır ve filmde anyon değişimi gerçekleşir. Polimer film içine düşük mobilitede anyonların dahil edilmesi, tipik olarak karşıt anyonların kendileri, kation değiştirici olarak işlev yapmasına neden olur. İlk durumda, uygun bir pozitif potansiyel uygulandığında polimer yükseltgenir ve pozitif olarak yüklenmiş polimer tarafından anyonlar absorbe edilir. Negatif potansiyel uygulanmasıyla polimer indirgenir ve polimer nötral hale geri döner. Anyon ekstraksiyonu ve desorpsiyonu oluşmuştur. Benzer olarak kation ekstraksiyonları için baskılanan karşıt anyon polimer içerisine gömülür. Negatif potansiyel uygulandığında, kation negatif polimer yüzeyine gider ve kation pozitif bir potansiyelle serbest bırakılır. Kation ekstraksiyonu ve desorpsiyonu gerçekleşmiş olur (Collins and Arrigan, 2009).

Hazırlanması ve birçok farklı bileşikler ile etkileşim yeteneği kolay olmasından dolayı polipirrol en sık incelenen iletken polimerdir. Şekil 1.23.'de polipirrolün polimer iletkenliğinin düşük olduğu nötral kimyasal yapısı verilmiştir.



Şekil 1.23. Polipirolün polimer iletkenliğinin düşük olduğu nötral kimyasal yapısı

Çeşitli araştırma grupları farklı fonksiyonel gruplar (fenil, oksijen ve sülfür) dahil edilmiş polipirol kullanmış yada farklı karşıt iyonlarla polipirol filmlerinin performanslarını incelemişlerdir. Kullanılan farklı karşıt iyonlar polisitrensülfonat, p-toluensülfonat, klorür ve perklorat içermektedir. EC-SPME yönteminde anyonik katyonik ve nötral analitlerin matris ayrılması başarılı olmuştur. Çizelge 1.6.'da özet olarak anyonlar, katyonlar ve nötral bileşiklerin iletken polimerlere dayalı elektrokimyasal kontrollü ekstraksiyonları verilmiştir (Collins and Arrigan, 2009).

Çizelge 1.6. Anyonlar, katyonlar ve nötral bileşiklerin iletken polimerlere dayalı elektrokimyasal kontrollü ekstraksiyonları

Ekstraksiyon Tekniği	İletken Polimer	Ekstrakte edilen İyonlar	Ekstraksiyon Matrisi	Dedektör	Tayin Limiti
EC-SPME	Poli(3-metiltiyofen)	Arsenat anyonu (AsO ₄ ³⁻)	Arsenat sulu çözeltisi	ICP-MS	210.4±2.3 pg
EC-SPME	PPY-Cl	Perklorat anyonu (ClO ₄ ⁻)	Su örneği	FIA-ESI-MS	100 ng mL ⁻¹

Çizelge 1.6. (devam)

Akış hücresi ile EC-SPME	Polipirol (PPY)	Bromür anyonu (Br ⁻)	Çeşme suyu	ICP-MS	3 µM
EC-SPME	Poli(pirol-sülfat-β-siklodekstrin) (PPY-SβCD)	K ⁺ Na ⁺	KCl çözeltisi NaCl çözeltisi	HPLC	N/A
EC-SPE	Polipirol (PPY) ve aşırı yükseltgenmiş sülfolanmış polipirol (OSPPY)	Cl ⁻ NO ³⁻ SO ₄ ²⁻ Ca ²⁺ Mg ²⁺	Su örneği	IC	1 ng mL ⁻¹ 3 ng mL ⁻¹ 4 ng mL ⁻¹ 2 ng mL ⁻¹ 2 ng mL ⁻¹
EC-SPE	Poli(3-dodesiltiyofen) (P3DDT)	Arsenobetain (AsB) nötral	Matris örneği (sulu ortam)	HPLC- ICP-MS	N/A
EC-SPME	Poli(3-oktiltiyofen)	Arsenobetain (AsB) nötral	AsB katkılı su örneği	HPLC- ICP-MS	14 ng mL ⁻¹

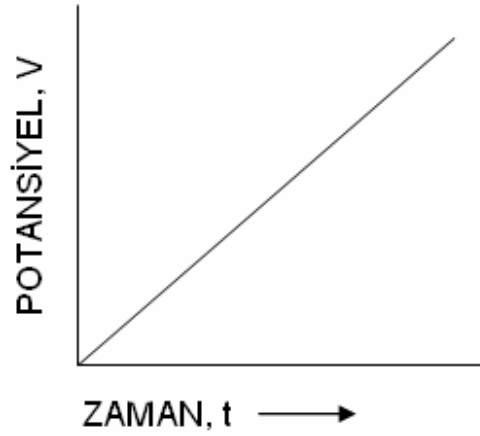
1.6. Voltametrik Yöntemler

Akım-gerilim eğrisindeki difüzyon akımının büyüklüğü çözeltildeki iyon derişimine, yarım dalga potansiyelinin yeri ise iyon türüne bağlı olarak değişmektedir. Bu değişmelerden yararlanılarak akım-gerilim eğrileri yardımıyla çözeltildeki iyonların sırayla nicel ve nitel analizleri yapılabilmektedir. Bu yoldan yapılan analize genel olarak voltametri denir (Sarıkaya, 2007).

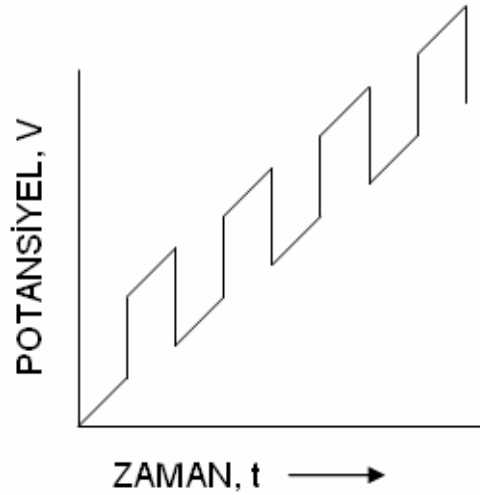
Voltametri de genel olarak kullanılan çalışma elektrotları, polarizasyonu arttırmak için, yüzey alanları çoğunlukla birkaç milimetrekare ve bazı uygulamalarda ise birkaç mikrometre veya daha küçük olan mikroelektrotlardır (Skoog et al., 2007).

Voltametrde, çalışma elektrodunun gerilimi sistematik olarak değiştirilirken, akım ölçülür. Elektroda, zamana göre değişimi çok farklı gerilimler uygulanabilir ve gerilim-zaman fonksiyonlarına uyarma sinyali denir (Skoog et al., 2007).

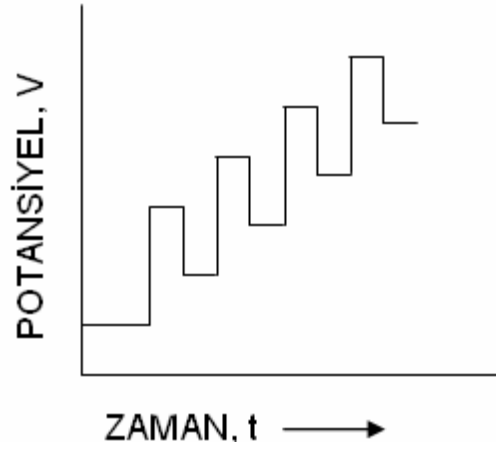
Voltametrde, bir mikroelektrot içeren elektrokimyasal hücreye değiştirilebilir bir potansiyel “uyarma sinyali” uygulanır. Voltametrde en çok kullanılan uyarma sinyallerinden dördü Şekil 1.24.’te verilmiştir (Bond, 1980).



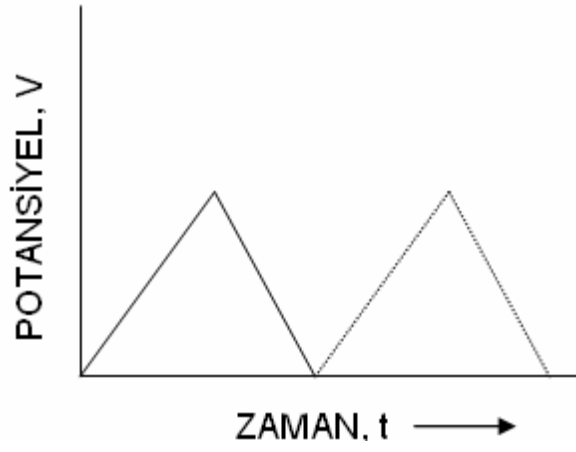
a) Doğrusal taramalı voltametri



b) Diferansiyel puls voltametri



c) Kare dalga voltametri



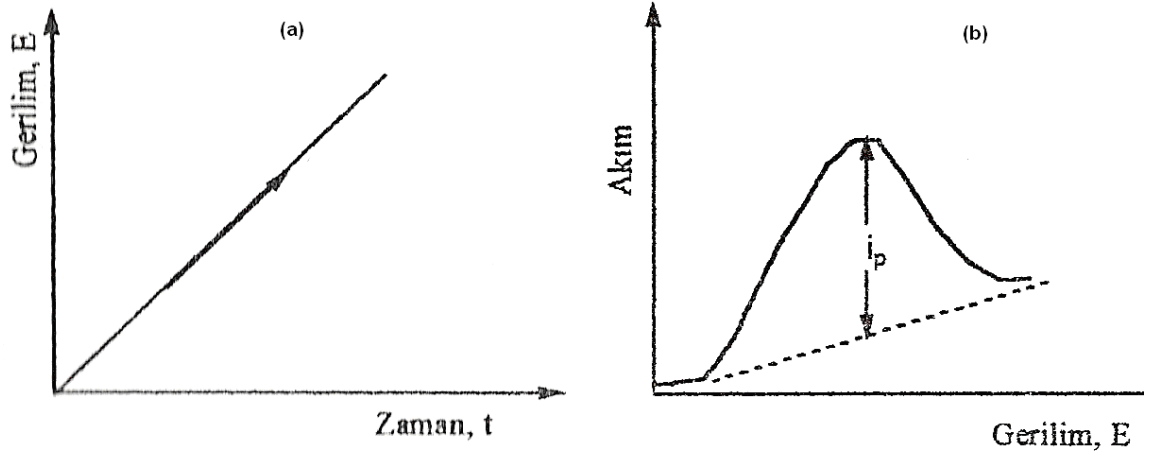
d) Dönüşümlü voltametri

Şekil 1.24. Voltametri de en çok kullanılan uyarma sinyalleri

1.6.1. Doğrusal taramalı voltametri

İlk ve en basit voltametrik yöntemler, çalışma elektrodunun potansiyelinin 2-5 mV/s'lik tipik bir hızla artırıldığı yada azaltıldığı doğrusal taramalı yöntemlerdir (Skoog et al., 2007).

Elektroaktif bir madde içeren durgun bir çözeltide bir çalışma elektrodu ile referans elektrot arasına zamanla doğrusal değişen bir potansiyel programı uygulanır. Çalışma elektrodu ile karşıt elektrot arasında oluşan akım ölçülür (Yıldız vd., 1997). Şekil 1.25.'te Doğrusal-taramalı voltametri (a) gerilim taramasının zamanla değişimi ve (b) elde edilen voltamogram verilmiştir.



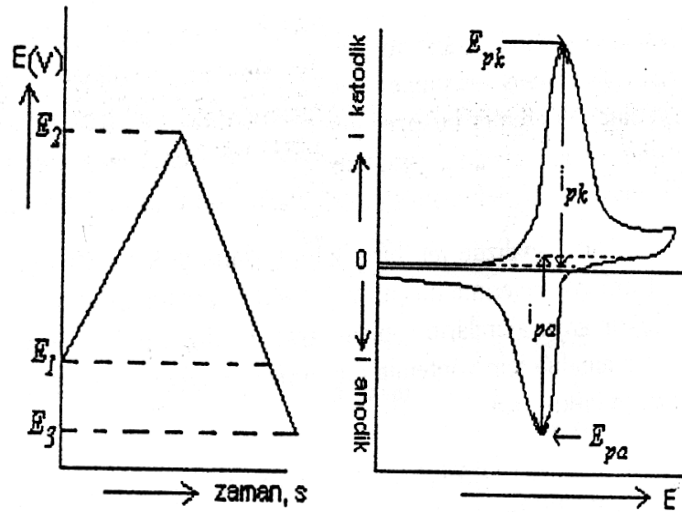
Şekil 1.25. Doğrusal-taramalı voltametri (a) gerilim taramasının zamanla değişimi ve (b) elde edilen voltamogram

Genellikle mikroamper mertebesinde olan akım, çalışma elektroduna uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak grafiğe geçirilir, buna voltamogram denir (Skoog et al., 2007).

1.6.2. Dönüşümlü voltametri

Dönüşümlü voltametri (CV), önemli ve yaygın kullanılan bir elektroanalitik tekniktir. Nicel amaçla kullanımı seyrek olmakla beraber, yükseltgenme/indirgenme reaksiyonlarının incelenmesinde, reaksiyon ara ürünlerinin gözlenmesinde ve elektrotlarda oluşan ürünlerin oluşum sonrası reaksiyonlarını yakalamada çok yaygın olarak uygulanabilmektedir (Skoog et al., 2007).

Dönüşümlü voltametri de ileri yönde uygulanan potansiyel taraması belirli bir değere ulaştıktan sonra yine doğrusal olarak azalacak biçimde ters çevrilir. Böylece analitin yükseltgenme ve indirgenme özellikleri aynı anda incelenebilir. Dönüşümlü voltametrinde ileri ve geri yöndeki potansiyel tarama hızları aynı tutulabildiği gibi farklı tarama hızları da kullanılabilir. İleri ve geri yönde yapılan tarama bir kez ya da birçok kez yapılabilir. Bu yöntemle elde edilen potansiyel-akım cevap eğrisine de ‘‘ dönüşümlü voltamogram’’ denir (Yıldız vd., 1997). Şekil 1.26.’da a) Dönüşümlü voltametrinde uygulanan potansiyelin zamanla değişmesi, b) tersinir bir elektrot olayı için akım-potansiyel eğrisi verilmiştir.



Şekil 1.26. a) Dönüşümlü voltametrinde uygulanan potansiyelin zamanla değişmesi
b) tersinir bir elektrot olayı için akım-potansiyel eğrisi

Dönüşümlü voltametri, organik ve anorganik kimyada yaygın olarak kullanılmaktadır. Elektroaktif türler içeren sistemleri incelemek için akla gelen ilk teknik budur (Skoog et al., 2007).

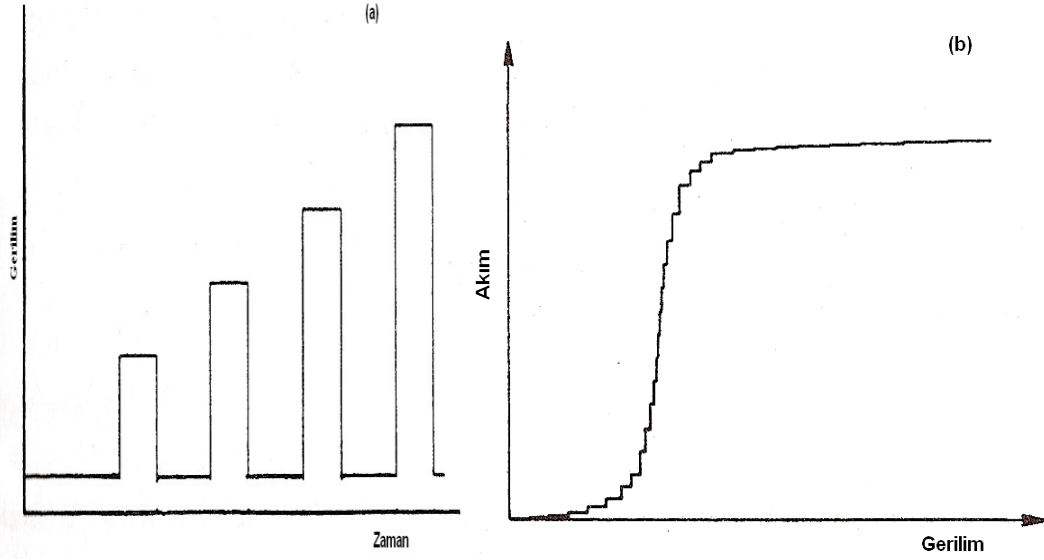
1.6.3. Puls voltametri

Puls voltametri yöntemleri, voltametrik ölçümlerdeki dedeksiyon limitlerini düşürmek amacıyla ilk kez Barker ve Jankin tarafında ortaya konulmuştur. Çeşitli puls voltametri yöntemleri gerilim adımlarına karşı oluşan akımın örneklenmesi temeline dayanır. Birbirini izleyen bu gerilim adımları, istenilen aralıklarla çalışma elektroduna uygulanır. Uygulanan bir gerilim adımından sonra oluşan yükleme akımı eksponansiyel olarak hızlıca ihmal edilebilir değerlere düşer ancak faradayik akım daha yavaş azaldığından kolayca ölçülebilmektedir. Bu durumda yükleme akımı ile faradayik akımlar arasındaki ayırım etkin bir şekilde yapılabilmektedir (Perçin, 2008).

Puls voltametri ikiye ayrılır:

1.6.3.1. Normal puls voltametri

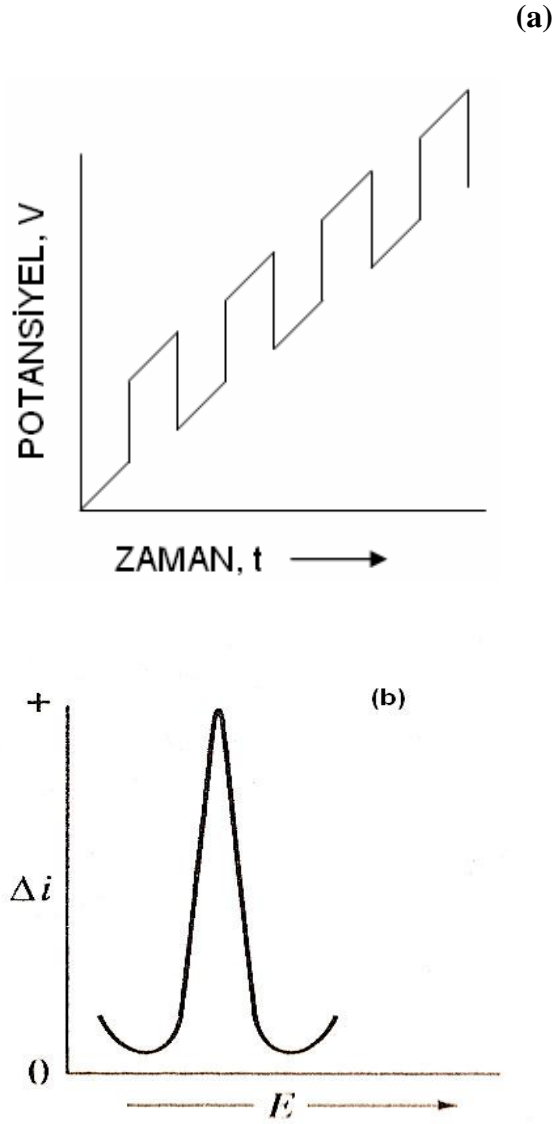
Normal puls voltametri yönteminde şiddeti giderek artan bir seri puls istenen zaman aralıklarında çalışma elektroduna uygulanmaktadır. Uygulanan pulsların şiddetleri her seferinde lineer olarak artırılırken elektrot, pulslar arasında analitin reaksiyonuna neden olmayacak sabit bir gerilimde tutulmaktadır. Akım puls uygulamasının sonuna doğru, yani yükleme akımının yaklaşık sıfır olduğu durumda ölçülmektedir. Ölçülen akım değerleri gerilime karşı grafiğe geçirildiğinde, sigmoidal şeklinde voltamogram elde edilmektedir (Perçin, 2008). Şekil 1.27.'de Normal puls voltametri yönteminde elektroda uygulanan potansiyel programı ve elde edilen akım-potansiyel eğrisi verilmiştir.



Şekil 1.27. Normal puls voltametrisinde (a) uyarma sinyali ve (b) elde edilen voltamogram

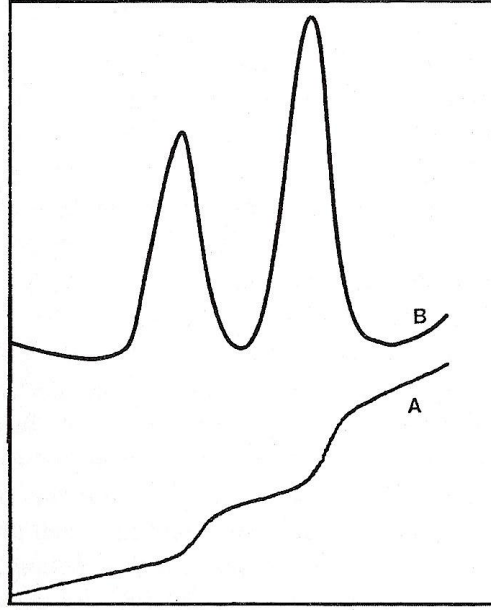
1.6.3.2. Diferansiyel puls voltametrisi

Diferansiyel puls voltametri eser miktardaki organik, inorganik ve metalik iyon türlerin tayini için son derece kullanışlı bir yöntemdir. Bu yöntemde lineer olarak artmakta olan gerilim üzerine sabit şiddette bindirilen pulslar, istenilen zaman aralıklarında çalışma elektroduna uygulanmaktadır (Şekil 1.28.a). Bu yöntemde akım, puls uygulamasından hemen önce ve puls uygulamasının sonuna doğru yani yükleme akımının yaklaşık sıfır olduğu durumda olmak üzere iki kez ölçülmektedir. Akımlar arasındaki fark gerilime karşı grafiğe geçirildiğinde pik şeklinde bir voltamogram elde edilmektedir (Şekil 1.28.b). Pik gerilimi, elde edilen pikin tepe noktasındaki gerilimdir ve pik yüksekliği direkt olarak analitin derişimi ile orantılıdır (Perçin, 2008).



Şekil 1.28. Diferansiyel puls voltametrisinde (a) uyarma sinyali ve (b) elde edilen voltamogram ($\Delta i = ES_2 - ES_1$)

Diferansiyel puls ölçümlerinin pik şeklinde olması, yükseltgenme gerilimleri yakın olan türlerin birbirinden ayrılmasını mümkün kılmaktadır (Şekil 1.29.). Çeşitli durumlarda 50 mV kadar farklı gerilimlerde pikler elde edilebilmektedir. Kantitatif tayin sadece pik gerilimine değil aynı zamanda pik yarı yüksekliğindeki pik genişliğine de bağlıdır ve pikin genişliği elektron stokiyometrisiyle ilişkilidir (Perçin, 2008).

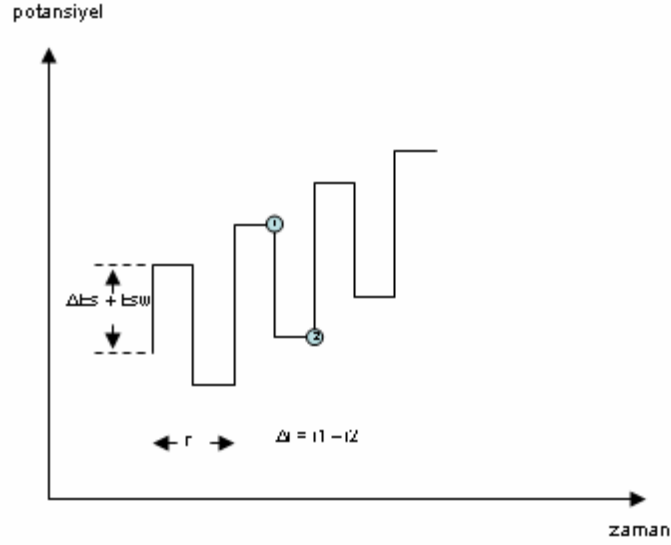


Şekil 1.29. 1 mg/L kadmiyum ve kurşun iyonları karışımı için (A) normal puls ve (B) diferansiyel puls voltamogramları

Puls şiddeti ve gerilim tarama hızının seçimi hassasiyet, hız ve kararlılığı etkilemektedir. Örneğin, geniş puls şiddetleri geniş piklere neden olmaktadır. Diferansiyel puls ölçümlerinde genellikle 25-50 mV arasındaki puls şiddetleri ve 5 mV/s tarama hızı kullanılmaktadır (Perçin, 2008).

1.6.4. Kare dalga voltametri

Kare dalga voltametri son derece hızlı ve duyarlı olma üstünlüğü olan bir puls polarografi tekniğidir. Voltamogramın tamamı 10 ms'den daha kısa bir sürede elde edilir. Damlayan civa elektrodu ile tarama, bir damla ömrünün son birkaç saniyesi içinde, yükleme akımı hemen hemen sabitken gerçekleştirilir. Kare dalga voltametri asılı civa damla elektrodu ve kromatografik dedektörler ile kullanılmaktadır (Skoog et al., 2007). Şekil 1.30.'da bir kare dalga voltametrisinde uyarma sinyalinin oluşumu ve akım cevabı Δi , 1 potansiyelindeki akımdan 2 potansiyelindeki akımı çıkarılarak bulunması verilmiştir.

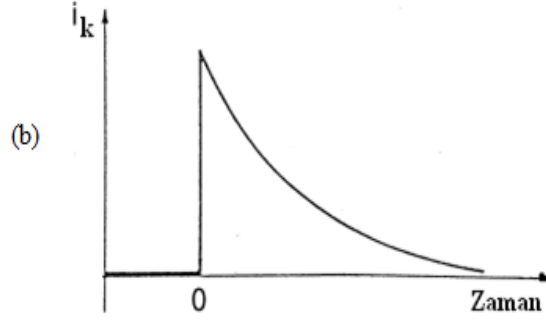
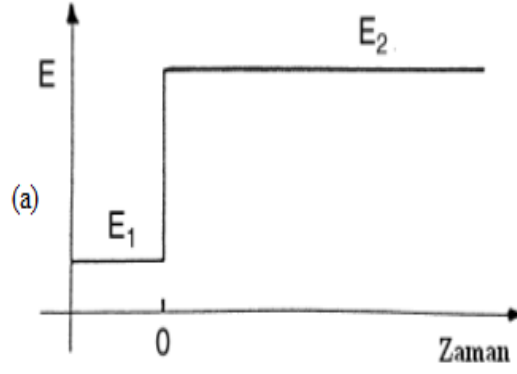


Şekil 1.30. Bir kare dalga voltametrisinde uyarma sinyalinin oluşumu. Akım cevabı Δi , 1 potansiyelindeki akımdan 2 potansiyelindeki akımı çıkarılarak bulunur

Günümüzde birkaç firma kare-dalga voltametri cihazlarını ticari olarak piyasaya sunmuştur. Bu tekniğin, ilerde organik ve anorganik analizde büyük önem kazanacağı kesin gibidir. Ayrıca, kare-dalga voltametrisinin sıvı kromatografi için dedektör olarak kullanılabileceği düşünülmektedir (Skoog et al., 2007).

1.6.5. Sabit gerilimde voltametri (Kronoamperometri)

Durgun bir çözeltide çalışma elektrodu ile karşılaştırma elektrodu arasına, incelenen sistemin voltamogramında plato bölgesinde sabit bir gerilim değeri uygulanırsa, (Şekil 1.31. a) basit bir elektrot tepkimesi için zamanın karekökü ile azalan bir akım oluşur. (Şekil 1.31. b) Uygulanan sabit bir gerilimde akımın zamanla ölçüldüğü bu yöntemle sabit gerilimde voltametri (kronoamperometri) denir (Yıldız vd., 1997).

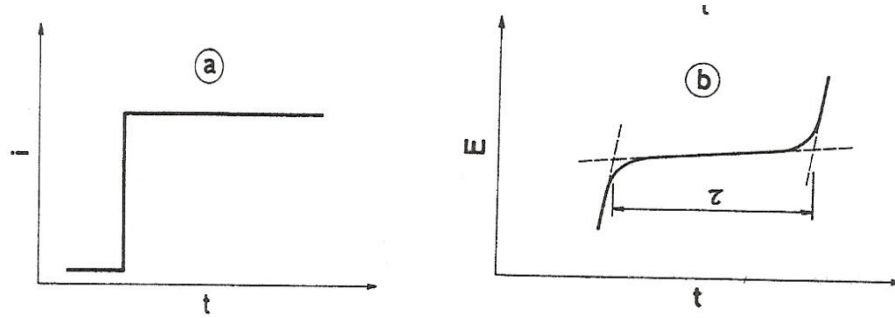


Şekil 1.31. Kronoamperometride (a) uygulanan gerilim programı (b) elde edilen akım-zaman eğrisi

1.6.6. Sabit akımda voltametri (Kronopotansiyometri)

Çalışma mikroelektrodu ile karşıt elektrot arasına sabit bir akımın uygulandığı bir elektrokimyasal hücrede çalışma elektrodunun karşılaştırma elektroduna göre gerilimin zamanla değişmesinin ölçüldüğü yonteme sabit akımda voltametri (kronopotansiyometri) denir. Hücrede bir tek elektroaktif madde bulunduğu durumda elektrotlar arasına sabit bir akımın uygulanması ile elektrot yüzeyine yakın bölgede bulunan madde elektrot tepkimesine girer. Bu bölgedeki madde kaybını önlemek için çözültiden elektrot yüzeyine doğru difüzyon ile madde aktarımı başlar. Kütle

aktarımı hızının, elektrot tepkimesi hızından daha yavaş olduğu durumda, belli bir süre sonra, maddenin yüzeye yeterince hızlı bir biçimde aktarılmaması nedeniyle, elektrot yüzeyindeki derişimi sifira düşer. Akımın uygulanmaya başlanmasından yüzey derişiminin sifir olduğu zamana kadar elektrot gerilimi, elektrot ile tepkimeye giren maddenin formal gerilimi civarında değerler alır. Elektrot yüzeyinde madde derişimi sifira ulaşınca, difüzyonla gelebilen madde miktarı, uygulanan akımın tümünün harcanmasına yetmez. Bu kez sistem uygulanan akımın harcanabileceği yeni bir elektrot tepkimesi arar. Bu tepkime, ortamda bulunabilecek başka bir elektroaktif maddenin elektrot tepkimesi ya da ortamdaki çözücü veya destek elektrolitin elektrotla girebileceği bir tepkime olabilir. Bu durumda gerilim değeri birden bire, başka bir elektrot tepkimesi için geçerli olan formal gerilim değerleri civarına atlar. Şekil 1.32.'de, bu yöntemde elektroda uygulanan akım programı ve elde edilen gerilim zaman eğrisi görülmektedir (Yıldız vd., 1997).



Şekil 1.32. Kronopotansiyometri yönteminde (a) elektroda uygulanan akım programı, (b) elde edilen gerilim-zaman eğrisi

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Izgi ve arkadaşları (2000), kan serumunda civa tayini için grafit fırın atomik absorpsiyon spektrometresi (GFAAS) yöntemini kullanmışlardır. Civa, altın kaplama grafit tüp içerisinde azot ile kontrol edilerek kalay klorür çözeltisi ile birlikte reaksiyon hücrelerinde metal buharına dönüştürülmüştür ve daha sonra atomize edilmiştir. Civa tayini duyarlılığına deneysel faktörlerin etkisi, iki seviyeli faktöriyel tasarımlar kullanılarak incelenmiştir. Sonuç olarak çözelti hacminin en önemli parametre olduğu bulunmuştur.

Hashemi and Rahimi (2007), yaptıkları çalışmada civa tayini için elektrotermal atomik absorpsiyon yöntemi ile headspace katı-faz mikro ekstraksiyon (HS-SPME) yöntemini birlikte kullanarak basit ve oldukça duyarlı yeni bir yöntem geliştirmişlerdir. Bu yöntemde içerisinde çözelti bulunan ağzı kapalı şişenin tepe boşluğuna monte edilen altın tel, sodyum tetrahidroborat ilavesiyle oluşturulan civa buharının toplanması için kullanılmıştır. Altın tel, daha sonra elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresi cihazının grafit fırın örnek giriş deliğine yerleştirilmiştir. 600 °C atomizasyon sıcaklığında, civanın hızla telden desorpsiyonu sağlanmış ve yüksek hassasiyet ile tespit edilmiştir. Faktöriyel tasarım ve cevap yüzey analiz yöntemleri civa sinyalini en yükseğe çıkarmak amacıyla değişkenlerin optimizasyonu yapılmıştır. 0,75 mm çapında altın tel kullanılarak, yaklaşık 8 mL örnek hacmi ve 1 dakika yapılan ekstraksiyon ile 10 µl direk enjeksiyon ve sıradan elektrotermal atomlaştırıcılı atomik absorpsiyon spektroskopisi (ETAAS) kıyaslandığında civa tayini duyarlılığının ekstraksiyon yönteminde 10^4 kat arttığı belirlenmiştir. Tayin limiti $0,006 \text{ ng mL}^{-1}$ ve bağıl standart sapma değeri % 4,6'dır. Yöntem endüstriyel atık suların ve ton balığı örneklerinde civa tayininde başarıyla uygulanmıştır.

Murillo et al. (2001), toplam civa tayini için emisyon kaynağı olarak mikrodalga indüklenmiş plazma kullanan bir sistemin optimizasyon çalışmalarını yapmışlardır. Sistemin bileşenlerinden akış enjeksiyon bölümünün de civanın azaldığı, altın/platin toplayıcı üzerinde civanın biriktiği ve emisyon kaynağına taşındığı belirtilmiştir. Bu

deneyde plazma koşulları, desorpsiyon ve civa buharı üretimi ile ilgili parametrelerin optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Yöntemin civa için tayin limiti 14 pg mL^{-1} dir.

Abbas ve Mostafa (2003), yaptıkları bir çalışmada civa iyonunun hassas ve seçici olarak tayini için tetraazolyumtriiodomerkurat ile modifiye edilmiş karbon pasta elektrotlar geliştirmişlerdir. Elektrodun $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de, $1,0 \times 10^{-3}$ - $6,0 \times 10^{-6}$ M $[\text{HgI}_3]$ konsantrasyon ve 4,0-9,0 pH aralığında, $4,0 \times 10^{-6}$ M gözlenebilir sınırı ve $55,5 \pm 0,4$ mV anyonik eğilim ile kararlı ve yakın-Nernst cevabı verdiği gösterilmiştir. Bazı metal iyonlarının iyodo komplekslerinin yanında girişim yapan anyonların birçoğunun da seçicilik katsayılarına bakılmıştır. Bakılan iyonların çoğunun yarattığı girişim düzeyinin ihmal edilebilir olduğu sonucuna varılmıştır. Sulu çözeltilerdeki 1-200 $\mu\text{g/mL}$ civanın tayininde, %98,5 ortalama geri kazanım ve 50,0 $\mu\text{g/mL}$ 'de %1,6 bağıl standart sapmanın olduğu görülmüştür. Bu çalışmada atık su, metal amalgamlar ve diş alaşımında civanın doğrudan tayin edilmesinde geliştirilen elektrot ile elde edilen sonuçların, soğuk buhar atomik absorpsiyon spektrometri yöntemi ile elde edilen sonuçlarla karşılaştırılabilir olduğu gösterilmiştir.

Zeqli et al. (2004), yaptıkları çalışmada suda civa(II) gibi türlerin tayininde duyarlılık ve seçiciliği arttırmak için basit bir yaklaşım sunmuşlardır. Bu teknik iki adıma dayanmaktadır. İlk olarak elektropolimerizasyon yöntemiyle poly(3-methylthiophene) (P3MT) kaplanmış altın elektrot, ağır metal ihtiva eden çözeltiye daldırılmış ve uygun gerilimde 30 dakika civa(II) absorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. İkinci adım da elektrokimyasal hücrede analit çözeltisinden elektroda transfer edilen civa (II) voltametrik tayin için elektrokimyasal hücreye geri bırakılmıştır. Dönüşümlü voltametri yöntemiyle $+0,35 \text{ V}$ 'da metalik civanın civa(II)'ye yükseltgenmesine ait anodik pik; $+0,4 \text{ V}$ 'da da civa(II)'nin metalik civaya indirgenmesine ait küçük bir katodik pik gözlenmiştir. P3MT elektrot ile yapılan DVP ölçümlerinde 10^{-8} - 4×10^{-6} M derişim aralığında, anodik pik akımı ile derişim arasında lineer ilişki gözlenmiştir. Tayin limiti 10^{-10} M olarak bulunmuştur ($S/N > 3$). Ekstraksiyon metodunun performansına, elektropolimerizasyon zamanı, pH ve girişim yapan iyonların etkileri incelenmiştir.

Temsamani et al. (2002), katyonik analitlerin ekstrakte edilmesi için EC-SPME yöntemiyle çalışmışlardır. Katyon ekstraksiyonları için polimer olarak poly(pirol-

sülfonat β -siklodekstrin) (PPy-S β CD) kullanmışlardır. Polimer yapısında sülfat gibi büyük anyonik türlere sahiptir. Bu nedenle yüksek kapasiteli katyon değiştirici özelliği vardır. SPME yöntemiyle potasyum iyonunun ekstraksiyonu potansiyel kontrollü ve potansiyel kontrolsüz olarak yapılarak karşılaştırılmıştır. Potansiyel kontrollü SPME yöntemiyle, potasyum iyonunu çekme ve bırakma oranlarının her ikisinin de yüksek ölçüde arttığını bulmuşlardır. Benzer sonuçlar sodyum için bulunamamıştır. Sodyum polimer içerisindeki sülfat gibi türlerle afinite nedeniyle geri dönüşümsüz bağlar yapmıştır. Potasyum iyonunun bu polimerin kullanıldığı seçici ekstraksiyon ile NaCl ve KCl gibi karışımlardan ayrılabilmesi mümkündür sonucuna varmışlardır.

Song and Shiu (2001), elektrokimyasal kontrollü olarak polipirolle modifiye edilmiş camsı karbon elektrot kullanarak gümüş türlerinin tespit edilebileceğini bildirmişlerdir. Gümüş iyonları örnek çözeltisinden ekstrakte edilebilirken bakır ve civa gibi türler çözeltide bulunduğunda bu iyonlar önemli ölçüde girişim yapmaktadırlar. Buldukları bu metotla solüsyon içerisinde civa ya da bakır olmadığı zaman 0,05 ppm seviyesine kadar gümüş tespit edilebilmiştir.

Liljegren and Nyholm (2003), EC-SPME yönteminin yeni bir formunu sunmuşlardır. Altın mikroelektrotlar yüzeyine elektrokimyasal olarak kapladıkları polipirol ileten polimerinin kullanıldığı, mikroakışkan temeline dayalı cihaz geliştirmişlerdir. Akış, elektrot dizileri üzerine dikey olarak konumlanmış kılcallar tarafından kontrol edilmiştir. Polimer kaplı elektrotlar çip tabanına yerleştirilmiş ve iyonlar bu elektrotlar üzerinden ekstrakte edilmiştir. Bu elektrotlarda potansiyel kontrollü ekstraksiyonlar meydana gelmiştir. Teknik, normal EC-SPME ile aynı prensip üzerinden çalışmıştır. Küçük elektrotlar ve akış kanalları, bir kapiler sıvı dağıtım sistemi olarak küçük hacimlerden analitin desorpsiyon ve absorpsiyonunu sağlar. Mikroakış-EC-SPME yaklaşımı kullanılarak 210 kat ön deriştirme faktörü ve 180 saniye ekstraksiyondan sonra Cl⁻ anyonu için tayin limiti 625 nM olarak bulunmuştur.

Liljegren et al. (2005), yaptıkları çalışmada akış hücrelerini incelemişlerdir ve anyonların potansiyel kontrollü ekstraksiyon ve desorpsiyonunun katı-faz ekstraksiyon ortamı olarak görev yapan polipirol kaplı elektrotlar ile ince tabaka

akımı hücrelerinde yapılabileceğini göstermişlerdir. Yüzey alanını ve ekstraksiyon verimini arttırmak için akış hücresinde bütün kanal polipirol polimeri ile doldurularak elektropolimerizasyon işlemi yapılmıştır. Sonuçlar EC-SPME yönteminin MS tayininden önce bir önderiştirme adımı olarak kullanılabileceğini göstermektedir. Bu yöntemle 9 dakika ekstraksiyon işlemi sonucunda 250 µL çeşme suyu örneğinden 3 µM konsantrasyonunda brom tayini elde edilebilmiştir.

Guo et al. (1996), eser miktardaki civanın ölçümleri için EC-SPME yönteminin kullanılabileceğini göstermişlerdir. Civanın toksik etkisinin çok yüksek olmasından dolayı, çevredeki materyallerden tayin edilmesi çok önemlidir. Bu çalışmada, civa birikimi elektrokimyasal olarak yapılmıştır ve özel bir püskürtme aygıtı içerisinde termal desorpsiyon iyon tutucu GC-MS tespitleri ile birlikte kullanılmıştır. Sabit fazı 10 nm altın ile kaplanmış 140 nm karbon çelik elektrot oluşturmaktadır. Civa başlangıçta bir süre için sabit potansiyelde elektrokimyasal kontrollü olarak altın kaplamanın üzerine ekstrakte edilmiştir. Altın kaplı çelik doku GC-MS sistemindeki özel enjektöre yerleştirilmiştir. Burada civanın termal desorpsiyonu sağlanmış ve analiz edilmiştir. Bu tekniğin avantajı EC-SPME ile civanın azaltılmasının yanında ön deriştirme işleminin de tek adımda gerçekleştirilebilmesidir. Guo'nun bu tekniği GC, ters faz LC ve HPCL ile karşılaştırılmıştır. Civa seçici bütün bu metotların zaman alıcı işlemler gerektirmekte, bu teknik ile sadece 10 dakikada 500 ppt civa ekstrakte edilebilmektedir.

Gbatu et al. (1999), yaptıkları çalışmada sabit faz için popüler bir polimer olan polipirolü kullanmışlardır. Mikrofiber platin elektrotlar poly(3-methylthiophene) ile kaplanarak sulu çözülden arsenik iyonlarının ekstraksiyonu için kullanılmıştır. Analiz için türevlendirme olmadan akım enjeksiyonu ile indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometrisi birleştirilerek tayinler yapılmıştır. Sulu ortam içerisindeki arsenik iyonlarının hızlı bir şekilde çıkarılmasının mümkün olduğunu ve on dakika süreyle ekstraksiyon işlemi yapıldığında yaklaşık olarak $100 \mu\text{gL}^{-1}$ sulu çözülden $210,4 \pm 2,3$ pg As ekstrakte edilebileceğini göstermişlerdir. Türevlendirme adımının giderilmesi, hassaslığın ve geri kazanma süresinin geliştirilmesi bu tekniğin avantajlarından. Ancak iletken polimerin içindeki morfolojik değişimler nedeniyle art arda ekstraksiyonlar mümkün değildir.

Wu et al. (2002), çevrenin temizlenmesinde ve tıbbi tanı alanlarında kütle spektroskopisi ile birlikte akış enjeksiyon analizi kullanılarak negatif yüklü perklorat iyonları ile pozitif yüklü dopamin iyonlarının ekstraksiyonunda EC-SPME'nin uygulanabilirliğini göstermişlerdir. Gbatu tarafından kullanılan iletken polimerin konformasyonel ve ekstraksiyon verimi değişikliklerine kıyasla tek bir fiber üzerinde RSD<5% düzeyinde tekrarlanabilirlikle başarılı ekstraksiyon ve desorpsiyon döngüleri verdiği gözlenmiştir. Bu başarılı döngüler ekstraksiyonda kullanılan polimerin kullanılabilir olduğunu göstermiştir.

Wu and Pawliszyn (2004), polipirol filmlerini temel alan katı-faz mikroekstraksiyon fiber tabakalarını elektrokimyasal yöntemle platin tel yüzeyini polipirol film ile kaplayarak hazırlamışlardır. Polimer içerisindeki karşıt iyonların polipirol filmlerinin katı-faz mikroekstraksiyon performansları üzerine etkilerini değerlendirmek amacıyla polimerizasyon işlemi sırasında farklı elektrolitler kullanarak farklı karşıt iyonlar içeren polipirol filmler hazırlamışlardır. Perklorat gibi küçük karşıt iyonlar içeren polipirol filmlerinin anyon değiştirici; polistiren sülfonat gibi büyük karşıt iyonlar içeren polipirol filmlerinin ise katyon değiştirici özelliğe sahip olduğu sonucuna varmışlardır.

Tian et al. (2005), polipirol kaplanmış elektrot yüzeyinde nitritin elektrokimyasal olarak indirgenmesini gerçekleştirerek nitritin amperometrik yöntemle tayinini gerçekleştirmişlerdir. Çalışmalarında üçlü elektrot sistemi kullanarak nitrit iyonlarını elektrot yüzeyinde +0.80 V gerilim uygulayarak biriktirmişlerdir. Daha sonra -0.2 V gerilim uygulayarak nitritin indirgenmesini sağlamışlardır. İndirgenme akım yoğunluğunun PPy film kalınlığı, elektrolitin asitliği ve sıcaklıkla arttığını bildirmişlerdir.

Yates et al. (2002), çalışmalarında nötr analitlerin EC-SPME yöntemiyle ekstraksiyonlarını araştırmışlardır. İletken polimer olarak yapısında uzun bir alkil zinciri bulunduran poly(3-dodesiltiyofen) (P3DDT) polimeri kullanarak organometalik arsenobetain (AsB)'in sulu ortamdan elektrokimyasal olarak ekstraksiyonunu gerçekleştirmişlerdir. Bu film nötr analitlerin sulu ortamdan hızlı bir şekilde çekilmesini ve geri bırakılmasını sağlamaktadır. Bu çalışmada ilk olarak Pt elektrot yüzeyinde P3DDT polimeri sentezlenmiş ve arsenik türlerin en iyi 0,0 V' da

polimer yüzeyinde biriktiği gözlenmiştir. Nötral arsenik türleri ile politiyofen arasında hidrofobik etkileşimler sonucu difüzyon kontrollü önderiştirme işlemi yapılmıştır. Polimere pozitif gerilim uygulandığında polimer pozitif yüklenmekte ve nötral türler polimer yüzeyinden uzaklaşmaktadır. Örnek matriksinden ayrılan türler ICP-MS' e bağlı HPLC ile analiz edilmiştir. Bu çalışma ile nötral türlerin önderiştirilmesinde politiyofenin uygun olduğunu göstermişlerdir.

Djozan et al. (2004-2007), EC-SPME için üç elektrotlu sistemi geliştirmişlerdir. GC ve GC-MS analizlerinin öncesinde SPME yönteminde kurşun kalem ucu, fiber elektrot olarak metamfetamin çekilmesinde kullanılmıştır. Elektrot, bir sulu çözelti elektro örnekleme hücreesine daldırılmıştır. Fiber kalem ucuna 30 dakika boyunca negatif gerilimde ekstraksiyon işlemi uygulanmıştır. Ekstraksiyon işleminden sonra fiber hücreden çıkartılmış ve 270 °C de analitlerin termal desorpsiyonu için GC enjeksiyon portuna takılmıştır. Maksimum -2 V'luk gerilim uygulandığında en fazla methamfetamin miktarı ekstrakte edilmiştir. Tayin limiti 34 ng mL⁻¹ olarak bulunmuştur.

Şahin ve arkadaşları (2008), anyon ve katyonların elektrokimyasal kontrollü ekstraksiyonu için elektrokimyasal olarak sentezlenen polipirol ve aşırı yükseltgenen sülfolanmış polipirol filmlerinin kullanıldığı yeni bir metot geliştirmişlerdir. Anot materyali olarak polipirol, katot materyali olarak aşırı yükseltgenen sülfolanmış polipirol filmlerini kullanmışlardır. Sulu çözelti içerisinde desorplanan klorür, nitrat, sülfat, magnezyum ve kalsiyum iyonlarının tayinini iyon kromatografi yöntemi ile gerçekleştirmişlerdir. Geliştirdikleri bu metodu su örneklerindeki iyonların analizlerinde kullanmışlardır.

Tamer ve arkadaşları (2003), EC-SPME yöntemi ile nötral analitlerin ekstraksiyonu gerçekleştirmişlerdir. Çalışmacılar üç farklı tipteki organik iletken polimerleri incelemişler ve poly(3-oktiltiyofenon) polimerinin en iyi sonuç verdiğini bulmuşlardır. Nötr analit AsB için tayin sınırı 14 ng mL⁻¹, doğrusal aralığı 70-1200 ng mL⁻¹ dir. Girişim, film kalınlığı, uygulanan potansiyel etkileri de incelenmiştir. Matriks içerisindeki analit miktarı ve film kaplamasının film içindeki analit miktarı dağılımının fonksiyonu olduğunu bulmuşlardır. Optimum çekme ve bırakma süresi 60 saniye olarak verilmiştir.

Tamer ve arkadaşları (2005), çalışmalarında kaplama için aşırı yükseltgenmiş sülfolanmış polipirol filmini bazı katyonların ekstraksiyonun da kullanmışlardır. Bu film katyonlara yönelik seçiciliği arttırmak için aşırı yükseltgenmiş polipirol filmlerinin bir uzantısıdır. Polimer kaplanmış filme pozitif gerilim uygulandığında Ni^{+2} ve Cd^{+2} iyonlarının elektrot yüzeyinde biriktiği, negatif gerilim uygulandığında ise biriken iyonların geri bırakıldığı gözlenmiştir. Biriktirme ve geri bırakma için optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Ayrıca aşırı yükseltgenmiş polipirolün klorür iyonları varlığında elektrostatik karakterinin artmasının katyon analizlerinde seçiciliği arttırdığını göstermişlerdir. Film yüzeyinde katyonların elektrokimyasal yöntemle ekstraksiyonunun birkaç dakika içinde gerçekleştiğini bildirmişlerdir. Polipirol film elektrot yüzeyinden negatif bir potansiyel uygulanarak geri bırakılan katyonlar, elektrotermal atomik absorpsiyonla analiz edilmiştir.

Ercan (2006), yüksek lisans tez çalışmasında polipirol, bazı anyon ve katyonların elektrokimyasal katı-faz ekstraksiyonunda ekstraksiyon kolonu olarak kullanılmıştır. Anyon ve katyonların ekstraksiyonunda kullanılan polipirol elektrokimyasal olarak sentezlenmiştir. Klorür, nitrit ve nitrat anyonlarının elektrokimyasal ekstraksiyonu için polipirol, kalsiyum ve magnezyum iyonlarının elektrokimyasal ekstraksiyonu için aşırı yükseltgenmiş sülfolanmış polipirol kullanılmıştır. Ekstrakte edilen iyonların analizleri iletken dedektörlü iyon kromatografisi sistemiyle gerçekleştirilmiştir. Her iki polimerin de iyonlara karşı olan ekstraksiyon profilleri incelenmiştir. Optimizasyon çalışmaları yapılarak uygun koşullar saptandıktan sonra her iki elektrot da kullanılarak eşzamanlı anyon ve katyon ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir. Eşzamanlı elektrokimyasal anyon-katyon ekstraksiyonunda polipirolün anot ve aşırı yükseltgenmiş polipirolün de uygun bir katot olduğu sonucuna varılmıştır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu bölümde, hazırlanan aşırı yükseltgenmiş polipirol elektrotlardan, çalışılan civa ve kurşunun elektrokimyasal davranışlarından ve tayinlerinden, kullanılan cihazlar, kimyasallar ve yöntemlerden bahsedilmiştir.

3.1. Kullanılan Cihazlar

3.1.1. Potansiyostat/galvanostat cihazı

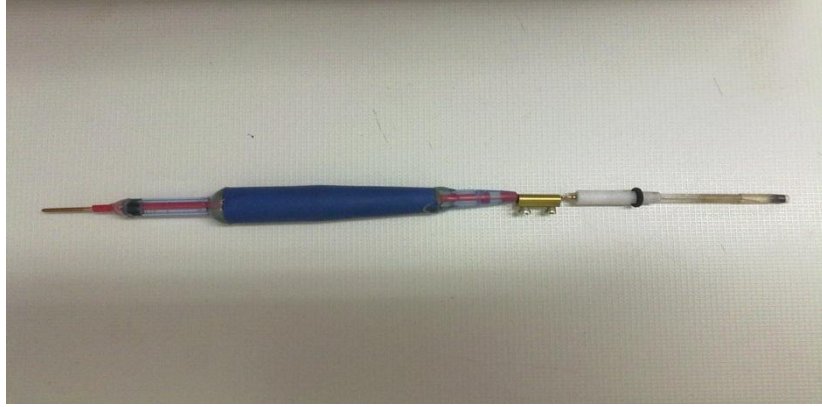
Elektrokimyasal çalışmalar Autolab Potansiyostat/Galvanostat PGSTAT-302 N cihazı ile GPES 4.9 versiyon yazılım programı ile yapılmıştır. Şekil 3.1.'de cihaz görülmektedir.



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

3.1.2. Elektrotlar

Çalışmada referans elektrot olarak Ag/AgCl; karşıt elektrot olarak Pt tel ve çalışma elektrodu olarak 0,7 mm. HB Tombo karbon bazlı kurşun kalem ucu kullanılmıştır. Kullanılan elektrotlar Şekil 3.2., 3.3. ve 3.4.'te verilmiştir.



Şekil 3.2. Referans elektrot



Şekil 3.3. Karşıt elektrot



Şekil 3.4. Çalışma elektrodu

3.1.3. Ultrasonik karıştırıcı

Elmasonic S51 model ultrasonik karıştırıcı kullanılmıştır.

3.1.4. pH/iyon metre

Elektrokimyasal çalışmalarda kullanılan tampon çözeltilerin pH ayarlamalarında Seven Multi Mettler Toledo pH/iyon metre kullanılmıştır. Şekil 3.5.'te çalışmalarda kullanılan Seven Multi Mettler Toledo pH/iyon metre gösterilmiştir.



Şekil 3.5. Seven Multi Mettler Toledo pH/iyon metre

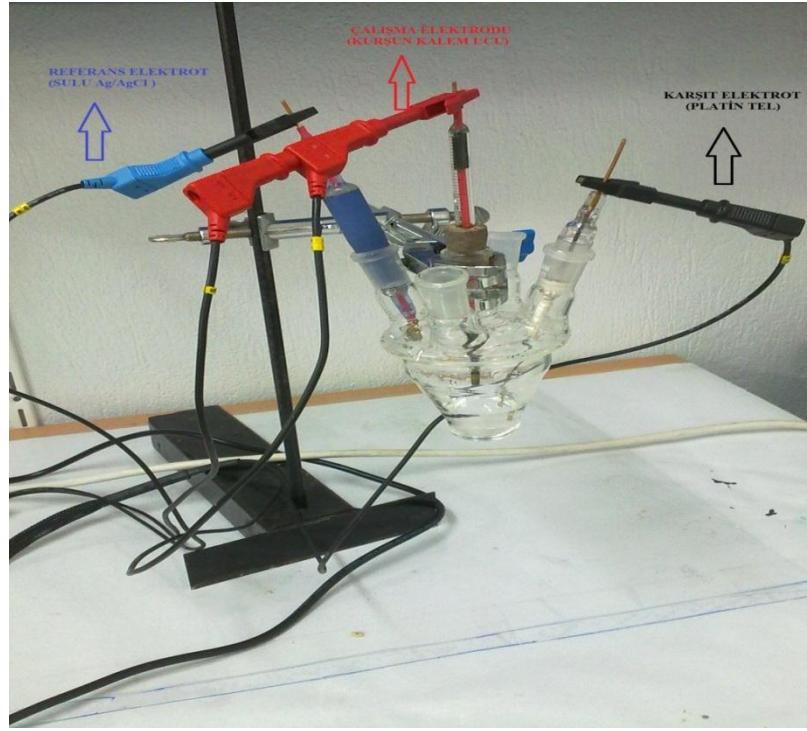
3.1.5. Hücreler

Tüm elektrokimyasal çalışmalar beş girişli, rodajlı, aşağıdan yukarıya doğru genişleyen cam hücrelerde yapılmıştır.

Rodajlı girişlerden birine karşıt elektrot, birine referans elektrot diğerine de çalışma elektrodu yerleştirilmiştir. Şekil 3.6.'da kullanılan hücrelerin resimleri verilmiştir. Şekil 3.7.'de deney hücresinin resmi verilmiştir.



Şekil 3.6. Kullanılan hücreler



Şekil 3.7. Deneylerde kullanılan hücre

3.1.6. Kullanılan kimyasallar

Deneyleerde kullanılan kimyasal maddeler analitik veya HPLC saflıktadır. Çalışmalarda direnci 18 MΩ cm olan deiyonize su kullanılmıştır. Kullanılan kimyasal maddelerin özellikleri Çizelge 3.1.'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Kimyasalın Adı	Kullanım Amacı	Formül ve Özellikleri
Civa(II) Nitrat monohidrat	Civa(II) iyonunun tayininde	Hg(NO ₃) ₂ , M _A =342,62 g/mol, Merck (analitik saflıkta)
Kurşun(II) nitrat	Kurşun(II) iyonunun tayininde	Pb(NO ₃) ₂ , M _A =331,19 g/mol, Merck (analitik saflıkta)
Pirol	Aşırı yükseltgenmiş ve yükseltgenmemiş elektrotların hazırlanmasında	C ₄ H ₅ N, M _A =67,09 g/mol, Merck (analitik saflıkta)
Lityumperklorat	Elektrot hazırlanmasında destek elektrolit olarak	LiClO ₄ , M _A =106,39 g/mol, Sigma (analitik saflıkta)

Çizelge 3.1. (devam)

Asetik asit	Britton-Robinson tamponlarının hazırlanmasında	CH ₃ COOH, M _A =60,05 g/mol, Merck (analitik saflıkta)
Sodyum hidroksit	Tampon pH'larının ayarlanması ve polipirolün aşırı yükseltgenmesinde	NaOH, M _A =40,00 g/mol, Merck (analitik saflıkta)
Borik asit	Britton-Robinson tamponlarının hazırlanmasında	H ₃ BO ₃ , M _A =61,83 g/mol, Merck (analitik saflıkta)
o-Fosforik asit	Britton-Robinson tamponlarının hazırlanmasında	H ₃ PO ₄ , M _A =98,00 g/mol, Merck (analitik saflıkta)

3.2. Kullanılan Çözeltiler

3.2.1. Elektrotların hazırlanmasında kullanılan çözeltiler

Polimer elektrotların hazırlanmasında; 0,1 M pirol monomeri, 0,1 M LiClO₄ destek elektrolit içeren sulu çözelti kullanılmıştır.

Aşırı yükseltgeme işleminde; suda hazırlanan 0,1 M NaOH çözeltisi kullanılmıştır.

3.2.2. Britton-Robinson (BR) tampon çözeltisi

250 mL saf suyun üzerine, 0,04 M (molar) derişimde olacak şekilde 0,674 mL H₃PO₄

(% 85 (a/a); 97,995 g/mol; 1,71 g/mL), 0,571 mL CH₃COOH (% 100 (a/a); 60,05 g/mol; 1,05 g/mL) ve 0,6183 g H₃BO₃ (61,83 g/mol) ilave edilerek hazırlanmıştır. 0,1 M NaOH kullanılarak pH 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ve 10 olacak şekilde hazırlanmıştır.

3.2.3. Civa(II) nitrat çözeltisi

Deneylerde kullanılan kalibrasyon çözeltilerinin hazırlanmasında Çizelge 3.1.'de verilen civa(II) nitrattan gerekli miktarda alınarak $2,92 \times 10^{-4}$ M 100 mL'lik stok çözelti hazırlanmıştır.

3.2.4. Kurşun(II) nitrat çözeltisi

Deneylerde kullanılan kalibrasyon çözeltilerinin hazırlanmasında Çizelge 3.1.'de verilen kurşun(II) nitrattan gerekli miktarda alınarak $3,02 \times 10^{-4}$ M 100 mL'lik stok çözelti hazırlanmıştır.

3.2.5. Sodyum hidroksit çözeltisi

Deneylerde kullanılan tampon çözeltilerin pH değerlerini ayarlamak ve aşırı yükseltgeme amacıyla Çizelge 3.1.'de verilen sodyum hidroksitten gerekli miktarda tartım alınarak 0,1 M 100 mL'lik stok çözeltisi hazırlanmıştır.

3.2.6. Su numunelerinin hazırlanması

Su numunesinin hazırlanmasında çeşme suyu ve doğal mineralli su (Kızılay) kullanılmıştır. Su numuneleri şu şekilde hazırlanmıştır:

Çeşme suyu: 10 ppm $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ alınarak çeşme suyu ile 10 mL'ye seyreltilerek hazırlanmıştır.

Doğal mineralli su: 10 ppm $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ alınarak doğal mineralli su ile 10 mL'ye seyreltilerek hazırlanmıştır.

3.3. Yöntem

Belirlenen derişim ve hacimlerdeki çözeltiler kullanılarak kurşun kalem ucu üzerinde elektropolimerizasyon gerçekleştirilmiştir.

3.3.1. Polimer modifiye elektrodun hazırlanması

Aşırı yükseltgenmiş polipirolün elektrokimyasal kontrollü katı faz mikroekstraksiyon fazı olarak kullanıldığı çalışmamızda polipirol modifiye elektrotlar, 0,1 M (71,3 μL) pirol monomeri ve 0,1 M (0,1064 g) LiClO_4 destek elektroliti içeren sulu ortamda +0,55 V sabit gerilimde 5 dakika bekletilerek hazırlanmıştır.

3.3.2. Aşırı yükseltgeme işleminin yapılması

Hazırlanan polimer modifiye elektrotlar, 0,1 M NaOH çözeltisinde +0,7 V ile +1,25 V gerilim aralığında 20 mV/s tarama hızında 20 döngülü gerilim taraması uygulanarak aşırı yükseltgeme işlemi uygulanmıştır.

3.3.3. Adsorpsiyon işleminin yapılması

10 ppm Hg(NO₃)₂ çözeltisi içerisinde 3 dakika +0,75 V sabit gerilimde OPPy elektrotlar bekletilerek adsorpsiyon işlemi yapılmıştır.

3.3.4. Desorpsiyon işleminin yapılması

Adsorpsiyon işlemi uygulanan OPPy elektrotlar 5 ppm LiClO₄ çözeltisinde 5 dakika (-0,35) V sabit gerilimde bekletilerek desorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

3.3.5. Analiz işleminin yapılması

OPPy elektrot ile 10 ppm Hg(II) iyonu içeren çözeltide adsorpsiyon ve 5 ppm LiClO₄ çözeltide desorpsiyon işlemi gerçekleştirildikten sonra desorpsiyon çözeltisi içerisinde kalem ucu elektrot ile diferansiyel puls voltametri yöntemi kullanılarak 0-1,25 V arasında Hg(II) analizi yapılmıştır.

3.4. Ekstraksiyon Parametrelerinin Belirlenmesi

3.4.1. Elektropolimerizasyon süresi

Elektropolimerizasyon süresi belirlenirken 3, 4, 5, 6, 7 ve 8 dakika sırayla denenmiştir. 5 dakika sürenin uygun olduğuna karar verilmiştir. Diğer sürelerde elektrotta pürüzler oluşmuştur.

3.4.2. Elektropolimerizasyon gerilimi

Elektropolimerizasyon gerilimi belirlenirken +0,55 V, +0,6 V, +0,7 V, +0,8 V ve +0,9 V sırayla uygulanmıştır. Elektropolimerizasyon için +0,55 V uygun bulunmuştur. Diğer gerilimlerde elektrotta pürüzlenmelere neden olmuştur.

3.4.3. Adsorpsiyon gerilimi

OPPy elektrot 10 ppm Hg(II) iyonları içeren hücreye daldırılmış ve adsorpsiyon işlemi için +0,75 V'dan başlayarak +1,25 V değerine kadar 0,10 V aralıklarla 3 dakika 6 farklı gerilim uygulanarak optimizasyon çalışmaları yapılmıştır.

3.4.4. Adsorpsiyon süresi

Optimum birikme süresini bulmak için elektrotlar 10 ppm Hg(II) içeren çözeltide, +1,15 V sabit gerilimde 2; 2,5; 3; 3,5 ve 4 dakika bekletilmiştir.

3.4.5. Desorpsiyon gerilimi

Optimum geri bırakma bırakma geriliminin bulunması için birikme işlemi yapılan OPpy, elektrot yüzeyinden 5 ppm LiClO₄ içeren çözeltiliye Hg(II) iyonlarının geçmesi için elektroda -0,25 V'dan başlayarak -0,75 V'a kadar 0,10 V aralıklarla 5 dakika geri bırakma gerilimi uygulanmıştır.

3.4.6. Desorpsiyon süresi

Optimum geri bırakma süresinin belirlenmesi için birikme işlemi uygulanan elektrotlar 5 ppm LiClO₄ çözeltisinde -0,5 V sabit gerilimde 4; 4,5; 5; 5,5 ve 6 dakika bekletilmiştir.

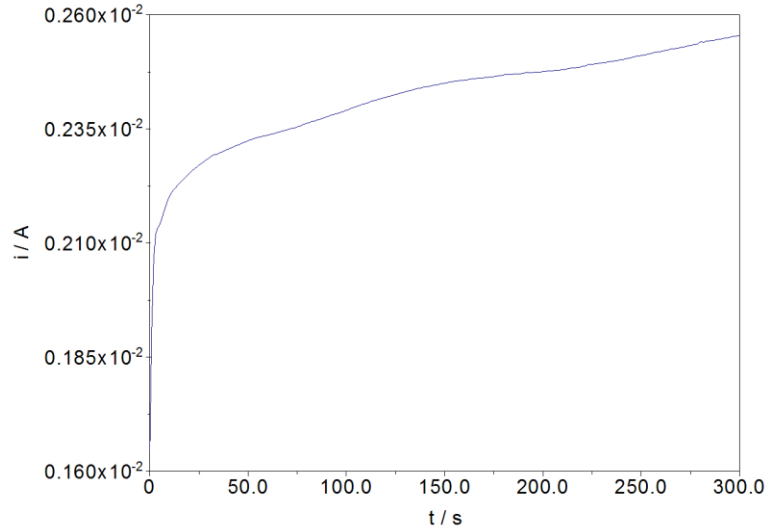
3.4.7. pH

Birikme ortamına pH etkisinin incelenmesi amacıyla 10 ppm Hg(II) iyonu içeren birikme ortamının pH'sı 3'den başlayarak 10'a kadar değiştirilmiştir. Her bir pH değerinde önceden bulunan optimum birikme ve geri bırakma koşulları kullanılmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

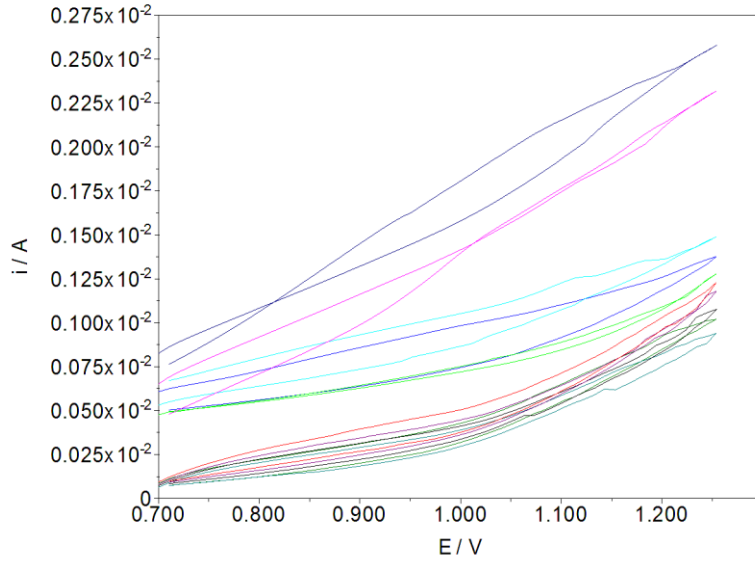
4.1. Polipirol Elektrotların Hazırlanması

LiClO₄ ve 0,1 M pirol çözeltilisine 5 dakika +0,55 V sabit gerilim uygulandığında kurşun kalem yüzeyinde ince bir film tabakasının oluştuğu gözlenmiştir. Aşağıda Şekil 4.1.'de 0,1 M pirol monomeri ve 0,1 M LiClO₄ destek elektroliti içeren çözeltilide 5 dakika +0,55 V gerilimde elde edilen voltamogram verilmiştir.



Şekil 4.1. 0,1 M pirol monomeri ve 0,1 M LiClO₄ destek elektroliti içeren çözeltilide 5 dakika +0,55 V gerilimde elde edilen voltamogram

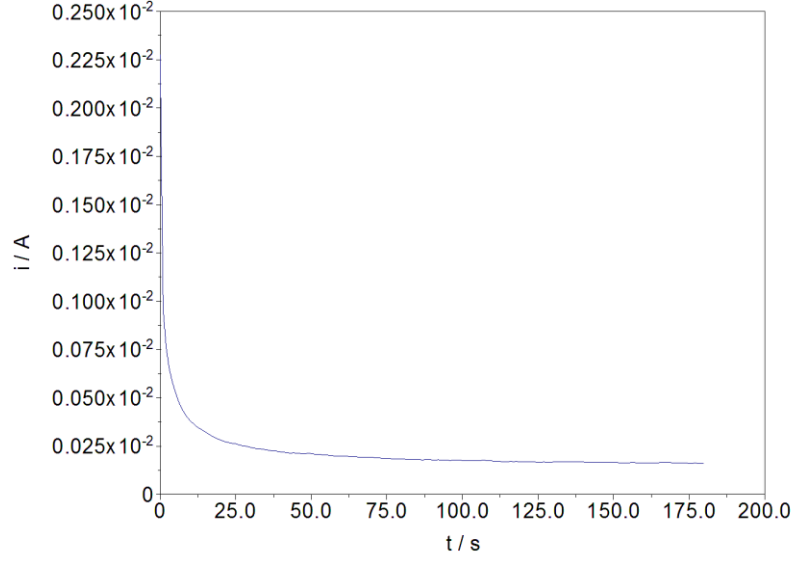
Hazırlanan polimer modifiye elektrotlar, 0,1 M NaOH çözeltilisinde +0,7 V ile +1,25 V gerilim aralığında 20 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltametri (CV) yöntemi kullanılarak aşırı yükseltgenmiştir. Şekil 4.2.'de 0,1 M NaOH çözeltilisinde dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılarak elde edilen çoklu voltamogram verilmiştir.



Şekil 4.2. 0,1 M NaOH çözeltisinde dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılarak elde edilen çoklu voltamogramı tarama hızı 20 mV/s

4.2. Civa(II) İyonunun Adsorpsiyonu

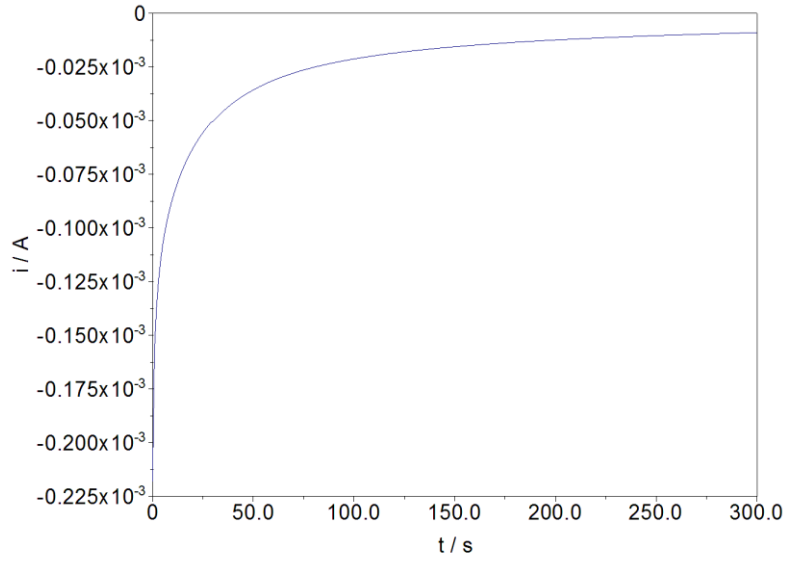
Aşırı yükseltgenmiş polipirol elektrotlar (OPPy) 10 ppm $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ çözeltisi içerisinde adsorpsiyon işlemine tabi tutulmuşlardır. +1,15 V sabit gerilimde 3 dakika sonunda elde edilen voltamogram şekil 4.3.'de verilmiştir.



Şekil 4.3. OPPy elektrot ile 10 ppm $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ çözeltisinde +1,15 V sabit gerilimde 3 dakika sonunda elde edilen voltamogram

4.3. Civa(II) İyonunun Desorpsiyonu

Birikme işlemi uygulanan elektrotlara 5 ppm LiClO_4 çözeltisinde -0,35 V sabit gerilimde 5 dakika bekletilmiştir. Elde edilen voltamogram Şekil 4.4.'te verilmiştir.

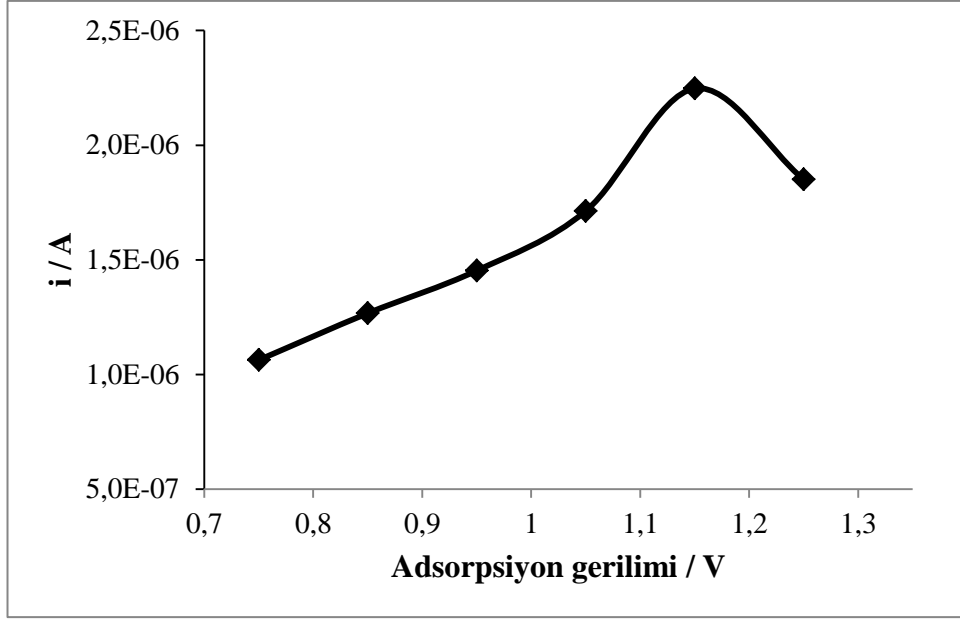


Şekil 4.4. 5 ppm LiClO_4 çözeltisinde $-0,35$ V sabit gerilimde 5 dakika süresince yapılan desorpsiyon işlemine ait voltamogram

4.4. Ekstraksiyon Parametrelerinin Optimizasyonu

4.4.1. Adsorpsiyon gerilimi

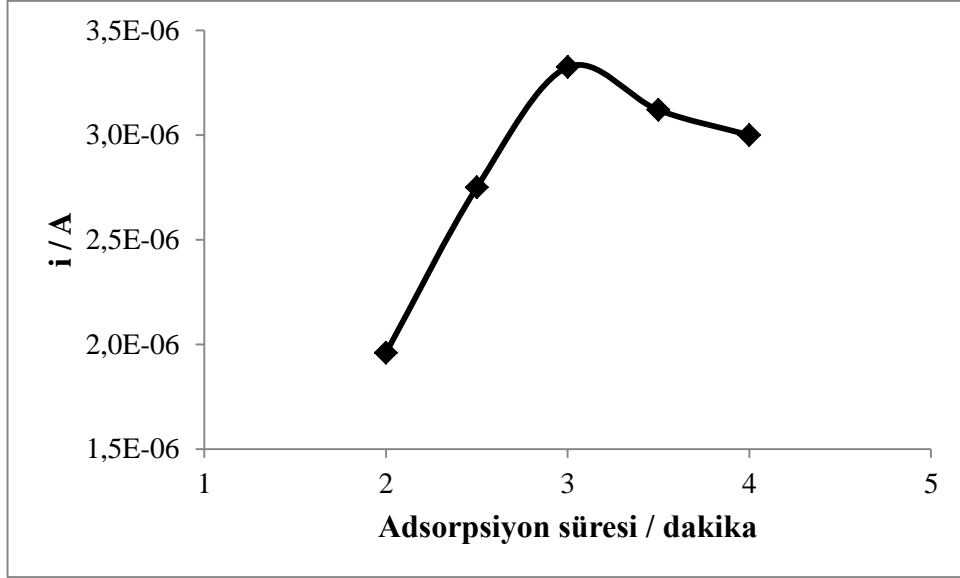
OPPy elektrot ile 10 ppm $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ çözeltisi içerisinde optimum adsorpsiyon gerilimini bulmak için $+0,75$ V, $+0,85$ V, $+0,95$ V, $+1,05$ V, $+1,15$ V ve $+1,25$ V gerilim değerleri sırasıyla uygulanmıştır. Uygulanan gerilimle elde edilen akım değerleri arasındaki ilişkiyi gösteren grafik Şekil 4.5.'te verilmiştir. Optimum birikme gerilimi $+1,15$ V olarak bulunmuştur.



Şekil 4.5. Hg(II) iyonlarının OPPy elektrot yüzeyinde birikmesi için uygulanan gerilim ile akım değerleri arasındaki ilişki

4.4.2. Adsorpsiyon süresi

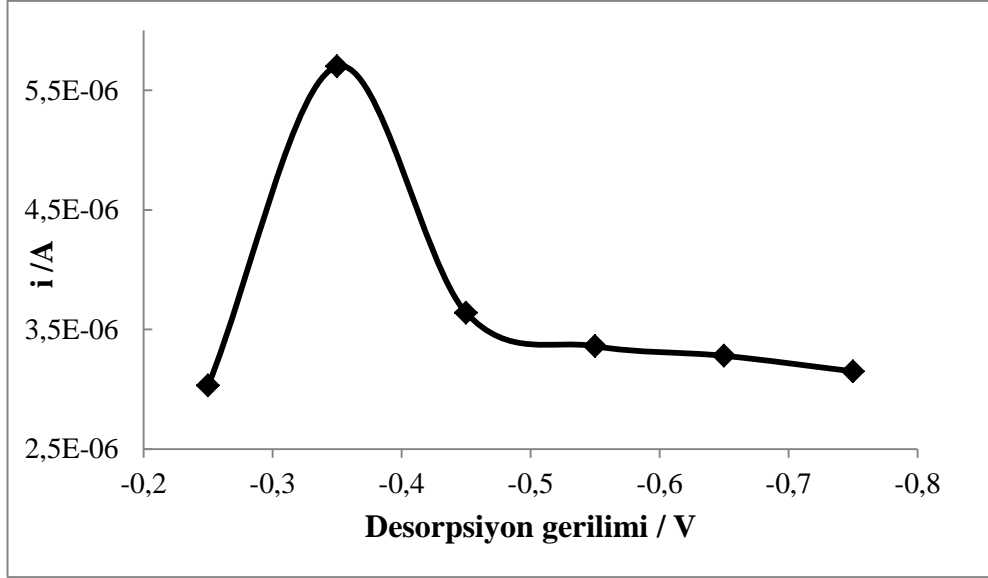
OPPy elektrot 10 ppm Hg(NO₃)₂ çözeltisi içerisinde optimum biriktirme süresinin belirlenmesi için 2; 2,5; 3; 3,5 ve 4 dakika +1,15 V sabit gerilimde bekletilmiştir. Şekil 4.6.'da adsorpsiyon süresi ile akım değerleri arasındaki ilişki verilmiştir. Optimum adsorpsiyon süresi 3 dakika olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.6. Hg(II) iyonlarının OPPy elektrot yüzeyinde biriktirme süresi ile akım değerleri arasındaki ilişki

4.4.3. Desorpsiyon gerilimi

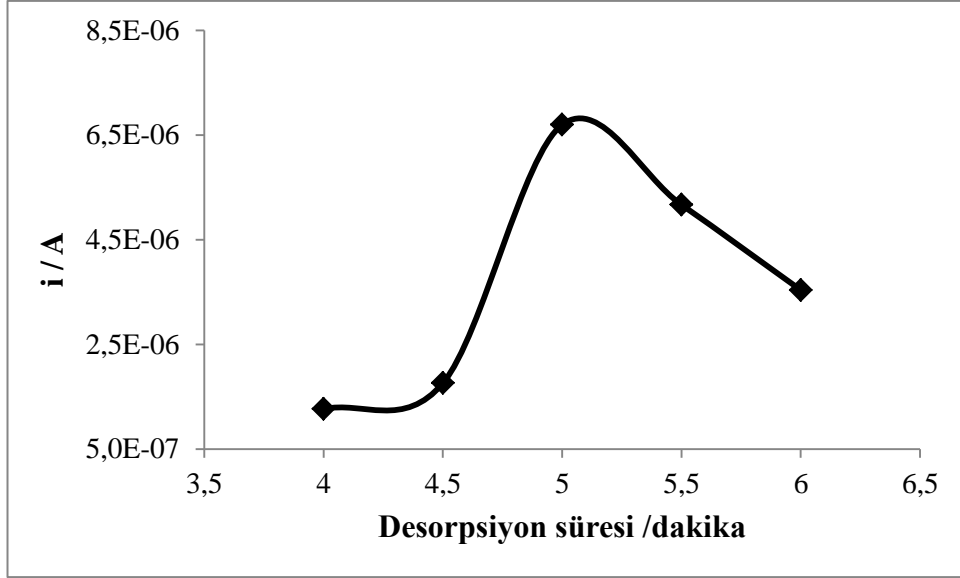
Optimum geri bırakma geriliminin belirlenmesi için birikme işlemi yapılan elektrotlara 5 ppm LiClO₄ çözeltisinde 5 dakika -0,75 V, -0,65 V, -0,55 V, -0,45 V, -0,35 V ve -0,25 V gerilim değerleri sırasıyla uygulanmıştır. Uygulanan gerilim ile akım değerleri arasındaki ilişki Şekil 4.7.'de verilmiştir. Optimum desorpsiyon gerilimi -0,35 V olarak bulunmuştur.



Şekil 4.7. Hg(II) iyonlarının OPPy elektrot yüzeyinden geri bırakılmasında uygulanan gerilim ile akım değerleri arasındaki ilişki

4.4.4. Desorpsiyon süresi

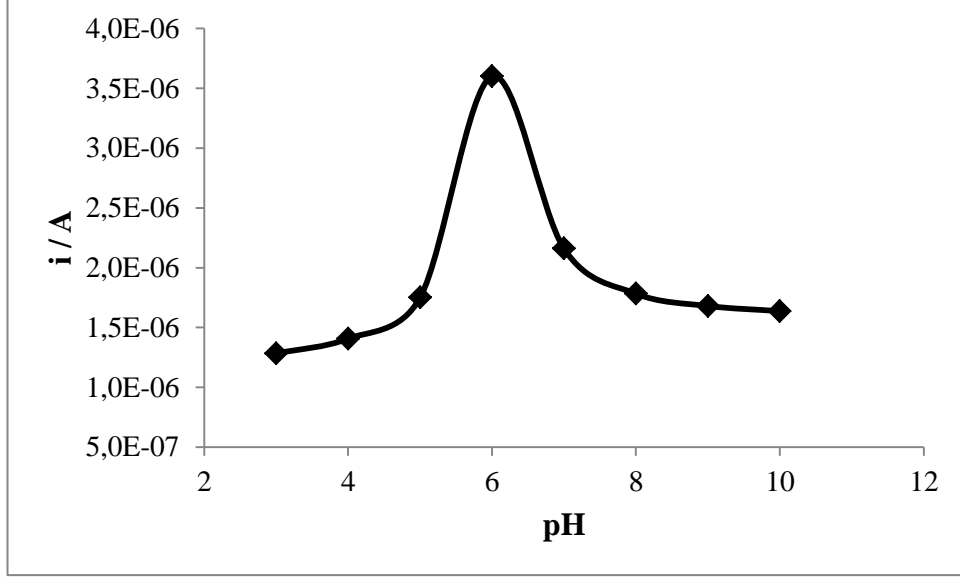
OPPy elektrot yüzeyinden optimum geri bırakma süresinin belirlenmesi için 5 ppm LiClO_4 çözeltisinde $-0,35$ V sabit gerilim 4; 4,5; 5; 5,5 ve 6 dakika süreyle uygulanmıştır. Şekil 4.8.'de geri bırakma süresi ve akım değerleri arasındaki ilişki verilmiştir.



Şekil 4.8. Hg(II) iyonlarının OPPy elektrot yüzeyinden geri bırakılma süresi ile akım değerleri arasındaki ilişki

4.4.5. pH

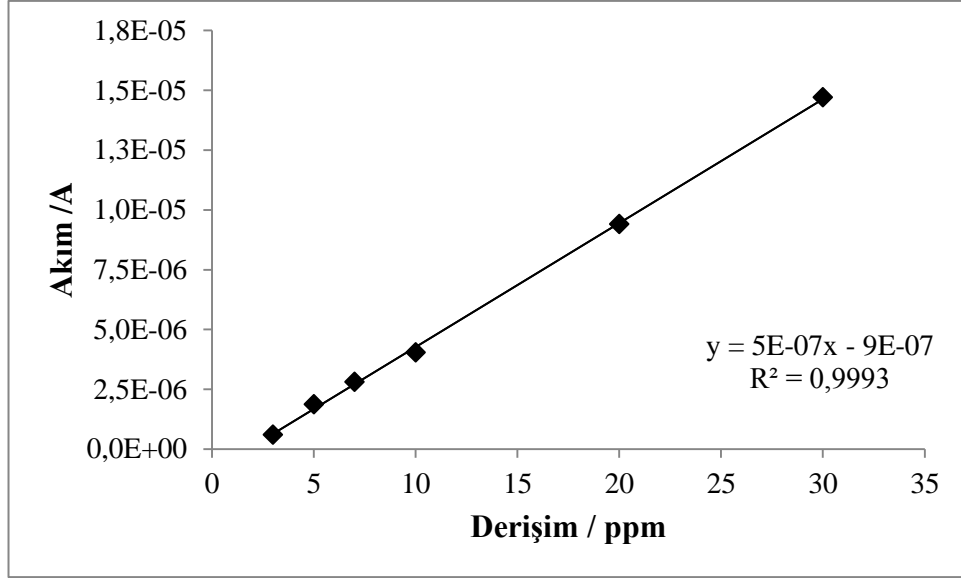
Birikme ortamına pH etkisinin incelenmesi amacıyla belirlenen optimum ekstraksiyon parametrelerinde 10 ppm Hg(II) içeren birikme ortamının pH'sı 2 ile 10 arasında değiştirilerek optimum pH'nın belirlenmesi amaçlanmıştır. Hg(II) iyonlarının OPPy elektrot yüzeyinde birikmesinde pH etkisi Şekil 4.9.'da verilmiştir. Biriktirme ortamı için en uygun pH değerinin 6 olduğu saptanmıştır.



Şekil 4.9. Hg(II) iyonlarının OPPy elektrot yüzeyinde birikmesinde pH etkisi

4.5. Kalibrasyon Doğrusu

3 ppm ile 30 ppm aralığındaki Hg(II) çözeltileri kullanılarak oluşturulan kalibrasyon grafiği Şekil 4.10.'da verilmiştir. Kalibrasyon grafiği incelendiğinde OPPy elektrot ile standart Hg(II) çözeltileri kullanılarak yapılan elektrokimyasal katı-faz mikroekstraksiyonunda Hg(II) iyonunun derişimi ile akım değerleri arasında lineer bir ilişkinin olduğu görülmektedir. Grafiğin R^2 değeri 0,9993'dür.

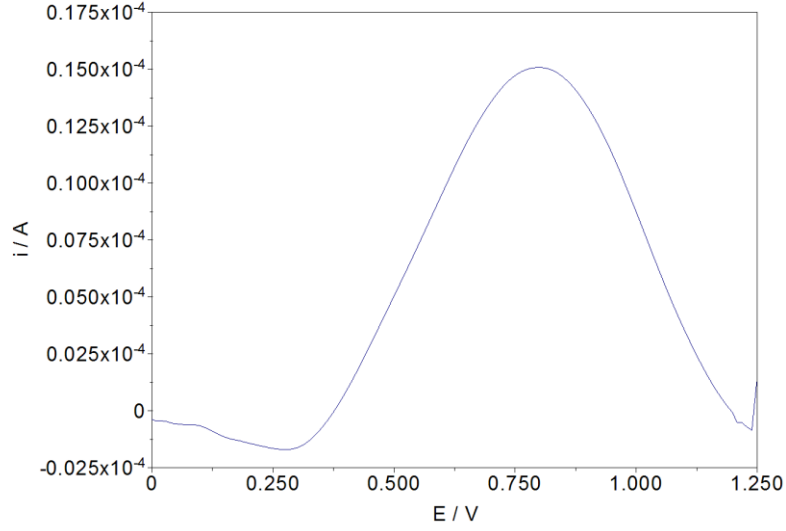


Şekil 4.10. 3 ppm ile 30 ppm aralığındaki Hg(II) çözeltileri kullanılarak oluşturulan kalibrasyon grafiğı

4.6. Su Numunelerinde Hg(II) Tayini

4.6.1. Maden suyundan Hg(II) tayini

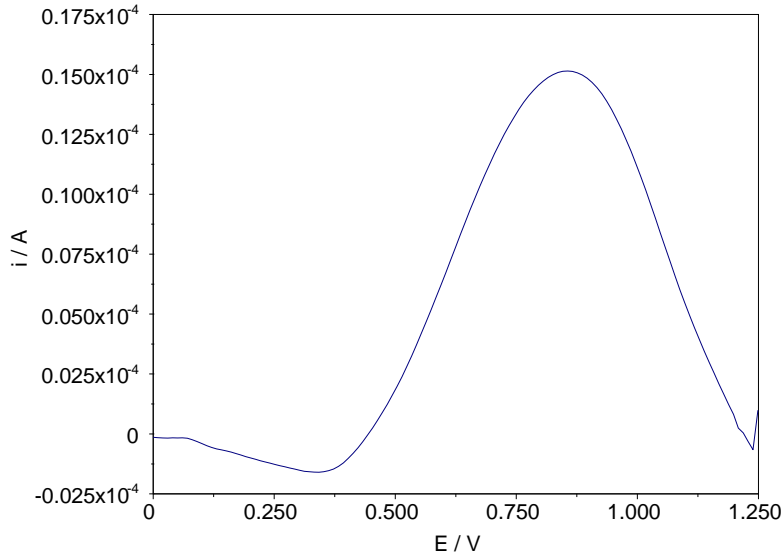
Maden suyu numunesi: 10 ppm Hg(NO₃)₂ doğal mineralli su içerisine eklendikten sonra 10 mL'ye seyreltilerek maden suyu numunesi hazırlanmıştır. OPPy elektrot ile bu numunede 3 dakika +1,15 V sabit gerilimde biriktirme işlemi yapılmıştır. Numunedeki Hg(II) iyonuna ait voltamogram Şekil 4.11.'de verilmiştir.



Şekil 4.11. Maden suyu numunesindeki Hg(II) iyonunun voltamogramı

4.6.2. Çeşme suyundan Hg(II) tayini

Çeşme suyu numunesi: 10 ppm Hg(NO₃)₂ çeşme suyu içerisine eklendikten sonra 10 mL'ye seyreltilerek çeşme suyu numunesi hazırlanmıştır. OPPy elektrot ile bu numunede 3 dakika +1,15 V sabit gerilimde biriktirme işlemi yapılmıştır. Numunedeki Hg(II) iyonuna ait voltamogram Şekil 4.12.'de verilmiştir.



Şekil 4.12. Çeşme suyu numunesindeki Hg(II) iyonunun voltamogramı

5. SONUÇ

Ağır metal iyonları genellikle, toksik, doğada kendiliğinden yok olmayan ve besin zinciri boyunca uzun bir periyotta kademeli olarak hareket edebildikleri için insanların hayati organlarında birikme eğilimindedir. Çevresel örneklerdeki ağır metal iyonlarının tayini konusundaki çalışmalar artan bir ilgi görmektedir. Son yıllarda, bu metallere civanın hem beslenme hem de toksikolojik açıdan önemli özellikleri nedeniyle bu element için gerçekleştirilen izleme ve tayin çalışmalarının kapsamı giderek artmaktadır.

Bu çalışmada kurşun ve civanın ekstraksiyonunda elektrokimyasal olarak optimum koşullarda hazırlanmış aşırı yükseltgenmiş polipirol elektrotların ekstraksiyon fazı olarak kullanıldığı bir yöntem geliştirilmiştir. Çalışmamızda üçlü elektrot sistemi bulunan elektrokimyasal hücre kullanılmıştır. Referans elektrot olarak sulu Ag/AgCl, çalışma elektrodu olarak aşırı yükseltgenmiş polipirol kaplı elektrot ve karşıt elektrot olarak platin (Pt) tel kullanılmıştır. Kurşun kalem ucu kolay bulunabilmesi, elektrokimyasal yönden inaktif olması, tek ve çok kullanılabilir olması ve düşük maliyet gibi özellikleriyle analizler için oldukça uygun elektrot materyalidir. Bunlara ek olarak kurşun kalem ucu elektrotun tek kullanımlık olabilmesi, çok fazla modifiye elektrodun yapılabilmesini sağlamaktadır. Bunun yanısıra yapılan literatür taramasında katyonların elektrokimyasal katı faz ekstraksiyonunda elektrot materyali olarak camsı karbon, platin, altın ve karbon pasta elektrotların kullanıldığı, kurşun kalem ucunun ise ilk kez bizim çalışmamızda kullanıldığı saptanmıştır (Gbatu et al., 1999; Gbatu et al., 1999; Song et al., 2001; Abbas ve Mostafa, 2003; Liljegren et al., 2003).

Çalışmamızda monomer olarak kullanılan iletkenlik değerinin yüksek olmasından dolayı kendisine ait olan yükseltgenme ve indirgenme pik şiddetleri oldukça büyük aralıkta gözlenir. Bu da derişimleri küçük olan analit pikleriyle girişim yapmasına hatta onların kapanmasına ve gözlenememelerine neden olabilir. Bu istenmeyen etkileri ortadan kaldırmak amacıyla polipirolün elektroaktivitesinin azaltılmasında aşırı yükseltgenme işlemi gerçekleştirilir. Yüksek gerilimlerde ve bazik çözeltilerde aşırı yükseltgenen polipirolün iletkenliği azalmakta ve pirol birimlerinden katkı

maddesi uzaklaşarak, polimer yapısına karbonil, hidroksil ve karboksil gibi oksijen içeren gruplar girmektedir (Şekil 1.14). Polimer yapısındaki bu değişiklikler, polimerin özelliklerini ve kullanım alanlarını da önemli derecede etkiler. Bu işlem sonucunda polimer katyon değiştirici ve moleküler geçirgenliğe sahip poröz elektrot kaplaması olarak elektroanalitik uygulamalarda kullanılmaktadır.

Katyonların ekstraksiyonunda kullanılan polipirol, elektrokimyasal olarak sentezlenmiş ve aşırı yükseltgenmiştir. Aşırı yükseltgenmiş polipirol elektrot ile kurşun(II) iyonunun sabit gerilimde biriktirilmesi işleminde bir süre sonra elektrot yüzeyinde deformasyonların olduğu gözlenmiştir. Bu elektrotlar ile geri bırakma ve analiz işlemlerine devam edildiğinde kurşun(II) iyonunun elektrokimyasal tayini için elde edilen verilerin tekrarlanabilirliğinin iyi olmadığı görülmüştür. Elektrot hazırlama, katyonun biriktirilmesi ve bırakılması işlemlerindeki parametrelerin değiştirilmesine rağmen sonuçlarda iyileşme sağlanamamıştır. Bu nedenle bu yöntemin su numunelerindeki kurşun(II) iyonunun tayininde kullanabilirliğinin olmadığı sonucuna varılmıştır.

Civa(II) iyonun elektrokimyasal ekstraksiyonunda adsorpsiyon ve desorpsiyon gerilimi, süre ve pH gibi ekstraksiyon parametrelerinin OPPy elektrot performansı üzerine etkileri incelenmiştir.

- +0,75 V, +0,85 V, +0,95 V, +1,05 V, +1,15 V ve +1,25 V adsorpsiyon gerilimleri ile yapılan ekstraksiyon sonucunda optimum gerilim +1,15 V;
- Adsorpsiyon süresinin optimizasyonu 2; 2,5; 3; 3,5 ve 4 dakikalarda çalışılmış ve optimum süre 3 dakika;
- -0,75 V, -0,65 V, -0,55 V, -0,45 V, -0,35 V ve -0,25 V desorpsiyon gerilim değerleri uygulandığında optimum gerilim -0,35 V;
- Desorpsiyon süresinin optimizasyonu için 4; 4,5; 5; 5,5 ve 6 dakikalarda yapılan ekstraksiyon sonucunda optimum süre 5 dakika;
- Birikme ortamına pH etkisinin incelenmesi amacıyla 9 farklı (2-10) pH'da çalışılmış ve optimum pH 6;

olarak bulunmuştur.

Optimum koşullarda standart Hg(II) çözeltileri kullanılarak yapılan elektrokimyasal katı faz ekstraksiyonunda 3-30 ppm Hg(II) derişimi ile akım değerleri arasında lineer bir ilişkinin olduğu ve elde edilen doğrunun R² değerinin 0,9993 olarak saptanmıştır. Aşırı yükseltgenmiş polipirol elektrot ile Hg(II) iyonunun tayin limiti $3,44 \times 10^{-7}$ M olarak (S/N=3) hesaplanmıştır.

Geliştirilen metodun uygulanabilirliği çeşme ve maden suyu örneklerindeki Hg(II) iyonunun tayininde denenmiştir.

Çizelge 5.1. Su numunelerinde elde edilen sonuçlar

	Çeşme Suyu	Maden Suyu
İlave edilen Hg(II) derişimi (ppm)	10	10
Tayin edilen Hg(II) derişimi (ppm)	8,98	9,44
%BBS (N=3)	0,89	0,84
% Geri Kazanım	89,8	94,4

Yapılan çalışmaların sonucunda;

- Aşırı yükseltgenme yapılan polipirol filmlerinin, aşırı yükseltgenme işlemi yapılmayan polipirol filmlerine göre civa iyonuna karşı seğiciliğinin daha yüksek olduğu görölmüştür.
- Karbon bazlı kurşun kalem elektrodun birçok yönden avantajlı olduğu ispatlanmıştır.
- Aşırı yükseltgenmiş polipirol filmlerinin ekstraksiyon fazı olarak kullanıldığı bu yöntemde literatürde rastlanmadığından orijinal bir çalışmadır ve bu yönde yapılacak diğer çalışmalara yardımcı olacağı düşünölmektedir.
- Aşırı yükseltgenmiş polipirol elektrotların ekstraksiyon fazı olarak kullanıldığı bu yöntemin çeşitli su numunelerindeki Hg(II) iyonunun tayininde kullanılabileceği kanaatine varılmıştır.
- Bu çalışmanın devamında geliştirilen bu yöntemin atık sulardaki Hg(II) iyonunun tayininde ve uzaklaştırılmasında kullanılabilirliğinin araştırılması düşünölmektedir.

- Ekstrakte edilen iyonların analizleri ICP-OES yöntemi kullanılarak da gerçekleştirilmiştir. Bu yöntem ile elde edilen sonuçlar elektrokimyasal yöntemle elde edilen sonuçlar ile karşılaştırıldığında tayin limitlerinin elektrokimyasal yöntemle göre çok yüksek olduğu ayrıca su numunelerindeki cıvanın analizinde çok düşük değerlerin bulunduğu gözlenmiştir.

- Elektrot hazırlama ve analiz süresinin çok kısa olduğu bu yöntem, ICP-OES yöntemi gibi diğer birçok analitik yöntemle göre hem süre hem de maliyet açısından daha avantajlıdır.

6. KAYNAKLAR

- Abbas, M.N., Mostafa, G.A.E., 2003. New triiodomercurate-modified carbon paste electrode for the potentiometric determination of mercury. *Analytica Chimica Acta*, 478(2), 329-335.
- Abu-Shawish, H.M., 2009. A mercury(II) selective sensor based on N-N'-bis(salicylaldehyde)-phenylenediamine as neutral carrier for potentiometric analysis in water samples. *Journal of Hazardous Materials*, 167(1-3), 602-608.
- Adhikari, B., Majumdar, S., 2004. Polymers in sensor applications. *Progress in Polymer Science*, 29(7), 699-766.
- Arısoy, K., Şener, A., 1994. Katı faz ekstraksiyonu. *Ekoloji dergisi*, temmuz-ağustos- eylül, sayı: 12, 16-20.
- Aydın, A., 2002. Pirelün elektrokimyasal polimerizasyonuna organik asit etkilerinin incelenmesi. Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 61s, Eskişehir.
- Bakker, E., Bühlmann, P., Pretsch, E., 1997. Carrier-based ion-selective electrodes and bulk optodes. 1. General characteristics. *Chemical Reviews*, 97(8), 3083-3132.
- Bennun, L., Gomez, J., 1997. Determination of mercury by total-reflection X-ray fluorescence using amalgamation with gold. *Spectrochimica Acta Part B*, 52(8), 1195-1200.
- Bond, A.M., 1980. Modern polarographic methods in analytical Chemistry, Marcel Dekker Inc. New York, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 114(2), 309-310.
- Bühlmann, P., Pretsch, E., Bakker, E., 1998. Carrier-based ion-selective electrodes and bulk optodes. 2. Ionophores for potentiometric and optical sensors. *Chemical Reviews*, 98(4), 1593-1688.
- Camel, V., 2003. Solid phase extraction of trace elements. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 58(7), 1177-1233.
- Chandrasekhar, P., 1999. *Conducting Polymers. Fundamentals and Applications*, Kluwer Academic Publishers, No:1, 717s. USA.
- Collins, C.J., Arrigan, D.W.M., 2009. A review of recent advances in electrochemically modulated extraction methods. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*(3), 393, 835-845.
- Czerwinski, A., Cunningham, D.D., Amer, A., Schrader, J.R., Vanpham, C., Zimmer, H., Mark, H.B., Pons, S., 1987. The electrochemical-behaviour in

- aqueous-media of conducting polymers. *Journal of The Electrochemical Society*, 134(5), 1158-1164.
- Deore, B.A., Shiigi, H., Nagaoka, T., 2002. Pulsed amperometric detection of underivatized amino acids using polypyrrole modified copper electrode in acidic solution. *Talanta*, 58(6), 1203-1211.
- Devi, P.R., Gangaiah, T., Naidu, G.R.K., 1991. Determination of trace metals in water by neutron activation analysis after preconcentration on a poly(acrylamidoxime) resin. *Analytica Chimica Acta*, 249(2), 533-537.
- Djozan, Dj., Assadi, Y., 2004. Modified Pencil Lead as a New Fiber for Solid-Phase Microextraction. *Chromatographia*, 60(5), 313-317.
- Djozan, Dj., Baheri, T., Pournaghi-Azar, M.H., 2007. Development of Electro Solid-Phase Microextraction and Application to Methamphetamine Analysis. *Chromatographia*, 65(1-2), 45-50.
- Ercan, B., 2006. Polipirolün elektrokimyasal katı-faz ekstraksiyon kolonu olarak kullanımı. Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 97s, Eskişehir.
- Fernandez, I., Trueba, M., Nunez, C.A., Rieumont, J., 2005. Some features of the overoxidation of polypyrrole synthesized on austenitic stainless steel electrodes in aqueous nitrate solutions. *Surface and Coating Technology*, 191(1), 134-139.
- Gbatu, T.P., Ceylan, O., Sutton K.L., Rubinson J.F., Galal, A., Caruso, J.A., Mark, H.B., 1999. Electrochemical control of solid phase micro-extraction using unique conducting polymer coated fibers. *Analytical Communications*, 36(5), 203-205.
- Genies, E.M., Bidan, G., Diaz, A.F., 1983. Spectroelectrochemical study of polypyrrole films. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 149(1-2), 101-113.
- Gismera, M.J., Hueso, D., Procopio, J.R., Sevilla, M.T., 2004. Ion-selective carbon paste electrode based on tetraethyl thiuram disulfide for copper(II) and mercury(II). *Analytica Chimica Acta*, 524(1-2), 347-353.
- Gismera, M.J., Procopio, J.R., Sevilla, M.T., 2007. Characterization of mercury-humic acids interaction by potentiometric titration with a modified carbon paste mercury sensor. *Electroanalysis*, 19(10), 1055-1061.
- Guo, F., Gorecki, T., Irish, D., Pawliszyn, J., 1996. Solid-phase microextraction combined with electrochemistry. *Analytical Communications*, 33(10), 361-364.
- Gupta, V.K., Chandra, S., Lang, H., 2005. A highly selective mercury electrode based on a diamine donor ligand. *Talanta*, 66(3), 575-580.

- Gürler, B., 2011. Bazı tetrasiklinlerin elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi ve voltametrik tayinleri için moleküler baskılanmış polimer modifiye elektrotların hazırlanması. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 116s, Isparta.
- Gurunathan, K., Murugan V.A., Maritmuthu, R., Mulik U.P., Amelnekar, D.P., 1999. Electrochemically synthesized conducting polymeric materials for applications towards technology in electronics, optoelectronics and energy storage devices. *Materials Chemistry and Physics*, 61(3), 173-191.
- Harmon, A.D., 1997. Solid-Phase Microextraction for the analysis of flavors. *Techniques for Analysing Food Aroma*, Marsili, R.(Ed.), Marcel Dekker, Inc., New York, 81-112.
- Hashemi, P., Rahimi, A., 2007. A highly sensitivemethod for the determination of mercury using vapor generation gold wire microextraction and electrothermal atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 62(4), 423–428.
- Hennion, M.C., 1999. Solid-phase extraction: method development, sorbents, and coupling with liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 856(1-2), 3–54.
- Hisar, R., 1964. Metal Kimyası Dersleri. Teknik Üniversite Matbaası, 280s. İstanbul.
- Hussain, N.F., 2005. Electrochemical remedy and analysis for the environmental based on the new polymer-DNA composite materials. Master of Thesis, Department of Chemistry, East Tennessee State University, 98s.
- Imanishi, K., Satoh, M., Yasuda, Y., Tsushima, R., Aoki, S., 1988. Solvent effect on electrochemical polymerization of aromatic compounds. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 242(1-2), 203-208.
- Izgi B., Demir C., Gucer S., 2000. Application of factorial design for mercury determination by trapping and graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 55(7), 969-975.
- Köseoğlu, S.T., 2011. Oksimler kullanılarak iyon seçici elektrot hazırlanması. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 148 s, Isparta.
- Kumar, D., Sharma, R.C., 1998. Advances in conductive polymers. *European Polymer Journal*, 34(8), 1053-1060.
- Li, C.M., Sun, C.Q., Chen, W., Pan, L., 2005. Electrochemical thin film deposition of polypyrrole on different substrates. *Surface and Coating Technology*, 198(1-3), 474-477.

- Liljegren, G., Forsgard, N., Zettersten, C., Pettersson, J., Svedberg, M., Herranen, M., Nyholm, L., 2005. On-line electrochemically controlled solid-phase extraction interfaced to electrospray and inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analyst*, 130(10), 1358-1368.
- Liljegren, G., Nyholm, L., 2003. Electrochemically controlled solid-phase microextraction and preconcentration using polypyrrole coated microarray electrodes in a flow system. *Analyst*, 128(3), 232-236.
- Linstromberg, W.W., 1991. *Organik Kimya*. Çeviri Editörü: Tahsin Uyar. Palme Yayıncılık, 370s. Ankara.
- Macherey-Nagel, 2004. Sample Preparation, Solid Phase Extraction. In: Macherey-Nagel Catalogue, 184-241.
- Mahajan, R.K., Kaur, R., Bhalla, V., Kumar, M., Hattori, T., Miyano, S., 2008. Mercury(II) sensors based on calix [4] arene derivatives as receptor molecules. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 130(1), 290-294.
- Mahajan, R.K., Kaur, R., Kaur, I., Sharma, V., Kumar, M., 2004. Mercury(II) ion-selective electrodes based on p-tert-butyl calix [4] crowns with imine units. *Analytical Sciences*, 20(5), 811-814.
- Majidi, M.R., Jouyban, A., Asadpour-Zeynali, A., 2006. Voltametric behaviour and determination of isoniazid in pharmaceuticals by using 94 overoxidized polypyrrole glassy carbon modified electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 589(1), 32-37.
- Mashhadizadeh, M.H., Talakesh, M., Peste, M., Momeni, A., Hamidian, H., Mazlum, M., 2006. A novel modified carbon paste electrode for potentiometric determination of mercury(II) ion. *Electroanalysis*, 18(22), 2174-2179.
- Meyerhoff, M.E., Opdycke, W.N., 1986. Ion-selective electrodes. *Advances in Clinical Chemistry*, 25, 1-47.
- Mizoguchi, K., Kachi, N., Sakamoto, H., Kume, K., Yoshioka, K., Masubuchi, S., Kazama, S., 1997. Magnetic properties in polypyrrole doped by series of dopants. *Synthetic Metals*, 84(1-3), 695-698.
- Moddy, G.J., Saad, B.B., Thomas, J.D.R., 1988. The development of polymer matrix membranes for ion-selective electrodes. *Selective Electrode Reviews*, 10, 71-106.
- Murillo, M., Carrion, N., Chirinos, J., Gammiero, A., Fassano, E., 2001. Optimization of experimental parameters for the determination of mercury by MIP/AES. *Talanta*, 54(2), 389-395.
- Özkorucuklu, P.S., Şahin, Y., Alsancak, G., 2008. Voltammetric behaviour of sulfamethoxazole on electropolymerized-molecularly imprinted overoxidized polypyrrole. *Sensors*, 8, 8463-8478.

- Öztürk, M., 2006. Civa ve Bileşiklerinin Çevre ve İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri. Çevre ve Orman Bakanlığı, 17s. Ankara.
- Perçin, S., 2008. Bazı Sülfonamitlerin Elektrokimyasal ve Kromatografik Davranışlarının İncelenmesi. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 170s, Isparta.
- Petrucci, R.H., Harwood, W.S., Herring, F.G., 2002. Genel Kimya. 8. Baskı, Çeviri Editörleri: Uyar, T., Aksoy, S., Palme yayıncılık, Özkan Matbaacılık, 233 577s. Ankara.
- Pragst, F., 2007. Application of solid-phase microextraction in analytical toxicology. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 388(7), 1393-1414.
- Rofouei, M.K., Mohammadi, M., Gholivand, M.B., 2009. Mercury(II) selective membrane electrode based on 1,3-bis(2-methoxybenzene)triazene. Materials Science and Engineering C, 29, 2154-2159.
- Roth, S., Bleier, H., 1987. Temperature dependence of transient photoconductivity in polyacetylene. Advances in Physics, 36(4), 385-462.
- Saçak, M., 2008. Polimer Kimyası. Gazi Kitabevi Yayınları, ÖzBaran Ofset Matbaacılık, 27, 525s. Ankara.
- Şahin, Y., Ercan, B., Şahin, M., 2008. Solid-phase microextraction and ion chromatographic analysis of anions based on polypyrrole electrode. Journal of Applied Polymer Science, 108(5), 3298–3304.
- Samuelson, L.A., Druy, M.A., 1986. Kinetics of degradation of electrical-conductivity in polypyrrole. Macromolecules, 19(3), 824-828.
- Sarikaya, Y., 2007. Fizikokimya. Gazi Kitabevi Yayınları, Baran Ofset Matbaacılık, 1151s. Ankara.
- Singh, A.K., Singh, R.P., Mehtab, S., 2008. Mercury-selective membrane electrode based on methyl substituted dibenzo tetraphenyl tetraaza macrocycle. Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry, 60(1-2), 9-15.
- Skoog– Noller – Nieman, 2007. Analitik Kimya Temelleri, 8. Baskı, Çeviri Editörü: Esmâ Kılıç ve ark., Bilim Yayıncılık, 706s. Ankara.
- Song, F.Y., Shiu, K.K., 2001. Preconcentration and electroanalysis of silver species at polypyrrole film modified glassy carbon electrodes. Journal of Electroanalytical Chemistry, 498(1-2), 161-170.
- Takakubo, M., 1987. Electrochemical polymerization of pyrrole in aqueous solutions. Synthetic Metals, 18(1-3), 53-58.
- Tamer, U., Ertaş, N., Udum, Y., Şahin, Y., Pekmez, K., Yıldız, A., 2005. Electrochemically controlled solid-phase microextraction (EC- SPME) based on overoxidized sulfonated polypyrrole. Talanta, 67(1), 245-251.

- Tamer, U., Yates, B., Galal, A., Gbatu, T., Larue, R., Schmiesing, C., Temsamani, K., Ceylan, O., Mark, H.B., 2003. Electrochemically Aided Control of Solid Phase Micro-Extraction (EASPM) Using Conducting Polymer-Coated Solid Substrates Applicable to Neutral Analytes. *Microchimica Acta*, 143(2-3), 205-215.
- Taşdemir, B., Maktal, M., Karuk, Ş.N., 2011. Kurşun (Pb) , toksik etkileri ve analiz yöntemleri. www.bati.ege.edu.tr/files/kursun2.ppt. Erişim Tarihi:15.04.2012.
- Temsamani, K.R., Yates, B.J., Ceylan, Ö., Öztemiz, S., Gbatu, T.P., LaRue, R.A., Tamer, U., Mark, J.H.B., 2002. Electrochemical control of solid phase micro-extraction: conducting polymer coated film material applicable for preconcentration/analysis of neutral species. *Talanta*, 58(4), 739-745.
- Tezcan, R., Tezcan, H., 2007. *Metaller Kimyası*. Nobel Yayın Dağıtım, 288s. Ankara, Türkiye.
- Tian, Y., Wang, J., Wang, Z., Wang, S., 2005. Solid phase extraction and amperometric determination of nitrite with polypyrrole nanowire modified electrodes. *Sensors Actuators B. Chemical*, 104(1), 23-28.
- Tirtom, V.N., Goulding, S., Henden, E., 2008. Application of a wool column for flow injection online preconcentration of inorganic mercury(II) and methyl mercury species prior to atomic fluorescence measurement. *Talanta*, 76(5), 1212-1217.
- Trojanowicz, M., 2003. Application of conducting polymers in chemical analysis. *Microchimica Acta*, 143(2-3), 75-91.
- Tüzün, C., 2006. *Organik Kimya*. Palme Yayıncılık, Özkan Matbaacılık, 116, 706s. Ankara, Türkiye.
- Ugo, P., Mortto, L.M., Bertocello, P., Wang, J., 1998. Determination of trace mercury in saltwaters at screen-printed electrodes modified with sumichelate Q10R. *Electroanalysis*, 10(15), 1017-1021.
- Vikipedi Özgür Ansiklopedi. Ekstraksiyon. <http://tr.wikipedia.org/wiki/Ekstraksiyon>. Erişim Tarihi:24.03.2012.
- Waneyaka, A., Omowunmi, A.S., 2002. Electrochemical detection of lead using overoxidized polypyrrole films. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 537(1-2), 135- 143.
- Weidlich, C., Mangold, K.M., Juttner, K., 2001. Conducting polymers as ion-exchangers for water purification. *Electrochimica Acta*, 47(5), 741-745.
- Welz, B., Sperling M., 1999. *Atomic absorption spectrometry*. Third Edition, Wiley-VCH, New York.
- Wersinki S. AS., 1999. *Solid phase microextraction. A practical guide*, Marcel Dekker; New York.

- Wu, J., Pawliszyn, J., 2004. Solid-phase microextraction based on polypyrrole films with different counter ions. *Analytica Chimica Acta*, 520(1-2), 257-264.
- Wu, J.C., Mullett, W.M., Pawliszyn, J., 2002. Electrochemically Controlled Solid-Phase Microextraction Based on Conductive Polypyrrole Films. *Analytical Chemistry*, 74(18), 4855-4859.
- Yates, J.C., Tamsamani, K.R., Ceylan, O., Oztemiz, S., Gbatu, T.P., LaRue, R.A., Tamer, U., Mark, H.B., 2002. Electrochemical control of solid phase micro-extraction: conducting polymer coated film material applicable for preconcentration/ analysis of neutral species. *Talanta*, 58(4), 739-745.
- Yavuz, O., Aksoy, A., 2006. Örnek hazırlamada katı faz ekstraksiyon metodu. *Fırat Üniversitesi Sağlık Bilimleri Dergisi*, 20(3), 259-269.
- Yeniova, H., 2010. Ayırma işlemleri sıvı-sıvı ekstraksiyonu. <http://chem.eng.ankara.edu.tr/sayfa/akademik/files/LL-Extraction-1.pdf>. Erişim Tarihi: 10.07.2012.
- Yıldız, A., Genç, Ö., Bektaş, S., 1997. Enstrümental Analiz Yöntemleri. Hacettepe Üniversitesi Yayınları, A-64, 506s. Ankara.
- Yılmaz, M., 2008. Çözünür Polianilin, Poli(N-etilanilin), Poli(N-metilanilin) Sentezi, Karakterizasyonu ve Membran Uygulamaları. Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 76s, Eskişehir.
- Yu, J.C., Lo, J.M., Wai, C.M., 1983. Extraction of gold and mercury from sea water with bismuth diethyldithiocarbamate prior to neutron activation- γ -spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 154, 307-312.
- Zeqli, H., Izaoumen, N., Bouchta, D., El Kaoutit, M., Tamsamani, K.R., 2004. Electrochemically aided solid phase micro-extraction of mercury(II) at a poly(3-methylthiophene) modified gold electrode. *Analytical Letters*, 37(8), 1737-1754.

ÖZGEÇMİŞ



Adı Soyadı : Damla GÜVENÇ

Doğum Yeri ve Yılı: Antalya 1989

Medeni hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Antalya Lisesi, 2002-2005

Lisans : Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, 2006-2010

Yüksek Lisans : Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Analitik Kimya Anabilim Dalı, 2010-2012