



**3-AMİNO-1, 2, 4-TRİAZOL-5-TİYOL İLE MODİFİYE EDİLEN KALEM
GRAFİT ELEKTROT YÜZEYİNDE 2-NİTROFENOL'ÜN
ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞI VE TAYİNİ**

Gülşen BAYSAL

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

ŞUBAT 2020

Gülşen BAYSAL tarafından hazırlanan “3-AMİNO-1, 2, 4-TRİAZOL-5-TİYOL İLE MODİFİYE EDİLEN KALEM GRAFİT ELEKTROT YÜZEYİNDE 2-NİTROFENOL’ÜN ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞI VE TAYİNİ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Ana Bilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Erdoğan HASDEMİR

Kimya Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

.....

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

Başkan: Prof. Dr. Orhan ATAOL

Kimya Ana Bilim Dalı, Ankara Üniversitesi

.....

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

Üye: Doç. Dr. Halit ARSLAN

Kimya Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

.....

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

Tez Savunma Tarihi: 03/02/2020

Jüri tarafından kabul edilen bu çalışmanın yüksek lisans tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Gülşen BAYSAL

03/02/2020

3-AMİNO-1, 2, 4-TRİAZOL-5-TİYOL İLE MODİFİYE EDİLEN KALEM GRAFİT
ELEKTROT YÜZEYİNDE 2-NİTROFENOL'ÜN ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞI
VE TAYİNİ
(Yüksek Lisans Tezi)

Gülşen BAYSAL

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Şubat 2020

ÖZET

Bu çalışmada, kalem grafit elektrot yüzeyi bir triazol türevi olan 3-amino-1, 2, 4-triazol-5-tiyol ile kaplanarak 3AT5T-KGE elektrodu hazırlanmıştır. Yüzey modifikasyon işlemi, 3AT5T'nin, 0,1 M sülfürik asit çözeltisi içerisinde KGE yüzeyinde elektrokimyasal yükseltgenmesi ile gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan modifiye yüzeyin dönüşümlü voltametri (CV), elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EİS), Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) yöntemleri kullanılarak, elektrokimyasal ve spektroskopik karakterizasyonları yapılmıştır. Modifiye elektrot (3AT5T-KGE) ile 2-Nitrofenol'ü (2-NF) tayin etmek amacıyla yöntem geliştirilmiştir. Bu amaçla, DPV tekniği ile farklı destek elektrolit ortamları çalışılmış ve uygun seçilen ortamda pH taramaları yapılmıştır. Çalışmalar sonucunda en uygun ortamın, 0,1 M pH 4,5 PBS tamponunun olduğu bulunmuştur. 2-NF'nin 3AT5T-KGE yüzeyindeki elektrokimyasal davranışı incelendiğinde; indirgenme mekanizmasının tersinmez ve difüzyon kontrollü olduğu sonucuna varılmıştır. 3AT5T-KGE ile 2-NF için, 14,1 nM'lik bir gözlenebilirlik sınırı değeri ile kalibrasyon çalışma aralığı 0,045-560 µM ve 560-2017 µM olarak bulunmuştur. Ayrıca geliştirilen elektrot ile sentetik ve musluk suyu numunelerinde iyi geri kazanım ve düşük hata değerleriyle 2-NF tayini yapılmıştır. Önerilen bu yöntemle çeşitli organik türlerin, anyon ve katyonların girişim etkileri incelenmiştir.

Bilim Kodu : 20102

Anahtar Kelimeler : 2-Nitrofenol, Elektrot modifikasyonu, Musluk suyu.

Sayfa Adedi : 97

Danışman : Prof. Dr. Erdoğan HASDEMİR

ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR AND DETERMINATION OF 2-NITROPHENOL
USING 3-AMINO-1,2,4-TRIAZOLE-5-THIOL COVERED PENCIL GRAPHITE
ELECTRODE IN WATER SAMPLES

(M. Sc. Thesis)

Gülşen BAYSAL

GAZİ UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

February 2020

ABSTRACT

In this method, 3AT5T-PGE electrode was prepared by covering a pencil graphite electrode with 3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol. The surface modification was completed by electrochemical oxidation of 3AT5T in 0.1 M H₂SO₄ (sulfuric acid) solution at PGE. The prepared modified surfaces were characterized by cyclic voltammetry (CV), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) method. After characterization, the method was developed to determine 2-Nitrophenol (2-NP). For this purpose, different supporting electrolyte mediums were studied by DPV technique and pH scans were performed in the appropriate mediums. As a result of the studies, the most suitable medium was found as 0.1 M pH 4.5 phosphate (PBS) buffer. Electrochemical behavior of 2-nitrophenol at 3AT5T-PGE surface was examined; reduction mechanism is irreversible and diffusion controlled. The detection limit and linear calibration ranges of 2-NP with 3AT5T-PGE were found as 14.1 nM and 0.045–560 µM and 560–2017 µM, respectively. In addition, with the developed electrode, 2-NP determination was made in synthetic and tap water samples with good recoveries and low error values. Interference effects of various organic species, anions and cations were investigated with this proposed method.

Science Code : 20102

KeyWords : 2-Nitrophenol, Electrode modification, Tap water.

Page Number : 97

Supervisor : Prof. Dr. Erdoğan HASDEMİR

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın hazırlanmasında ve yüksek lisans öğrenimim boyunca her türlü desteğini esirgemeyen; bilgi ve deneyimini sabırla benimle paylaşan ve çalışmalarımın daha verimli bir şekilde tamamlanmasında yardımcı olan çok değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Erdoğan HASDEMİR 'e teşekkür eder, saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım boyunca değerli önerileri ile çalışmalarımı yönlendiren, bilgi ve tecrübeleri ile ufkumu genişleten, ilgi ve desteğini esirgemeyen değerli hocam Dr. Demet UZUN'a teşekkürü bir borç bilirim.

Bugüne kadar bana her konuda destek vererek sabırlarını esirgemeyen değerli eşim Muhammed Bahadır BAYSAL'a teşekkür ederim. Çalışmalarım sırasında hiçbir zaman dualarını eksik etmeyen, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen saygı değer aileme teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiv
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	5
2.1. Fenol ve Nitrofenollerin Genel Özellikleri.....	5
2.1.1. Fenolün yapısı ve özellikleri	5
2.1.2. Fenolün kullanım alanları.....	6
2.1.3. Fenolün çevreye ve canlılar üzerine etkisi	7
2.2. Nitrofenol Türevlerinin Özellikleri	8
2.2.1. 2-Nitrofenol.....	9
2.2.2. 3-Nitrofenol.....	10
2.2.3. 4-Nitrofenol.....	11
2.3. Fenolik Bileşiklerin Tayini İçin Kullanılan Yöntemleri.....	12
2.3.1. Kromatografik yöntemler	12
2.3.2. Spektrofotometrik yöntemler.....	13
2.3.3. Enzimatik yöntemler.....	15
2.3.4. Elektrokimyasal yöntemler	15
2.4. Elektroanalitik Teknikler ve Sınıflandırılması	15

	Sayfa
2.4.1. Voltametri.....	17
2.4.2. Dönüşümlü voltametri (CV).....	21
2.4.3. Diferansiyel puls voltametri (DPV).....	27
2.5. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EİS).....	29
2.6. Voltametrik Çalışmalarda Kullanılan Çalışma Elektrotları.....	30
2.6.1. Civa (Hg) elektrotlar.....	31
2.6.2. Katı elektrotlar.....	32
2.6.3. Ultra mikro disk elektrotlar (UME).....	32
2.6.4. Dönen elektrotlar.....	33
2.6.5. Modifiye elektrotlar.....	33
2.7. Kalem Grafit Elektrot (KGE) ve Elektrokimyasal Analizlerde Kullanımı.....	33
2.8. Voltametriye Kullanılan Çözücüler ve Destek Elektrolitler.....	35
2.9. Elektrotların Yüzey Modifikasyonu ve Karakterizasyonu.....	36
2.9.1. Modifikasyon.....	36
2.9.2. Elektrot yüzeylerinin modifikasyonunda uygulanan yöntemler.....	37
2.9.3. Modifiye elektrotların yüzey karakterizasyonu.....	40
3. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	47
4. DENEYSEL KISIM.....	51
4.1. Materyal ve Yöntem.....	45
4.1.1. Cihazlar.....	51
4.1.2. Hücre ve elektrotlar.....	51
4.1.3. Azot gazı.....	52
4.1.4. Saf su.....	52
4.1.5. Kullanılan kimyasal maddeler ve sarf malzemeler.....	52
4.1.6. Çözeltiler ve hazırlanışları.....	53

Sayfa

5. ARAŞTIRMA BULGULARI	57
5.1. Elektrot Yüzeyinin Hazırlaması ve Karakterizasyonu	57
5.2. Tarama Hızının 3AT5T Molekülünün Pik Akım ve Potansiyel Değerlerine Olan Etkisi.....	58
5.3. 3AT5T-KGE'de 2-NF'nin Muhtemel Reaksiyon Mekanizması.....	60
5.4. Modifiye Yüzeyin Elektrokimyasal Tekniklerle Karakterizasyonu	61
5.4.1. Ferrosen ve ferrosiyanür / ferrisiyanür redoks problemleri ile yapılan testler	61
5.4.2. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi tekniği ile karakterizasyon (EİS)	63
5.5. Modifiye Yüzeyin Spektroskopik Karakterizasyonu	66
5.5.1. KGE yüzeyindeki 3AT5T filminin FTIR spektrumu	66
5.5.2. 3AT5T-KGE'nin X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizi.....	67
5.5.3. CV kullanarak elektrotların elektroaktif yüzey alanının belirlenmesi.....	70
5.6. Uygun Destek Elektrolit Çözeltisi ve pH Değerinin Bulunması İçin Yapılan Çalışmalar.....	71
5.7. Doğrusal Çalışma Aralığı ve Gözlenebilirlik Sınırının (LOD) Belirlenmesi.....	77
5.8. Sentetik Numune Analizi.....	79
5.8. Gerçek Numune Analizi	80
5.9. Girişim Çalışmaları.....	80
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	83
KAYNAKLAR	85
ÖZGEÇMİŞ	97

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Fenolün kimyasal ve fiziksel özellikleri	6
Çizelge 2.2. Bazı endüstriyel atıksularda gözlenen fenol derişimleri.....	7
Çizelge 2.3. 2-Nitrofenolün kimyasal ve fiziksel özellikleri	9
Çizelge 2.4. 3-Nitrofenolün kimyasal ve fiziksel özellikleri	10
Çizelge 2.5. 4-Nitrofenolün kimyasal ve fiziksel özellikleri	12
Çizelge 2.6. Tersinir elektrot tepkime mekanizmalarının belirlenmesinde kullanılan ölçütler	25
Çizelge 2.7. Yaygın görülen elektriksel devre elemanları.....	29
Çizelge 4.1. Çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler ve saflık dereceleri	53
Çizelge 5.1. KGE ve 3AT5T-KGE yüzeyleri için impedans parametreleri	65
Çizelge 5.2. 2-NF tayini için farklı elektrotlarla karşılaştırılan 3AT5T-KGE'nin performansı.....	78
Çizelge 5.3. 3AT5T-KGE kullanarak 0,1M pH 4,5 fosfat tamponu ortamında farklı derişimlerde 2- NF içeren sentetik numunelerde elde edilen analiz sonuçları	79
Çizelge 5.4. 3AT5T-KGE kullanarak musluk suyunda ilaveli 2-NF'nin geri kazanım analiz sonuçları	80
Çizelge 5.5. 3AT5T-KGE çalışma elektrodu ile 30 µM 2-NF içeren 0,1 M pH 4,5 PBS tamponu ortamında bazı türlerin girişim etkileri.....	81

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Triazol türevlerinin yapısı.....	2
Şekil 1.2. 3-amino-1, 2, 4-triazol-5-tiyol (3AT5T) triazol türevinin yapısı	3
Şekil 2.1. Fenolün molekül formülü	5
Şekil 2.2. 2- Nitrofenolün molekül formülü	9
Şekil 2.3. 3- Nitrofenolün molekül formülü	10
Şekil 2.4. Fenolün nitrolanmasının şematik gösterimi.....	11
Şekil 2.5. p-Nitrofenol'ün kimyasal yapısı (a) ve şematik gösterimi (b).....	11
Şekil 2.6. Elektroanalitik yöntemlerin şematik olarak sınıflandırılması.....	17
Şekil 2.7. Bazı genel voltametrik yöntemler için potansiyel uyarma sinyalleri	18
Şekil 2.8. Voltametrik ölçümlerde kullanılan bir hücrenin sistematik diyagramı	19
Şekil 2.9. Dönüşümlü voltametrde uyarma sinyali (a) ve voltamogramı (b)	21
Şekil 2.10. (a) CV deneyinde zamanla uygulanan potansiyelin değişimi ve (b) Tersinir $O + ne^- = R$ redoks tepkimesi için elde edilen akım potansiyel eğrisi	22
Şekil 2.11. Yarı tersinir bir elektrot reaksiyonunda pik akımının potansiyel tarama hızını karekökü ile değişimi	24
Şekil 2.12. Durgun elektrot yüzeyine adsorplanmış maddelerin voltamogramları, (A) Reaktantın kuvvetli adsorpsiyonunda, (B) Ürünün kuvvetli adsorpsiyonunda gözlenen voltamogramlar.....	26
Şekil 2.13. DPV için uyarma sinyal grafiği	28
Şekil 2.14. DPV'ye ait voltamogram [42]	28
Şekil 2.15. Genel elektriksel elemanların şematik gösterimi.....	30
Şekil 2.16. Voltametrik çalışma elektrotlarının genel sınıflandırılması	31
Şekil 2.17. Kurşun kalemlerin renk tonları ve karbon yüzdeleri	34
Şekil 2.18. Grafitin yapısal formu.....	34

Şekil	Sayfa
Şekil 2.19. Diazonyum tuzunun elektrot modifikasyonundaki kimyasal reaksiyon mekanizması	39
Şekil 2.20. Potasyum hekzasiyanoferrat (III) ($K_3[Fe(CN)_6]$) redoks probun, modifiye GCE ve yalın GCE yüzeyindeki davranış voltamogramı	42
Şekil 5.1. $1,0 \times 10^{-3}$ M 3AT5T molekülünün 0,1 M H_2SO_4 içeren ortamda KGE yüzeyine kaplanma CV voltamogramı	57
Şekil 5.2. 3AT5T-KGE ile 0,1 M pH 4,5 fosfat tamponu ortamında farklı tarama hızlarında (10, 15, 25, 50, 75, 100, 150, 200, 300 ve 500 mVs^{-1}) $30 \mu\text{M}$ 2-nitrofenol için elde edilen dönüşümlü voltamogramlar	58
Şekil 5.3. a) 3AT5T-KGE ile $30 \mu\text{M}$ 2-nitrofenol varlığında elde edilen logip- logv grafiği.....	59
Şekil 5.4. (b) 3AT5T-GFE ile $30 \mu\text{M}$ 2-nitrofenol varlığında elde edilen Ep-logv grafikleri	60
Şekil 5.5. Geliştirilen elektrot üzerindeki 2-NF'nin indirgenme mekanizması	61
Şekil 5.6. Yalın KGE ve farklı (15, 20, 25 ve 30) kaplama sayılarına sahip 3AT5T-KGE üzerinde $1,0 \times 10^{-3}$ M ferrosen (0,1 M TBATFB içeren asetonitril içinde)(Ag/Ag^+ referanselectroduna karşı) için elde edilen dönüşümlü voltamogramlar (Tarama hızı 100 mV s^{-1}).....	62
Şekil 5.7. Yalın KGE ve farklı (15, 20, 25 ve 30) kaplama sayılarına sahip 3AT5T-KGE üzerinde $1,0 \times 10^{-3}$ M $K_4[Fe(CN)_6]/K_3[Fe(CN)_6]$ (0,1 M KCl'de) ($Ag/AgCl/KCl$ (doy.) referans elektroduna karşı) için elde edilen dönüşümlü voltamogramlar (Tarama hızı 100 mV s^{-1}).....	63
Şekil 5.8. a) Yalın KGE ve b) 3AT5T-KGE yüzeylerin 1 mM $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ redoks çiftini içeren 0,1 M KCl çözeltisinde Nyquist grafiği, eşdeğer devre modeli ve simülasyonları	64
Şekil 5.9. KGE üzerindeki (a) katı 3AT5T ve (b) 3AT5T filminin FTIR spektrumu	66
Şekil 5.10. (a) Yalın KGE ve (b) 3AT5T-KGE'nin XPS genel tarama spektrumu	67
Şekil 5.11. 3AT5T-KGE yüzeyleri için C 1s kısmi tarama XPS spektrumu	68
Şekil 5.12. 3AT5T-KGE yüzeyleri için N 1s kısmi tarama XPS spektrumu.....	69
Şekil 5.13. 3AT5T-KGE yüzeyleri için S 2p kısmi tarama XPS spektrumu	70

Şekil	Sayfa
Şekil 5.14. 0, 1 M pH 5 PBS tamponu ortamında farklı uzunluklarda (1, 2 ve 2,5 cm) hazırlanan 3AT5T-KGE ile 30 μ M 2-NF için elde edilen DPV'ler	72
Şekil 5.15. 3AT5T-KGE ile farklı destek elektrolit ortamlarında (0,1 M pH 5 asetat (Ac), fosfat (PBS), Briton-Robinson (BR) tamponları ve 0,1 M pH 2 perklorik asit) 30 μ M 2-NF'ye ait diferansiyel puls voltamogramları	73
Şekil 5.16. 0,1 M pH 4,5 PBS ortamında 30 μ M 2-NF varlığında yalın KGE ve 3AT5T KGE ile alınan DPV'ler.....	74
Şekil 5.17. 3AT5T-KGE'de çeşitli pH değerlerinde 0,1 M PBS tamponu içerisinde 30 μ M 2-NF'nin farklı diferansiyel puls voltamogramları	75
Şekil 5.18. 3AT5T-KGE'de (a) ip-pH ve (b) Ep-pH grafikleri.....	76
Şekil 5.19. 0,1 M pH 4,5 PBS tamponunda 3AT5T-KGE'de farklı konsantrasyonlarda 2-NF'nin DPV'leri ve kalibrasyon eğrisi	77

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklamalar
A	Elektrodun yüzey alanı
C	Derişim
C_{dl}	Çift tabak kapasitörü
C_f	Polarizasyon kapasitörü
D	Difüzyon katsayısı
E	Potansiyel
E^0	Standart indirgenme potansiyeli
$E_{1/2}$	Yarı dalga potansiyeli
E_p	Pik potansiyeli
E_{pa}	Anodik pik potansiyeli
E_{pk}	Katodik pik potansiyeli
F	Faraday sabiti
f	Frekans
i_p	Pik akımı
i_{pa}	Anodik pik akımı
i_{pk}	Katodik pik akımı
k^0	Elektron transfer hız sabiti
k_s	Standart heterojen hız sabiti
n	Transfer edilen elektron sayısı
R	Molar gaz sabiti
R_s	Çözelti direnci
T	Mutlak sıcaklık
t	Zaman
V	Tarama hızı
Γ	Elektrot yüzeyine adsorbe olan madde miktarı
ΔE_s	Basamak yüksekliği
ΔI	Net akım

Kısaltmalar	Açıklamalar
2-NF	2-Nitrofenol
3AT5T	3-amino-1, 2, 4-triazol-5-tiyol
3-NF	3-Nitrofenol
4-NF	4-Nitrofenol
BR	Britton-Robbinson tamponu
CAM	Temas açısı ölçümü
CE	Kimyasal-elektrokimyasal mekanizma
CPE	Sabit faz elemanı
CV	Dönüşümlü voltametri
DPV	Diferansiyel puls voltametrisi
EC	Elektrokimyasal-kimyasal mekanizma
ECE	Elektrokimyasal-kimyasal-elektrokimyasal mekanizma
EİS	Elektrokimyasal impedans spektroskopisi
FTIR	Fourier transform infrared spektroskopisi
GCE	Camsı karbon elektrot
KGE	Kalem Grafit Elektrot
MeCN	Asetonitril
PBS	Fosfat
SWV	Kare dalga voltametrisi
TBATFB	Tetrabütilamonyum tetrafloroborat
XPS	X-ışını fotoelektron spektroskopisi
Zw	Warburg impedans

1. GİRİŞ

Voltametricde kullanılan elektrotların çalışma koşullarının sınırlı olması nedeniyle son yıllarda modifiye yüzeylerin hazırlanması ve karakterizasyonu ile ilgili çalışmalar artmıştır. Platin (Pt), Altın (Au), camı karbon (GC) ve çeşitli metallerin sınırlı sayıdaki çalışma elektrotlarının yüzeyleri, Schiff bazları, triazoller veya -SH, -NH₂, -OH gibi fonksiyonel gruplara sahip organik moleküllerle kaplanarak; seçici modifiye yüzeyler hazırlanabilmektedir [1-4]. Elde edilen bu yeni modifiye elektrotlar ile organik ve inorganik türlerin tayinleri yapılabilir ve elektrokimyasal davranışları incelenebilir.

Modifiye işlemi, yükseltgenme ve indirgenme potansiyellerini azaltmayı, metal iyonlarının zenginleştirilmesini, iyon değiştirme özelliklerinden yararlanarak elektroaktif olmayan türlerin belirlenmesini sağlar. Analitik amaçlarla kullanılacak kimyasal olarak modifiye edilmiş bir elektrot,

- mekanik dayanıklılık,
- kimyasal kararlılık,
- tekrarlanabilirlik,
- modifiye edicinin aktivitesinin uzun ömürlü olması,
- gerekli potansiyel aralığındaki zemin akımlarının düşük ve kararlı olması,
- elektrot yapımının basit ve güvenli olması,

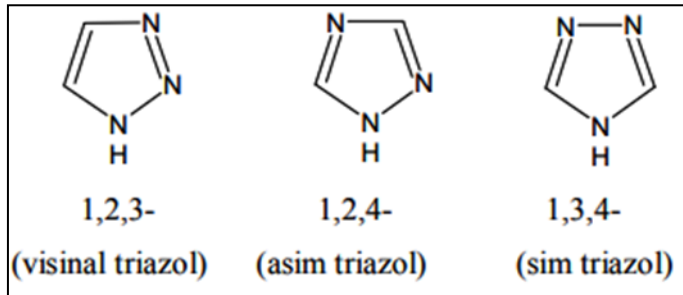
gibi özelliklere sahip olmalıdır [5].

Modifiye edilen elektrotlarda elektrot yüzeyine, kimyasal türler kendiliğinden ya da dışarıdan bir etkiyle tutunurlar. Tutunma sonucunda bu türler elektrot üzerinde bir tabaka meydana getirirler. Böylece elektrot yüzeyi farklı bir çalışma aralığı kazanır ve ayrıca seçicilik ya da katalizörlük gibi özelliklere de sahip olur. Genellikle iletken bir substrata organik veya inorganik bileşiklerin bağlanmasıyla hazırlanır. Böylece modifiye edilmemiş substrattan farklı özellikleri olan ve istenilen işlevlere uygun elektrotlar elde edilir. Substrat yüzeyleri çok farklı şekillerde modifiye edilerek hazırlanır.

Elektrot yüzeyine modifiye edilecek madde iletken olmalıdır ya da elektrodun iletkenlik özelliklerini yitirmeyeceği derecede ve biçimde kaplanmalıdır. Modifiye edici malzemeler organik veya inorganik olabilir. Organik madde olarak genelde polimerler kullanılmasına karşılık inorganik madde olarak da ligandlar, kompleksler ya da metal oksitleri kullanılır. Modifiye edici malzemeler korozyondan korunma, moleküler elektronik ve elektroanalitik kimya gibi birçok alanda oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır [6].

Bu çalışmada, elektrokimyasal yükseltgeme yöntemi kullanılarak 3-amino-1, 2, 4-triazol-5-tiyol (3AT5T) maddesi kalem grafit elektrot (KGE) yüzeyine kaplanmıştır ve elde edilen modifiye yüzeyin elektrokimyasal ve spektroskopik karakterizasyonları yapılmıştır. Kullanılan karakterizasyon yöntemleri arasında dönüşümlü voltametri (CV), diferansiyel puls voltametrisi (DPV), elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ve Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) yöntemleri yer almaktadır. Bunun yanında hazırlanan ve karakterize edilen modifiye yüzeyin analitik çalışmalara uygunluğu incelenmiştir.

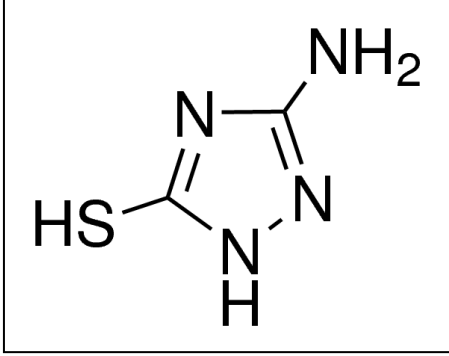
Triazoller kapalı formülü $C_2H_3N_3$ olan beş üyeli aromatik heterosiklik bileşiklerdir. Beş üyeli bir halkada üç azot atomu içeren sistem triazosiklopentadien veya kısaca triazol olarak bilinir. Azot atomlarının konumlarına göre 1, 2, 3-(visinal triazol) 1, 2, 4-(asimetrik, asim-triazol) ve 1, 3, 4-(simetrik, sim-triazol) olmak üzere birbirine izomer üç triazol halkası vardır [7]. Her üç halkada aromatik karakterdedir. Zayıf bazik karakter gösteren bileşiklerdir. Triazol türevlerinin yapısı şekil 1.1’de görüldüğü gibidir.



Şekil 1.1. Triazol türevlerinin yapısı

Triazoller heterosiklik bileşiklerin önemli sınıflarındandır. Son zamanlarda, 1,2,4-triazollerin kimyası ve bu tür bileşiklerin heterosiklik türevlerine olan ilgi her geçen gün artmaktadır.

Bu çalışmada, 3-amino-1, 2, 4-triazol-5-tiyol (3AT5T) isminde, şekil 1.2’de açık formülü verilen triazol türevi kullanılarak yüzey modifikasyon çalışmaları yapılmıştır.



Şekil 1.2. 3-amino-1, 2, 4-triazol-5-tiyol (3AT5T) triazol türevinin yapısı

3-amino-1, 2, 4-triazol-5-tiyol (3AT5T) maddesinin yükseltgenme özellikleri kalem grafit elektrot (KGE), camı karbon elektrot (GCE) [8-10], altın [10] ve platin [11,12] gibi çeşitli elektrotlarda çalışılmıştır. Triazol ve türevleri, karbon esaslı elektrotlar üzerinde kolayca yükseltgenebilen ve yüzeye kolay tutunabilen elektroaktif bileşiklerdir. Bu nedenle çalışmada KGE kullanılmıştır.

Hazırlanan modifiye yüzey ile 2-nitro fenol (2-NF) tayini gerçekleştirilmiştir. Önemli bir endüstriyel atık olan fenol bileşiği canlılar üzerinde zehirli ve tehlikeli etkiye sahip olup sular aracılığıyla besin zincirine dahil olmaktadır. Fenollerin 1 ppb’den düşük seviyeleri bile suyun tat ve koku özelliklerini değiştirebilmektedir. Fenol içeren su klorlandığında zehirli poliklorlu fenoller oluşmaktadır. Böcek ve zararlı otların öldürülmesinde genellikle fenollerin klorlu türevleri olan klorofenoller kullanılmaktadır.

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

Çevre ve insan sağlığı açısından bu kadar büyük tehlike arzeden fenol’ün, bulunduğu ortamlarda tayin edilebilmesi oldukça önemlidir. Fenol ve fenolik bileşiklerin tayin yöntemlerini; gaz kromatografisi, sıvı kromatografisi, kapiler elektroforez ve

spektrofotometrik yöntemler olarak sıralayabiliriz [13]. Bunların dışında çok az da olsa elektrokimyasal yöntemlerde vardır [14].

Yukarıda bahsedilen tayin yöntemlerinden özellikle spektrofotometrik ve kromatografik yöntemlerde tayin sınırı düşük miktarlardadır, elektrokimyasal yöntemlerde ise fenol tayini genellikle biyosensörler ya da modifiye elektrotlarla gerçekleştirilmektedir [15].

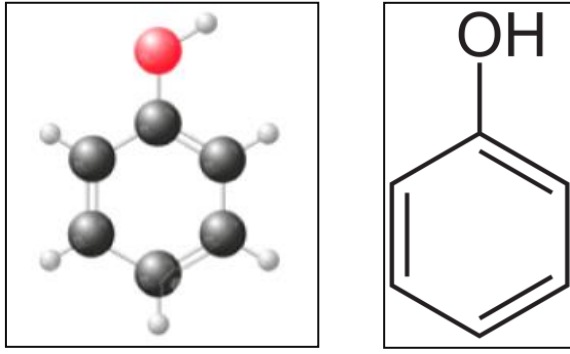
Bu çalışmada hazırlanan modifiye yüzey, içme sularında 2-NF tayinini gerçekleştirmek amacıyla kullanılmıştır. Böylece rutin çalışmalarda pratik uygulamasının geliştirilmesi amaçlanmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Fenol ve Nitrofenollerin Genel Özellikleri

2.1.1. Fenolün yapısı ve özellikleri

Benzen halkasındaki karbon atomlarına bir veya birden fazla hidroksil (-OH) grubunun doğrudan bağlanmasıyla oluşan organik bileşiklere fenol denir. Fenol, hidroksi benzen de denilen, çok yönlü organik bir bileşiktir [16]. Literatürde basitçe fenol olarak tarif edilmesine rağmen, fenol deyimi polifenoller, klorofenoller ve fenoksitler gibi kimyasal bileşikler kapsamaktadır [17]. Fenol'ün molekül formülü Şekil 2.1'de görüldüğü gibidir.



Şekil 2.1. Fenolün molekül formülü

Fenol, ilk kez 1834 yılında taş kömürü katranından elde edilmiştir. Günümüzde ise sentetik olarak üretimi yapılmaktadır. Aromatik bir bileşik olan fenol, saf halde iken renksiz kristaller halindedir. Fenolün etil alkol, eter ve bazı polar çözücülerde çözünürlüğü oldukça yüksektir. Sudaki çözünürlüğü sınırlıdır ve zayıf asit özelliği gösterir. Bu nedenle deriyle teması tehlikelidir. Yakıcı özellikte bir maddedir. Fenolün fiziksel ve kimyasal özellikleri çizelge 2.1'de gösterilmektedir [18-20].

Çizelge 2.1. Fenolün fiziksel ve kimyasal özellikleri

Formülü	C ₆ H ₅ OH
Molekül Kütlesi (g/mol)	94,14
Yoğunluğu (g/cm ³)	1,07
Erime Noktası (°C)	43
Kaynama Noktası (°C)	182
Sudaki Çözünürlüğü (g/100 mL)	9,3
pK _a	9,89

2.1.2. Fenolün kullanım alanları

Günümüzde fenol pikrik asit, ilaç, boya ve patlayıcı sanayinde kullanılmaktadır. Aspirin ve boyarmadde üretiminde hammadde olarak kullanılan karboksifenoller (salisilat), fenollerden elde edilir. Fenolün ticari olarak en çok kullanıldığı alan, Bisfenol A üretimidir. Bisfenol A, epoksi, polikarbonat fenoksi ve polisülfonat reçineler ile korozyona dayanıklı poliester üretiminde kullanılmaktadır. Kağıt endüstrisi, kauçuk işleme endüstrisi, izolasyon sistemleri ile yüksek sürtünmeye dayanıklı malzemelerin üretiminde kullanılmakta olan fenolik reçineler de fenollerden üretilmektedir. Fenolik reçinelerin dışında, fenollerin en sık kullanıldığı alanlardan biride plastik sanayidir. Fenollerin plastik üretiminde ham madde olarak kullanımı da mevcuttur [16, 21].

Bunların dışında fenoller, uzun yıllar zararlı böceklerin ve otların yok edilmesinde kullanılmıştır. Bu amaçla klorofenol, nitrofenol ve kresol gibi fenol türevleri kullanılmaktadır. Fenol, anestezi etkilerinden dolayı, ilaç sektöründe, özellikle merhemlerde, göz ve kulak damlalarında, boğaz pastillerinde kullanılmaktadır. Derişikliği artırıldığında cildi tahriş ettiği ve sinir sistemini etkileyen çok zehirli bir madde olduğu için, fenolün antiseptik olarak kullanımı büyük oranda azaltılmıştır [21, 22].

Ayrıca fenoller, yağ rafinerileri, kok fırınları (karbonizasyon prosesleri), tekstil endüstrisi, fiberglas üretimi vb. gibi birçok endüstri alanında da kullanılmaktadır. Bazı endüstriyel kuruluşların atık sularında gözlenen fenol derişimleri Çizelge 2.2’de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Bazı endüstriyel atıksularda gözlenen fenol derişimleri

Endüstriyel Kaynak	Fenol Derişimi (mg/L)
Petrokimya Tesisleri	
Genel petrokimyasal	50-600
Benzen rafinerileri	210-230
Yağ Rafinerileri	
- Genel atık akımı	40-80
- Mineral yağ atıksuları	100
- API ayrıştırıcı atıkları	0,35-6,8
Plastik Fabrikaları	60-2000
Kauçuk	3-10
Cam-elyaf Üretimi	40-400
Fenolik Reçine Üretimi	1600
Sentetik Fenol	12-18
Kok Fırınları	
- Zayıf amonyak likörsüz	3350-3900
- Zayıf amonyak liköründen sonra	28-332
- Yıkama yağı atıkları	30-150
Azot İşleme Prosesleri	250
Katran Damıtma Fabrikaları	300
Orlon Yapımı	100-150
Plastik Reçineler	369
Çorap Fabrikaları	6000

2.1.3. Fenolün çevreye ve canlılar üzerine etkisi

Fenol ve fenollü bileşikler sebebiyle meydana gelen su kirliliği önemli bir problemdir. Literatürde fenol olarak tarif edilmesine rağmen, fenol deyimi polifenoller, klorofenoller ve fenoksitler ile çeşitli birbirine benzeyen kimyasal bileşikler kapsamaktadır [23].

Fenol renksiz ya da beyaz toz halinde bulunur, suda sınırlı oranda çözünür ve ticari formları sıvı halde olup tutuşabilme özelliğine sahiptir. Toprakta 2-5 gün, suda 9 günden

fazla kalabilen fenol'ün büyük miktarları havada, suda ve toprakta daha uzun süre kalabilir.

Fenolün bütün türevleri mikrop öldürücü olup, bu özellik halkada alkil grubu olduğu zaman daha da artar. Alkil zincirindeki karbon sayısı 6 iken öldürücü etki maksimuma erişir.

Bir antiseptiğin mikroorganizmaları öldürücü özelliği fenolünkine göre ölçülür ve öldürücü ilacın öldürme gücü fenol katsayısı adı verilen bir katsayı ile belirtilir [24].

İnsanlar ağız yolu, solunum yolu ve deri yolu ile maruz kalabilirler. Fenole en önemli maruziyet kaynağı, endüstride kullanılması nedeniyle mesleki ortamlardır. Bunun yanı sıra toplumun tükettiği bazı ürünler, sigara dumanı ve içme suyu ile de maruz kalılabilmektedir.

Deneyisel bulgulardan yola çıkarak, fenol'e uzun süreli ve düşük dozlarda maruz kalındığında insanda kanser dışındaki olumsuz etkilerin oluşmayacağı dozu (referans doz) da hesaplanmıştır. Bu ise; "ağız yolu ile vücut ağırlığı başına 0,3 mg dozda fenol yaşam boyu alındığında (70 kg lık bir insan için günde 21 mg) insanda olumsuz sağlık etkileri beklenmez" şeklinde ifade edilebilir [25].

İçme ve besin endüstrisi sularında fenolün varlığı suyun tadını bozar. Fenol içeren su klorlandığında zehirli poliklorlu fenoller oluşur. EPA, yüzey sularının 1 ppb'den az fenol içerebileceğini belirtmektedir.

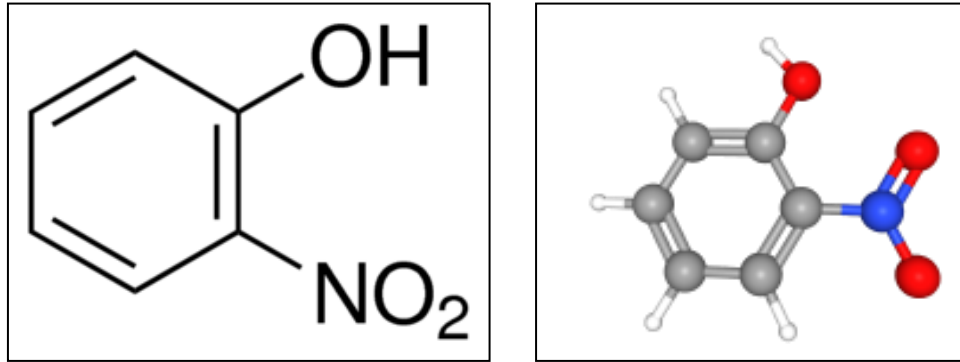
2.2. Nitrofenol Türevlerinin Özellikleri

Nitrofenoller, zayıf asit olan fenollere göre daha asidik bileşiklerdir. Zehirli oldukları için deri ile teması zararlıdır. Nitrofenoller, boya, ilaç ve fotoğraf kimyasallarında ara ürün olan aminofenollerin elde edilmesi için indirgenir. Endüstride çok geniş kullanım alanı olan nitrofenoller boyalarda renklendirici ve mantar öldürücü olarak kullanılan organik kirleticilerdir. Bu bileşikler doğal su ortamında bulunup besin zincirine geçebilmektedir. Nitrofenollerin kanserojen etkisi mevcuttur [26,27]. Fenol ve nitrofenol türevleri sudaki yaşamı, memelileri ve mikroorganizmaları zehirleyerek canlıların yaşamlarına son

vermektedir. Bu sebeplerden dolayı fenol ve nitrofenol türevlerinin uzaklaştırılması aktif bir araştırma sahası haline gelmiştir.

2.2.1. 2-Nitrofenol

2-Nitrofenol (2-NF), fenolün nitrasyonu ile elde edilmektedir. Parlak sarı kristaller şeklinde bulunmaktadır. Özel aromatik bir kokuya sahiptir. 2-Nitrofenol ya da o-Nitrofenol, 2-Hidroksinitrobenzenin özel adıdır. 2-Nitrofenol'ün molekül formülü Şekil 2.2'de görüldüğü gibidir.



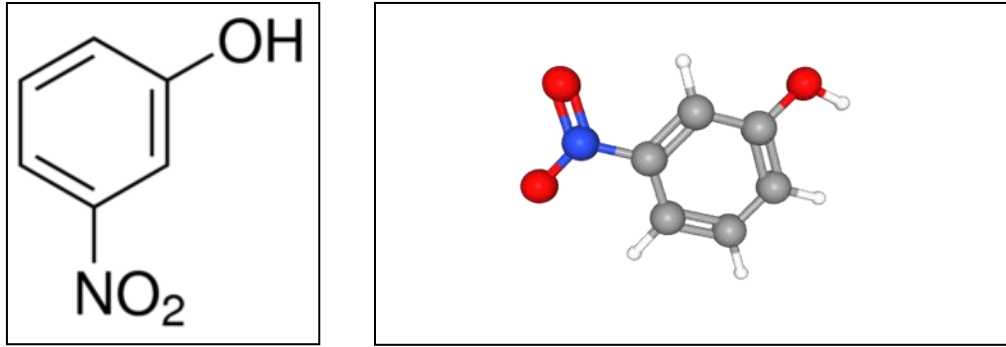
Şekil 2.2. 2- Nitrofenolün molekül formülü

Çizelge 2.3. 2-Nitrofenolün kimyasal ve fiziksel özellikleri

Bileşik İsmi	2-nitrofenol
Formülü	$C_6H_5NO_3$
Rengi	Sarı kristaller
Molekül Kütlesi (g/mol)	139,11
Erime Noktası ($^{\circ}C$)	44-45
Kaynama Noktası ($^{\circ}C$)	214-216
Yoğunluğu (g/cm ³)	1,49
Sudaki Çözünürlüğü (g/100mL)	1,2
pK _a	7,23 (21,50C)
Buhar Basıncı (kPa)	$6,8 \times 10^{-3}$ (20 $^{\circ}C$)
Türü	Polar

2.2.2. 3-Nitrofenol

3- Nitrofenol (3-NF), H_2O ve $H_2O-H_2SO_4$ ile diazolanmış m-nitroanilin'in kaynatılması ile elde edilir. Nitro grubunun etkisi meta pozisyonunda orto ve para pozisyonundan daha zayıftır. 3-Nitrofenol ya da m-Nitrofenol, 3-Hidroksinitrobenzenin özel adıdır. 3-Nitrofenol'ün molekül formülü Şekil 2.3'de görüldüğü gibidir.



Şekil 2.3. 3- Nitrofenol'ün molekül formülü

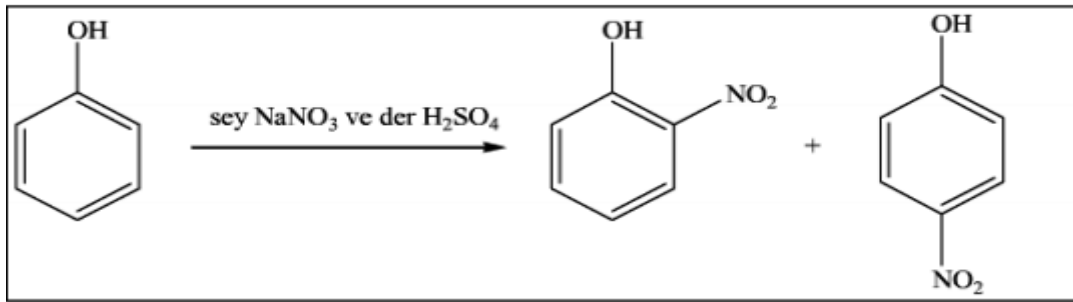
m-Nitrofenol bileşikler kristal formda ve sarı renktedirler. Bu bileşiklerin bileşiklerinin kendine has kokuları vardır. 3-Nitrofenol'ün kimyasal ve fiziksel özellikleri çizelge 2.4'te gösterilmektedir.

Çizelge 2.4. 3-Nitrofenol'ün kimyasal ve fiziksel özellikleri

Bileşik İsmi	3-nitrofenol
Formülü	$C_6H_5NO_3$
Rengi	Sarı kristaller
Molekül Kütlesi (g/mol)	139,11
Erime Noktası ($^{\circ}C$)	95-98
Kaynama Noktası ($^{\circ}C$)	194 (70 mm Hg)
Yoğunluğu (g/cm ³)	1.49 (20 $^{\circ}C$)
Sudaki Çözünürlüğü (g/100mL)	<0,1 (18 ⁰)
pK _a	8,34 (18 ⁰ C)
Buhar Basıncı (kPa)	0,1 (20 ⁰ C)
Türü	Polar

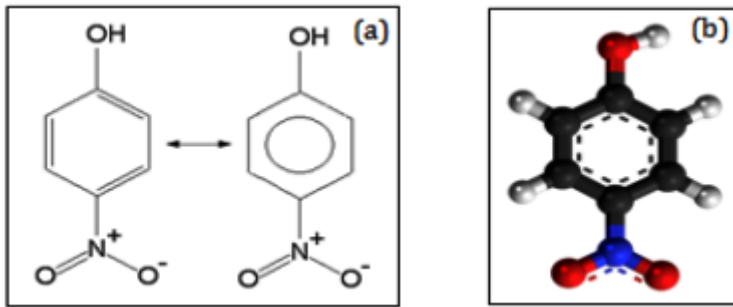
2.1.3. 4-Nitrofenol

Nitrofenoller, fenollerin nitrolanması ile oluşmaktadır. Nitrolama, nitrik asit ve sülfürik asit karışımı kullanılarak organik bileşiğin yapısına NO_2 grubunun eklenmesi işlemidir. Fenolün nitrolanması HNO_3 veya $\text{NaNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ karışımı ile mümkün olabilmektedir. Fenollerin nitrolanması sonucunda o-nitrofenol ve p-nitrofenolden oluşan ürünler karışımı eldedilmektedir. Fenollerin nitrolanması şematik olarak Şekil 2.4’de gösterilmektedir [28].



Şekil 2.4. Fenolün nitrolanmasının şematik gösterimi

Fenol bileşiğinin nitrolanması sonucu oluşan p-nitrofenol bileşiği, benzen halkası üzerindeki hidroksil grubuna zıt bir yerde konumlanan nitro grubu ile oluşur ve $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3$ formülü ile gösterilir. 4-Nitrofenol’ün molekül formülü Şekil 2.5’de gösterildiği gibidir.



Şekil 2.5. p-Nitrofenol’ün kimyasal yapısı (a) ve şematik gösterimi (b)

4-Nitrofenol ya da p-Nitrofenol, 4-Hidroksinitrobenzenin özel adıdır. Bu bileşikler kristal yapıda olup açık sarı renktedirler. Kendine has kokuları vardır ve fenollere göre daha hafif bir kokuya sahiptirler.

4-Nitrofenollerin pK_a değeri 7 civarındadır. Genel olarak nitrofenoller zayıf asit olan nitrofenollere göre daha asidik bileşiklerdir. Bu bileşikler fenoller gibi suda çözünebilirler. 4-Nitrofenolün temel fiziksel özellikleri Çizelge 2.5’de özetlenmiştir.

Çizelge 2.5. 4-Nitrofenolün kimyasal ve fiziksel özellikleri

Bileşik İsmi	4-Nitrofenol
Formülü	$C_6H_5NO_3$
Rengi	Açık sarı kristaller
Molekül Kütlesi (g/mol)	139,11
Erime Noktası ($^{\circ}C$)	113-114
Kaynama Noktası ($^{\circ}C$)	279
Yoğunluğu (g/cm ³)	1,5
Sudaki Çözünürlüğü (g/100mL)	1,6
pK_a	7,08 (21,5 $^{\circ}C$)
Buhar Basıncı (kPa)	$3,2 \times 10^{-6}$
Türü	Polar

2.3. Fenolik Bileşiklerin Tayini İçin Kullanılan Yöntemler

Fenol ve fenolik bileşiklerin tayininde; kromatografik, spektrofotometrik, enzimatik ve elektrokimyasal yöntemler kullanılmaktadır. Kromatografik, spektrofotometrik ve enzimatik yöntemler pahalı kimyasal ve cihazlara gereksinimi olan zaman alıcı yöntemlerdir. Son yıllarda ön işleme ihtiyaç duyulmaması, daha ucuz, seçici ve kolay uygulanabilir olması nedeniyle elektrokimyasal yöntemler önem kazanmıştır. Günümüzde fenolik bileşiklerin tayininde kullanılan yöntemler aşağıda kısaca açıklanmıştır.

2.3.1. Kromatografik yöntemler

Kromatografik yöntemlerin başlıcaları;

- Yüksek Basınç Sıvı Kromatografisi,
- Gaz Kromatografisi,
- Kapiler Elektroforez,

gibi yöntemlerdir.

Yüksek basınç sıvı kromatografisi (HPLC)

HPLC; polar çözücülerde çözünebilen fenolik bileşiklerin tayin edilmesinde kullanılan analitik bir yöntemdir. Yapılan bir çalışmada uygulanan bu yöntem, fenolik bileşiklerin (25 tane seçilmiş fenolik bileşiğin) tek tek ayrılmalarına ve elektrokimyasal olarak maksimum duyarlı bir şekilde optimize edilmelerine dayanmaktadır [29].

Gaz kromatografisi (GC)

GC; gazların ve uçucu hale getirilebilen maddelerin ayrılmasında yaygın bir şekilde kullanılan, yüksek seçicilik ve duyarlılığa sahip bir metottur. Bir çalışmada; tosilat türevli fenollerin iyon-eşleşme destekli ekstraksiyon ve mikro ekstraksiyon türevlendirme teknikleri reaksiyonlarıyla işbirliği içindedir [30].

Kapiler elektroforez

Elektroforez; iletken bir çözelti içindeki yüklü-yüksüz parçacıkların veya moleküllerin bir elektriksel alan varlığında göç etmesine dayanan bir ayırma ve tayin yöntemidir. Analiz süresinin kısa olması, az miktarda çözelti harcanması, ucuz olması, tekrarlanabilir olması ve kullanım alanının geniş olması gibi avantajları nedeniyle tercih edilmektedir.

Kapiler elektroforezin uygulandığı bir çalışmada göç zamanı, sıcaklık, voltaj, elektrolit cinsi, organik materyalin içeriği gibi kullanılacak materyaller lignin benzeri fenolik bileşikler için Kapiler Bölge Elektroforezi'nde (CZE) optimize edilmiştir [31].

2.3.2. Spektrofotometrik yöntemler

Spektrofotometrik yöntemlerin başlıcaları;

- Folin-ciocalteu,
- 1,10-Fenantrolin,

gibi yöntemlerdir.

Folin-ciocalteu yöntemi

Bu yöntemle, numune içindeki toplam fenol miktarı, folin reaktifi kullanılarak kolorimetrik olarak ölçülmüş ve değişen renklerin absorbansı 750 nm' de spektrofotometre de okunarak tayin edilmiştir [32].

1,10-Fenantrolin yöntemi

Gıda maddelerindeki antioksidanların tayini besin maddelerinin kalitesini ortaya koyarken insan kan plazmasındaki antioksidan kapasitesinin ölçülmesi de çeşitli hastalıkların saptanması, kontrolü ve tedavisi için önemlidir. Toplam antioksidan tayini, elektron transferine (ET) veya hidrojen atomu transferine (HAT) dayanır [33].

Besin yoluyla alınan polifenoller, C ve E vitaminleri, flavonoidler ve glukozidleri ile plazma antioksidanları için geçerli olabilecek basit, ucuz, pratik, seçici ve duyarlı bir antioksidan kapasite tayin yöntemine ihtiyaç vardır. Bu amaçla geliştirilen spektrofotometrik metot, antioksidan çözeltisinin, bakır (II) klorür çözeltisi, neokuproinin alkoldeki çözeltisi ve pH 7,0 amonyum asetat sulu tampon çözeltisi ile karıştırılması ve ardından oluşan Cu(I)-neokuproin kelatının absorbansının 450 nm de okunmasını içerir.

Tayinde radikalik türler olmamasına rağmen örneğin toplam antioksidan gücünü etkin bir şekilde doğrudan yansıtır [34].

1,10-Fenantrolin ve türevleri çok dişli ligand özelliği gösterdiğinden, geçiş metallerinin çoğu ile kararlı koordinasyon bileşikleri oluşturur ve bu özelliğinden dolayı literatürlerde pek çok çalışmaya konu olmuştur. 1,10-fenantrolinin düzlemsel heterohalkalı bir yapıya sahip olmasından dolayı, geçiş metalleriyle oluşturduğu kararlı kompleksleri alan etkili transistörler, ışık yayan diyotlar, lazerler ve fotovoltaiik piller gibi pek çok elektronik cihaz tasarımında yaygın olarak kullanılmaktadırlar. 1,10- fenantrolin, sahip olduğu yüksek yük transfer hareketliliği, mor ötesi spektral bölgedeki güçlü soğurumları, parlak ışık yaymaları, iyi foto aktif özelliklerinden dolayı lüminesans bazlı optik sensörlerin geliştirilmesinde de kullanılmaktadır [35].

2.3.3. Enzimatik yöntemler

Fenolik bileşiklerin tayininde genelde enzimlerin immobilize formlarının tercih edildiği enzimatik yöntemler kullanılmıştır. Buna yönelik yapılan bir çalışmada saf olarak izole edilmiş polifenol oksidaz enzimi kullanılarak kırmızı şarap içerisindeki toplam fenol miktarı tayin edilmiştir [36].

2.3.4. Elektrokimyasal yöntemler

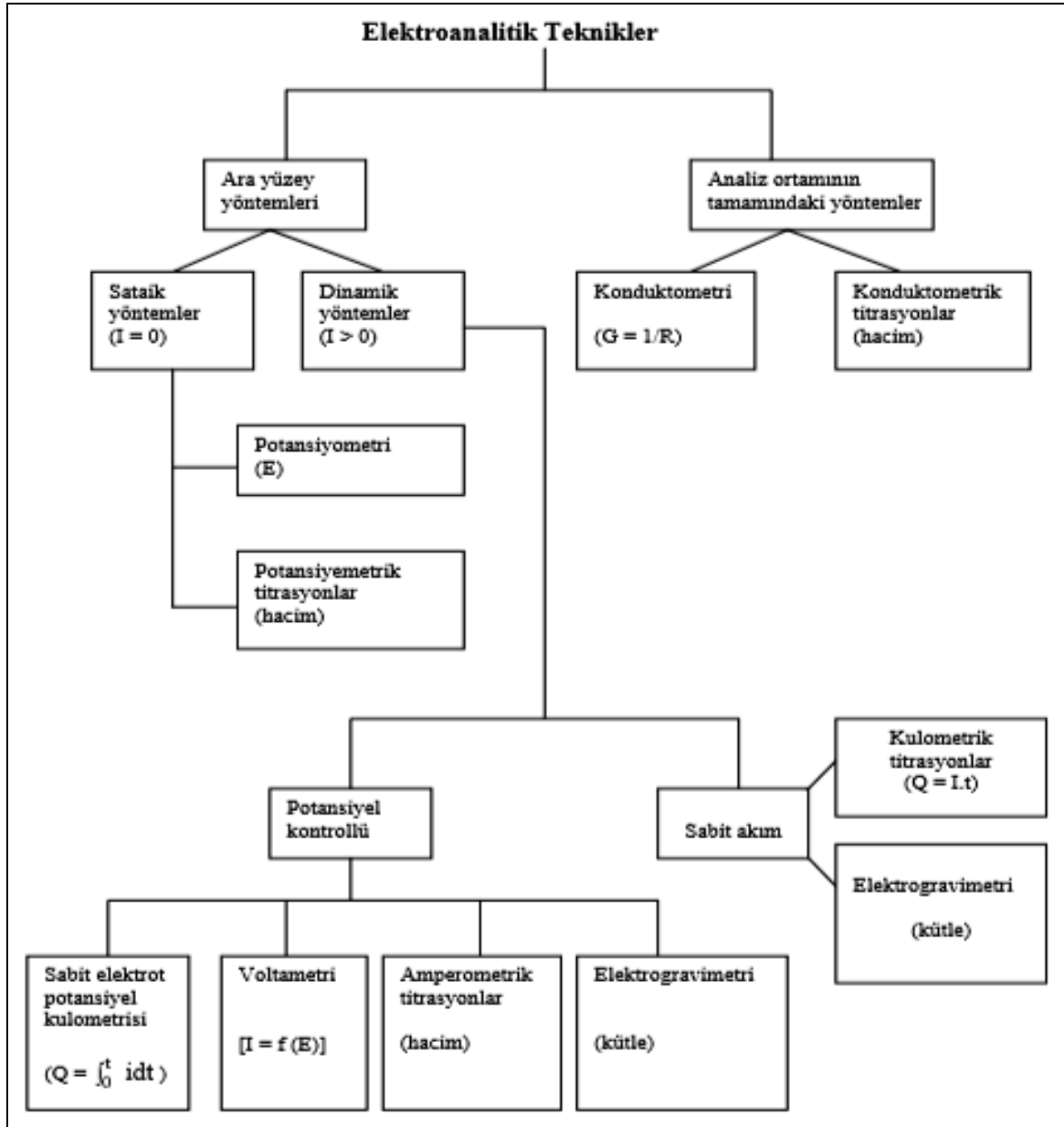
Elektrokimyasal yöntemler fenolik bileşiklerin tayini için hızlı ve duyarlı olması açısından bir alternatiftir. Günümüze kadar geliştirilen pek çok biyosensörler çoğunlukla elektrokimyasal esastır. Elektrokimyasal biyosensörler, en sık kullanılan biyosensör çeşitidir. Bu biyosensörlerde biyokimyasal bir reaksiyon sırasında oluşan elektrokimyasal sinyal, türlerin tüketimi ya da üretimi ile ilişkilidir. Elektrokimyasal biyosensörler genel olarak kondüktometrik, potansiyometrik ve amperometrik olarak sınıflandırılabilir. Kondüktometrik biyosensörler, biyokimyasal bir reaksiyon sonucunda metal elektrot çifti arasındaki iletkenlik değişimini ölçer. Potansiyometrik biyosensörler, referans elektroda karşı çalışma elektrodundaki potansiyellerin ölçümü üzerine temellenir. Amperometrik biyosensörler ise belli çalışma potansiyelinde elektrokimyasal türlerin kimyasal reaksiyonunda üretilen ve çözeltideki türlerin derişimi ile ilişkili olan akımı ölçer. Amperometrik biyosensörler, potansiyometrik biyosensörlere göre hızlı, daha duyarlı, doğru ve kesin analizler sağlamaktadır [37].

2.4. Elektroanalitik Teknikler ve Sınıflandırılması

Elektroanalitik teknikler, elektroaktif maddelerin indirgenme-yükseltgenme özelliklerinden yararlanarak nicel ve nitel analizlerin yapılmasına olanak sağlar. Bu tekniklerle çok düşük tayin sınırlarına ulaşabilir. Elektrokimyasal yöntemler ara yüzeylerdeki yük aktarımının stokiyometrisi ve hızı, tepkime mekanizmasının belirlenmesi, adsorpsiyon ve kemisorpsiyonun olaylarının incelenmesi, hız ve denge sabitlerinin bulunması gibi birçok kullanım alanlarında karşımıza çıkar [38, 39].

Elektroanalitik tekniklerin sınıflandırılmalarında izlenen çeşitli yollar vardır. En yaygın kullanılan sınıflandırma metodu Şekil 2.6'da gösterilmiştir. Bu gösterime göre,

elektroanalitik teknikler “ara yüzeyde gerçekleşen teknikler” ve “tüm analiz ortamında gerçekleşen teknikler” olmak üzere iki ana sınıfa ayrılırlar. Ara yüzey yöntemleri, elektrot yüzeyleri ve bu yüzeylere hemen bitişik olan ince çözelti tabakası arasındaki ara yüzeyde olan olaylara dayanmaktadır. Tüm analiz ortamı yöntemleri ise çözeltinin tamamında oluşan olaylara dayalıdır [40]. Elektroanalitik yöntemler Şekil 2.6’da olduğu gibi şema halinde gösterilebilir.



Şekil 2.6. Elektroanalitik yöntemlerin şematik olarak sınıflandırılması

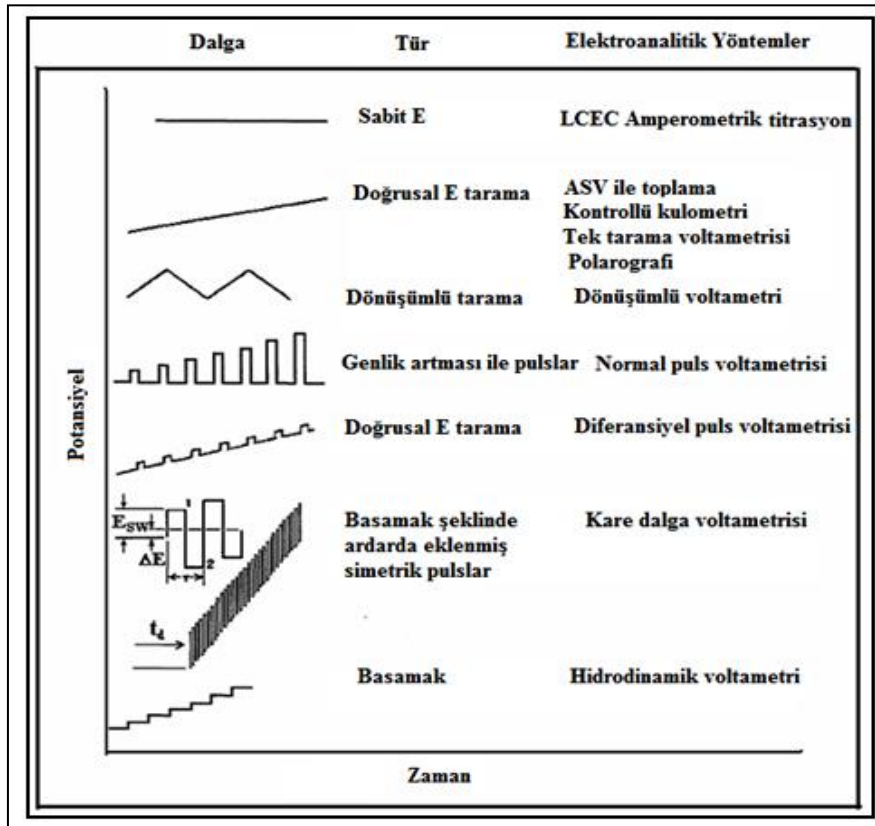
Elektroanalitik yöntemlerde çok küçük yüzeyli elektrotlarla yapılan analizler *mikro elektroliz*, büyük yüzeyli elektrotlarla yapılan analizler *makro elektroliz* adını alır. Mikro elektrolize polarografi ve amperometri, makro elektrolize ise elektro gravimetri ve kulometri örnek gösterilebilir.

2.4.1. Voltametri

Elektrokimyanın bir dalı olarak kabul edilen voltametri, 1920'li yıllarda polarografinin keşfedilmesi ile gelişmeye başlamıştır. İlk voltametrik yöntemler, analitik uygulamaları

zorlaştıran sorunlar içermektedir. Ancak 1960'lı yıllardan sonra, voltametrik yöntemlerin içeriği genişlemiş, duyarlılığı arttırılmış ve voltametrimin tüm alanlarında önemli gelişmeler ortaya çıkmıştır.

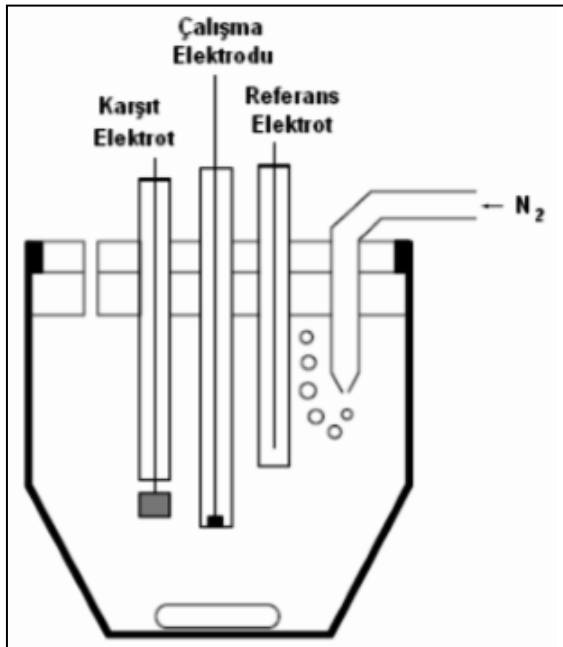
Voltametri, elektrokimyasal hücreye uygulanan potansiyel sonucu olarak kimyasal değişim sebebiyle hücreden geçen akımın ölçüldüğü yöntemlerin genel adıdır ve genellikle uygulanan potansiyel ya da izlenen akım, zamanın (t) bir fonksiyonudur. Başka bir ifadeyle tüm voltametrik yöntemler, E , i ve t 'nin bir fonksiyonu olarak düşünülebilir. Voltametrik yöntemler, potansiyometri gibi pasif yöntemlerin aksine, uygulanan potansiyel, elektrot yüzeyinde, elektrokimyasal indirgenme veya yükseltgenme ile elektroaktif türlerin derişiminde bir değişime yol açtığından, aktif yöntemler olarak kabul edilebilir. Voltametrde elde edilen akım–potansiyel eğrisine *voltamogram* denir. Hücrede elektrolizin ortaya çıkmasına yol açan potansiyel, uyarıcı sinyal olarak nitelendirilebilir ve sinyalin zamanla değişmesi sinyalin dalga şeklini oluşturur. Bazı genel voltametrik yöntemler için potansiyel uyarma sinyalleri Şekil 2.7'de verilmiştir.



Şekil 2.7. Bazı genel voltametrik yöntemler için potansiyel uyarma sinyalleri

Voltametik yöntemler, organik, inorganik ve biyolojik türlerin düşük derişimlerinin tayinlerine olanak sağlaması, çeşitli çözücü ve elektrolitlerin kullanılabilmesi, analizlerin hızlı ve kısa sürede yapılmasını sağlaması nedeniyle kimyanın pek çok alanında, özellikle eczacılık ve klinik çalışmalarda kullanılmaktadır.

Voltametik deneyler üç elektrot içeren bir elektrokimyasal hücrede yapılır (Şekil 2.8) [41]. Bu hücrede aynı zamanda bir çözücüde çözünmüş örnek ve iyonik elektrolit bulunur. Deneysel çalışmada elektrokimyasal hücrede, bir indikatör veya çalışma elektrodu, bir referans elektrot ve bir de karşıt elektrot bulunur. Çalışma elektrodu, elektrokimyasal olayın gerçekleştiği elektrottur. Çalışma elektrodu üzerinde elektroaktif türlerin indirgenmesinden dolayı oluşan akım katodik akım, yükseltgenmesinden dolayı oluşan akım anodik akım olarak adlandırılır. Çalışma elektrotları istenilen amaca göre soy veya soy olmayan metallere tercih edilebilir. Civa (Hg), altın (Au), platin (Pt) ve camı karbon elektrot (GCE) en yaygın kullanılan çalışma elektrotları arasındadırlar. Referans elektrot, potansiyeli deney süresince değişmeyen başka bir ifadeyle polarizlenmeyen, karşılaştırma görevi gören elektrot olarak tanımlanır.



Şekil 2.8. Voltametik ölçümlerde kullanılan bir hücrenin sistematik diyagramı

Referans elektrot olarak, sulu ortam çalışmalarında standart hidrojen (SHE), doymuş kalomel (DKE) ve Ag/AgCl elektrot, susuz deney ortamlarında ise Ag/AgNO₃ gibi

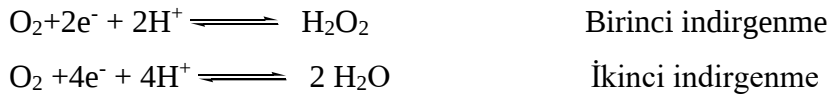
elektrotlar kullanılabilir. İdeal bir referans elektrot; üzerinden küçük miktarda akım geçse dahi potansiyelini değiştirmeyen, sıcaklık değişimlerinden etkilenmeyen, Nernst eşitliğine uyan elektrottur. Üçüncü elektrot ise karşıt elektrottur. Bu elektrot, elektronların elektriğin sinyal kaynağından gelip, çözeltinin içinden geçerek çalışma elektroduna aktarılmasını sağlar. Genellikle üzerinde biriken potansiyel ölçülmez ve inert olması nedeniyle soy metallerden seçilir. Bazen Au ya da grafit kullanılsa da genellikle karşıt elektrot olarak Pt kullanılır.

Voltametik ölçümlerde kullanılan hücreler, 5-50 mL elektrolit ile çalışılabilecek türde tasarlanır. Hücre, yüzeyde adsorpsiyonun önlenmesi için camdan yapılır. Elektrotlar teflondan yapılmış üzerinde birkaç giriş bulunan bir kapağa takılır.

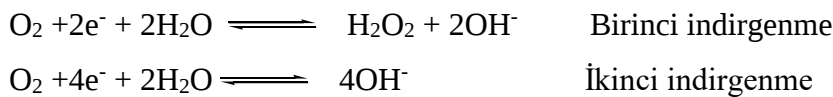
Hücreden ince bir boru yardımıyla yüksek saflıkta azot veya argon gazı geçirilir. Bunun nedeni, çözeltide çözünmüş halde bulunan ve belirgin bir şekilde indirgenme piki verdiğinden dolayı bazı analizleri olumsuz etkileyen oksijeni ortamdan uzaklaştırmaktır.

Oksijen, asidik ve bazik ortamda aşağıdaki tepkimeleri verir:

Asidik çözeltide:



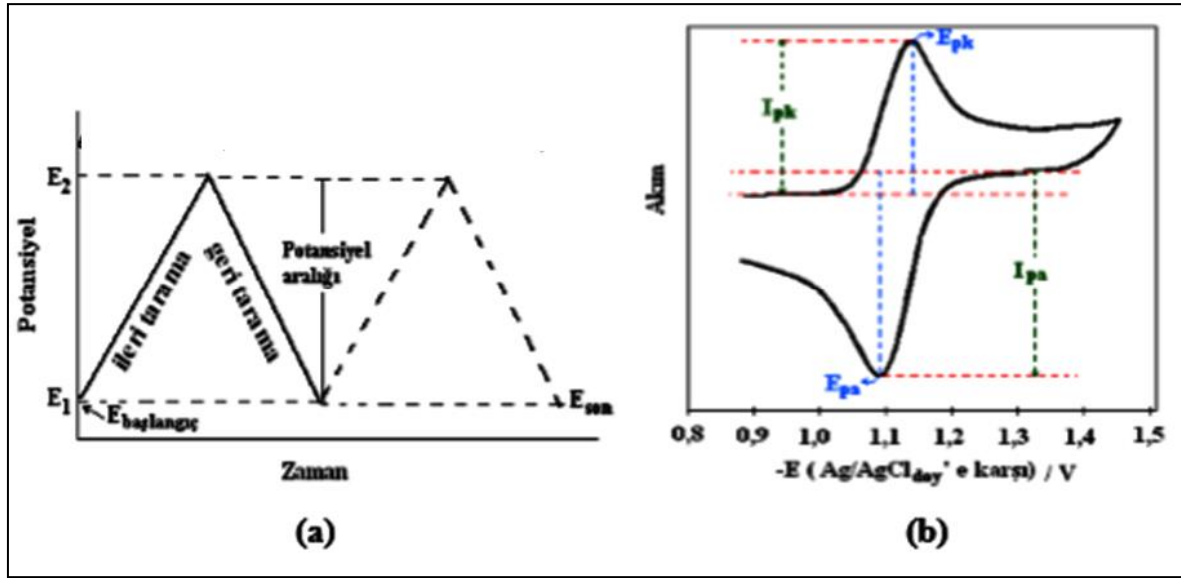
Nötral veya bazik çözeltide:



Aşağıda, voltametride yaygın olarak kullanılan uyarma sinyallerinden ve kimyasal sistemlerin incelenmesinde uygulanan çeşitli elektrokimyasal yöntemlerden bu tez çalışmasında kullanılanlar kısaca anlatılmaktadır.

2.4.2. Dönüşümlü voltametri (CV)

Dönüşümlü voltametri, çözelti ve çözelti elektrot ara yüzeyinde bulunan elektroaktif türlerin incelenebilmesi için kullanılan tekniklerden birisidir. Bu teknikte sabit bir elektroda çok hızlı potansiyel taramaları uygulanır. Elektroda uygulanan potansiyel üçgen dalga şeklinde ise buna dönüşümlü voltametri denir. Dönüşümlü voltametride potansiyel-akım ilişkisi ve elde edilen voltamogram Şekil 2.9' da verilmiştir.

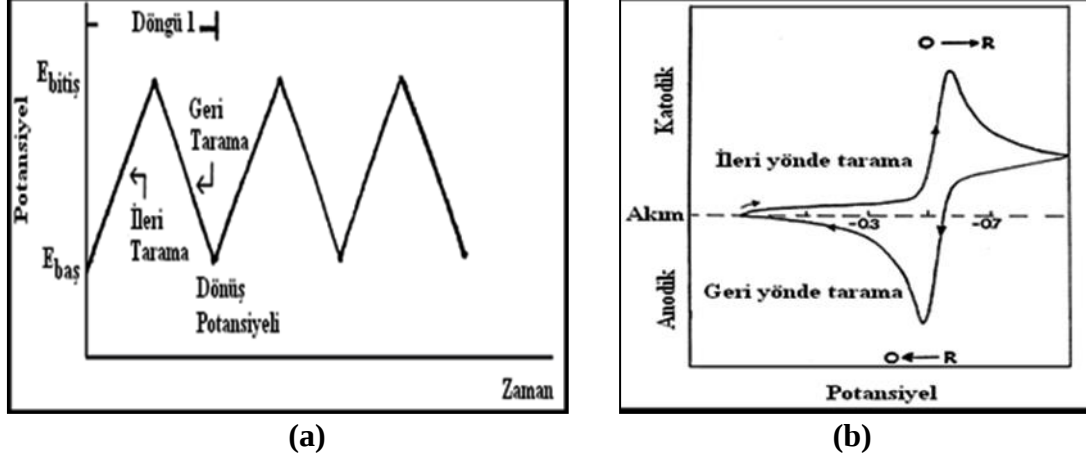


Şekil 2.9. Dönüşümlü voltametride uyarma sinyali (a) ve voltamogramı (b)

CV, karıştırılmayan bir çözeltide çalışma elektroduna belli bir tarama hızında potansiyelin, hem ileri hem de geri yönde uygulanması temeline dayanır. İstenilen bilgiye bağlı olarak tekli ya da çoklu çevrimler alınabilir. Potansiyel taraması esnasında potansiyostat, uygulanan potansiyelden kaynaklanan akımı ölçer. Potansiyel taraması başlangıç ve bitiş potansiyelleri arasında yapılır ve bitiş potansiyeline ulaşıldığında ise tarama yönü geri döner. Bu yöntemde ileri ve geri yöndeki potansiyel tarama hızları aynı tutulabileceği gibi farklı tarama hızları da kullanılabilir. CV'de tarama hızı 5-100 mV/s aralıklarında değiştirilebilir. Fakat çok yüksek tarama hızlarında çift tabaka yüklenmesi ve hücre içi direnç (IR) düşmesi gibi sorunlar ortaya çıkar. Bu durumda, ultra mikro elektrotlar kullanılarak yüksek tarama hızında çalışmalar gerçekleştirilebilir.

Tersinir sistemler

Şekil 2.10 (a) da CV yönteminde tersinir bir sistem için uygulanan potansiyel ve Şekil 2.10 (b) de ise akım-potansiyel ilişkisi görülmektedir.



Şekil 2.10. (a) CV deneyinde zamanla uygulanan potansiyelin değişimi ve (b) Tersinir $O + ne^- = R$ redoks tepkimesi için elde edilen akım potansiyel eğrisi

Şekil 2.10 b'deki voltamogramda, başlangıçta yükseltgenmiş tür olarak yalnızca “O” bulunmaktadır. Negatif potansiyel yönüne gidildikçe “O” türü indirgenmeye başlar ve “R” oluşurken katodik akım artar. Potansiyelin yönü tersine döndüğünde “R” molekülleri tekrar “O” oluşturmak üzere yükseltgenir ve anodik pik gözlenir.

Tersinir tepkimelerde derişim-pik akımı ilişkisi Randles-Sevcik eşitliği ile verilir (25 °C’de).

$$I_p = 2,69 \times 10^5 n^{3/2} A C^0 D^{1/2} \nu^{1/2} \quad (2.1)$$

i_p , pik akımını (amper); n , aktarılan elektron sayısını; A , elektrot yüzey alanını (cm^2); C^0 , derişimi (mol cm^{-3}); D , difüzyon katsayısını ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) ve ν , tarama hızını (Vs^{-1}) göstermektedir. Eşitlik 2.1’de görüldüğü gibi pik akımı, tarama hızının karekökü ve elektroaktif türün derişimi ile doğru orantılıdır [6].

Tersinir sistemlerde redoks çifti için formal potansiyel E_{pk} katodik ve E_{pa} anodik pik potansiyellerini göstermek üzere aşağıdaki eşitlikle verilir.

$$E^0 = (E_{pk} + E_{pa}) / 2 \quad (2.2)$$

Eğer, elektron transfer olayı elektrot kinetiğini etkileyen diğer faktörlerle karşılaştırıldığında (örneğin difüzyon) daha hızlıysa, tepkime elektrokimyasal olarak tersinirdir ve pik ayrımı (ΔE_p) eşitlikte olduğu gibidir.

$$\Delta E_p = |E_{pa} - E_{pk}| = 2,303RT/nF \quad (2.3)$$

25 °C’de, n elektron için, bir tersinir redoks tepkimesinin ΔE_p değeri $0,0592/n$ V; başka bir ifadeyle, bir elektron için yaklaşık 60 mV civarında olacaktır. Ancak, hücre direnci gibi faktörler nedeniyle bu değere ulaşmak zordur.

Bir sistemin tersinir olması için aşağıdaki ölçütlerden birkaçının geçerli olması gereklidir [6,42,43].

$$* \Delta E_p = E_{pa} - E_{pk} = 59/n \text{ mV veya } |E_p - E_{p/2}| = 56,5/n \text{ mV.}$$

$$* |I_{pa} / I_{pk}| = 1$$

$$* I_p \propto v^{1/2}$$

$$* E_p, v \text{ den bağımsızdır.}$$

$$* E_p \text{ 'den daha negatif (veya daha pozitif) potansiyellerde } I \propto t^2 \text{ 'dir.}$$

Tersinmez sistemler

Tersinir olmayan sistemlerde yavaş elektron transfer hızı nedeniyle, $\Delta E_p > 0,0592/n$ V, yani bir elektron transferi için 60 mV’tan büyüktür. Nernst eşitliği, elektron aktarım hızı yeteri kadar büyük olmadığı için tersinmez sistemlerde geçerli değildir. CV voltamogramının şekli tersinir sistemdekinden farklıdır. Tersinmez sistemlerde potansiyel tarama hızının çok düşük olduğu durumda elektron aktarım hızı kütle aktarım hızından daha yüksektir ve sistem tersinir gibi davranabilir. Tamamen tersinmez bir sistemde katodik bir pikin ters tarama piki yani anodik piki gözlenmemektedir [41]. Anodik pikin gözlenmeyişi her zaman elektron aktarım basamağının tersinmez olduğunu göstermez. Örneğin; elektron basamağını takip eden çok hızlı bir kimyasal tepkimede; meydana gelen

ürün hızlı bir şekilde başka bir maddeye dönüşeceğiinden ters taramada yükseltgenme piki gözlenmeyebilir.

Tersinmez bir sistemde aşağıdaki ölçütler aranmalıdır.

* Ters tarama piki (anaodik veya katodik) gözlenmez.

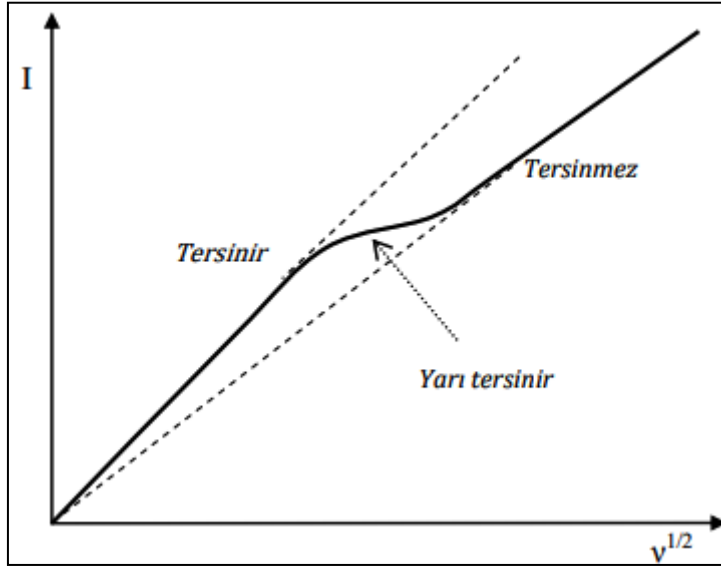
* $I_{pk} \propto v^{1/2}$.

* E_{pk} kayması 25°C 'de tarama hızındaki 10 birimlik artmada $30/\alpha_c n_a$ ' dir.

* Tarama hızı 10 kat artarsa $|E_p - E_{p/2}| = 48/(\alpha_c n_a)$ mV'dur.

Yarı tersinir sistemler

Sistem yarı tersinir olduğu durumda, yani akım hem elektron hem de kütle transferinin katkısıyla oluştuğunda standart heterojen hız sabiti (k_s) değeri: $0,3v^{1/2} \geq k_s \geq 2 \times 10^{-5} v^{1/2} \text{ cms}^{-1}$ aralığındadır [6,42,43]. Bu durumda I_p ' nin $v^{1/2}$ ile grafiği Şekil 2.11'deki gibidir.



Şekil 2.11. Yarı tersinir bir elektrot reaksiyonunda pik akımının potansiyel tarama hızını karekökü ile değişimi

Bir tepkime aşağıdaki ölçütleri sağlarsa yarı tersinirdir.

* $I_p, v^{1/2}$ ile artar ancak doğrusal değildir.

- * $I_{pa}/I_{pk} = 1$ dir. (Eğer $\alpha_c = \alpha_a = 0,5$ ise).
- * $\Delta E_p > 59/n$ mV ve ΔE_p , v ile artar.
- * E_{pk} , v nin artması ile negatif değerlere kayar.

CV ile reaksiyon meknizmalarının incelenmesi

CV çalışmalarından elde edilen voltamogramların, tarama hızı ile değişimi, elektrot ile çözelti ara yüzeyinde meydana gelen olayın doğası hakkında önemli bilgiler verir. Örneğin, elektrokimyasal olaya eşlik eden bir kimyasal olayın varlığı, kimyasal olayın elektrokimyasal olaydan önce veya sonra olduğu veya ardından bir elektrokimyasal olayın gerçekleşip gerçekleşmediği; tarama hızları değiştirilerek kolayca anlaşılabilir. Genel olarak, elektrokimyasal olaya eşlik eden kimyasal olay “C” harfi ile elektrokimyasal olayın kendisi ise “E” harfi ile belirtilir.

Çizelge 2.6. Tersinir elektrot tepkime mekanizmalarının belirlenmesinde kullanılan ölçütler

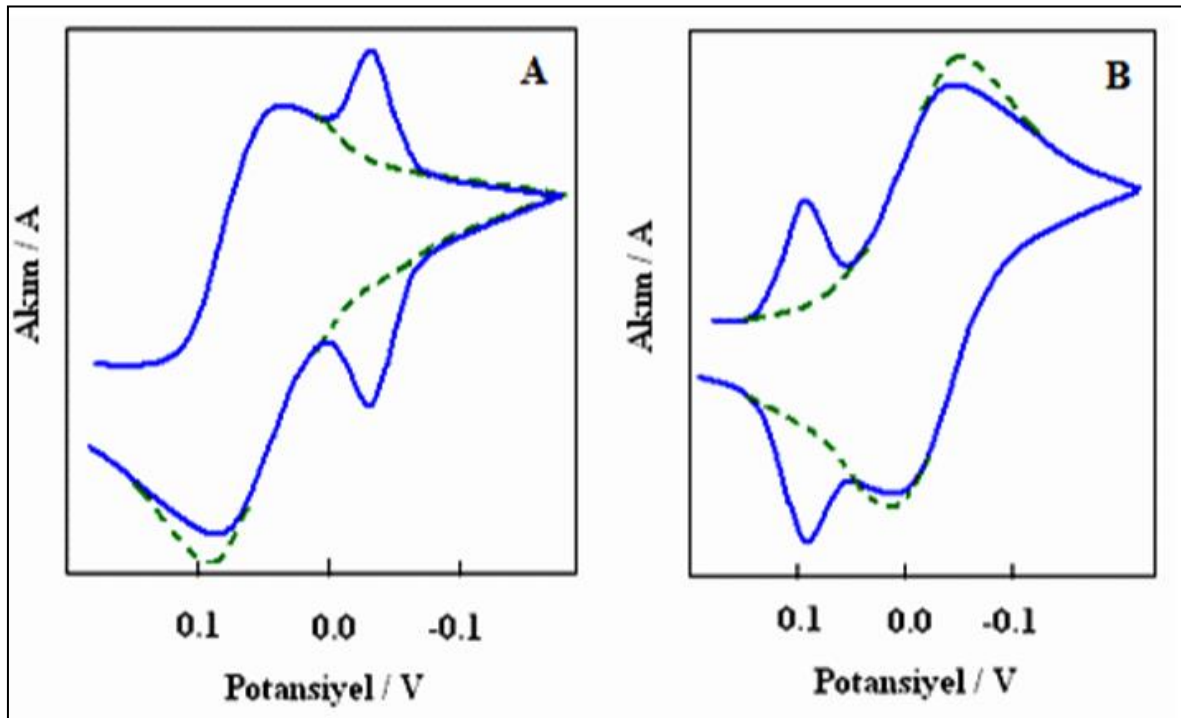
Mekanizma	I_{pk} -v ilişkisi	E_p -v ilişkisi	(I_{pa}/I_{pk}) -v
(CE) $Y \leftrightarrow O$ $O + ne \leftrightarrow R$	Tarama hızının artmasıyla $I_{pk}/v^{1/2}$ azalır.	Tarama hızı artmasıyla E_p pozitif kayar.	I_{pa}/I_{pk} oranı v ile artar ve bu oran ≥ 1 dir.
(EC) $O + ne \leftrightarrow R$ $R \leftrightarrow Z$	$I_{pk}/v^{1/2}$ oranı v artmasıyla çok az da olsa azalır.	Tarama hızı artmasıyla E_p negatife kayar.	$ I_{pa}/I_{pk} < 1$ dir. Ancak v arttıkça 1'e yaklaşır.
(ECE) $O + n_1 e \leftrightarrow R$ $R \leftrightarrow Y$ $Y + n_2 e \leftrightarrow Z$	$I_{pk}/v^{1/2}$ değeri tarama hızı ile değişir. $I_{pk}/v^{1/2}$ (düşük v) $> I_{pk}/v^{1/2}$ (yüksek v)	-	I_{pa}/I_{pk} oranı, v ile artar yüksek tarama hızlarında 1'e yaklaşır.
(EC _{katalitik}) $O + ne \leftrightarrow R$ $R + X \leftrightarrow O + Y$	$ I_{pk}/v^{1/2} $ oranı v artmasıyla azalır. I_{pk} , düşük tarama hızlarında sınır değere ulaşabilir.	-	$ I_{pa}/I_{pk} < 1$ 'dir.

Adsorpsiyonun incelenmesi

Çözelti içerisindeki iyonlar veya moleküller elektrot yüzeyine çeşitli şekillerde adsorbe olabilirler. Adsorbe olan iyon veya molekül ile elektrot yüzeyi arasında bir çeşit bağ meydana gelir. Bu bağ, anyon ve katyonlarda elektrostatik karakterli olabildiği gibi yüklü

elektrot yüzeyi ile dipol özellikteki moleküller arasında yük – dipol etkileşmesi şeklinde de olabilir. Elektroaktif maddeler, ara ürünler veya nihai ürünlerin elektrot yüzeyine adsorplanması elektrot reaksiyonunu kuvvetli bir şekilde etkiler. Elektrot reaksiyonunda doğrudan yer almayan iyon veya moleküllerin adsorplanması ise elektron aktarım hızını etkilediği gibi elektrot reaksiyonunun mekanizmasını değiştirerek farklı ürün oluşumuna yol açabilir [44].

Elektroaktif türün kendisi kuvvetli bir şekilde adsorbe olduğunda, bu türün pikinden sonra küçük bir adsorpsiyon piki gözlenirken (Şekil 2.12 (A)), elektroaktif türün ürünü yüzeyde kuvvetli bir şekilde adsorbe oluyorsa normal pikten önce ayrı bir adsorpsiyon piki gözlenir (Şekil 2.12 (B)) [45].



Şekil 2.12. Durgun elektrot yüzeyine adsorplanmış maddelerin voltamogramları, (A) Reaktantın kuvvetli adsorpsiyonunda, (B) Ürünün kuvvetli adsorpsiyonunda gözlenen voltamogramlar

Reaktant zayıf bir şekilde adsorbe olduğunda katodik pik akımında genel olarak bir artış gözlenirken, anodik pik akımında daha az bir artış olur. Ürün zayıf adsorbe olduğunda ise katodik pik akımında hemen hemen hiç değişiklik olmazken anodik pik akımında bir artış gözlenir [46].

Dönüşümlü voltametri tekniği ile kuvvetli ve zayıf adsorpsiyonun varlığı aşağıdaki kriterlerle belirlenir [6].

- * CV voltamogramlarında ön pik veya arka pik gözlenmelidir.
- * $\log(i_p) - \log(v)$ grafiğinin eğimi 0,5'ten büyük olmalıdır.
- * Akım fonksiyonu ($i_p/Cv^{1/2}$) tarama hızı ile artmalıdır.
- * Derişim artışı ile i_p/C oranı azalmalıdır.
- * $i_p/Cv - v$ değişimi sabit olmalıdır.

Kuvvetli adsorpsiyon durumunda anodik taramadaki pik, potansiyel eksenine göre katodik pik ile simetriktir. Langmuir izotermi şartlarında ideal bir tersinir reaksiyon için anodik pik potansiyeli katodik pik potansiyeline eşittir. Bu durumda anodik ve katodik piklerin yarı yükseklikteki genişliği Eş. 2.4 ile verilir.

$$\Delta E_{p/2} = 3,53 \frac{RT}{nF} = \frac{90,6}{n} \text{ mV} \quad (25^\circ\text{C}) \quad (2.4)$$

Böyle bir durumda pik akımını veren bağıntı Eş. 2.5' deki gibidir [41].

$$I_p = \frac{n^2 F^2}{4RT} v A \Gamma \quad (2.5)$$

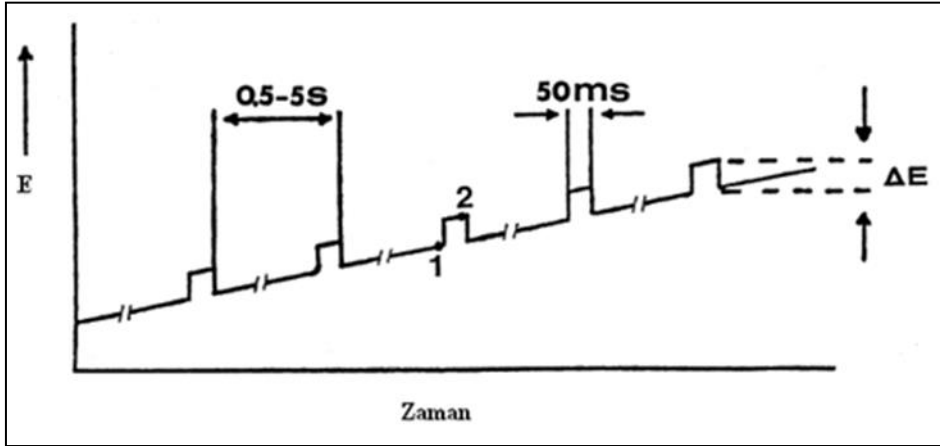
Bu eşitlikten yararlanılarak elektrot yüzeyine adsorbe olan madde miktarı (Γ) da hesaplanabilir.

2.4.3. Diferansiyel puls voltametri (DPV)

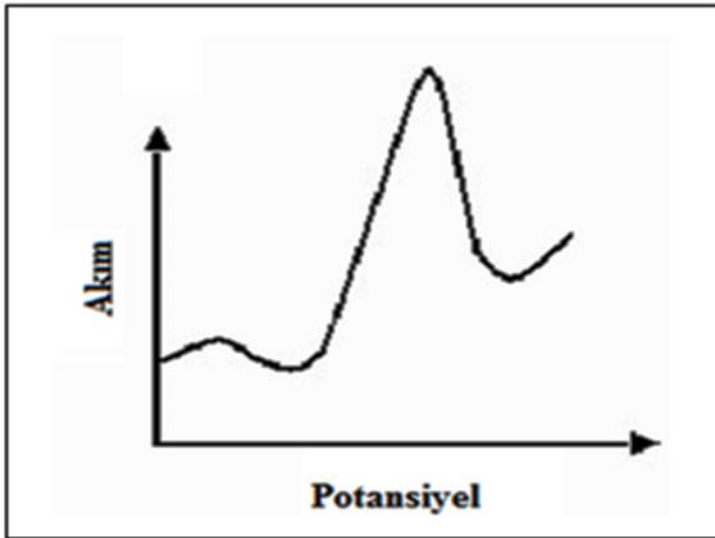
DPV, eser seviyedeki organik ve inorganik türlerin tayininde kullanılan faydalı bir yöntemdir. Bu yöntemin temeli, çalışma elektroduna uygulanan doğrusal artışlı potansiyel üzerine, sabit büyüklükte pulslar uygulanmasına dayanır. Akım pulstan hemen önce ve pulsun sonuna doğru iki kere ölçülerek her iki akımın farkı alınır. Bu akım farkı [$\Delta i = i(t_2) - i(t_1)$] ise, uygulanan potansiyele karşı grafiğe geçirilir. Diferansiyel puls voltamogramlarında oluşan pik akımlarının yüksekliği, analit derişimleri ile doğru orantılı olarak değişir. Pik potansiyeli (E_p) yarı dalga potansiyeli etrafında gözlenir ve tayin edilecek türlerin tanınmasında kullanılır. Her bir analit için yarı dalga potansiyeli;

$$E_p = E_{1/2} - \Delta E/2 \quad (2.6)$$

eşitliği ile verilir. Burada ΔE , puls genliğini ifade eder. İndirgenme-yükseltgenme potansiyellerinin yakın olması nedeniyle birbirinden ayrılması zor olan iki tür, uygun puls genliği ve potansiyel tarama hızı seçilerek, 50 mV'a kadar birbirinden ayrılabilir [41].



Şekil 2.13. DPV için uyarma sinyal grafiği



Şekil 2.14. DPV'ye ait voltamogram [42]

Voltamogramlar değerlendirilirken pik potansiyel ve akımlarının yanı sıra pik genişlikleri de önemlidir. Pik genişliği,

$$W_{1/2} = 3,52 \frac{RT}{nF} \quad (2.7)$$

eşitliği ile verilir. Eş. 2.7'ye göre, 25 °C'de $n=1$ için pik genişliği 30,1 mV'a karşılık gelir.

2.5. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EİS)

EİS, elektrokimyasal sistemleri araştırmak için güçlü bir tekniktir. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi elektrokimyasal tekniklerden farklı olarak, hem hacim araştırmalarında hem de dakikalardan mikro saniyelere uzanan zaman sabitleriyle bağlantılı arayüzey işlemlerinde kullanılabilmektedir. EİS ile yapılan analizlerde, yüzey yapısı ve yüzeyde gerçekleşen tepkimeler hakkında bilgi elde edilebilir [6].

Biyosensörlerde, metal kaplama çalışmalarında, biyolojik sistemlerde, iletken polimerlerin özelliklerinin incelenmesinde, ince organik film özelliklerinin tespitinde, korozyon çalışmalarında, bataryalarda, yarı iletken elektrotlarda ve yarı iletken polimerlerin özelliklerinin incelenmesinde elektrokimyasal impedans spektroskopisi kullanılmaktadır.

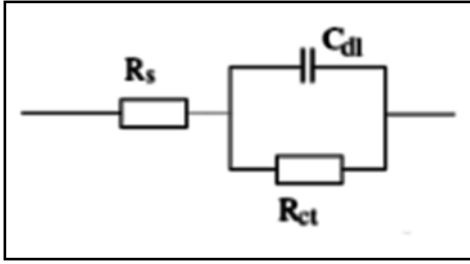
EİS tekniği genel olarak, elektrokimyasal sistemi bir elektrik devresine benzeterek, sistemdeki tüm elektrotları ve çözeltiyi içeren bir elektrik devresi çizer ve similasyon tekniği ile elektrik devresindeki tüm parçaların direnç gibi özelliklerinin bulunmasını sağlar.

EİS verilerinin doğru olup olmadığı, denk olabileceği düşünülen bir elektriksel devre ile özdeşleştirilmek suretiyle kontrol edilir. Model devrelerde yaygın olarak bulunan başlıca devre elemanları Çizelge 2.7'de gösterildiği gibidir.

Çizelge 2.7. Yaygın görülen elektriksel devre elemanları

Devre elemanı	Akım potansiyel ilişkisi	İmpedans
Direnç (Çözelti direnci)	$E = I R$	$Z = R$
Kapasitör	$E = L di/dt$	$Z = j\omega L$
İndüktör	$I = C dE/dt$	$Z = 1/j\omega C$

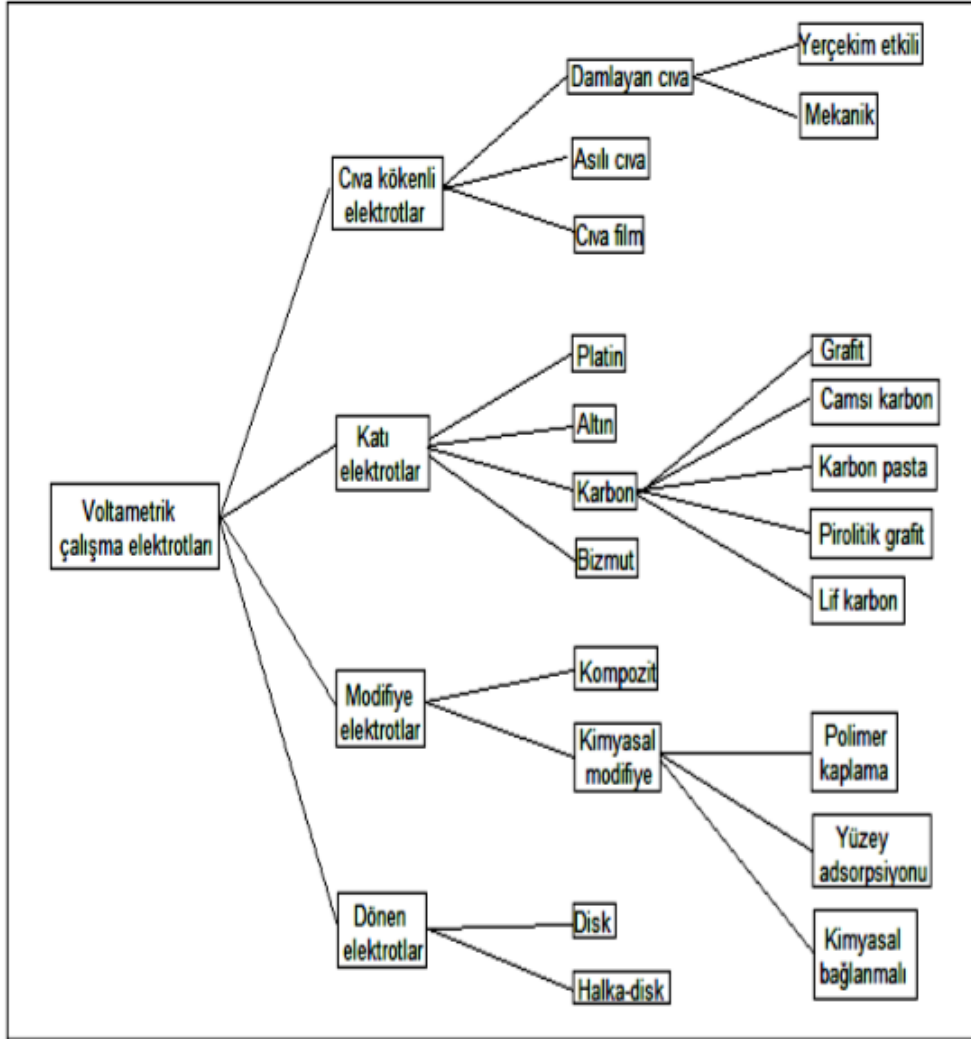
EİS' nin en basit devresi Randles devresidir. Bu devre çözelti direnci, bir çift tabaka kapasitörü ve bir yük transfer direncine sahiptir.



Şekil 2.15. Randles devresinin şematik diyagramı

2.6. Voltametrik Çalışmalarda Kullanılan Çalışma Elektrotları

Bu bölümde voltametrik ölçümlerde kullanılan elektrot türleri verilecektir. Çalışma elektrodunun türü ve yapıldığı malzeme, voltametrik yöntemin performansını önemli ölçüde belirler. Çalışma elektrodunun seçiminde, hedef analitin indirgenme-yükseltgenme özelliği, ölçüm için gerekli potansiyel çalışma aralığında artık akım etkisi gözönünde bulundurulur. Bunun yanında çalışma elektrodunun potansiyel çalışma aralığı, iletkenliği, mekanik özellikleri, maliyeti, temin edilebilme kolaylığı, kullanılabilirliği gözönünde bulundurulması gereken diğer faktörlerdir. En yaygın kullanılan çalışma elektrotları arasında, civa (Hg) ve genellikle pozitif potansiyelerde çalışma imkanı sağlayan Pt, Au ve karbon (grafit, GCE) sayılabilir. Şekil 2.16’da voltametrik çalışmalarda kullanılan çalışma elektrotlarının genel sınıflandırılması görülmektedir.



Şekil 2.16. Voltametrik çalışma elektrotlarının genel sınıflandırılması

2.6.1. Cıva (Hg) elektrotlar

Hg, elektroanalitik kimyanın uygulamalarında çalışma elektrodu olarak sıklıkla kullanılır. Bunun nedenlerinden biri Hg'nin, geniş çalışma sıcaklığına (normal basınçta -38,9 ile 356,9 °C arası) sahip olması ve böylece kolaylıkla değişik şekillerde hazırlanabilmesidir. Hg'nin katodik potansiyel çalışma aralığının geniş olması (yüksek hidrojen aşırı gerilimine sahip), pürüzsüz bir yüzeye sahip olması, tekrarlanabilir çalışmalara olanak sağlaması ve kolayca yenilenebilmesi gibi özellikleri Hg'nin faydaları arasındadır. Hg elektrotların olumsuz yönleri ise kolay yükseltgenmesi sebebiyle anodik çalışma aralığının dar olması ve toksik etkilerinin yüksek olması olarak sıralanabilir. Hg elektrotlar, yaygın olarak, damlayan cıva, asılı cıva damlası ve cıva film şeklinde kullanılabilir. Damlayan cıva

elektrodu, çoğunlukla, polarografik çalışmalarda kullanılırken, CV ve sıyırma analizlerinde asılı civa damlası tercih edilir.

2.6.2. Katı elektrotlar

1950 yılından itibaren elektrokimya alanında katı elektrotların kullanımında zamanla belirgin bir artış olmuştur. Anodik potansiyellerde çalışma aralığı sınırlı olan Hg elektrot karşısında, özellikle yükseltgenebilen bileşikler ile ilgili deneysel çalışmalarda, katı elektrotların çalışma elektrodu olarak kullanımı alternatif olmuştur. Çoğunlukla C, Pt ve Au katı elektrotlar arasında yaygın kullanılanlarıdır. Bazı özel çalışmalarda ise gümüş, nikel ve bakır gibi çok sayıda katı malzeme, çalışma elektrodu olarak kullanılmaktadır. Katı elektrotların kullanımında kullanım öncesi temizleme-parlatma işlemi önemlidir. Bu işlemler metal elektrotlarda mekanik parlatma veya potansiyel taraması olabilirken, C esaslı elektrotlarda ise çeşitli kimyasal ve elektrokimyasal işlemler uygulanabilmektedir.

C elektrotlar, geniş potansiyel çalışma aralığına; bunun yanında, düşük artık akıma, düşük elektriksel direnç, zengin yüzey özelliklerine, düşük maliyete sahip olmaları, ayrıca, çeşitli duyarlılık ve tayin çalışmalarına olanak sağlamaları gibi nedenlerle elektrokimyasal çalışmalarda sıklıkla kullanılmaktadır. Fakat olumsuz bir özelliği metal elektrotlara kıyasla, C yüzeylerde, elektron transfer hızları biraz düşüktür. En yaygın kullanılan C elektrotlar arasında GCE, karbon pasta, karbon lif, toz haline getirilmiş grafit, yüksek düzenlilikte pirolitik grafit (HOPG) ve karbon film [47] sayılabilir. GCE, yüzeyinde daha ufak gözeneklere sahip olması, küçük gaz ve sıvı geçirgenliği sebebiyle, inert elektrot olup; diğer C elektrotlara göre daha yaygın kullanıma sahiptir [48]. GCE, sıkıdır ve mikroyapısal olarak izotropiktir. Bu elektrotlar, poliakrilonitrilin ya da fenolik reçinenin 1000 ve 3000 °C sıcaklıklarda basınç altında ısıtılma tabi tutulmasıyla hazırlanırlar.

2.6.3. Ultra mikro disk elektrotlar (UME)

Çapı 25 µm ve daha küçük olan elektrotlar UME olarak adlandırılırlar. Kronokulometrik ve konoamperometrik yöntemlerle beraber kullanıldığında difüzyon sabitinin ve elektrokimyasal olarak tepkimeye giren türün transfer olan elektronsayısının bulunmasında yaygın olarak kullanılmaktadır.

2.6.4. Dönen elektrotlar

Dönen elektrotlar, dönen disk ve halka disk elektrotlar olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Bir motor sistemi vasıtasıyla dönme hızları kontrol edilir. Çoğunlukla elektrot malzemesi olarak Pt veya GCE kullanılır; buna rağmen zaman zaman diğer katı elektrotlar da doğrudan veya Hg ile kaplanarak kullanılabilir. Bu tür elektrotların kullanıldığı voltametrik çalışmalarda, elektrot yüzeyine madde taşınması konveksiyon yoluyla gerçekleşir. Bu elektrotlar da UME gibi transfer olan elektron sayısının ve difüzyon sabitinin bulunmasında kullanılırlar.

2.6.5. Modifiye elektrotlar

Modifiye elektrotlar elektrokimya alanındaki önemli gelişmelerden biridir. Çoğu bileşiklerin indirgenme-yükseltgenme tepkimeleri yalın elektrot yüzeylerinde aşırı yüksek potansiyellerde gerçekleşirken, modifiye elektrotlar kullanarak bunu engellemek mümkündür [49].

Temel olarak, elektrot yüzeyine bir molekülün çeşitli etkilerle tutturulması ve yüzeye molekülün davranışının kazandırılmış olması düşüncesine dayanır. Modifiye elektrotlarda elektrot yüzeyine moleküller (organik, inorganik, biyolojik, metal oksitler, killer, zeolitler) kendiliğinden veya dışarıdan bir etkiyle tutturulur. Bu tutunma sonucunda elektrot yüzeyinde bir tabaka meydana gelir. Aynı şekilde bu moleküller yüzeye daha önce bağlanan başka bir tabaka üzerine de tutunabilirler. Böylece elektrot yüzeyi ilk haline göre farklı bir davranış gösterir. Bu şekilde, farklı elektrot yüzeyleri tasarlanabilmekte, böylece çoğu elektroanalitik sorunun çözülmesi, yeni analitik uygulama ve sensör araştırmalarının geliştirilebilmesi sağlanmaktadır. Modifiye elektrotlar ile elektrokimyasal ağıtlara daha yüksek seçicilik, duyarlılık ve kararlılık kazandırılabilir. Böylece elektron transfer tepkimeleri hızlandırılabilir, seçimli biriktirme uygulamaları geliştirilebilir veya seçici membranlar elde edilebilir.

2.7. Kalem Grafit Elektrot (KGE) ve Elektrokimyasal Analizlerde Kullanımı

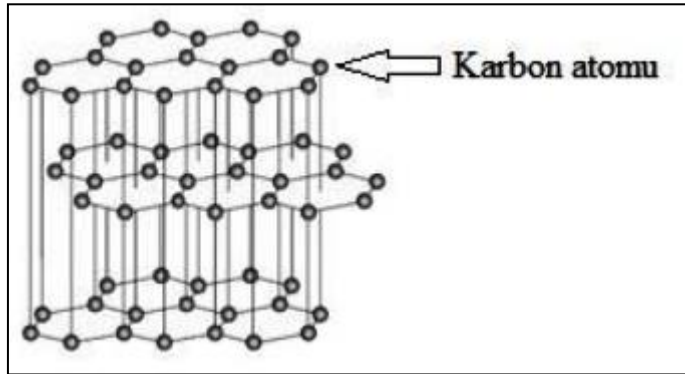
Kurşun kalem insanlar tarafından yazım, çizim, boyama, tasarım gibi teknik alanlarda kullanılan hetero yapılandırılmış grafit bazlı bir malzeme olup, metalik kurşun

içermemektedir. Büyük oranda iletken özellikli grafit ve çok küçük oranda kil (özellikle SiO_2) içeren bir bileşiktir. Kurşun kalem, sertlik (hardness; H serisi) ve koyuluğuna (blackness; B serisi) göre iki farklı seri halinde üretilir. Bu farklılık 9H ile 9B arasında, içeriğindeki saf grafit ve katkı malzemesi olarak kullanılan safsızlıklara bağlı olarak değişmektedir [50].

Sertlik	9H	8H	7H	6H	5H	4H	3H	2H	H	F	HB	B	2B	3B	4B	5B	6B	7B	8B	9B
Karbon (%)	41	44	47	50	52	55	58	60	63	66	68	71	74	76	79	82	84	87	90	93
Kil (%)	53	50	47	45	42	39	36	34	31	28	26	23	20	18	15	12	10	7	5	2
Bal mumu (%)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5

Şekil 2.17. Kurşun kalemlerin renk tonları ve karbon yüzdeleri

Grafit türü malzemeler, karbon levhaların arasına çeşitli türlerin yerleştirilmesine imkan vermektedir (Şekil 2.18).



Şekil 2.18. Grafitin yapısal formu

Karbon atomlarının hekzagonal halkalar oluşturarak grafen tabakalarını meydana getirmektedir. Bu tabakaların üst üste yığılmış, yassı levhalar oluşturacak biçimde iki boyutlu düzlemde birbirine bağlanarak grafiti oluşturmaktadır. Elektrokimyasal modifikasyonda kullanılan grafit elektrodun tabakalı yapısı sayesinde, yerleştirilmesi istenilen kompozit yapıların yüzeye tutunmaları kolaylaşmaktadır [50,51].

Düşük zemin akımı, kimyasal inertliği, düşük maliyeti, farklı uygulamalar için uygunluğundan dolayı karbon elektrotlar elektroanalitik uygulamalarda kullanılmaktadır. Bunlardan biri olan kalem grafit elektrodun (KGE);

- Kolay temin edilebilir olması,
- Maliyetinin düşük olması,
- Mekanik kararlılığının yüksek olması,
- Kimyasal açıdan inert olması,
- Zemin akımının düşük olması,
- Potansiyel çalışma aralığının geniş olması,
- Analitin adsorpsiyonuna kolaylık oluşturması,
- Kolay modifiye edilmesi,
- Tekrarlanabilirliği yüksek sonuçlar vermesi,
- Tek kullanımlık özelliğe sahip olması,
- Geniş ve aktif bir yüzey alanının olması nedeniyle analitin düşük derişimlerini algılayabilmesi,

gibi çok sayıda avantajları mevcuttur [52-62].

KGE'nin yukarıda bahsedilen özelliklerinden ötürü elektrokimyasal çalışmalarda elektrot malzemesi olarak kullanımı artarak devam etmektedir [63].

2.7. Voltametrinde Kullanılan Çözücüler ve Destek Elektrolitler

Elektrokimyasal deneyler bir destek elektrolit-çözücü ortamında yapılır. Voltametrik çalışmalarda kullanılan çözücünün ve destek elektrolitin saf olması gereklidir.

Elektroaktif türler difüzyon ve iyonik göç ile elektroda taşınır. Elektroaktif türün iyonik göçünü engellemek için analiz ortamına eklenen çözeltilere destek elektrolit denir. Destek elektrolit iletken maddenin yalnızca difüzyonla taşınmasını ve ortamın iletkenliğini sağlamak için kullanılan maddedir.

Deneye başlamadan çözücü ve destek elektrolit belirlenmelidir. Seçilecek olan çözücünün, elektriksel iletkenlik, vizkosite, çözme gücü, elektrokimyasal inertlik, dielektrik sabiti, kolay temin edilebilirliği, ucuz ve kolay saflaştırılabilir olması gibi özelliklerinin bilinmesi gerekir. Elektrokimyasal çalışmalarda en çok kullanılan çözücülere örnek olarak dimetilformamid (DMF), dimetilsülfoksit (DMSO) ve asetonitril verilebilir.

Organik çözücüler kullanıldığında destek elektrolit için genellikle tetrabütülamonyum tetrafloroborat (TBATFB) ve tetrabütülamonyum tetrafloroperklorat (TBATFP) kullanılmaktadır.

2.8. Elektrotların Yüzey Modifikasyonu ve Karakterizasyonu

2.9.1. Modifikasyon

Elektrot yüzeyini farklı malzemelerle kaplayarak yeni özelliklere sahip bir elektrot elde etme yöntemine modifikasyon denir. Modifikasyon işlemi sonucunda elde edilen yeni elektroda ise modifiye elektrot denir. Voltametrde kullanılabilecek elektrotlar sınırlı olduğundan elektrotların nitelikleri kimyasal ya da elektrokimyasal olarak değiştirilerek çalışma koşulları geliştirilir ve modifiye elektrotlar hazırlanır. Genel olarak elektrot yüzeyinde önderiştirme sağlayan kimyasal maddelerle muamele veya elektrot yüzeyinin elektron aktarma özelliğini değiştiren işlemler (elektrokataliz) yapılarak modifiye elektrot hazırlanır [64].

Modifiye elektrotların pek çok faydaları vardır. Bunlar;

- Modifikasyonda kullanılan kimyasal türler çok fazladır.
- Çeşitli malzemelerle kaplanarak modifiye edilen elektrot ile elektron aktarım hızı amaca uygun olacak şekilde düşürülebilir ya da yükseltilebilir.
- Belirli türlere karşı yüksek duyarlılığa sahip yüzeyler elde edilebilir.
- Korozyona karşı daha dayanıklı yüzeyler elde edilebilir.
- Modifiye edilen yüzey ile elektron aktarım mekanizması

açıklanabilir.

Modifikasyonda kullanılabilecek türler,

- Polimerler,
- Schiff Bazları,
- Metal oksitler,
- Organik moleküller (Triazol ve türevleri, tiyol vb.)
- İnorganik moleküller,
- Killer,
- Biyolojik moleküller (Nükleik asitler, amino asitler v.b),
- Jeller,

olarak sınıflandırılabilir.

2.9.2. Elektrot yüzeylerinin modifikasyonunda uygulanan yöntemler

Modifikasyon işlemiyle elektrotların yüzeylerine uygun moleküller bağlanarak yüzeyin elektrokimyasal karakteri değiştirilebilir. Elektrot modifikasyonunda moleküllerin yüzeye tutturulması işlemi üç farklı şekilde yapılır. Bunlar;

- Fiziksel adsorpsiyon,
- Kimyasal adsorpsiyon,
- İletken film halinde yüzeyde biriktirme

işlemleridir.

Fiziksel adsorpsiyonda modifiye edici, elektrot yüzeyine fiziksel etkileşimlerle kovalent bağ oluşmadan tutturulur. Bu bağlanma, elektrot materyalinin ve modifiye edicinin özelliğine göre çok zayıf olabileceği gibi (tersinir adsorpsiyon) çok kuvvetli de olabilir (tersinmez adsorpsiyon) [65, 66].

Kimyasal adsorpsiyonda modifiye edici, elektrot yüzeyine kovalent bağlarla bağlanır.

Film halinde biriktirmede ise bir dimer veya polimer oluşumu ile çeşitli kalınlıkta tabakalar elektrot yüzeyine fiziksel veya kimyasal olarak tutturulur [67,68].

GCE, mekanik olarak ve çözücü kullanılarak temizlenmeye, kimyasal reaksiyonlara girmeye çok yatkındır. Bu elektrot kolay bir şekilde temizlenebilir, fakat her temizleme işleminde aynı özellikte yüzey elde etmek mümkün olmayabilir. Bu yüzden elde edilen sonuçların tekrarlanabilirliği her zaman çok da iyi olmayabilir [69,70]. Bu problemler modifikasyon işlemleri ile giderilebilir.

Elektrotların modifikasyonunda çeşitli metotlar kullanılmaktadır. Bu metotlar ile modifiye edici tür yüzeye ya kovalent olarak bağlanır ya da kuvvetli adsorpsiyon sonucu yüzeyde biriktirilir. Karbon ve metal yüzeylerinin kovalent bağlanma sonucu modifikasyonu; alkol oksidasyonu, amin oksidasyonu ve diazonyum tuzu indirgemesi ile yapılır.

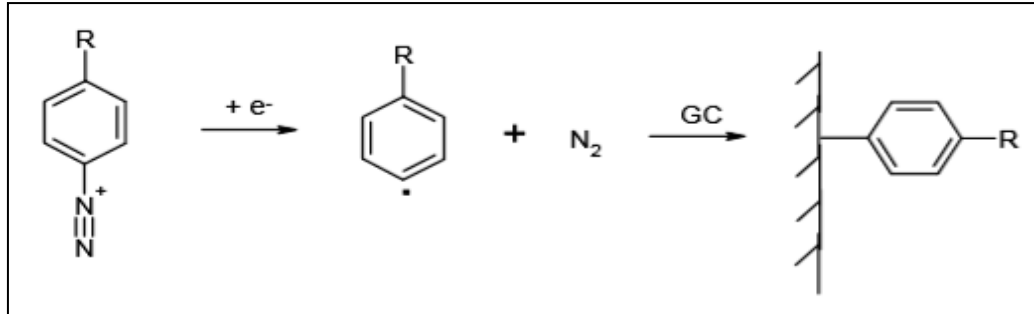
Alkol oksidasyonu ile modifikasyonda primer alifatik alkol içeren bir anhidrür çözeltilisindeki camsı karbon elektroda 2 V kadar yüksek bir potansiyel uygulandığı zaman (0,1 veya 1 M H_2SO_4 veya 0,1 M $LiClO_4$ elektrolitleri varlığında) elektrot tamamen pasivize olur. Elektrokimyasal olarak karbon elektrotları modifiye etmek için kullanılan alkollere örnek olarak; metanol, etanol, 1-propanol, 1-bütanol, trietilen glikol, etilen glikol, 1,2-propandiol verilebilir. Elde edilen yeni modifiye yüzeylerin elektrokimyasal ve spektroskopik metotlarla karakterizasyonu yapılabilir [71].

Amin oksidasyonunda, karbon ve karbon fiber yüzeylerinin susuz etanol veya asetonitril elektrolit çözeltililerindeki primer veya sekonder aminler ile oksidasyonu sonucu modifiye edilebilir. CV taramaları veya potansiyel kontrollü elektroliz veya CV taramaları ile tersinmez amin oksidasyon pikleri elde edilerek yüzey modifikasyonu yapılması mümkündür. Modifikasyonda kullanılan aminlere; etilen diamin, sistein, imidazol, butilamin ve dopamin örnek gösterilebilir. Elde edilen modifiye yüzeylerin elektrokimyasal ve spektroskopik yöntemlerle karakterizasyonu yapılabilir [71,72].

İnorganik modifikasyonda, örnek bir çalışmada 4-aminobenzoik asit (4-ABA) modifiye edicisi GCE yüzeyine kovalent bağlarla bağlanmıştır. Modifikasyon işleminde modifiye ediciden 0,1 M KCl ortamında elektrooksidasyon ile bir amin katyonu oluşturulmuş ve bu şekilde 4-ABA'nın yüzeye kaplanması gerçekleştirilmiştir. Asidik pH'larda yüzeydeki

$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 'ye ait elektron aktarımları incelenmiş ve yüzey oluşturulduktan sonra Cu^{2+} iyonu yüzeye tutturularak CuHCF tek tabakası oluşturulmuştur. Yüzeyin CV ve EİS ile karakterizasyonu yapılmıştır [73].

Diazonyum tuzunun sulu veya susuz ortamlarda indirgenmesi, çözeltide bir aril radikali oluşturulması ve bu radikallerin karbon elektrot yüzeyine kovalent bağlarla bağlanmasıdır [70]. Bu reaksiyonda diazonyum tuzu indirgendiğinde, bir aril radikali ve azot molekülü oluşur. Diazonyum tuzunun elektrot modifikasyonundaki kimyasal reaksiyon mekanizması aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 2.19. Diazonyum tuzunun elektrot modifikasyonundaki kimyasal reaksiyon mekanizması

Farklı diazonyum tuzları kullanılarak istenen özellikte elektrot yüzeyleri oluşturulabilir. Oluşan yüzey atmosfere dayanıklı, sulu ve organik ortamlarda modifiye yüzeyin özelliğine göre farklı kararlı yapılar göstermektedir [74].

Diazonyum tuzu kullanılarak yapılan modifikasyonlar hem susuz ortamda hem de sulu ortamda yapılabilmektedir.

Susuz ortamda, TBATFB gibi destek elektrolit içeren organik çözücülerde, aril diazonyum tuzu kullanılarak karbon elektrot yüzeyinde tek elektronlu aril diazonyum tuzunun indirgenmesi ile yüzeye aril grupları tutturulur. Diazonyum tuzunun indirgenmesi CV ve potansiyel kontrollü elektroliz ile yapılabilir ve GCE, başarı bir şekilde modifiye edilebilir [71, 75]. Modifiye edici aril diazonyum tuzlarına örnek olarak 4-nitrofenil, 1-naftil, fenil, benzoilfenil ve benzo[c]sinnolin verilebilir [76]. Bu modifiye edilen yüzeylerin yine çeşitli elektrokimyasal ve spektroskopik yöntemlerle karakterizasyonu yapılabilir.

Sulu ortamda ise, diazonyum tuzunun izole edilemediği durumlarda, seyreltik asidik ortamda +4°C'ta çıkış maddesi olan amin ve sodyum nitrit deney hücresinde bir süre karıştırılarak diazonyum tuzu oluşturulur ve diazonyum tuzu CV yardımı ile indirgenerek karbon yüzeyine tutturulur. Modifiye edici diazonyum tuzlarının oluşturulması için örnek çıkış maddeleri olarak benzo-15-taç-5 eter ve glikol-bis(2aminofenil) eter verilebilir. Bu yüzeylerin de çeşitli elektrokimyasal ve spektroskopik yöntemlerle karakterizasyonu yapılabilir [77,78].

Kendiliğinden oluşan modifiye yüzeyler, (SAMs) için genellikle metal yüzeylere tiyol grupları tutturulur. Bunun için temiz metal yüzeyleri tiyol çözeltilerine oda sıcaklığında daldırılarak belirli bir süren bekletilir. Bu tür yüzeylerin korozyona karşı koruma özelliğinin olması, yapımının ve karakterizasyonunun kolay olması ve oda sıcaklığında kararlı olması gibi özelliklerinden dolayı çok tercih edilmektedir [79].

Langmuir-Blodgett filmler (LB), elektronik olarak iletken tellerin ya da başka bir deyişle köprülerin yapımında (nanowire) kullanılmaktadır. SAMs'lerin yapımına benzer şekilde hazırlanırlar [80].

Polimerizasyon ile yapılan modifikasyonlarda modifiye edilecek substrat yüzeyi modifiye edildikten sonra organik çözücü ve asitler ile safsızlıklardan arındırılır. Daha sonra seçilen monomer ile çoklu CV taraması yapılarak yüzeyde polimer oluşturulur [81].

Bunun yanı sıra elde edilen bir modifiye elektrodun yüzeyine, bazı kimyasal reaksiyonlarla çeşitli maddeler de tutturulabilir [82,83].

2.9.3. Modifiye elektrotların yüzey karakterizasyonu

Karakterizasyon yöntemleri, modifiye yüzey hakkında, elektroaktiflik, iletkenlik, elektron transfer hızı, pürüzlülük, homojenlik, hidrofilik-hidrofobik karakter, seçicilik, duyarlılık, kararlılık, yüzeydeki fonksiyonel gruplar, yüzeye bağlanma şekli, pK_a değeri gibi pek çok bilgi verir.

Modifiye yüzeylerin karakterizasyonu üç şekilde yapılabilir. Bunlar;

- Elektrokimyasal teknikler,
- Spektroskopik teknikler,
- Mikroskopik tekniklerdir.

Elektrokimyasal yöntemler ile karakterizasyon

Elektrokimyasal karakterizasyon yöntemleri, yüzey karakterizasyonunda en çok tercih edilen tekniklerdendir. Bu yöntemler hızlı ve kolay olması sebebiyle yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu tekniklerde yalın elektrot yüzeyi ile modifiye edilmiş bir elektrot yüzeyi arasındaki farklılıklar, elektrokimyasal tekniklerle ortaya çıkarılır.

Modifiye elektrotların yüzey karakterizasyonunda kullanılan bazı teknikler;

- Dönüşümlü voltametri (CV),
- Elektrokimyasal impedans spektroskopi (EİS),
- Kronoamperometri (CA),
- Kronokulometri (CC),
- Elektrokimyasal kuartz mikro balans (EQCM)

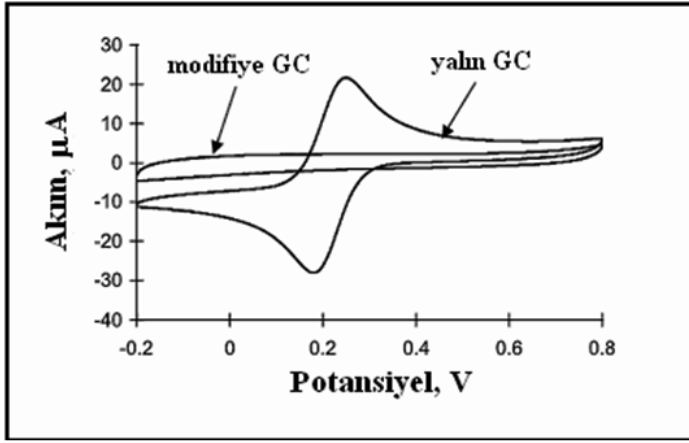
olarak sıralanabilir. Bu tez kapsamında sadece yararlanılan tekniklerden bahsedilmiştir.

Dönüşümlü voltametri (CV) ile karakterizasyon

Bu teknikte, modifiye edilen elektrot sisteme çalışma elektrodu olarak bağlanmakta ve çözelti ortamındaki elektroaktif türlerin modifiye yüzeydeki davranışları incelenmektedir. Bu teknik ilk olarak modifikasyon işleminin gerçekleşip gerçekleşmediği hakkında bilgi verir. Ayrıca modifiye yüzey, elektroaktif ya da iletken özelliğe sahip mi, yüzeye bağlanan gruplar potansiyel uygulandığında indirgenip yükseltgeniyor mu, çeşitli türlere duyarlı veya seçici mi, redoks problemlerin elektron transfer hızları üzerine bir etkisi var mı gibi soruların cevapları CV ile kısa sürede anlaşılabilir. Bu karakterizasyon tekniğinde çeşitli

redoks problemlerin elektrokimyasal davranışlarından faydalanılır. Redoks problemler yalnız elektrot yüzeyinde tersinir ve çok yüksek hızda elektron transferi gerçekleşen maddelerdir.

En çok kullanılan redoks problemler; potasyum hekzasiyanoferrat (III) ($K_3[Fe(CN)_6]$), dopamin, ferrosen, askorbik asittir. Bu redoks problemlerden birinin çözeltisi hazırlandıktan sonra uygun potansiyel aralığında önce yalnız elektrot çalışma elektrodu olarak kullanılarak, sonra da modifiye elektrot kullanılarak CV'si alınır. Bu voltamogramlar karşılaştırılarak modifiye edilmiş yüzeyin elektrokimyasal özellikleri belirlenebilir. Redoks çiftlerin yalnız yüzey ile modifiye yüzey arasındaki elektron transfer hızları Şekil 2. 20'de görüldüğü gibi CV voltamogramları yardımıyla karşılaştırılarak modifikasyonun gerçekleşip gerçekleşmediğine bakılır [84].



Şekil 2.20. Potasyum hekzasiyanoferrat (III) ($K_3[Fe(CN)_6]$) redoks probleminin, modifiye GCE ve yalnız GCE yüzeyindeki davranış voltamogramı

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EİS) ile karakterizasyon

İmpedans, temelinde yüksek frekanslar uygulandığı zaman kapasitans ve indüktif değişikliklerden etkilenen bir direncin ölçümüne dayanmaktadır. Elektriksel direnç, devre elemanının elektriksel akıma karşı gösterdiği zorluktur. İmpedans, elektriksel akıma karşı bir devrenin direnç göstermesi ile ölçülen değerdir. Bu, impedans ile direnç arasındaki benzerliktir, farkı ise; impedansın ideal direncin sahip olduğu basit özellikler ile sınırlandırılmamasıdır.

EİS tekniğinin temelinde de Ohm kanunu $R=E/I$ geçerlidir. İdeal bir direnç kaynağında bütün akım ve voltaj değerleri Ohm kanununa uyar, kaynağın direnci frekanstan bağımsızdır ve direnç kaynağına gelen AC akımı ve voltaj sinyalleri birbirleri ile uyumlu haldedir. EİS ile ölçüm yapıldığında en yaygın problem EİS ölçümleri uzun sürmesimesidir.

Elektrik devresi ile yüzeydeki materyale ait reaksiyon mekanizması eşleştirilebilir. Dolayısıyla EİS verilerinin doğru olup olmadığı, denk olabileceği düşünülen bir elektriksel devre ile özdeşleştirilmek suretiyle kontrol edilebilir. Model devrelerde yaygın olarak bulunan başlıca devre elemanları ise dirençler (Örneğin; hücredeki çözelti direnci), kapasitörler ve indüktörlerdir.

EİS tekniği ile modifiye yüzeyin kaplanma yüzdesi (θ) ve standart hız sabiti (k_0) bulunabilir. Buna göre θ ve k_0 sırasıyla Eş. 2.8 ve 2.9'dan bulunabilir.

$$\Theta = 1 - \frac{R_{ct}^{\circ}}{R_{ct}} \quad (2.8)$$

$$R_{ct} = \frac{RT}{(nF)^2 A k^{\circ} C} \quad (2.9)$$

Bu eşitliklerde; R_{ct}° ; temiz elektrot yüzeyine ait yük transfer direnci (Ω), R_{ct} ; modifiye elektrot yüzeyine ait yük aktarım direnci (Ω), n ; aktarılan elektron sayısı, F ; Faraday sabiti, 96485 C/mol, A ; elektrodun yüzey alanı (cm^2), C ; redoks çiftinin molar derişimi (mol/cm^3), R ; Rayleigh sabiti, 8,314, T ; sıcaklık, Kelvin.

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi modifiye elektrotların yüzey özelliklerinin incelenmesinde etkili bir yöntemdir. Biyosensör çalışmalarında, metal kaplama çalışmalarında, pK_a tayinlerinde, iletken ve yarı iletken polimerlerin özelliklerinin incelenmesinde ve korozyon çalışmalarında elektrokimyasal impedans spektroskopisi yaygın olarak kullanılmaktadır.

Spektroskopik Yöntemler ile Karakterizasyon

Spektroskopik yüzey karakterizasyonu genellikle yüzeydeki moleküllerin fonksiyonel gruplarını veya elementel yapılarını aydınlatmakta kullanılan oldukça önemli tekniklerdir.

Modifiye elektrotların spektroskopik tekniklerle yüzey karakterizasyonunda kullanılan bazı teknikler;

- İnfrared spektroskopisi (IR),
- X- ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS),
- Taramalı elektron mikroskopisi (SEM),
- Geçirmeli elektron mikroskopisi (TEM),

şeklinde sıralanabilir.

Bu bölümde spektroskopik yöntemlerden İnfrared Spektroskopisi ve Xışını fotoelektron spektroskopisinden bahsedilecektir.

İnfrared Spektroskopisi (IR) ile karakterizasyon

IR, moleküllerdeki fonksiyonel grupların, infrared bölgedeki ışınları (0,78-1000 μm dalga boylu veya 12800-10 cm^{-1} dalga sayılı) absorplaması sonucu titreşim durumlarındaki değişimlerin ölçümünü esas alan, madde tüketmeyen, hızlı ve duyarlı bir analiz yöntemidir. Dipol momentinde net bir değişme meydana gelen grupların IR spektrumları alınabilmektedir; ancak IR ışını modifiye yüzey üzerindeki moleküllerle etkileştiği halde, titreşim frekanslarındaki değişimlerin tespitinin zor olması gibi bazı zorluklarla karşılaşmaktadır. Çok tabakalı polimer kaplı yüzeyler açılı ayarlamalı FTIR sistemleriyle karakterize edilebilmektedir. Ancak daha ince filmlerin IR'sini almak biraz daha güçtür. Bu tür yüzeylerin analizi yansıtmalı absorpsiyon infrared (RAIRS) ya da yansıması azaltılmış infrared spektroskopisi (ATR) gibi sistemler kullanılarak yapılabilmektedir.

Yüzey karakterizasyon çalışmalarında, kullanılan taban malzemenin IR spektrumu, modifiye yüzeyin IR spektrumundan çıkarılır ve fark spektrum, kaplanan malzemenin spektrumuyla karşılaştırılarak modifikasyonun gerçekleşip gerçekleşmediği ispatlanabilir.

X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile karakterizasyon

X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), yüzey karakterizasyonlarında kullanılan kimyasal analiz için elektron spektroskopisi (ESCA) olarak da adlandırılan önemli spektroskopi tekniklerinden biridir. Elementel ya da moleküler bir madde üzerine, hızlandırılmış bir X-ışını çarptığında çekirdeğe yakın olan tabakadan elektron fırlar. Bu fırlayan fotoelektronun enerjisi kendisini oluşturan hızlı elektronun veya X-ışını fotonunun enerjisine bağlıdır. Netice itibariyle her atomun fotoelektronları kendine özgüdür denebilir. Bu fotoelektronların enerjisinin belirlenmesi ile kalitatif veya kantitatif yüzey analizi yapma yöntemine *X-ışınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)* denir.

$$E_k = h\nu - E_b \quad (2.10)$$

Atomun proton sayısı ne kadar fazla ise fotoelektronların kinetik enerjisi o kadar az olur. Bu durum XPS'e diğer spektroskopi dallarında olmayan bir özellik kazandırır. Bu özellik XPS'in türlene yapabilmesidir. Türlene, birden fazla yükseltgenme basamağında bulunabilen, örneğin Fe^{2+} , Fe^{3+} gibi elementlerin yükseltgenme durumlarının kantitatif olarak belirlenmesi işlemidir. XPS ile katı yüzeylerdeki birkaç nanometre kalınlığındaki filmlerin, yüzeydeki atomik bileşimin % dağılımı, stokiometrik oranları ve aynı zamanda yüzeyin atomik bileşimindeki değişim miktarı hakkında bilgi verebilir.

Mikroskopik Yöntemler ile Karakterizasyon

Son yüzyılda yüzey hazırlama tekniklerinin gelişmesi ile beraber hazırlanan yüzeyleri kontrol edebilmek de önemli hale gelmiştir. Elektrokimyasal yöntemlerle modifiye edilen yüzeylerde meydana gelen değişikliğin gözle görülmesi mümkün değildir. Bu yüzeyler genellikle tek veya 3-5 tabakalı yüzeylerdir. Dolayısıyla kalınlıkları nanometre mertebesinde. Yüzey kalınlıklarının belirlenmesi, hazırlanan yüzeyde meydana gelen olayların anlaşılması ve hazırlanma amacına göre kalınlığın kontrol edilmesi açısından önemlidir. Nanometre düzeyinde yüzey kalınlıklarının belirlenmesi günümüzde;

- Elipsometri,
- Taramalı Tünelleme Mikroskopi (STM),
- Atomik Kuvvet Mikroskopi (AFM),
- X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

cihazları ile mümkündür.

Bunlar içinde en sık kullanılanlar AFM ve elipsometridir. Bu teknikler dışında yüzey kalınlığını daha kabaca belirleyen Konfokal Mikroskop ve Profilometri teknikleri de mevcuttur.

3. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2- Nitrofenol ve bazı türevlerinin tayinini kapsayan literatür araştırması aşağıda verilmiştir. Gerent ve arkadaşları (2017), 3-n-propil-4-pikolin silseskuioksan klorür ile stabilize edilmiş olan manyetit ve platin nanoparçacıkları ile camı karbon elektrodu modifiye etmişlerdir. Kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrot, nitrofenol izomerlerinin tek tek veya eş zamanlı elektrokimyasal tespiti için kullanılmıştır. Elde ettikleri yüzeyin, DPV tekniği ile potansiyel taramasını yapmışlardır. Yaptıkları potansiyel taramasıyla elde ettikleri voltamogramlardan pik akımlarını okumuşlardır. Optimize edilmiş koşullar altında aralığında doğrusal olarak artmıştır. Bireysel analizde, gözlenebilme sınırları (LOD) sırasıyla 33,7 nM, 45,3 nM ve 48,2 nM bulunmuştur. Ayrıca, 2- ve 4-nitrofenolün eş zamanlı analizleri de yapılmıştır. Bu durumda, pik potansiyellerin ayrılması 0,138V ve gözlenebilme sınırları sırasıyla 69,6 nM ve 58,0 nM bulunmuştur. Magnetit ve platin nano parçacıkları ile modifiye edilmiş camı karbon elektrot ile yağmur suyunda ve insan idrarında, ppm seviyesinde nitrofenol izomerlerini tespit etmişlerdir [85].

Alam ve arkadaşları (2017), camı karbon elektrodunu (GCE) ince bir film halinde indirgenmiş grafen oksit/çinko oksit (r-GO/ZnO) kompoziti ile kaplayıp bir sensör elde etmişlerdir. Hazırlanan r-GO/ZnO nanokompozitlerin yapısal ve morfolojik özellikleri sırasıyla X-ışını kırınımı, yüksek çözünürlüklü geçirgen elektron mikroskobu (HR-TEM) ve termogravimetrik (TGA) analiz ile karakterize edilmiştir. Elementel bileşimini, enerji dağılım spektrumları ve haritalama ile analiz etmişlerdir. Bu modifiye elektrot ile 0,1 M pH 7 fosfat tamponu ortamında kimyasal indirgenme yöntemi kullanılarak 2-NF tayinini gerçekleştirmişlerdir. Geniş çalışma aralığı ve uzun süreli kararlılığa sahip r-GO/ZnO/GCE sensörü ile 2-NF'nin yüksek hassasiyetli elektrokimyasal tayinini gerçekleştirmişlerdir. Yaptıkları çalışmalar sonucunda 2-NF'nin LOD değerini 0,27 nM, hassasiyetini $5,8 \mu\text{A mM}^{-1}\text{cm}^{-2}$, korelasyon katsayısını 0,9916 olarak bulmuşlardır. 2-NF'nin tayini için r-GO/ZnO/GCE modifiye elektrotu ile elde edilen sonuçların, çıplak GCE, GCE/ZnO ve GCE/r-GO ile elde edilen sonuçlardan daha iyi olduğunu gözlemlemişlerdir [86].

Zekekew ve arkadaşları (2016), 4-nitrofenolün hızlı indirgenmesi için çift katmanlı p-tipi Ag_2O ve n-tipi TiO_2 'den yapılmış iki-oksitli nanodiod sistemi geliştirmişlerdir. SiO_2 küresel tanecikleri üzerinde p-tipi Ag_2O ve n-tipi TiO_2 yarı iletken nanoparçacıklarını

biriktirip, hazırladıkları yüzey ile 4-nitrofenolün katalitik indirgenmesi için basit bir sol-jel yöntemi geliştirmişlerdir. $\text{SiO}_2/\text{Ag}_2\text{O}@\text{TiO}_2$ kompoziti XRD, SEM, TEM, HRTEM, XPS ve DRS gibi farklı tekniklerle karakterize edilmiştir. $\text{SiO}_2/\text{Ag}_2\text{O}@\text{TiO}_2$ katalizörüyle NABH_4 varlığında 4-nitrofenolün 4-aminofenol'e (4-AF) indirgemesi test etmişlerdir. $\text{SiO}_2/\text{Ag}_2\text{O}@\text{TiO}_2$ kompozit katalizörü, 30 saniye içinde 4-NF'nin 4-AF'ye indirgenmesinde en iyi performansı göstermiştir. Yaptıkları çalışmalar, p-n bağlantılı birleşik kürenin, ışık kaynağı kullanmadan 4-nitrofenolün indirgenmesinde üstün ve verimli olduğunu ortaya koymuştur. Genel olarak, toksik bir bileşik olan 4-NF'nin, endüstriyel organik bir ara ürün olan 4-AF'ye dönüştürülmesi için $\text{SiO}_2/\text{Ag}_2\text{O}@\text{TiO}_2$ bileşiğinin uygun maliyetli bir indirgeme katalizörü olarak kullanılabileceğini ispatlamışlardır [87].

Zeynali ve arkadaşları (2010), diferansiyel puls polarografisi (DPP) yöntemi ile 2-nitrofenol ve 4-nitrofenolün eş zamanlı polarografik tayini için bir yöntem önermişlerdir. Optimum deney koşullarını pH 5, tarama hızı 5 mV/s ve pik genliğini -50 mV olarak ayarlayıp 2-nitrofenol ve 4-nitrofenolün polarografik indirgenme dalgalarının pik potansiyellerini sırasıyla -317 ve -406 mV olarak bulmuşlardır. Polarografik örtüşen iki bileşiğin karışımında pikler gözlemlemişlerdir. Örtüşen polarogramları ayırmak için destek vektör regresyonu (SVR) uygulamışlardır. Ayrıca, veri setinde SVR ve kısmi en küçük kareler (PLS) için performansları arasında bir karşılaştırma yapmışlardır. Sonuçlar, SVR'nin DPP verilerinin analizi ve modellenmesi için yaygın olarak uygulanan PLS tekniğinden daha iyi bir alternatif olduğunu göstermiştir. Önerdikleri yöntemi, endüstriyel atık sularda 2-nitrofenol ve 4-nitrofenolün tayini için kullanılmışlardır [88].

Luo ve arkadaşları (2008), karbon nanotüplerle modifiye edilmiş camı karbon elektrotta nitrofenol izomerlerinin elektrokimyasal indirgemesi araştırmak için dönüşümlü voltametri (CV) tekniğini kullanmışlar, çözünürlük ve tespit hassasiyetini arttırmak için doğrusal taramalı voltametri (LSV) tekniğinden yararlanmışlardır. 0,1 M pH 5 HAc-NaAc tamponunda, modifiye edilmiş elektrotun nitrofenol izomerlerine karşı iyi bir elektrokatalitik tepki gösterdiğini gözlemlemişlerdir. Kullandıkları LSV tekniği sayesinde, pik akımlarının önemli ölçüde arttığını ve nitrofenol izomerlerinin indirgenme piklerinin ayrılabilmesini gözlemlemişlerdir. Yaptıkları çalışmalar sonucunda o-nitrofenol için doğrusal çalışma aralığını $4,0 \times 10^{-6}$ - $2,0 \times 10^{-3}$ M, m-nitrofenol için $1,0 \times 10^{-5}$ - $1,0 \times 10^{-3}$ M ve p-

nitrofenol için $2,0 \times 10^{-6}$ - $4,0 \times 10^{-3}$ M olarak; LOD değerlerini ise sırasıyla $5,0 \times 10^{-7}$ M, $6,0 \times 10^{-6}$ M ve $4,0 \times 10^{-7}$ M olarak bulmuşlardır [89].

Huang ve arkadaşları (2003), bu çalışmada çok duvarlı karbon nanotüpleri (MWCNT), nafyon-etanol çözeltisinde uygun bir şekilde çözmüşler ve elde ettikleri MWNT-nafyon ile camısı karbon elektrotu (GCE) modifiye etmişlerdir. Modifiye ettikleri elektrotla 2 ve 4-nitrofenolün eş zamanlı tayinini yapmışlardır. 0,1 M pH 4 fosfat tamponunda -0,8 V'luk potansiyelde 2- nitrofenolün, -1,0 V'luk potansiyelde ise 4-nitrofenolün indirgenme pik akımlarını incelediklerinde, pik akımlarının MWCNT-nafyon modifiyeli GCE'de, nafyon modifiyeli GCE ve çıplak GCE'dekine kıyasla önemli ölçüde arttığını gözlemlemişlerdir. Fosfat tampon çözeltisinin pH'sı, zaman, biriktirme potansiyeli ve GCE yüzeyindeki MWCNT-nafyon miktarları gibi deneysel parametreleri optimize etmişlerdir. Yaptıkları çalışmalar sonucunda doğrusal çalışma aralığını 2-nitrofenol için 5×10^{-8} - 1×10^{-5} M ve 4-nitrofenol için 1×10^{-7} - 1×10^{-5} M olarak bulmuşlardır. 3 dakikalık biriktirmeden sonra LOD değerlerini, 2-nitrofenol için 1×10^{-8} M ve 4-nitrofenol için 4×10^{-8} M olarak tayin etmişlerdir. Modifiye ettikleri elektrotu, göl suyu örneklerinde 2-nitrofenol ve 4-nitrofenolün doğrudan tayinine uygulamışlardır [90].

Rodriguez ve arkadaşları (1997), bentonit ile modifiye ettikleri karbon pasta elektrodu diferansiyel puls voltametri (DPV) tekniği ile 2-nitrofenolün tayininde kullanmışlardır. 2-nitrofenolün elektrokimyasal indirgemesi -0,8 V'de, pH 4'te yapay deniz suyu formik asit/sodyum format tamponunda gerçekleştirmişlerdir. pH taramasını 2-11 aralığında yapmışlar ve pik akım yüksekliğinin pH'ya bağlı olduğunu gözlemişlerdir. En uygun pH değerinin 4 olduğu sonucuna varmışlar ve bundan sonraki çalışmalarını bu ortamda gerçekleştirmişlerdir. Pik potansiyelinin, farklı eğimli iki doğrusal bölge ile pH'a bağlı olduğunu belirtmişlerdir. Pik yoğunluğu ile konsantrasyon arasındaki doğrusal ilişki $0,07$ - 10 mgL^{-1} aralığında, LOD değeri $0,03 \text{ mgL}^{-1}$ ve varyasyon katsayısı 5 mgL^{-1} 'de % 1,3 bulunmuştur. Önerilen yöntemi, deniz suyu örneklerine iyi sonuçlarla uygulamışlardır [91].

Fischer ve arkadaşları (2007), bu çalışmada cıva modifiye gümüş katı amalgam elektrotu (m-AgSAE) ve sıvı cıva içermeyen yüzeyi parlatılmış gümüş katı amalgam elektrodu (p-AgSAE) hazırlamışlar ve 2-nitrofenol, 4-nitrofenol ve 2,4-dinitrofenolün voltametrik tayinini diferansiyel puls voltametri (DPV) tekniği ile yapmışlardır. M-AgSAE ve p-AgSAE elektrotları ile Britton-Robinson tamponunu kullanarak çalışmışlar ve doğrusal

Çalışma aralığını 2-100 μM olarak bulmuşlardır. Bu yöntemin içme suyunda 2- nitrofenol tayini için katı faz ekstraksiyonu (SPE) ile birlikte uygulanabilirliğini araştırmışlar ve gözlenebilme sınırını 20 nM olarak bulmuşlardır [92].

Yin ve arkadaşları (2010), Mg-Al-SDS hidrotalsit benzeri kil (SDS-HTLC) ile modifiye ettikleri camsı karbon elektrotu (GCE), diferansiyel puls voltametrisi yöntemiyle 0,1 M pH 8 fosfat tamponu ortamında 2-nitrofenolün (2-NF) hassas voltametrik tayini için kullanılmışlardır. Modifiye elektrot ile 2-NF'ye ait yükseltgenme pik potansiyelinin, yalın GC'ye göre daha düşük çıktığı gözlemlenmiştir. Optimum koşullar altında yapılan çalışmalarda, 2-NF'nin çalışma aralığını $1,0 \times 10^{-6}$ ile $6,0 \times 10^{-4}$ M, LOD değerini ise $5,0 \times 10^{-7}$ M olarak bulmuşlardır. Elde ettikleri sonuçlar hazırlanan modifiye elektrotun 2-NF oksidasyonuna karşı mkemmek bir elektrokalitik aktiviteye sahip olduğunu göstermektedir [93].

Yadav ve arkadaşları (2016), GCE yüzeyini gümüş (Ag) ile birleştirilmiş çinko içerikli metal organik ereve (Ag@MOF-5(Zn)) ile kaplayarak; elde ettikleri elektrot ile 2-metil-4-nitrofenol, 4-NF ve 2-NF tayinini gerçekleştirmişlerdir. Ag@MOF-5(Zn) UV-vis, FTIR, XRD, SEM ve EDAX teknikleri ile karakterize etmişlerdir. Çalışma aralıklarını 0,1 M pH 7 fosfat tamponu ortamında CV yöntemi ile; 2-Me-NF için 0,1-10 mM ve 50-1000 mM; 4-NF için 0,1-10 mM ve 50-500 mM ve 2-NF için ise 0,1-10 mM ve 50-200 mM olarak bulmuşlardır [94].

4. DENEYSEL KISIM

4.1. Materyal ve Yöntem

4.1.1. Cihazlar

Dönüşümlü voltametri (CV), diferansiyel puls voltametrisi (DPV) ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ölçümlerinde, üç elektrot sistemli hücre standına sahip Electrochemical Work Station CHI 660B adlı elektroanalitik ölçüm cihazı kullanılmıştır. FTIR spektrumlarını elde etmek için elmas lens ile KBr pelet başlığı ve ATR içeren bir Thermo Scientific Nicolet IS5 spektrofotometresi kullanılmıştır.

XPS ölçümleri için 10^{-7} mbar'ın altındaki basınçlarda Thermo K-Alpha spektrometresi, X-ışını kaynağı için de Al-K α X-ışınları (tek renkli) kullanılmıştır. Tüm veri işleme için CasaXPS yazılımı, dahili referans olarak, C1s (285,0 eV) 'nın bağlanma enerjisi (BE) kullanılmıştır.

Tüm çözeltilerin pH'ını ölçmek için Thermo markasının Orion 5 Star modeli olan dijital pH metre kullanılmıştır.

4.1.2. Hücre ve elektrotlar

Elektrokimyasal hücre üçlü elektrot sisteminden oluşmakta olup, çalışma elektrodu olarak kalem grafit elektrot (KGE), referans elektrot olarak sulu ortamlarda Ag/AgCl/KCl(doy.) kullanılırken susuz ortamlarda Ag/AgNO₃ (0,01M) elektrot kullanılmıştır. Susuz ortam 0,1 M tetrabutylamonyum tetrafloroborat (TBATFB) içeren 0,01 M asetonitril (ACN) çözeltisidir. Karşıt elektrot olarak ise Pt tel kullanılmıştır. KGE, yerel kırtasiyelerden kalem ucu olarak temin edilmiştir. 2B serili kalem grafitin uzunluğu ve çapı sırasıyla 9,0 cm ve 2,0 mm'dir.

Ferrosen gibi tersinir ve pik potansiyelleri arasındaki farkı belirli olan bir referans madde kullanılarak pik potansiyelindeki kayma belirlenmelidir. Bu amaçla Ag/Ag⁺ referans elektrodu kullanılarak, CV ile ferrosenin anodik ve katodik potansiyelleri arasındaki fark

ölçülmüştür. Bu fark referans elektrodun kararlılığı ile ilgili bilgi vermektedir. Referans elektrodun gözenekli membranında kirlilik nedeniyle oluşabilecek tıkanmalar, iç çözelti derişimindeki değışmeler, çalışma ortamı çözeltisinin elektrodun içine sızması gibi nedenlerden dolayı deneysel sonuçları olumsuz olarak etkileyeceğinden bu işlem ayda bir tekrar edilmiştir.

Bir elektrokimyasal çalışmada, elektrotların ve kullanılacak diğer malzemelerin temiz tutulması, çalışma ve diğer elektrotların laboratuvar ortamında açıkta bırakılmaması dikkat edilmesi gereken önemli hususlardır. Katı elektrotlar laboratuvar ortamında açıkta bırakıldığı zaman, atmosferdeki gaz molekülleri ve toz tanecikleri elektrot yüzeyine adsorplanarak elektrot yüzeyinin morfolojisinde değışikliğe yol açabilmektedir. Bütün deneyler oda sıcaklığında yapılmıştır (25 ± 1 °C).

4.1.3. Azot gazı

Modifikasyon işlemi ve 2-NF'nin tayini için yapılan her bir çalışmadan önce oksijeni uzaklaştırarak inert bir ortam sağlamak amacıyla HABAS firmasından temin edilen % 99,999 saflıkta N₂ gazı kullanılmıştır.

4.1.4. Saf su

Çözeltilerin hazırlanmasında ve tüm deneysel işlemlerde, Human Corporation firmasına ait saf su cihazından elde edilen deiyonize su (18,3 MΩ) kullanılmıştır.

4.1.5. Kullanılan kimyasal maddeler ve sarf malzemeler

Çalışma boyunca kullanılan kimyasal maddeler ve sarf malzemelerin seçiminde özen gösterilmiş, kimyasal maddeler bulunabilen en saf halleriyle alındığı için herhangi bir saflaştırma işlemine gerek duyulmamıştır. Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddeler ve saflık dereceleri Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler ve saflık dereceleri

Kimyasal Maddelerin İsimleri	Formülü	Reaktif saflık derecesi
Fenol	C ₆ H ₅ OH	Analitik
2-Nitrofenol	C ₆ H ₅ NO ₃	Analitik
4-Nitrofenol	C ₆ H ₅ NO ₃	Analitik
Katekol	C ₆ H ₆ O ₂	Analitik
Fosforik asit	H ₃ PO ₄	Analitik
Potasyum klorür	KCl	Analitik
Asetik asit (buzlu)	CH ₃ COOH	Analitik
Ferrosen	C ₁₀ H ₁₀ Fe	Analitik
Sülfürik asit	H ₂ SO ₄	HPLC
Asetonitril	CH ₃ CN	HPLC
Hidroklorik asit	HCl	Analitik
Borik asit	H ₃ BO ₃	Analitik
Sodyum hidroksit	NaOH	Analitik
Tetrabütülamonyum tetrafloroborat	C ₁₆ H ₃₆ N(BF ₄)	Analitik
Sodyum asetat	C ₂ H ₃ NaO ₂	Analitik
Potasyum ferrosiyanür	K ₄ Fe(CN) ₆	Analitik
Potasyum ferrisiyanür	K ₃ Fe(CN) ₆	Analitik
Sodyum dihidrojen fosfat	NaH ₂ PO ₄	Analitik
Sodyum monohidrojen fosfat	Na ₂ HPO ₄	Analitik
3-amino-1, 2, 4-triazol-5-tiyol	C ₂ H ₄ N ₄ S	Analitik

4.1.6. Çözeltiler ve hazırlanışları

Çalışmalarımızda kullanılan çözeltiler ve hazırlanışları aşağıdaki gibidir.

$1,0 \times 10^{-3}$ M 3AT5T çözeltisi: Yüzey modifikasyonunda kullanılmak üzere 0,00116 g 3AT5T maddesi 0,1 M H₂SO₄ çözeltisinde çözünerek hazırlanmıştır. Çözünmenin tam olarak sağlanması için hazırlanan çözelti bir süre ultrasonik banyoda bekletilmiştir.

H₂SO₄ çözeltisi: Saf suya derişik H₂SO₄ (%96, d:1,84 g/mL) eklenerek çalışılan derişimlerde özeltieler elde edilmiştir.

$1,0 \times 10^{-3}$ M 2-NF özeltisi: 0,00348 g 2-NF maddesi (M_A:139,11 g/mol) alınarak 250 mL saf suda özöldü. Çözünmenin tam olarak sağlanması için hazırlanan çözelti bir süre ultrasonik banyoda bekletilmiştir.

0,1 M NaOH özeltisi: Yaklaşık 0,4 gram NaOH (M_A:40,00 g/mol) bir miktar saf suda çözöldükten sonra çözelti 100 mL'ye tamamlandı. Bu özeltiden seyreltmelerle değişik pH'larda özeltieler elde edilmiştir. Tampon özeltielerin pH değerlerini ayarlamak amacıyla kullanılmıştır.

HNO₃ özeltisi: Saf suya derişik HNO₃ (%70, d:1,42 g/mL, M_A:63,01g/mol) eklenerek çalışılan pH'da özeltieler elde edilmiştir.

HCl özeltisi: Saf suya derişik HCl (%37, d:1,186 g/mL, M_A:36,5g/mol) eklenerek çalışılan pH'da özeltieler elde edilmiştir. Tampon özeltielerin pH değerlerini ayarlamak amacıyla kullanılmıştır.

CV deneyi ile karakterizasyonlarda kullanılan redoks problemlerin derişimleri $1,0 \times 10^{-3}$ M olup; organik madde, 0,1 M H₂SO₄'te, ferrosen 0,1 M TBATFB içeren ACN'de, K₃[Fe(CN)₆] özeltisi ise 0,1 M KCl çözeltisinde hazırlanmıştır.

EİS deneylerinde kullanılan ferrisiyanür/ferrosiyanür çözeltisi ise her iki türün de derişimi $1,0 \times 10^{-3}$ M olacak şekilde, K₃Fe(CN)₆ ve K₄Fe(CN)₆ karışımı 0,1 M KCl çözeltisinde çözölerek hazırlanmıştır.

0,1 M KCl özeltisi: 0,7455g KCl (M_A:74,55 g/mol) hassas terazide tartılarak 100 mL saf suda özölmüştür.

Na₂HPO₄/NaH₂PO₄ tamponu: 3,683 gram NaH₂PO₄ (M_A:119,98 g/mol) ve 2,734 gram Na₂HPO₄ (M_A:141,96 g/mol) alınarak 500 mL tampon çözeltisi hazırlandı. pH metre ile değişik pH'lar da tampon özeltieler hazırlanmıştır.

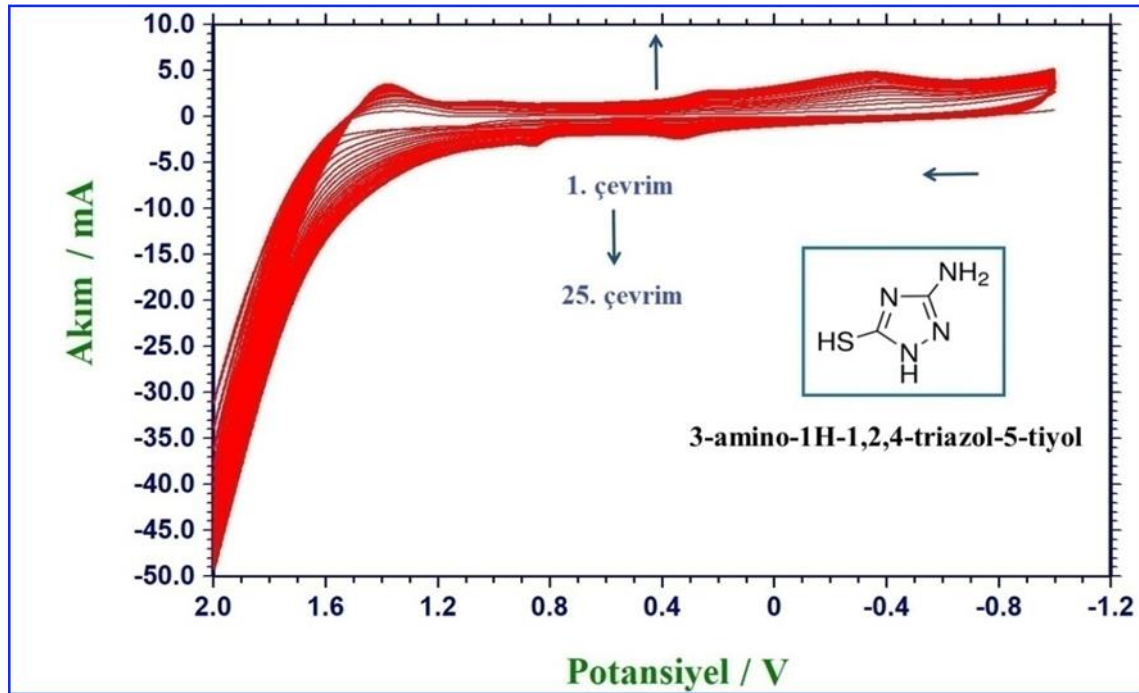
CH₃COOH/CH₃COONa tamponu: 4,354 g CH₃COONa (%100, d:1,0495 g/mL) alınarak üzerine 1,03 mL CH₃COOH eklenip saf suyla 500 mL'ye tamamlanmıştır. pH metre ile ölçülerek değişik pH'lar da tampon çözeltiler hazırlanmıştır.

Britton-Robinson (BR) tamponu: 2-12 pH aralığında hazırlanabilir. Bu çözelti, 0,23 mL CH₃COOH, 2,7 mL derişik H₃PO₄ (%96, d:1,89 g/mL, MA: 98g/mol) ve 2,5 g H₃BO₃ (MA:61,83 g/mol) 'ün karışımının saf suda çözölüp hacminin 0,1 litreye tamamlanması ile elde edilmiştir ve pH'sı yaklaşık 1,5 civarındadır. BR çözeltilerinin pH'ları, üzerine 0,2 M NaOH ilave edilerek istenilen değerlerde çözeltiler hazırlanmıştır.

5. ARAŞTIRMA BULGULARI

5.1. Elektrot Yüzeyinin Hazırlaması ve Karakterizasyonu

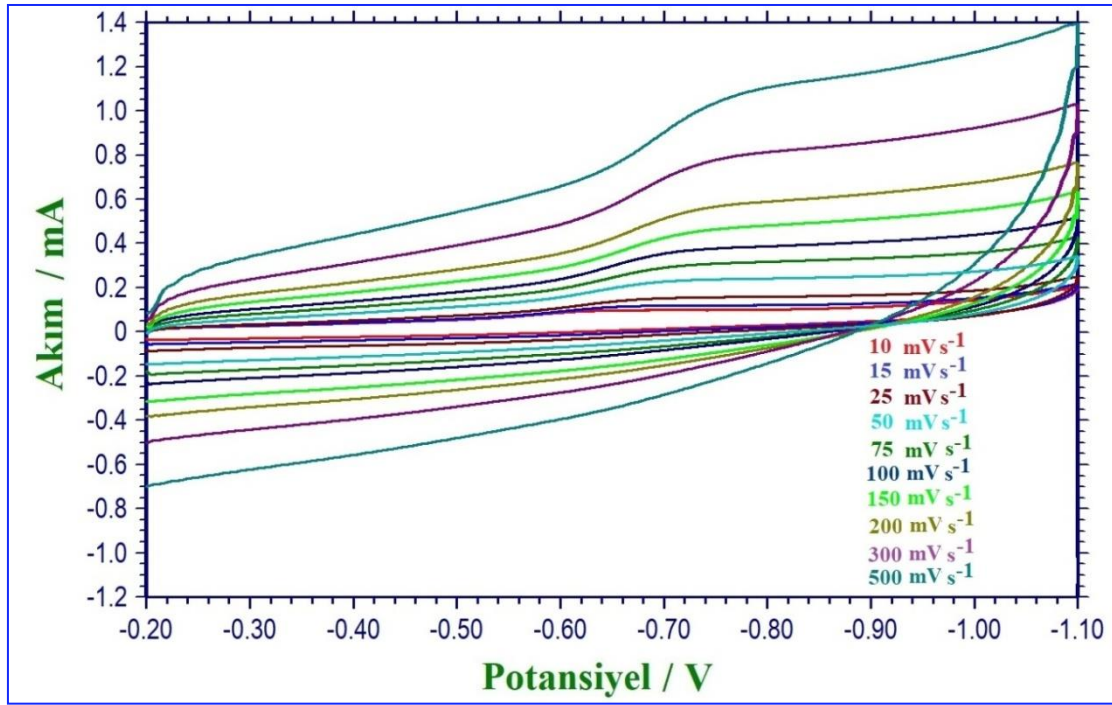
KGE, 2,5 cm uzunluğunda olacak şekilde teflon bant ile sıkıca sarılarak hazırlanmıştır. KGE'nin yüzey kaplaması için 3-amino-1, 2, 4-triazol-5-tiyol (3AT5T) maddesi 0,1 M H_2SO_4 içerisinde derişimi $1,0 \times 10^{-3}$ M olacak şekilde çözülmüştür. Çözünmenin tam gerçekleşmesi için kısa süre ultrasonik banyoda bekletilmiştir. KGE elektrot hazırlanan çözeltiye daldırılmıştır. Referans elektrot olarak Ag/Ag^+ (0,01M) elektrodu, karşıt elektrot olarak Pt elektrot kullanılmıştır. Organik maddenin KGE elektrot yüzeyine bağlanması işlemi için en uygun şartların belirlenmesi amacıyla yapılan döngü sayısı çalışmaları sonuçlarına dayanarak -1,0 V ile 2,0 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızı ile CV yöntemi kullanılarak 25 döngü çevrim sonucunda 3AT5T molekülünün kaplanmasıyla yüzeyin modifikasyonu gerçekleştirilmiştir [95].



Şekil 5.1. $1,0 \times 10^{-3}$ M 3AT5T molekülünün 0,1 M H_2SO_4 içeren ortamda KGE yüzeyine kaplanma CV voltamogramı

5.2. Tarama Hızının 3AT5T Molekülünün Pik Akım ve Potansiyel Değerlerine Olan Etkisi

2-NF'nin 3AT5T-KGE yüzeyinde indirgenme mekanizmasını önermek için, optimum koşullarda tarama hızı çalışması yapılmıştır. Tarama hızlarının (v) $1,0 \times 10^{-3}$ M 3AT5T 'nin indirgenme pik akımları üzerine etkisi KGE yüzeyinde 10 mV s^{-1} ile 500 mV s^{-1} aralığında incelenmiştir. Şekil 5.2 pH 4,5 PBS tamponunda farklı tarama hızlarına (10, 15, 25, 50, 75, 100, 150, 200, 300 ve 500 mV s^{-1}) sahip 3AT5T-KGE'nin CV'lerini göstermektedir. Daha yüksek tarama hızlarında, 2-NF'nin ($30 \text{ } \mu\text{M}$) indirgenme pik akımlarının arttığı gözlenmiştir.

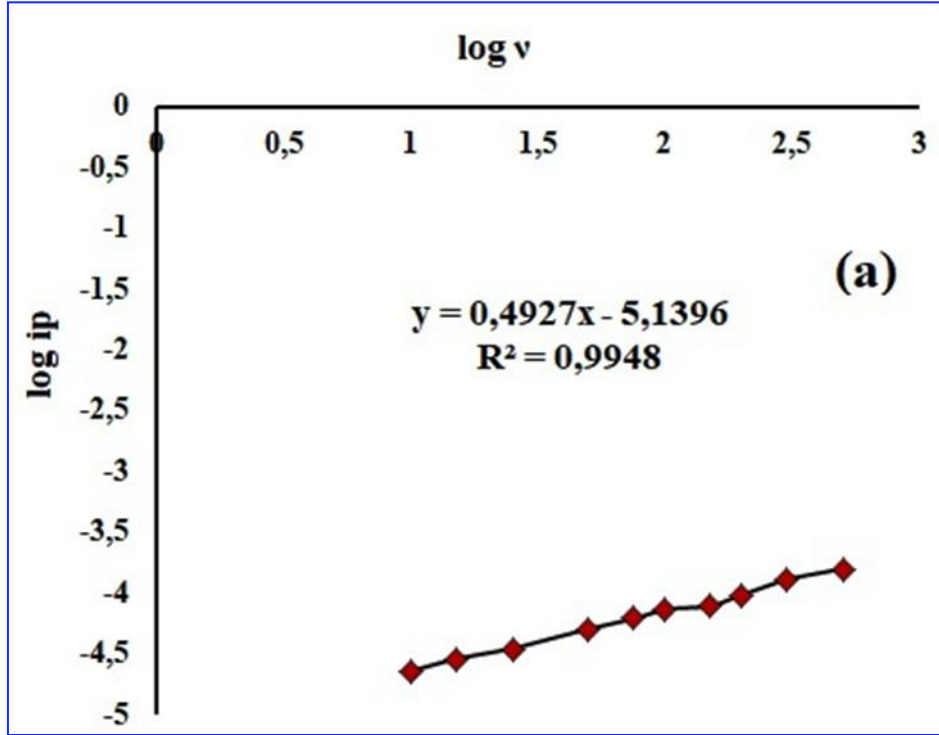


Şekil 5.2. 3AT5T-KGE ile 0,1 M pH 4,5 fosfat tamponu ortamında farklı tarama hızlarında (10, 15, 25, 50, 75, 100, 150, 200, 300 ve 500 mVs^{-1}) $30 \text{ } \mu\text{M}$ 2-nitrofenol için elde edilen dönüşümlü voltamogramlar

CV voltamogramında geri taramada bir pik olmaması 3AT5T-KGE'de 2-NF'nin indirgenmesinin tersinmez olduğunu göstermektedir.

3AT5T molekülünün elektrot üzerinde indirgenme mekanizmasını araştırmak amacıyla pik akımlarının logaritma değerleri tarama hızlarının logaritma değerlerine karşı $\log(i_p)$ - $\log(v)$ grafiğe geçirilmiş (Şekil 5.3 (a)) ve 0,9948 R^2 değeri ile doğrunun eğimi yaklaşık 0,49 olarak bulunmuştur. $\log i_p$ - $\log v$ grafiğinden Eş. 5.1'de verilen doğrusal ilişki görülmektedir.

$$\log i_p = 0,4927 \log v \text{ (V s}^{-1}\text{)} - 5,1396 \text{ (R}^2=0,9948\text{)} \quad (5.1)$$

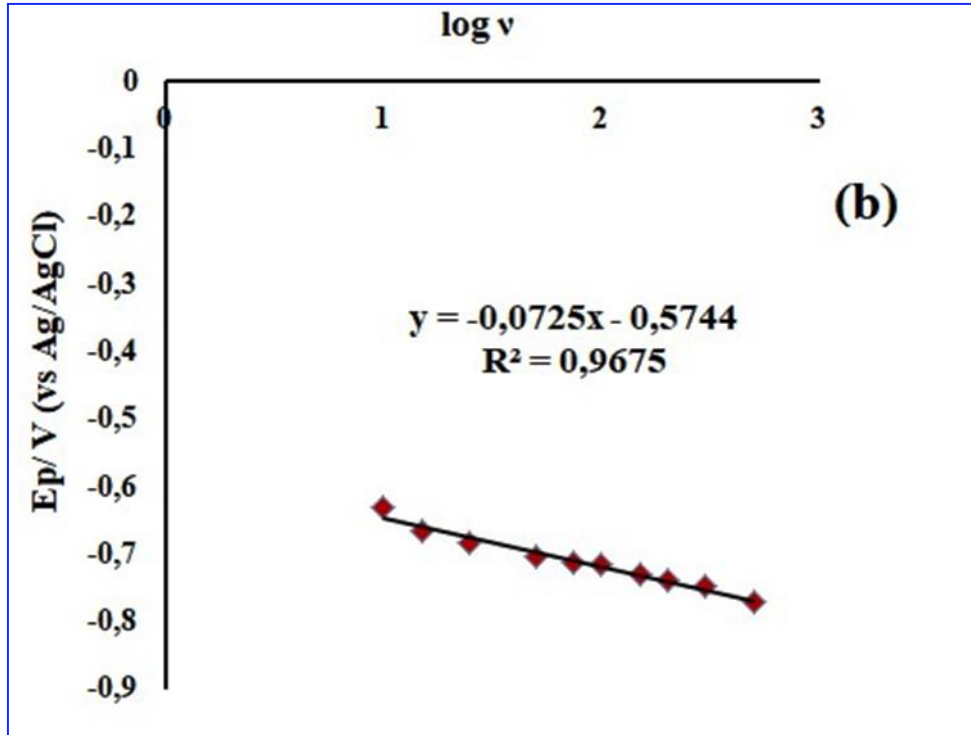


Şekil 5.3. a) 3AT5T-KGE ile 30 μM 2-nitrofenol varlığında elde edilen $\log i_p$ - $\log v$ grafiği

Eğim (0,49) değerinin difüzyon kontrollü elektrot işlemleri için teorik olarak beklenen 0,5 değerine yakınlığı 3AT5T-KGE'de 2-NF'nin indirgenmesinin difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir [96]. Dolayısıyla madde aktarımının difüzyon kontrollü olduğuna karar verildi.

Ayrıca, Şekil 5.3 (b), 2-NF için indirgenme pik potansiyelinin, tarama hızı arttıkça aşağıdaki denkleme göre daha negatif değerlere kaydığını göstermektedir [97]:

$$E_p \text{ (V)} = -0,0725 \log v \text{ (mV s}^{-1}\text{)} - 0,5744 \text{ (R}^2=0,9675\text{)} \quad (5.2)$$



Şekil 5.4. (b) 3AT5T-GFE ile 30 μ M 2-nitrofenol varlığında elde edilen E_p -logv grafikleri

Tarama hızı ile katodik pik potansiyellerinin negatif değerlere kayması elektrokimyasal indirgeme işleminin tersinmezliğini bir kez daha doğrulanmıştır.

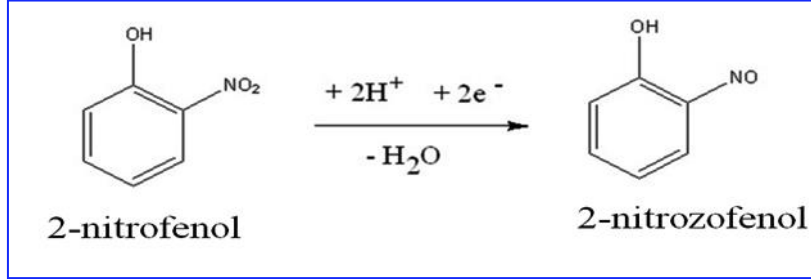
5.3. 3AT5T-KGE'de 2-NF'nin Muhtemel Reaksiyon Mekanizması

3AT5T-KGE'de 2-NF'nin indirgeme reaksiyon mekanizması, elektrot üzerinde meydana gelen reaksiyonda transfer edilen elektron ve protonların sayısından tahmin edilmiştir. Laviron'un teorisi, 2-NF'nin indirgenmesindeki tersinmez süreçlerde transfer edilen elektronları hesaplamada uygulanmıştır [98].

$$E_p = E^{o'} + \frac{2,303 RT}{\alpha nF} \log \frac{RTk^0}{\alpha nF} + \frac{2,303 RT}{\alpha nF} \log v \quad (5.3)$$

Bu eşitlikte $E^{o'}$, formal potansiyel; T, sıcaklık (298 K); α , elektron transferinin katsayısı sabiti; k^0 , arayüzey elektron transfer işlemi için hız sabiti; n, elektron sayısı; v, potansiyel tarama hızı; F, Faraday sabiti (96485 C mol⁻¹); R, gaz sabitini (8,314 J K⁻¹ mol⁻¹) simgelemektedir.

2-NF'nin indirgenme mekanizması, Şekil 5.5'de verilen aşağıdaki açıklamaya göre önerilmiştir:



Şekil 5.5. Geliştirilen elektrot üzerindeki 2-NF'nin indirgenme mekanizması

Bu çalışmada eğim ve α n değerleri sırasıyla 0,0725 ve 0,82 olarak bulunmuştur. Tersinmez elektrokimyasal reaksiyonlarda α 'nın 0,5 olduğu kabul edilmektedir. Bu nedenle, 2-NF'nin indirgenmesi için n 'nin değeri 1,63 olarak hesaplanmıştır. Bu değer 2 değerine yakındır. 2-NF'nin indirgenme basamağında, iki elektron aktarımının gerçekleşmesi nedeniyle, dahil olan protonların sayısının da iki olacağı öngörülmektedir. Toplamda mekanizmada $2e^-$ ve $2H^+$ çıkışı olmuştur.

5.4. Modifiye Yüzeyin Elektrokimyasal Tekniklerle Karakterizasyonu

5.4.1. Ferrosen ve ferrosiyaniür / ferrisiyaniür redoks problemleri ile yapılan testler

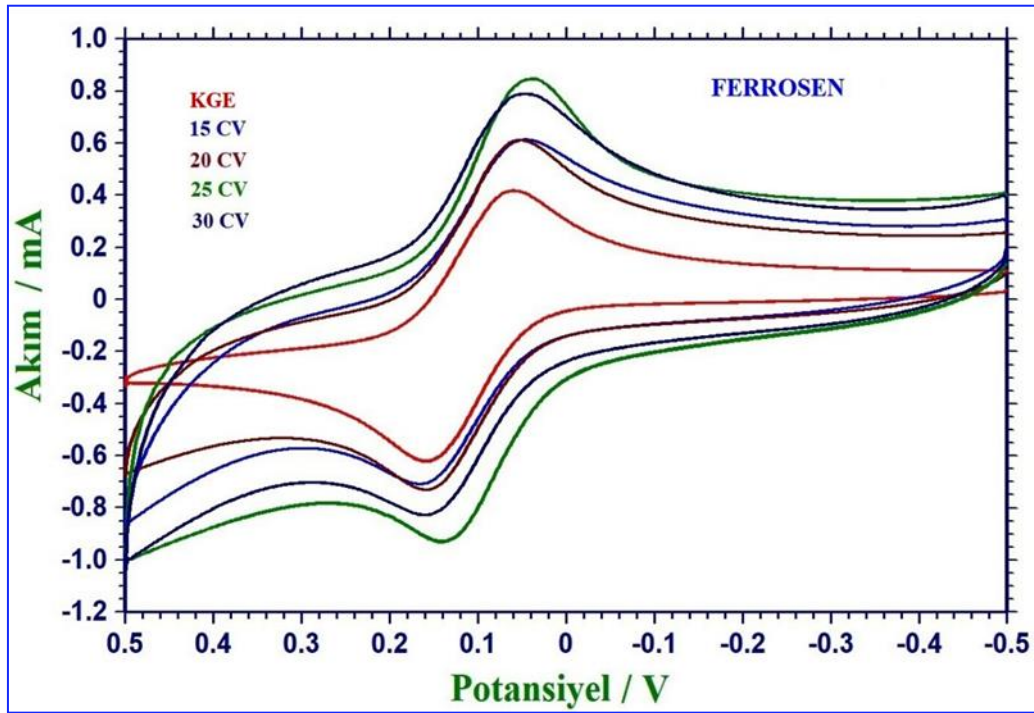
Modifiye edilmiş elektrotların elektrokimyasal yüzey karakterizasyon çalışmalarında, ferrosen ve $K_4[Fe(CN)_6]/K_3[Fe(CN)_6]$, redoks problemleri yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [12-14]. Redoks problemleri yardımıyla, CV yöntemiyle elektrot yüzeyinin modifiye olup olmadığına karar verilebilmektedir. Yalın elektrot yüzeyinde hızlı elektron transferi varken, modifiye elektrot yüzeyinde elektron transferi az olabilir. Böylelikle elektrokimyasal davranışları yalın ve modifiye yüzey arasında birbirinden farklılık gösterebilir. Bu farklılık bize yüzeyin kaplanıp kaplanmadığı hakkında bilgi vermektedir [99].

Bu çalışmada karakterizasyon, $K_4[Fe(CN)_6]/K_3[Fe(CN)_6]$ ve ferrosen redoks problemleri kullanılarak CV tekniği ile gerçekleştirilmiştir. Ferrosen probu, 0,1 M TBATFB içeren asetonitril'de derişimi $1,0 \times 10^{-3}$ M olacak şekilde ferrosenin çözünmesiyle hazırlanmıştır.

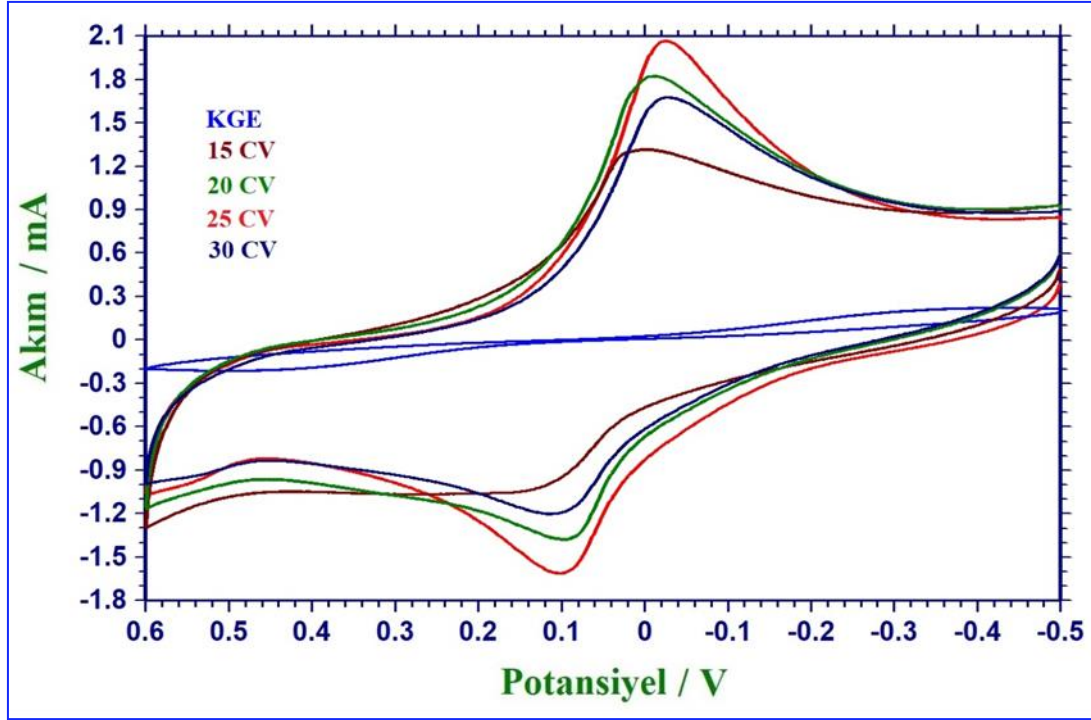
Yüzeylerin karakterizasyonu -0,5 V ile 0,5 V potansiyel aralığında pozitif yönde taramayla yapılmıştır.

$K_4[Fe(CN)_6]/K_3[Fe(CN)_6]$ testi, 0,1 M KCl'de çözülmüş ve derişimi $1,0 \times 10^{-3}$ M olacak şekilde hazırlanmıştır. CV tarama aralığı -0,5 V ile 0,6 V olarak seçilmiştir.

Kaplama sayısının belirlenmesi için ferrosen ve $K_4[Fe(CN)_6]/K_3[Fe(CN)_6]$ testleri 3AT5T maddesiyle sırasıyla 15, 20, 25 ve 30 döngü ile modifiye edilmiş KGE elektrotlar ile yapılmıştır. Elde edilen voltamogramlar Şekil 5.6 ve 5.7'te görüldüğü gibidir. Redoks problemlerinin pik akımları 25 CV'ye kadar yükselip daha sonra azalmaya başlamıştır. Bunun nedeni, kaplama maddesinin bu CV'den sonra yüzeyden sıyrılması olabilir. Böylece, en uygun kaplama sayısı olarak 25 CV'ye karar verilmiştir.



Şekil 5.6. Yalın KGE ve farklı (15, 20, 25 ve 30) kaplama sayılarına sahip 3AT5T-KGE üzerinde $1,0 \times 10^{-3}$ M ferrosen (0,1 M TBATFB içeren asetonitril içinde) (Ag/Ag^+ referanselektroduna karşı) için elde edilen dönüşümlü voltamogramlar (Tarama hızı 100 mV s^{-1})



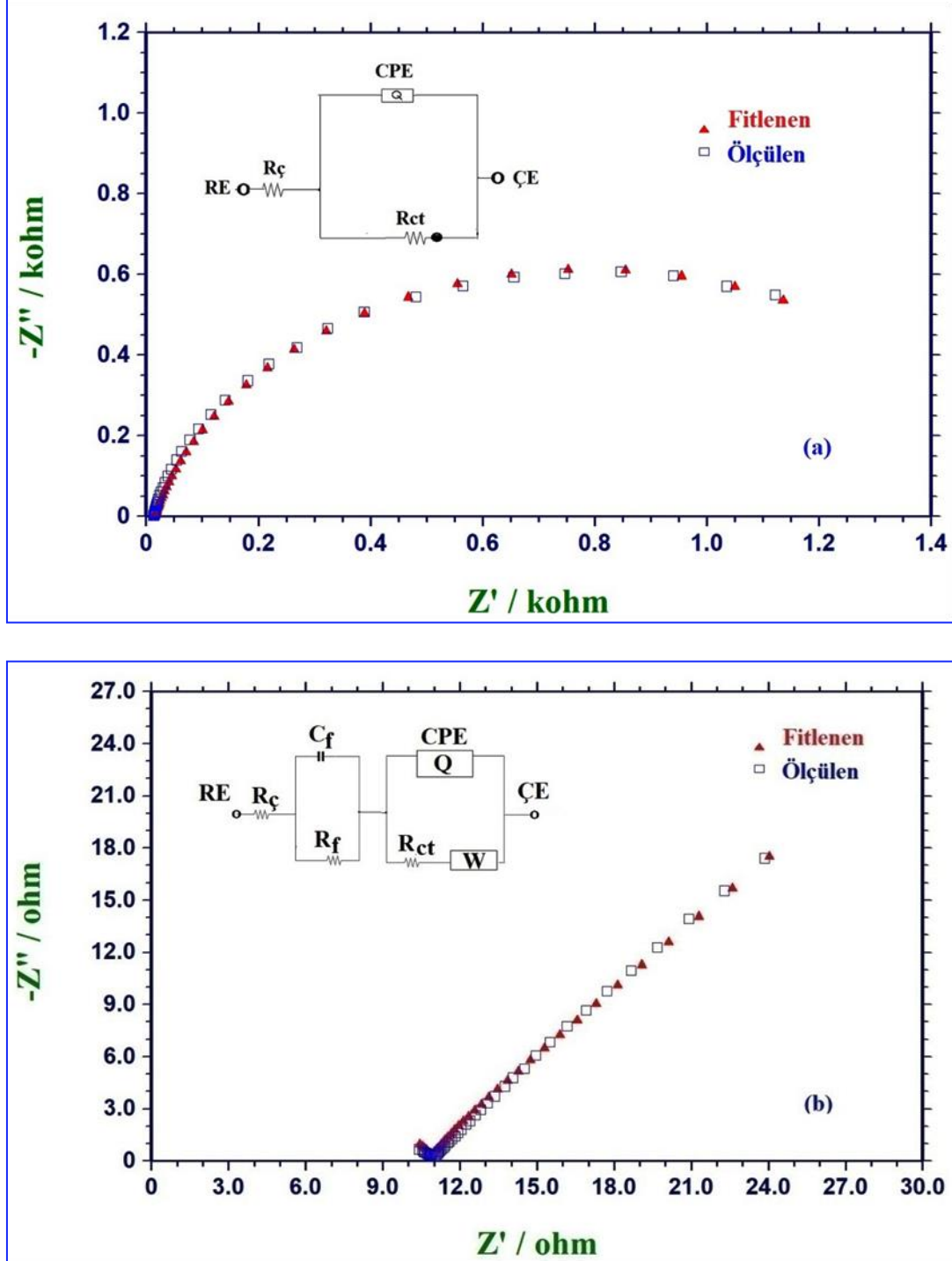
Şekil 5.7. Yalın KGE ve farklı (15, 20, 25 ve 30) kaplama sayılarına sahip 3AT5T-KGE üzerinde $1,0 \times 10^{-3}$ M $K_4[Fe(CN)_6]/K_3[Fe(CN)_6]$ (0,1 M KCl'de) (Ag/AgCl/KCl (doy.) referans elektroduna karşı) için elde edilen dönüşümlü voltamogramlar (Tarama hızı 100 mV s^{-1})

3AT5T-KGE'de, $K_4[Fe(CN)_6]/K_3[Fe(CN)_6]$ 'nın yükseltgenme ve indirgenme pik akımları 0,125 V'lık bir potansiyel farkı ile artış göstermiştir (Şekil 5.7). Yalın KGE, 0,826 V'luk bir potansiyel fark ile daha düşük bir yükseltgenme ve indirgenme pik akımları göstermiştir. Bu nedenle, 3AT5T-KGE üzerinde redoks problemleri, elektrodun yüzey iletkenliği arttığı için hızlı bir elektron transfer hızı ve tersinirlik göstermiştir [100].

5.4.2. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi tekniği ile karakterizasyon (EİS)

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi, yüzey kaplamada (prob olarak redoks çiftleri kullanarak), kaplanma oranının belirlenmesinde kullanılan iyi bir yöntemdir. EİS ölçümleri Ag/AgCl referans elektroduna karşı $1,0 \times 10^{-3}$ M $K_3Fe(CN)_6$ (potasyum ferrisiyanür) ve $1,0 \times 10^{-3}$ M $K_4Fe(CN)_6$ (potasyum ferrosiyanür) karışımını içeren 0,1 M KCl destek elektrolit ortamında yapılmıştır. Deneyler 10 Hz ile 100 kHz frekans aralığında 5 mV dalga genlikli bir doğru akım gerilimi uygulanarak ferrosiyanür/ferrisiyanür redoks probunun formal potansiyeli olan 215 mV potansiyelde oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Şekil

5.8 (a) ve (b) sırasıyla yalın KGE ve 3AT5T-KGE ile $1,0 \times 10^{-3}$ M $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ redoks çiftini içeren 0,1 M KCl çözeltisinde Nyquist grafiklerini göstermektedir.



Şekil 5.8. a) Yalın KGE ve b) 3AT5T-KGE yüzeylerin 1 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ redoks çiftini içeren 0,1 M KCl çözeltisinde Nyquist grafiği, eşdeğer devre modeli ve simülasyonları

Şekil 5.8 (b)' de önerilen eşdeğer devre modelinde, RE, referans elektrot; CPE, çift katmanlı kapasitans (sabit faz elemanı); R_{ct} , yük transfer direnci; R_s , elektrolit çözelti direnci; W, Warburg direnci; C_f ve R_f , katı elektrolit ara yüzünün kapasitansı ve direncini simgelemektedir [101]. CPE değeri, EİS verilerinde görüldüğü gibi 3AT5T-KGE yüzeyinde artmış, R_{ct} değeri düşmüş ve C_f gözlenmiştir.

Bu eğrilerden de anlaşıldığı gibi yalın KGE yüzeyinde $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ redoks çiftinin yük transfer hızı oldukça yüksek iken, 3AT5T-KGE yüzeyinde modifiye edicinin elektrot yüzeyini kaplamasıyla elektron aktarım hızında kısmen yavaşlama söz konusunu olup, KGE' den farklı olarak eş değer devre modeli ile uyumlu 12Ω büyüklüğünde bir yük transfer direnci oluşumu mevcuttur [102]. Bu değişiklik modifikasyon işleminin kanıtıdır. KGE'nin Nyquist grafiğinde daha yüksek frekansta bir yarım daire gözlenmiştir ki bu da elektron transfer hızı ile sınırlı süreci göstermektedir. Diğer bir yandan, 3AT5T-KGE'nin Nyquist grafiği, difüzyon sınırlı elektrokimyasal süreç nedeniyle düz bir çizgi ve yüksek kararlılığı ve elektronik iletkenliği sayesinde çok küçük yarım daire göstermiştir. Uygun eşdeğer devreler, şekil 5.8 (a) ve (b) 'de gösterildiği gibi elektrot/çözelti arayüzünü modellemek için kullanılmıştır. Buna ek olarak, çift katmanlı kapasitans KGE'nin modifikasyonu ile artmıştır. Eşdeğer devreden yük transfer dirençleri, yalın KGE için (1555 ohm) ve 3AT5T-KGE için (12 ohm) hesaplanmıştır. R_{ct} değerindeki belirgin düşüşün sonucu olarak, 3AT5T-KGE yüzeyinde elektroaktif yüzey alanı arttığından elektron transferi kolaylaşmıştır [103]. Eşdeğer devre elemanlarının değerleri Çizelge 5.1'de verilmiştir.

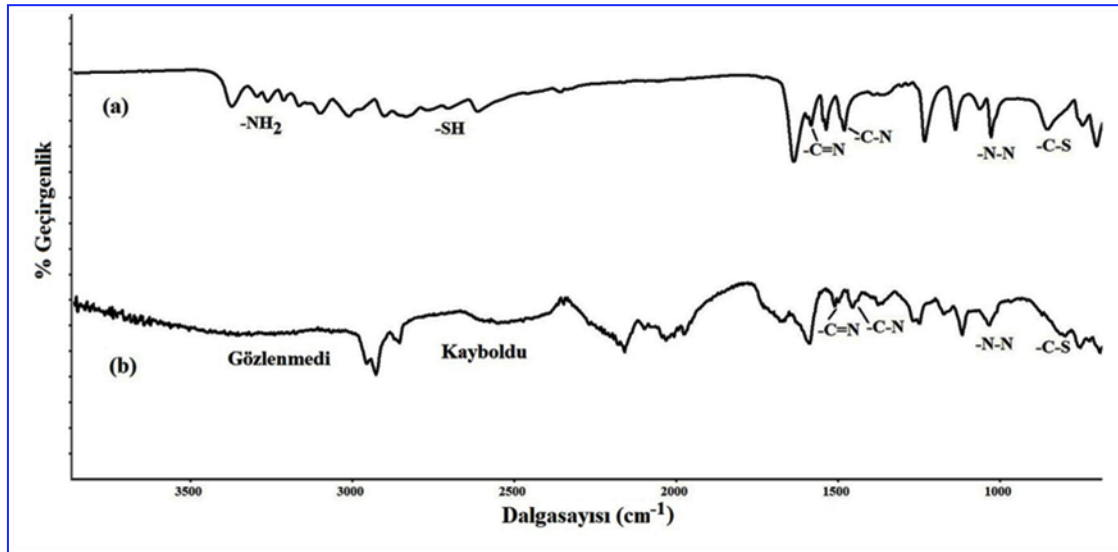
Çizelge 5.2. KGE ve 3AT5T-KGE yüzeyleri için impedans parametreleri

Randles'in Eşdeğer Devre Elemanları	KGE	3AT5T-KGE
R_s (ohm)	15	8
Q (μS)	8,98	1150
n	0,85	0,73
R_{ct} (ohm)	1555	12
W(mS)	—	2,8
C_f (μF)	—	22
R_f (ohm)	—	2,279

5.5. Modifiye Yüzeyin Spektroskopik Karakterizasyonu

5.5.1. KGE yüzeyindeki 3AT5T filminin FTIR spektrumu

FTIR, modifikasyondan sonra fonksiyonel gruplar ve bağlantı bölgeleri hakkında bilgi vermesi nedeniyle yüzey kimyası için kullanışlı bir yöntemdir. Şekil 5.9'da yalnız KGE ve 3AT5T-KGE'nin FTIR spektrumu görülmektedir. Katı 3AT5T için 3257 ve 3298 cm^{-1} 'de yer alan zayıf gerilme bant çiftinin $-\text{NH}_2$ grubuna ait olduğunu göstermektedir (spektrum a). 3AT5T-KGE'nin IR spektrumunda $-\text{NH}_2$ grubuna ait bantlar gözlenememiştir, bu da yüzeye tutunmanın muhtemelen 3AT5T'de bulunan $-\text{NH}_2$ 'den olduğu anlamına gelmektedir (spektrum b). Katı 3AT5T için $-\text{SH}$ grubuna ait 2697 cm^{-1} 'de zayıf bir gerilme bandı (spektrum a) gözlenmiştir. Bu bant, yüzey filmin IR spektrumunda (spektrum b) muhtemelen 3AT5T'nin $-\text{S} - \text{S}$ bağı ile elektropolimerizasyonu sonucunda kaybolmuştur [104, 105].



Şekil 5.9. KGE üzerindeki (a) katı 3AT5T ve (b) 3AT5T filminin FTIR spektrumu

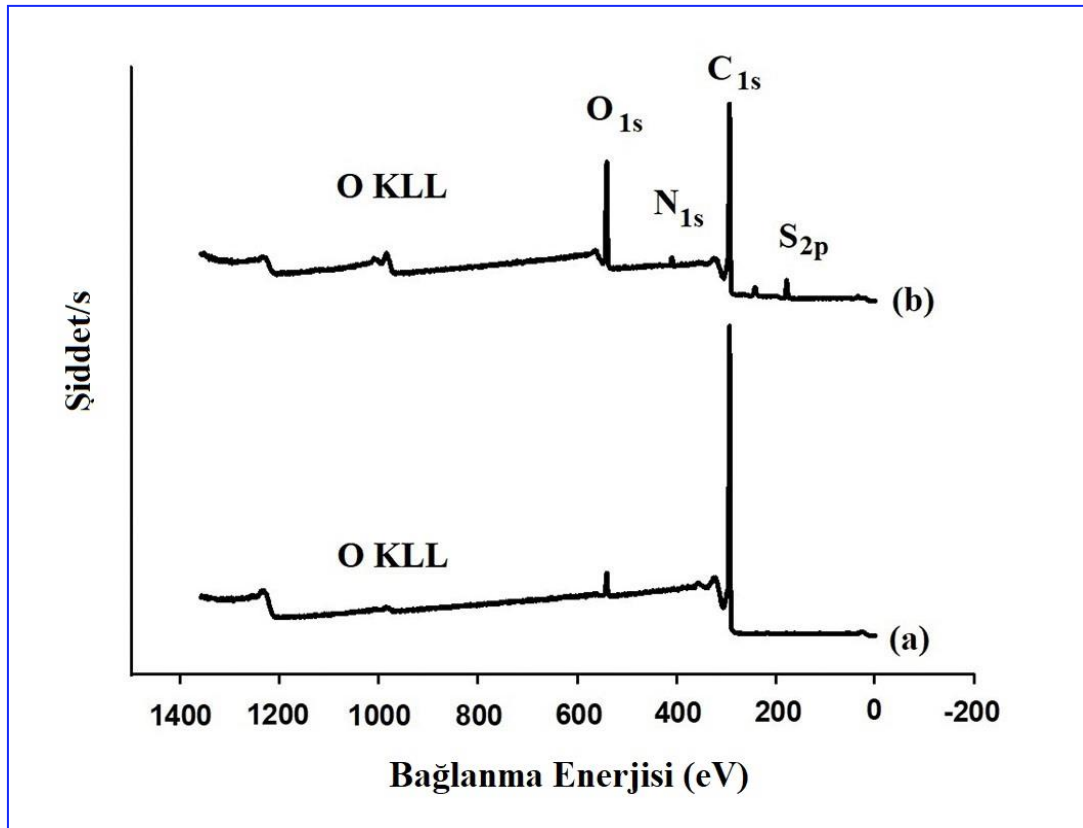
$\text{C} = \text{N}$ için gerilme bandı, 3AT5T (katı) için 1579 cm^{-1} 'de ortaya çıkmıştır [106, 107]. Elektrot yüzeyindeki 3AT5T filminde düşük frekanslı bir bölgeye kayarak 1510 cm^{-1} 'de görülmüştür. $\text{N}-\text{N}$ gerilme titreşimi, katı 3AT5T için 1030 cm^{-1} 'de ve 1,2,4-triazol halkasındaki yüzey filminde 1032 cm^{-1} 'de gözlenmiştir [108].

3AT5T'ye ait C-N gerilme titreşimi 1482 cm^{-1} 'de gözlenirken; C-S bandı 854 cm^{-1} gözlemlenmiştir [109]. Yüzeydeki 3AT5T filmi için bu bantların sırasıyla 1454 cm^{-1} ve 818 cm^{-1} 'de olduğu gözlenmiştir.

Yukarıda belirtildiği gibi bazı bantların oluşumu, frekanslarda kayma ve yoğunluklarındaki azalma, 3AT5T'nin yüzeyde olduğunu kanıtlamaktadır.

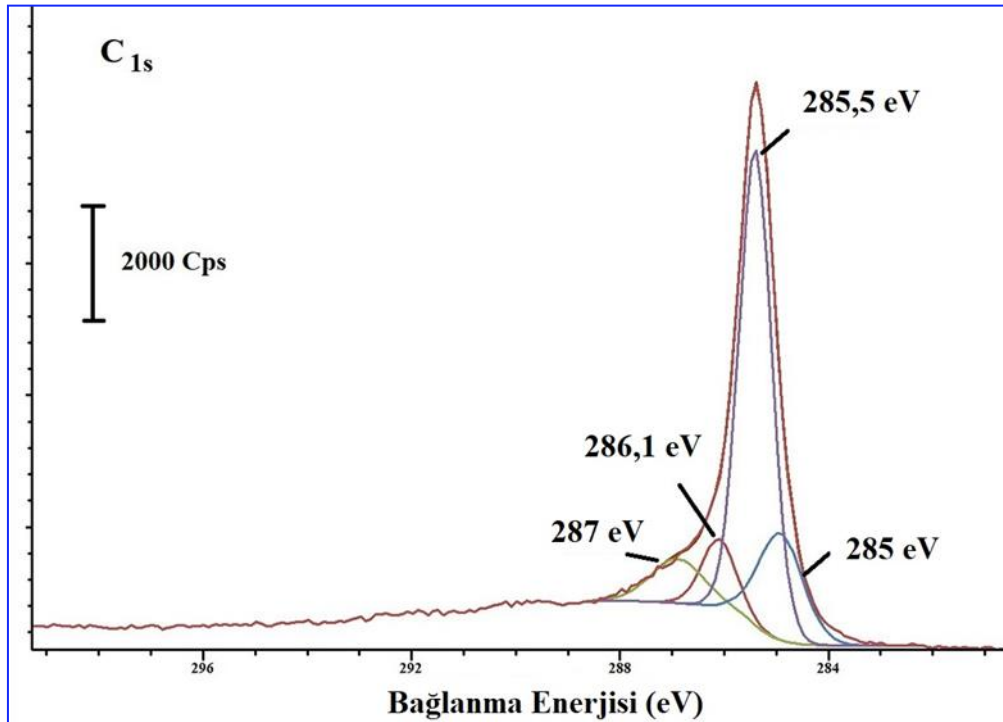
5.5.2. 3AT5T-KGE'nin X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizi

XPS, yüzeydeki element bileşimlerini, değerlik durumlarını ve kimyasal ortamlarını araştırmak için kullanılmıştır [110, 111]. 3AT5T-KGE modifiye yüzeyin XPS tekniği ile karakterizasyonu Thermo marka K-alfaMonokromatik yüksek performanslı spektrometresi ile gerçekleştirilmiştir. XPS spektrumları yalın KGE ve 3AT5T-KGE yüzeyler için 0-1400 eV bağlanma enerjisi değerleri arasında genel tarama şeklinde alınmıştır. KGE ve 3AT5T-KGE yüzeylerin XPS spektrumları Şekil 5.10 (a) ve (b)'de verilmiştir.



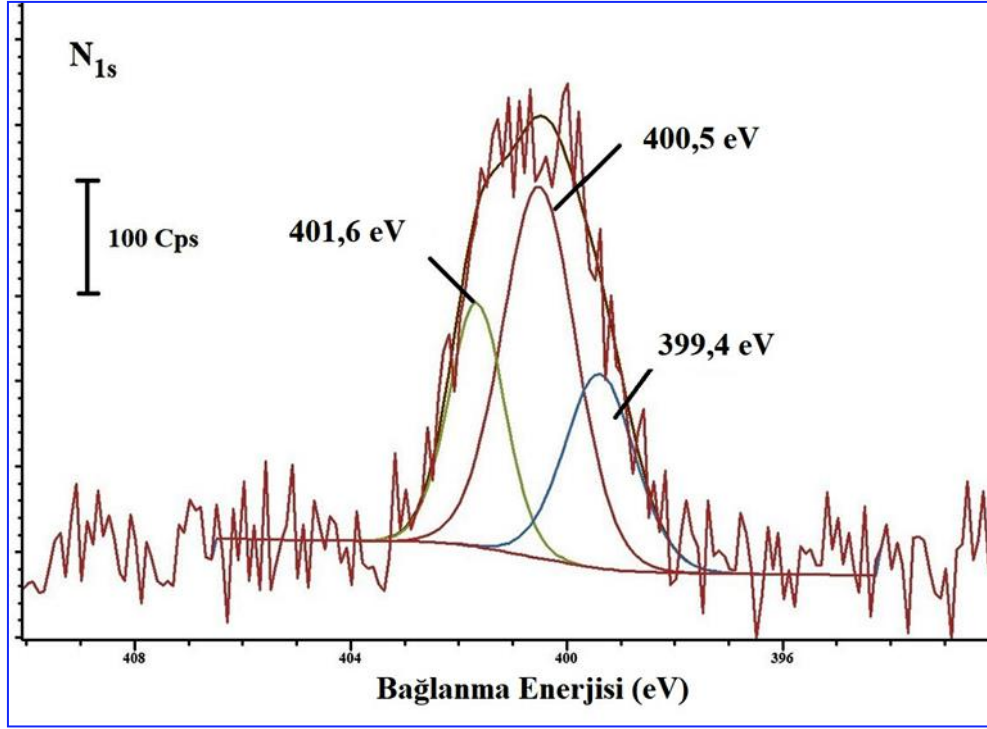
Şekil 5.10. (a) Yalın KGE ve (b) 3AT5T-KGE'nin XPS genel tarama spektrumu

XPS genel tarama spektrumu, 3AT5T-KGE yüzeyinde C 1s (285eV), N 1s (399,4eV) ve S 2p (164,7eV) elementlerini göstermektedir (Şekil 5.10 (b)). Yalın KGE yüzeyinde, C 1s ve O 1s pikleri gözlenmiştir (Şekil 5.10 (a)). Yalın KGE yüzeyinde, O 1s tepe noktasının görülmesi yüzey oksidasyonu ve yüzey hazırlama işlemlerinden kaynaklanmaktadır [112]. 3AT5T-KGE yüzeyinde, N 1s ve S 2p sinyallerinin ortaya çıkmasının yanı sıra C 1s pikinin yüzdesinin azalması, KGE yüzeyindeki heteroatomik moleküllerin varlığının göstergesidir.



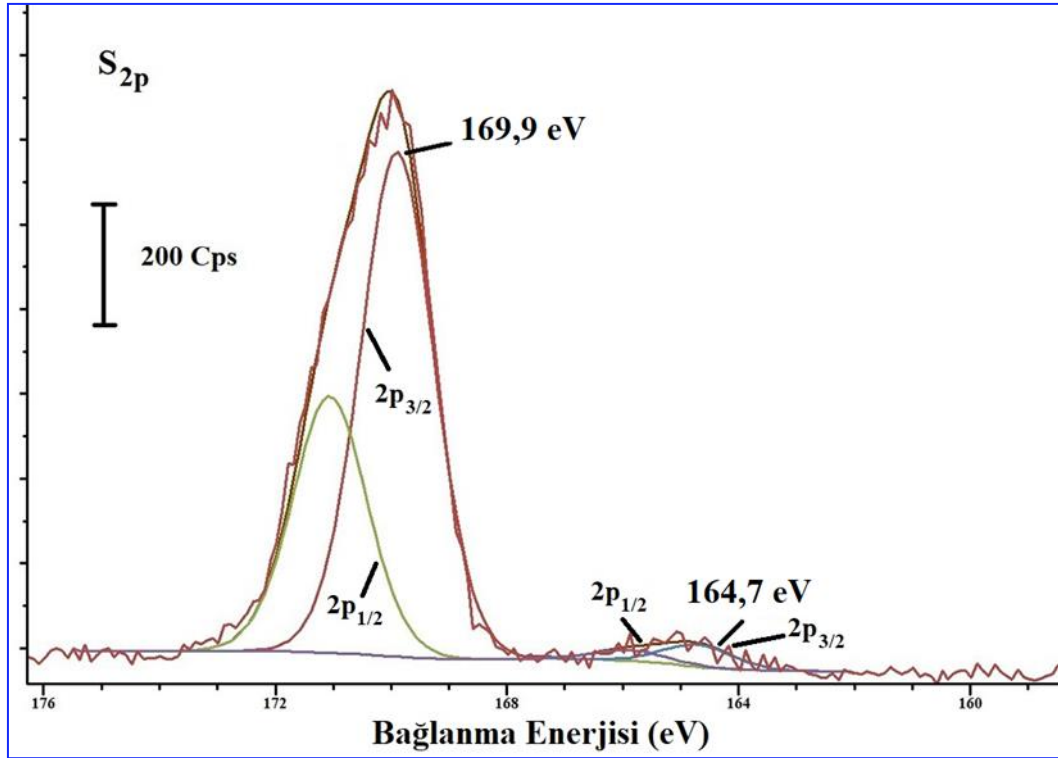
Şekil 5.11. 3AT5T-KGE yüzeyleri için C 1s kısmi tarama XPS spektrumu

C 1s spektrumu (Şekil 5.11) 285 eV, 285,5 eV, 286, 1 eV ve 287 eV'de dört pik olduğunu göstermektedir. İlk pik (285 eV) KGE' ye ait C-C (grafit) bağına [113], ikinci pik (285,5 eV) C-OH ve C-S bağlarına [114, 115], üçüncü pik (286,1 eV) triazol halkasındaki C-N ve C = N bağlarına [113] ve son pik (287 eV) kaplama prosedüründen kaynaklanan O = C-OH'ye atfedilir [116].



Şekil 5.12. 3AT5T-KGE yüzeyleri için N 1s kısmi tarama XPS spektrumu

N 1s'in spektrumu (Şekil 5.12) 399,4 eV, 400,5 eV ve 401,6 eV olmak üzere 3 farklı bağlanma enerjisinde merkezlenmiş pikler göstermiştir. 399,96 eV'deki pik, imin azotuna (= N-) ve C=N bağlarına [113], ikinci pik ise triazol halkasındaki -NH-'ye aittir [117]. Son pikde N-C = O bağına aittir [118]. Bu muhtemelen KGE yüzeyine tutunan NH₂ ve yüzeydeki fonksiyonel gruplar arasındaki oluşan bağdan kaynaklanıyor olabilir.



Şekil 5.13. 3AT5T-KGE yüzeyleri için S 2p kısmi tarama XPS spektrumu

S 2p spektrumundaki spektral bileşenlerin her biri spin-orbit eşleşmesi nedeniyle ($\Delta E \cong 1.2\text{eV}$) $2p_{1/2}$ ve $2p_{3/2}$ dubleti ile karakterize edilmiştir [119]. S 2p spektrumu fitlendiği zaman 164,7 ve 169,9 eV'de görünen iki pik, yüzeydeki 3AT5T için değerlendirildi (Şekil 5.13). 164,7 eV'deki pik S-S bağına aittir [120]. Yüksek bağlanma enerjisine sahip (169,9 eV) pik, H_2SO_4 nedeniyle gözlemlenen sülfat için beklenen konumdadır [121, 122].

5.5.3. CV kullanarak elektrotların elektroaktif yüzey alanının belirlenmesi

Modifikasyonla değişen elektrot yüzeyi hakkında bilgi edinmek için CV kullanışlı bir yöntemdir [123]. Modifikasyon işleminin etkisini belirlemek için yalın KGE ve 3AT5T-KGE elektrotları için yüzey alanları CV yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Bu amaçla, destek elektrolit olarak 0,1M KCl kullanılarak $1 \times 10^{-3}\text{M}$ $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ için farklı tarama hızlarında CV'ler elde edildi. Elektrotların elektroaktif yüzey alanını Eş. 5.4 hesaplamak için Randles-Sevcik denklemi kullanılmıştır [124].

$$I_{pk} = 2,69 \times 10^5 \text{ A n}^{3/2} D^{1/2} C v^{1/2} \quad (5.4)$$

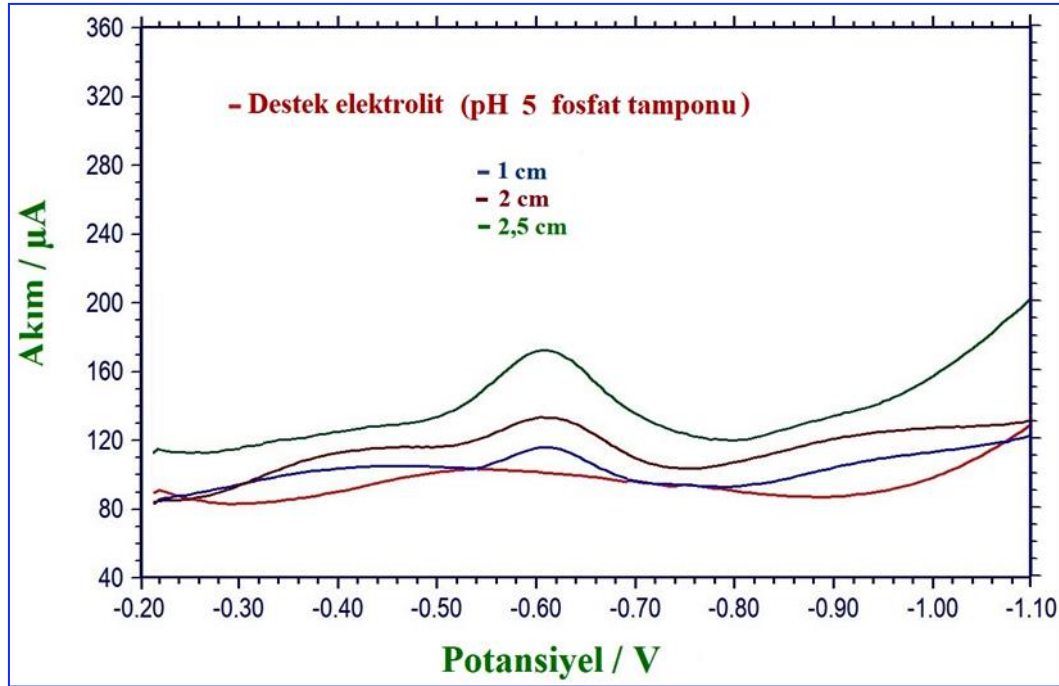
Burada I_{pk} , redoks çiftinin katodik pik akımını (μA); n , transfer edilen elektron sayısını ($n=1$); A , elektroaktif yüzey alanını (cm^2); D , $25^\circ C$ 'de 1 mM $K_3Fe(CN)_6$ için difüzyon katsayısını ($D=7,6 \times 10^{-6}\text{ cm}^2\text{ s}^{-1}$); C , $K_3[Fe(CN)_6]$ konsantrasyonu (1 mM) ve v , tarama hızını (Vs^{-1}) göstermektedir [124].

KGE ve 3AT5T-KGE'nin yüzey alanlarını bulabilmek için I_{pc} 'ye karşı $v^{1/2}$ grafiğinden eğimelde edilmiştir. KGE ve 3AT5T-KGE'nin elektroaktif yüzey alanları sırasıyla $0,128$ ve $2,278\text{ cm}^2$ olarak bulunmuştur. 3AT5T-KGE için, elektroaktif yüzey alanı yalın KGE'den yaklaşık 18 kat daha büyüktür. Bu sonuç, KGE yüzeyinin 3AT5T ile kaplanmasıyla elektrot yüzeyinin etkin alanının önemli ölçüde arttığını göstermiştir. Sonuç olarak, 2-NF'nin elektrokimyasal olarak indirgenmesi, 3AT5T-KGE yüzeyinde artmıştır.

5.6. Uygun Destek Elektrolit Çözeltisi ve pH Değerinin Bulunması İçin Yapılan Çalışmalar

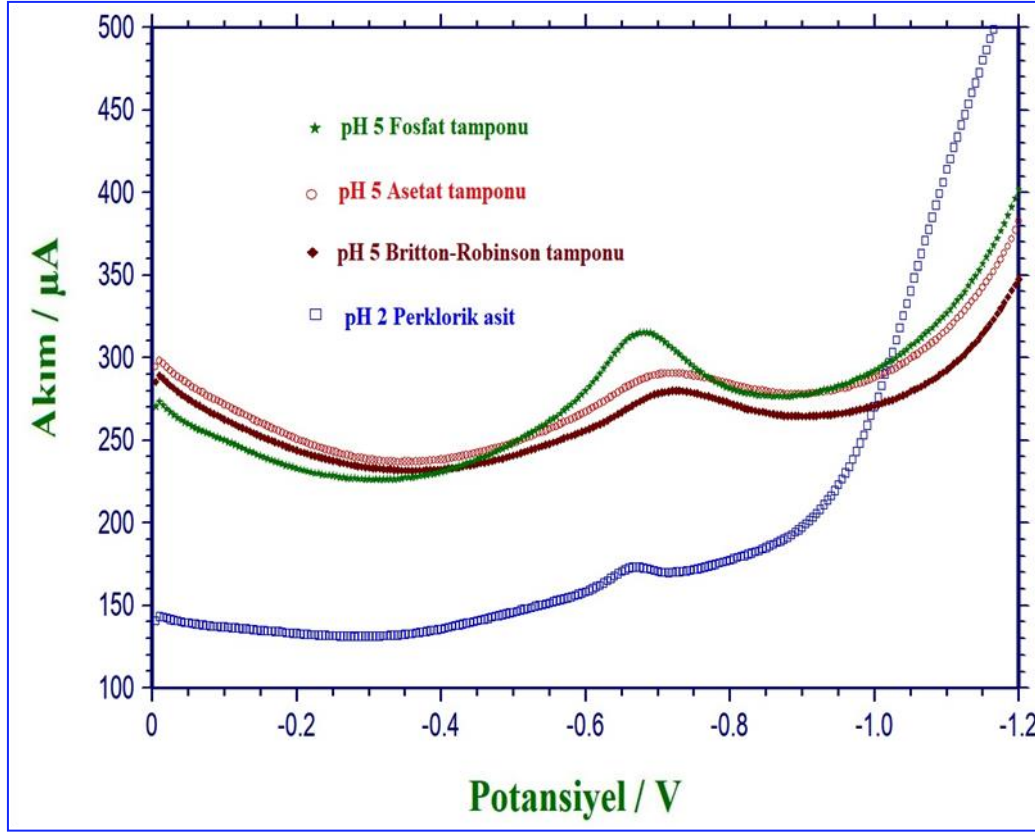
Çözelti iletkenliğini artırmak, elektroaktif türlerin göçünü ortadan kaldırmak, Ohmik düşüş etkisini azaltmak ve sabit bir iyonik kuvvet sağlamak için destek elektrolit kullanılmaktadır [125]. Aynı zamanda, destek elektrolitin türü ve pH değeri, elektroaktif türlerin pik potansiyeli ve pik akımı için önemlidir [126].

Bütün çalışmalarda daha önce belirttiğimiz gibi $2,5\text{ cm}$ uzunluğunda sarılarak hazırlanan 3AT5T-KGE kullanılmıştır. Uç uzunluğu, belli bir tampon ortamı seçilerek ($0,1\text{ M}$ pH 5 PBS) $30\text{ }\mu\text{M}$ 2-NF'nin pik akımındaki değişime bakılarak seçilmiştir. Şekil 5.14'de görüldüğü gibi $1, 2$ ve $2,5\text{ cm}$ olmak üzere 3 farklı uç uzunluğunda kaplama yapılarak elde edilen 3AT5T-KGE çalışma elektrotlarında, 2-NF'nin pik akımlarında artış olduğu görülmüştür. Bu nedenle, hücre ortamında kullanılabilecek ve akımın da en yüksek olduğu uç uzunluğu $2,5\text{ cm}$ olarak seçilmiştir. Hücre hacmi yeterli olmadığı için daha uzun uçlar çalışılmamıştır.



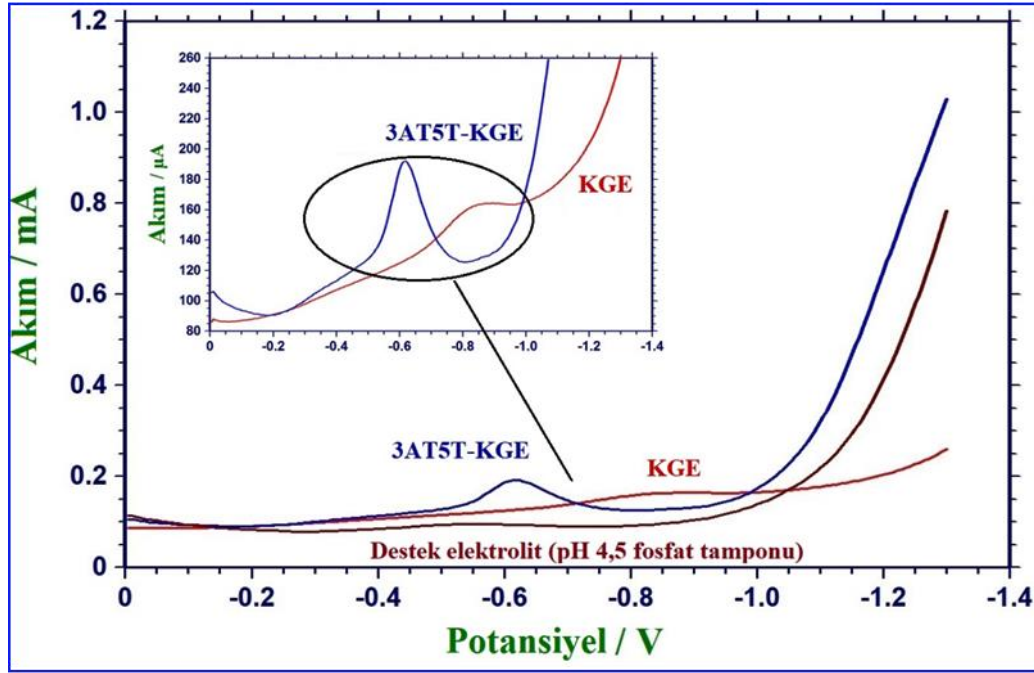
Şekil 5.14. 0, 1 M pH 5 PBS tamponu ortamında farklı uzunluklarda (1, 2 ve 2,5 cm) hazırlanan 3AT5T-KGE ile 30 μ M 2-NF için elde edilen DPV'ler

3AT5T-KGE ile 2-NF'nin (30 μ M) indirgenmesine destek elektrolitin etkileri, DPV tekniğiyle araştırılmıştır. Bu amaçla, pH 5'te 0,1 M asetat (Ac), Briton-Robinson (BR), fosfat (PBS) tamponları ve pH 2'de 0,1 M perklorik asit destek elektrolit çözeltileri kullanılmıştır. 2-NF'nin en yüksek indirgenme pik akımı, PBS tamponunda (Şekil 5.15) elde edilmiştir. Bu nedenle destek elektrolit olarak PBS tamponu seçilmiştir.



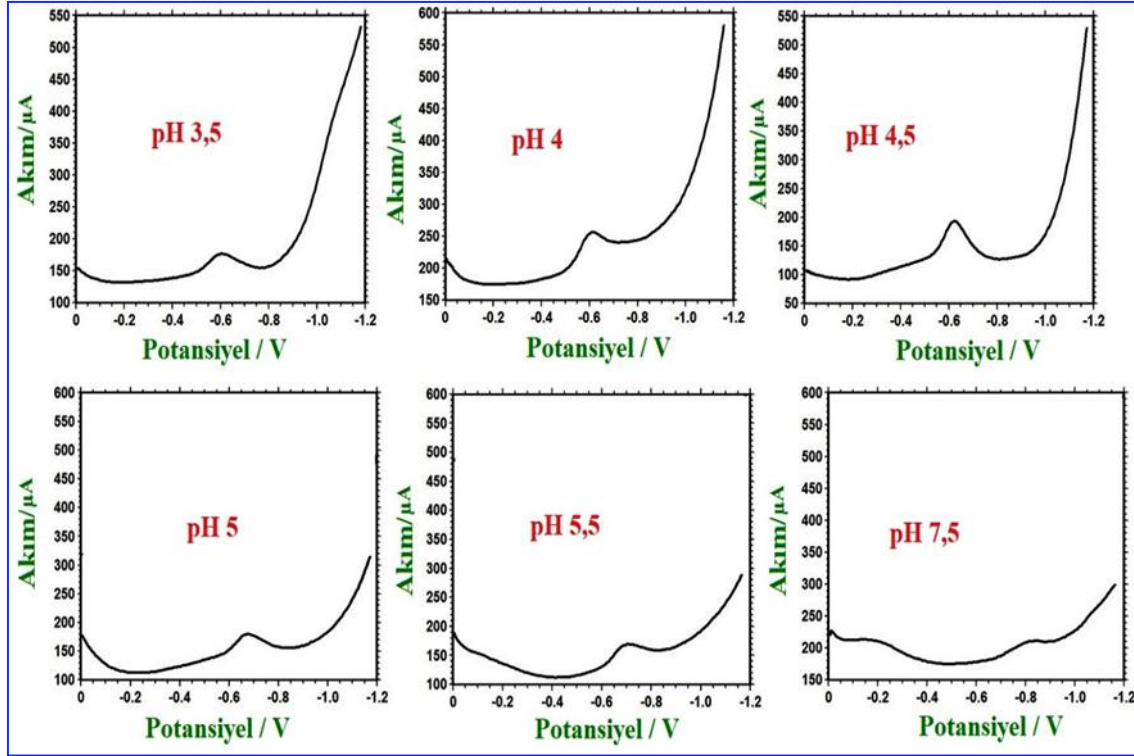
Şekil 5.15. 3AT5T-KGE ile farklı destek elektrolit ortamlarında (0,1 M pH 5 asetat (Ac), fosfat (PBS), Britton-Robinson (BR) tamponları ve 0,1 M pH 2 perklorik asit) 30 μ M 2-NF'ye ait diferansiyel puls voltamogramları

Şekil 5.16, 2-NF'nin indirgenme pikinin yalnız KGE'de 3AT5T-KGE'den daha küçük olduğunu göstermektedir. 2-NF'nin indirgenme pik akımı yalnız KGE'ye göre yaklaşık 8 kat artmış ve pik potansiyeli, 2-NF için 3AT5T kaplı yüzeyin elektrokatalitik etkisi sayesinde, 175 mV'luk bir farkla daha az negatif potansiyel yönüne kaymıştır [127].



Şekil 5.16. 0,1 M pH 4,5 PBS ortamında 30 μ M 2-NF varlığında yalın KGE ve 3AT5T KGE ile alınan DPV'ler

0,1 M PBS tamponu içerisinde 3,5-7,5 pH aralığında 30 μ M 2-NF için pH'ın etkisi, DPV tekniği ile (Şekil 5.17) araştırılmıştır. En yüksek pik akımı, Şekil 5.18 (a) 'da görüldüğü gibi pH 4,5'de elde edilmiştir. Bundan dolayı sonraki çalışmalar için ortamın pH'sı 4,5 olarak seçilmiştir.



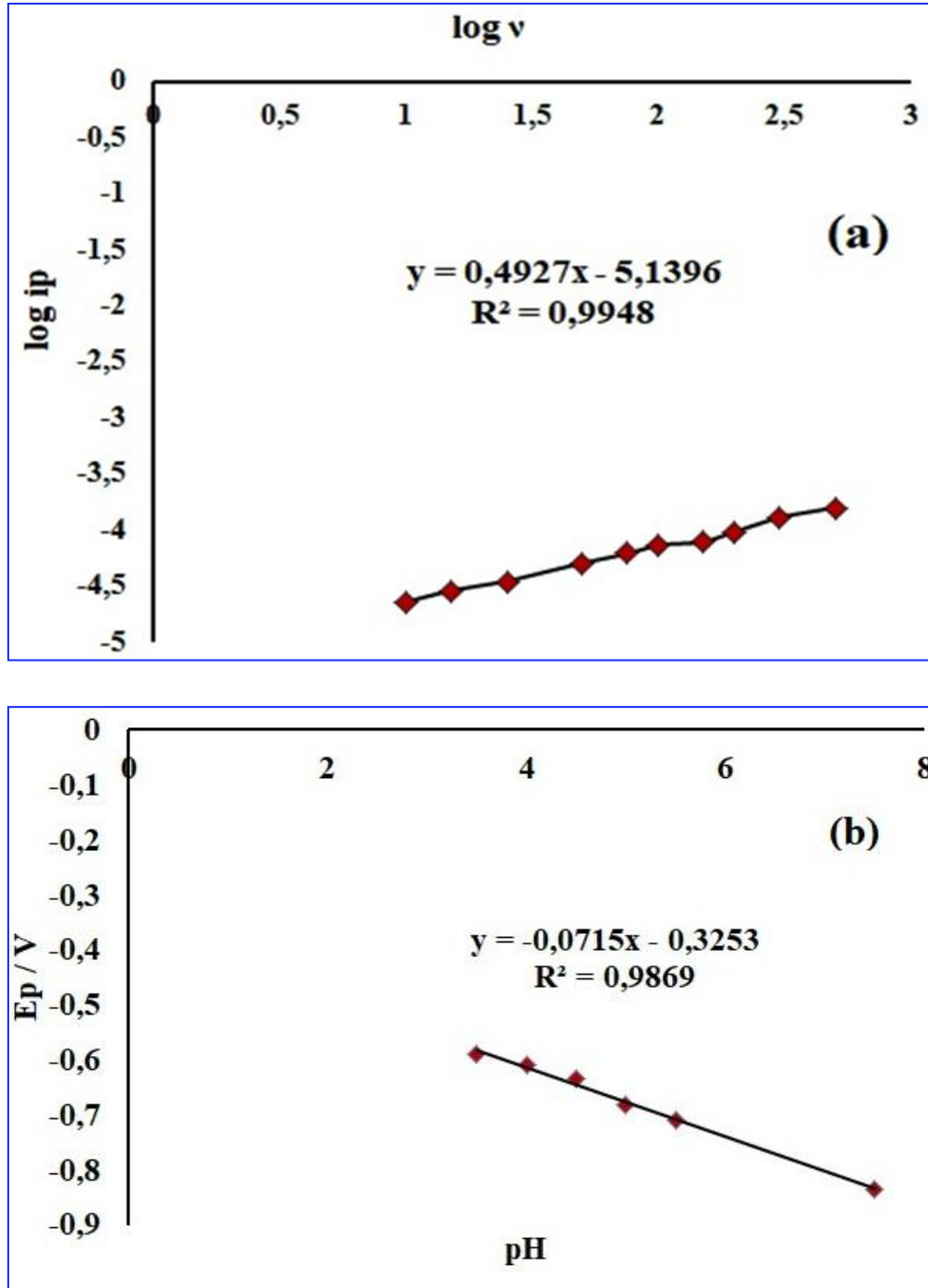
Şekil 5.17. 3AT5T-KGE'de çeşitli pH değerlerinde 0,1 M PBS tamponu içerisinde 30 μ M 2-NF'nin farklı diferansiyel puls voltamogramları

2-NF'nin pik potansiyelleri pH'nın artmasıyla daha negatif yönlere kaymıştır (Şekil 5.18 (b)). Bu, protonların indirgeme reaksiyonunda rol oynadığını göstermektedir. Sonuçlar, pik potansiyeli ile pH arasında pH 3,5-7,5 aralığında doğrusal bir ilişki olduğunu göstermiştir.

Regrasyon denklemi $E_p (V) = -0,0715pH - 0,3253$ ($R^2 = 0,9869$) şeklindedir. Eş. 5.5'e göre:

$$dE_p/dpH = -2,303mRT/nF \quad (5.5)$$

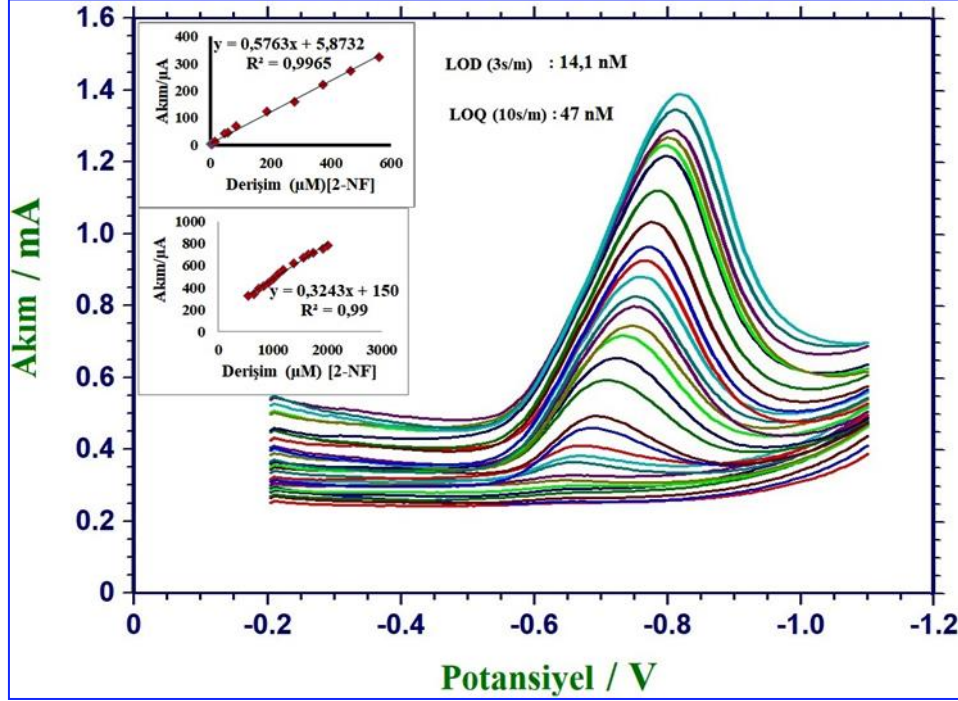
m, transfer edilen proton sayısı ve n, transfer edilen elektron sayısıdır [128]. -0,0715 V / pH eğimi, 0,059 V / pH teorik değerine yakındır, bu da protonların elektronlara oranının bire eşit olduğunu doğrulamaktadır [129].



Şekil 5.18. 3AT5T-KGE'de (a) ip-pH ve (b) Ep-pH grafikleri

5.7. Doğrusal Çalışma Aralığı ve Gözlenebilme Sınırının (LOD) Belirlenmesi

Açıklanan ve önerilen koşullar altında, 3AT5T-KGE elektrodu ile 2-NF'nin DPV tekniği ile tayin çalışması yapıldı.



Şekil 5.19. 0,1 MpH 4,5 PBS tamponunda 3AT5T-KGE'de farklı konsantrasyonlarda 2-NF'nin DPV'leri ve kalibrasyon eğrisi

3AT5T-KGE elektrodu ile 2-NF için pik akımındaki artışın kalibrasyon grafiğinden 0,045-560 μM (45 nM-560 μM) ve 560-2017 μM (560 μM -2 mM) derişimlerinde geniş bir çalışma aralığında doğrusal olduğu tespit edilmiştir. Doğru denklemlerinin sırasıyla aşağıdaki gibi olduğu belirlenmiştir.

$I_{pa} (\mu\text{A}) = 0,5763C (\mu\text{M}) + 5,8732$ ($R^2 = 0,9965$) ve $I_{pa} (\mu\text{A}) = 0,3243 C (\mu\text{M}) + 150$ ($R^2 = 0,9900$) olarak bulunmuştur.

Eşi. 5.6 kullanılarak elde edilen gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) değerleri 3AT5T-KGE'nin hassasiyetini doğrulamıştır [103].

$$\text{LOD} = 3s/m; \text{LOQ} = 10s/m \quad (5.6)$$

Gözlenebilme sınırını (LOD) bulmak için sinyal ve gürültü oranı (S / N) 3 olduğu noktada 2-NF için hazırlanan elektrodun LOD değeri 14,1 nM ve tayin sınırı (LOQ) değeri 47 nM olarak belirlenmiştir.

s, çalışma aralığının en düşük konsantrasyonu için akımın standart sapmasını (yedi ölçümden) ve m, ilgili kalibrasyon eğrisinin eğimini göstermektedir.

Aynı konu ile ilgili farklı analitik performanslar üzerine bir literatür taraması yapılarak Çizelge 5.2’ de karşılaştırarak sunulmuştur.

Çizelge 5.3. 2-NF tayini için farklı elektrotlarla karşılaştırılan 3AT5T-KGE'nin performansı

Modifiye Elektrotlar	LOD	2-NF'nin Doğrusal Çalışma Aralığı	Yöntem	Referans Numarası
r-GO ^a /ZnO ^b /GCE nanokompozitleri	0, 27 nM	10 nM–10 mM	I-V	[86]
CD ^c -GNs ^d /GCE	0,3 µM	5–400 µM	DPV	[130]
MWCNT ^h /GCE	0,5 µM	4 µM–2 mM	LSV ⁱ	[89]
SDS ^e -HTLC ^f /GCE	0,5 µM	1µM–0,6 mM	DPV	[93]
m-AgSAE ^g	20 nM	2–100 µM	DPV	[92]
MWNT–Nafyon/GCE	10 nM	50 nM–10 µM	DPASV ^j	[90]
Ag@MOF-5(Zn) ^k /GCE	90 nM	0,1–10 µM ve 50 µM -2 mM	CV	[94]
3AT5T-KGE	14,1 nM	45 nM–560 µM ve 560 µM–2mM	DPV	Bu çalışma

^ar-GO: indirgenmiş grafen oksit

^bZnO: çinko oksit

^cCD: β-siklodekstrin

^dGNs: grafen nano levhalar

^eSDS: sodyum dodesil sülfat

^fHTLC:hidrotalsit benzeri kil

^gm-AgSAE: modifiyegümüş katı amalgam elektrot

^hMWCNT:çok duvarlı karbon nanotüpler

ⁱLSV: doğrusal taramalı voltametri

^jDPASV: diferansiyel puls adsorptif sıyırma voltametrisi

^kAg@MOF-5(Zn):gümüş (Ag) ile birleştirilmiş çinko içerikli metal organik çerçeve

Çizelge 5.2'de gösterildiği gibi, bu çalışmaya kıyasla LOD değerleri düşük olan bazı çalışmalar olmasına rağmen, bu çalışmanın bazı avantajları vardır. 3AT5T-KGE'nin hazırlanması basit ve hızlı iken genellikle yüzeye kaplanacak moleküllerin sentezi, elektrotlar ve elektrot yüzeylerinin modifiye edilmesi karmaşıktır ve çok fazla zaman almaktadır. 3AT5T-KGE'nin doğrusal çalışma aralığı oldukça geniştir. Ayrıca, KGE ucuzdur ve temin etmek kolaydır.

5.8. Sentetik Numune Analizi

Bu çalışmada, % 90 güven seviyesinde beş ölçüm için pH 4,5 PBS tamponu ortamında farklı derişimlerde olacak şekilde ilaveler yapılarak; 2-NF tayin edilmeye çalışılmıştır. Sonuçlar, Çizelge 5.3'de verilmiştir.

Çizelge 5.4. 3AT5T-KGE kullanarak 0,1M pH 4,5 fosfat tamponu ortamında farklı derişimlerde 2-NF içeren sentetik numunelerde elde edilen analiz sonuçları

Sentetik Numune	Derişim (μM)		%Bağıl Hata
	Bilinen	Bulunan $\pm t * s / \sqrt{n}$	
1	10	9,82 $\pm$ 0,11	-1,8
2	50	48,6 $\pm$ 2,7	-2,8

5.9. Gerçek Numune Analizi

Önerilen elektrot, musluk suyunda 2-NF tayinine uygulanmıştır. Musluk suyu numunesi ön işlem yapmadan laboratuvarımızdaki musluktan alınmıştır. Matris etkilerini ortadan kaldırmak için standart ekleme yöntemi kullanılmıştır.

Musluk suyu numunelerinde 2-NF olmadığı için veya tespit limiti düşük olduğu için 2-NF ilavesi olmayan su numunelerinde herhangi bir pik görülmemiştir. Bu nedenle, 2-NF belirli konsantrasyonlarda su numunelerine eklenmiştir. Musluk suyu örneklerinde farklı konsantrasyonlarda 2-NF'nin tayini için 3AT5T-KGE'nin analitik uygulanabilirliği % 90 güven seviyesinde beş ölçüm için değerlendirilmiş ve sonuçlar Çizelge 5.4'de verilmiştir.

Çizelge 5.5. 3AT5T-KGE kullanarak musluk suyunda ilaveli 2-NF'nin geri kazanım analiz sonuçları

Musluk Suyu Örnekleri	2-NF Konsantrasyonu (μM)		% Bağlı standart sapma (RSD)	% Bağlı Hata	% Geri kazanım
	Eklenen	Bulunan			
1	5	5,1 $\pm$ 0,3	5,9	+2,0	102
2	10	10,1 $\pm$ 0,7	6,9	+1,0	101
3	50	49,9 $\pm$ 0,5	1,0	-0,2	99,8

DPV yöntemiyle bulunan sonuçlar kabul edilebilir geri kazanımlar ve hata sınırları ile memnun edicidir. Bu sonuç geliştirilen yöntemin, iyi RSD değerleri ile gerçek numunelerde 2-NF tayini için etkin bir şekilde kullanılabileceğini göstermektedir.

5.10. Girişim Çalışmaları

Modifiye elektrodun seçiciliğini değerlendirmek için optimize edilmiş koşullar altında test edildi. İnorganik ve organik bileşikler gibi olası girişim türlerinin 2-NF tayini üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Bu türler su örneklerinde 2-NF ile yaygın olarak bulunan maddeler grubundan seçildi. 30 μM 2-NF varlığında girişim yapabilecek türlerin maksimum konsantrasyonu yaklaşık % 7 hata ile optimum koşullar altında tolerans sınırı olarak kabul

edildi. Bu derişimlerin üzerinde 2-NF'nin pik akımında azalma, potansiyel kaymaları, maddelere ait piklerin ortaya çıkması ile oluşan örtüşmeler ve bazı türlerden dolayı ortamda çökelmeler gözlenmiştir.

Çizelge 5.6. 3AT5T-KGE çalışma elektrodu ile 30 µM 2-NF içeren 0,1 M pH 4,5 PBS tamponu ortamında bazı türlerin girişim etkileri

Türler	2-NF
$\text{Ca}^{2+}(\text{Cl}^-)$	100 kat (3000 µM)
$\text{Cl}^-(\text{Na}^+)$	100 kat (3000 µM)
$\text{K}^+(\text{Cl}^-)$	100 kat (3000 µM)
$\text{Co}^{2+}(\text{Cl}^-)$	90 kat (2700 µM)
$\text{Mg}^{2+}(\text{NO}_3^-)$	80 kat (2400 µM)
$\text{Cu}^{2+}(\text{SO}_4^{2-})$	60 kat (1800 µM)
$\text{Al}^{3+}(\text{Cl}^-)$	30 kat (900 µM)
$\text{Pb}^{2+}(\text{CH}_3\text{COO}^-)$	30 kat(900 µM)
$\text{Cd}^{2+}(\text{NO}_3^-)$	20 kat(600 µM)
$\text{Cr}^{3+}(\text{NO}_3^-)$	20 kat (600 µM)
$\text{Zn}^{2+}(\text{CH}_3\text{COO}^-)$	10 kat(300 µM)
Katekol	60 kat (1800 µM)
Fenol	40 kat (1200 µM)
4-nitrofenol	40kat (1200 µM)

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez kapsamında, yeni bir elektrot hazırlanması, karakterizasyonu ve 2-NF'nin elektrokimyasal tayini olmak üzere 3 farklı aşamada çalışmalar yapılmıştır. Daha ucuz ve kolay bulunabilir olması açısından elektrot olarak kalem grafit elektrot (KGE) tercih edilmiştir. Elektrot yüzeyi bir triazole türevi olan 3-amino-1, 2, 4-riazol-5-tiyol (3AT5T) ile kaplanmış; hazırlanan yüzeyin dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EİS), Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) yöntemleri kullanılarak, elektrokimyasal ve spektroskopik karakterizasyonları yapılmıştır. Modifiye elektrodun yüzey alanını bulmak için yapılan çalışmalarda, yalın KGE'ye göre yaklaşık 18 katlık artış olması, yüzeyin iletkenliğinin ve elektron transfer hızının arttığını göstermiştir. Modifiye elektrot (3AT5T-KGE) ile 2-NF'yi tayin etmek amacıyla yöntem geliştirilmiştir. Bu amaçla, DPV tekniği ile farklı destek elektrolit ortamları çalışılmış ve uygun seçilen ortamda pH taramaları yapılmıştır. Çalışmalar sonucunda en uygun ortamın, 0,1 M pH 4,5 PBS tamponunun olduğu bulunmuştur. 2-NF'nin 3AT5T-KGE yüzeyindeki elektrokimyasal davranışı incelendiğinde; indirgenme mekanizmasının tersinmez ve difüzyon kontrollü olduğu sonucuna varılmıştır. 3AT5T-KGE ile 2-NF için, 14,1 nM'lik bir LOD değeri ve 47 nM'lik LOQ değeri ile kalibrasyon çalışma aralığı 0,045 – 560 μ M (45 nM – 560 μ M) ve 560 – 2017 μ M (560 μ M – 2 mM) olarak bulunmuştur. Ayrıca geliştirilen elektrot ile sentetik ve musluk suyu numunelerinde iyi geri kazanım ve düşük hata değerleriyle 2-NF tayini yapılmıştır.

Sonuç olarak, bu çalışmada yüksek duyarlılığa sahip, kolay ve hızlı hazırlanabilen, düşük maliyetli, elektrokimyasal yöntemle kaplanmış bir elektrot geliştirilmiştir. Geliştirilen modifiye elektrot, 2-NF'nin indirgenmesine yönelik mükemmel seçicilik ve büyük bir elektrokatalitik aktivite sergilemiş ve hızlı tayinine olanak vermiştir. Bu durum, yüzeydeki 3AT5T filmi nedeniyle artan yüzey alanı, artırılmış elektriksel iletkenlik ve elektrot yüzeyinde gerçekleşen hızlı elektron transferi sayesinde gerçekleşmiştir.

Yukarıda bahsettiğimiz şekilde elektrokimyasal olarak hazırlanan modifiye elektrotlar, farklı alanlarda uygulanabilir. Örneğin, çeşitli hastalıkların varlığında eksikliği veya fazlalığı görülen türlerin düşük derişimlerinin tayinlerinde, korozyon çalışmalarında sensör olarak kullanılabilir.

KAYNAKLAR

1. Qu, F., Yang, M., Jiang, J., Feng, K., Shen, G., Yu, R. (2007). Novel poly (neutral red) nanowires as a sensitive electrochemical biosensing platform for hydrogen peroxide determination. *Electrochemistry Communications*, 9, 2596–2600.
2. Üstündağ, Z., İsbir Turan, A. A., Solak, A. O., Kılıç, E. and Ayseven, A. (2009). Analysis of 2- benzo[c]cinnoline nanofilm at the gold surface. *Instrumentation Science and Technology*, 37, 284-302.
3. Yang, G., Shen, Y., Wang, M., Chen, H., Liu, B. and Dong, S. (2006). Copperhexacyanoferrate multilayer films on glassy carbon electrode modified with 4-aminobenzoic acid in aqueous solution. *Talanta*, 68, 741-747.
4. Deletioğlu, D., Hasdemir, E., Solak, A. O., Üstündağ, Z. and Güzel, R. (2010). Preparation and characterization of poly(indole-3-carboxaldehyde) film at the glassy carbon surface. *Thin Solid Films*, 519, 784–789.
5. Downard, A.J. (2000). Electrochemically assisted covalent modification of carbon electrodes. *Electroanalysis*, 12, 1085-1096.
6. Bard, A. J. and Faulkner, L. R. (2001). *Electrochemical methods: Fundamentals and applications* (Second edition). New York: John Wiley and Sons, Inc, 1-150, 304-309.
7. Shawali, A.S. ve Parkanyi, C. (1980). Hydrazidoyl halides in the synthesis of heterocycles, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 17(5), 833-854.
8. Wu, K., Sun, Y. and Hu, S. (2003). Development of an amperometric indole-3-acetic acid sensor based on carbon nanotubes film coated glassy carbon electrode, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 96, 658-662.
9. Diculescu, V. C., Kumbhat, S. and Oliveira-Brett, A. M. (2006). Electrochemical behavior of isatin at a glassy carbon electrode. *Analytica Chimica Acta*, 575(2), 190-197.
10. Malfoy, B. and Reynaud, J. A. (1980). Electrochemical investigations of amino acids at solid electrodes: Part II. Amino acids containing no sulfur atoms: Tryptophan, tyrosine, histidine and derivatives. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 114(2), 213-223.
11. Billaud, D., Humbert, B., Thevenot, L., Thomas, P. and Talbi, H. (2003). Electrochemical properties and fourier transform-infrared spectroscopic investigations of the redox behaviour of poly(indole-5-carboxylic acid) in LiClO₄-acetonitrile solutions. *Spectrochimica Acta Part A*, 59, 163-168.
12. Keech, P. G., Chartrand, M. M. G. and Bunce, N. J. (2002). Oxidation of simple indoles at a platinum anode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 534, 75-78.

13. Fiamegos, Y., Stalikas, C., and Pilidis, G. (2002). 4-Aminoantipyrine spectrophotometric method of phenol analysis study of the reaction products via liquid chromatography with diode-array and mass spectrometric detection. *Analytica Chimica Acta*, 467(13), 105-114.
14. Hongchao, Y., Kangbing, W., Shengshui, H., and Dafu, C. (2001). Adsorption stripping voltammetry of phenol at nafion-modified glassy carbon electrode in the presence of surfactants. *Talanta*, 55, 1205-1210.
15. Solomons, T.W.G. and Fryhle, C.B. (2002). *Organik Kimya* (Çev. G. Okay ve Y. Yıldırım). İstanbul: Literatür Yayınları, 649,1015, 1020-1021, 1023.
16. Yıldız, Y., Ş., Bingül, Z., Demircioğlu, N., ve İrdemez, Ş., (2004). *Aktif Karbon Kullanarak Atıksulardan Fenol Giderimi*. I. Ulusal Çevre Kongresi, Sivas.
17. Akbal, F. and Onar, A. N. (2003). Photocatalytic degradation of phenol. *Environmental Monitoring and Assessment*. 83, 295-302.
18. Othmer, K. (1999). *Concise Encyclopedia of Chemical Technology* (Fourth edition). New York: Wiley, 1514.
19. Amore, J. E. and Hautala, E. (1983). Odor as an aid to chemical safety: odor thresholds compared with threshold limit values and volatilities for 214 industrial chemicals in air and water dilution. *Journal of Applied Toxicology*, 3, 272-290.
20. Banat, F. A., Al-Bashir, B., Al-Asheh, S., and Hayajneh, O. (2000). Adsorption of phenol by bentonite. *Environmental Pollution*, 107, 391-398.
21. Viraraghavan, T. and Alfaro, F. (1998). Adsorption of phenol from wastewater by peat, fly ash and bentonite. *Journal of Hazardous Materials*, 57, 59-70.
22. Barron, M., A., Haber, L., Maier, A., Zhao, J., and Dourson, M. (2002). *Toxicological Review of Phenol*. United States Environmental Protection Agency, Washington DC, United States, 2-8.
23. Patterson, J. W. (1985). *Wastewater Treatment Technology* (Second edition). United States: Butterworth Publishers, 371-389.
24. Uyar, T. (1983). *Organik Kimya*, Ankara: Hacettepe Taş Kitapçılık, 127-130.
25. United States Environmental Protection Agency. (2002). *Toxicological Review of Phenol*, September 2002, p213.
26. Pura, S. (1993). *Fenol ve nitrofenollerin kil üzerindeki adsorpsiyonunun incelenmesi*. IX. Kimya ve Kimya Mühendisliği Sempozyumu, Trabzon.
27. Köroğlu, F.N. (2004). *Nitrofenollerin iyonik ve iyonik olmayan organobentonitlere adsorpsiyon ve desorpsiyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

28. Arslan, H. (2007). *Atık Sularda Fenol Tayini*. II. Çevre Sorunları Kongresi, İstanbul.
29. Kahoun, D., Rezková, S., Veskrnová, K., Kralovsky, J. and Holcapek, M. (2008). Determination of phenolic compounds and hydroxymethylfurfural in meads using high performance liquid chromatography with coulometric-array and UV detection, *Journal of Chromatography A*, 1202, 19-33.
30. Fiamegos, Y. C., Kefala, A. P. and Stalikas, C. D. (2008). Ion-pair single-drop microextraction versus phase-transfer catalytic extraction for the gas chromatographic determination of phenols as tosylated derivatives, *Journal of Chromatography A*, 1190, 44-51.
31. Lima, L. D. L., Duarte, A. C. and Esteves, V. I. (2007). Optimization of phenolic compounds analysis by capillary electrophoresis, *Talanta*, 72, 1404-1409.
32. Öztürk, N., Tunalier, Z., Koşar, M. ve Başer, K. H. C. (2002, Mayıs). *Petroselinum crispus*, *Anethum graveolens* ve *Eruca sativa* 'nın antioksidan etki ve fenolik bileşikler yönünden incelenmesi. 14. Bitkisel İlaç Ham Maddeleri ve Bildirimleri-Eskişehir, ISBN 975-94077-2-8.
33. Apak, R., Güçlü, K., Özyürek, M. and Karademir, S. E. (2004). A novel total antioxidant capacity index for dietary polyphenols, vitamins C and E, using their cupric ion reducing capability in the presence of neocuproine: CUPRAC method", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, 7970-7981.
34. Apak, R., Güçlü, K., Özyürek, M., Karademir, S. E. and Altun, M. (2005). Total antioxidant capacity assay of human serum using copper(II)- neocuproine as chromogenic oxidant: The CUPRAC method, *Free Radical Research*, 39, 949-961.
35. Şerbetçi, Z., Alkan, C. (2008). 4-(1h-İmidazo[4,5-F][1,10]Fenantrolin-2-İl)-N,N'Dimetilbenzenamin ligandı ve metal komplekslerinin sentez ve karakterizasyonu, *Fırat Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilim Dergisi*, 20 (1), 91-97.
36. Yağar, H. (2000). *Ayva polifenol oksidazının çeşitli taşıyıcılara immobilizasyonu ve karakterizasyonları*, Doktora Tezi, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne.
37. Dornelles Mello, L. And Tatsuo Kubota, L. (2002). Review of the use of biosensors as analytical tools in the food and drink industries, *Food Chemistry*, 77, 237-256.
38. Zuman, P. ve Brezina, M. (1962). *Polarographic analysis in pharmacy progress in polarography* (Second edition). New York: Interscience Publishers.
39. Kissinger, P. T. and Heineman, W. R. (1996). *Laboratory techniques in electroanalytical chemistry* (Second edition), New York: Marcel Dekker, 983.
40. Skoog, A. D., Holler, F. C. and Nieman T. A. (1998). *Principles of Instrumental Analysis* (Fifth edition). Kaliforniya: Brooks / Cole.

41. Wang, J. (2000). *Analytical Electrochemistry* (Second edition), New York: John Wiley and Sons, 28-33.
42. Nicholson, R. S. and Shain, I. (1964). Theory of stationary electrode polarography: Single scan and cyclic methods applied to reversible, irreversible, and kinetic systems. *Analytical Chemistry*, 36(4), 706-724.
43. Greef, R., Peat, R., Peter, L. M., Pletcher, D. and Robinson, J. (1990). *Instrumental methods in electrochemistry* (Second edition), New York: John Wiley and Sons.
44. Çekirdek, P. (2005). *Voltametik metotlarla ditiyofosfonat anyonlarının elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi*, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
45. Wopschall, R. H. and Shain, I. (1967). Effects of adsorption of electroactive species in stationary electrode polarography. *Analytical Chemistry*, 39, 1514-1527.
46. Wopschall, R. H. and Shain, I. (1967). Adsorption effect in stationary electrode polarography with a chemical reaction following charge transfer. *Analytical Chemistry*, 39(13), 1535-1542.
47. Baycan, F. (2006). *Zopiklon'un voltametik metotlar ile elektrokimyasal davranışının incelenmesi ve ilaçlardakantitatif tayini*. Yüksek Lisans Tezi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çanakkale.
48. McCreery, R. L., (1991). Carbon electrodes: *Structural effects on electron transfer kinetics in electroanalytical chemistry*. New York: Marcel Dekker Inc, 17, 221-374.
49. Van der Linden, W. E. and Dieker, J. W. (1980). Glassy carbon as electrode material in electro-analytical. *Analytica Chimica Acta*, 119 (1), 1-24.
50. Bhowmik, R. N. (2012). Composites: Part B Ferromagnetism in lead graphite-pencils and magnetic composite with CoFe_2O_4 particles, *Composites Part B*, 43(2), 503- 509.
51. Yuvaraj, A. L. and Santhanaraj, D. (2014). A Systematic study on electrolytic production of hydrogen gas by using graphite as electrode. *Material Research*, 17(1) 83-87.
52. Özcan, L., Şahin, M. and Şahin, Y. (2008). Electrochemical preparation of a molecularly imprinted polypyrrole-modified pencil graphite electrode for determination of ascorbic acid. *Sensors*, 8 (9), 5792-5805.
53. Özcan, A. and Şahin, Y. (2010). Preparation of selective and sensitive electrochemically treated pencil graphite electrodes for the determination of uric acid in urine and blood serum. *Biosensors and Bioelectronics*, 25 (11), 2497-2502.

54. Özcan, A. and Şahin, Y. (2011). A novel approach for the determination of paracetamol based on the reduction of N-Acetyl-P-Benzoquinoneimine formed on the electrochemically treated pencil graphite electrode. *Analytica Chimica Acta*, 685 (1), 9-14.
55. Wang, J., Kawde, A. N. and Sahlin, E. (2000). Renewable pencil electrodes for highly sensitive stripping potentiometric measurements of DNA and RNA. *Analyst*, 125 (1), 5-7.
56. Wang, F. and Hu, S. (2009). Electrochemical sensors based on metal and semiconductor nanoparticles. *Microchimica Acta*, 165 (1-2), 1-22.
57. Ertek, B., Akgul, C. and Dilgin, Y. (2016). Photoelectrochemical glucose biosensor based on a dehydrogenase enzyme and $\text{NAD}^{(+)}/\text{NADH}$ redox couple using a quantum dot modified pencil graphite electrode. *Royal Society of Chemistry Advances*, 6 (24), 20058-20066.
58. Saglam, O., Kizilkaya, B., Uysal, H. and Dilgin, Y. (2016). Biosensing of glucose in flow injection analysis system based on glucose oxidase-quantum dot modified pencil graphite electrode. *Talanta*, 147, 315-321.
59. Emir, E. and Dilgin, D. (2018). Flow injection analysis of sulfide at a calmagite modified pencil graphite electrode. *Analytical Letters*, 51 (1-2), 133-150.
60. Ayaz, S. and Dilgin, Y. (2017). Flow injection amperometric determination of hydrazine based on its electrocatalytic oxidation at pyrocatechol violet modified pencil graphite electrode. *Electrochimica Acta*, 258, 1086-1095.
61. Dilgin, D. G., Ertek, B. and Dilgin, Y. (2018). A low-cost, fast, disposable and sensitive biosensor study: Flow injection analysis of glucose at poly-methylene blue modified pencil graphite electrode. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 15 (6), 1355-1363.
62. Akanda, M. R., Sohail, M., Aziz, M. A. and Kawde, A. N. (2016). Recent advances in nanomaterial-modified pencil graphite electrodes for electroanalysis. *Electroanalysis*, 28 (3), 408-424.
63. Torrinha, Á., Amorim, C. G., Montenegro, M. C. and Araújo, A. N. (2018). Biosensing based on pencil graphite electrodes. *Talanta*, 190, 235-247.
64. Yılmaz, S. (2012). *Uygulama Örnekleriyle Elektroanalitik Kimya* (2. Baskı). İstanbul: Kriter Yayınları, 204.
65. Soriaga, M. P. and Hubbard, A. T. (1982). Determination of the orientation of adsorbed molecules at solid-liquid interfaces by thin-layer electrochemistry: aromatic compounds at platinum electrodes. *Journal of American Chemical Society*, 104, 2735-2742.

66. Durst, R.A., Baumner, A.J., Murray, R.M., Buck, R.W. and Andrieux, C.P. (1997). Chemically modified electrodes: Recommended terminology and definition. *Pure & Applied Chemistry*, 69, 1317-1323.
67. Lyons, M. E. G. (1994). *Electroactive Polymer Electrochemistry, Part 1: Fundamentals*, New York: Plenum Press, 332.
68. Fagan, D.T., Hu, I.F. and Kuwana, T. (1985). Vacuum heat-treatment for activation of glassy carbon electrodes. *Analytical Chemistry*, 57, 2759-2763.
69. Hu, I.F., Karweik and D.H., Kuwana, T. (1985). Activation and deactivation of glassy carbon electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 188, 59-72.
70. Allongue, P., Delamar, M., Desbat, B., Fagebaume, O., Hitmi, R., Pinson, J. and Saveant, J.M. (1997). Covalent modification of carbon surfaces by aryl radicals generated from the electrochemical reduction of diazonium salts. *Journal of American Chemical Society*, 119, 201-207.
71. Downard, A.J. (2000). Potential-dependence of self-limited films formed by reduction of aryl diazonium salts at glassy carbon electrodes. *Langmuir*, 16, 9680-9682.
72. Pinson, J. and Podvorica, F. (2005). Attachment of organic layers to conductive or semiconductive surfaces by reduction of diazonium salts. *Chemical Society Reviews*, 34, 429-439.
73. Yang, H.Y. and Sun, I.W. (2000). Cathodic stripping voltammetric determination of selenium(IV) at a nafion coated mercury film electrode modified with 3,3'-diaminobenzidine. *Electroanalysis*, 12, 14767-14779.
74. Liu, Y.C. and McCreery, R.L. (1995). Reactions of organic monolayers on carbon surfaces observed with unenhanced raman spectroscopy. *Journal of American Chemical Society*, 117, 11254-11259.
75. Delamar, M., Hitmi, R., Pinson, J. and Savéant, J. M. (1992). Covalent modification of carbon surfaces by grafting of functionalized aryl radicals produced from electrochemical reduction of diazonium salts. *Journal of American Chemical Society*, 114, 5883-5884.
76. İsbir, A.A., Solak, A. O., Üstündağ, Z., Bilge, S., Natsagdorj, A., Kılıç, E. and Kılıç, Z. (2005). The electrochemical behavior of some podands at a benzo[c]cinnoline modified glassy carbon electrode. *Analytica Chimica Acta*, 547, 59-63.
77. Morita, K., Yamaguchi, Y. and Teramae, N. (2004). Electrochemical modification of benzo-15-crown-5 ether on a glassy carbon electrode for alkali metal cation recognition. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 563, 249-255.
78. İsbir, A.A., Solak, A.O., Üstündağ, Z., Bilge, S. and Kılıç, Z. (2006). Preparation and characterization of diethylene glycol bis(2-aminophenyl)ether modified glassy carbon electrode. *Analytica Chimica Acta*, 26-33, 573-574.

79. Garg, N., Carrasquillo-Molina, E. and Lee, T. R. (2002). Self-Assembled monolayers composed of aromatic thiols on gold: Structural characterization and thermal stability in solution. *Langmuir*, 18, 2717-2726.
80. Miyahara T. and Kurihara K. (2004). Electroconductive Langmuir-Blodgett films containing a carotenoid amphiphile for sugar recognition. *Journal of American Chemical Society*, 126, 5684-5685.
81. Jin G., Zhang, Y. and Cheng, W. (2005). Poly(p-aminobenzene sulfonic acid)-modified glassy carbon electrode for simultaneous detection of dopamine and ascorbic acid. *Sensors and Actuators B-Chemistry*, 107, 528-534.
82. Kuo, T. C. and McCreery, R. L. (1999). Surface Chemistry and Electron-Transfer Kinetics of Hydrogen-Modified Glassy Carbon Electrodes. *Analytical Chemistry*, 71(8), 1553-1560.
83. Bourdillon, C., Delamar, M., Demaille, C., Hitmi, R., Moiroux, J. and Pinson, J. (1992). Immobilization of glucose oxidase on a carbon surface derivatized by electrochemical reduction of diazonium salts. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 336, 113-123.
84. Solak, A. O., Eichorst, L. R., Clark, W. J. and McCreery, R. L. (2003). Modified carbon surfaces as “organic electrodes” that exhibit conductance switching. *Analytic Chemistry*, 75, 296-305.
85. Gerent, G. G. and Spinelli, A. (2017). Magnetite-platinum nanoparticles-modified glassy carbon electrode as electrochemical detector for nitrophenol isomers. *Journal of Hazardous Materials*, 330, 105-115.
86. Alam, M. K., Rahman, M. M., Abbas, M., Torati, Sri. R., Asiri, A. M., Kim, D. and Kim, C. (2017). Ultra-sensitive 2-nitrophenol detection based on reduced graphene oxide/ZnO nanocomposites. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 788, 66-73.
87. Zelekew, O. A. and Kuo, D. H. (2016). A two-oxide nanodiode system made of double-layered p-type Ag_2O @n-type TiO_2 for rapid reduction of 4-nitrophenol. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18, 4405-4414.
88. Huang, W., Yang, C. and Zhang, S. (2003). Simultaneous determination of 2-nitrophenol and 4-nitrophenol based on the multi-wall carbon nanotubes nafion-modified electrode. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 375, 703-707.
89. Zeynali, K. A. and Azad, P. S. (2012). Simultaneous polarographic determination of 2-nitrophenol and 4-nitrophenol by differential pulse polarography method and support vector regression. *Environmental Monitoring and Assessment*, 184, 1089-1096.
90. Luo, L. Q., Zou, X. L., Ding, Y. P. and Wu, Q. S. (2008). Derivative voltammetric direct simultaneous determination of nitrophenol isomers at a carbon nanotube modified electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 135, 61-65.

91. Rodriguez, I. N., Zamora, M. B., Salvador, J. M. B., Leyva, J. A. M., Artiga, M. P. H. and de Cisneros, J. L. H. H. (1997). Voltammetric determination of 2-nitrophenol at a bentonite-modified carbon paste electrode. *Microchimica Acta*, 126, 87-92.
92. Fischer, J., Vanourkova, L., Danhel, A., Vyskocil, Vlastimil., Cizek, K., Barek, J., Peckova, K., Yosypchuk, Bogdan., and Navratil, T., (2007). Vlastimil of nitrophenols at a silver solid amalgam electrode. *International Journal of Electrochemical Science*, 2, 226-234.
93. Yin, H., Zhou, Y., Ai, S., Cui, L. and Zhub, L. (2010). Electrochemical determination of 2-nitrophenol in water samples using Mg-Al-SDS hydrotalcite-like clay modified glassy carbon electrode. *Electroanalysis*, 22(10), 1136-1142.
94. Yadav, D. K., Ganesan, V., Marken, F., Gupta, R. and Sonkar, P. K. (2016). Metal@MOF materials in electroanalysis: silver-enhanced oxidation reactivity towards nitrophenols adsorbed into a zinc metal organic framework-Ag@MOF-5(Zn). *Electrochimica Acta*, 219, 482-491.
95. Uzun, D., Arslan, H., Balaban Gündüzalp, A. and Hasdemir, E., (2014). Preparation of modified glassy carbon surface with N-(1-H-indole-3yl) methylene thiazole-2-amine and its characterization, *Surface and Coatings Technology*, 239, 108-115.
96. Purushoth, H. T. and Arthoba Nayaka, Y. (2018). Electrochemical study of on electrochemically pretreated pencil graphite electrode as a sensor. *Sensing and Bio-Sensing Research*, 17, 7-17.
97. Karastogianni, S. and Girousi, S. (2016). Electrochemical behavior and voltammetric determination of a manganese (II) complex at a carbon paste electrode. *Analytic Chemistry, Insights* 11, 1-11.
98. Laviron, E. (1979). General expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 101, 19-28.
99. Daffonchio, D., Thaveesri, J. and Verstraete, W. (1995). Contact angle measurement and cell hydrophobicity of granular sludge from upflow anaerobic sludge bed reactors. *Applied and Environmental Microbiology*, 61, 3676-3680.
100. Kafi, A. K. M. and Chen, A. (2009). A novel amperometric biosensor for the detection of nitrophenol. *Talanta*, 79, 97-102.
101. Gong, Z. Q., Ahmad Sujari, A. N. and AbGhani, S. (2012). Electrochemical fabrication, characterization and application of carboxylic multi-walled carbon nanotube modified composite pencil graphite electrodes. *Electrochimica Acta*, 65, 257-265.
102. Uzun, D. (2013). *Bazı indol türevli schiff bazlarının elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi, karbon yüzeyine bağlanma özellikleri ve analitik uygulamaları*. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

103. Nagarajan, S., Vairamuthu, R., Angamuthu, R. and Venkatachalam, G. (2019). Electrochemical fabrication of reusable pencil graphite electrodes for highly sensitive, selective and simultaneous determination of hydroquinone and catechol. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 846, 113156.
104. Revin, S.B. and John, S.A. (2011). Electropolymerization of 3-amino-5-mercapto-1,2,4-triazole on glassy carbon electrode and its electrocatalytic activity towards uric acid. *Electrochimica Acta*, 56, 8934–8940.
105. Tabanlıgil Calam, T. (2019). Analytical application of the poly(1H-1,2,4- triazole-3-thiol) modified gold electrode for high sensitive voltammetric determination of catechol in tap and lake water samples. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, doi.org/10.1080/03067319.2019.1619716.
106. Sert, Y. (2018). Vibrational, geometrical and HOMO/LUMO/MEP analyses by using DFT/B3LYP and DFT/M06-2X methods: 3-Amino-1,2,4-triazole. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 24(7) 1272–1277.
107. Tabanlıgil Calam, T. (2019). Electrochemical oxidative determination and electrochemical behavior of 4-nitrophenol based on an Au electrode modified with electro-polymerized 3,5-diamino-1,2,4-triazole film. *Electroanalysis*, doi: 10.1002/elan.201900450.
108. Sherif, El-S. M., Erasmus, R.M. and Comins, J. D. (2007). Effects of 3-amino-1,2,4-triazole on the inhibition of copper corrosion in acidic chloride solutions. *Journal of Colloid Interface Science*, 311, 144-151.
109. Majdolashrafi, M. S., Shabari, A. R. And Amani,V. (2018). Binuclear paddle-wheel platinum(II) and platinum(III) complexes containing 4-methyl-4H-1,2,4-triazole-3-thiol ligand: Synthesis, X-ray studies, and spectroscopic characterization. *Phosphorus, Sulfur, Silicon the Related Elements*, 193, 415-422.
110. Ghazzal, M. N., Wojcieszak, R., Raj, G. and Gaigneaux, E. M. (2014). Study of mesoporous CdS-quantum-dot-sensitized TiO₂ films by using X-ray photoelectron spectroscopy and AFM. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 5, 68-76.
111. Hasdemir, E. and Tabanlıgil Calam, T. (2019). Comparative characterizations of self-assembled monolayers of 1,6-hexanedithiol 1-hexanethiol formed on polycrystalline gold electrode. *Bulgarian Academy of Science*, 72(3) 316-326.
112. Danyıldız, Z., Uzun, D., Tabanlıgil Calam, T. and Hasdemir, E. (2017). A voltammetric sensor based on glassy carbon electrode modified with 1H-1, 2,4-triazole-3-thiol coating for rapid determination of trace lead ions in acetate buffer solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 805, 177–183.
113. Tourabi, M., Nohair, K., Traisnel, M., Jama, C. and Bentiss, F. (2013). Electrochemical and XPS studies of the corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid pickling solutions by 3,5-bis(2-thienylmethyl)-4-amino-1,2,4-triazole. *Corrossion Science*, 75, 123–133.

114. Kumar, D. R., Kesavan, S., Baynosa, M. L. and Shim, J. J. (2017). 3,5-Diamino-1,2,4 triazole@electrochemically reduced graphene oxide film modified electrode for the electrochemical determination of 4-nitrophenol. *Electrochimica Acta*, 246, 1131-1140.
115. Razzaq, A. A., Yao, Y., Shah, R., Qi, P., Miao, L., Chen, M., Zhao, X., Peng, Y. and Deng, Z. (2019). High-performance lithium sulfur batteries enabled by a synergy between sulfur and carbon nanotubes. *Energy Storage Materials*, 16, 194-202.
116. Ulubay Karabiberoğlu, Ş., Koçak, Ç. C. and Dursun, Z. (2019). An over-oxidized poly(Rutin) modified electrode for selective and sensitive determination of catechol and hydroquinone. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 850, 113415.
117. Liang, L., Chen, G. and Guo, C. Y. (2017). Polypyrrole nanostructures and their thermoelectric performance. *Materials Chemistry Frontiers*, 1, 380-386.
118. Ahmed, M. H., Byrne, J. A., McLaughlin, J. and Ahmed, W. (2013). Study of human serum albumin adsorption and conformational change on DLC and silicon doped DLC using XPS and FTIR spectroscopy. *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology*, 4, 194-203.
119. Spampinato, V., Parracino, M. A., LaSpina, R., Rossi, F. and Ceccone, G. (2016). Surface analysis of gold nanoparticles functionalized with thiol-modified glucose SAMs for biosensor applications. *Frontiers in Chemistry*, 4, 1-12.
120. Cui, L., Xue, Y., Noda, S. and Chen, Z. (2018). Self-supporting S@GO-FWCNTs composite films as positive electrodes for high-performance lithium-sulfur batteries, *Royal Society of Chemistry*, 8, 2260-2266.
121. Liu, S., Wei, M., Qiao, Yang, Y. Z., Gui, B., Yu, Y. and Xu, M. (2015). Release of organic sulfur as sulfur-containing gases during low temperature pyrolysis of sewage sludge. *Proceeding of the Combustion Institute*, 35, 2767-2775.
122. Zhang, L., Li, Z., Yang, Y., Zhou, Y., Li, J., Si, L. and Kong, B. (2016). Research on the composition and distribution of organic sulfur in coal. *Molecules*, 21(630), 1-13.
123. Deng, P., Xu, Z., Zeng, R. and Ding, C. (2015). Electrochemical behavior and voltammetric determination of vanillin based on an acetylene black paste electrode modified with graphene-polyvinylpyrrolidone composite film. *Food Chemistry*, 180, 156-163.
124. Ramalakshmi, N., Muthukumar, S. and Marichamy, B. (2013). Preparation and characterization of 4-hydroxybenzylidencarbamide-CTAB modified glassy carbon electrode by using $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ redox system. *International Journal of Chemical and Physical Science*, 2, 16-24.
125. Tsierkezos, N. G. and Ritter, U. (2012). Influence of concentration of supporting electrolyte on electrochemistry of redox systems on multi-walled carbon nanotubes. *Physics and Chemistry Liquids*, 50, 66-668.

126. Tabanlıgil Calam, T. and Hasdemir, E. (2018). Application of 1,6-hexanedithiol and 1-hexanethiol self-assembled monolayers on polycrystalline gold electrode for determination of Fe(II) using square wave voltammetry. *Gazi University Journal of Science*, 31(1) 53-64.
127. Rana, A., Kawde A. N. and Ibrahim, M. (2018). Simple and sensitive detection of 4-nitrophenol in real water samples using gold nanoparticles modified pretreated graphite pencil electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 820, 24-31.
128. Xu, X., Liu, Z., Zhang, X., Duan, Xu, S. S. and Zhou, C. (2011). β -Cyclodextrin functionalized mesoporous silica for electrochemical selective sensor: Simultaneous determination of nitrophenol isomers. *Electrochimica Acta*, 58, 142-149.
129. Wu, Z., Guo, F., Huang, L. and L. Wang, (2018). Electrochemical nonenzymatic sensor based on cetyltrimethylammoniumbromide and chitosan functionalized carbon nanotube modified glassy carbon electrode for the determination of hydroxymethanesulfinate in the presence of sulfite in foods, *Food Chemistry*, 259, 213-218.
130. Liu, J., Chen, Y., Guo, Y., Yang, F. and Cheng, F. (2013). Electrochemical sensor for o-Nitrophenol based on β -cyclodextrin functionalized graphenene nanosheets. *Journal of Nanomaterials*, 2013, 1-6.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : BAYSAL, Gülşen
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 15.05.1987 Turhal / TOKAT
 Medeni hali : Evli
 Telefon : 0 (507) 384 68 91
 e-mail : gulsenakin0634@gmail.com



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Bölümü	Devam Ediyor
Lisans	Aksaray Üniversitesi / Kimya Bölümü	2012
Lise	Yabancı Dil Ağırlıklı Orhan Gazi Lisesi	2006

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2016-	Yahya Kemal Beyatlı Anadolu Lisesi	Kimya Öğretmeni

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

1. Uzun, D., Baysal, G. and Hasdemir, E. (2019, 28-29 June). Electrochemical determination of 2-nitrophenol using 3-amino-1, 2, 4-triazole-5-thiol covered pencil graphite electrode in water samples, *2nd International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences*, Ankara.

Hobiler

Kitap okumak, tiyatroya gitmek



GAZİ GELECEKTİR..