



**KENDİLİĞİNDEN DÜZENLENEN TEK TABAKALAR (SAMs)
YÖNTEMİYLE KATI ELEKTROT YÜZEY MODİFİKASYONU
YAPILMASI, YÜZEYİN KARAKTERİZASYONU VE MODİFİYE
ELEKTRODUN KANTİTATİF UYGULAMALARI**

Tuğba TABANLIGİL CALAM

**DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

HAZİRAN 2016

Tuğba TABANLIGİL CALAM tarafından hazırlanan “KENDİLİĞİNDEN DÜZENLENEN TEK TABAKALAR (SAMs) YÖNTEMİYLE KATI ELEKTROT YÜZEY MODİFİKASYONU YAPILMASI-YÜZEYİN KARAKTERİZASYONU VE MODİFİYE ELEKTRODUN KANTİTATİF UYGULAMALARI” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Anabilim Dalında DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Erdoğan HASDEMİR

Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

Başkan: Prof. Dr. Nuran PEKMEZ

Kimya Anabilim Dalı, Hacettepe Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

Üye: Doç. Dr. Hüseyin ÇELİKKAN

Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

Üye: Prof. Dr. Orhan ATAOL

Kimya Anabilim Dalı, Ankara Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

Üye: Prof. Dr. Ali Rehber TÜRKER

Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

Tez Savunma Tarihi: 23/06/2016

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Doktora Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Prof. Dr. Hadi GÖKÇEN
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.

Tuğba TABANLIGİL CALAM

23.06.2016

KENDİLİĞİNDEN DÜZENLENEN TEK TABAKALAR (SAMs) YÖNTEMİYLE KATI
ELEKTROT YÜZEY MODİFİKASYONU YAPILMASI, YÜZEYİN
KARAKTERİZASYONU VE MODİFİYE ELEKTRODUN KANTİTATİF
UYGULAMALARI
(Doktora Tezi)

Tuğba TABANLIGİL CALAM

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Haziran 2016

ÖZET

Bu çalışmada, altın-1,6-hekzanditiyol (HDT/Au) ve altın-1-hekzantiyol (HT/Au) modifiye elektrotları, yalın altın elektrodun etanol içerisinde 10 mM derişimlerde hazırlanan HDT ve HT çözeltilerinde ayrı ayrı 3 saat bekletilmesiyle hazırlanmıştır. HDT/Au ve HT/Au elektrotları kendiliğinden düzenlenen tek tabakalar yöntemi ile hazırlanmıştır. Hazırlanan modifiye yüzeyler, dönüşümlü voltametri (CV), elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), temas açısı ölçüm (CAM) ve elipsometri yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Karakterizasyon işleminden sonra kare dalga voltametrisi (SWV) tekniği kullanılarak HDT/Au ve HT/Au elektrotları kullanılarak demir (II) tayini yapılmıştır. HDT/Au ve HT/Au elektrotları ile demir (II) tayini için gözlenebilme sınırı (LOD), tayin sınırı (LOQ) ve çalışma aralığı değerleri tespit edilmiştir. Çeşitli anyon ve katyonların girişim etkileri araştırılmıştır. Son olarak, HDT/Au ve HT/Au elektrotları ile demir (II) tayininin mümkün olduğunu görmek amacıyla içme suyu ve keçiyoynuzu pekmezi gibi gerçek numunelerde demir (II) tayini gerçekleştirilmiştir.

Bilim Kodu : 20102
Anahtar Kelimeler : Kendiliğinden düzenlenen tek tabaka, tiyol, yüzey modifikasyonu, karakterizasyon, analitik uygulama, demir tayini
Sayfa Adedi : 179
Danışman : Prof. Dr. Erdoğan HASDEMİR

THE MODIFICATION OF SOLID ELECTRODE SURFACE BY SELF ASSEMBLED
MONOLAYERS (SAMS), CHARACTERIZATION AND QUANTITATIVE
APPLICATION OF SURFACE

(Ph. D. Thesis)

Tuğba TABANLIGİL CALAM

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

June 2016

ABSTRACT

In this study, firstly, gold-1,6-hexanedithiol (HDT/Au) and gold-1-hexanethiol (HT/Au) modified electrodes were prepared keeping the clean gold electrodes in 10 mM HDT and HT solutions in ethanol for 3 h. HDT/Au and HT/Au electrodes were prepared by self assembled monolayers. Prepared modified surfaces were characterized by cyclic voltammetry (CV), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), contact angle (CA), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), scanning electron microscopy (SEM) and ellipsometry techniques. After the characterization process, the methods were improved for the determination of iron (II) by using HDT/Au and HT/Au electrodes and square wave voltammetry (SWV). As a result of the work, the limit of detection (LOD) and the limit of quantification (LOQ) were determined for iron (II) using HDT/Au and HT/Au modified electrodes. The interference of various anions and cations were investigated. Finally, the possibility of using HDT/Au and HT/Au SAMs electrodes for the determination of Fe(II) in reel samples, drinking water and carob syrup samples were tested.

Science Code : 20102

Key Words : Self assembled monolayers, thiol, modification of surface, characterization, application of analytical, determination of iron

Page Number : 179

Supervisor : Prof. Dr. Erdoğan HASDEMİR

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince maddi ve manevi desteğini sürekli hissettiğim, bilgi birikimi ve tecrübesinden çalışmamın her aşamasında faydalandığım, değerli danışman hocam Prof. Dr. Erdoğan HASDEMİR'e teşekkür ederim.

Altı ayda bir yapılan değerlendirmelerle desteğini gördüğüm tez izleme komitesinin değerli üyesi Prof. Dr. Nuran PEKMEZ ve Doç. Dr. Hüseyin ÇELİKKAN'a teşekkür ederim.

Yüzey analizleri sırasında laboratuvarını açarak elipsometri ve temas açısı ölçümlerinin yapılmasına imkan sağlayan Prof. Dr. Tuncer ÇAYKARA'ya teşekkür ederim.

Bu çalışmayı 05/2013-10 numaralı proje ile maddi olarak destekleyen Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) birimine teşekkür ederim.

Ayrıca tüm çalışmam boyunca yanımda olan, sabırla beni dinleyen, desteklerini sürekli hissettiğim sevgili arkadaşlarım Gülşen TAŞKIN, Süleyman ÇALIŞKAN, Feyza TATLI ve Araş.Gör.Dr. Demet UZUN'a teşekkür ederim.

Ve tez çalışmam boyunca birlikte zaman geçiremediğim ancak hep benimle olup desteklerini hiç esirgemeyen aileme ve eşim Alper CALAM'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xxii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER	5
2.1. Elektroanalitik Kimyada Kullanılan Çeşitli Yöntemler Hakkında Genel Bilgiler	5
2.2. Voltametri ve Voltametrik Yöntemler	7
2.2.1. Dönüşümlü voltametri (CV)	10
2.2.2. Puls yöntemleri	12
2.3. Voltametrik Çalışmalarda Kullanılan Çözücü ve Destek Elektrolitler	15
2.4. Voltametrik Çalışmalarda Kullanılan Çalışma Elektrotları	15
2.4.1. Cıva (Hg) elektrotlar	16
2.4.2. Katı elektrotlar	17
2.4.3. Dönen elektrotlar.....	18
2.4.4. Modifiye elektrotlar	18
2.5. Demir ve Önemi.....	19
2.5.1. Demir metabolizması	19
2.5.2. Vücutta demir eksikliği	20
2.5.3. Demir kaynakları ve günlük demir ihtiyacı	21
2.5.4. Vücutta demirin depo edilmesi	22

	Sayfa
2.5.5. Çevre açısından demirin önemi.....	23
3. ELEKTROT YÜZEYİ MODİFİKASYONU VE KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ	25
3.1. Elektrot Yüzeyi Modifikasyonu	25
3.2. Yüzey Modifikasyon Yöntemleri.....	26
3.2.1. Elektrokimyasal indirgenme (diazonyum tuzu indirgenmesi)	27
3.2.2. Elektrokimyasal yükseltgenme	28
3.2.3. Langmuir-Blodgett ve kendiliğinden düzenlenen tek tabakalar (SAMs) yöntemi ile hazırlanan yüzeyler	28
3.2.4. Karbon nanotüp (KNT) modifikasyonu	34
3.2.5. Metal nanoparçacık ve çekirdek-kabuk (CS) nanokristal modifikasyonu	36
3.2.6. Kimyasal modifikasyon.....	36
3.3. Modifiye Yüzeylerin Karakterizasyonu	37
3.3.1. Elektrokimyasal yöntemler	37
3.3.2. Spektroskopik ve mikroskopik yöntemler.....	51
4. KAYNAK ARAŞTIRMASI	59
4.1. Yüzey Modifikasyonu ve Karakterizasyonu ile İlgili Yapılmış Olan Çalışmalar.....	59
4.2. Demir Tayini İle İlgili Yapılmış Olan Çalışmalar.....	73
5. MATERYAL VE YÖNTEM.....	77
5.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Sarf Malzemeler	77
5.1.1. Stok çözeltilerin hazırlanması	77
5.1.2. Çalışmada kullanılan tiyollerin yapıları ve özellikleri	78
5.2. Cihazlar	79
5.3. Kullanılan Elektrotlar ve Elektrot Temizliği.....	79
6. DENEYSEL BULGULAR ve TARTIŞMA.....	81
6.1. HDT/Au Modifiye Yüzeyin SAMs Yöntemi ile Hazırlanması, Elektrokimyasal Karakterizasyonu	81

Sayfa

6.1.1. HDT ile yüzey modifikasyonu için uygun bekleme süresinin tespit edilmesi.....	81
6.1.2. Au elektrot üzerinde oluşturulan HDT tek tabakalarının tiyol derişimine bağı olarak redoks problemlerinin indirgenme ve yükseltgenmesine karşı gösterdiği engel etkisinin incelenmesi	86
6.1.3. HT ile yüzey modifikasyonu için uygun bekleme süresi ile derişimin tespiti ve yüzeyin CV ile elektrokimyasal karakterizasyonu.....	96
6.1.4. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi yöntemi ile HDT/Au ve HT/Au yüzeylerinin karakterizasyonu.....	108
6.2. HDT/Au ve HT/Au Yüzeylerinin Spektroskopik ve Mikroskopik Yöntemlerle Karakterizasyonu.....	112
6.2.1. HDT/Au ve HT/Au yüzeylerinin XPS ile karakterizasyonu.....	112
6.2.2. HDT/Au ve HT/Au yüzeylerinin SEM ile karakterizasyonu	115
6.2.3. HDT/Au ve HT/Au yüzeylerinin temas açısı ölçümü ile yüzey karakterizasyonu	119
6.2.4. HDT/Au ve HT/Au yüzeylerinin elipsometri yöntemi ile kalınlık ölçümleri	120
6.3. HDT/Au ve HT/Au Yüzeylerinin Analitik Çalışmalara Uygulanması	120
6.3.1. Fe^{2+} iyonunun SWV ile çeşitli asit ortamlarında Au, HDT/Au ve HT/Au elektrotları ile yükseltgenme pikinin incelenmesi	121
6.3.2. Au ve HDT/Au elektrotları ile Fe^{2+} iyonunun yükseltgenme pikinin H_2SO_4 asidinin farklı pH değerleri için incelenmesi	127
6.3.3. Au ve HT/Au elektrotları ile Fe^{2+} iyonunun yükseltgenme pikinin $HClO_4$ asidinin farklı pH değerleri için incelenmesi	129
6.3.4. HDT/Au yüzeyinde Fe^{2+} iyonunun yükseltgenme pik akımı ve potansiyel değerlerine tarama hızlarının etkisinin incelenmesi - HDT/Au yüzeyinde Fe^{2+} iyonunun yükseltgenmesinin difüzyon veya adsorpsiyon kontrollü olarak gerçekleştiğinin tespiti	134
6.3.5. HT/Au yüzeyinde Fe^{2+} iyonunun yükseltgenme pik akımı ve potansiyel değerlerine tarama hızlarının etkisinin incelenmesi - HT/Au yüzeyinde Fe^{2+} iyonunun yükseltgenmesinin difüzyon veya adsorpsiyon kontrollü olarak gerçekleştiğinin tespiti	137
6.3.6. HDT/Au yüzeyi ile sentetik çözeltide Fe^{2+} tayini	140
6.3.7. HT/Au yüzeyi ile sentetik çözeltelerde Fe^{2+} tayini.....	142

Sayfa

6.3.8. HDT/Au ve HT/Au elektrotları kullanılarak yapılan Fe^{2+} tayinine çeşitli iyonların girişim etkisi	145
6.3.9. HDT/Au elektrodu ile çeşitli iyonların varlığında Fe^{2+} tayini	146
6.3.10. HT/Au elektrodu ile çeşitli iyonların varlığında Fe^{2+} tayini	149
6.3.11. HDT/Au ve HT/Au elektrotları ile gerçek numunede Fe^{2+} tayini.....	151
6.3.12. HDT/Au ve HT/Au elektrotları ile gerçek numunede Fe^{2+} tayini için t testinin uygulanması.....	160
7. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	163
KAYNAKLAR	169
ÖZGEÇMİŞ	179

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Günlük olarak alınması gereken demir miktarları.....	22
Çizelge 3.1. Ferrosen molekülünün formülü ve bazı fiziksel özellikleri	40
Çizelge 3.2. Yaygın görülen elektriksel devre elemanları	46
Çizelge 4.1. Kan ve serum örneğinde ÜA analizleri 1: idrar örneği, 4: kan örneği, 2,3 ve 5: sentetik numune.....	64
Çizelge 4.2. Au, Au-5A2MBI, Au-5A2MBI-Cu ²⁺ ve Au-5A2MBI-Ag ⁺ elektrotları ile 0,1 M pH 6 PBS tamponu ortamında hidrokuanın (H ₂ Q) çözeltisinden elde edilen CV sonuçları	69
Çizelge 4.3. Au, Au-5A2MBI, Au-5A2MBI-Cu ²⁺ ve Au-5A2MBI-Ag ⁺ elektrotlarının 0,1 M pH 6 PBS tamponu ortamında hidrokuanın (H ₂ Q) çözeltisinde yük transfer dirençleri	69
Çizelge 4.4. Au, Au-MBO, Au-MBT ve Au-MBI elektrotları ile 0,5 M H ₂ SO ₄ ortamında alınan CV sonuçları.....	70
Çizelge 4.5. Fe ²⁺ ve Fe ³⁺ iyonlarının gerçek numunelerde aynı anda tayinleri ile elde edilen sonuçlar (n=4)	73
Çizelge 4.6. GCE ve NCE elektrotları ile Fe ²⁺ tayini için bulunan değerler	74
Çizelge 4.7. Gerçek numune örneklerinde Fe ²⁺ tayini sonucu	75
Çizelge 6.1. Çeşitli bekleme sürelerinde HDT/Au elektrot ile 0,1 M KCl çözeltisi ortamında alınan ölçümlerin tekrar sayısı, ölçülen kapasitif akım değerleri.....	83
Çizelge 6.2. 1, 2, 3, 5, 6, 24 saatlik bekleme süreleri için Au elektrot yüzeyinde oluşturulmuş HDT tek tabakalarının kapasitans değerleri	84
Çizelge 6.3. Au elektrot ve farklı derişimde HDT çözeltisi kullanılarak 3 saat bekleme süresinde hazırlanan HDT/Au elektrotları ile 0,1 M KCl ortamında 1,0x10 ⁻³ M K ₃ Fe(CN) ₆ 'ya ait dönüşümlü voltamogramlardan elde edilen ΔE _{pk} , i _{pk} ve i _{pk} /i _{pk} ' değerleri	88
Çizelge 6.4. Au elektrot ve farklı derişimde HDT çözeltisi ile 3 saat bekleme süresinde hazırlanan HDT/Au elektrotları kullanılarak 0,5 M H ₂ SO ₄ ortamında voltamogramlardan elde edilen E _{pk} , i _{pk} ve i _{pk} /i _{pk} ' değerleri ...	90
Çizelge 6.5. Au elektrot ve farklı derişimde HDT çözeltisi ile 3 saat bekleme süresinde hazırlanan HDT/Au elektrotları kullanılarak 0,5 M NaOH ortamında voltamogramlardan elde edilen indirgenme pikine ait parametreler.....	92

Çizelge	Sayfa
Çizelge 6.6. Au elektrot ve farklı derişimde HDT çözeltisi ile 3 saat bekleme süresinde hazırlanan HDT/Au elektrotları kullanılarak $1,0 \times 10^{-3}$ M ferrosene ait dönüşümlü voltamogramlardan elde edilen ΔE_p , i_p ve i_p/i_p' değerleri	94
Çizelge 6.7. Farklı derişimde HDT ile hazırlanmış HDT/Au elektrotları için çeşitli yöntemlerle elde edilmiş olan yüzde kaplanma oranları ($n=3$)	95
Çizelge 6.8. Başka çalışmalarda Au elektrodunu HDT ile kaplamak amacıyla kullanılan HDT çözeltisinin derişimi ve bu çözeltide Au elektrotlarının bekletilme süreleri	96
Çizelge 6.9. Çeşitli bekleme sürelerinde HT/Au elektrot ile 0,1 M KCl çözeltisi ortamında alınan ölçümlerin tekrar sayısı, ölçülen kapasitif akım değerleri ($n=3$)	98
Çizelge 6.10. Çeşitli bekleme sürelerinde Au elektrot yüzeyinde HT tek tabakalarının kapasitans değerleri	99
Çizelge 6.11. Au elektrot ve farklı derişimde HT çözeltisi ile 3 saat bekleme süresinde hazırlanan HT/Au elektrotları kullanılarak 0,1 M KCl ortamında $1,0 \times 10^{-3}$ M $K_3Fe(CN)_6$ 'ya ait dönüşümlü voltamogramlardan elde edilen ΔE_p , i_{pk} ve i_{pk}/i_{pk}' değerleri	102
Çizelge 6.12. Au elektrot ve farklı derişimde HT çözeltisi ile 3 saat bekleme süresinde hazırlanan HT/Au elektrotları kullanılarak 0,5 M H_2SO_4 ortamında voltamogramlardan elde edilen E_{pk} , i_{pk} ve i_{pk}/i_{pk}' değerleri ..	103
Çizelge 6.13. Au elektrot ve farklı derişimde HT çözeltisi ile 3 saat bekleme süresinde hazırlanan HT/Au elektrotları kullanılarak 0,5 M NaOH ortamında voltamogramlardan elde edilen değerler	105
Çizelge 6.14. Au elektrot ve farklı derişimde HT çözeltisi ile 3 saat bekleme süresinde hazırlanan HT/Au elektrotları kullanılarak $1,0 \times 10^{-3}$ M ferrosene ait dönüşümlü voltamogramlardan elde edilen ΔE_p , i_{pk} ve i_{pk}/i_{pk}' değerleri	106
Çizelge 6.15. Farklı derişimde HT ile hazırlanmış HT/Au elektrotları için çeşitli yöntemlerle elde edilmiş olan veriler ($n=3$)	107
Çizelge 6.16. Au, HDT/Au ve HT/Au yüzeylerinin eşdeğer devre elemanları için teorik değerler	112
Çizelge 6.17. XPS yöntemi ile HDT/Au ve HT/Au elektrot yüzeylerinde bulunan atomlar ve yüzdeleri	114
Çizelge 6.18. Au, HDT/Au ve HT/Au yüzeylerinin temas açısı değerleri	119

Çizelge	Sayfa
Çizelge 6.19. $1,48 \times 10^{-4}$ M Fe^{2+} iyonunun pH=2,0 olan farklı asit ortamlarında Au, HDT/Au, HT/Au elektrotları ile elde edilmiş yükseltgenme pikine ait potansiyel ve akım değerleri	126
Çizelge 6.20. HDT/Au ve HT/Au elektrotları ile $1,48 \times 10^{-4}$ M Fe^{2+} iyonunun pH=2,0 olan farklı asit ortamlarında elde edilmiş yükseltgenme pikine ait akım değerleri.....	126
Çizelge 6.21. H_2SO_4 ortamında Au ve HDT/Au elektrotları kullanılarak çeşitli pH değerlerinde elde edilen Fe^{2+} iyonunun yükseltgenme pikinin potansiyel ve akım değerleri	129
Çizelge 6.22. HClO_4 ortamında Au ve HT/Au elektrotları kullanılarak çeşitli pH değerlerinde elde edilen Fe^{2+} iyonunun pik potansiyeli ve akım değerleri.....	132
Çizelge 6.23. HDT/Au elektrodu kullanılarak pH=2,0 H_2SO_4 ortamında çeşitli tarama hızlarında Fe^{2+} iyonunun yükseltgenme pikine ait potansiyel ve akım değerleri.....	135
Çizelge 6.24. pH=2,0 HClO_4 ortamında HT/Au elektrodu kullanılarak çeşitli tarama hızlarında $4,0 \times 10^{-4}$ M Fe^{2+} iyonuna ait olmak üzere elde edilen pik potansiyeli ve akım değerleri	139
Çizelge 6.25. HDT/Au elektrodu kullanılarak pH 2,0 H_2SO_4 destek elektrolit ortamında sentetik çözeltilerde Fe^{2+} iyonu tayini	142
Çizelge 6.26. HT/Au elektrodu kullanarak pH 2,0 HClO_4 destek elektrolit ortamında sentetik çözeltilerde Fe^{2+} iyonu tayini için elde edilen sonuçlar	144
Çizelge 6.27. $5 \mu\text{M}$ Fe^{2+} içeren pH=2 H_2SO_4 ve pH=2 HClO_4 ortamlarında HDT/Au ve HT/Au çalışma elektrodu ile bazı türlerin girişim etkileri	146
Çizelge 6.28. HDT/Au elektrodu ile pH 2,0 H_2SO_4 destek elektrolit ortamında sentetik çözeltilerde Fe^{2+} iyonu tayini verileri.....	148
Çizelge 6.29. HT/Au elektrodu ile pH 2,0 HClO_4 destek elektrolit ortamında sentetik çözeltilerde Fe^{2+} iyonu tayini verileri	150
Çizelge 6.30. pH 2,0 H_2SO_4 ortamında HDT/Au elektrodu ve pH 2,0 HClO_4 ortamında HT/Au elektrodu ile sadece destek elektrolit ortamında ve 1×10^{-4} M Hg^{2+} , Ag^+ , Ni^{2+} , Co^{2+} ve Mn^{2+} ; 1×10^{-5} M Cu^{2+} , Sn^{2+} ; 5×10^{-6} M Ca^{2+} ve Zn^{2+} ; 5×10^{-3} M K^+ iyonları içeren ortamda Fe^{2+} iyonu için elde edilen LOD, LOQ, çalışma aralığı ve duyarlık değerleri	151
Çizelge 6.31. HDT/Au ve HT/Au elektrotları kullanılarak içme suyu ve keçi boynuzu pekmezi örneklerinde Fe^{2+} tayini için elde edilen veriler..	159
Çizelge 6.32. Üretici firma tarafından verilen içme suyu ve keçi boynuzu pekmezinin bileşimleri	160

Çizelge**Sayfa**

Çizelge 6.33. İçme suyu ve keçiboynuzu pekmezinde bulunan Fe^{2+} tayininin HDT/Au ve HT/Au elektrotları ile elde edilen değerleri için hesaplanan standart sapma, t değerleri ve sapma eğilimi değerleri	161
--	-----

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Elektroanalitik yöntemlerin sınıflandırılması	6
Şekil 2.2. Bazı voltametrik yöntemler için potansiyel uyarma sinyalleri ve kullanıldığı elektroanalitik yöntemler	8
Şekil 2.3. (a) Dönüşümlü voltametrinde potansiyel-zaman grafiği, (b) $O + ne^- \leftrightarrow R$ redoks tepkimesi için elde edilmiş CV	11
Şekil 2.4. Bir kare dalga voltametrisinde uyarma sinyalinin oluşumu (a) Basamak şeklinde uyarma sinyali, (b) Puls taraması (c) Uyarma sinyalinin üstüne puls taramasının bindirilmesi ile elde edilmiş kare dalga uyarma sinyalinin şekli ve akım ölçümü.....	13
Şekil 2.5. Tersinir bir reaksiyon için kare dalga voltamogramı.	14
Şekil 2.6. Voltametrinde kullanılan çalışma elektrotlarının genel sınıflandırılması.....	16
Şekil 2.7. Farklı destek elektrolit ortamlarında Pt, Hg ve C elektrotlar için çalışılabilecek potansiyel aralıkları	16
Şekil 3.1. GCE elektrodunun diazonyum tuzu indirgenmesi yöntemi ile modifikasyonu.....	28
Şekil 3.2. GCE elektrodunun amin yükseltgenmesi ile modifikasyonu.....	28
Şekil 3.3. Langmuir-Blodgett ince filmlerin hazırlanışı	29
Şekil 3.4. Altın yüzeyinde SAMs oluşumu	31
Şekil 3.5. Kendiliğinden biriken tek tabaka çeşitleri (a) Yağ asitleri, (b) Organosilikonlar ve (c) Organosülfürler.....	32
Şekil 3.6. İdeal tek tabakanın şematik diyagramı.....	33
Şekil 3.7. Tek katmanlı ve çok katmanlı nanotüpler	35
Şekil 3.8. TN'nin indirgenme-yükseltgenme tepkimesinin ve H_2O_2 'nin elektrokatalitik indirgenmesinin şematik gösterimi.....	36
Şekil 3.9. In3KGC ve GC yüzeylerin, A) 1×10^{-3} M askorbik asidin 1×10^{-3} M H_2SO_4 'teki çözeltisinde, B) 1×10^{-3} M dopaminin 1×10^{-3} M H_2SO_4 'teki çözeltisinde, C) 1×10^{-3} M ferrosenin 0,05 M TBATFB içeren asetonitrildeki çözeltisinde, D) 1×10^{-3} M ferrisiyanürün 0,1 M KCl'deki çözeltisinde dönüşümlü voltamogramları.	39
Şekil 3.10. Sisteme gönderilen (a) alternatif ve (b) doğru akım	41
Şekil 3.11. Bir doğrusal sistemin sinüsoidal akım davranışı.....	42

Şekil	Sayfa
Şekil 3.12. Randles eşdeğer devresinin basit şematik gösterimi	44
Şekil 3.13. Basit bir eşdeğer devre için tipik nyquist eğrisinin gösterimi	44
Şekil 3.14. Tek zaman sabitli basit bir eşdeğer devre için tipik bode grafikleri	45
Şekil 3.15. (a) Seri ve (b) Paralel bağlı impedans elemanlarının ve eşdeğer impedans (Zeş) hesaplamalarının gösterilişi	46
Şekil 3.16. Direnç ve kapasitörden oluşan bir eşdeğer devre modeli ve nyquist grafiği	48
Şekil 3.17. Randles eşdeğer devre modeli, bu modele ait nyquist ve bode grafikleri...	49
Şekil 3.18. Warburg impedansına ait nyquist ve bode grafiklerinin gösterimi	50
Şekil 3.19. Warburg impedans, çift tabaka kapasitans ve yük transfer direnci etkili eşdeğer devre modeli, nyquist ve bode grafikleri	50
Şekil 3.20. XPS tekniğinin şematik gösterimi	53
Şekil 3.21. Taramalı elektron mikroskop blok diyagramı	55
Şekil 3.22. Hidrofobik ve hidrofilik yüzeylerde temas açısı değişimi	57
Şekil 4.1. (a) Au elektrot, (b) tiyol molekülü ile kaplanmış Au elektrot, (c) Au nanopartikülle kaplanmış tiyol/Au yüzeyleri ile 0,1 M KNO ₃ ortamında 1 mM K ₃ Fe(CN) ₆ 'e ait CV, (A) 1,6-hekzaneditiyol (B) 1,9- nonaneditiyol..	59
Şekil 4.2. (a) Au elektrot, (b) tiyol molekülü ile kaplanmış Au elektrot, (c) Au nanopartikülle kaplanmış 1,6-hekzaneditiyol/Au yüzeyleri ile (A) 0,1 M KCl ortamında 1 mMRu(NH ₃) ₆ Cl ₆ ' ya ait, (B) 0,1 M pH 7,5 fosfat tamponu ortamında 1 mM ait ferrosen karboksilik aside ait CV	60
Şekil 4.3. A. 1mM Fe(CN) ₆ ³⁻ / Fe(CN) ₆ ⁴⁻	61
Şekil 4.4. MATZ in moleküler yapısı	62
Şekil 4.5. 2x10 ⁻⁴ M DA e ait voltamogram (a) Au (b) MATZ-Au	63
Şekil 4.6. 2x10 ⁻⁴ M ÜA e ait voltamogram (a) Au (b) MATZ-Au	63
Şekil 4.7. Au/HDT ve Au/HDT/Au-NPs elektrotlarının hazırlanışlarının şematik gösterimi	64
Şekil 4.8. Au/HDT elektrodunun XPS sonucu	65
Şekil 4.9. (a) Au (b) Au/HDT ve (c) Au/HDT/Au-NPs elektrotları ile 50 mV s ⁻¹ tarama hızıyla 0,1 M KCl ortamında 1mM K ₃ [Fe(CN) ₆]'ye ait CV	66
Şekil 4.10. MBO, MBT ve MBI tiyol maddelerinin molekül yapıları	70

Şekil	Sayfa
Şekil 4.11. D,L-penisilamin-SAM elektrodu ile 0,1M pH 4,0 asetik asit/asetat tamponu ortamında Cu(II) ilaveleri ile elde edilmiş LSV	72
Şekil 4.12. TDMG-SAM elektrodu ile NH ₃ /NH ₄ Cl 0,1M pH 9,0 tamponu ortamında Cu(II) ilaveleri ile elde edilmiş DPSV	72
Şekil 5.1. 1,6-hekzanditiyol'ün molekül yapısı	78
Şekil 5.2. 1-hekzantiyol'ün molekül yapısı	79
Şekil 5.3. BAS model MF-2072 Au elektrot.....	79
Şekil 5.4. Au elektrot yüzeyinin 0,5 M H ₂ SO ₄ ortamında elektrokimyasal temizlemesine ait dönüşümlü voltamogram	80
Şekil 6.1. Au elektrodunun 1 mM HDT çözeltisinde 1 saat bekletilmesiyle hazırlanmış HDT/Au elektrodu ile 0,1 M KCl ortamında 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000 mV.s ⁻¹ tarama hızlarında alınmış dönüşümlü voltamogramları	82
Şekil 6.2. A. 1, 2, 3, 5, 6, 24 saatlik bekleme süreleri ile hazırlanmış HDT/Au elektrotları ve B. yalın Au elektrot için 0,1 M KCl çözeltisinde için ölçülen kapasitif akımların tarama hızı ile değişim grafiği.....	84
Şekil 6.3. 0,1 M KCl çözeltisi içerisinde HDT/Au elektrodu için zamana bağlı kapasitans değerlerinin değişim grafiği	85
Şekil 6.4. (a) Au elektrot ve 3 saat bekleme süresi ile farklı derişimlerdeki HDT çözeltisinde hazırlanmış HDT/Au elektrotlar kullanılarak 0,1 M KCl ortamında 1,0x10 ⁻³ M K ₃ Fe(CN) ₆ 'ya ait dönüşümlü voltamogramlar (b) 1,0x10 ⁻⁴ M HDT, (c) 1,0x10 ⁻³ M HDT, (d) 1,0x10 ⁻² M HDT, tarama hızı 100 mV/s.	87
Şekil 6.5. (a) Au ve 3 saat bekleme süresi için farklı derişimde HDT çözeltisinde hazırlanmış HDT/Au elektrotlar ile 0,5 M H ₂ SO ₄ ortamında elde edilmiş dönüşümlü voltamogramlar (b) 1,0x10 ⁻⁴ HDT M, (c) 1,0x10 ⁻³ M HDT, (d) 1,0x10 ⁻² M HDT, tarama hızı 100 mV/s.	89
Şekil 6.6. (a) Au ve 3 saat bekleme süresi için farklı HDT çözeltisinde hazırlanmış HDT/Au elektrotlar ile 0,5 M NaOH ortamında dönüşümlü voltamogramlar (b) 1,0x10 ⁻⁴ M HDT, (c) 1,0x10 ⁻³ M HDT, (d) 1,0x10 ⁻² M HDT, tarama hızı 100 mV/s	91
Şekil 6.7. (a) Au ve 3 saat bekleme süresi için farklı derişimde HDT çözeltisinde hazırlanmış HDT/Au elektrotlar ile 0,1 M TBATFB ortamında ferrosene ait dönüşümlü voltamogramlar (b) 1,0x10 ⁻⁴ M HDT, (c) 1,0x10 ⁻³ M HDT, (d) 1,0x10 ⁻² M HDT, tarama hızı 100 mV/s.	93

Şekil	Sayfa
Şekil 6.8. Au elektrodunun 1 mM HT çözeltisinde 1 saat bekletilmesiyle hazırlanmış HT/Au elektrodu kullanılarak 0,1 M KCl ortamında 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 ve 1000 mV.s ⁻¹ tarama hızlarında alınmış dönüşümlü voltamogramları.....	97
Şekil 6.9. A. 1, 2, 3 ve 6 saat bekletme süreleri ile hazırlanmış HT/Au elektrotları ve B. Au elektrot için 0,1 M KCl çözeltisinde ölçülen kapasitif akımların tarama hızı ile değişim grafiği.....	99
Şekil 6.10. 0,1 M KCl çözeltisi içerisinde HT/Au elektrotu için zamana bağlı kapasitans değerinin değişim grafiği.....	100
Şekil 6.11. (a) Au ve 3 saat bekleme süresinde farklı derişimde HT çözeltileri kullanılarak hazırlanmış HT/Au elektrotlar kullanılarak elde edilmiş, 0,1 M KCl ortamında 1,0x10 ⁻³ M K ₃ Fe(CN) ₆ 'ya ait dönüşümlü voltamogramlar (b) 1,0x10 ⁻⁴ M HT, (c) 1,0x10 ⁻³ M HT, (d) 1,0x10 ⁻² M HT, tarama hızı 100 mV/s.....	101
Şekil 6.12. (a) Au ve 3 saat bekleme süresinde farklı derişimlerde HT çözeltilerinde hazırlanmış HT/Au elektrotlar ile 0,5 M H ₂ SO ₄ ortamında dönüşümlü voltamogramlar (b) 1,0x10 ⁻⁴ M HT, (c) 1,0x10 ⁻³ M HT, (d) 1,0x10 ⁻² M HT, tarama hızı 100 mV/s.....	103
Şekil 6.13. (a) Au ve 3 saat bekleme süresinde farklı derişimde HT çözeltilerinde hazırlanmış HT/Au elektrotlar ile 0,5 M NaOH ortamında dönüşümlü voltamogramlar (b) 1,0x10 ⁻⁴ M HT, (c) 1,0x10 ⁻³ M HT, (d) 1,0x10 ⁻² M HT, tarama hızı 100 mV/s.....	104
Şekil 6.14. (a) Au ve 3 saat bekleme süresinde, farklı derişimde HT çözeltileri kullanılarak hazırlanmış HT/Au elektrotlar ile 0,1 M TBATFB ortamında ferrosene ait dönüşümlü voltamogramlar (b) 1,0x10 ⁻⁴ M HT, (c) 1,0x10 ⁻³ M HT, (d) 1,0x10 ⁻² M HT, tarama hızı 100 mV/s.....	106
Şekil 6.15. a. pH 6 BR tamponu ortamında Fe(CN) ₆ ³⁻ /Fe(CN) ₆ ⁴⁻ çözeltisinde Au ve HDT/Au elektrotlarının impedans davranışı, b. Deneysel sonuçların simülasyonu	109
Şekil 6.16. a. pH 6 BR tamponu ortamında Fe(CN) ₆ ³⁻ /Fe(CN) ₆ ⁴⁻ çözeltisinde Au ve HT/Au elektrotlarının impedans davranışı b. Deneysel sonuçların simülasyonu	110
Şekil 6.17. Au, HT/Au ve HDT/Au elektrotları için önerilen eşdeğer devre modeli....	111
Şekil 6.18. Elektrotların XPS spektrumları; A. Au, B. HDT/Au, C. HT/Au	113
Şekil 6.19. Elektrotlar için S(2p) bölge XPS spektrumları, A. Au, B. HDT/Au, C. HT/Au	115
Şekil 6.20. Au elektrodun 5 µm ölçeğinde SEM görüntüsü.....	116

Şekil	Sayfa
Şekil 6.21. A. HDT/Au elektrodun 5 µm ölçeğinde SEM görüntüsü, B. HDT/Au elektrodun yüzeyinde çizik oluşturulmuş bir bölümünün 50 µm ölçeğinde SEM görüntüsü	117
Şekil 6.22. A. HT/Au elektrodun 5 µm ölçeğinde SEM görüntüsü, B. HT/Au elektrodun yüzeyinde çizik oluşturulmuş bir bölümünün 1 mm ölçeğinde SEM görüntüsü	118
Şekil 6.23. Au, HDT/Au ve HT/Au yüzeylerinin su ile temas açısı ölçümleri.....	119
Şekil 6.24. pH=2,0 HNO ₃ ortamında 1,48x10 ⁻⁴ M Fe ²⁺ iyonuna ait SWV	122
Şekil 6.25. pH=2,0 HCl ortamında 1,48x10 ⁻⁴ M Fe ²⁺ iyonuna ait SWV	123
Şekil 6.26. pH=2,0 HClO ₄ ortamında 1,48x10 ⁻⁴ M Fe ²⁺ iyonuna ait SWV	124
Şekil 6.27. pH=2,0 H ₂ SO ₄ ortamında 1,48x10 ⁻⁴ M Fe ²⁺ iyonuna ait SWV	125
Şekil 6.28. Au ve HDT/Au elektrotları ile 1,48x10 ⁻⁴ M Fe ²⁺ iyonunun H ₂ SO ₄ ortamının pH değerleri 1,0, 2,0, 2,5, 3,0 ve 4,0 olan destek elektrolit ortamında alınmış SWV voltamogramları, Tarama +500 mV'dan başlanarak +1500 mV'a kadar yapılmıştır.....	128
Şekil 6.29. pH değerleri 1,0, 2,0, 2,5, 3,0 ve 4,0 olan H ₂ SO ₄ ortamında Au ve HDT/Au elektrotları kullanılarak elde edilen 1,48x10 ⁻⁴ M Fe ²⁺ iyonunun yükseltgenme pikine ait akım değerlerinin pH değerlerine karşı değişim grafiği	129
Şekil 6.30. Au ve HT/Au elektrotları ile 1,48x10 ⁻⁴ M Fe ²⁺ iyonunun H ₂ SO ₄ ortamının pH değerleri 1,0, 2,0, 2,5, 3,0 ve 4,0 olan destek elektrolit ortamında alınmış SWV voltamogramları. Tarama +500 mV'dan başlanarak +1500 mV'a kadar yapılmıştır	131
Şekil 6.31. pH değerleri 1,0, 2,0, 2,5, 3,0 ve 4,0 olan HClO ₄ ortamında Au ve HT/Au elektrotları kullanılarak elde edilen 1,48x10 ⁻⁴ M Fe ²⁺ iyonunun yükseltgenme pikine ait akım değerlerinin pH değerlerine karşı değişim grafiği	132
Şekil 6.32. Ayır ayrı 200, 400, 600, 800 ve 1000 µL der-HCl kullanılarak hazırlanmış 100 mL 2x10 ⁻⁶ M Fe ²⁺ çözeltilerine ait HDT/Au ve HT/Au elektrotları ile alınmış kare dalga voltamogramları, tarama +500 mV'dan başlanarak +1500 mV'a kadar yapılmıştır.....	133
Şekil 6.33. 4,0x10 ⁻⁴ M Fe ²⁺ iyonu içeren pH=2,0 H ₂ SO ₄ ortamında artan tarama hızları ile HDT/Au elektrodu kullanılarak alınmış dönüşümlü voltamogramlar	134
Şekil 6.34. HDT/Au elektrodu ile 4,0 x10 ⁻⁴ M Fe ²⁺ iyonunun log i _p -log V grafiği	136

Şekil	Sayfa
Şekil 6.35. HDT/Au elektrotla $4,0 \times 10^{-4}$ M Fe^{2+} iyonunun (a) i_p -V ve (b) i_p -V ^{1/2} grafiği	136
Şekil 6.36. $4,0 \times 10^{-4}$ M Fe^{2+} iyonu içeren pH=2,0 HClO_4 ortamında artan tarama hızlarında HT/Au elektrodu ile alınmış dönüşümlü voltamogramlar	138
Şekil 6.37. HT/Au elektrodu ile $4,0 \times 10^{-4}$ M Fe^{2+} iyonuna ait log i_p -log V grafiği.....	138
Şekil 6.38. HT/Au elektrotla $4,0 \times 10^{-4}$ M Fe^{2+} iyonuna ait (a) i_p -log V ve (b) i_p - V ^{1/2} grafiği	139
Şekil 6.39. HDT/Au elektrodu ile pH 2,0 H_2SO_4 ortamına standart Fe^{2+} ilaveleriyle elde edilen kalibrasyon grafiği	140
Şekil 6.40. HDT/Au elektrodu ile pH 2,0 H_2SO_4 ortamına standart Fe^{2+} eklemeleriyle elde edilen SWV voltamogramları (tarama hızı 10mV/s), Fe^{2+} derişimi (μM) (1) 0,00 (2) 0,05 (3) 0,20 (4) 0,35 (5) 0,60 (6) 1,00 (7) 2,00 (8) 3,00 (9) 5,00 (10) 5,96 (11) 6,95 (12) 8,43 (13) 9,90 (14) 12,30 (15) 14,30 (16) 19,60 (17) 24,40 (18) 29,10 (19) 33,80 (20) 38,50.....	141
Şekil 6.41. HT/Au elektrodu ile pH 2,0 HClO_4 ortamına standart Fe^{2+} ilaveleriyle elde edilen SWV voltamogramları (tarama hızı 10 mV/s), Fe^{2+} derişimi (μM) (1) 0,00 (2) 0,10 (3) 0,30 (4) 0,40 (5) 1,00 (6) 1,48 (7) 1,96 (8) 2,44 (9) 2,91 (10) 6,77 (11) 8,69 (12) 10,06 (13) 12,50 (14) 15,34 (15) 19,1 (16) 20,97 (17) 21,90 (18) 23,76 (19) 25,62	143
Şekil 6.42. HT/Au elektrodu ile pH 2,0 HClO_4 ortamına standart Fe^{2+} ilaveleriyle elde edilen kalibrasyon grafiği	144
Şekil 6.43. HDT/Au elektrodu ile 1×10^{-4} M Hg^{2+} , Ag^+ , Ni^{2+} , Co^{2+} ve Mn^{2+} ; 1×10^{-5} M Cu^{2+} , Sn^{2+} ; 5×10^{-6} M Ca^{2+} ve Zn^{2+} iyonları içeren pH=2,0 H_2SO_4 + 5×10^{-3} M KCl ortamına Fe^{2+} ilaveleri ile elde edilen SWV voltamogramları, Fe^{2+} derişimi (μM) (1) 0,00 (2) 0,01 (3) 0,05 (4) 1,00 (5) 1,70 (6) 2,40 (7) 3,50 (8) 4,00 (9) 4,50 (10) 5,94 (11) 6,43 (12) 6,92 (13) 7,90 (14) 8,88 (15) 9,37 (16) 11,32	147
Şekil 6.44. HDT/Au elektrodu ile 1×10^{-4} M Hg^{2+} , Ag^+ , Ni^{2+} , Co^{2+} ve Mn^{2+} ; 1×10^{-5} M Cu^{2+} , Sn^{2+} ; 5×10^{-6} M Ca^{2+} ve Zn^{2+} iyonları içeren pH 2,0 H_2SO_4 + 5×10^{-3} M KCl ortamına standart Fe^{2+} ilaveleriyle elde edilen kalibrasyon grafiği	148
Şekil 6.45. HT/Au elektrodu ile 1×10^{-4} M Hg^{2+} , Ag^+ , Ni^{2+} , Co^{2+} ve Mn^{2+} ; 1×10^{-5} M Cu^{2+} , Sn^{2+} ; 5×10^{-6} M Ca^{2+} ve Zn^{2+} iyonları içeren pH=2,0 HClO_4 + 5×10^{-3} M KCl ortamına Fe^{2+} ilaveleri ile elde edilen SWV voltamogramları, Fe^{2+} derişimi (μM) (1) 0,00 (2) 0,01 (3) 0,05 (4) 0,20 (5) 0,74 (6) 1,14 (7) 1,38 (8) 2,95 (9) 3,54 (10) 4,13 (11) 4,42 (12) 5,30 (13) 5,89 (14) 6,57 (15) 7,45 (16) 8,23 (17) 8,81 (18) 11,42 (19) 12,10 (20) 13,06 (21) 14,02 (22) 14,98 (23) 16,89 (24) 18,80.....	149

Şekil

Sayfa

- Şekil 6.46. HT/Au elektrodu ile 1×10^{-4} M Hg^{2+} , Ag^+ , Ni^{2+} , Co^{2+} ve Mn^{2+} ; 1×10^{-5} M Cu^{2+} , Sn^{2+} ; 5×10^{-6} M Ca^{2+} ve Zn^{2+} iyonları içeren pH 2,0 HClO_4 + 5×10^{-3} M KCl ortamına standart Fe^{2+} ilaveleriyle elde edilen kalibrasyon grafiği. 150
- Şekil 6.47. HDT/Au elektrodu ile içme suyunda Fe^{2+} miktarının tayini için ilavelerle elde edilen SWV voltamogramları; 1) pH=2,0 H_2SO_4 , 2) 1 + 200 μL içme suyu, 3) 2 + 50 μL 1×10^{-3} M Fe^{2+} çözeltisi, 4) 3 + 25 μL 1×10^{-3} M Fe^{2+} çözeltisi, 5) 4 + 25 μL 1×10^{-3} M Fe^{2+} çözeltisi, 6) 5 + 50 μL 1×10^{-3} M Fe^{2+} çözeltisi, 7) 6 + 50 μL 1×10^{-3} M Fe^{2+} çözeltisi..... 153
- Şekil 6.48. HDT/Au elektrodu ile pH=2,0 H_2SO_4 ortamında içme suyuna Fe^{2+} ilaveleri ile elde edilen standart ekleme grafiği 153
- Şekil 6.49. HDT/Au elektrodu ile keçiboynuzu pekmezinde Fe^{2+} miktarının tayini için ilavelerle elde edilen SWV voltamogramları; 1) pH=2,0 H_2SO_4 , 2) 1 + 25 μL keçiboynuzu pekmezi, 3) 2 + 25 μL 1×10^{-3} M Fe^{2+} çözeltisi, 4) 3 + 25 μL 1×10^{-3} M Fe^{2+} çözeltisi, 5) 4 + 25 μL 1×10^{-3} M Fe^{2+} çözeltisi, 6) 5 + 25 μL 1×10^{-3} M Fe^{2+} çözeltisi, 7) 6 + 25 μL 1×10^{-3} M Fe^{2+} çözeltisi 154
- Şekil 6.50. HDT/Au elektrodu ile pH=2,0 H_2SO_4 ortamında keçiboynuzu pekmezine Fe^{2+} ilaveleri ile elde edilen standart ekleme grafiği..... 155
- Şekil 6.51. HT/Au elektrodu ile içme suyunda Fe^{2+} miktarının tayini için ilavelerle elde edilen SWV voltamogramları; 1) pH=2,0 H_2SO_4 , 2) 1 + 200 μL içme suyu, 3) 2 + 50 μL 1×10^{-3} M Fe^{2+} çözeltisi, 4) 3 + 25 μL 1×10^{-3} M Fe^{2+} çözeltisi, 5) 4 + 25 μL 1×10^{-3} M Fe^{2+} çözeltisi, 6) 5 + 50 μL 1×10^{-3} M Fe^{2+} çözeltisi, 7) 6 + 50 μL 1×10^{-3} M Fe^{2+} çözeltisi..... 156
- Şekil 6.52. HT/Au elektrodu kullanılarak pH=2,0 H_2SO_4 ortamında içme suyunda Fe^{2+} ilaveleri ile elde edilen standart ekleme grafiği..... 157
- Şekil 6.53. HT/Au elektrodu ile keçiboynuzu pekmezinde Fe^{2+} miktarının tayini için ilavelerle elde edilen SWV voltamogramları; 1) pH=2,0 H_2SO_4 , 2) 1 + 25 μL keçiboynuzu pekmezi, 3) 2 + 25 μL 1×10^{-3} M Fe^{2+} çözeltisi, 4) 3 + 25 μL 1×10^{-3} M Fe^{2+} çözeltisi, 5) 4 + 25 μL 1×10^{-3} M Fe^{2+} çözeltisi, 6) 5 + 25 μL 1×10^{-3} M Fe^{2+} çözeltisi, 7) 6 + 25 μL 1×10^{-3} M Fe^{2+} çözeltisi 158
- Şekil 6.54. HDT/Au elektrodu ile pH=2,0 H_2SO_4 ortamında keçiboynuzu pekmezine Fe^{2+} ilaveleri ile elde edilen standart ekleme grafiği..... 159

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler

Açıklamalar

C_{dl}	Elektriksel çift tabaka kapasitansı
E_{pk}^0	Standart indirgenme potansiyeli
E_p	Pik potansiyeli
E_{pa}	Anodik pik potansiyeli
E_{pk}	Katodik pik potansiyeli
i_{pk}	Katodik pik akımı
i_{pa}	Anodik pik akımı
k_0	Elektron transfer hız sabiti
R_{ct}	Yük transfer direnci
R_s	Çözelti direnci
Γ	Molekül sayısı
θ	Yüzeyin kaplanma oranı
W	Warburg direnci

Kısaltmalar

Açıklamalar

BR	Britton-Robbinson tamponu
CAM	Temas açısı ölçümü
CV	Dönüşümlü voltametri
EIS	Elektrokimyasal impedans spektroskopisi
HDT	1,6-hekzanditiyol
HDT/Au	1,6-hekzanditiyol/Altın
HT	1-hekzantiyol
HT/Au	1-hekzantiyol/Altın
LOD	Gözlenebilme sınırı
LOQ	Tayin sınırı
SAMs	Kendi kendine oluşan tek tabakalar

Kısaltmalar**Açıklamalar****SEM**

Taramalı elektron mikroskopisi

SWV

Kare dalga voltametrisi

XPS

X-ışınları fotoelektron spektroskopisi

1. GİRİŞ

Elektrokimyasal yöntemlerden analitik kimyada yararlanılması ile her iki alanın ortak bir çalışma alanı olarak elektroanalitik kimya alanı ortaya çıkmıştır. Elektroanalitik kimya alanı kapsamında çeşitli özelliklere sahip elektrot üretmek amacıyla yüzey modifikasyon çalışmaları yapılmaktadır. Bu nedenle, çeşitli modifikasyon yöntemleri gelişmekte ve bununla beraber, altın, platin ve camı karbon gibi katı elektrot yüzeyleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yüzeyler, çeşitli fonksiyonel gruplara sahip olan organik, inorganik veya biyolojik türlerle kaplanmaktadır. Yüzeyin bu şekilde modifiye edilmesiyle, istenilen özelliklere sahip, herhangi bir türe (metal, biyolojik vb.) karşı seçici ve duyarlı özellikte elektrot oluşturulabilmektedir.

Yüzey modifikasyonları çok çeşitli türler (tiyoller, iletken polimerler, schiff bazları ve taç eterler vb.) kullanılarak yapılmaktadır. Örneğin, tiyollerin yapılarında bulunan -SH grubunun altın yüzeyine kendiliğinden tutunabilme özelliğinin olması, 'kendiliğinden düzenlenen tek tabakalar (SAMs) yöntemi' ile yapılan yüzey modifikasyonlarında tiyolleri en çok tercih edilen maddeler yapmaktadır. SAMs yöntemi, maddelerin elektrot yüzeyine adsorpsiyonu yoluyla tutunmasına dayanan, uygulaması basit ve hızlı olan bir yöntemdir.

Bu çalışmada, yüzey modifikasyonunda tiyol ve ditiyol molekülleri kullanılarak, SAMs yöntemi ile Au elektrot yüzeyi modifiye edilmiştir. Bunun için;

- a. 1,6-hekzanditiyol (HDT) kullanılarak 1,6-hekzanditiyol-Altın (HDT/Au),
- b. 1-hekzantiyol (HT) kullanılarak 1-hekzantiyol-Altın (HT/Au)

yüzeyleri hazırlanmıştır. Çalışmalar,

- i. Au elektrot yüzeyinin modifikasyonu için uygun koşulların tespit edilmesi,
- ii. Modifiye edilmiş yüzeylerin elektrokimyasal, spektroskopik ve mikroskopik yöntemlerle karakterizasyonu,
- iii. Modifiye yüzeyin analitik uygulaması

olmak üzere 3 ana başlık altında yapılmıştır.

İlk adımda, yüzeyin modifikasyonu için Au elektrotlarının HDT ve HT tiyol çözeltilerinde bekletilmeleri için uygun olan süre belirlenmiştir.

Modifiye edilmiş yüzeylerin karakterizasyonu ilk önce elektrokimyasal yöntemlerle gerçekleştirilmiştir. Bunun için, ferrosen ve potasyum hekzasiyanoferrat(III) ($K_3[Fe(CN)_6]$) ortamında CV yöntemi ile yüzeyin bu redoks problemlerine karşı gösterdiği akım oluşumunu engelleme özellikleri, H_2SO_4 ortamında altının oksidasyonuna karşı gösterdiği engelleme etkisi, NaOH ortamında HDT ve HT tek tabakalarının elektrokimyasal desorpsiyonu incelenmiştir ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) yöntemi ile HDT/Au ve HT/Au yüzeylerinin karakterizasyonu yapılmıştır. Bu yöntemlerin her biri ile Au elektrot yüzeyinin HDT ve HT molekülleri ile kaplanma yüzdeleri hesaplanmış ve karşılaştırılmıştır. Ayrıca bu deneyler sonucunda, modifikasyon sırasında kullanılacak olan HDT ve HT tiyol çözeltilerinin, modifikasyon için en uygun olan derişimi belirlenmiştir. Yüzeylerin spektroskopik karakterizasyonu, X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS) ve taramalı elektron mikroskopisi (SEM) yöntemleri ile de gerçekleştirilmiştir. Yüzeyde oluşturulan tek tabakaların kalınlığı elipsometri ile belirlenmiş ve yüzeylerin temas açısı ölçümleri yapılmıştır.

Hazırlanan HDT/Au ve HT/Au elektrotlarının analitik çalışmalarda uygulanabilirliğini araştırmak amacıyla, belirli pH'da hazırlanmış farklı destek elektrolit ortamlarında, çeşitli biyolojik türlerin ve bazı metal iyonlarının, Au, HDT/Au ve HT/Au elektrotları yüzeyindeki elektrokimyasal davranışları incelenmiş ve birbiri ile karşılaştırılmıştır. Bu amaçla ilk önce 0,1 M pH 7,0 fosfat tamponu ve asidik ortam olarak pH 2,0 H_2SO_4 ortamları destek elektrolit olarak kullanılmış ve elde edilen sonuçlar değerlendirilmiştir.

Asidik ortamda, HDT/Au ve HT/Au elektrotları ile Fe^{2+} iyonunun Fe^{3+} iyonuna yükseltgenmesine ait pikinin akımı, Au yüzeyine göre daha büyük olduğu görülmüştür. Daha sonra, hazırladığımız HDT/Au ve HT/Au yüzeyleri ile Fe^{2+} iyonunun tayini için, destek elektrolit olarak uygun bir asidik ortam ve pH çalışması yapılmış olup, HDT/Au elektrodu ile pH 2,0 H_2SO_4 , HT/Au elektrodu ile pH 2,0 $HClO_4$ ortamlarında çalışmaya karar verilmiştir.

Belirlenen ortamlarda tarama hızı çalışması yapılmış olup, HDT/Au ve HT/Au elektrot yüzeylerinde Fe^{2+} iyonunun Fe^{3+} iyonuna yükseltgenmesi olayının difüzyon kontrollü olduğu belirlenmiştir.

Son aşamada Fe^{2+} iyonunun tayinine olası girişim etkileri incelenmiştir. Ardından, sentetik olarak sadece Fe^{2+} içeren çözelti ile içerisinde çeşitli metallerin varlığında bulunan Fe^{2+} çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltilerde bulunan Fe^{2+} miktarı standart ekleme metodu kullanılarak tayin edilip, % hata hesabı yapılmıştır. Gerçek numune olarak, içerisindeki Fe^{2+} miktarı üretici firma tarafından belirtilmiş olan keçiyoynuzu pekmezi ile içme suyu ele alınmıştır.

Modifiye elektrotların çeşitli alanlarda kullanımı söz konusudur. Birçok biyolojik türün (Goyal, Kumar, Singhal, 1998; Lisdat, Wollenberger, Makower, Hörtnagi, Pfeiffer, 1997; Mazzotta, Picca, Malitesta, Piletsky, Piletska, 2008) ve gümüş, altın, platin, paladyum, kalay, kobalt ve demir gibi metallerin (Ye, Yang, Wang, 1998; Hutton, Hocevar, Mauko, Ogorevc, 2006; Nowak ve Bobrowski, 2005; Ugo, Moretto, De Boni, Scopece, Mazzocchin, 2002) tayinleri modifiye eletrotlar ile mümkündür.

Bu çalışmada oluşturulan modifiye elektrotlar ile demir tayini yapılmıştır. Demir tayini, demirin canlı metabolizmasında bulunması ve önemli rol alması dolayısıyla ve toprak ve su gibi doğal çevre kaynaklarında rastlanması nedeniyle önemlidir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Elektroanalitik Kimyada Kullanılan Çeşitli Yöntemler Hakkında Genel Bilgiler

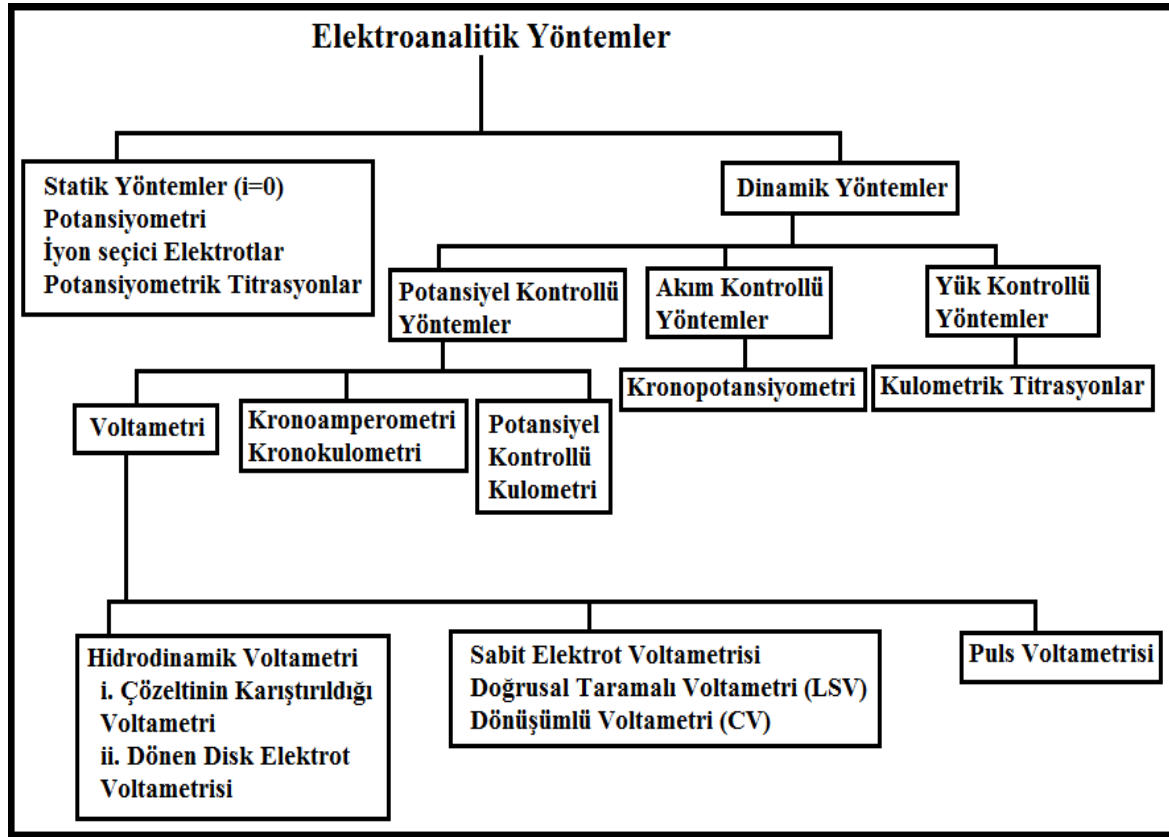
Elektrokimya büyük öneme sahip bir bilim dalı olup, elektrik enerjisini harcayan yada oluşturan (indirgenme-yükseltgenme) tepkimeleri inceler. Günlük hayatımızda enerji kaynağı olarak kullanılan akümülatörler ve piller kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine çevirir. Yüzeylerin metallerle kaplanmasında (nikelaj, kromaj, gümüş kaplamaları vs.) ve metal tuzlarından metallerin saf olarak elde edilmesinde elektroliz işleminden yararlanılır. Elektroliz işlemi sırasında elektrik enerjisi kimyasal enerjiye dönüşür. Ayrıca kendiliğinden gerçekleşen ancak istenmeyen bir olay olan korozyon, metal yada metal alaşımlarının bulundukları ortamın kimyasal etkileri ile aşınma durumudur. Korozyon da bir elektrokimyasal süreçtir.

Analitik kimyanın alt dallarından biri olan elektroanalitik kimya elektrot yüzeyi ve çözelti sistemi arasında elektriksel özelliklerinin ölçülmesi ve ölçülen bu özelliklerinden yararlanılarak maddelerin kalitatif ve kantitatif analizine dayanan teknikleri içeren, elektrokimya ile ilişkili bir bilim dalıdır. Bu alanda elektrokimyasal teknikler kullanarak yapılan çalışmalar ile analitik kimya ile ilgili olarak tayin yöntemlerinin geliştirilmesi amaçlanmaktadır.

Hemen hemen bütün elektroanalitik tekniklerde potansiyel, akım ve zaman parametreleri yer almaktadır ve tekniğin adı bu parametrelere göre verilmektedir. Örneğin potansiyel-akım parametrelerinden voltametrik yöntemlerde, zaman-akım parametrelerinden kronoamperometri yönteminde yararlanılmaktadır.

Elektroanalitik kimya içerisinde iki temel alt bilim dalı incelenebilir. Bunlardan biri hücre içinde gerçekleşen potansiyel değişimini ele alan potansiyometridir. Diğerisi ise uygulanan anodik ya da katodik potansiyellere karşılık meydana gelen akım değişimini inceleyen voltametridir. Her iki yöntemde de, elektrokimyasal hücre için iki veya üç elektrot ile bu elektrotların içine daldırıldığı elektrolit çözeltisi kullanılmaktadır. Analite cevap veren ve potansiyeli değişen elektrot, indikatör veya çalışma elektrodu olarak adlandırılır. Referans elektrot olarak adlandırılan diğer elektrot ise, sabit bir potansiyel değerine sahiptir ve çözeltinin özelliklerinden bağımsızdır.

Elektroanalitik yöntemlerin sınıflandırılması Şekil 2.1’de şema halinde gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Elektroanalitik yöntemlerin sınıflandırılması

Şekil 2.1’de verilmiş olan elektroanalitik teknikler çok sayıda inorganik ve organik maddenin kalitatif ve kantitatif tayinine olanak sağlar. Bu teknikler diğer analitik tekniklerden bazı üstünlükleri nedeni ile son yıllarda yaygın olarak kullanılmaya başlamıştır.

Bu üstünlükler şöyledir;

- Diğer tekniklerle analiz edilecek maddenin sadece toplam miktarı bulunabilirken, elektroanalitik tekniklerle bir maddenin veya iyonun toplam miktarının yanında istenilen yükseltgenme basamağı da tayin edilir. Örneğin, analiz edilecek madde, demir(II) ve demir(III)’de olduğu gibi farklı yükseltgenme basamağına sahip ise toplam demirin yanında bunların her biri ayrı ayrı da analiz edilebilir. Bu analiz tekniğine *türlendirme* denir.

- Elektroanalitik kimya alanında kullanılan cihazlar özellikle kromatografik ve spektroskopik cihazlara göre basit ve ekonomiktir.
- Elektroanalitik tekniklerle genellikle bir iyonun derişimi değil, aktivitesi ölçülür. Örneğin, fizyolojik amaçlarla kalsiyum, sodyum ve potasyum analiz edilirken, bunların vücuttaki aktiflikleri ölçülür. Bu durum derişim ölçülmesinden daha anlamlıdır.
- Elektroanalitik tekniklerde numune hazırlama işlemi çok kolaydır. Ekstraksiyon gibi zaman alıcı işlemlere gerek duyulmadan analiz yapılabilir.
- Az miktarda numune ile çalışılabilir.
- Yüksek doğruluk, kesinlik, hızlılık, duyarlılık, hassaslık ve seçiciliğe sahiptirler.
- Gözlenebilme sınırı (LOD) ve kantitatif tayin sınırı (LOQ) daha düşüktür.

Bu tez çalışması kapsamında elektroanalitik tekniklerden voltametrik tekniklerden yararlanılmıştır.

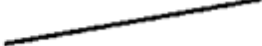
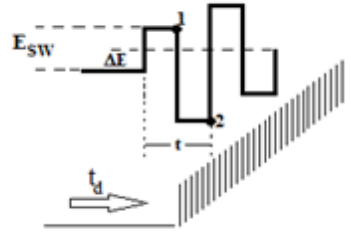
2.2. Voltametri ve Voltametrik Yöntemler

Voltametri, elektrokimyanın bir dalı olup 1920'li yılların başlarında Çekoslovak kimyacı Jaroslav Heyrovsky tarafından polarografinin keşfedilmesi ile gelişmeye başlamıştır. Polarografinin voltametrik tekniklerden farkı çalışma elektrodu olarak damlayan cıva elektrodun (DCE) kullanılmasıdır. Voltametri tekniklerinde ise çok çeşitli materyaller çalışma elektrodu olarak kullanılabilir. Bu durum voltametrik yöntemlere olan ilginin devam etmesine sebep olmaktadır. Yeni materyaller üreterek daha gelişmiş özelliklere sahip çalışma elektrodu elde etmek amaçlanmaktadır.

Voltametri, analitik kimya başta olmak üzere, biyokimya, fizikokimya ve inorganik kimya alanlarında, çeşitli ortamlarda meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme işlemlerinin incelenmesi amacıyla da kullanılmaktadır. Yüzeydeki adsorpsiyon işlemlerinin araştırılması ve kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrot yüzeylerinde gerçekleşen elektron aktarım mekanizmalarına ışık tutmak gibi analitik olmayan amaçlar için oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

Voltametrik yöntemler, elektrokimyasal bir hücreye potansiyel uygulanması sonucunda gerçekleşen elektrokimyasal değişim nedeniyle hücreden geçen akımın ölçüldüğü yöntemlerdir. Genellikle uygulanan bu potansiyel (E) ya da değişimi izlenen akım (i),

zamanın (t) bir fonksiyonudur. Voltametri de elde edilen akım–potansiyel (i - E) eğrisine *voltamogram* adı verilmektedir. Hücrede elektrolizin ortaya çıkmasına yol açan potansiyel, uyarıcı sinyal olarak nitelendirilebilir ve sinyalin zamanla nasıl değiştiği sinyalin dalga şeklini oluşturur. Şekil 2.2’de farklı dalga şekillerine göre voltametrik yöntemlerin çeşitleri ve adlandırılması verilmiştir.

Dalga	Tür	Elektroanalitik Yöntemler
	Sabit Potansiyel	Amperometrik titrasyon
	Doğrusal Potansiyel taraması	ASV ile toplama Kontrollü kulometri Tek tarama voltametrisi Polarografi
	Dönüşümlü Tarama	Dönüşümlü voltametri
	Genlik artması ile pulslar	Normal puls voltametrisi
	Doğrusal Potansiyel taraması	Diferansiyel puls voltametrisi
	Basamak	Hidrokinamik voltametri
	Basamak şeklinde ardarda eklenmiş simetrik pulslar	Kare Dalga voltametrisi

Şekil 2.2. Bazı voltametrik yöntemler için potansiyel uyarma sinyalleri ve kullanıldığı elektroanalitik yöntemler

Voltametrik yöntemler kullanılarak yapılan çalışmalarda üç elektrot içeren bir elektrokimyasal hücre kullanılır. Deneyler, bu hücrenin içerisinde iyonik bir elektrolit ortamı olmak üzere sulu veya susuz çözelti varlığında yapılır. Kullanılan bu çözeltiye destek elektrolit denir. Elektrokimyasal hücrede bir çalışma elektrodu, bir referans elektrot

ve bir karşıt elektrot bulunur. Çalışma elektrodu, yüzeyinde elektrokimyasal olayların gerçekleştiği elektrottur. Çalışma elektrodu yüzeyinde elektroaktif bir türün indirgenmesinden dolayı oluşan akım katodik akım, yükseltgenmesinden dolayı oluşan akım ise anodik akım olarak adlandırılır. Bir materyalin çalışma elektrodu olarak kullanılabilmesi için iletken olması ve çalışmak istenilen potansiyel aralığında inert olması gerekmektedir. Çalışma elektrodu olarak soy (inert) ya da soy olmayan metaller kullanılabilir. Au, Pt, Hg, ve camsı karbon elektrot (GCE) çalışma elektrotları olarak en yaygın kullanılanlar arasındadır.

Referans elektrotlar, potansiyeli deney süresince sabit kalan başka bir ifadeyle polarizlenmeyen elektrot olarak tanımlanır. Referans elektrodun potansiyeli akım, zaman, çalışılan ortam ve tür gibi çeşitli değişkenlerden etkilenmediği için, hücre içerisinde potansiyeli ölçülen diğer elektrotlarla karşılaştırma yapma görevi görür. Referans elektrot olarak, sulu ortam çalışmalarında standart hidrojen elektrot (SHE), doymuş kalomel elektrot (DKE) ve gümüş/gümüş klorür (Ag/AgCl) gibi elektrotlar kullanılabilmektedir. İdeal bir referans elektrot: tersinir olmalı, nernst eşitliğine uymalı, potansiyeli zaman ve sıcaklık değişimi ile üzerinden az miktarda akım geçmesi durumunda dahi değişmemelidir. Gümüş- gümüş klorür referans elektrot (Ag/AgCl), gümüş bir telin, elektrolitik yoldan gümüş klorür (AgCl) ile kaplanarak klor iyonu içeren bir çözeltiye daldırılmasıyla elde edilen bir elektrottur.

Hücre içerisinde kullanılan üçüncü elektrot ise yardımcı veya karşıt elektrottur. Karşıt elektrodun görevi, elektriğin sinyal kaynağından gelen elektronların çözelti içerisinde geçerek çalışma elektroduna aktarılmasını sağlamaktır. Genellikle üzerindeki potansiyel ölçülmez ve inert olması gerektiği için soy metallerden seçilir. Altın (Au) veya grafit karşıt elektrot olarak kullanılabilir olsa da genellikle platin (Pt) tercih edilir.

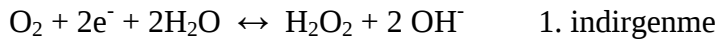
Elektrokimyasal hücre, analit ve destek elektrolitin aşırısını içeren bir çözeltiye daldırılmış iki veya üç elektrot içerir. Elektrokimyasal yöntemlerde kullanılan elektrot sistemine ikili veya üçlü elektrot sistemi adı verilir. İkili elektrot sistemi bir çalışma ve bir karşıt elektrottan oluşurken, üçlü elektrot sistemlerinde ilave olarak bir referans elektrot mevcuttur. Bazen elektrot terimi tüm yarı hücre için de kullanılır. Bir pilde elektronların üretildiği elektrot yani anot eksi (-) uç, elektronların tüketildiği yer yani katot artı (+) uçtur.

Voltametrik yöntemler kullanılarak yapılan çalışmalarda elektrokimyasal hücreler 5-50 mL çözeltiyi alabilecek büyüklükte ve yüzeyinde olabilecek adsorpsiyonun gerçekleşmemesi için camdan yapılır. Elektrotlar teflondan yapılmış ve üzerinde elektrotların içinden geçebileceği genişlikte birkaç giriş bulunan bir kapağa takılır. Hücredeki çözeltiden ince bir boru yardımıyla yüksek saflıkta azot veya argon gazı geçirilir. Bunun nedeni, çözeltide çözünmüş olarak bulunan ve belirgin bir şekilde indirgenme piki vermesinden dolayı yapılan analizleri olumsuz etkileyen oksijeni ortamdan uzaklaştırmaktır. Oksijen, asidik ve bazik ortamda aşağıdaki tepkimeleri verir;

Asidik çözelti ortamlarında;



Bazik veya nötral çözelti ortamlarında;



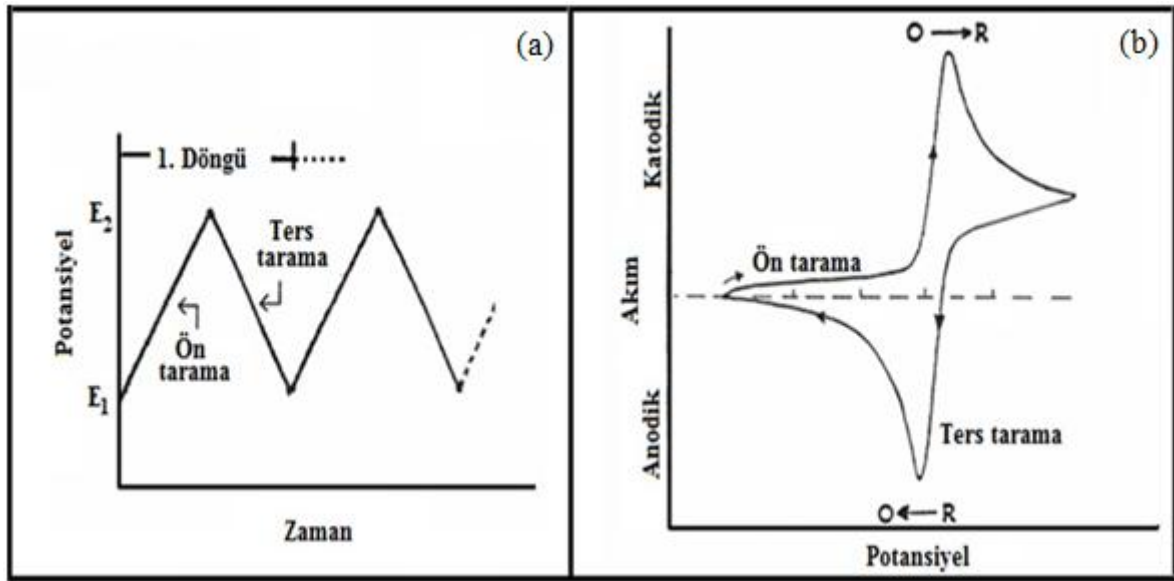
Aşağıda, voltametrde yaygın olarak kullanılan uyarma sinyallerinden ve kimyasal sistemlerin incelenmesinde uygulanan çeşitli elektrokimyasal yöntemlerden bu tez çalışmasında kullanılanlar kısaca anlatılmaktadır.

2.2.1. Dönüşümlü voltametri (CV)

Dönüşümlü voltametri, çözeltide ve çözelti-elektrot arayüzeyinde elektroaktif türlerin incelenmesi açısından kullanılabilecek en uygun elektroanalitik tekniklerden birisidir. Bu teknik kullanılarak, elektrot yüzeyinde gerçekleşen redoks tepkimelerinin mekanizmalarını aydınlatmak ve elektroaktif türlerin redoks özelliklerini karakterize etmek mümkündür. Bir türün hangi potansiyellerde ve kaç adımda indirgenip yükseltgendiğini ve bunun sonucunda oluşan indirgenme veya yükseltgenme ürünlerinin kararlı olup olmadığını anlamak mümkündür. Çalışma elektroduna ileri ve geri yönde bir potansiyel taraması uygulanmasıyla elde edilen akım-potansiyel eğrisine dönüşümlü voltamogram (CV) denir. CV voltamogramı yardımıyla tarama hızı, derişim, sıcaklık gibi çeşitli parametreler değiştirilerek aktif türün davranışı hakkında ayrıntılı bilgiler elde edilir.

Nicel tayinde dönüşümlü voltametri tekniğinin kullanımı seyrek olmakla beraber, elektrokimyasal tepkimelerle ilgili nitel bilgi edinilmek amacıyla en yaygın olarak kullanılan tekniktir. Bunun nedeni, dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak redoks olaylarının termodinamiği, elektron transfer tepkimelerinin kinetiği ve takip eden kimyasal tepkimeler ve adsorpsiyon olaylarıyla ilgili güvenilir bilgileri hızlı bir şekilde sağlamanın mümkün olmasıdır. Elektroanalitik çalışmalarda genellikle ilk olarak uygulanan tekniktir. Bu yöntem özellikle, elektroaktif türlerin indirgenme ve/veya yükseltgenme potansiyellerinin hızlı bir şekilde belirlenmesini ve ortamın redoks tepkimesine etkisinin değerlendirilmesini sağlar (Bard ve Faulkner, 1980: 5).

Şekil 2.3’de dönüşümlü voltametrde zamana karşı uygulanan potansiyel sonucunda elde edilen dönüşümlü voltamogram verilmiştir.



Şekil 2.3. (a) Dönüşümlü voltametrde potansiyel-zaman grafiği, (b) $O + ne^- \leftrightarrow R$ redoks tepkimesi için elde edilmiş CV

Dönüşümlü voltametrde üçgen dalga şeklinde bir potansiyel taraması yapılır. Çalışma elektroduna öncelikle başlangıç potansiyelinden (E_1) başlanıp, bir sınır potansiyeline (E_2) kadar doğrusal olarak artan bir potansiyel taraması uygulanır. Sonra potansiyel E_2 potansiyelinden E_1 potansiyeline doğru olacak şekilde geri çevrilir. Dönüşümlü voltametrde ileri yönde tarama yapılırken madde indirgenirse bir katodik pik (E_{pk} potansiyelinde), geri yöndeki potansiyel taramasında yükseltgenirse anodik pik (E_{pa} potansiyelinde) gözlenir.

2.2.2. Puls yöntemleri

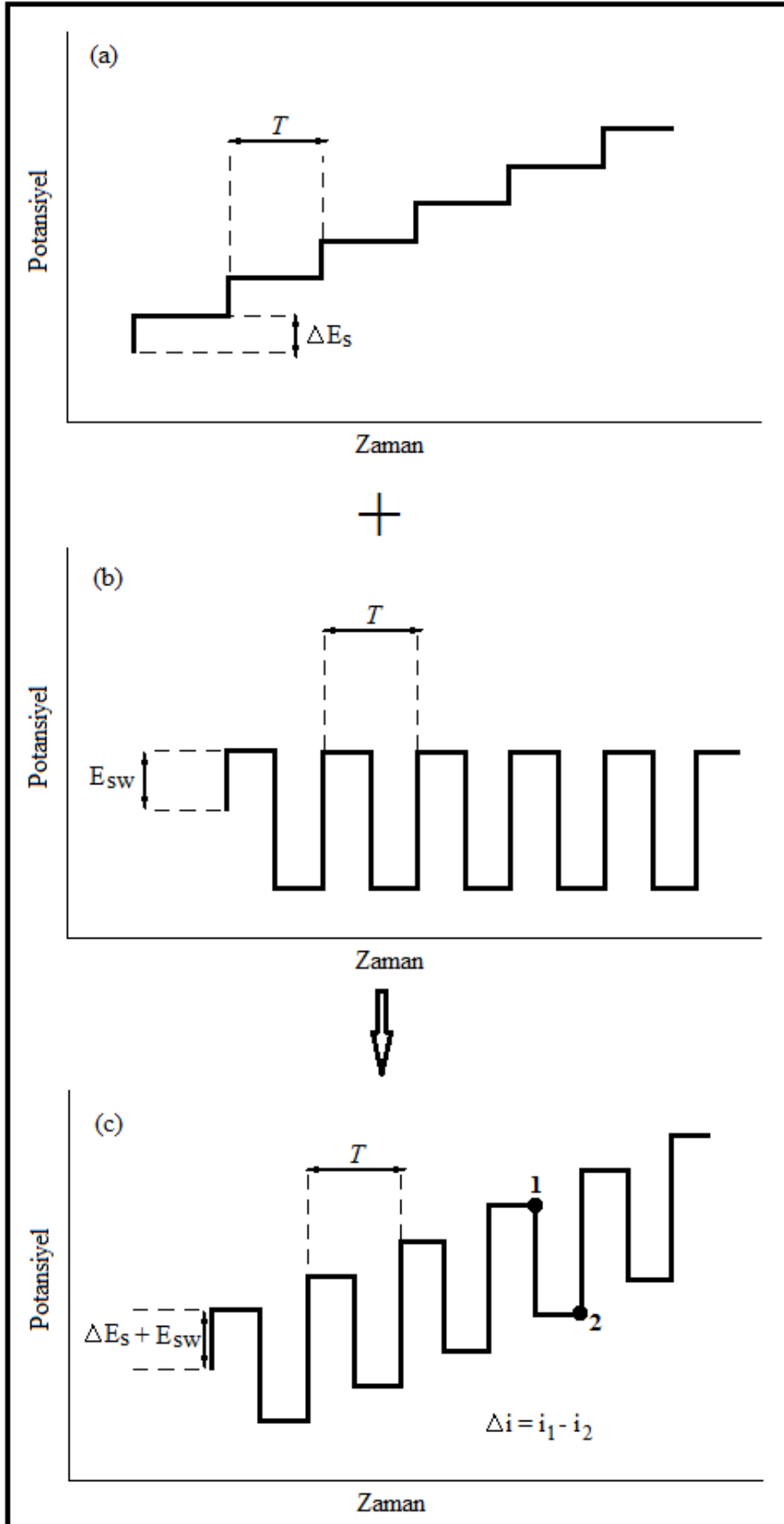
Voltametrizde puls yöntemleri genel kapsamda normal puls voltametrisi (NPV), diferansiyel puls voltametrisi (DPV) ve kare dalga voltametrisi (SWV) başlıkları altında incelenebilir. Voltametrik puls yöntemlerinin diğer voltametrik tekniklere üstün olma sebebi, akımın örneklendiği noktalarda kapasitif akımın oldukça küçük olmasıdır. Bu nedenle sinyal/gürültü oranı büyümüş ve böylece elektroaktif türlerin 10^{-7} - 10^{-8} M derişim aralığında tayinine imkan vermiştir. Bu tez kapsamında yapılan çalışmalarda puls yöntemlerinden SWV'den yararlanılmasından dolayı sadece bu yöntemin anlatımına yer verilmiştir.

Kare dalga voltametrisi

SWV tekniğı uygulaması açısından hızlı ve kolay bir teknik olduğu için nicel tayinlerde tercih edilen bir yöntemdir. Etkin tarama hızı, kare dalganın frekansı (f) ve basamak yüksekliğı (ΔE_s) değıştirilerek belirlenir. Böylece, birkaç saniye içinde voltamogramlar kaydedilebilmektedir. Bu, ortalama 2–3 dakikayı bulan diferansiyel puls voltamogramının tamamlanması ile karşılaştırıldığında, kare dalga voltametrisinin analiz süresini oldukça kısalttığıının bir göstergesidir (Wang, 2000: 5).

SWV yönteminin bir diğer üstünlüğü ise kare dalga yoluyla toplam akıma kapasitif katkıların en az seviyelere düşürülmüş olmasıdır. Böylelikle, tarama hızı ani bir şekilde arttırılıp, 1 V/s'lik tarama hızına kolaylıkla ulaşılabilir.

Kare dalga voltametrisinde net akım (Δi) ileri ve geri puls akımlarından daha büyüktür. Bu sebeple, voltametrik pik genellikle oldukça kolay okunmaktadır. Bu durum ise, hem yöntemin doğruluğunu arttırmakta hem de diferansiyel puls voltametrisine göre daha yüksek duyarlılığın elde edilmesini sağlamaktadır. Bu sayede, $1,0 \times 10^{-8}$ M'a yakın çok düşük tayin sınırlarına inilebilmektedir. İki teknik karşılaştırılırsa, kare dalga akımlarının benzer diferansiyel puls cevaplarından, tersinir sistemler için yaklaşık 4, tersinmez sistemler için ise yaklaşık 3,3 kat daha yüksek olduğu söylenebilir.

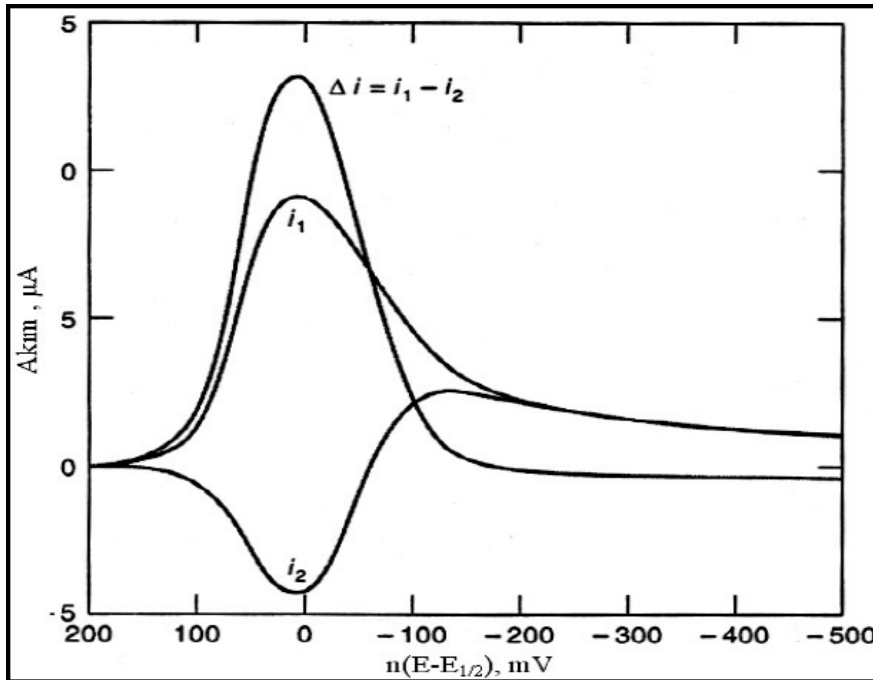


Şekil 2.4. Bir kare dalga voltametrisinde uyarma sinyalinin oluşumu (a) Basamak şeklinde uyarma sinyali, (b) Puls taraması (c) Uyarma sinyalinin üstüne puls taramasının bindirilmesi ile elde edilmiş kare dalga uyarma sinyalinin şekli ve akım ölçümü

Şekil 2.4c'de verilen kare dalga uyarımı, Şekil 2.4a'daki basamak sinyali ile Şekil 2.4b'deki puls taraması üst üste bindirilmesi ile elde edilir. Böylece SWV'de uygulanan dalga şekli, birbirine simetrik kare dalgalarından oluşan merdiven görünümündedir. Bir tane kare dalga tamamlanma süresine periyod denir ve T ile gösterilir. Puls periyodunu verir ve değeri yaklaşık 5 ms civarındadır. Birbirini takip eden kare dalgalar arasındaki yükseklik farkı ise basamaklı adım yüksekliğidir ve ΔE_s ile gösterilir. Her bir dalga'nın alt ve üst noktaları arasındaki farkın yarısına kare dalga genliği denir ve E_{SW} şeklinde gösterilir.

Kare dalga voltametrisinde akım ölçümleri ileri ve geri pulsların sonuna doğru t_s kadar bir zaman aralığında yapılır (Şekil 2.5). İleri puls için ölçülen akım i_1 , geri puls için ölçülen akım i_2 olmak üzere her bir kare dalga'nın *net akımı* $\Delta i = i_1 - i_2$ 'ye eşittir ve bu değere *ileri fark akımı* denir (Bard ve Faulkner, 2001: 833).

Tersinir bir reaksiyon için akım hesabı, kare dalga'nın anodik ve katodik bölgesindeki iki noktaya ait akım değerlerinin farkları alınarak yapılır ($\Delta i = i_1 - i_2$). Yani elektrot yüzeyinde gerçekleşen tepkimelerde yükseltgenme ve indirgenme ile oluşan akım farkları alınır. Akımlardan biri negatif olduğu için fark, akımların toplamını verir. Bu nedenle SWV'de özellikle tersinir sistemler için duyarlılık diğer yöntemlere nazaran daha yüksektir.



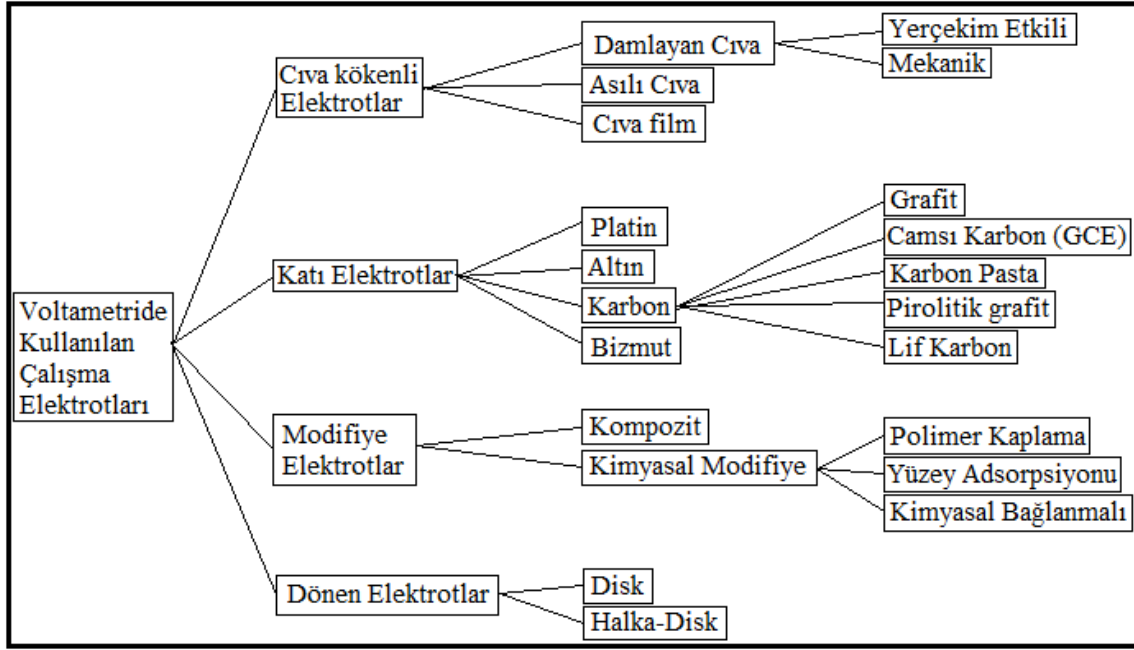
Şekil 2.5. Tersinir bir reaksiyon için kare dalga voltamogramı.
(i1: ileri yönde akım, i2: geri yönde akım, Δi : net akım)

2.3. Voltametrik Çalışmalarda Kullanılan Çözücü ve Destek Elektrolitler

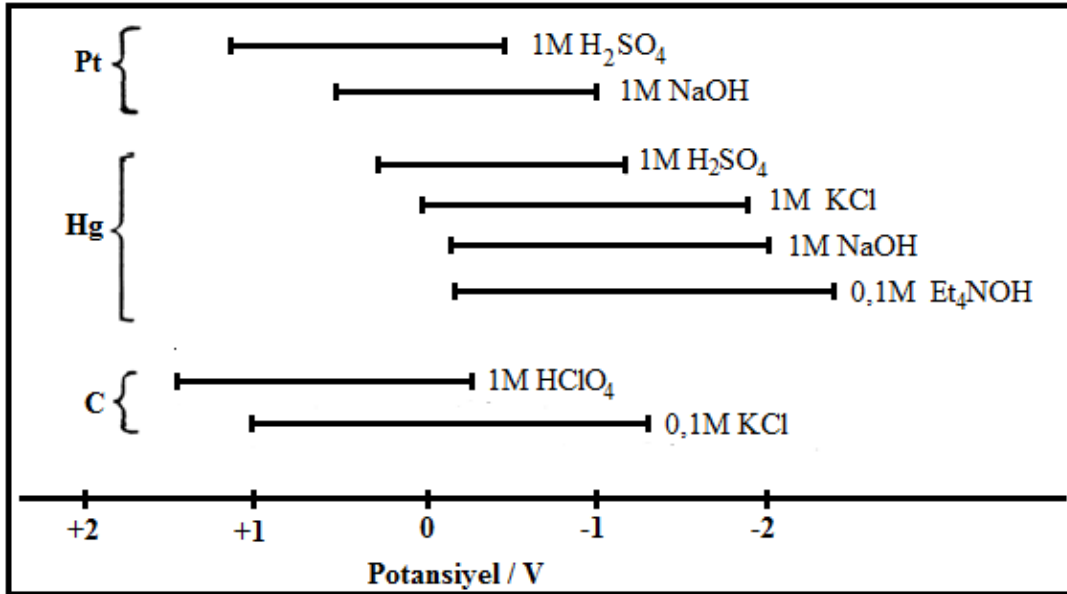
Elektrokimyasal çalışmalara başlarken ilk olarak çalışmaların yapılabilmesi için uygun bir çözücü ve destek elektrolitin belirlenmesi gerekir. Çözücülerde aranan temel özellik elektrik iletkenliğinin büyük olmasıdır. Bunun yanında seçilecek çözücünün elektrokimyasal ve kimyasal olarak inert olması, çözme gücünün iyi olması, kolay bulunabilmesi gibi özelliklere de sahip olması istenir. Polaritesi düşük çözücüler de kullanılabilir. Ancak ortamın iletkenliğini ve elektroaktif maddenin yalnızca difüzyonla taşınmasını sağlamak için ortama bir miktar destek elektrolit ilave edilir.

2.4. Voltametrik Çalışmalarda Kullanılan Çalışma Elektrotları

Çalışma elektrodunun türü ve yapıldığı malzeme, voltametrik yöntemin başarısını önemli ölçüde etkiler. Çalışma elektrodunun seçiminde, hedef analitin indirgenme-yükseltgenme davranışı ve ölçüm için gerekli potansiyel çalışma aralığında artık akım etkisi gözönünde bulundurulur. Bunun yanında çalışma elektrodunun potansiyel çalışma aralığı, iletkenliği, mekanik özellikleri, maliyeti, elde edilebilme kolaylığı, geometrisi ve kullanılabilirliği gözönünde bulundurulması gereken diğer önemli özelliklerdir. En yaygın kullanılan çalışma elektrotları arasında, civa (Hg) ve genellikle pozitif potansiyellerde çalışma imkanı sağlayan Pt, Au ve karbon (grafit, GCE) sayılabilir. Şekil 2.6'da voltametrik çalışmalarda kullanılan çalışma elektrotlarının genel sınıflandırılması görülmektedir. Şekil 2.7'de ise çeşitli destek elektrolit ortamlarında, Pt, Hg ve karbon (C) elektrotlar için DKE'a karşı potansiyel pencereleri görülmektedir.



Şekil 2.6. Voltametric kullanılan çalışma elektrotlarının genel sınıflandırılması



Şekil 2.7. Farklı destek elektrolit ortamlarında Pt, Hg ve C elektrotlar için çalışılabilecek potansiyel aralıkları

2.4.1. Cıva (Hg) elektrotlar

Cıvanın katodik potansiyel penceresinin oldukça geniş olmasından dolayı (yüksek hidrojen aşırı gerilimine sahip) çalışma elektrodu olarak sıklıkla tercih edilir. Ayrıca pürüzsüz yüzeye sahip olup, kolayca yenilenebilmesinden dolayı tekrarlanabilirliği yüksek çalışmalara olanak sağlar. Cıva elektrotların dezavantajları, cıvanın yükseltgenmesi

sebebiyle anodik çalışma aralığının dar olması ve toksik etkilerinin yüksek olmasıdır. Civa elektrot olarak en yaygın, damlayan civa, asılı civa damlası ve civa film gibi çeşitli şekillerde kullanılabilir. Damlayan civa elektrot, sıklıkla, polarografik çalışmalarda kullanılırken, dönüşümlü voltametri ve sıyırma analizlerinde asılı civa damlası tercih edilir.

2.4.2. Katı elektrotlar

Anodik potansiyellerde çalışma aralığı sınırlı olan civa elektrot karşısında, özellikle yükseltgenebilen bileşikler ile ilgili deneysel çalışmalarda, katı elektrotların çalışma elektrodu olarak kullanımı alternatif olmaktadır. Çoğunlukla karbon, platin ve altın, özel çalışmalarda ise gümüş, nikel ve bakır gibi çok sayıda katı malzeme çalışma elektrodu olarak kullanılabilir. Katı elektrotların kullanımında kullanım öncesi temizleme-parlatma işlemi önemli ve elektrot malzemesine özgüdür. Bu işlemler metal elektrotlarda mekanik parlatma yada potansiyel taraması olabilirken, karbon esaslı elektrotlarda çeşitli kimyasal, elektrokimyasal ve termal işlemler uygulanabilmektedir.

Karbon elektrotlar, geniş potansiyel penceresine sahiptirler. Bunun yanında, düşük artık akıma, düşük elektriksel direnç, zengin yüzey özelliklerine, ayrıca, çeşitli biyolojik veya metalik türlerin kantitatif tayinine olanak sağlamaları gibi sebeplerle elektrokimyasal çalışmalarda sıklıkla kullanılmaktadır. Fakat metal elektrotlara kıyasla karbon yüzeylerde, elektron transfer hızı düşüktür. En yaygın kullanılan karbon elektrotlar arasında camsı karbon, karbon pasta, karbon lif, karbon film ve diğer karbon karışımları sayılabilir. Camı karbon, yüzeyinde daha ufak gözeneklere sahip olması sebebiyle, diğer karbon elektrotlara göre daha yaygın kullanıma sahiptir.

Soy metallerden platin ve altın en yaygın olarak kullanılan metalik elektrotlardır. Bu elektrotlar çok olumlu elektron transfer kinetikleri ve çalışmak için geniş bir anodik potansiyel aralığı sağlar. Platin elektrotlara nazaran, altın olanlar daha inert olup bu yüzden kararlı oksit tabakaların biçimlendirilmesine veya yüzey kirliliğine daha az eğilimlidir. Altın elektrotlar, kendiliğinden oluşan organosülfür tek katmanlar için veya eser metallerin sıyırma ölçümleri için substrat olarak yaygın biçimde kullanılırlar (Wang, 2006: 134).

Altın belli bir derişime kadar oksijeni soğurmadığı için, kimi çalışmalarda platine göre daha iyi bir elektrot malzemesidir. Ayrıca yüzeyi kimyasal işlemlerden geçirilerek

(modifiye edilerek) de kullanılmaktadır. Yüksek akım değerlerinde, 1 M HClO_4 çözeltisinde altın elektrodun anodik sınırı +1,5 V olmasına karşın; küçük akım değerlerinde bu sınır +0,8 V' dur. Çünkü +0,8 V' da elektrot yüzeyinde altın oksit oluşur. Bu oluşum, küçük de olsa bir akıma neden olur. Dolayısıyla küçük akım koşullarında göz ardı edilmemesi gerekir. Klorürlü ortamlarda ise, altının klorür ile kararlı kompleksler oluşturması nedeniyle anodik sınır +0,6 V değerine kadar kayar.

2.4.3. Dönen elektrotlar

Dönen elektrotlar; döner disk ve halka-disk elektrotlar olmak üzere ikiye ayrılır. Bu elektrotlar platin gibi bir metal veya camsı karbondan yapıp, bir motor sistemi ile dönme hızları kontrol edilir.

Dönen disk elektrotlarda elektroda madde taşınması konveksiyonla sağlandığından durgun elektrotlardan daha büyük bir akım yoğunluğu sağlarlar. Bu nedenle, bu tür elektrotlarla yapılan ölçümlerde duyarlık daha yüksektir. Halka-disk elektrotlar, ortadaki diskten elektriksel olarak yalıtılmış ve belli bir uzaklıkta halka şeklinde ikinci bir elektrot içerirler. Bu elektrot ikilisi kullanıldığında, disk elektrotta elektrokimyasal olarak oluşan tür, elektrodun dönme hareketiyle halka elektroda doğru taşınarak tekrar eski haline dönüp dönmediği ve buna bağlı olarak detaylı kinetik çalışma imkanları sunar.

2.4.4. Modifiye elektrotlar

Kimyasal maddelerin elektrot yüzeyine tutunmasıyla, elektrot yüzeyinde bir tabaka oluşmaktadır. Bu şekilde yeni bir elektrot elde etme yöntemine *modifikasyon* denir. Oluşan elektroda ise modifiye elektrot denir (Büyükçelebi, 2009).

Modifiye elektrot araştırmaları son yılların oldukça popüler konularından biridir. Voltametrde kullanılan elektrotların çalışma koşullarının sınırlı olmasından dolayı elektrotların kimyasal ya da elektrokimyasal nitelikleri değiştirilerek modifiye elektrotlar geliştirilir. Genel olarak elektrot yüzeyinde ön deriştirme sağlayan kimyasal maddelerle işlem ya da elektrot yüzeyinin elektron aktarma niteliğini değiştiren işlem (elektrokataliz) yapılarak hazırlanır. Ön deriştirme amacıyla modifiye elektrotlar; örnek ve destek elektrolitin bulunduğu ortamda biriktirme yapıldıktan sonra yine aynı ortamda voltametrik

analiz yapılarak veya örnek ortamında ön deriştirme yapıldıktan sonra, elektrot saf su ile yıkanıp, ayrı bir destek elektrolit ortamına alınarak voltametrik analizin yapılması şeklinde kullanılırlar (Tural, Gökçel, Ertaş, 2003: 131).

Modifiye elektrotlar ve bu elektrotların hazırlanışları ile ilgili olarak 3.Bölümde daha kapsamlı bilgi verilmektedir.

2.5. Demir ve Önemi

Demir, yer kabuğunda en fazla bulunan metal olup yer kabuğunun % 5,1'ini oluşturur. Ayrıca dünyada oksijen, silisyum ve alüminyumdan sonra en çok bulunan elementtir.

Demirin insan vücudu için önemi oldukça fazladır. Kanda oksijeni taşıyan kırmızı kan hücrelerinin ve çeşitli enzimlerin üretiminde, B vitaminlerinin kullanımında ve bakır, kalsiyum gibi minerallerin emiliminde görev alır. Pek çok protein için biyokimyasal proseslerin büyük bir kısmında kofaktör olarak davranır. Bu prosesler oksijen transferi, elektron transferi ve oksidoredüktaz katalizi proseslerini içerir (Cowan, 1997). Demir minerali, bağışıklık sistemini güçlendirerek hastalıklardan korunmaya yardımcı olur. Vücut direncini arttıran demir yorgunluğa karşı etkilidir. Demir minerali vücudun büyümesine de yardım eder. Bu nedenle, özellikle gelişme çağındaki çocuklar için vücut ve beyin gelişimi açısından çok önemlidir (Yılmaz, 2000).

Ayrıca demir, DNA sentezi ve pekçok yaşamsal önemi olan enzimin yapı ve fonksiyonu için gereklidir. Kolaylıkla ferröz (Fe^{2+}) ve ferrik (Fe^{3+}) şeklinde değişebilen redoks kimyası ile, insan varlığı demire bağımlıdır ve demir metabolizmasındaki değişiklikler insan sağlığını önemli şekilde etkilemektedir (Ponka, 1997; Ponka, 1988; Andrews ve Bridgens, 1998).

2.5.1. Demir metabolizması

Demir metabolizmasının düzenlenmesi son derece kontrollü bir prosestir. Sağlıklı yetişkin bir insan, hemoglobin ve protein deposu olarak 4 g demir ihtiva eder (Malone, 2007; Bertini ve diğerleri, 2007; Sivaraman vd., 2014). Demir eksikliği ve buna bağlı olarak oluşan kansızlık (anemi) ise demir eksikliği anemisi olarak adlandırılır. Genellikle kadınlarda demir eksikliği erkeklerden daha fazla görülür.

Bununla beraber, canlı hücrelerde demir iyonlarının aşırı miktarda birikmesi ve reaktif oksijen türlerin oluşumuna sebep olur. Bu reaktif türler, lipitlere, nükleik asitlere ve proteinlere zarar verebilir. Ayrıca demir iyonlarının hücre üzerindeki toksik etkisi, alzheimer, parkinson ve huntington (genetik bir nörolojik hastalık) gibi bir çok ciddi hastalığa neden olur (Burdo ve Connor, 2003; Bonda ve diğerleri, 2011; Pithadia ve Lee, 2012).

Besinlerden alınan +3 değerlikli demir, mide sıvısının düşük pH değerine sahip olması, askorbik asit (C vitamini) ve sülfidril gruplarının varlığı gibi etkilerle +2 değerlikli demire indirgenir. Çeşitli demir kaynaklarından insan vücuduna alınan demirin midede emilimi az düzeydedir. Demir emiliminin büyük kısmı ince bağırsağın üst kısımlarında emilir.

2.5.2. Vücutta demir eksikliği

Demir eksikliği; halsizlik, yorgunluk, solgunluk, sinirlilik, konsantrasyon bozukluğu, kalp çarpıntısı, bağışıklık sisteminde zayıflık, saçlarda ve kemiklerde kırılabilirlik gibi sorunlara yol açar. Ayrıca, saç dökülmesi, saçlarda ve tırnaklarda çatlama, dudak kenarlarında yaralar ve yutma güçlüğü gibi şikayetlere sebep olabilmektedir. Gebelikte, bebeklerde ve çocuklarda demir ihtiyacı daha fazla olduğu için özellikle bu dönemlerde demir eksikliği sonucu oluşabilecek gelişim bozukluklarının önüne geçmek için yeterli miktarda demir alınmalı, gerekirse demir hapları ya da şurupları ile demir takviyesi yapılmalıdır. Yetişkinlerde erkeklerin günlük demir ihtiyacı ortalama 8-10 mg kadardır. Bu miktar gebelik, emzirme ve özel dönemlerinden dolayı kadınlarda biraz daha fazladır (Yılmaz, 2000).

Demir minerali, tiroit bezinde bulunan tiroit peroksidaz enziminin yapısında bulunur. Tiroit hormonlarının yapımında görev alan bu enzim tiroit bezinin iyi çalışmasında görevlidir. Demir eksikliği durumunda tiroit peroksidaz enzimi iyi çalışmaz ve tiroit hormonlarının üretiminde bozukluklar meydana gelir. Ancak bu durum, demir eksikliği ortadan kaldırıldığında düzelir.

Demir eksikliğin en önemli nedeni, diyetle alınan demir ile, büyüme ve metabolik fonksiyonlar için ihtiyaç duyulan demir miktarı arasındaki dengesizliktir. Erişkinlerde eritrosit yapımı için gereken demirin %95'i yaşlı eritrositlerin yıkımından sağlanırken,

çocuklarda hızlı büyüme nedeniyle yıkılan eritrositlerden sağlanan demir miktarı, sadece %70'dir. Bu dönemde eritropoez ve diğer yaşamsal fonksiyonlar için gereken demirin %30'u diyetle alınması gerektiğinden, yetersiz beslenme durumu kolaylıkla demir eksikliğine neden olabilmektedir (Andrews ve Bridgens, 1998).

Çocukluk döneminde oluşabilecek demir eksikliği sonradan eksiklik giderilse dahi, yıllarca devam edecek hatta erişkin yaşama yansıyacak mental bozukluklara neden olabilir (Andrews ve Bridgens, 1998; Soemantri, Pollit, Kim, 1985). Erişkin yaşamda demir eksikliği, iş performansında azalma üretim gücünde düşmeye yol açtığı için ekonomik kayıplara neden olmaktadır. Erken gebelik döneminde demir eksikliği; prematürite ve düşük doğum ağırlıklı bebeklerin doğmasına yol açar (Andrews ve Bridgens, 1998).

Gelişmekte olan ülkelerde düşük proteinli diyetteki inorganik demirin iyi emilmemesine bağlı yüksek sıklıkta demir eksikliği görülürken (Andrews ve Bridgens, 1998; Soemantri, Pollit, Kim, 1985; Cin, Çavdar, Arcasoy, 1978), gelişmiş ülkelerde etle beslenme oranının yüksek oluşu, etle alınan hem proteinin çok daha yüksek oranda emilimi nedeniyle demir eksikliği görülme oranı çok azalmaktadır (Andrews ve Bridgens, 1998; Soemantri, Pollit, Kim, 1985; Cin, Çavdar, Arcasoy, 1978; Uzel, Conrad, 1998). Bu ülkelerde artan vücut demirinin zararlı etkileri tartışılmaya başlanmıştır. Demir fizyolojik olarak esansiyel fakat biyokimyasal olarak tehlikelidir. Diyetle alınan demirin %10'u emilmekte fakat demirin fazlası organizmadan kolaylıkla atılamamaktadır. Organizmada eğer kayıp yoksa, ilerleyen yaşla birlikte demir depoları artar. Eskiden ne kadar olursa o kadar iyi denilirken, bugün sağlıklı bir kişide fazla demir deposuna ihtiyaç olmadığı bilinmektedir.

2.5.3. Demir kaynakları ve günlük demir ihtiyacı

En önemli demir kaynakları önem sırasına göre, et, karaciğer, yumurta, böbrek, pekmez, kuru meyveler, yeşil yapraklı sebzelerdir. Demir bakımından zengin olan diğer besinler arasında, kuru fasulye, kırmızı mercimek ve bezelye gibi baklagiller de sayılabilir. Demir insan vücudunda her hücrede bulunan bir mineraldir. Demir, hem fiziksel hem de ruhsal sağlık açısından hayati önem taşımaktadır. Bunun yanında yetersiz demir alımı demir eksikliğine sebep olabilir. Bu yüzden insanların günlük alması gereken demir miktarı çok önemlidir. Çizelge 2.1'de bu miktarlar verilmiştir.

Çizelge 2.1. Günlük olarak alınması gereken demir miktarları

Yaş Aralığı	Günlük ihtiyaç duyulan demir miktarı (mg)
0-6 ay	10
6-12 ay	15
1-3 yaş	15
4-10 yaş	10
11-18 yaş erkek	18
19 yaş üstü erkek	10
11-50 yaş kadın	18
Gebe kadın	45-60
Emziren kadın	45-60

2.5.4. Vücutta demirin depo edilmesi

İnsan vücudundaki demirin %68,3'i hemoglobinde, %4'ü miyoglobinde, %1'i çeşitli hem bileşiklerinde ve %1'i de plazmada transferrine bağlı olarak bulunur. Transferrin, plazmada ilgili dokulara demir taşınmasından sorumlu bir proteindir. Demirin geri kalan kısmı retiküloendotelial sistem ve karaciğer parankim hücrelerinde (bunlara hepatosit denir) ferritin olarak depo edilmektedir. İnsan vücudunun en fazla demir bulunduran kısmı olan hemoglobin, kan globulini olup kana kırmızı rengini verir. Oksijen taşımakla görevlidir ve alyuvarların yapısında bulunan porfirin türevi bir protein yapısında miyoglobin, yoğun olarak kırmızı kaslarda bulunur ve protein yapısında olup kaslarda oksijen tutulumunu sağlar.

Hücre sitoplazmasında demir, apoferritin ile bağlanarak ferritini yapar ve dokulardaki başlıca demiri oluşturur. Böylece demir, büyük oranda depolarda ferritin şeklinde depo edilir. Bu nedenle ferritin şeklinde depolanan demire “depo demir” adı verilir. Ferritin molekülü, 4500 kadar demir atomu içerebilir. Ferritinde iki demir bağlama bölgesi vardır. Normal koşullarda % 35'i demirle doymuş haldedir. Kandaki fazla demirin çok az bir kısmı ise, karaciğer, dalak ve kemik iliğinde hemosiderin şeklinde depo edilir. Hemosiderin, fizyolojik koşullarsa, kemik iliği, dalak ve karaciğerdeki retiküloendotelial hücrelerde, patolojik olarak ise hemen bütün beden hücrelerinde bulunan, depolanmış demir molekülleridir. Fazla miktardaki hemosiderin, dokuları yıkıma uğratarak hemokromatoza neden olur (Yılmaz, 2000).

2.5.5. Çevre açısından demirin önemi

Demir (II)'nin miktarı havalandırılmış sularda çok yüksek değildir. Buna karşın yeraltı sularında (özellikle de tutucu tabakalarda), uygun çözünürlük koşullarında yüksek derişimde demir (II)'ye rastlamak mümkündür. Suda Fe^{2+} veya Fe^{3+} kolloidal formda, karmaşık organik mineraller veya hidroksiti şeklinde bulunmaktadır (Yılmaz, 2000).

Musluk suyundaki varlığı, koagulasyon etkisi (sularda bulunan ve kolloidal boyutta bulunan taneciklerin çeşitli kimyasallar varlığında çökmesi), pH seviyesinin iyi kontrol edilmemesi veya işleme sürecindeki bir aksaklığa işaret eder. İçme suyundaki miktarı genellikle 0,3 mg/L düzeyinin altındadır. Demir, insan vücudunun işlevi için gerekli bir element olup ona bağlı zehirlenmelere nadir olarak rastlanmaktadır. 0,3 hatta 0,1 mg/L üzerindeki demir varlığı renk, leke, tat bakımından ve tüketici açısından olumsuzluklar yaratır (Çınar, 2008).

İçme sularında bulanıklık istenmeyen bir durumdur. Olabilecek bir bulanıklığın nedeni suyun içindeki askıdaki maddelerdir. Kil, silis, kalsiyum karbonat, demir, mangan sülfür gibi maddeler bulanıklığa sebep olurlar.

Canlı hayatındaki önemi nedeniyle ve giderek artan çevre kirliliğinin ve etkilerinin araştırılması amacıyla demir tayini önemlidir. Gıda maddelerinde, çevresel numunelerde ve diğer pek çok alanda eser metal tayini çalışmalarına son derece büyük yer verilmektedir.

3. ELEKTROT YÜZEYİ MODİFİKASYONU VE KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ

3.1. Elektrot Yüzeyi Modifikasyonu

Kullanılan elektrot materyallerinin cıva, karbon, altın, platin ve diğer bir kaç metalle sınırlı olması dolayısıyla, bu elektrotlar modifiye edilmiş ve yeni yüzeyler elde edilmiştir. Son yıllarda modifiye edilerek elde edilmiş yeni yüzeyler ile yapılan çalışmalar çok çalışılan konular arasına girmiştir.

Elektrot yüzeylerinin kimyasal olarak modifiye edilmesi ile orijinal yüzeylerin kararlılık, seçicilik ve duyarlılık gibi özelliklerinin geliştirilmesi mümkündür. Modifikasyon ile bir iletken taban malzeme yüzeyi, özel bir amaç için farklı özelliğe sahip bir yüzeye dönüştürülür. Dolayısıyla modifikasyon işleminde, yüzeye tutturulacak olan malzeme ve modifikasyon metodu, hazırlanan modifiye yüzeyin kullanım amacına uygun olarak seçilmelidir.

Çok çeşitli yöntemler kullanılarak hazırlanabilen modifiye elektrotlar ile çoğu elektroanalitik problemin çözümü, yeni analitik uygulamaların temellerinin oluşturulabilmesi ve farklı sensörlerin tasarlanabilmesi mümkün olabilmektedir. Ayrıca modifiye elektrotlar kullanılarak, elektron transfer tepkimelerinin hızlandırılması, seçimli biriktirme çalışmalarının yapılabilmesi ve seçici membranların hazırlanabilmesi mümkündür. Yeni elektrot yüzeylerinin tasarlanmasının faydalarını gösteren diğer önemli uygulamalar arasında, elektrokromik rol oynayan (uygulanan potansiyelle renk değiştiren) aygıtlar, kontrollü ilaç salınımları, elektrosentezler ve korozyon çalışmaları sayılabilir. Modifiye elektrotlar, bilinen klasik elektrotlara göre çok daha avantajlıdır.

Elektrot yüzeyi polimer bir filmle kaplandığında yüzey özellikleri kontrol edilebildiğinden bu elektrotlar elektroanaliz amacıyla kullanılabilir. Eser miktardaki iyonların seçimli ve duyarlı olarak belirlenmesini amaçlayan analitik yöntemlerin gelişmesinde kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrotlar büyük bir potansiyel oluşturmaktadır. Bundan başka elektrokimyasal tepkime hızının denetlenmesi gibi istenilen özellikleri elde etmekte de kullanılır. Ayrıca elektron aktarım tepkimelerinin hızlandırılması, seçimli biriktirme ve

elektrot yüzeyine biyolojik reaktiflerin tutturulmasıyla elde edilen biyosensörlerle yapılan çalışmalar polimer film elektrotlarının uygulamalarına örnektir (Gökdoğan, 2004).

Modifiye elektrotların klasik elektrotlara göre avantajları şunlardır;

- Klasik elektrot materyali sayısı kısıtlı iken, modifikasyonda kullanılabilecek kimyasal madde sayısının çok fazla olması dolayısıyla oluşturulabilecek yüzey sayısı sınırsızdır. Modifikasyon yöntemi ile elektrot çeşitliliği arttırılabilmektedir.
- Yüzeyin elektron aktarım hızı elektrot yüzeyi kaplanarak değiştirilebilir.
- Elektrokatalitik özelliği yüksek olan yüzeyler elde edilerek, belirli türlere karşı elektrodun duyarlılığı arttırılabilir. Elektrokataliz, tayini yapılmak istenilen türün, aşırı geriliminin düşmesi ile türün daha yüksek bir seçicilikle tayininin yapılmasına olanak sağlar.
- Modifiye edilmiş yüzey ile elektron aktarım mekanizması açıklanabilir.
- Modifikasyon ile malzeme yüzeyi korozyona ve dış etmenlere karşı daha dirençli olur.
- Enzimlerin modifiye elektrot yüzeyine veya polimer yüzeyine tutturulması ile (immobilizasyon) biyosensör yapımı kolaylaştırılabilir.

Modifiye edici malzeme olarak kullanılabilen türler en genel kapsamda,

- Polimerler,
- Schiff Bazları,
- Taç Eterler,
- Podandlar,
- Tek ve çok duvarlı karbon nanotüpler ve bunların kompozitleri,
- Biyolojik moleküller (Nükleik asitler, amino asitler v.b),
- Jeller

olarak sınıflandırılabilir.

3.2. Yüzey Modifikasyon Yöntemleri

Elektrot modifikasyonunda moleküllerin yüzeye tutturulması işlemi, fiziksel adsorpsiyon, kimyasal adsorpsiyon ve iletken film halinde yüzeyde biriktirme halinde sınıflandırılabilir.

Fiziksel adsorpsiyonda molekül yüzeye fiziksel yolla tutunur. Bu sırada kovalent bağ meydana gelmez. Bu tür bağlanma çok zayıf olabileceği gibi (tersinir adsorpsiyon) çok kuvvetli de olabilir (tersinmez adsorpsiyon). Modifikasyonda amaca uygun çeşitli yöntemler kullanılabilir. Bunlar;

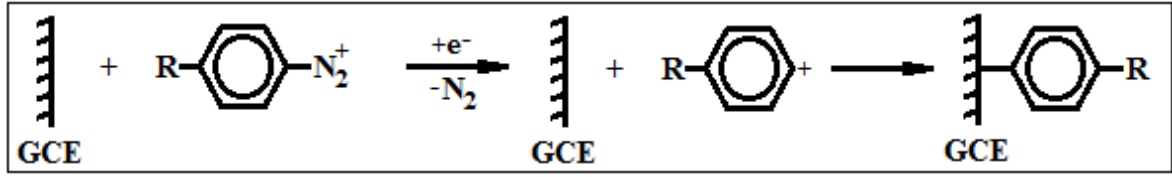
- Elektrokimyasal indirgenme (diazonyum tuzu indirgenmesi)
- Elektrokimyasal yükseltgenme (amin, alkol yükseltgenmesi)
- Langmuir-Blodgett (LB)
- Kendiliğinden düzenlenen tek tabakalar (SAMs)
- Karbon nanotüp (KNT) modifikasyonu
- Metal nanoparçacık modifikasyonu

olarak sıralanabilir (Vasanth ve Chen, 2005; Üstündağ, Turan, Solak, Kılıç, Ayseven, 2009; Valerio, Abrantes, Viana, 2008). Aşağıda bu yöntemler arasından en çok kullanılanları hakkında bilgi verilmiştir.

3.2.1. Elektrokimyasal indirgenme (diazonyum tuzu indirgenmesi)

Modifikasyonda en çok başvuru alan yöntemlerden biri, elektrokimyasal indirgenme yöntemi olarak bir organik molekülün diazonyum tuzunun sulu veya susuz ortamlarda indirgenmesiyle çözeltide bir aril radikali oluşturulması ve bu radikallerin elektrot yüzeyine kovalent bağlarla bağlanmasıdır (Kullapere ve diğerleri, 2009).

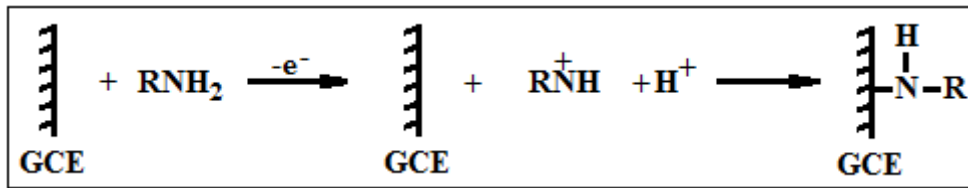
Diazonyum tuzu indirgenmesi metodu ile oldukça kararlı yüzeyler elde etmek mümkündür. Amin grubu ihtiva eden aromatik bir maddeden yola çıkarak diazonyum tuzu sentezlenir. Sentezlenen diazonyum tuzunun genellikle susuz ortamda çözeltisi hazırlanarak voltametrik hücreye yerleştirilir. Dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak çözeltide negatif potansiyel uygulanması ile birlikte diazonyum grubundan N_2 gazı ayrılır ve oluşan radikal elektrot yüzeyine kovalent olarak bağlanır. Şekil 3.1’de GC elektrodun diazonyum tuzu indirgenmesi ile modifikasyonu şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.1. GCE elektrodunun diazonyum tuzu indirgenmesi yöntemi ile modifikasyonu

3.2.2. Elektrokimyasal yükseltgenme

Elektrokimyasal yükseltgenme yöntemi kullanılarak, amin (Ghilane, Martin, Randriamahazaka, Lacroix, 2010) ve alkol grubu içeren bileşikler ve inorganik kompleksler sulu ortamda GCE ile Pt veya Au gibi metal bir çalışma elektroduna CV yöntemi uygulanarak tutturulabilmektedir. Molekül genellikle ilk taramada yüzeye bağlanır ve sonraki döngülerde pıkk gözlenmez. Aynı zamanda pirol, anilin ve tiyofen gibi monomerlerin pozitif potansiyellerde elektrot yüzeylerinde elektropolimerizasyonu gerçekleşebilmektedir. Amin yükseltgenmesi yönteminde ortamda oluşan amin radikali yüzeye kovalent bağla bağlanır. Amin yükseltgenmesi ile kaplanan elektrot kararlı olmayabilir, bu yüzden bu şekilde elde edilen modifiye elektrodun, kaplandıktan hemen sonra kullanılması gerekmektedir. Alkol yükseltgenmesinde ise hidroksil gruplarından elektrot yüzeyine bağlanma söz konusudur. Alkol yükseltgenmesi ile modifikasyonda da aynı amin yükseltgenmesinde olduğu gibi sulu ortamda çalışılır.

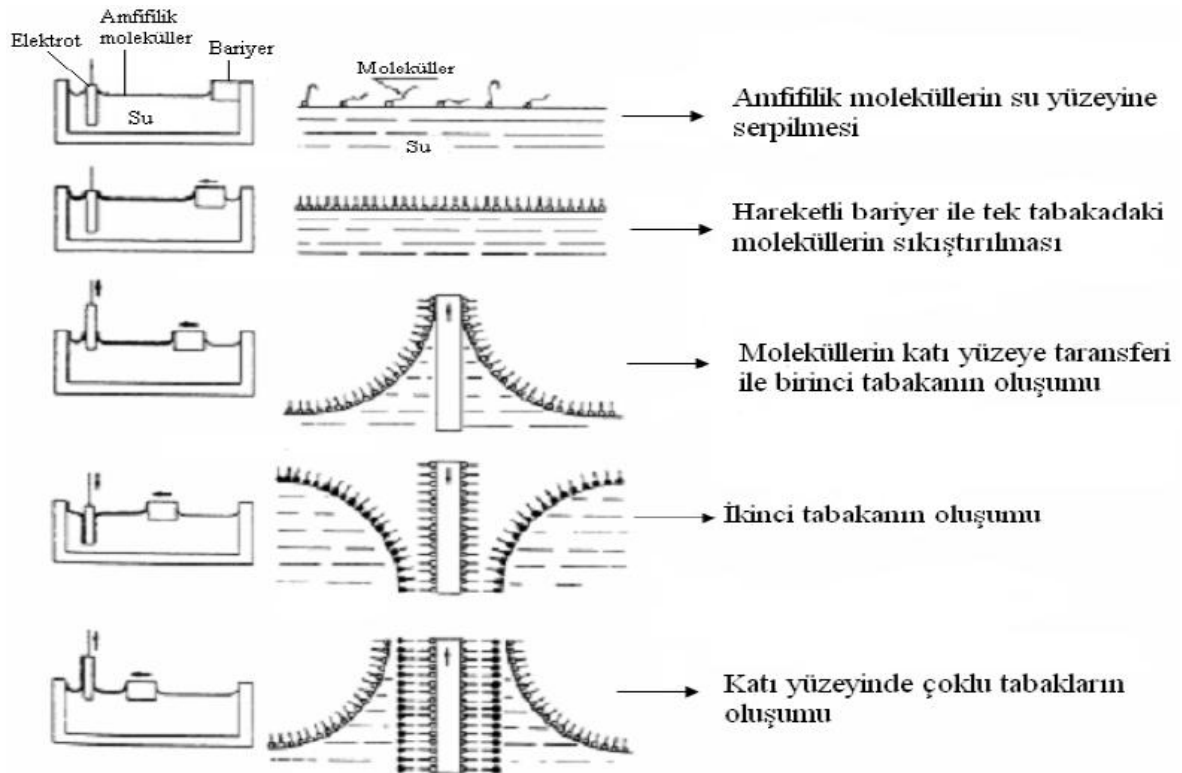


Şekil 3.2. GCE elektrodunun amin yükseltgenmesi ile modifikasyonu

3.2.3. Langmuir-Blodgett ve kendiliğinden düzenlenen tek tabakalar (SAMs) yöntemi ile hazırlanan yüzeyler

Moleküler kalınlık mertebesindeki (nanometre) organik moleküllerin sıvı yüzeyinden katı bir yüzey üzerine transfer edilmesi ile elde edilen ince filmlere Langmuir-Blodgett (LB) filmleri adı verilir (Sarı, 2005).

LB metodu kullanılarak düzenli moleküler yapılar oluşturmak suretiyle pratik ve oldukça geniş uygulama alanına sahip yüzeyler hazırlanabilmektedir. Yüzey hazırlanırken sulu çözeltiye elektrodun daldırılması ile yüzey üzerinde çizgi görünümünde düzenli yapılar kendiliğinden sıralanır ve bu yapıya LB tekli tabakası adı verilir. LB tekniği ince organik filmlerin hazırlanması için uygun bir metottur. Oluşturulan film homojen (uniform) kalınlıktadır ve birkaç nanometreden (nm) mikrometreye (μm) kadar kalınlığı değişebilmektedir (Gübbük, 2006). LB ince film tekniği ile hem tek katmanlı hem de çok katmanlı filmlerin üretilmesi mümkündür. Çok katmanlı sıralı tabakaları elde edebilmek için katı substrat, molekülleri içeren çözeltiye birkaç defa daldırıp çıkarılmalıdır. Bu teknik ile hazırlanan filmlerinin kalınlığı (1–100 nm) kontrol edilebildiği gibi, filmlerin homojen bir şekilde büyütülmesi de sağlanabilir. Elde edilmek istenen film özelliğine göre farklı katmanlar kullanılarak değişik yapıda simetrik veya simetrik olmayan çok katlı filmler sentezlemek mümkündür. Bunun yanı sıra LB filmlerinin ömürlerinin uzunluğu ve kısıllığı seçilen organik moleküllere göre değişebilmektedir (Özbek, 2007). Tüm bunlar film çeşitliliğinin sağlanması açısından önem teşkil etmektedir. Bu özellikleri sayesinde LB film tekniği teknolojiye yerini ilerleterek devam ettirmekte, fizik, kimya, biyoloji, optik ve moleküler elektronik gibi pek çok alanda kullanılmaktadır (Civan, 2007).



Şekil 3.3. Langmuir-Blodgett ince filmlerin hazırlanışı

Şekil 3.3’de görüldüğü gibi Langmuir-Blodgett ince film tekniğinde, suyu seven ve suyu sevmeyen kısımlara sahip moleküller bir şırınga yardımı ile su yüzeyine serilmektedir. Başlangıçta düzensiz bir şekilde moleküllerin suyu seven kısımları su yüzeyine, suyu sevmeyen kısımları ise yukarı doğru yönelmektedir. Langmuir-Blodgett ince film tekniğinde düzenli filmler elde etmek için hareketli bariyerler kullanılarak moleküller sıkıştırılır ve böylece katı substrata moleküllerin transferi gerçekleştirilir.

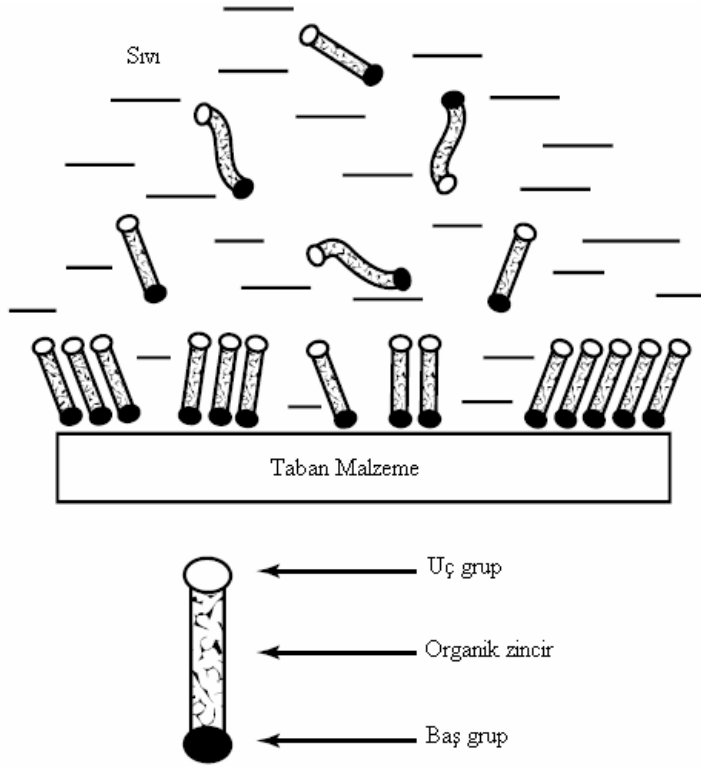
Langmuir-Blodgett tekniğine alternatif bir yöntem olarak ortaya çıkan kendi kendine birikme yöntemi, ara yüzey mühendisliğinde arzulanan kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip organize yüzeyleri oluşturabildiği için son otuz yılda önemli dönüm noktaları kaydetmiş ve şu an düşünüldüğünden çok daha iyi bir noktaya gelmiştir (Diaz 1983: 1363; Ulman 1991).

Kendi kendine biriken tek tabakalar (self-assembled monolayers; SAMs), Langmuir-Blodgett film tekniği ile karşılaştırıldığında tabakalar arasındaki etkileşim (kimyasal bağlar), tabakaları oluştururken kullanılan moleküllerin çeşitliliği ve üretim esnasında herhangi bir deney aparatı gerektirmediğinden daha basit ve daha kolaydır. Bu sebeplerden dolayı kendi kendine birikme metodu oldukça ilgi çeken bir konu olmuştur.

Kendiliğinden oluşan tek tabakalar, farklı moleküller ve farklı substratlar kullanılarak hazırlanır. Bu alandaki araştırmalar 1983 yılında başlamıştır ve her geçen yıl giderek artan bir ilgiyle devam etmektedir. SAMs yapılarına artan bu ilgi hazırlanışının ve kullanımının çok basit olmasının yanı sıra güçlü bir araştırma kolu teşkil etmesinden ileri gelmektedir. Yeni biyomateryallerin geliştirilmesine yardımcı olur. SAMs yapılar, moleküler düzeyde biyolojik etkileşimlerinin engellenmesi için (örneğin hücre sinyalleri, hücre adezyonu ve protein etkileşimleri) bir model yüzey olarak hizmet vermektedir.

Prensip oldukça basittir: Örneğin; 10–20 metilen birimi ile tipik bir alkan zinciri olan molekülün baş grubu substrata çok güçlü ve tercihlili bir şekilde adsorplanır. Tiyol (S-H) baş grup ve Au yüzeyi substrat olarak mükemmel bir şekilde çalışır. Çözeltideki tiyol molekülleri kolaylıkla altın yüzeye adsorplanırlar, yüzeyden dışa doğru olan kuyruk kısmı ile beraber yoğun bir tek tabaka oluşturulur (Şekil 3.4). Sülfürün, 20–35 kcal/mol aralındaki bağlanma enerjisi sebebiyle altın substrata özel bir eğiliminin olduğu bilinmektedir. Farklı kuyruk gruplarına sahip olan tiyol molekülleri kullanılarak geniş bir

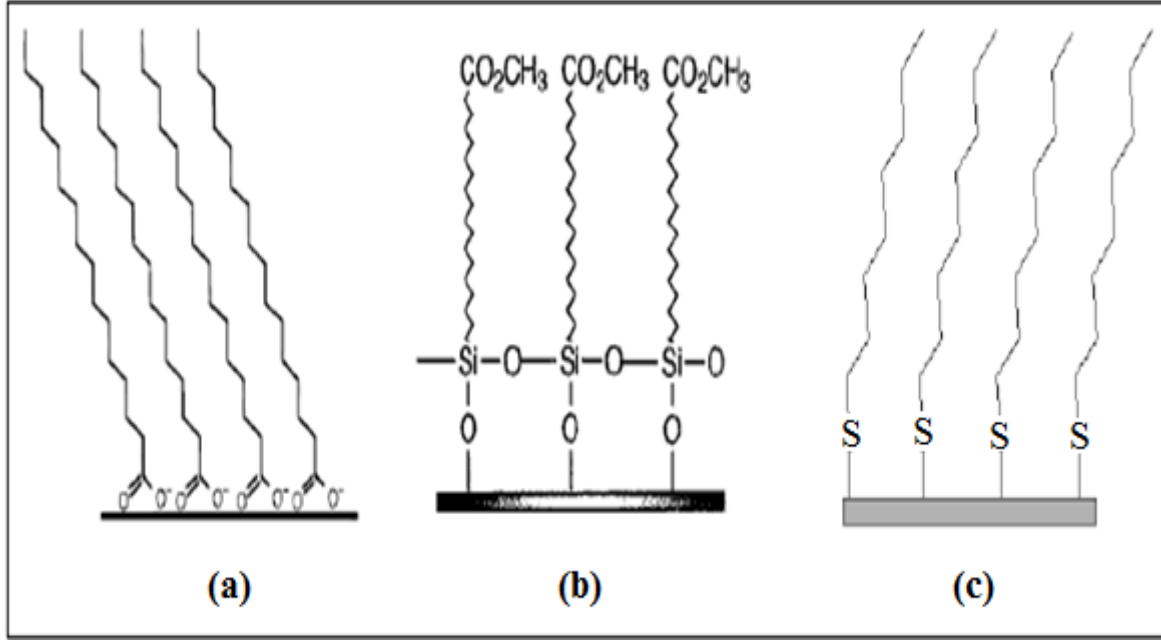
çerçevede çok farklı çeşitte yüzey elde edilebilir. Alternatif olarak, SAMs tabakası oluşturulduktan sonra fonksiyonel kuyruk grupları bir takım kimyasal tepkimelerden geçirilerek de yapı çeşitlendirilebilir. İdeal tek tabaka mükemmel bir şekilde sıralanmış, sıkıca istiflenmiş alkan zincirlerinin düz ve pürüzsüz yüzeye tutunması olarak tarif edilir.



Şekil 3.4. Altın yüzeyinde SAMs oluşumu

Katı substratlar üzerinde moleküler tabakanın oluşturulmasına yönelik iki tek tabakalar sınıfı vardır. SAMs yapısı, cam veya alüminyum oksit üzerinde alkan silanlar ile stabil bir tek tabaka oluşturabilir. Bununla birlikte, diğer bir tek tabaka sınıfı ise metal yüzey üzerinde kuvvetli adsorpsiyon gösteren disülfür ($R-S-S-R$), sülfür ($R-S-R$) ve tiyol ($R-SH$) temeline dayanır. Sülfür vericileri altın substratta kuvvetlice bağlanarak düzenlenir. Metilen grupları arasındaki van der Waals kuvvetleri tek tabakayı yönlendirir ve stabilize eder. Disülfürler, sülfürler veya tiyol grupları altın, gümüş, platin veya bakır gibi çeşitli metal yüzeyler üzerinde düzenlenir (Wink, Zuilen, Bult, Bennekom, 1997).

Organik tek tabakalar oluşturan kendiliğinden birikme metodunun bir kaç tipi vardır. Bunlar metal oksitler üzerinde yağ asitleri; hidroksilat yüzeyler üzerinde silanlar ve soy metaller üzerinde organosülfür bileşikler olarak sınıflandırılabilir (Şekil 3.5).



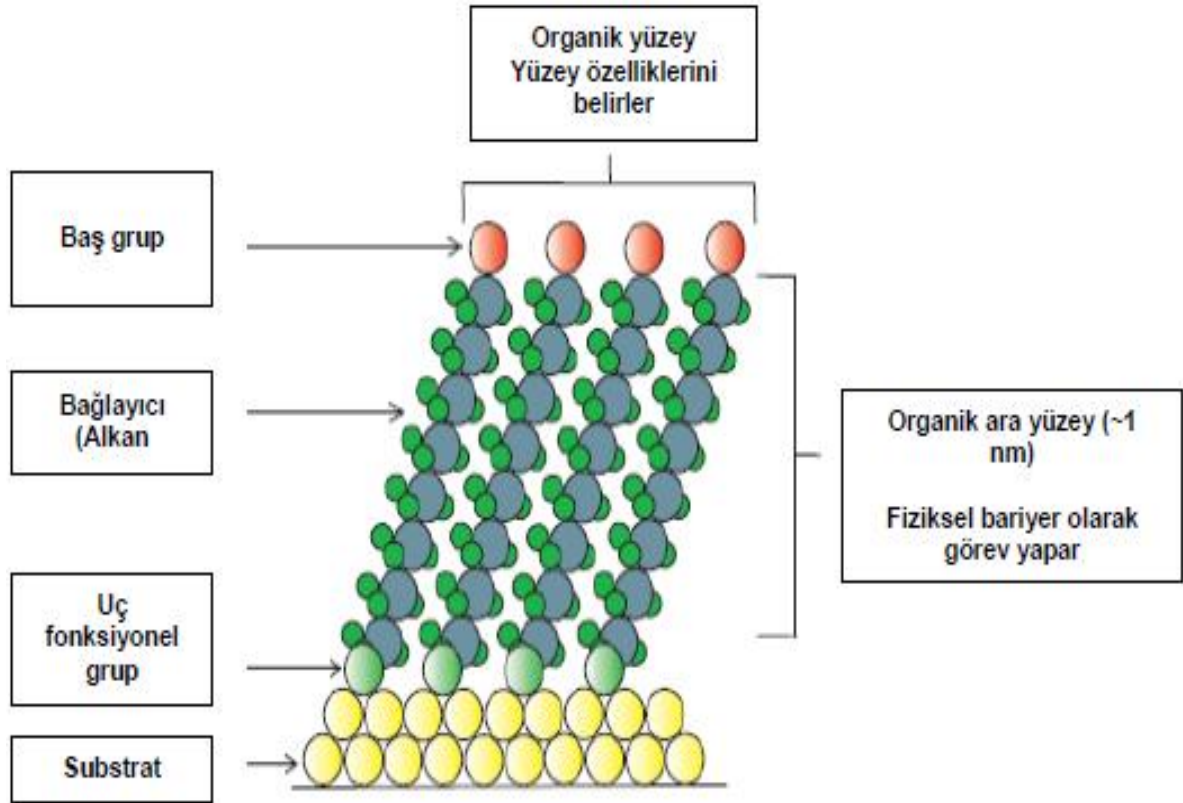
Şekil 3.5. Kendiliğinden biriken tek tabaka çeşitleri (a) Yağ asitleri, (b) Organosilikonlar ve (c) Organosülfürler

Elektrot seçiminde metal yüzeylerin kullanılmasının nedeni geniş potansiyel pencereleri, zengin yüzey kimyaları, düşük maliyetleri ve çeşitli duyarlı ölçüm yöntemleri için uygun olmalarındandır. Yüzey özellikleri ile genellikle yakından ilgilenilir çünkü metal elektrot ile çevresi arasındaki etkileşim, elektrot cevabı üzerinde etkilere sahiptir. Metal elektrodun yüzey modifikasyonu istenen yüzey özellikleri ve uygulanacak potansiyel dikkate alınarak belirlenir ve gerçekleştirilir (Chen ve Li, 2006). Tek tabakanın yapısı metal yüzeyin morfolojisine bağlıdır. Altın, tek tabaka oluşumu için en fazla kullanılan metaldir (Wink ve diğerleri, 1997). Altın yüzeyde alkan tiyol tek tabakalarının oluşumu, geniş ölçüde üzerinde çalışılmış bir sistemdir (Subramanian ve Sampath 2007). Çünkü altın yüzeyinde alkan tiyoller ile SAMs oluşturulmasının çok sayıda avantajı vardır. Altın yüzeyinde alkan tiyoller ile SAMs oluşturulmasının avantajları şunlardır;

- Altın nispeten inert metaldir ki oksidasyon ve atmosferik bozunmalara karşı dirençlidir.
- Altın, kükürt ile çok spesifik bir etkileşim içindedir. Au-S bağı çok sayıda diğer fonksiyonel grup varlığında çok sıkı istiflenmiş bir yapı oluşmasına olanak sağlar.
- Uzun karbon zincirleri arasındaki van der Waals etkileşimleri gibi güçlü moleküler etkileşimler yoluyla kristalin veya sıvı kristalin tek tabakası yoğun olarak istiflenmiş

bir şekilde uzun alkan tiyol zincirler tarafından oluşturulur (Subramanian ve Sampath 2007).

Tiyoller, sülfürler veya disülfürler uygun saflıktaki çözücü içerisinde adsorplanır. Seyreltik çözeltideki alkan tiyoller en az bir saat içinde sıkı ve iyi istiflenmiş tek tabakayı oluşturur. Adsorpsiyon zamanı zincir uzunluğundan bağımsızdır, fakat yüksek konsantrasyon adsorpsiyon zamanını kısaltır. Her ne kadar yoğun tek tabaka kendiliğinden hızlıca oluşa bile iyi bir düzenlenmenin gerçekleşmesi zaman alır. Şekil 3.6'da ideal tek kristal tek tabakaların şematik diyagramı verilmiştir. Kendiliğinden oluşan tek tabakaların hazırlanması için genel bir prosedür verilmez çünkü hazırlanma prosedürü tamamen istenilen özelliklere bağlıdır (Wink ve diğerleri, 1997).



Şekil 3.6. İdeal tek tabakanın şematik diyagramı

Elektrot yüzeyine çok sıkı istiflenmiş bir tek tabaka, alkil zincirler arasındaki hidrofobik ve van der Waals etkileşimleri sonucunda elde edilir. Elektrot yüzeyindeki SAMs, çözelti içindeki elektro aktif türler ve elektrot yüzeyi arasındaki elektron transferi için kinetik bir bariyer oluşturur. Bu bariyerin boyutu yoğunluk, kalınlık, yük ve tek tabakanın doğasına bağlıdır. Kalınlığın sabit olduğu durumda, bariyer boyutu tabakadaki molekül

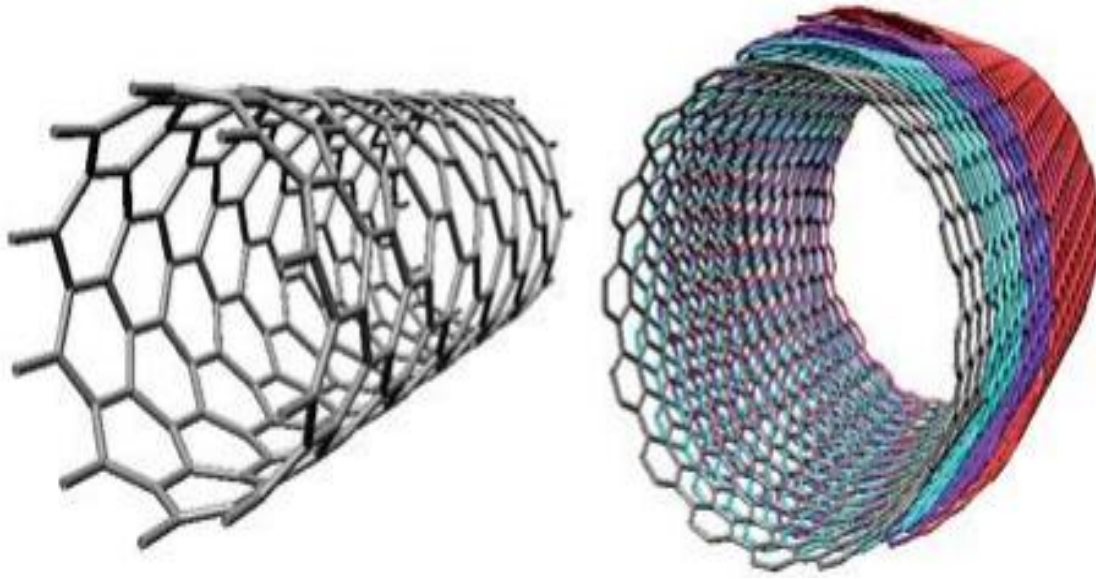
düzenlenmesinde kusurlu bölgelerin artması ile azalır. Uzun zincirli alkan tiyoller elektrot yüzeyinde az sayıda veya hiç kusurlu bölgesi olmadan sıkı bir şekilde istiflenmiş kalın bir tek tabaka oluşturur ve bu nedenle redoks probunun elektrot yüzeyine doğru olan difüzyonunu engeller. Diğer yandan, kısa zincirli tiyoller ince bir tek tabaka oluşturur ve bu durumda çok sayıda istiflenmesi kusurlu olan bölge gözlenir. Eğer tek tabaka ile çözelti ara yüzeyinde herhangi bir özel etkileşim varsa, tek tabakanın içerdiği hidrofilik fonksiyonel gruplar çözelti içindeki iyonların elektrot yüzeyine nüfuz etmesini sağlar (Behera ve Raj, 2007).

Kendiliğinden oluşan tek tabaka yöntemi ile elektrot yüzeyinin kaplanması şu iki önemli analitik avantajı sağlar;

- (i) Tek tabaka, çözücü ve iyonların elektrot yüzeyine yaklaşmalarını engeller. Böylece çift tabaka kapasitansı azalır ve faradaik olmayan zemin akımı etkili bir biçimde azalır.
- (ii) Faradaik zemin akımı azalır çünkü ara yüzey elektron transfer tepkimesi ya tek tabakayı geçen uzun-menzilli elektron transferinden veya tek tabakada mikroskopik kusurlu bölgelerinden dolayı zorlaşır (Creager ve Olsen, 1995).

3.2.4. Karbon nanotüp (KNT) modifikasyonu

Karbon malzemeler grafit, elmas, karbon fiber, fullerenler ve karbon nanotüpler olmak üzere birçok formda bulunabilirler. Karbonun bu kadar farklı yapı oluşturma nedeni, karbon atomunun çok farklı çeşitlerde değerlik bağı oluşturabilmesidir. Bir karbon nanotüp grafenin silindirik olarak sarılmasıdır. Bir karbon nanotüpün çapı, nanometre ölçeğindedir, uzunluğu ise 1 mikrometreden fazla olabilir. Nanotüp çap büyüklüğü, bugüne kadar elde edilmiş en gelişmiş yarı iletken aletten daha küçüktür. Karbon nanotüplerin bu elverişli yapısı çok küçük boyutu ve karbon atomunu eşsiz elektronik özelliklerinden dolayı yarı iletken fiziği üzerinde büyük bir etkiye sahip olabilir.



Şekil 3.7. Tek katmanlı ve çok katmanlı nanotüpler

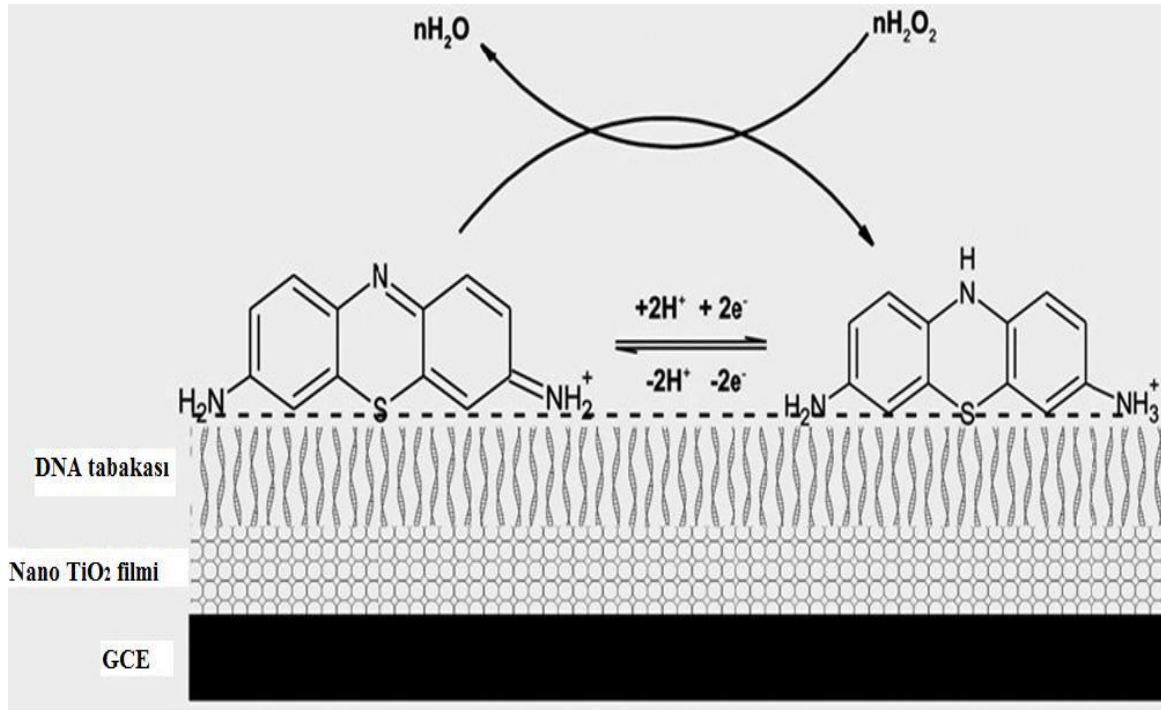
Çok katmanlı (ÇK) ve tek katmanlı (TK) olarak ikiye ayrılan karbon nanotüpler (KNT) (Şekil 3.7), mekanik öğütme, lazerle eritme, püskürtme, indüklenen plazma, mikrodalga plazma, buhar yoğunlaştırma, kimyasal buhar depolama (CVD) ve karbon ark yöntemi ile elde edilirler (Tung, Daoud, Henrion, 2013; McEnaney, 1999; Okpalugo, Papakonstantinou, Murphy, McLaughlin, Brown, 2005; Vinzelberg, Zhao, Mönch, Schumann, Schneider, 2005; Wakaya, Nagai, Gamo, 2002; Krivenko ve diğerleri, 2003; Maurin ve diğerleri, 1999).

Karbon nanotüp silindir şeklindeki bir karbon allotropudur, sadece karbon atomu içerir. Karbon nanotüpleri kıvrılmış grafen yüzeyi gibi düşünebiliriz. Beyaz kağıdı grafen olarak düşünürsek, boylamasına kıvrıp elde ettiğimiz silindir karbon nanotüptür. Uçları açık ya da kapalı olabilir. Bir karbon nanotüp yaklaşık olarak 0,4 nm çapında ve 100 nm uzunluktadır. Bir tek grafen yüzeyini kıvrarak ise tek katmanlı nanotüp elde edilir. TK'ların çapı genellikle bir nanometredir ve iki ucu da kapalıdır.

Üst üste bir kaç grafen konulup katlanırsa iç içe geçmiş karbon nanotüpler elde edilir. Bu tip nanotüplere çok katmanlı nanotüpler denir. Çok katmanlı karbon nanotüplerin her iki katmanı arasındaki mesafe yaklaşık olarak 0,34 nm kadardır. Bal peteği dizilişi ile oluşan hegzagonal yapıları levhaların sarmal formlarında, iç içe geçmiş silindirik tüp yüzeylerinde yer alan atomların yapılandırma durumlarına göre bu tüplerin elektriksel özellikleri yarı iletken veya metalik niteliklerde olabilir.

3.2.5. Metal nanoparçacık ve çekirdek-kabuk (CS) nanokristal modifikasyonu

Au, Pt, titanyum, alüminyum gibi metaller, bunların oksitleri veya diğer bileşikleri; yukarıda belirtilen KNT'lerin hazırlanma yöntemleriyle elde edilebilirler. Hazırlanan nanoparçacıklar, yüzeye çeşitli yöntemlerle bağlanabilirler. Örneğin bir çalışmada, nano TiO₂ parçacıkları ve DNA'dan oluşmuş yeni bir biyosensörün elektrokimyasal hazırlanması ve karakterizasyonu yapılmıştır. Tiyonin (TN) molekülü DNA/nano-TiO₂ modifiye GCE üzerine elektrokimyasal olarak biriktirilmiştir. TN/DNA/nano-TiO₂ filminin yüzey analizi için XPS, AFM ve SEM yöntemleri kullanılmıştır. Bu biyosensör ile hidrojen peroksit (H₂O₂) tayini (Şekil 3.8) yapılmıştır (Vinselberg ve diğerleri, 2005)



Şekil 3.8. TN'nin indirgenme-yükseltgenme tepkimesinin ve H₂O₂'nin elektrokatalitik indirgenmesinin şematik gösterimi

3.2.6. Kimyasal modifikasyon

Kimyasal modifikasyon, yüzeylerin modifikasyonunda doğrudan kullanılan veya başka modifikasyon türüyle modifiye edilmiş yüzeylere yeni grupların bağlanmasını sağlayan bir modifikasyon türüdür. Özellikle yüzeye bağlı grupların, amitleşme, esterleşme veya Schiff bazı oluşumu gibi tepkimelerle modifiye edilmesinde oldukça sık kullanılan bir modifikasyon türüdür.

3.3. Modifiye Yüzeylerin Karakterizasyonu

Malzeme bilimi, jeoloji, biyoloji ve kimyanın birçok çalışma alanında katı yüzeylerin fiziksel ve kimyasal niteliklerini aydınlatmak büyük önem taşır. Günümüzde yüzey ayrıntılarını atomik boyutta incelemek mümkün olabilmektedir. Çeşitli yöntemlerle elde edilen modifiye yüzeyler elektrokimyasal, spektroskopik ve mikroskopik yöntemlerle karakterize edilebilir. Yüzey karakterizasyonu, öncelikle, taban malzemenin modifiye edilip edilmediğini gösterir. Taban malzeme yüzeyine modifiye edici malzemenin modifikasyonunun gerçekleştirildikten sonra, genellikle hazırlanan yüzeyin uygulama amacına yönelik olarak, modifiye yüzey hakkında bilgi edinebilmek amacıyla karakterizasyon metodu seçilir. Karakterizasyon yöntemleri kullanılarak modifiye yüzey hakkında, elektroaktivite, iletkenlik, elektron transfer hızı, pürüzlülük, homojenlik, hidrofilik-hidrofobik karakter, seçicilik, duyarlılık, kararlılık, kalınlık, yüzeydeki fonksiyonel gruplar ve bu grupların yüzeye bağlanma şekli, pKa değeri gibi çok çeşitli bilgiler sağlanır. Aşağıda bu çalışmada yararlanılmış olan yüzey karakterizasyon yöntemleri açıklanmıştır.

3.3.1. Elektrokimyasal yöntemler

Elektrokimyasal yöntemler, modifiye edilmiş elektrot yüzeylerinin karakterizasyonunda öncelikli olarak başvuru, hızlı ve basit uygulamalarla sonuç alınabilen yöntemlerdir. Modifiye yüzeylerin karakterizasyonunda kullanılan başlıca elektrokimyasal yöntemler olarak dönüşümlü voltametri (CV) ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) sayılabilir. Bunların yanı sıra kronoamperometri, kronokulometri ile diğer voltametrik yöntemlerde karakterizasyon çalışmalarında kullanılabilmektedir. Yüzey modifikasyonunun gerçekleşip gerçekleşmediği ve yalın elektrot ile modifiye elektrot arasındaki temel farklılıklar hakkında ilk fikirler genellikle elektrokimyasal verilerle elde edilir. Bu çalışma kapsamında yararlanılmış olan elektrokimyasal karakterizasyon teknikleri ve temel olarak uygulanış şekilleri aşağıda açıklandığı gibidir.

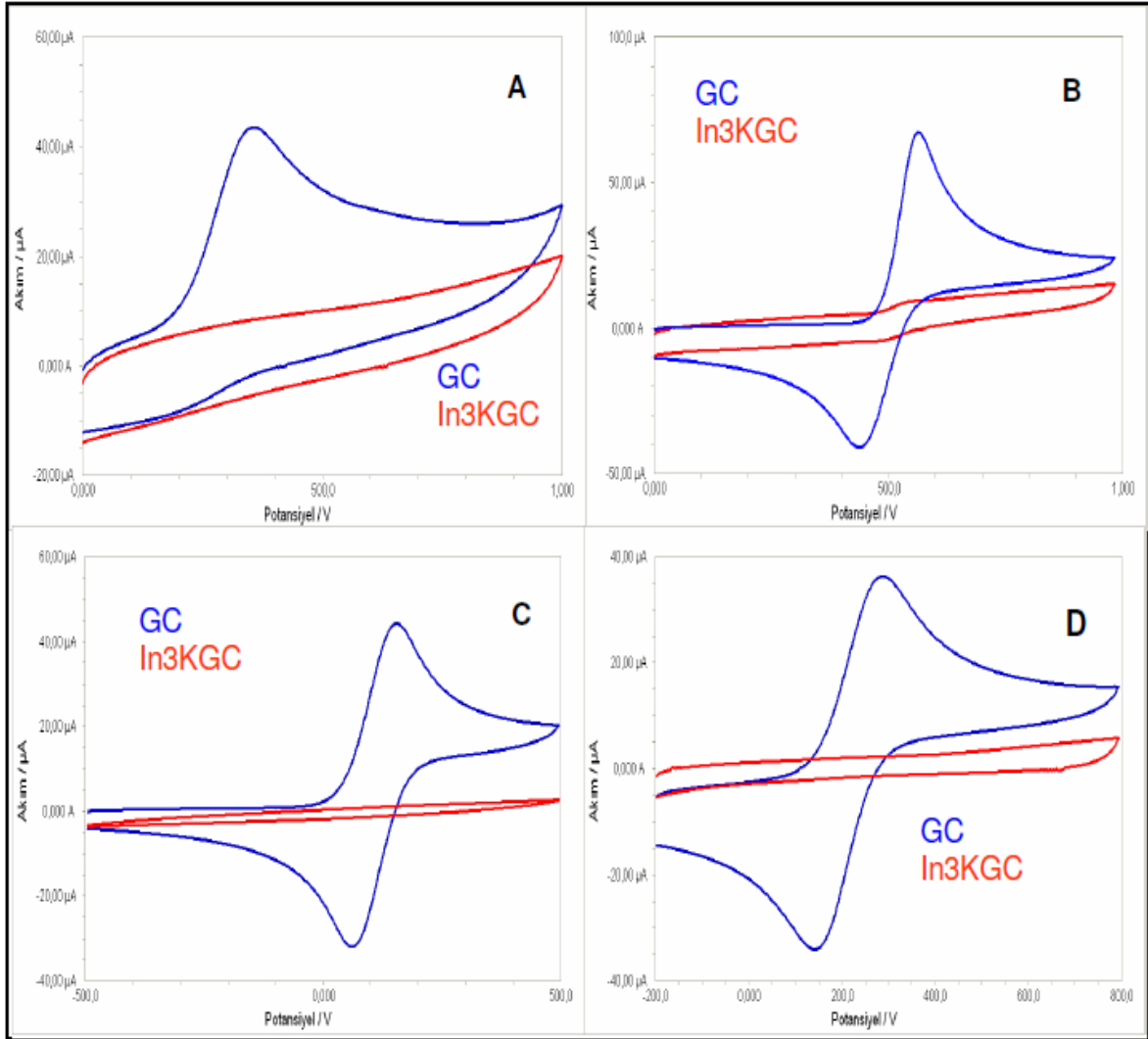
Dönüşümlü voltametri (CV) ile karakterizasyon

CV yöntemi ile elde edilen pik akımının büyüklüğü elektroaktif maddenin derişimi, aktarılan elektron sayısı, elektrot yüzey alanı ve difüzyon katsayısı ile değişmektedir. Elde

edilen voltamogramların ayrıntılı incelenmesiyle, bir sistemin hangi potansiyellerde ve kaç adımda indirgenip yükseltgenebileceğini, elektrokimyasal olarak tersinir olup olmadığını, elektrot yüzeyinde tepkimeye giren maddelerin veya oluşan ürünlerin elektrot yüzeyine tutunup tutunmadıklarını ve tepkimenin difüzyon yada adsorpsiyon kontrollü olduğunu anlamak mümkündür. Elektrot yüzeyinde gerçekleşen elektron transferinin, tepkimeye girecek maddenin çözelti derinliklerinden elektrot yüzeyine taşınımından hızlı gerçekleşmesi, tepkimenin difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir. Dönüşümlü voltametri tekniğiyle, tarama hızlarına ve tepkimeye girecek maddenin çözelti ortamındaki farklı derişimlerine bağlı olarak elde edilen verilerden, birçok kinetik parametrenin hesaplanması ve tepkime mekanizmalarının aydınlatılması mümkündür (Bard ve diğerleri, 2001: 833).

Elektrokimyasal karakterizasyonda, ilk aşamada, potasyum hekzasiyanoferrat (III) ($K_3[Fe(CN)]_6$), $Ru(NH_3)_6^{3+}$, dopamin (DA), askorbik asit (AA) ve ferrosen gibi çeşitli redoks problemleri kullanılarak CV yöntemiyle yüzeyin modifiye olup olmadığına karar verilebilmektedir. Redoks problemleri yalın elektrot yüzeylerinde hızlı elektron transfer kinetiğine sahip (genellikle tersinir) türlerdir. Yalın elektrot yüzeyi ve modifiye elektrot yüzeyinde redoks problemlerinin elektrokimyasal davranışları elektron transfer kinetiklerinin değişmesi ile farklılık gösterebilir. Söz konusu farklılık, zaman zaman da benzerlikler elektrokimyasal karakterizasyon aşamasında modifikasyon hakkında bilgi verebilir.

Didem Deletioğlu doktora çalışmasında, camı karbon elektrodu (GCE) indol-3-karboksaldehit ile kaplamış ve indol-3-karboksaldehit-camı karbon elektrot (In3KGC) yüzeyini elde etmiştir. Askorbik asit (A), dopamin (B), ferrosen (C) ve ferrisiyanür (D) kullanarak In3KGC yüzeyinin karakterizasyonunu CV kullanarak yapmıştır. Bu voltamogramlar Şekil 3.9.'da verilmiştir. Voltamogramlardan In3KGC yüzeyin, askorbik asit, ferrosen ve ferrisiyanür redoks problemlerinin elektron transferlerini GCE elektrottan farklı olarak tamamen engellemiş olduğu görülmektedir. Dopamin redoks probleminin elektron transferi ise In3KGC yüzeyinde büyük oranda engellenmiş olduğu, yüzeyde bulunması muhtemel pinhollerden elektroaktif türlerin difüze olabilmesi ile modifiye yüzeyde kısmen de olsa dopaminin elektron aktarımı gerçekleşmekte olduğu anlaşılmaktadır (Deletioğlu, 2009).



Şekil 3.9. In3KGC ve GC yüzeylerin, A) 1×10^{-3} M askorbik asidin 1×10^{-3} M H_2SO_4 'teki çözeltisinde, B) 1×10^{-3} M dopaminin 1×10^{-3} M H_2SO_4 'teki çözeltisinde, C) 1×10^{-3} M ferrosenin 0,05 M TBATFB içeren asetonitrildeki çözeltisinde, D) 1×10^{-3} M ferrisiyanürün 0,1 M KCl'deki çözeltisinde dönüşümlü voltamogramları.

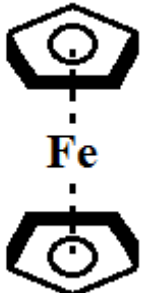
CV ile elektrokimyasal karakterizasyon işleminde kullanılan ferrosen molekülü için aşağıda kısaca bilgi verilmektedir.

Ferrosen

Ferrosen, demir ve iki adet siklopentadienil grubundan oluşan ve metalosen sınıfında bulunan organometalik bir bileşiktir. Metalosenler, iki siklopentadienil grubu ile onların arasında sıkışık bir pozisyonda bulunan +2 değerliğe sahip metal atomlarının oluşturduğu moleküllerdir. Bu tür organometalik bileşikler sandviç bileşikler olarak da bilinir (Federman, ve diğerleri, 2004). Ferrosenin IUPAC adı bis(siklopentadienil)demir(II)'dir ve

siklopentadienil)demir olarak da bilinir. $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ kapalı formülüne sahiptir. Ferrosen bileşiklerinde demir +2 değerliğe sahiptir. Açık turuncu toz halinde bir katıdır ve suda çözünmez. CV ile karakterizasyon çalışmalarında çözücü olarak genellikle asetonitril kullanılır. Erime noktası 174°C , kaynama noktası 249°C dir. Ferrosen ile ilgili bilgiler Çizelge 3.1'de verilmiştir.

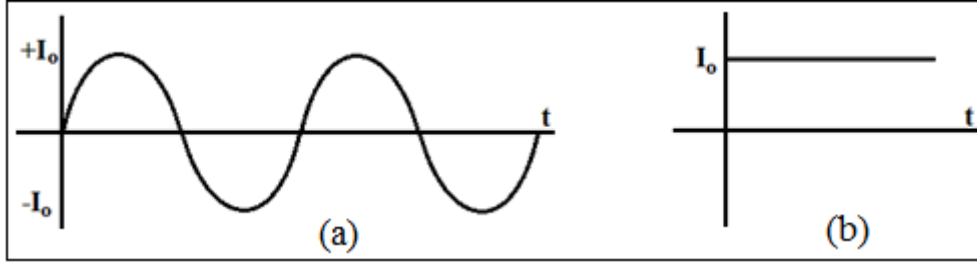
Çizelge 3.1. Ferrosen molekülünün formülü ve bazı fiziksel özellikleri

Molekül adı	Ferrosen
Kapalı formülü	$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$
Açık formülü	
Molekül ağırlığı (g/mol)	186,04
Erime noktası ($^\circ\text{C}$)	172,5
Kaynama noktası ($^\circ\text{C}$)	249

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ile karakterizasyon

Bir devredeki bütün toplam dirence impedans denir. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) yöntemi bir alternatif akım metodu olup bu yöntemde bir elektrokimyasal hücreye küçük genlikte sinüzoidal potansiyel uygulanır ve buna karşı frekansın fonksiyonu elde edilir. Elektrokimyasal sistemlerde EIS, korozyon çalışmalarında, yarıiletkenlerin, sensörlerin, pillerin ve elektro kaplamaların kinetik ve mekanistik incelemelerinde doğru ve hızlı cevap verebilmesinden dolayı tercih edilmektedir. Bu tekniğin bu kadar yaygın kullanılmasının nedeni, elektrot yüzeyine en fazla 5 veya 10 mV'luk genliklerde alternatif akım uygulayarak, ölçümden gelebilecek olan hataları en az düzeye indirmesidir.

Doğru akım, elektrik yüklerinin yüksek potansiyelden alçak potansiyele doğru sabit akmasıdır. Bu devrelerde frekans 0 Hz'dir ve potansiyel ohm yasası ile ifade edilmektedir ($E=I \times R$). Alternatif akım, genliği ve yönü periyodik olarak değişen elektriksel akımdır. Bu devrelerde frekans sıfırdan farklıdır ($E=I \times Z$).

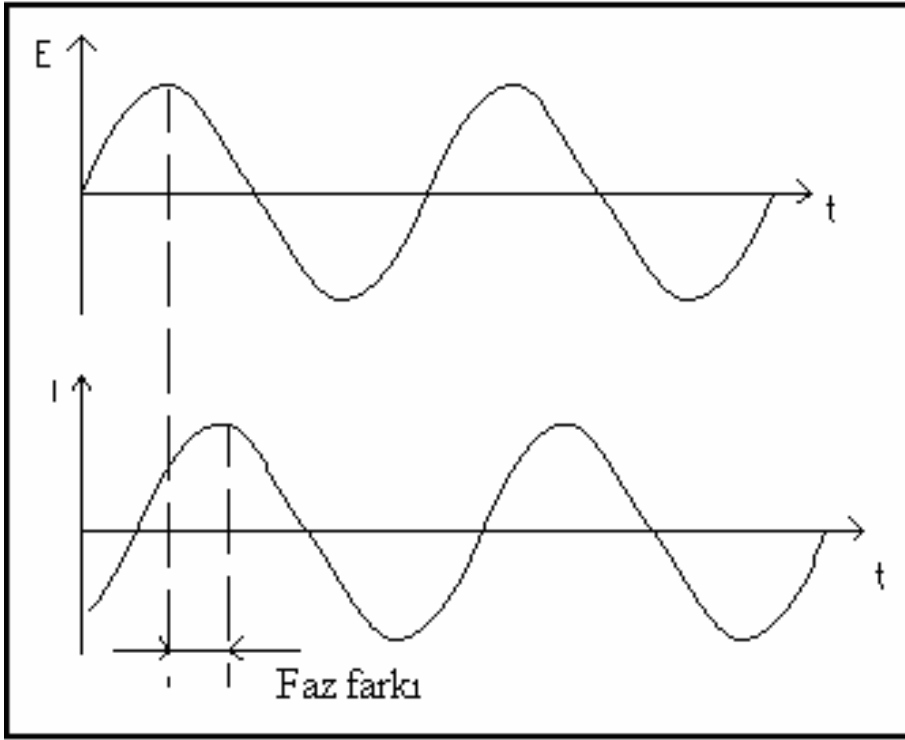


Şekil 3.10. Sisteme gönderilen (a) alternatif ve (b) doğru akım

Şekil 3.10'da alternatif ve doğru akım devrelerindeki zamana karşı akım değişimi görülmektedir. İmpedans Z ile gösterilir ve alternatif akım devresinin direncini ifade etmektedir. Alternatif akım devrelerinde dirençlere ek olarak kapasitörler ve indüktörler de elektron akışına engel olurlar. Bu nedenle impedans terimi, elektrokimyasal bir hücrede direnç, kapasitör, indüktör gibi elektron ve iyonların akışına engel olan tüm devre elemanlarının bileşimini ifade etmektedir (Hamman, Hamnet, Vielstich, 1998: 236). Fakat dirençten farklı olarak, impedans, yukarıda bahsedilen, ideal sistem davranışlarıyla sınırlı değildir. Aynı zamanda bir elektrokimyasal hücrede yavaş elektrot kinetiği, yavaş gerçekleşen kimyasal olaylar ve difüzyon elektron akışına engel olabilmekte ve bunlarda direnç oluşturarak, kapasitör ve indüktör olarak davranabilmektedir.

EIS'de sisteme düşük genlikli, sinüsoidal dalga şeklinde bir alternatif akım potansiyeli uygulanır ve sistemin verdiği sinüsoidal dalga şeklindeki akım cevabı ölçülür. Ölçülen akım, potansiyel ile aynı frekanslı fakat farklı fazdadır.

Kaynağın direnci frekanstan bağımsızdır ve kaynağa gelen AC akımı ile voltaj sinyalleri birbiriyle uyumludur. EIS ölçümleri genellikle, 5-50 mV arasındaki düşük genlikli bir sinyal ve 0,001 Hz ile 100 000 Hz aralığındaki frekans değerlerinde alınır. Uygulanan AC potansiyeli sinüs dalgasıdır. Bu potansiyelde frekans değişimi ile impedans ölçümü yapılır (Bard ve Faulkner, 2001: 304).



Şekil 3.11. Bir doğrusal sistemin sinüsoidal akım davranışı

Uyarma sinyali zamanın bir fonksiyonu olarak aşağıdaki şekilde bulunabilir.

$$E(t) = E_0 \cos (wt) \quad (3.1)$$

$E(t)$; t anındaki potansiyeli, E_0 genliği, w açısal frekansı (rad/s) ve t ise zamanı gösterir. Açısal frekans ile frekans (Hz) arasındaki ilişki aşağıda verilmiştir.

$$w = 2\pi f \quad (3.2)$$

Doğrusal bir sistemde uygulanan potansiyelin karşılığı olan I_0 , farklı faz ($wt - \Phi$) ve genliktedir (I_0).

$$I(t) = I_0 \cos (wt - \Phi) \quad (3.3)$$

Bu durumda bir sistemin impedansı; Ohm yasasına uygun olarak aşağıda verilen eşitlik ile belirlenebilir.

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_0 \cos(\omega t)}{I_0 \cos(\omega t - \phi)} = Z_0 \frac{\cos(\omega t)}{\cos(\omega t - \phi)} \quad (3.4)$$

Eş. 3.4'ten $Z_0 = \frac{E_0}{I_0}$ olduğu görülmektedir.

Eulers eşitliğine göre;

$$\exp(j\phi) = \cos \phi + j \sin \phi \quad (3.5)$$

impedansın bir kompleks fonksiyon olarak gösterimi mümkündür.

Sisteme uygulanan potansiyel, sistemin cevabı olarak elde edilen akım ve impedansın kompleks bir sayı olarak gösterilişi aşağıda verildiği gibidir.

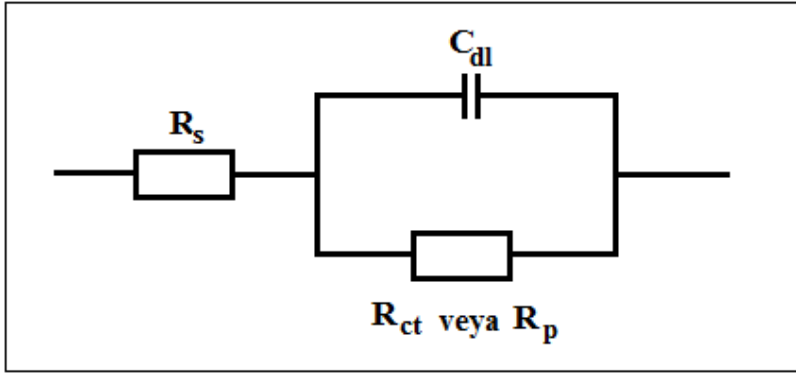
$$E(t) = E_0 \exp(j\omega t) \quad (3.6)$$

$$I(t) = I_0 \exp(j\omega t - j\phi) \quad (3.7)$$

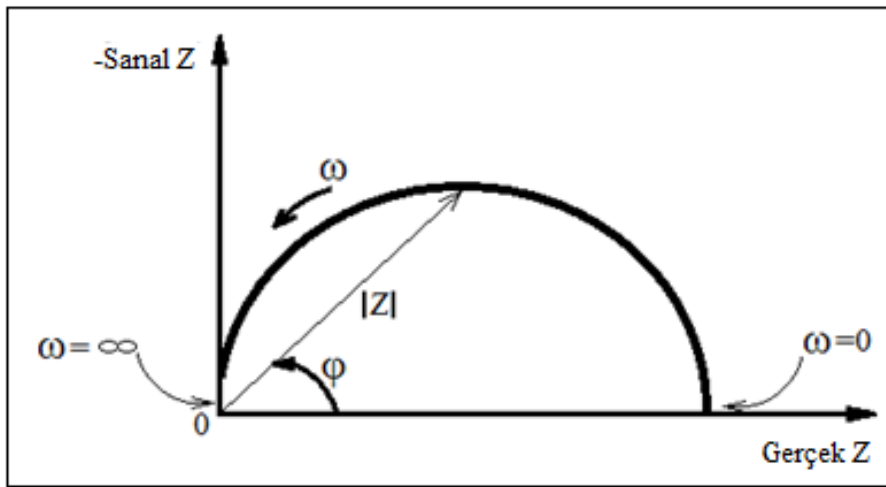
$$Z = \frac{E}{I} = Z_0 \exp(j\phi) = Z_0 (\cos \phi + j \sin(\phi)) \quad (3.8)$$

İmpedans (Z_w) gerçek ve sanal bileşenleri içeren bir büyüklüktür. Gerçek bileşen x eksenine ve sanal bileşen y eksenine yerleştirildiğinde, elde edilen veri eğrisi Nyquist grafiği adını alır. Bu egride y ekseni sanal bileşeni gösterdiği için negatiftir ve Nyquist eğrisi üzerindeki her nokta impedansın belli bir frekanstaki değerine karşılık gelir.

EIS için en basit devre Randles devresidir (Şekil 3.12). Bu devre, çözelti direnci, bir çift tabaka kapasitörü ve bir yük transfer direnci veya polarizasyon direncine sahiptir.



Şekil 3.12. Randles eşdeğer devresinin basit şematik gösterimi



Şekil 3.13. Basit bir eşdeğer devre için tipik nyquist eğrisinin gösterimi

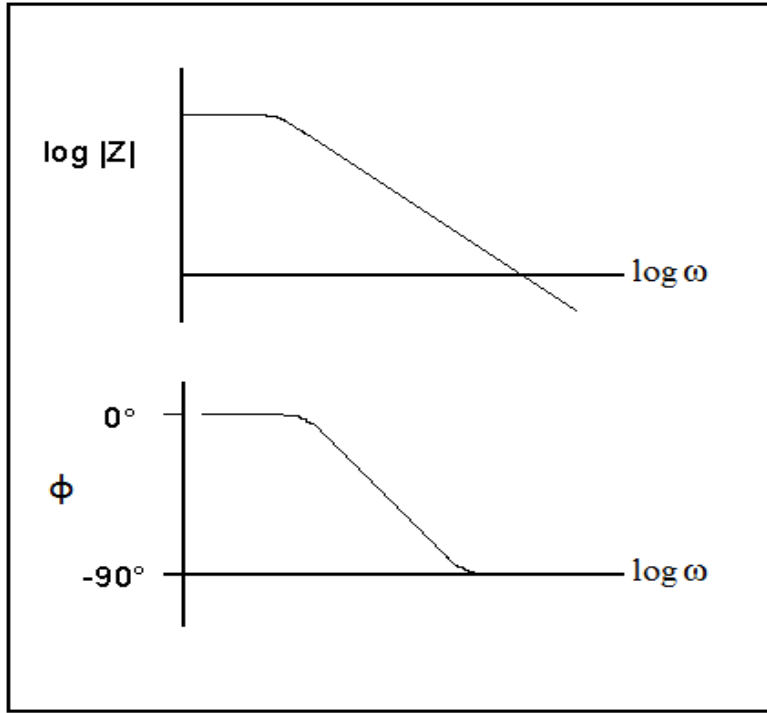
Nyquist eğrisinde, eğrinin sağ tarafı düşük frekans ve sol tarafı ise yüksek frekans bölgelerini göstermektedir. Eğriden de anlaşılacağı üzere, tüm akım değerleri için geçerli olmamakla beraber, frekans arttıkça impedans genellikle azalır.

Nyquist eğrisi üzerinde impedans $|Z|$ olarak gösterilir. ϕ açısı, bu vektör ile x eksenini arasındaki açıdır.

Nyquist grafiklerinin bir eksikliği, eğri üzerinde herhangi bir noktaya karşılık gelen frekans değerinin belirlenememesidir.

Şekil 3.13'te basit bir eşdeğer devre için nyquist eğrisi görülmektedir. Şekildeki yarım daire, tek zaman sabitli sistemlerin bir özelliğidir. Elektrokimyasal impedans eğrileri bazen birkaç zaman sabitli olabilir. Bu durumda bir veya daha fazla yarım daire içeren eğriler gözlenebilir.

Nyquist grafiklerinin yanı sıra veri değerlendirme yöntemi olarak bode grafikleri de kullanılmaktadır. Bode grafiklerinde x eksenindeki frekansın logaritmasına karşı, y ekseninde impedansın mutlak değerinin logaritması ve faz açısı grafiğe geçirilir. Şekil 3.12’de gösterilen devreye ait bode grafikleri aşağıdaki gibidir. Nyquist grafiklerinin aksine bode grafiklerinden frekans hakkında bilgi edinilebilmektedir.



Şekil 3.14. Tek zaman sabitli basit bir eşdeğer devre için tipik bode grafikleri

EIS ölçümleri sistemin kararlı olduğu denge durumunda yapılmaktadır. Fakat pratikte bu koşulları sağlamak zordur. Uzun süren impedans çalışmalarında, hücrede, çözeltideki safsızlıklardan kaynaklı adsorpsiyonlar, oksit tabakasının büyümesi, çözeltide tepkime ürünlerinin oluşması, kaplama tabakasının incilmesi ve sıcaklık değişimleri gibi faktörler nedeniyle değişimler söz konusu olabilir. Standart EIS analizleri kararlı olmayan sistemlerde oldukça hatalı sonuçlar verebilir.

EIS verilerinin doğru olup olmadığı, denk olabileceği düşünülen bir elektriksel devre ile karşılaştırmak suretiyle kontrol edilir. Standart devre modellerinde çoğunlukla bulunan devre elemanları;

1. Dirençler (Çözelti direnci, yük transfer direnci gibi),
2. Kapasitörler,

3. İndüktörlerdir.

Yukarıdaki devre elemanlarının akım-potansiyel ilişkileri ve impedans değerleri Çizelge 3.2’de görülmektedir.

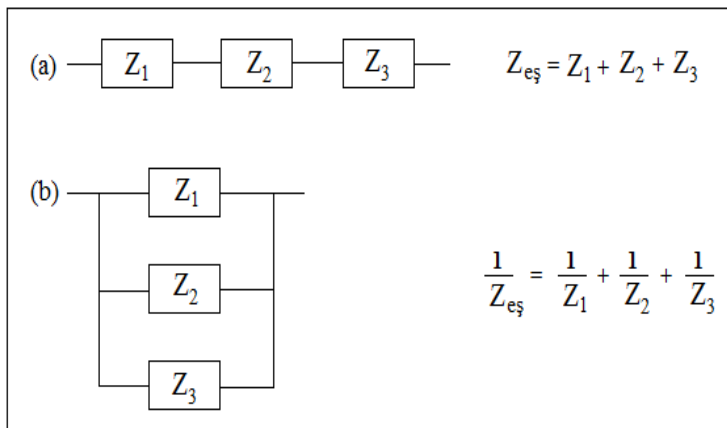
Çizelge 3.2. Yaygın görülen elektriksel devre elemanları

Devre elemanı	Akım-potansiyel ilişkisi	İmpedans
Direnç	$E=I R$	$Z=R$
Kapasitans	$E=L di/dt$	$Z=j\omega L$
İndüktans	$I=C dE/dt$	$Z=1/j\omega C$

Direncin impedansı, frekanstan bağımsızdır ve gerçek bileşene sahiptir. Bundan dolayı, direnç için akım ile potansiyel her zaman aynı fazlıdır.

İndüktansın impedansı, frekansın artmasıyla artar. İndüktans sadece bir sanal bileşen içerir, sonuçta indüktansın akımı ile potansiyel arasında 90^0 faz farkı vardır. Kapasitansın impedansı ise frekans arttıkça azalır. Sadece bir sanal bileşeni vardır ve kapasitörün akımı ile potansiyel arasında -90^0 faz farkı vardır.

Elektrokimyasal hücreler için kullanılan eşdeğer devre modellerinde, devre elemanlarının seri veya paralel bağlı kombinasyonları vardır.



Şekil 3.15. (a) Seri ve (b) Paralel bağlı impedans elemanlarının ve eşdeğer impedans ($Z_{eş}$) hesaplamalarının gösterilişi

Bir elektrokimyasal hücrenin eşdeğer devre modelinde genel olarak, elektrolit direnci, elektriksel çift tabaka kapasitansı, yük transfer direnci, difüzyon, kaplama kapasitansı, sabit faz elemanı ve gerçek indüktans gibi devre elemanları bulunmaktadır.

Çözelti direnci, elektrokimyasal hücrelerin impedansında önemli faktörlerden birisidir. Frekansın bir fonksiyonu değildir; R_e veya R_s ile gösterilir. Üç elektrotlu sistemlerde, hücrede, referans elektrot ile çalışma elektrodu arasında hiç çözelti direnci olmadığı varsayılarak, referans elektrot ile karşıt elektrot arasındaki çözelti direnci sıfırlanır. Elektrolit çözeltinin direnci, iyonik derişime, iyonların cinsine, sıcaklığa ve akımın taşıdığı ortamın geometrisine bağlıdır.

Çalışma elektrodu ile onu çevreleyen elektrolit arasındaki ara yüzeyde elektriksel çift tabaka bulunur. Bu çift tabaka; elektrot yüzeyine çözülden yapışan iyonlar tarafından oluşturulur. Temiz bir metal elektrot bir elektrolit çözeltisine daldırıldığında, elektrodun her cm^2 alanı için yaklaşık $30 \mu\text{F}$ büyüklüğünde bir kapasitansın oluştuğu tahmin edilmektedir. Çift tabaka kapasitansının büyüklüğü, esas olarak, elektrodun türüne ve pürüzlülüğüne, potansiyele, sıcaklığa, iyonik derişime, iyon türüne, oksit tabakalarına ve adsorpsiyona bağlıdır. Genellikle C_{dl} olarak gösterilmektedir.

Faradayik impedans olarak da adlandırılan R_{ct} , kinetik kontrollü elektrokimyasal tepkimelerde ortaya çıkan bir direnç türüdür. Bir elektrolit ortamla temas halinde olan bir metal düşünüldüğünde, metal moleküllerinin yükseltgenerek çözünmesi ve bu esnada metal ve metal iyonları ile elektrolit arasında bir yük transferinin olması muhtemeldir. R_{ct} , tepkimenin türüne, sıcaklığa, tepkime ürünlerinin derişimine ve potansiyele bağlıdır.

Difüzyon, warburg impedansı olarak bilinen bir impedans türü olarak belirtilebilir. Yüksek frekans değerlerinde warburg impedansı, türler difüzlenebilecekleri hareket yeteneğine sahip olmadıkları nedeniyle düşük iken; düşük frekans bölgelerinde, türler daha uzak bölgelere difüzlenebildiklerinden, yüksektir. Z_w veya W ile gösterilir.

Dielektrik olarak adlandırılan iki iletken tabaka, iletken olmayan bir ortam ile ayrıldığı zaman, bir kapasitans oluşur. Bu kapasitansın değeri, tabakaların boyutuna, tabakalar arasındaki mesafeye ve dielektriğin özelliklerine bağlıdır.

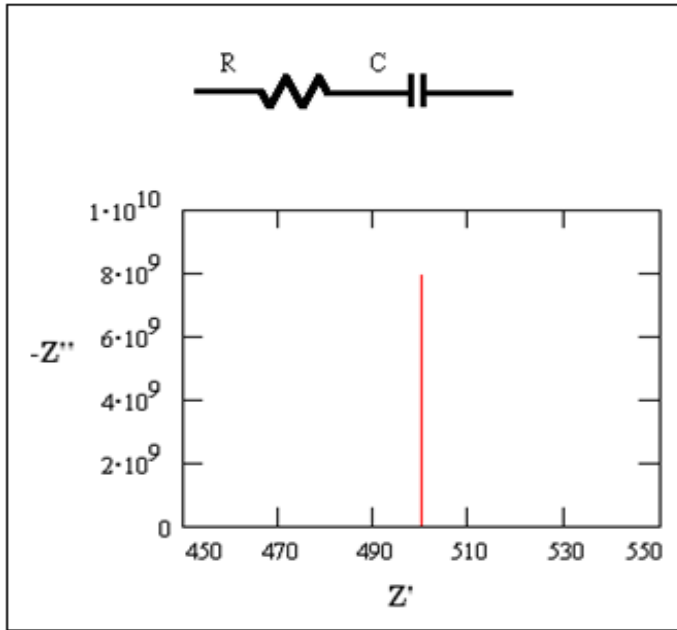
Kapasitörler, EIS deneylerinde çoğunlukla ideal davranıştan saparlar ve sabit faz elemanı (CPE) gibi rol oynarlar. Bir kapasitörün impedansı aşağıdaki gibi gösterilebilir.

$$Z=A(j\omega)^{-a} \quad (3.9)$$

Bu eşitlik, $a=1$ ve sabit $A = 1/C$ olduğu zaman bir kapasitörü tanımlar. Sabit faz elemanı için a 'nın değeri 1'den küçüktür. Gerçek hücrelerde, çift tabaka kapasitansı genellikle kapasitör yerine CPE olarak davranır. Kapasitörün ideal davranıştan sapıp CPE gibi rol oynaması, nyquist grafiklerinde elde edilen yarım daire şeklinin daha basık gözlenmesine neden olmaktadır.

EIS deney sonuçlarının yorumlanması esnasında sıkça kullanılan, en temel eşdeğer devre modelleri, nyquist ve bode grafikleri aşağıda açıklandığı gibidir.

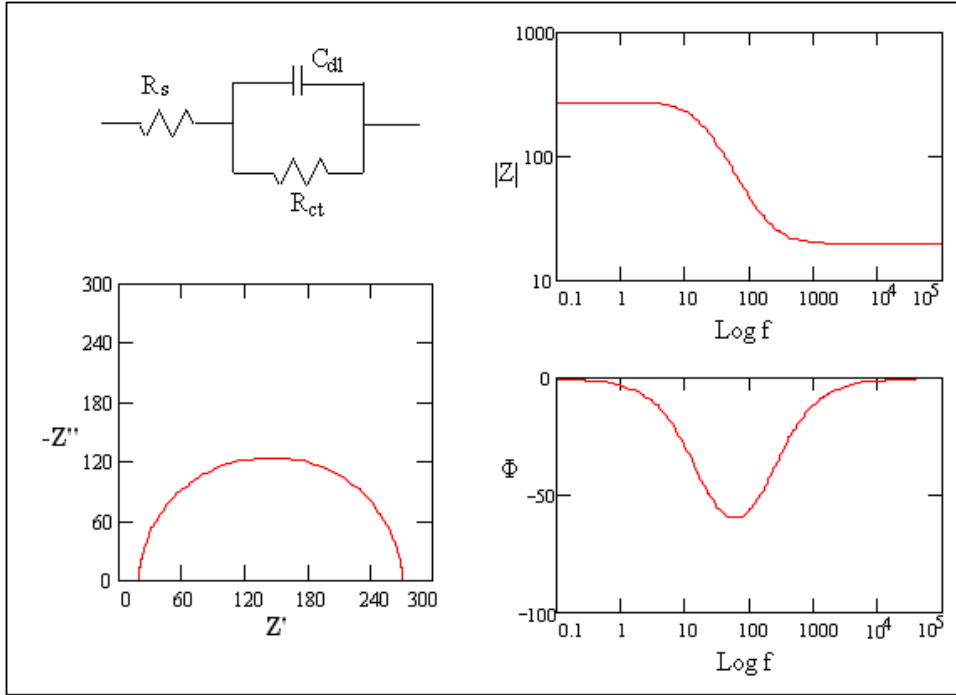
Sadece çözelti direnci ve kapasitans devre elemanlarından oluşan bir model olarak, çok yüksek impedans değerine sahip, dayanıklı bir kaplama ile kaplı metal düşünülebilir. Bu yüzey için eşdeğer devre modeli aşağıda görüldüğü gibi seri bağlı direnç ve kapasitans devre elemanlarını içerir.



Şekil 3.16. Direnç ve kapasitörden oluşan bir eşdeğer devre modeli ve nyquist grafiği

Böyle bir eşdeğer devre modeli için kapasitans ve çözelti direncinin bulunması çoğu EIS sistemlerinde sınırlıdır.

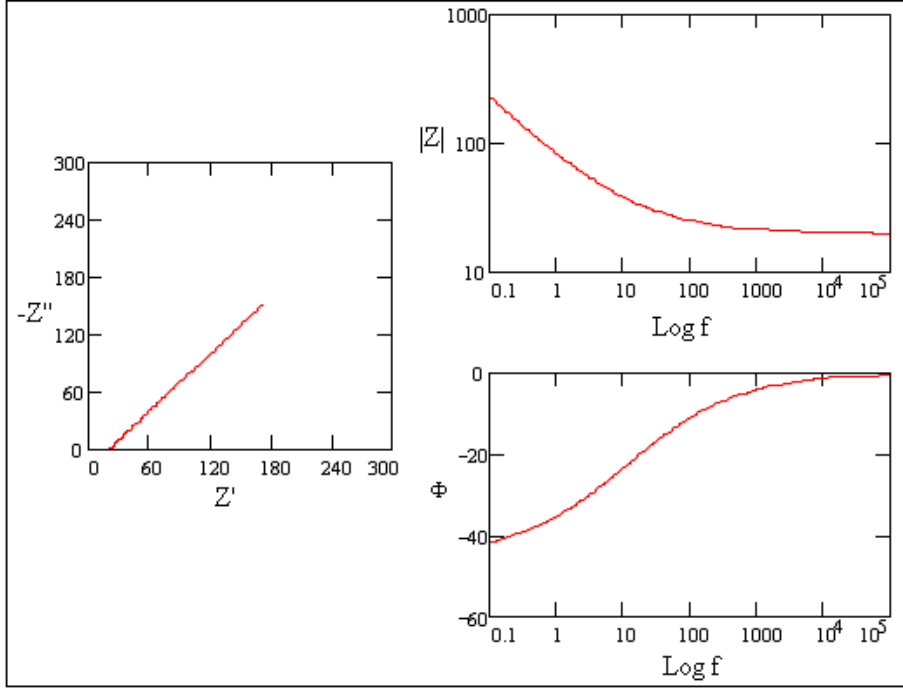
Şekil 3.17'de daha önce bahsedilen randles eşdeğer modeline ait nyquist ve bode grafikleri görülmektedir.



Şekil 3.17. Randles eşdeğer devre modeli, bu modele ait nyquist ve bode grafikleri

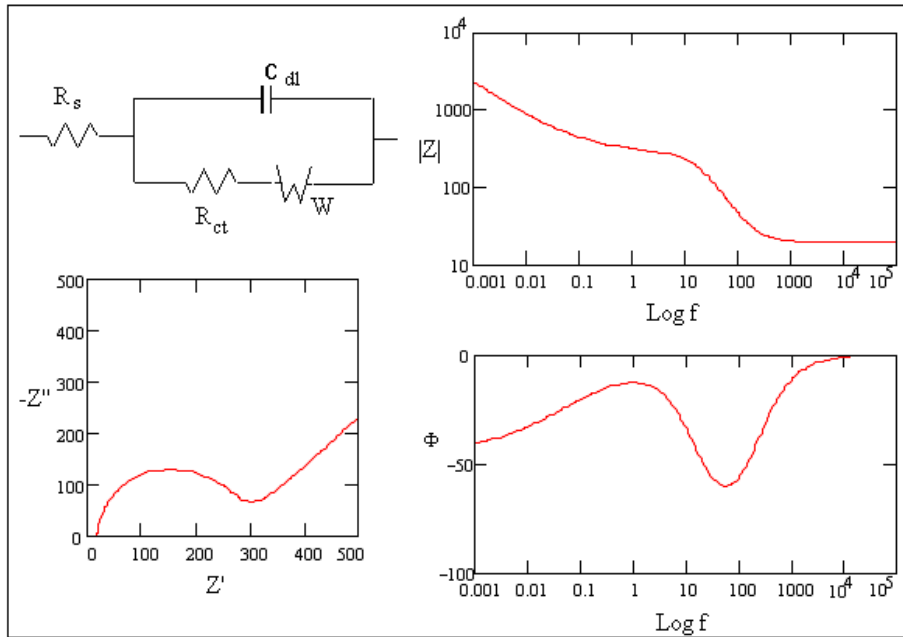
Randles hücresine ait nyquist grafiği genellikle yarım daire şeklinde gözlenir. Çözelti direnci, gerçek eksenin yüksek frekans bölgelerindeki kayım değerinden belirlenebilir. Gerçek eksenin düşük frekans bölgelerindeki kayım değeri ise, diğer bir yaklaşımla yarım dairenin çapı, yük transfer direncinin bulunmasını sağlar.

Sadece, difüzyon ve diğer impedans devre elemanı olarak, seri bağlı çözelti direncini içeren bir warburg impedans eşdeğer devre modeline ait nyquist ve bode grafikleri aşağıda gösterildiği şekildedir. Bode grafiğinde faz açısı 45^0 'dir ve nyquist grafiği, bu açının eğimiyle, düz bir çizgi olarak gözlenir.



Şekil 3.18. Warburg impedansına ait nyquist ve bode grafiklerinin gösterimi

Warburg impedansına çift tabaka kapasitansı ve yük transfer direnci eklendiğinde eşdeğer devre modeli, nyquist ve bode grafikleri aşağıdaki gibi olacaktır. Böyle bir devre genellikle, hücrede kinetik ve difüzyon olaylarının birlikte olduğu durumlarda söz konusudur.



Şekil 3.19. Warburg impedans, çift tabaka kapasitansı ve yük transfer direnci etkili eşdeğer devre modeli, nyquist ve bode grafikleri

1 mHz'e yakın düşük frekans bölgelerinde, warburg impedansı ve kapasitör arasındaki açı ve büyüklükteki farklılıklar daha iyi gözlenmektedir (Schiller, Richter, Gulzow, Wagner, 2001; Tacconi, Rajeshwar, Lezna, 2006; Macdonald, 2006; Huang, Hui, Wang, Zhang, 2007)

EIS, korozyon çalışmaları, metal kaplama çalışmaları, yarı iletken elektrotların özelliklerinin incelenmesi, biyosensörler, iletken ve yarı iletken polimerlerin özelliklerinin incelenmesi, biyolojik sistemler, bataryalar ve ince organik film özelliklerinin tespiti gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadır.

EIS yöntemi ile modifiye standart elektron transfer hız sabiti (k_o) ve yüzeyin kaplanma yüzdesi (θ) bulunabilir. Buna göre k_o ve θ sırasıyla Eş. 3.10 ve 3.11'den bulunabilir.

$$k_o = \frac{R.T}{n^2.F^2.AC.R_{ct}} \quad (3.10)$$

$$\theta = 1 - \frac{R_{ct}^o}{R_{ct}} \quad (3.11)$$

Bu eşitliklerde; R_{ct}^o ; yalın 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.

3.3.2. Spektroskopik ve mikroskopik yöntemler

Spektroskopik ve mikroskopik yöntemler, yüzeye bağlanan atomların türleri, kalınlık, gibi yalın yüzey ile modifiye yüzey arasında farklılıkları aydınlatabilen yüzey karakterizasyon yöntemleridir. Bu yöntemler arasında,

- X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS),
- İnfrared (IR) ve Raman spektroskopileri,
- Elipsometri,
- Profilometri,

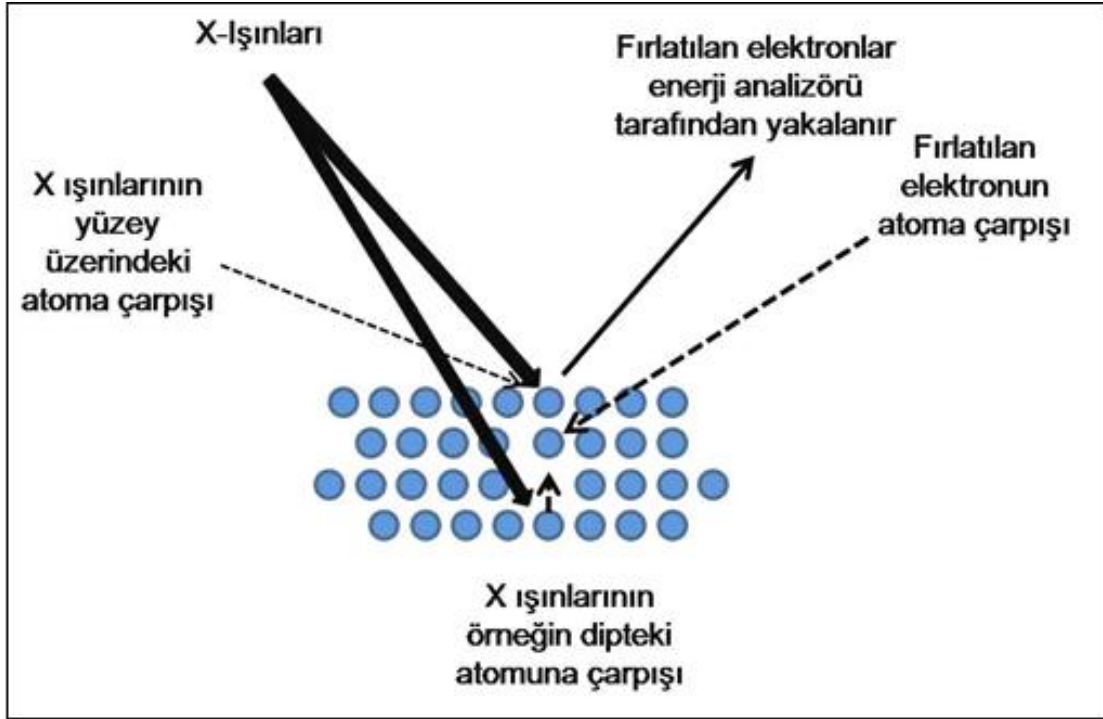
- Temas açısı ölçümü (CAM),
- Atomik kuvvet mikroskopisi (AFM),
- Geçirmeli elektron mikroskopisi (TEM),
- Taramalı elektron mikroskopisi (SEM)

yöntemleri sıklıkla kullanılır. Bu tez kapsamında sadece yararlanılan yöntemlerden bahsedilmiştir.

X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS)

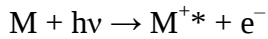
X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), yüzey karakterizasyonlarında kullanılan önemli spektroskopi tekniklerinden biridir. 1981 yılında fizik dalında Nobel ödülü kazanan K. Siegbahn tarafından geliştirilmiştir (Siegbahn, 1981). Siegbahn bu tekniği kimyasal analizde elektron spektroskopisi (ESCA), olarak adlandırmıştır. Çünkü diğer elektron spektroskopilerin tersine, XPS sadece numunenin atomik bileşimi hakkında bilgi vermekle kalmaz, aynı zamanda incelenen elementin ait olduğu bileşiklerin yapısı ve elementlerin yükseltgenme basamağı hakkında bilgi sağlar (Skoog, Holler, Nieman, 1998).

Atomların iç kabuk elektronları, orbitallerinde karakteristik bağlanma enerjileri sayesinde tutunmaktadırlar. Bu bağlanma enerjileri; orbital tipine, atom tipine (çekirdek yükü ve boyutu) ve komşu atomların doğasına bağlıdır. XPS ile yapılan yüzey kimyası analizleri, örnek yüzeylerden fırlatılan elektronların bağlanma enerjilerinin ölçülmesi temeline dayanmaktadır. Yüzeylerden elektronların fırlatılmasında fotoiyonlaşma olayına dayanmaktadır. Bu işlem Şekil 3.20'de şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 3.20. XPS tekniğinin şematik gösterimi

XPS yönteminde bir atoma düşük vakum ortamında (10^{-8} – 10^{-9} torr) gönderilen $h\nu$ enerjili monokromatik X-ışını demeti, atomun bağlanma enerjisi (E_b) seviyesindeki K kabuklarından bir elektronu koparır.



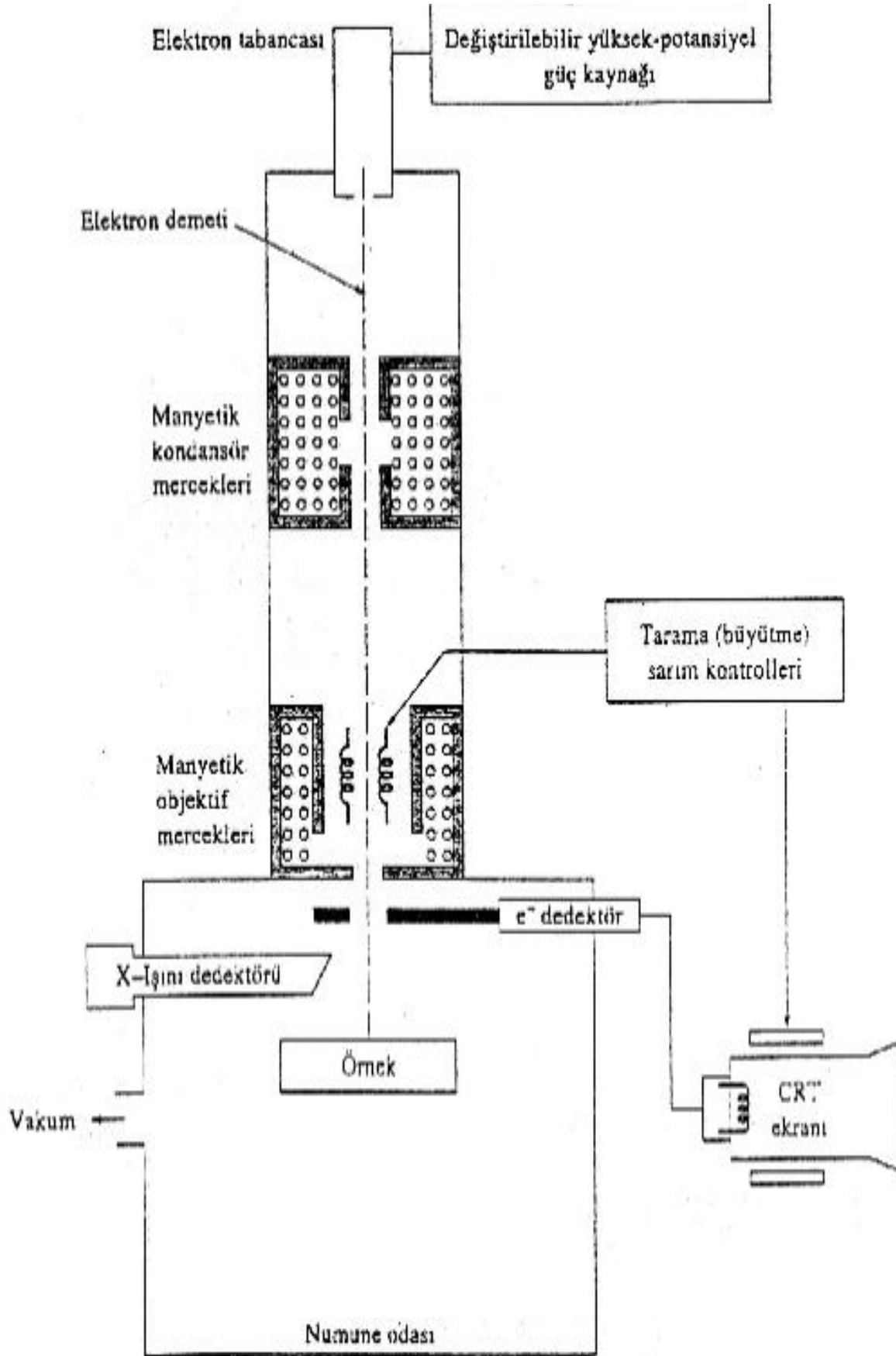
Pozitif yüklenen ve elektronik olarak uyarılmış atomlar oluşur. Fırlatılan elektronlar atomların iç orbitallerinden çıktığı için bu işlem esnasında oluşan iyon uyarılmış haldedir (M^{+*}). Yayınlanan elektronların kinetik enerjisi (E_k) spektrometre yardımıyla ölçüldükten sonra bağlanma enerjisi $E_b = h\nu - E_k - w$ eşitliğinden hesaplanabilir. Buradaki w , spektrometrenin iş fonksiyonu olup elektronun oluşturulduğu ve ölçüldüğü elektrostatik ortam için düzeltme faktörüdür. Hesaplanan bağlanma enerjisi, elektronun yayınlandığı atoma özgü karakteristik bir değerdir. Her elementin elektronları için bağlanma enerjileri önceden belirlenmiş olup, nitel analizlerde bu değerler kullanılır. Mg veya Al, K_{α} kaynağı ile bütün elementlerin karakteristik bağlanma enerjilerini hesaplamak mümkündür. E_b değerleri -1500 eV ile +1500 eV arasında değişir.

Taramalı elektron mikroskopisi (SEM)

SEM, elektron optik prensipler çerçevesinde tasarlanmış ayırım gücü, odak derinliği, görüntü ve analiz birleştirebilme özelliği sayesinde birçok dalda araştırma geliştirme çalışmalarında kullanıma uygun olmakla birlikte biyolojik bilimlerde, tıp ve kriminal uygulamalarda da yaygın olarak kullanılmaktadır. Kullanım alanları temel bilimlerden (başta katı hal fiziği olmak üzere jeoloji, biyoloji gibi birçok dalı içine alarak), tıbbi ve diğer teknolojik uygulamalara kadar geniş bir yelpazeyi kapsar.

Elektron mikroskobu genel olarak cisimden saçılan elektronların görüntülenmesi üzerine kuruludur. Maddeyle etkileşen elektronların dalga boyu bu görüntülemenin nanometre boyutlarında yapılmasına olanak sağlar. Bu tip mikroskoplar, elektron enerjisine ve ölçüm aletinin çalışma moduna göre, geçirimli elektron mikroskobu, taramalı elektron mikroskobu, düşük enerjili elektron mikroskobu gibi farklı sınıflara ayrılır.

Taramalı elektron mikroskopta, katı numune yüzeyi yüksek enerjili bir elektron demetiyle taranır. Bu teknikte yüzeyden çeşitli tür sinyaller oluşturulur. Bunlar geri saçılmış elektronlar, ikincil elektronlar, X-ışını flüoresans fotonları ve değişik enerjili diğer fotonlardır. Bütün bu sinyaller yüzey çalışmalarında kullanılmış olmakla beraber, bunların içinde en yaygın olan iki tanesi (1) taramalı elektron mikroskopinin temelini oluşturan geri saçılmış ve ikincil elektronlar ve (2) elektron mikroprob analizde kullanılan X-ışını emisyonudur. Şekil 3.21’de görülen manyetik kondensör ve objektif mercek sistemi, görüntüyü 5 ile 200 nm’lik numune üzerindeki son nokta boyutuna indirgeme görevi görürler. Bir veya daha çok sayıda mercekten oluşan kondensör mercek sistemi, elektron demetinin objektif merceklerle ulaştırılmak üzere yönlendirilmesini sağlar, objektif mercekler ise numune yüzeyine çarpan elektron demetinin boyutlarından sorumludur. Mercekler genel olarak silindirik simetrik olup, 10-15 cm yüksekliğindedir.



Şekil 3.21. Taramalı elektron mikroskop blok diyagramı

Elipsometri

Elipsometri yöntemi, çok hassas optik ölçümlere dayanan, yüzeyi tahrip etmeyen ve modifiye yüzeylerin, fiziksel karakterizasyonunda kullanılan bir analiz yöntemidir. Yüzeyin optik özellikleri hakkında bilgi edinmek için yaklaşık yüz yıldır kullanılmaktadır. Elipsometri ile, tek tabakalı - çok tabakalı kaplamalar ve taban malzemeler için, film kalınlıkları, kırılma indisleri, ekstinksiyon katsayıları, yüzey yapıları, çok yüksek duyarlılıkta belirlenebilmektedir. Film kalınlıkları, kalın film kaplamaları için, filmin homojenliğine ve analizde kullanılan spektral aralığa bağlı olarak, 0,1 nm ile 100 μ m arasında ölçülebilmektedir. Film kaplamasının farklı tabakaları arasındaki optik parametrelerin zıtlıklarına bağlı olarak, pratikte 10 ya da daha fazla tabakanın elipsometri ile analizi mümkün olabilmektedir. Elipsometri genel itibariyle polarize bir dalga vektörünün polarizasyon halinin ölçülmesine dayanan bir tekniktir. Yüzeye polarize bir ışık gönderilir ve ışık demetinin yüzeyden yansıması sağlanır.

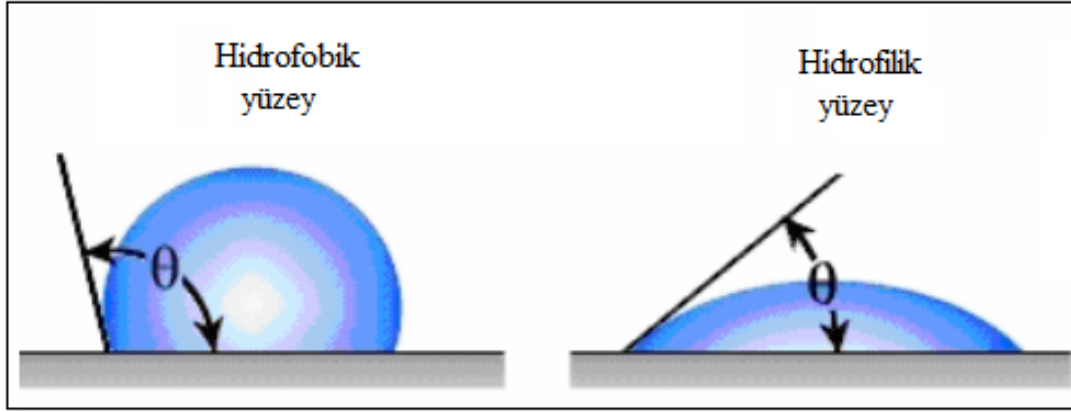
Yüzey ince bir filmle kaplanırsa, film ve substrattan yansıyan ışığın polarizasyonu değişir. Bu özelliği ile elipsometri tekniği, film kalınlığı ve filmin optik özelliklerini incelemede sıkça kullanılır. Elipsometre adı elipsten gelir. Elips polarizasyonu, elektrik alan vektörünün elips yörüngesi boyunca hareketinden kaynaklanır. Elipsometrenin temel bileşenleri, ışık kaynağı, polarizasyonu belirleyen bazı optik bileşenler ve dedektörden oluşur. Son yıllarda görüntüleme tekniği kullanılarak klasik elipsometrelere oranla daha hassas ölçümler almak mümkün olmaktadır. Ölçüm yapılacak bölge, bilgisayar monitöründen çoklu bölgeler halinde seçilerek işaretlenir ve ortalama ölçüm değerleri elde edilebilir.

Elipsometrinin önemli bir üstünlüğü, özellikle ince film yapılarının büyütülmesi esnasında, yüzey kalitesinin, film kalınlığının ve dielektrik özelliklerin eş zamanlı olarak kontrolüne olanak sağlamasıdır.

Temas açısı ölçüm yöntemi

Temas açısı (θ), bir sıvı ile, bir katı yüzeyin ıslanmasının nicel ölçümüdür. Düşük θ değeri, sıvının katı yüzeyde yayıldığını, ıslanmanın yüksek olduğunu gösterirken, yüksek θ değeri ıslanma miktarının az olduğunu ifade eder. θ değerinin 0 olması tamamen ıslanmayı

gösterir. Temas açısı ölçümleri, yüzeyin hidrofobik-hidrofilik karakterinin belirlenmesinde, yüzey enerjisi hesaplamalarında, yüzey pürüzlülüğünün karakterizasyonunda kullanılabilir.



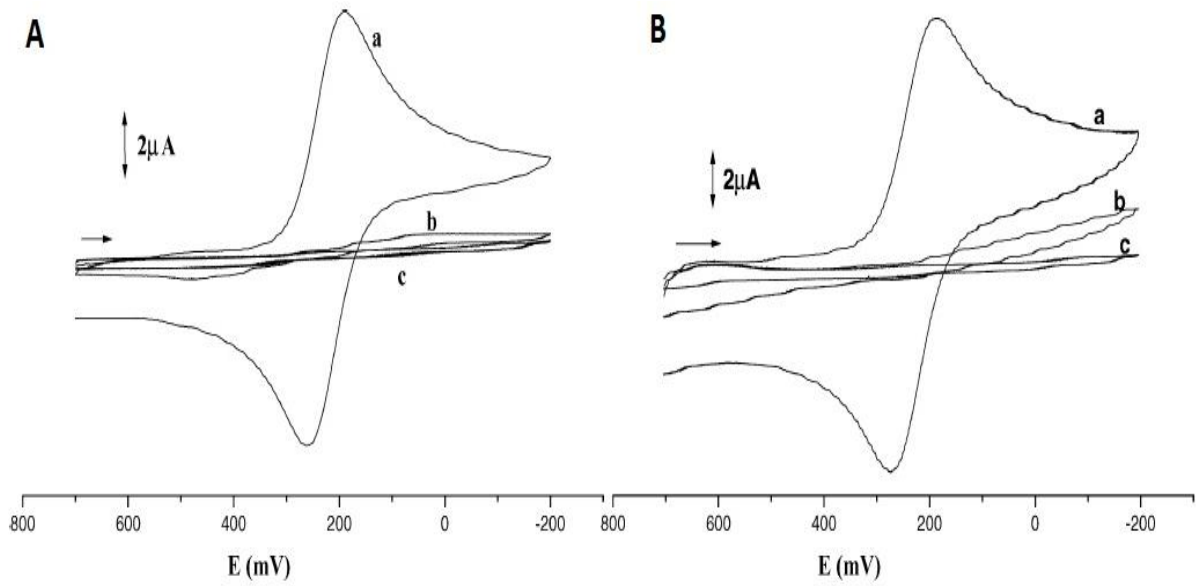
Şekil 3.22. Hidrofobik ve hidrofilik yüzeylerde temas açısı değişimi

Pratik uygulamada, yüzey üzerine, amaca göre çeşitli sıvılar damlatılarak, ölçülen temas açısı değerleri, eşitliklerle değerlendirilir ve yüzeyle ilgili parametreler belirlenir. Taban malzeme ile modifiye yüzey arasındaki temas açısı değerleri karşılaştırılarak, yüzeyin modifikasyonu desteklenebilir. Aynı zamanda yüzey üzerine örneğin su damlatılarak elde edilen temas açısı değerlendirilir, düşük temas açısı değeri ile yüzeyin hidrofilik karakterinin yüksek olduğu yada yüksek temas açısı değeri ile yüzeyin hidrofobik karakterde olduğu söylenebilir, taban malzemeyle modifiye yüzey arasındaki farklılık belirlenebilir. Ayrıca, modifiye yüzey üzerine bir pH aralığında tampon çözeltiler damlatılarak, yüzey asidik yada bazik fonksiyonel gruplara sahip olup olmadığı, eğer sahipse yüzeyin pKa değeri hesaplanabilir (Holmes-Farley, Reamey, McCarthy, Deutch, Whitesides, 1985).

4. KAYNAK ARAŞTIRMASI

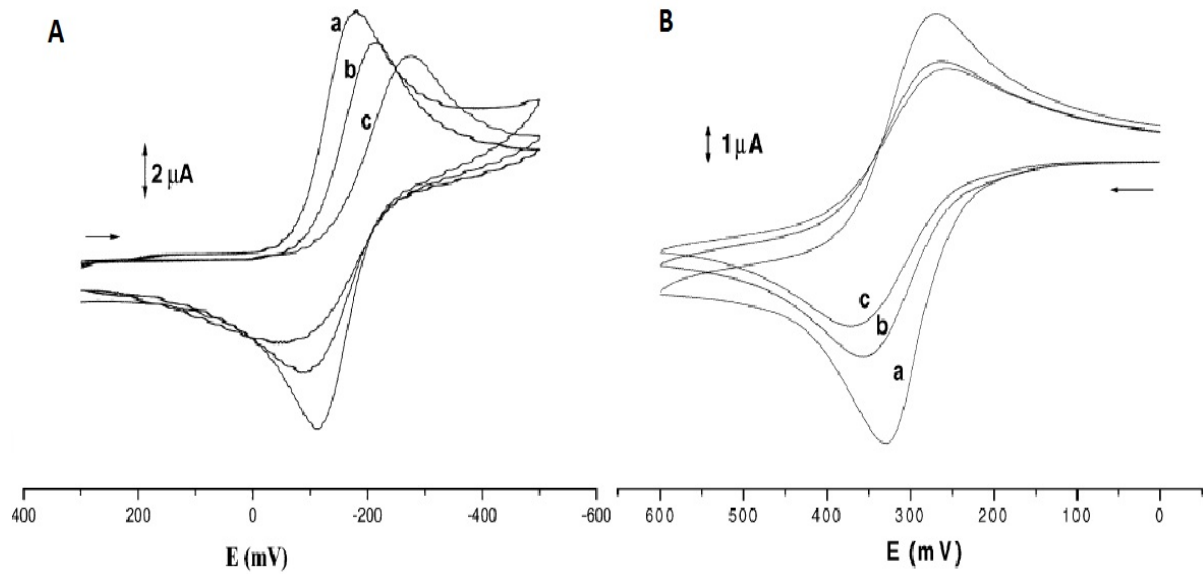
4.1. Yüzey Modifikasyonu ve Karakterizasyonu ile İlgili Yapılmış Olan Çalışmalar

2004 yılında Yang ve Zhang, Au elektrot yüzeyini 1,6-hekzaneditiyol ve 1,9-nonaneditiyol kullanarak SAM yöntemi ile kapladıktan sonra yüzeye Au nanopartiküller tutturmuşlardır. Bunun için, öncelikle 1 mM tiyol çözeltileri içinde N_2 gazı atmosferinde 36 saat bekletilmiş, ardından Au nanopartikülleri içeren çözeltide 12 saat bekletilmiştir. Oluşan yüzeyler CV ile karakterize edilmiştir. Oluşan tiyol/Au yüzeyinde, $Fe(CN)_6^{3-}$ 'nin indirgenme ve yükseltgenmesini çok yavaşlamış, Au nanopartiküllerin yüzeye takılması sonucunda da temel Au yüzeyi ile çözeltideki türler arasında elektronik iletişimin kalmamış olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.1. (a) Au elektrot, (b) tiyol molekülü ile kaplanmış Au elektrot, (c) Au nanopartikülle kaplanmış tiyol/Au yüzeyleri ile 0,1 M KNO_3 ortamında 1 mM $K_3Fe(CN)_6$ 'e ait CV, (A) 1,6-hekzaneditiyol (B) 1,9- nonaneditiyol

Şekil 4.1'de görüldüğü gibi, hem 1,6-hekzaneditiyol hem de 1,9- nonaneditiyol ile modifiye edilmiş Au yüzeylerinde ferrisiyanürün redoks pikleri görülmemektedir. Au nanopartiküllerin yüzeye adsorbe olması sonucunda yine ferrisiyanürün pikleri gözlenmemiştir. Ancak, $Ru(NH_3)_6^{3+}$ ve ferrosen karboksilik asite ait yarı tersinir indirgenme-yükseltgenme pikleri gözlenmiştir (Şekil 4.2).



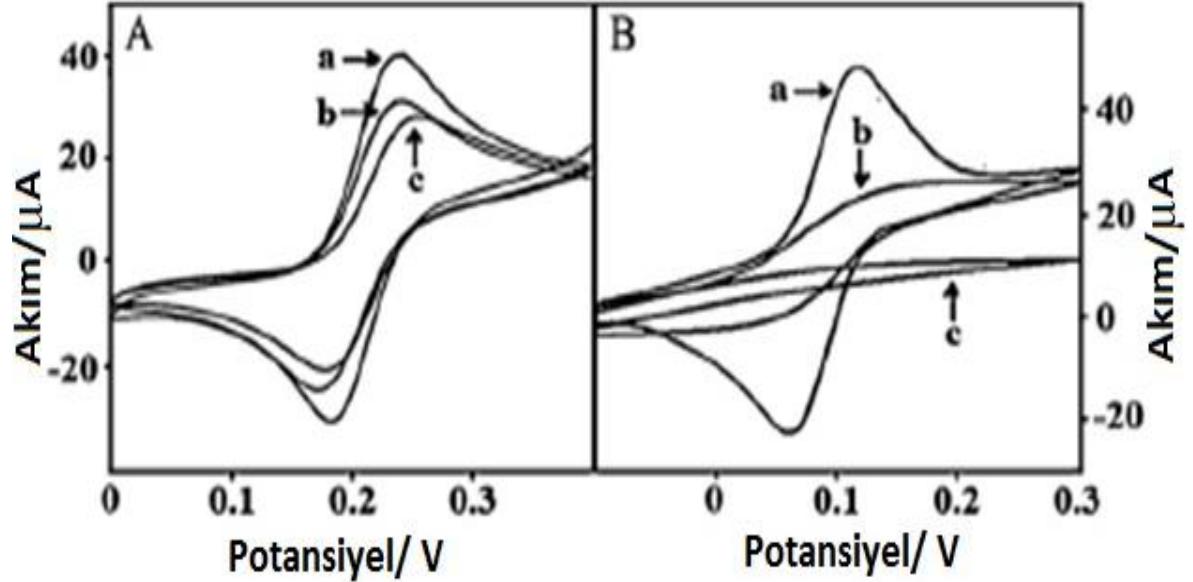
Şekil 4.2. (a) Au elektrot, (b) tiyol molekülü ile kaplanmış Au elektrot, (c) Au nanopartikülle kaplanmış 1,6-hekzaneditiyol/Au yüzeyleri ile (A) 0,1 M KCl ortamında 1 mM $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_6^+$ ya ait, (B) 0,1 M pH 7,5 fosfat tamponu ortamında 1 mM ait ferrosen karboksilik aside ait CV

QCM tekniği iletiyolmolekülleri ile önceden modifiye edilmiş yüzeye, Au nanopartiküllerin %2,56 oranında adsorbe olduğu tespit edilmiştir (Yang ve Zhang, 2004).

2011 yılında Y. Öztekin ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, elektrot yüzeyini modifikasyona hazırlamak amacıyla elektrot yüzey temizliği yapılmıştır. AHMP/Auelektrodu hazırlamak amacıyla; Au elektrot sulu ortamda hazırlanmış AHMP (4-amino-6-hidroksi-2-mercaptopirimidin) çözeltisinde, 60 dakika boyunca oda sıcaklığında ve karanlık ortamda bekletilmiştir. Sonra elektrot adsorbe olmayan maddelerin yüzeyden uzaklaştırılması için dikkatlice yıkanmış ve oda sıcaklığında kurutulmuştur.

BA/AHMP/Auelektrodu hazırlamak için BA (4-formilfenilboronik asit) ile doyurulmuş 1,4-dioksan çözeltisine 50 °C sıcaklığında 60 dakika AHMP/Auelektrodu daldırılmıştır ve BA/AHMP/Au elektrot elde edilmiştir. SAM işlemiyle altın elektrot yüzeyi 4-amino-6-hidroksi-2-mercaptopirimidin (AHMP) ve 4-formilfenilboronik asit (BA) ile modifiye edilmiştir. Elde edilen yeni yüzey için SAM kalınlığı 532 nm dalga boyunda 4 bağımsız elipsometrik ölçümler ile karakterize edilmiş, bu değer AHMP/Auelektrodu için $11,3 \pm 0,7$ Å, BA/AHMP/Auelektrodu için $29,3 \pm 0,2$ Å olarak saptanmış, böylelikle yüzey özelliklerinin değiştiği kanıtlanmıştır. ModifiyeAuelektrodun iletkenlik özellikleri ise CV yöntemi ile çalışılmıştır. CV ile yapılan çalışmalarda AHMP/Au elektrot, ferrosen ve

ferrisiyanürün redoks aktifliğini tamamen yok etmemiş fakat piklerini küçültmüştür. Buna karşın (1,4-dioksan içindeki 4-formilfenolboronikası ile hazırlanmış olan modifiye elektrot) BA/AHMP/Auelektrodunferrosenin pikini tamamen yok ettiği, ferrisiyanürün pikini ise küçülttüğü gözlemlenmiştir (Şekil 4.3).

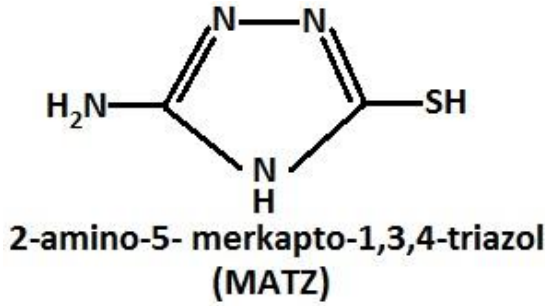


Şekil 4.3. A. 1mM $\text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-}$ 'ün pH=8 BR tamponunda (a) Au elektrotta (b) AHMP/Au elektrodunda (c) BA/AHMP/Au elektrodundaki davranışı B. 1mM ferrosenin asetonitrilde (a) Au elektrotta (b) AHMP/Au elektrodunda (c) BA/AHMP/Au elektrodundaki davranışı

Hazırlanan modifiye elektrotların analitik uygulaması yapılmıştır. Çeşitli destek elektrolit ortamlarında ve bunların farklı pH ortamlarında 1×10^{-4} M Cu^{2+} çözeltisinin Au, AHMP/Au ve BA/AHMP/Au elektrotları ile CV leri alınmıştır. Cu^{2+} iyonunun pik akımının en yüksek olduğu ortam olarak pH=5 BR tamponu ortamı seçilmiştir. Bu ortamda çalışılacak potansiyel aralığı olarak (-0,3)-(+0,4) V olarak belirlenmiştir. 100 mV/s tarama hızı ile çalışılmış, Au elektrot ile Cu^{2+} iyonunun pikinin tersinir olmadığı ancak BA/AHMP/Auelektrodu ile tersinir olduğu gözlemlenmiştir. 1×10^{-4} M Cu^{2+} iyonunun piki Au ile gözlemlenememiş, AHMP/Au ile gözlemlenmiş ancak BA/AHMP/Auelektrodu ile en büyük akım değerine sahip olan Cu^{2+} iyonu piki gözlemlenmiştir. Bu durum, Cu^{2+} iyonunun tayini açısından BA/AHMP/Auelektrodunun yüksek hassasiyete sahip olduğunu göstermiştir.

Ayrıca modifiye elektrot, Cd(II), Co(II), Fe(II), Ni(II) ve Pd(II) gibi bazı girişim yapan iyonların varlığında Cu(II) iyonuna karşı seçici davranmıştır (Öztekin, Ramanaviciene, Ramanavicius, 2011).

2006 yılında C. Liu ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada, SAM yöntemiyle Au elektrot yüzeyini kaplamak amacıyla 2-amino-5-merkapt-[1,3,4] triazol (MATZ) (Şekil 4.4) sentezlenmiştir (Raj ve Ohsaka, 2003; Yang, Liu, Lu, 2001; Zhang, Zhao, Li, 1995) MATZ, Au yüzeyine tutunmuştur ve SEM ve elektrokimyasal yöntemlerle karakterizasyonu yapılmıştır.

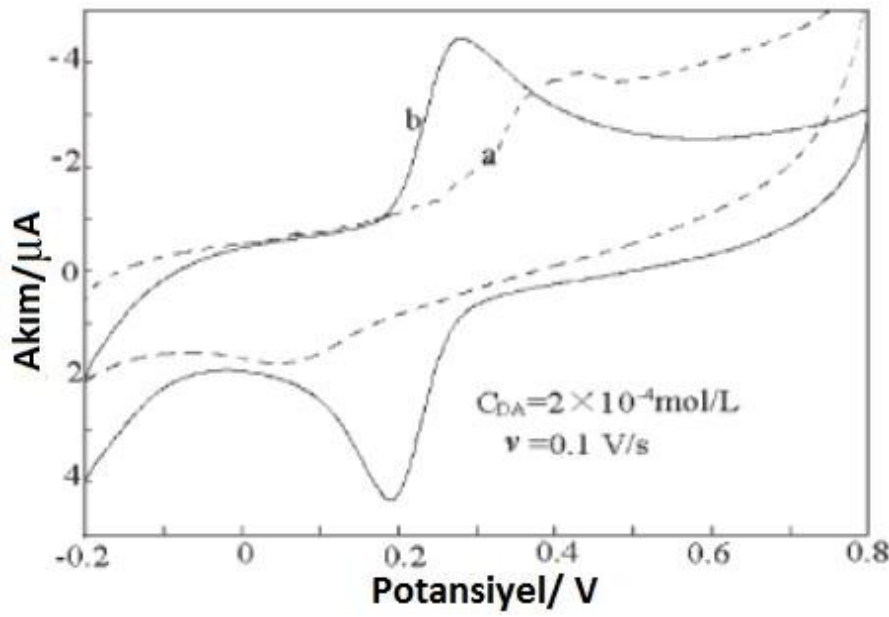


Şekil 4.4. MATZ in moleküler yapısı

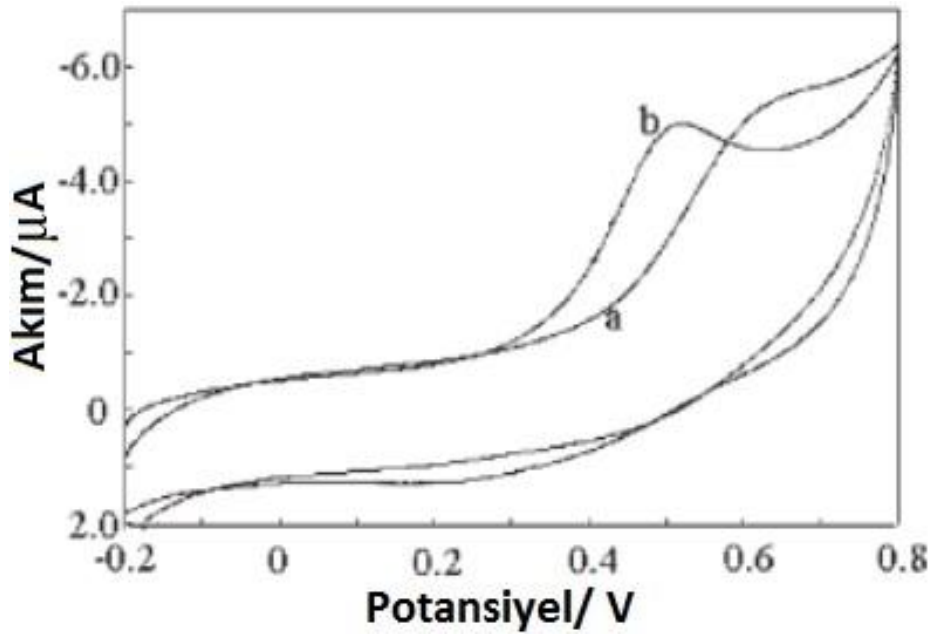
0,05 mM ferrisiyanür testi yapılmış ve kaplanmamış elektrotta redoks pikleri arasındaki fark 60 mV çıkarken, MATZ-Au elektrot ile bu fark 220 mV çıkmış ve Au elektroda göre daha küçük pik akımları elde edilmiştir. Bu durum Au yüzeyine tutunan MATZ molekülünün ferrisiyanürün elektrot yüzeyindeki kütle transferini engellediğini göstermiştir (Wang, Jiang, Li, 2001).

Au elektrot ile DA ya ait +0,43 V ve +0,04 V'da olmak üzere bir çift tersinmez pik görülmüştür ve pikler arasındaki potansiyel farkı 0,39 V olmuştur. MATZ-Au elektrotla yapılan çalışmada ise DA'ya ait +0,28 V ve +0,19 V'da olmak üzere bir çift pik görülmüştür ve pikler arasındaki potansiyel farkı 0,09 V'a düşmüş ancak pik akımları yaklaşık 10 kat artmıştır (Şekil 4.5).

Au elektrot ile ÜA'ya ait pik akımı okunamamıştır. MATZ-Au elektrotla yapılan çalışmada ise ÜA'ya ait +0,524 V'da yükseltgenme piki görülmüş ve ÜA ya ait pik yaklaşık 0,13 V negatif bölgeye kaymıştır (Şekil 4.6).



Şekil 4.5. $2 \times 10^{-4} \text{ M}$ DA e ait voltamogram (a) Au (b) MATZ-Au



Şekil 4.6. $2 \times 10^{-4} \text{ M}$ ÜA e ait voltamogram (a) Au (b) MATZ-Au

DA ve ÜA için gözlenebilme sınırı değeri sırasıyla $8 \times 10^{-7} \text{ M}$ ve $7 \times 10^{-7} \text{ M}$, çizilen kalibrasyon grafiklerinin doğrusal olduğu derişim aralığı ise $2,5 \times 10^{-6} - 5 \times 10^{-4} \text{ M}$ ve $1 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-4} \text{ M}$ ' dir.

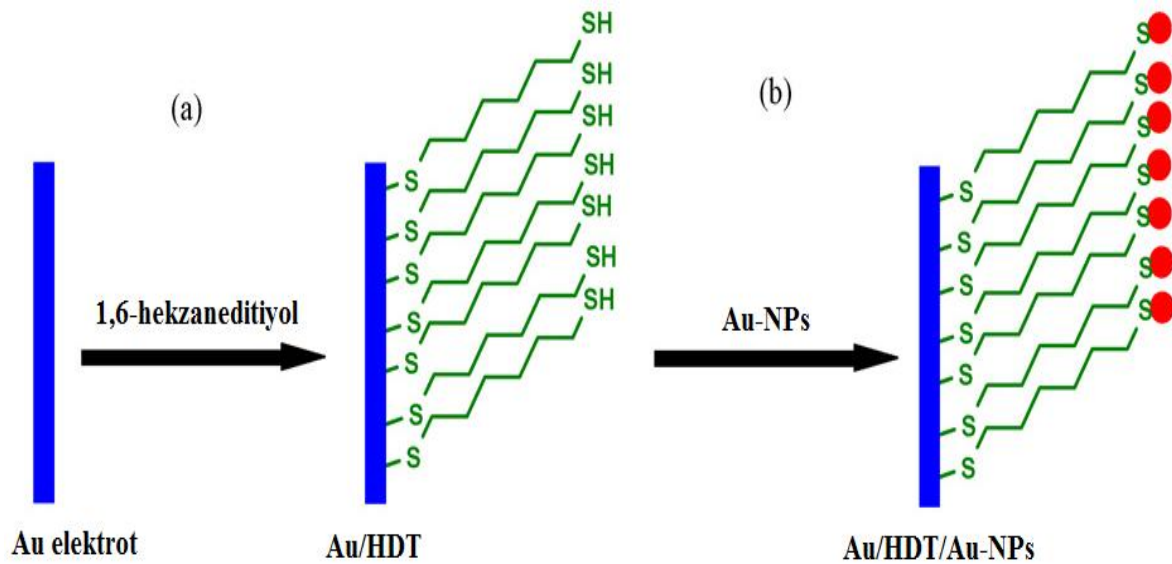
Gerçek ve Sentetik Numunede DA ve ÜA tayini yapılmış ve sonuçlar Çizelge 4.1'deki gibi bulunmuştur (Liu, Lu, Lingyan Jiang, Liping Jiang, Zhou, 2006).

Çizelge 4.1. Kan ve serum örneğinde ÜA analizleri 1: idrar örneği, 4: kan örneği, 2,3 ve 5: sentetik numune

Örnek	Bulunan ÜA (μM)		Bulunan DA (μM)	DA % geri dönüşüm	ÜA % geri dönüşüm
	Bu yöntemle	Standart yöntemle			
1	122	119	0	-	-
2	171	169	19,5	97,5	98,0
3	224	222	69,2	98,9	102,0
4	25,8	25,1	0,0	-	-
5	76,2	75,9	19,7	98,5	100,8

Gerçek numune olarak idrar ve kan serum örnekleri kullanılmıştır. İdrar numunesi 10 kat 0,04 mol/L (pH=4) Britton-Robinson Tamponu ile seyreltilmiştir.

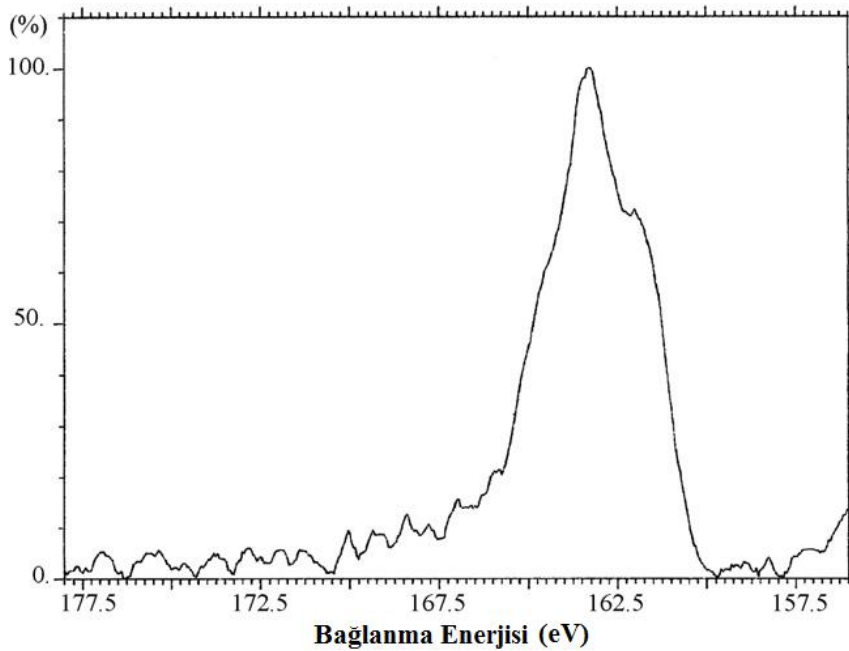
Sivanesan ve arkadaşlarının 2004 yılında yaptıkları çalışmada, Au elektrot yüzeyini SAM yöntemi kullanarak 1,6-hekzaneditiyol ile kaplamışlardır. Bunun için öncelikle Au elektrot yüzeyini alümina, sonikasyon kullanarak ve elektrokimyasal olarak temizlemişlerdir. Ardından, HDT in etanolde 1.10^{-2} M çözeltisinde 3 saat bekletilmiştir. Son olarak, Au/HDT yüzeyine tutturulmak üzere, literatürde anlatıldığı gibi (Smalley ve diğerleri, 1995). Au nano partiküller hazırlanmış ve Au/HDT elektrodunun bu Au koloidal çözeltisinde 12 saat bekletilmesiyle Au/HDT/Au-NPs elektrodu elde edilmiştir (Şekil 4.7).



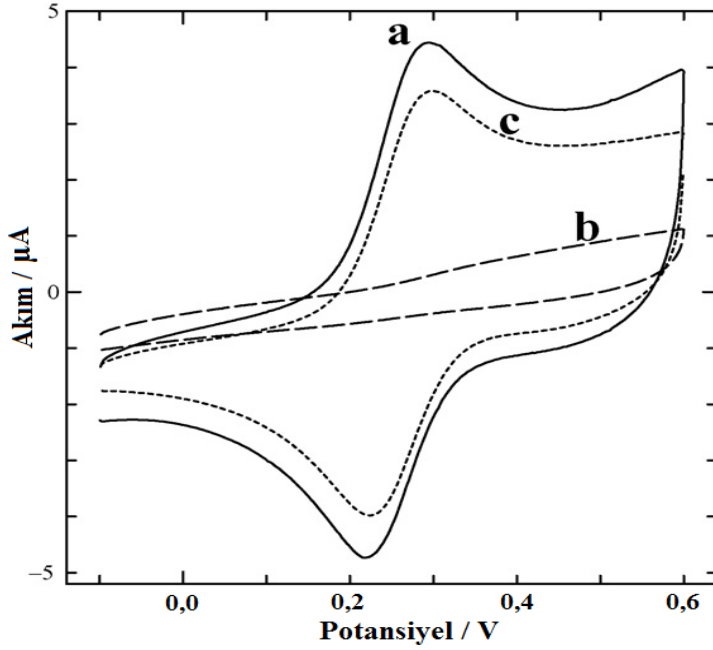
Şekil 4.7. Au/HDT ve Au/HDT/Au-NPs elektrotlarının hazırlanışlarının şematik gösterimi

Hazırlanan Au/HDT yüzeyi XPS yöntemi ve Au/HDT ve Au/HDT/Au-NPs elektrotları FTIR yöntemi ile karakterize edilmiştir. Şekil 4.8'de verilen HDT'nin Au yüzeyinde S

atomuna ait 2p orbitalinin XPS sonucunda, 163,5 eV bağlanma enerjisinde pik en yüksek değerine ulaşmıştır. Bu pik tek tabakanın ucundaki serbest S ($2p_{3/2}$)'ye aittir (Sabatani, Rubinstein, Maoz, Sagiv, 1987; Hostetler ve Murray, 1997). 162 eV'da omuz şeklinde görülen pik Au ya bağlı olan S ye aittir (Sabatani ve diğerleri, 1987; Hostetler ve diğerleri, 1997, Bethell, Brust, Schiffrin, Kiely, 1996) 166 eV'un üstündeki bağlanma enerjileri sülfürün oksijen koordinasyonu işaret eder. Bu durum HDT ninAu yüzeyine düzgünce tutunduğunu göstermektedir (Bain ve diğerleri, 1989). Au-S bağ enerjisinin serbest -SH bağınınkinden daha düşük çıkmasının sebebi, Au-S arayüzeyinden kaçan fotoelektronların sönümlenmesinin artmasıdır (Bethell ve diğerleri, 1996; Bain ve diğerleri, 1989; Freeman ve diğerleri, 1995).



Şekil 4.8. Au/HDT elektrodunun XPS sonucu



Şekil 4.9. (a) Au (b) Au/HDT ve (c) Au/HDT/Au-NPs elektrotları ile 50 mV s^{-1} tarama hızıyla $0,1 \text{ M KCl}$ ortamında $1 \text{ mM K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 'ye ait CV

Oluşturulan modifiye elektrotlar ile ferrisiyanürün dönüşümlü voltamogramları alınmış ve yüzeylerde, ferrisiyanürün indirgenme ve yükseltgenme davranışları incelenmiştir. Şekil 4.9'da verilen voltamogramda, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ iyonlarına ait karakteristik pikleri Au elektrot ile görülmüş ve pik ayrımı 72 mV olarak bulunmuştur. Au/HDT elektrodu ile $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ iyonlarının indirgenme ve yükselmesi engellenmiştir. (Yang ve Zhang, 2004).

Amal Roj ve arkadaşları 2011 yılında, sulu ortamda 4-(dimetilamino)piridin tutturulmuş Au nano partikülleri (DMAP-AuNPs) sentezlemişler ve 1,6-hekzaneditiyol (HDT) ile modifiye edilmiş Au elektrot yüzeyine immobilize etmişlerdir. Au, Au/HDT ve Au/HDT/DMAP-AuNPs elektrotları, $0,2 \text{ M}$ pH 7 fosfat tamponunda hazırlanan $1 \text{ mM K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ çözeltisinde CV yöntemi ile karakterize edilmiştir. Au/HDT elektrodu $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 'nin piklerini tamamen engellerken, Au/HDT/DMAP-AuNPs elektrodu izin vermektedir. LSV yöntemi ile $0,1 \text{ M KOH}$ ortamında indirgenme desorpsiyon pikine incelemişler ve yaklaşık $0,92 \text{ V}$ 'da çıkan pik Au/HDT/DMAP-AuNPs elektrot ile daha büyük çıkmıştır. Au/HDT/DMAP-AuNPs elektrot ile, DPV yöntemi kullanılarak 3,4-dihidroksifenilasetik asit (DOPAC) ve askorbik asitin (AA) aynı anda tayinini ve AA varlığında DOPAC tayini yapmışlardır. pH 4 fosfat tamponu ortamında $0,32 \text{ V}$ 'da DOPAC, $0,17 \text{ V}$ 'da AA'ya ait yükseltgenme piki gözlenmiştir. DOPAC ve AA'nın 40 nM derişiminin tayini yapılabilmektedir. DOPAC'a ait yükseltgenme piki akımının doğrusal

olduğu derişim aralığı 40×10^{-9} - 10×10^{-5} M, tayin sınırı $3,7 \times 10^{-10}$ M olarak bulunmuştur. Ayrıca Mg^{2+} , Cu^{2+} , Ca^{2+} , Na^{+} ve NH_4^{+} iyonlarının $100 \mu M$ derişimleri $40 nM$ 'lık DOPAC pikine girişim etkisinin olmadığı tespit edilmiştir (Raj, Revin, John, 2011).

2009 yılında R.K. Shervedani ve arkadaşları tarafından, Au elektrot yüzeyine SAM yöntemi ile 3-merkaptopropionik asit (MPA), 3-merkaptosukkunik asit (MSA) ve thiodisukkunik asit (TDSA) molekülleri tutturulmuştur. Bunun için Au elektrotlar $20 mM$ MPA, MSA ve TDSA çözeltilerinde 12 saat bekletilmiştir. Elde edilen Au-MPA, Au-MSA, Au-TDSA yüzeylerinin, H_2SO_4 , $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ ve NaOH kullanarak CV tekniği ve $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ ortamında EIS tekniği ile yüzde kaplanma oranları hesaplanmıştır. Ardından yüzeylere glukozoksidaz immobilize edilmiş ve oluşturulan Au-MPA-GOx, Au-MSA-GOx ve Au-TDSA-GOx yüzeylerinin karakterizasyonu $0,1 M$ pH 7 fosfat tamponu ortamında p-benzoquinone (PBQ) çözeltisinde CV ve EIS teknikleriyle yapılmış, Au, tiyol molekülleriyle modifiye edilerek elde edilen yüzeyler ile bu yüzeyler ile glukozoksidaz enziminin immobilizasyonu ile elde edilmiş yüzeylerin karşılaştırılması yapılmıştır. CV tekniğiyle elde edilen voltamogramlardan elektrokimyasal prob moleküllerin ΔE_p değerleri ile EIS tekniği ile R_{ct} ve k_o değerleri tespit edilmiştir. Ayrıca her bir modifiye elektrot için kronoamperometri ve EIS teknikleri ile glukoz aıt kalibrasyon grafiğinin doğrusal olduğu derişim aralığı tespit edilmiştir (Shervedani ve Mehrjardi, 2009).

2004 yılında Jingjing Wang ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, cam yüzeyinde sol-gel yöntemi ile (X.R. Huang ve Z.T. Huang, 1998) ultra-ince Al_2O_3 filmi biriktirmiştir. Bu amaçla $4,08 g$ alüminyum izopropoksit ($(C_3H_7O)_3Al$) $100 mL$ susuz etanol ile karıştırılmış ve üzerine $4 mL$ derişik nitrik asit ve $2,5 mL$ asetilaseton eklenip karışım $70-80 ^\circ C$ sıcaklıkta 1 saat bekletilmiştir. Dip-coating yöntemi ile % 45-55 nem altında havalı ortamda $42,4 cm.dak^{-1}$ hızıyla yüzeye biriktirilmiştir. $50 ^\circ C$ sıcaklıkta 15 dakika kurutulmuş, sonra $500 ^\circ C$ 'ye kadar ısıtılmış ve oda sıcaklığına bırakılarak soğuması sağlanmıştır. bu şekilde hazırlanmış Al_2O_3 ince filmi ile cam yüzeyleri ayrı ayrı, hekzan içinde hazırlanmış $0,5 M$ arakidik asit (AHDA) çözeltisinde 24 saat bekletilerek yeni yüzeyler oluşturulmuştur. Oluşturulan bu yeni yüzeyler, XPS, temas açısı, FTIR, elipsometri ve AFM teknikleri ile karakterize edilmiştir. XPS sonuçları incelendiğinde, Al_2O_3 filmi için $74,30 eV$ 'da $Al(2p)$ ve $531,0 eV$ 'da $O(1s)$ pikleri mevcuttur. AHDA-SAM/ Al_2O_3 yüzeyinin XPS spektrumları incelendiğinde $531,6 eV$ 'da AHDA'nın $O(1s)$ orbitaline ait pik ile bu pik üzerinde Al_2O_3 'ün $530,8 eV$ 'da $O(1s)$ piki omuz şeklinde

belirmiştir. Temas açısı ölçümlerinde cam yüzeyinin 5° olan temas açısı Al_2O_3 filmi ile kaplanınca değişmemiş ancak AHDA-SAM/ Al_2O_3 yüzeyinde 105° 'ye çıkmıştır. Elipsometri ölçümleri sonucunda Al_2O_3 film kalınlığı 35,5 nm, AHDA/SAM yüzey kalınlığı 2,75 nm olarak bulunmuştur (Wang ve diğerleri, 2004).

A. S. Viana ve arkadaşlarının 2007 yılında yaptığı çalışmada, Au yüzeyini modifiye etmek amacıyla öncelikle fullerenlipoik asit türevi olan triklorobenzen (C_{60}) sentezlenmiştir. Au elektrotlar, C_{60} 'ın toluende 1 mM çözeltisinde 4°C 'de 24 saat bekletilmesi yoluyla modifiye edilmiştir. Hazırlanan modifiye elektrotların karakterizasyonları elipsometri, STM teknikleri ile yapılmıştır. 0,1 M tetra etil amonyum perklorat (TEAP) çözeltisinde C_{60} ile modifiye edilmiş elektrot kullanılarak 0,0 ile -1,2 V arasında CV alınmıştır. -0,7 V ile -1,05 V'da yükseltgenme pikleri gözlenmiştir. Bu CV, farklı tarama hızlarında alınmış ve tarama -0,61 V'da yükseltgenme akımı grafiğe geçirildiğinde bir doğru elde edilmiştir. Bu durum fullerenin yüzeye düzgün bir şekilde tutunduğunu göstermiştir. 0,1 M NaOH ortamında alınan CV'de -1,225 V'da çıkan indirgenme pikinin varlığı C_{60} molekülünün yüzeye tutunduğunu göstermiştir. Elipsometri ile yüzeyde biriken film kalınlığı 2,2 nm olarak saptanmıştır (Viana ve diğerleri, 2007).

Reza Karimi Shervedani ve arkadaşları 2008 yılında yaptıkları çalışmada, Au elektrotları 5-amino-2-merkaptobenzenimidazol (5A2MBI) maddesinin etanolde hazırlanmış 10 mM'lık çözeltisinde 15 saat bekleterek modifiye etmiştir. Modifiye edilen yüzeylerin karakterizasyonu, 0,5 M H_2SO_4 , 0,1 M pH 7 PBS tamponu ortamında 0,5 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, ve 0,5 M NaOH çözeltileri ortamında CV tekniği ve 0,1 M pH 7 PBS tamponu ortamında 0,5 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ortamında EIS tekniği ile gerçekleştirilmiştir. Tüm bu yöntemler ile Au elektrot yüzeyinin yüzde kaplanma oranlarını sırasıyla 94 ± 5 , 92 ± 7 , 89 ± 6 ve 60 ± 9 olarak tespit edilmiştir.

Au-5A2MBI yüzeylerine Cu^{2+} ve Ag^+ metal iyonlarını elektrokimyasal yolla yüzeye immobilize edilmiştir. Au, Au-5A2MBI, Au-5A2MBI- Cu^{2+} ve Au-5A2MBI- Ag^+ elektrotları ile 0,1 M pH 6 PBS tamponu ortamında 8×10^{-4} M hidrokinon (H_2Q) çözeltisinde 100 mV.s^{-1} tarama hızı ile CV'leri alınmıştır. Au-5A2MBI elektrodu ile indirgenme/yükseltgenme piklerinin akımında azalma olmuş ancak Cu^{2+} ve Ag^+ metal iyonlarının immobilizasyonu ile bu pik akımlarında artış olmuştur. Bu elektrotlar ile elde edilen ΔE_p , anodik ve katodik pik akımları Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Au, Au-5A2MBI, Au-5A2MBI-Cu²⁺ ve Au-5A2MBI-Ag⁺ elektrotları ile 0,1 M pH 6 PBS tamponu ortamında hidrokuanın (H₂Q) çözeltisinden elde edilen CV sonuçları

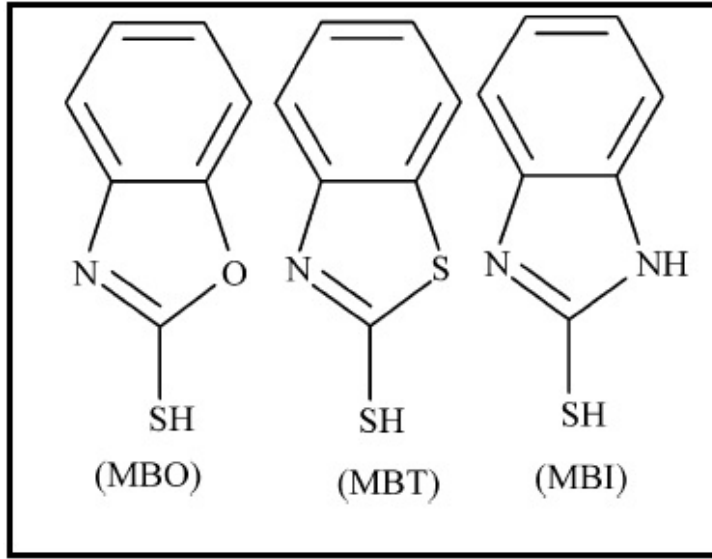
Elektrot	ΔE_p (mV)	i_k (μ A)	i_a (μ A)
Au	70 $\pm$ 5	362 $\pm$ 5	334 $\pm$ 4
Au-5A2MBI	510 $\pm$ 10	243 $\pm$ 11	206 $\pm$ 13
Au-5A2MBI- Cu ²⁺	480 $\pm$ 10	277 $\pm$ 10	250 $\pm$ 14
Au-5A2MBI- Ag ⁺	270 $\pm$ 12	338 $\pm$ 11	275 $\pm$ 14

Her dört elektrodun yüzey karakterizasyonu aynı zamanda EIS tekniğiyle de gerçekleştirilmiştir. Yük transfer direnci olan R_{ct} değerleri karşılaştırıldığında (Çizelge 4.3), R_{ct} değerlerindeki en büyük artış Au-5A2MBI elektrodunda olmuştur. Tüm bu sonuçlar değerlendirildiğinde Ag⁺ immobilizasyonu ile elde edilen Au-5A2MBI- Ag⁺ elektrodunun H₂Q'nun yükseltgenme tepkimesi için diğerlerine göre daha etkili olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Bu sıralama Au-5A2MBI-Ag⁺ > Au-5A2MBI-Cu²⁺ > Au-5A2MBI > Au olarak verilmiştir (Shervedani, Yaghoobi, Mehrjardi, Barzoki, 2008).

Çizelge 4.3. Au, Au-5A2MBI, Au-5A2MBI-Cu²⁺ ve Au-5A2MBI-Ag⁺ elektrotlarının 0,1 M pH 6 PBS tamponu ortamında hidrokuanın (H₂Q) çözeltisinde yük transfer dirençleri

Elektrot	R _{ct} (Ω) x10 ⁻³
Au	0,12 $\pm$ 0,03
Au-5A2MBI	141,84 $\pm$ 2,10
Au-5A2MBI- Cu ²⁺	112,11 $\pm$ 1,90
Au-5A2MBI- Ag ⁺	38,22 $\pm$ 1,20

R. K. Shervedani ve arkadaşları 2007 yılında yaptıkları çalışmada, Au elektrot yüzeyini 2-merkaptobenzokzal (MBO), 2-merkaptobenzotiazol (MBT) ve 2-merkaptobenzimidazol (MBI) molekülleri ile kaplamışlardır. Bu maddelerin molekül şekilleri Şekil 4.10' da verilmiştir.



Şekil 4.10. MBO, MBT ve MBI tiyol maddelerinin molekül yapıları

Au elektrotlar literatürde anlatıldığı gibi (C.M.A. Brett, Kresak, Hianik, A.M.O. Brett, 2003) bu tiyol moleküllerinin etil alkolde çözünerek hazırlanmış olan 10 mM çözeltisinde 12 saat bekletilmesiyle hazırlanmıştır. Hazırlanan yüzeylerin karakterizasyonu EIS ve CV yöntemleri ile yapılmıştır. 0,5 M NaOH ortamında elektrokimyasal desorpsiyon gerçekleştirilmiş, bu yolla MBO, MBT ve MBI tiyol moleküllerinin Au elektrot yüzeyini kaplama oranları hesaplanmış ve sonuçlar yüzde olarak sırasıyla $23,01 \pm 3,62$, $61,48 \pm 9,54$ ve $27,69 \pm 2,75$ olarak bulunmuştur. İndirgenerek yüzeyden ayrılan moleküllere ait piklerin potansiyel değerlerinden yararlanarak bu yüzeylerin indirgenmeye karşı gösterdiği direnç sıralaması Au-MBT > Au-MBO > Au-MBI olarak yorumlanmıştır. İndirgenme pik potansiyelinin değeri küçüldükçe, yüzeyde indirgenmeye karşı gösterdiği direnç büyümektedir (Shervedani, Mehrjardi, Babadi, 2007). Ayrıca hazırlanan yüzeylerin 0,5 M H_2SO_4 ortamında altının oksitlenmesine karşı gösterdiği engel etkileri incelenmiştir. Bu yöntemle elde edilen sonuçlar Çizelge 4.4'deki gibidir.

Çizelge 4.4. Au, Au-MBO, Au-MBT ve Au-MBI elektrotları ile 0,5 M H_2SO_4 ortamında alınan CV sonuçları

Elektrot	Θ (%)	İndirgenme pik potansiyeli (V)
Au-MBO	$66,74 \pm 4,67$	$+0,911 \pm 0,010$
Au-MBT	$73,60 \pm 4,92$	$+0,914 \pm 0,008$
Au-MBI	$59,45 \pm 4,36$	$+0,912 \pm 0,006$

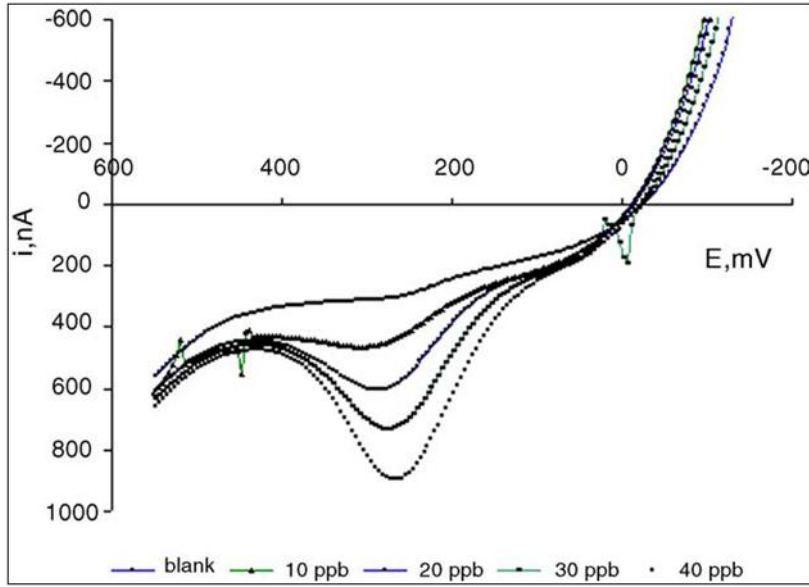
Çizelge 4.4'de görüldüğü gibi yüzeylerin kaplanma oranları arasındaki ilişki $MBT > MBO > MBI$ şeklindedir. MBT molekülünün kaplanma oranının diğerlerinden fazla olmasının sebebinin, MBT molekülünde iki sülfür atomunun var olmasından kaynaklandığı düşünülmüştür.

Yapılan çalışmalara ek olarak, EIS tekniği kullanılarak yüzeylerin pKa tayinleri yapılmıştır. Au-MBT ve Au-MBI yüzeylerinin pKa değerleri sırasıyla 7,0 ve 9,6, Au-MBO yüzeyinin pKa₁ ve pKa₂ değerleri sırasıyla 4,8 ve 11,5 olarak bulunmuştur (Shervedani ve diğerleri, 2007).

Se Young Oh ve arkadaşları 2008 yılında yaptıkları çalışmada, 4-(2-(4-(asetiltiyo)fenil)etnil)benzoikasit (APBA) molekülünü sentezlemiş ve maddenin 3 mg' ını 10 mL tetrahidrofuran (THF) içerisinde çözülüp 150 µL der-H₂SO₄ ilave edildikten sonra 1 saat bekletilmiştir. Yüzeyi temizlenerek hazırlanan Au elektrotlar, 24 saat süreyle karanlık ortamda bu çözeltinin içerisinde bekletilerek Au-APBA elektrodu hazırlanmıştır. hazırlanan elektrodun karakterizasyonu FTIR yöntemi ile karakterize edilmiştir. 2800-3100 cm⁻¹'de O-H, 1680 ve 1700 cm⁻¹'de C=O, 2210 cm⁻¹'de C≡C bağlarına ait bantlar görülmüştür. ayrıca elektrot yüzeyinin XPS ile karakterizasyonu yapılmıştır. Modifiye elektrot yüzeyinin XPS spektrumunda altına ait piklerle beraber O(1s), C(1s) ve S(2s) elementlerine ait piklerin varlığı görülmüştür. Bu durum yüzeye APBA molekülünün tutunduğunu göstermiştir (Oh ve diğerleri, 2008).

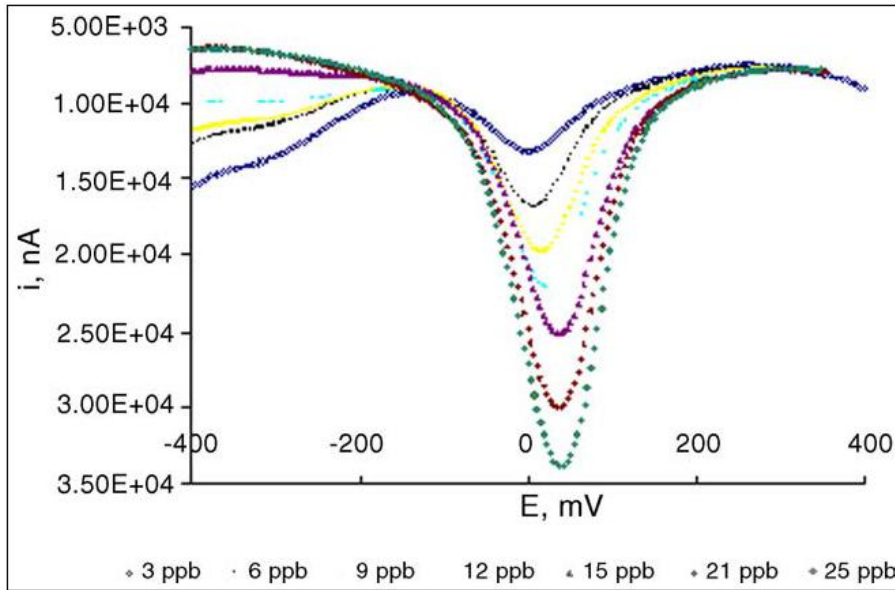
C. Medard ve M. Morin'in 2009 yılında yaptıkları çalışmada, camı karbon elektrot (GC) yüzeyine 4-nitrotiyofenol (4-NTP) ve 4-aminotiyofenol (4-ATP) aromatik tiyol molekülleri ile modifiye edilmiştir. 4-NTP ve 4-ATP moleküllerinin etil alkolde 10 mM'lık çözeltileri hazırlanmış ve GC elektrotlar 45 dakika, 2 saat ve 18 saat olmak üzere üç farklı bekleme süresinde bu tiyol çözeltilerinde bekletilmiştir. Oluşturulan yüzeyler CV ve XPS yöntemleri ile karakterize edilmiştir (Medard ve Morin, 2009).

A. Profumo ve arkadaşlarının 2006 yılında yaptıkları çalışmada, altın yüzeyini D,L-penisilamin ve tiyometil glioksim (TDMG) moleküllerini kullanarak SAMs yöntemi ile kaplanmıştır. Kaplama için Au yüzeyi alümina ile temizlenmiş ve maddelerin etanol içindeki 5 mM derişimlerdeki çözeltisinde 12 saat bekletilmiştir. Hazırlanan bu iki elektrot Cu (II) iyonuna karşı duyarlı ve seçici davranış sergilemiştir.



Şekil 4.11. D,L-penisilamin-SAM elektrodu ile 0,1M pH 4,0 asetik asit/asetat tamponu ortamında Cu(II) ilaveleri ile elde edilmiş LSV

D,L-penisilamin-SAM elektrot ile Cu (II) tayininde doğrusal taramalı voltametri (LSV) tekniği kullanılmıştır. Tayin, pH=4,0 asetik asit/asetat tamponu ortamında gerçekleştirilmiştir. Cu (II) ilaveleri ile elde edilmiş voltamogram Şekil 4.11'de verilmiştir. Cu (II) iyonu için doğrusal çalışma aralığı 0,5-50 $\mu\text{g/L}$ ve LOQ değeri 0,2 $\mu\text{g/L}$ olarak bulunmuştur.



Şekil 4.12. TDMG-SAM elektrodu ile $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ 0,1M pH 9,0 tamponu ortamında Cu(II) ilaveleri ile elde edilmiş DPSV

TDMG-SAM elektrot ile Cu (II) tayininde diferansiyel puls sıyrma voltametrisi (DPSV) tekniği kullanılmıştır. Tayin, 0,1 M pH=9,0 $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ tamponu ortamında gerçekleştirilmiştir. Cu (II) ilaveleri ile elde edilmiş voltamogram Şekil 4.12'de verilmiştir. Cu (II) iyonu için doğrusal çalışma aralığı 0,3-30 $\mu\text{g/L}$ ve LOQ değeri 0,3 $\mu\text{g/L}$ olarak bulunmuştur.

Ayrıca musluk suyu ve maden suyunda Cu (II) tayini yapılmış ve sonuçlar aynı numunelerden elde edilmiş ICP sonuçları ile kıyaslanmıştır (Profumo, Merli, Pesavento, 2006).

4.2. Demir Tayini İle İlgili Yapılmış Olan Çalışmalar

J.F. van Staden ve M.C.Matoetoe 1998 yılında yaptıkları çalışmada, diferansiyel puls anodik sıyrma voltametrisi (DPASV) tekniğini kullanarak camı karbon elektrot ile Fe^{2+} ve Fe^{3+} iyonlarının aynı anda tayinlerini gerçekleştirmişlerdir. Fe^{2+} ve Fe^{3+} iyonlarının sırasıyla -0,8 ve 0,5 V daki piklerinden yararlanılmış, ve lineer çalışma aralığı her iki tür içinde 10^{-6} - 10^{-4} M, LOD değeri ise sırasıyla $2,7 \times 10^{-8}$ ve $2,4 \times 10^{-8}$ M olarak tespit edilmiştir. Fe^{2+} ve Fe^{3+} iyonlarını tayin etmek amacıyla gerçek numune olarak beyaz şarap, kırmızı şarap ve musluk suyu kullanılmıştır. Bu numunelerden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.5'de verilmiştir (van Staden ve Matoetoe, 1998).

Çizelge 4.5. Fe^{2+} ve Fe^{3+} iyonlarının gerçek numunelerde aynı anda tayinleri ile elde edilen sonuçlar (n=4)

Örnek	Kullanılan yöntem (DPASV) ile		Spektrofotometri ile	
	Fe^{2+} (mmol/L)	Fe^{3+} (mmol/L)	Fe^{2+} (mmol/L) (508 nm)	Fe^{3+} (mmol/L) (475 nm)
Beyaz şarap	0,031±0,004	0,263±0,005	0,025±0,009	0,258±0,045
Kırmızı şarap	0,226±0,007	0,338±0,006	0,219±0,093	0,330±0,067
İçme suyu	0,492±0,004	0,153±0,024	0,481±0,042	0,149±0,035

D.Merli ve arkadaşları 2012 yılında, Fe^{2+} ve Fe^{3+} iyonlarının polisakkaridik komplekslerini oluşturarak ilaç numunesinde Fe^{2+} ve Fe^{3+} tayini yapmışlardır. Bunun için diferansiyel puls voltamogramı tekniğini kullanmışlardır. Bu yöntemle Fe^{2+} tayini için LOD ve LOQ değerlerini sırasıyla 15 $\mu\text{g/L}$ ve 50 $\mu\text{g/L}$ olarak elde etmişlerdir. 10 kez yapılan Fe^{2+} ilaveleri ile kalibrasyon grafiği oluşturmuşlar ve kalibrasyon grafiğinden doğrusal çalışma

aralığını 0,05-50 mg/L, doğru için korelasyon sabiti ise $R^2=0,998$ olarak bulmuşlardır (Merli, Profumo, Dossi, 2012).

P. Ugo ve arkadaşları 2001 yılında yaptıkları çalışmada camı karbon elektrodu (GCE) nafion ile kaplamışlar böylece hazırladıkları modifiye elektrot (NCE) ile Fe^{2+} ve Fe^{3+} iyonlarının ayrı ayrı tayinlerini gerçekleştirmişlerdir. Sulu ortamda voltametri tekniği ile Fe^{2+} iyonunun 450 mV'da Fe^{2+} iyonunun yükseltgenme pikini kullanarak tayini yapmışlardır. GCE ve NCE elektrotları ile Fe^{2+} iyonu tayini için 100 μM derişimin altındaki derişimlerde, akımın ve derişim artışından doğrusal olarak etkilendiğini belirtmişlerdir. Bu iki elektrot ile elde ettikleri veriler Çizelge 4.6.'da verilmiştir (Ugo ve diğerleri, 2002).

Çizelge 4.6. GCE ve NCE elektrotları ile Fe^{2+} tayini için bulunan değerler

Elektrot	LOD (μM)	LOQ (μM)	Hassasiyet ($\mu A/\mu M$)
GCE	108	360	0,01
NCE	1,5	5	0,24

K. Elouarzaki ve arkadaşları 2015 yılında, çok duvarlı karbon nanotüp elektrot hazırlamışlardır. Bunun için 2,2,6,6-tetrametil-1-pridinoksi (TEMPO) kullanmışlardır. Yüzeyin karakterizasyonunun yapılmasının ardından, oluşturulan yüzey ile Fe^{2+} tayini yapılmıştır. Fe^{2+} tayini için oluşturdukları kalibrasyon grafiğinin denklemini $I (A) = 1,38 \times 10^{-4} - 69,43x[Fe^{2+}] (mol.L^{-1})$ ($R^2=0,99$), doğrusal çalışma aralığı 0,78-1,4 μM , LOD değerini 0,039 μM olarak tespit etmişlerdir. Ancak geliştirdikleri yöntem ile sentetik veya gerçek numunede Fe^{2+} tayini yapmamışlardır (Elouarzaki ve diğerleri, 2015).

Mahamane ve arkadaşları 2015 yılında yaptıkları çalışmada, Nafion-1,10-fenantrolin kullanarak karbon pasta elektrodu modifiye etmişlerdir. Hazırladıkları bu modifiye elektrodu (CMCPE) kullanarak DPV yöntemi ile Fe^{2+} tayini yapmışlardır. CMCPE elektrodu ile Fe^{2+} tayini için önce uygun ortam ve pH değeri belirlemişlerdir. Yaptıkları çeşitli ortam ve pH denemesinin sonucunda pH=4,50 asetik asit/asetat tampon ortamının uygun olduğuna karar vermişlerdir. Bu ortamda Fe^{2+} ilaveleri ile kalibrasyon grafiği oluşturulmuş ve 0,1-1,6 $\mu mol.L^{-1}$ derişim aralığında R^2 değeri 0,9989 olan doğrusal kalibrasyon grafiği elde etmişlerdir. LOD değerini 0,036 $\mu mol.L^{-1}$ olarak bulmuşlardır. Gerçek numune olarak yer altı sularından 4 farklı zamanda örnekler almışlar ve bu örneklerde Fe^{2+} derişimini tayin etmişlerdir (Mahamane, Guel, Fabre, 2015).

Gholivand ve arkadaşları 2011 yaptıkları çalışmada, karbon pastaelektrodu (CPE) ditiyodianilin ve altın nano partikül kullanarak modifiye etmişlerdir. Modifiye ettikleri bu elektrot ile diferansiyel puls anodik sıyırma tekniğini kullanarak Fe^{2+} tayini gerçekleştirmişlerdir. Çalışmalarında öncelikle Fe^{2+} tayini için uygun olan ortamı belirlemek amacıyla çeşitli ortam ve pH denemeleri yapmışlar ve uygun olan ortamın pH=3,0 fosfat tamponu olduğuna karar vermişlerdir. Fe^{2+} tayini için bu ortamda kalibrasyon grafiği oluşturmuşlar ve doğrusal çalışma aralığını 0,1-100 nM, R^2 değeri 0,999 olan doğrunun denklemini $I_{pa} = 0,004 [\text{Fe}^{2+}] + 0,0039$ olarak ve LOD değerini de 0,05 nm olarak belirlemişlerdir.

Geliştirdikleri elektrot ile buğday tohumu, arpa tohumu ve mercimek örneklerinde Fe^{2+} tayini yapmışlardır. Bu gerçek numuneler için elde ettikleri sonuçlar Çizelge 4.7'de verilmiştir. Buldukları Fe^{2+} derişim değerlerini atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) ile elde edilen sonuçlarla beraber vermişlerdir. Modifiye ettikleri elektrodu kullanarak elde ettikleri Fe^{2+} derişimi ile AAS tekniği ile bulunan Fe^{2+} derişiminin birbiri ile uyumlu olduğunu görmüşlerdir (Gholivand, Geravandi, Parvin, 2011).

Çizelge 4.7. Gerçek numune örneklerinde Fe^{2+} tayini sonucu

Örnek	Bu yöntem ile Fe^{2+} derişimi (μM)	AAS ile Fe^{2+} derişimi (μM)
Buğday tohumu	$0,0341 \pm 0,0006$	$0,0350 \pm 0,0007$
Arpa tohumu	$0,0251 \pm 0,0004$	$0,0247 \pm 0,0005$
Mercimek	$0,0471 \pm 0,0030$	$0,0482 \pm 0,0004$

5. MATERİYAL VE YÖNTEM

5.1. 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. Kullanılan bütün kimyasal maddeler HPLC ve analitik saflıkta olup Merck, Sigma veya Aldrich firmalarından temin edilmiştir. Çözeltilerin hazırlanmasında, cihaz ve elektrotların temizlenmesinde deiyonize su (18,2 MΩcm) kullanılmıştır. Bu su Human Corporation firmasına ait saf su cihazından elde edilmiştir. Parlatma işlemlerinde 0,3 ve 0,05 µm tanecik boyutuna sahip Baikowski marka alümina süspansiyonları kullanılmıştır. Kullanılan zımpara kağıdı ise Buehler P-4000'dir. Deneylerde, oksijeni uzaklaştırarak inert bir ortam sağlamak amacıyla % 99,999 saflıkta N₂ gazı kullanılmıştır.

5.1.1. Stok çözeltilerin hazırlanması

Bu çalışmada yüzey modifikasyonunda kullanılan 1,6-hekzanditiyol (HDT) ve 1-hekzantiyol (HT) derişimleri $1,0 \times 10^{-2}$ M olacak şekilde etil alkol içerisinde çözerek ayrı ayrı hazırlanmıştır.

CV deneyi ile karakterizasyonlarda kullanılan K₃[Fe(CN)₆] ve ferrosen redoks problemlerinin derişimleri $1,0 \times 10^{-3}$ M olup; ferrosen 0,1 M tetrabütülamonyumtetrafloraborat (TBATFB) içeren susuz asetonitril (MeCN) ortamında, K₃[Fe(CN)₆] çözeltisi ise 0,1 M KCl varlığında hazırlanmıştır. Sulu ortamda 0,5 M H₂SO₄ ve 0,5 M NaOH çözeltileri hazırlanmıştır.

EIS 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 pH 6,0 Britton-Robinson (BR) tamponu çözeltisinde çözülerek hazırlanmıştır.

Britton-Robinson tamponu 2-12 pH aralığında hazırlanabilir. Bu çözelti, 2,3 mL buzlu asetik asit, 2,7 mL derişik H₃PO₄ ve 2,5 g H₃BO₃'ün karışımının saf suda çözülüp hacminin 1 litreye tamamlanması ile elde edilmiştir ve pH'sı yaklaşık 2 civarındadır. BR

çözeltilerinin pH'ları, üzerine 0,2 M NaOH ilave edilerek çeşitli tampon standartlarıyla kalibre edilmiş pH metre (ORION marka pH metre ve cam elektrot) ile ayarlanmıştır.

10^{-2} M Fe^{2+} çözeltisi: 0,198 gram $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($M_A = 198,83$ g/mol, Merck) tartılarak bir miktar HCl ile asitlendirilmiş saf suda çözölmüştür ve hacmi 100 mL'ye tamamlanmıştır (10^{-2} M). Bu çözelti saf su ile seyreltilerek 10^{-3} M'lık çözeltiler elde edilmiştir. Çözelti günlük hazırlanmıştır.

5.1.2. Çalışmada kullanılan tiyollerin yapıları ve özellikleri

Bu tez çalışması kapsamında Au yüzeyini kaplamak amacıyla 1,6-hekzanditiyol ve 1-hekzantiyol kullanılmıştır. Bu moleküllerin fiziksel özellikleri ile ilgili bilgiler üretici firma olan Sigma Aldrich'in katoloğundan edinilmiş olup aşağıda açıklanmaktadır.

1,6-hekzanditiyol

Kısaca HDT ile gösterilen ve yüzeyi kaplamak amacıyla kullanmış olduğumuz maddelerden biri 1,6-hekzanditiyol'dür. HDT'nin molekül yapısı Şekil 5.1'de verilmiştir. Molekül formülü $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{S}_2$, molekül ağırlığı 150,31 g/mol, erime noktası -21°C , kaynama noktası 118°C (20 mmHg), parlama noktası 91°C , yoğunluğu 0,983 g/mL (25°C)'dir. Rengi açık sarı, çözücöleri etil alkol ve asetonitrildir.



Şekil 5.1. 1,6-hekzanditiyol'ün molekül yapısı

1-hekzantiyol

Kısaca HT ile gösterilen ve yüzeyi kaplamak amacıyla kullanmış olduğumuz maddelerden biri 1-hekzantiyol'dür. HT'nin molekül yapısı Şekil 5.2'de verilmiştir. Molekül formülü $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{S}$, molekül ağırlığı: 118,24 g/mol, erime noktası -80°C , kaynama noktası 150°C (20 mmHg), parlama noktası 30°C , yoğunluğu 0,832 g/mL (25°C)'dir. Renksizdir. Çözücöleri etil alkol ve asetonur.



Şekil 5.2. 1-hekzantiyol'ün molekül yapısı

5.2. Cihazlar

Yüzey modifikasyonu, modifiye yüzeylerin elektrokimyasal testleri, impedans ölçümleri ve elektroanalitik uygulama çalışmalarında üç elektrot sistemli hücre standına sahip CHI 660B elektrokimyasal analiz cihazı kullanılmıştır.

5.3. Kullanılan Elektrotlar ve Elektrot Temizliği

Deneylerde, çalışma elektrodu olarak 3 mm çapında BAS MF-2072 model altın (Au) elektrot kullanılmıştır. Spektroskopik ölçümler için Au levha kullanılmış olup bunlar altın atölyesinde 25 mikrometre kalınlığında ve 5x5 mm olacak şekilde yaptırılmıştır. Referans elektrot olarak sulu ortamlarda Ag/AgCl/KCl (doy.) referans elektrodu kullanılırken, susuz ortamlarda Ag/AgNO₃ (0,01 M olacak şekilde, 0,1 M TBATFB/MeCN içerisinde hazırlanmış) elektrot kullanılmıştır. Karşıt elektrot olarak da Pt tel kullanılmıştır.

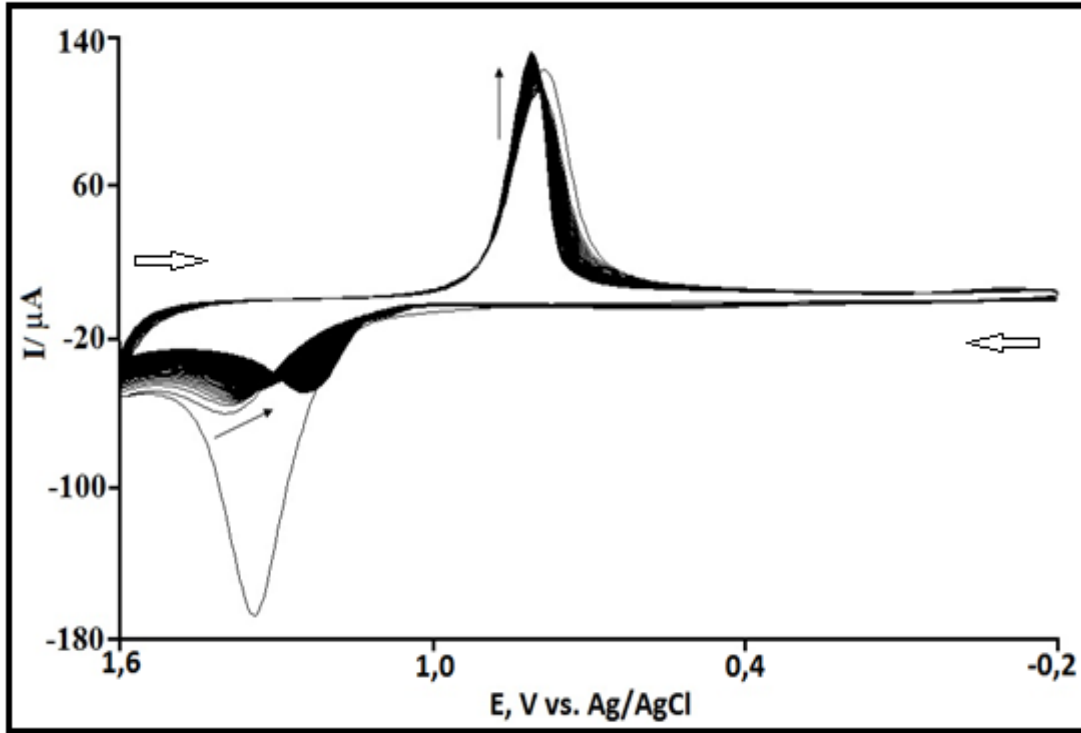


Şekil 5.3. BAS model MF-2072 Au elektrot

Elektrotlar önce fiziksel sonra elektrokimyasal olmak üzere iki aşamada temizlenmiştir. Elektrotlar ilk önce hacimce 1: 3 oranında %30'luk H₂O₂ ile der-H₂SO₄'ün karıştırılmasıyla hazırlanan “piranha” çözeltisinde 10 dakika bekletilmiş ve saf su ile yıkanmıştır. Fiziksel

temizlik 0,3 ve 0,05 mikrometre alümina ile yapılmıştır. Elektrotlar önce 0,3 mikrometre boyutundaki alümina ile temizlenip saf su ile yıkanmış ve 15 dakika saf suda sonike edilmiştir. Ardından 0,05 mikrometre boyutundaki alümina ile temizlenip sırasıyla saf su ve etil alkolde sırasıyla 15'er dakika sonike edilmiştir.

Elektrokimyasal temizlik, 0,5 M H_2SO_4 çözeltisi ortamında, -0,2 ile +1,6 V arasında dönüşümlü voltamogramları alınarak yapılmıştır. Şekil 5.2'de döngü sayısı arttıkça H_2SO_4 ortamında görünen Au elektrodunun 801 mV'daki karakteristik pikinin büyüdüğü görülmektedir. Voltamogram, Au yüzeyine ait voltamograma karşılık gelinceye kadar taramaya devam edilmiştir. Bu süre yaklaşık 20 dakika sürmektedir. Kararlı voltamogram elde edildikten sonra tarama sona erdirilmiştir (Su ve Mao, 2006).



Şekil 5.4. Au elektrot yüzeyinin 0,5 M H_2SO_4 ortamında elektrokimyasal temizlemesine ait dönüşümlü voltamogram

6. DENEYSEL BULGULAR ve TARTIŞMA

6.1. HDT/Au Modifiye Yüzeyin SAMs Yöntemi ile Hazırlanması, Elektrokimyasal Karakterizasyonu

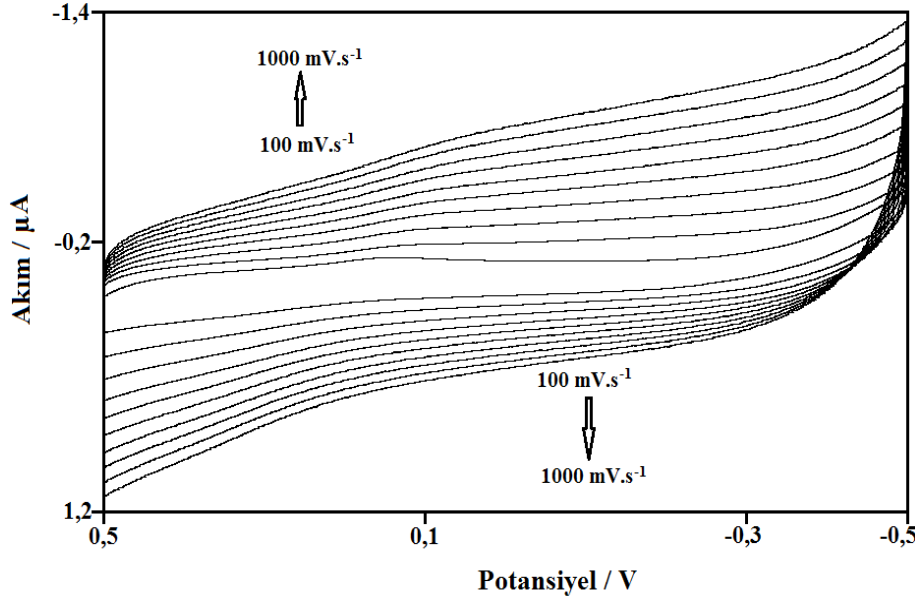
6.1.1. HDT ile yüzey modifikasyonu için uygun bekleme süresinin tespit edilmesi

Au elektrodunun SAMs yöntemi ile modifiye edilme sürecinde, elektrotların HDT çözeltisindeki uygun bekletme süresinin belirlenebilmesi gerekmektedir.

Bunun için öncelikle Au elektrotlarının yüzeyleri önceden belirtilmiş olduğu gibi temizlenmiştir. Temizlenen elektrotlar 1, 2, 3, 5, 6 ve 24 saat olmak üzere belirlenmiş sürelerde, etil alkol içerisinde çözerek hazırlanmış olan 1 mM derişimindeki HDT çözeltisinde, karanlık bir ortam oluşturularak oda sıcaklığında bekletilmiştir. Bu süreler sonunda çözeltiden çıkarılan elektrotlar sırasıyla etil alkol ve suyla durulanmış ve argon gazı ile kurutulmuştur.

Şekil 6.1'de Au elektrodunun 1 mM HDT çözeltisinde 1 saat bekletilmesiyle hazırlanmış olan HDT/Au elektrodunun kullanılmasıyla 0,1 M KCl ortamında 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 ve 1000 mV.s⁻¹ tarama hızlarında elde edilmiş dönüşümlü voltamogramlar verilmiştir. 2, 3, 5, 6 ve 24 saatlik süreler için de buna benzer voltamogramlar elde edilmiştir.

1, 2, 3, 5, 6 ve 24 saat olarak belirlenen bekleme süreleri için elde edilen voltamogramların her birinden 70,5 mV potansiyelindeki kapasitif akımları ölçülmüştür. Kapasitif akım değerleri, 70,5 mV potansiyelinde katodik ve anodik akımın arasındaki farkın yarısından hesaplanarak elde edilmiştir (Bard, Faulkner, Larry, 2001; Queiroz, De Araujo, 2001; Evans, O'Connell, Petersen, Kelly, 1983; Kissinger ve Heineman, 1983: 702; Benschoten, Lewis, Heineman, Roston, Kissinger, 1983).



Şekil 6.1. Au elektrodunun 1 mM HDT çözeltisinde 1 saat bekletilmesiyle hazırlanmış HDT/Au elektrodu ile 0,1 M KCl ortamında 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000 mV.s^{-1} tarama hızlarında alınmış dönüşümlü voltamogramları

Elektrokimyasal sistemlerde, ara yüzey kapasitans ölçümleri, adsorpsiyon kinetiği çalışmalarında kullanılan en eski yöntemlerden biridir (Damaskin, Petrii, Batrakov, 1971). Elektriksel çift tabaka kapasitans ölçümleri, adsorpsiyon özelliklerini tanımlamada ve kendiliğinden tutunan tek tabaka çalışmalarında yaygın olarak kullanılır (Finklea, 1996: 166). Kapasitans değeri (C_{dl}) elektrot yüzeyinde oluşan elektriksel çift tabakanın bir göstergesidir. Eğer elektrot yüzeyinde oluşturulan tek tabaka, çukurlar ya da düzensiz bölgeler gibi kusurlar içeriyorsa, elektrolit bu kusurlardan filmin içine girebilir. Bu durumda daha büyük çift tabaka oluşur ve daha yüksek kapasitans değeri elde edilir. Ancak elektrot yüzeyinde düzenli bir yapıya sahip tek tabaka oluşturulursa film elektroliti geçirmez böylelikle daha düşük değere sahip kapasitans elde edilir (Kudaş, 2010).

Bu çalışmada her bir bekleme süresi için alınan ölçümlerin tekrar sayısı, ölçülen kapasitif akım değerleri ve kapasitif akımların standart sapma değerleri Çizelge 6.1'deki gibidir.

Çizelge 6.1'de verilen değerler incelendiğinde, Au elektrodunun HDT çözeltisinde bekleme süresi artmasıyla, kapasitans değeri ile orantılı olan kapasitif akım (i_k) değerinin azaldığı gözlenmektedir. Bu durum, elektrodun yüzeyinde düzenli bir tek tabakanın oluşması için 1 saatten daha fazla bekleme süresine ihtiyaç olduğunu göstermektedir. Buna ilave olarak tarama hızının artmasıyla da kapasitif akım değerlerinde doğrusal artışlar olmaktadır.

Çizelge 6.1. Çeşitli bekleme sürelerinde HDT/Au elektrot ile 0,1 M KCl çözeltisi ortamında alınan ölçümlerin tekrar sayısı, ölçülen kapasitif akım değerleri

Bekleme süresi (saat)		Tarama Hızı (mV/s)									
		100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
0	Tekrar sayısı*	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	i_k (μA)	0,441 $\pm$ 0,022	0,906 $\pm$ 0,043	1,337 $\pm$ 0,055	1,793 $\pm$ 0,064	2,198 $\pm$ 0,078	2,618 $\pm$ 0,062	3,029 $\pm$ 0,090	3,452 $\pm$ 0,089	3,874 $\pm$ 0,089	4,293 $\pm$ 0,092
		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
1	Tekrar sayısı*	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	i_k (μA)	0,013 $\pm$ 0,003	0,023 $\pm$ 0,006	0,034 $\pm$ 0,009	0,044 $\pm$ 0,001	0,054 $\pm$ 0,001	0,063 $\pm$ 0,002	0,073 $\pm$ 0,002	0,083 $\pm$ 0,003	0,092 $\pm$ 0,003	0,100 $\pm$ 0,003
		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
2	Tekrar sayısı*	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	i_k (μA)	0,087 $\pm$ 0,003	0,015 $\pm$ 0,005	0,021 $\pm$ 0,007	0,027 $\pm$ 0,001	0,032 $\pm$ 0,001	0,038 $\pm$ 0,001	0,043 $\pm$ 0,002	0,048 $\pm$ 0,002	0,053 $\pm$ 0,002	0,058 $\pm$ 0,002
		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
3	Tekrar sayısı*	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	i_k (μA)	0,078 $\pm$ 0,003	0,013 $\pm$ 0,002	0,018 $\pm$ 0,002	0,024 $\pm$ 0,004	0,029 $\pm$ 0,004	0,033 $\pm$ 0,003	0,039 $\pm$ 0,004	0,043 $\pm$ 0,006	0,047 $\pm$ 0,005	0,052 $\pm$ 0,006
		4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
5	Tekrar sayısı*	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	i_k (μA)	0,066 $\pm$ 0,010	0,123 $\pm$ 0,021	0,017 $\pm$ 0,003	0,022 $\pm$ 0,004	0,027 $\pm$ 0,004	0,031 $\pm$ 0,004	0,036 $\pm$ 0,004	0,040 $\pm$ 0,005	0,044 $\pm$ 0,005	0,048 $\pm$ 0,005
		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
6	Tekrar sayısı*	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	i_k (μA)	0,065 $\pm$ 0,002	0,011 $\pm$ 0,003	0,016 $\pm$ 0,005	0,021 $\pm$ 0,007	0,026 $\pm$ 0,009	0,030 $\pm$ 0,009	0,034 $\pm$ 0,010	0,039 $\pm$ 0,010	0,043 $\pm$ 0,015	0,047 $\pm$ 0,017
		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
24	Tekrar sayısı*	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	i_k (μA)	0,050 $\pm$ 0,001	0,010 $\pm$ 0,001	0,015 $\pm$ 0,001	0,019 $\pm$ 0,002	0,023 $\pm$ 0,002	0,028 $\pm$ 0,002	0,032 $\pm$ 0,003	0,036 $\pm$ 0,004	0,040 $\pm$ 0,004	0,044 $\pm$ 0,005
		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3

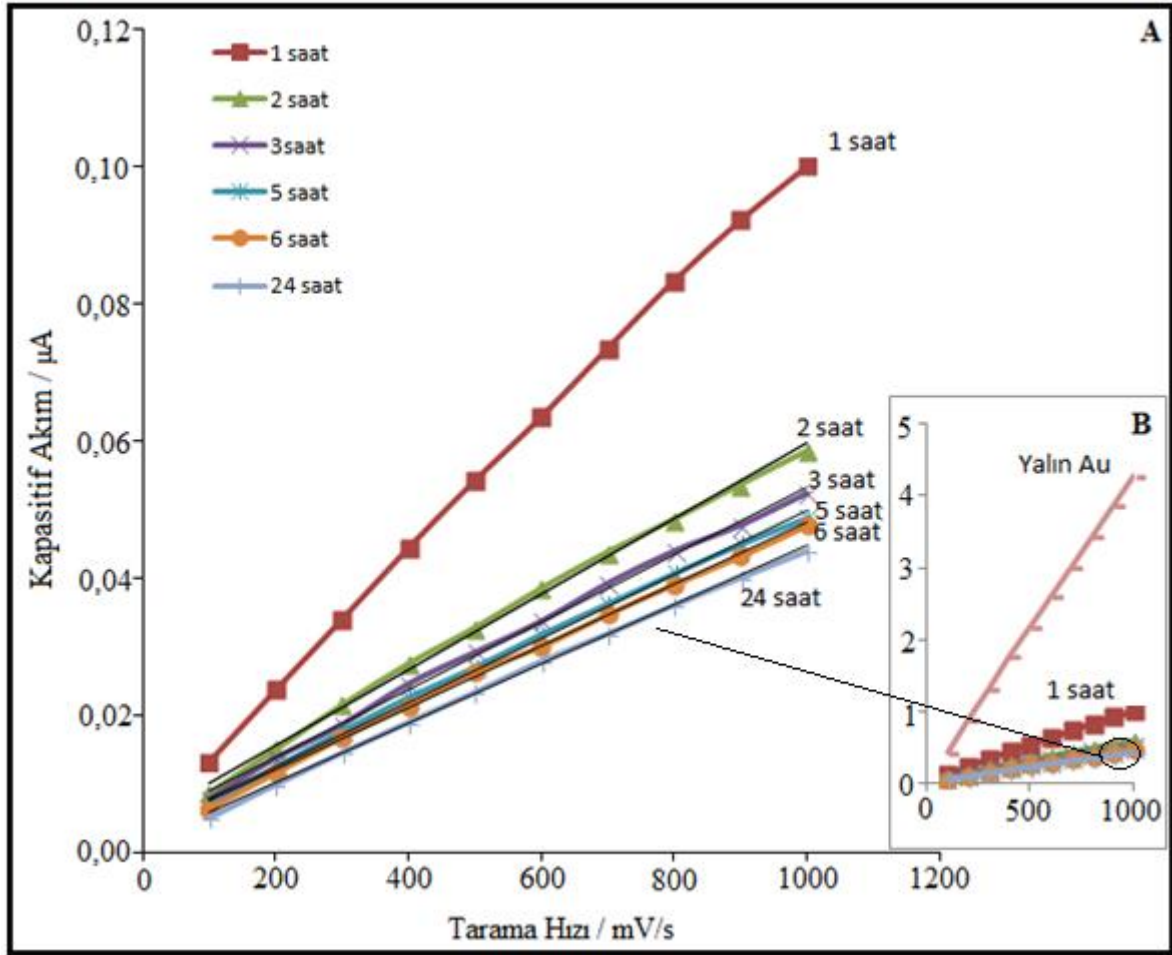
*Sonaçlar %90 güven seviyesinde verilmiştir

Voltamogramlardan elde edilen kapasitif akım ve kapasitans arasındaki ilişki Helmholtz kapasitör modeline göre,

$$C_{dl} = i_k (V.A)^{-1} \quad (6.1)$$

eşitliği ile verilmektedir (Clegg ve Hutchison, 1999) Eş. 6.1'de C_{dl} kapasitans, i_k kapasitif akım, V tarama hızı ve A elektrodun yüzey alanını ifade etmektedir. Çizelge 6.1'deki değerler kullanılarak, her bir bekleme süresi için, Şekil 6.2'de verilen tarama hızına karşı kapasitif akım grafiği elde edilmiştir. Eş. 6.1'e göre her bir bekleme süresi için elde edilen doğrunun eğimi $A.C_{dl}$ çarpımına eşit olmaktadır. Bu bilgiden yararlanılarak, her bir

bekleme süresi için elde edilen doğrunun eğim değeri kullanılarak kapasitans değerleri hesaplanmış ve bu değerler Çizelge 6.2'de verilmiştir.



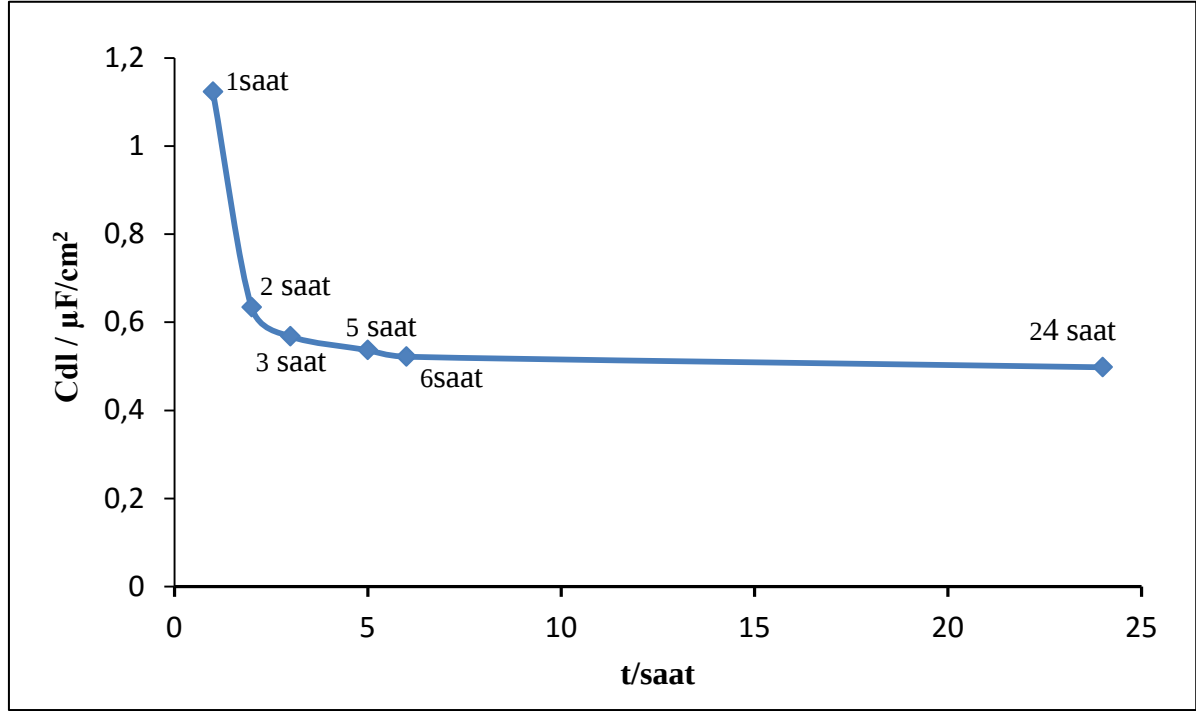
Şekil 6.2. A. 1, 2, 3, 5, 6, 24 saatlik bekleme süreleri ile hazırlanmış HDT/Au elektrotları ve B. yalın Au elektrot için 0,1 M KCl çözeltisinde için ölçülen kapasitif akımların tarama hızı ile değişim grafiği

Çizelge 6.2. 1, 2, 3, 5, 6, 24 saatlik bekleme süreleri için Au elektrot yüzeyinde oluşturulmuş HDT tek tabakalarının kapasitans değerleri

Bekleme süresi (saat)	Tarama hızı/i doğrusunun eğimi	R^2	C_{dl} ($\mu F/cm^2$)
0	$4,37 \times 10^{-8}$	0,9994	505,0
1	$9,72 \times 10^{-9}$	0,9989	1,123
2	$5,49 \times 10^{-9}$	0,9975	0,634
3	$5,18 \times 10^{-9}$	0,9978	0,568
5	$4,65 \times 10^{-9}$	0,9977	0,537
6	$4,52 \times 10^{-9}$	0,9986	0,522
24	$4,31 \times 10^{-9}$	0,9989	0,498

*Sonnular %90 güven seviyesinde verilmiştir

Şekil 6.3’de HDT/Au elektrodu için, bekleme sürelerine karşı kapasitans değerleri grafiği verilmiştir. Au elektrotlarının tiyol çözeltisinde bekleme süresi arttıkça çift tabaka kapasitans değerinin azaldığı ve yaklaşık 3 saat sonrasında azalmanın önemsenmeyecek bir ölçüde olduğu gözlenmiştir.



Şekil 6.3. 0,1 M KCl çözeltisi içerisinde HDT/Au elektrodu için zamana bağlı kapasitans değerlerinin değişim grafiği

Çizelge 6.2’de verilen kapasitans değerleri ile Şekil 6.3’teki bekleme süresine karşı çizilmiş olan kapasitans grafiği incelendiğinde, bekleme süresinin artışı ile kapasitans değerlerinde azalma olduğu, en belirgin azalmanın 1, 2 ve 3 saatlik bekletmelerde gerçekleştiği ancak 3 saat ile 24 saate kadar uzanan bekletme süreleri için elde edilen kapasitans değerlerindeki farklılığın göz ardı edilebilecek düzeyde olduğu düşünülmüştür. Bu nedenden dolayı, Au elektrot yüzeyi üzerinde HDT ile tek tabakalar oluşturmak amacıyla uygun olan en az bekleme süresi olarak 3 saatin yeterli olduğuna karar verilmiştir. Sivenesan ve arkadaşları da yaptıkları çalışmada HDT ile Au yüzeyinin kaplanması işleminde en uygun bekleme süresinin 3 saat olduğu sonucuna ulaşmışlardır. Bu çalışmada bulunan sonuç Sivenesan ve arkadaşlarının sonucu ile uyumludur (Sivenesan, Kannan, John, 2007).

6.1.2. Au elektrot üzerinde oluşturulan HDT tek tabakalarının tiyol derişimine bağı olarak redoks problemlerinin indirgenme ve yükseltgenmesine karşı gösterdiği engel etkisinin incelenmesi

SAMs yöntemi ile elektrot yüzeyinde oluşturulan tek tabakanın varlığı, çözelti içinde bulunan elektroaktif türler ile elektrot yüzeyi arasındaki elektron aktarımına kinetik bir engel oluşturur (Wink, van Zuilen, Bult, van Bennekom, 1997). Dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılarak, redoks aktif problemlerinin verdiği elektrot tepkimelerinden yararlanarak elektrot yüzeyinin tek tabaka ile kaplanma derecesi bulunabilir ve bu yolla altın üzerindeki tek tabaka düzeni ve tek tabakanın istiflenme kalitesi hakkında ayrıntılı bilgi sağlanabilmektedir (Reese ve Fox, 1998).

Bu nedenle SAMs yöntemiyle oluşturulan tek tabakaların yapısal düzeni ve elektrokimyasal davranışı arasındaki ilişki, ferrisiyanür/ferrosiyanür çifti ve ferrosen gibi redoks problemlerinin varlığında ve H_2SO_4 ve $NaOH$ ortamlarında dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak araştırılmıştır.

Düzgün bir kaplamanın gerçekleşebilmesi için tespit edilmesi gereken önemli değerlerden biri uygun bekleme süresi, diğeri ise kaplama amacıyla elektrotların içine daldırılacağı tiyol çözeltisinin derişim değeridir.

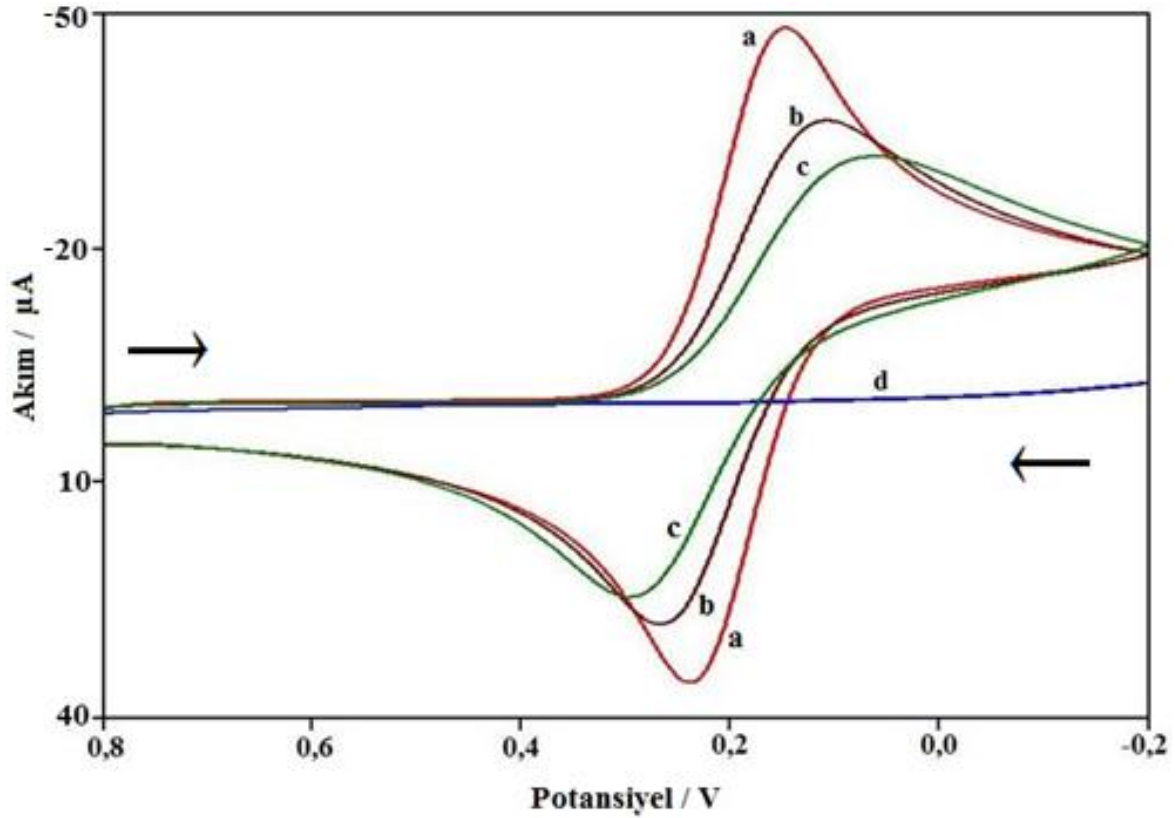
Redoks problemlerinin elektrot yüzeyindeki indirgenme ve yükseltgenme özellikleri, farklı derişimlerde çözeltiler kullanılarak hazırlanmış olan HDT/Au elektrotları ile incelenmiştir. Böylece hem yüzeyin elektrokimyasal karakterizasyonu gerçekleştirilmiş, hem de kaplama çözeltisinin sahip olması gereken en uygun tiyol derişimi belirlenmiştir.

HDT/Au elektrodunun ferrisiyanürün indirgenme ve yükseltgenmesine karşı gösterdiği engelleme etkisi

Au elektrodun $1,0 \times 10^{-4}$, $1,0 \times 10^{-3}$ ve $1,0 \times 10^{-2}$ M HDT çözeltilerinde 3 saat bekletilmesi sonucunda elde edilen HDT/Au elektrotları oluşturulmuştur. Au ve HDT/Au elektrotları kullanılarak 0,1 M KCl ortamında, $1,0 \times 10^{-3}$ M ferrisiyanüre ait elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 6.4'de verilmiştir.

Şekil 6.4'de verilen voltamogramlardan Au ve farklı derişimde hazırlanmış HDT/Au elektrotların kullanılmasıyla, ferrisiyanüre ait anodik ve katodik pik potansiyelleri arasındaki fark (ΔE_p), katodik pik akımları (i_{pk}) ve kaplı elektrotlar ile elde edilen katodik pik akımının Au elektrot ile elde edilen katodik pik akımına oranı (i_{pk}/i_{pk}') değerleri elde edilmiştir. Bu değerler Çizelge 6.3'de verilmiştir.

Çizelge 6.3'deki veriler değerlendirildiğinde, HDT/Au elektrodunun hazırlanmasında kullanılan çözeltide HDT derişiminin artmasıyla, ferrisiyanüre ait anodik ve katodik pik akımlarının giderek azaldığı ve ΔE_p değerinin ise arttığı gözlemlenmektedir. $1,0 \times 10^{-2}$ M HDT kullanılarak hazırlanmış HDT/Au elektrot ise ferrisiyanürün piklerini tamamen engellemiştir. Bu sonuç literatür ile uyumludur.



Şekil 6.4. (a) Au elektrot ve 3 saat bekleme süresi ile farklı derişimlerdeki HDT çözeltilerinde hazırlanmış HDT/Au elektrotlar kullanılarak 0,1 M KCl ortamında $1,0 \times 10^{-3}$ M $K_3Fe(CN)_6$ 'ya ait dönüşümlü voltamogramlar (b) $1,0 \times 10^{-4}$ M HDT, (c) $1,0 \times 10^{-3}$ M HDT, (d) $1,0 \times 10^{-2}$ M HDT, tarama hızı 100 mV/s.

Çizelge 6.3. Au elektrot ve farklı derişimde HDT çözeltisi kullanılarak 3 saat bekleme süresinde hazırlanan HDT/Au elektrotları ile 0,1 M KCl ortamında $1,0 \times 10^{-3}$ M $K_3Fe(CN)_6$ 'ya ait dönüşümlü voltamogramlardan elde edilen ΔE_{pk} , i_{pk} ve i_{pk}/i_{pk}' değerleri

	ΔE_p (mV)	i_{pk} (μA)	i_{pk}/i_{pk}'
Au	85 ± 3	$47,60 \pm 1,21$	-
$1,0 \times 10^{-4}$ M HDT/Au	159 ± 4	$34,03 \pm 1,46$	0,722
$1,0 \times 10^{-3}$ M HDT/Au	234 ± 4	$24,76 \pm 1,13$	0,525
$1,0 \times 10^{-2}$ M HDT/Au	-	-	-

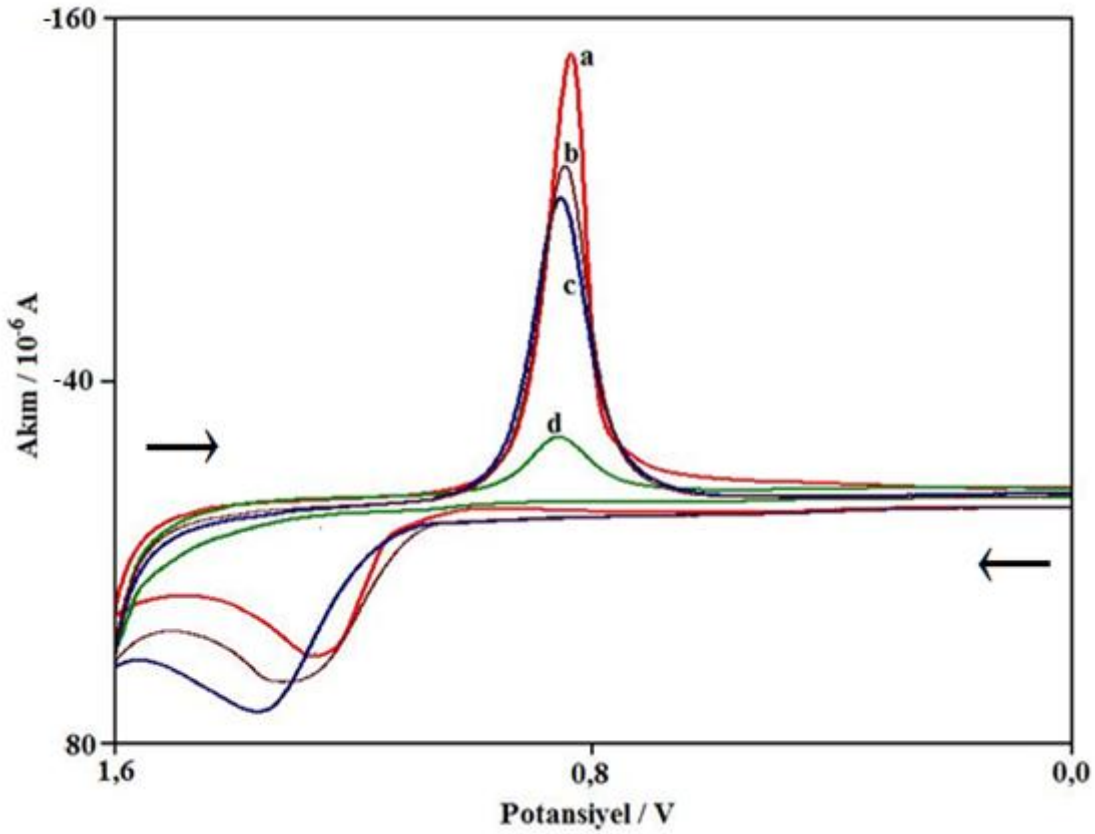
i_{pk}' : Au elektrot ile elde edilen katodik pik akımı

i_{pk} : Modifiye Au elektrot ile elde edilen katodik pik akımı

Sonuçlar deneylerin 5 kez tekrarlanması ile %90 güven seviyesinde verilmiştir

HDT tek tabakasının H_2SO_4 ortamında altının oksidasyonuna karşı gösterdiği engelleme etkisi

Altın okside (AuO) ait potansiyel aralığında tek tabakanın yeterince kararlı olması koşuluyla, H_2SO_4 ortamında altın oksidin sıyrılma işlemi, tek tabakadaki delik bulunan ve kusurlu bölümlerin alanının hızlı bir şekilde değerlendirilmesini sağlar (Finklea, Avery, Lynch, 1987). Şekil 6.5, Au ve HDT/Au elektrotları yüzeyindeki altın oksidin 0,5 M H_2SO_4 ortamında indirgenmesine aittir. HDT/Au elektrot yüzeyinde, AuO'ya ait indirgenme pikinin akımı, Au elektrottakine göre daha küçüktür. $1,0 \times 10^{-4}$ M, $1,0 \times 10^{-3}$ M, ve $1,0 \times 10^{-2}$ M HDT çözeltisi kullanarak oluşturulmuş olan HDT/Au elektrotları için yüzey kaplanma oranı, yaklaşık olarak 0,9 V'daki altın oksidin indirgenme pikinin alanındaki azalmadan yararlanılarak tespit edilmiştir (Finklea, 1987; Sabatani ve Rubinstein, 1987).



Şekil 6.5. (a) Au ve 3 saat bekleme süresi için farklı derişimde HDT çözeltilerinde hazırlanmış HDT/Au elektrotlar ile 0,5 M H_2SO_4 ortamında elde edilmiş dönüşümlü voltamogramlar (b) $1,0 \times 10^{-4}$ M HDT, (c) $1,0 \times 10^{-3}$ M HDT, (d) $1,0 \times 10^{-2}$ M HDT, tarama hızı 100 mV/s.

Çizelge 6.4’de her bir elektrot için, altın oksidin indirgenmesine ait pikin potansiyeli, Au elektrot ve farklı derişimde HDT çözeltisi ile elde edilmiş HDT/Au elektroda ait pik akımları ile bunların birbirlerine oranı (i_{pk}/i_{pk}') değerleri verilmiştir. Kaplamada kullanılan HDT derişiminin artmasıyla AuO’nun indirgenmesine ait pik akımı azalmakta, E_{pk} değerlerinde ise düzenli olmayan bir artış gözlemlenmektedir. Ayrıca HDT/Au elektrot ile elde edilen indirgenme pikinin akımının elektrot ile elde edilen indirgenme pikinin akımına oranı (i_{pk}/i_{pk}') değerleri de azalmaktadır.

$$\theta = [1 - Q_{kaph}/Q_{yalin}] \quad (6.2)$$

Modifiye edilmiş elektrotlarla elde edilen pik akımı ve pik alanı değerleri kaplanmamış yüzeyden elde edilene göre daha küçüktür. Çizelge 6.7’de ise bu piklerin alanı ve E_{pk} 6.2’den yararlanılarak hesaplanan yüzeylerin kaplanma oranları verilmiştir (Shervedani ve diğerleri, 2007). En yüksek kaplanma oranı $1,0 \times 10^{-2}$ M HDT çözeltisi kullanarak oluşturulmuş olan HDT/Au elektroduna aittir.

Çizelge 6.4. Au elektrot ve farklı derişimde HDT çözeltisi ile 3 saat bekleme süresinde hazırlanan HDT/Au elektrotları kullanılarak 0,5 M H₂SO₄ ortamında voltamogramlardan elde edilen E_{pk}, i_{pk} ve i_{pk}/i_{pk}' değerleri

	E _{pk} (mV)	i _{pk} (μA)	i _{pk} /i _{pk} '
Au	831±5	132±10	-
1,0x10 ⁻⁴ M HDT/Au	842±4	95±1	0,720
1,0x10 ⁻³ M HDT/Au	849±5	93,3±0,3	0,707
1,0x10 ⁻² M HDT/Au	851±3	22±6	0,166

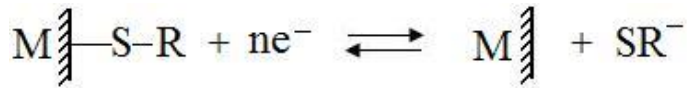
i_{pk}': Au elektrot ile elde edilen katodik pik akımı

i_{pk}: Modifiye Au elektrot ile elde edilen katodik pik akımı

Sonuçlar deneylerin 5 kez tekrarlanması ile %90 güven seviyesinde verilmiştir

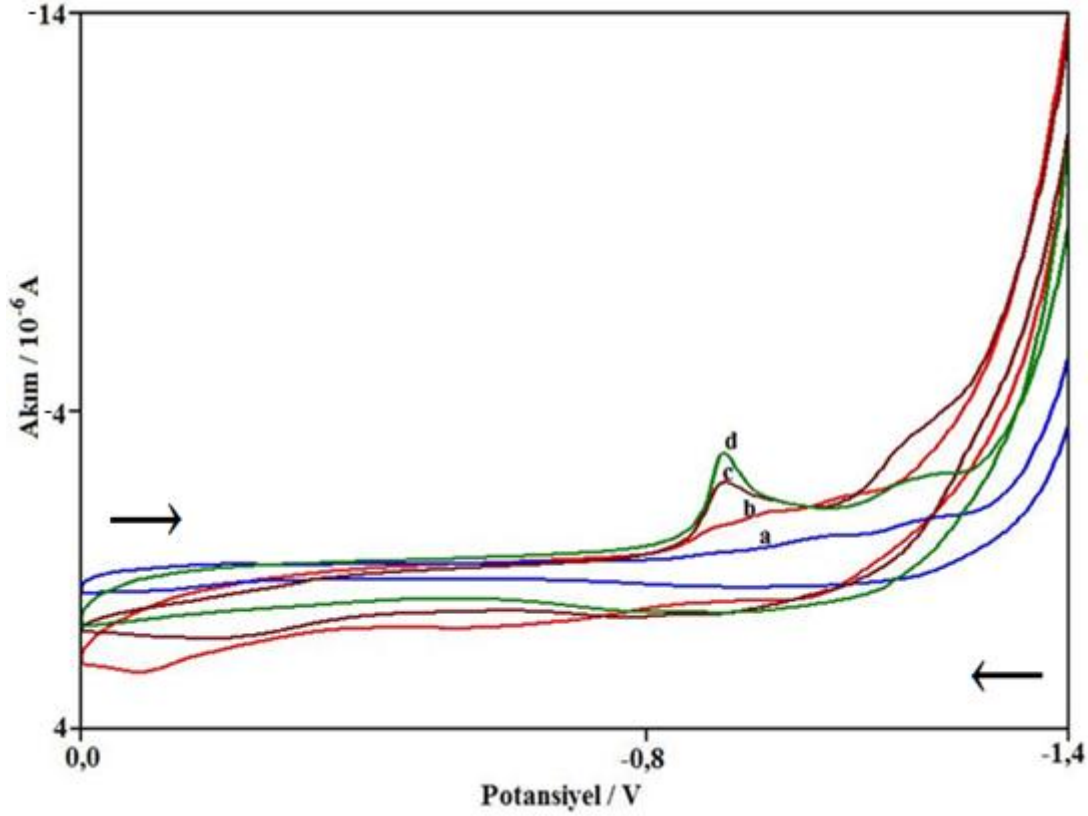
NaOH ortamında HDT Tek Tabakalarının Elektrokimyasal Olarak Yüzeyden Ayrılması

Sülfür veya disülfürler kullanılarak oluşturulan tek tabakalar, geniş bir potansiyel aralığında yüzeyden elektrokimyasal olarak ayrılmaya karşı direnç gösterirler. Ancak çok negatif potansiyelerde ve kuvvetli bazik elektrolit ortamlarında ayrılabilirler (Widrig, Chung, Porter, 1991). Metal yüzeyinden tiyol ayrılmasının elektrokimyasal yarı tepkimesi şu şekildedir;



Burada M, elektrot olarak kullanılan metaldir. Bu yarı tepkime tersinirdir. Uygulanan negatif potansiyelin ortadan kaldırılmasıyla, tiyoller tekrar metal yüzeyine adsorbe olur (Gorman, Biebuyck, Whitesides, 1995).

Şekil 6.6'da Au elektrot ile 1,0x10⁻⁴, 1,0x10⁻³ ve 1,0x10⁻² M derişimlerinde HDT çözeltileriyle 3 saat bekletme süreleri sonunda oluşmuş HDT/Au elektrotlarının 0,5 M NaOH çözeltisi ortamında dönüşümlü voltamogramları verilmiştir. Voltamogram 0,0 ile -1,4 V potansiyelleri arasında 100 mV/s tarama hızıyla elde edilmiştir.



Şekil 6.6. (a) Au ve 3 saat bekleme süresi için farklı HDT çözeltilerinde hazırlanmış HDT/Au elektrotlar ile 0,5 M NaOH ortamında dönüşümlü voltamogramlar (b) $1,0 \times 10^{-4}$ M HDT, (c) $1,0 \times 10^{-3}$ M HDT, (d) $1,0 \times 10^{-2}$ M HDT, tarama hızı 100 mV/s

Elde edilen indirgenme pikinin altında kalan alanın büyüklüğü, elektrot yüzey alanının genişliği ve yükleme akımı, yüzeye adsorbe olan tiyol molekülü miktarıyla orantılıdır (Schneider ve Buttry, 1993). Au (Şekil 6.8.a) ve $1,0 \times 10^{-4}$ M HDT ile hazırlanan HDT/Au (Şekil 6.8.b) elektrotları ile pik potansiyeli, akımı ve alanı okunabilen bir indirgenme piki gözlenememiştir. $1,0 \times 10^{-3}$ M ve $1,0 \times 10^{-2}$ M HDT ile hazırlanan HDT/Au elektrotları ile (sırasıyla Şekil 6.6.c ve Şekil 6.6.d) birbirine çok yakın pik potansiyelleri elde edilmiş olup $1,0 \times 10^{-2}$ M HDT ile hazırlanan HDT/Au elektroda ait indirgenme pikinin akımı ve pikin altında kalan alan daha büyüktür. Elektrotların % kaplanma oranları aşağıda verilen Eş. 6.3'den yararlanılarak hesaplanmıştır (Shervedani ve diğerleri, 2009).

$$\% \theta = 3[2Q_{\text{kaplı}}/Q_{\text{yalın}}].100 \quad (6.3)$$

$$\Gamma = Q/nFAR_s \quad (6.4)$$

Şekil 6.6'da verilen voltamogramlarda görülen indirgenme piklerine ait potansiyel, akım, pik alanı (Q) ile Eş. 6.3'den yararlanılarak hesaplanmış yüzeyin yüzde kaplanma oranı değerleri (θ) ve Eş. 6.4'den yararlanarak hesaplanan (Medard ve diğerleri, 2009; McEwen, Chen, Zhou, 2009), yüzeyde tutunan maddenin yüzeydeki yoğunluğu (Γ) değerleri Çizelge 6.5'de verilmiştir. Bu formülde Q, yük değeridir ve katodik pik alanı değerine karşılık gelir. n, indirgenme yarı tepkimesinde aktarılan elektron sayısıdır ve 1'e eşittir. F, faraday sabiti olup 96485 C/mol'dür. A, elektrodun yüzey alanıdır ve değeri $8,653 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ 'dir. R_s , roughness sabiti olup, altın elektrot için değeri 1' dir.

Çizelge 6.5. Au elektrot ve farklı derişimde HDT çözeltisi ile 3 saat bekleme süresinde hazırlanan HDT/Au elektrotları kullanılarak 0,5 M NaOH ortamında voltamogramlardan elde edilen indirgenme pikine ait parametreler

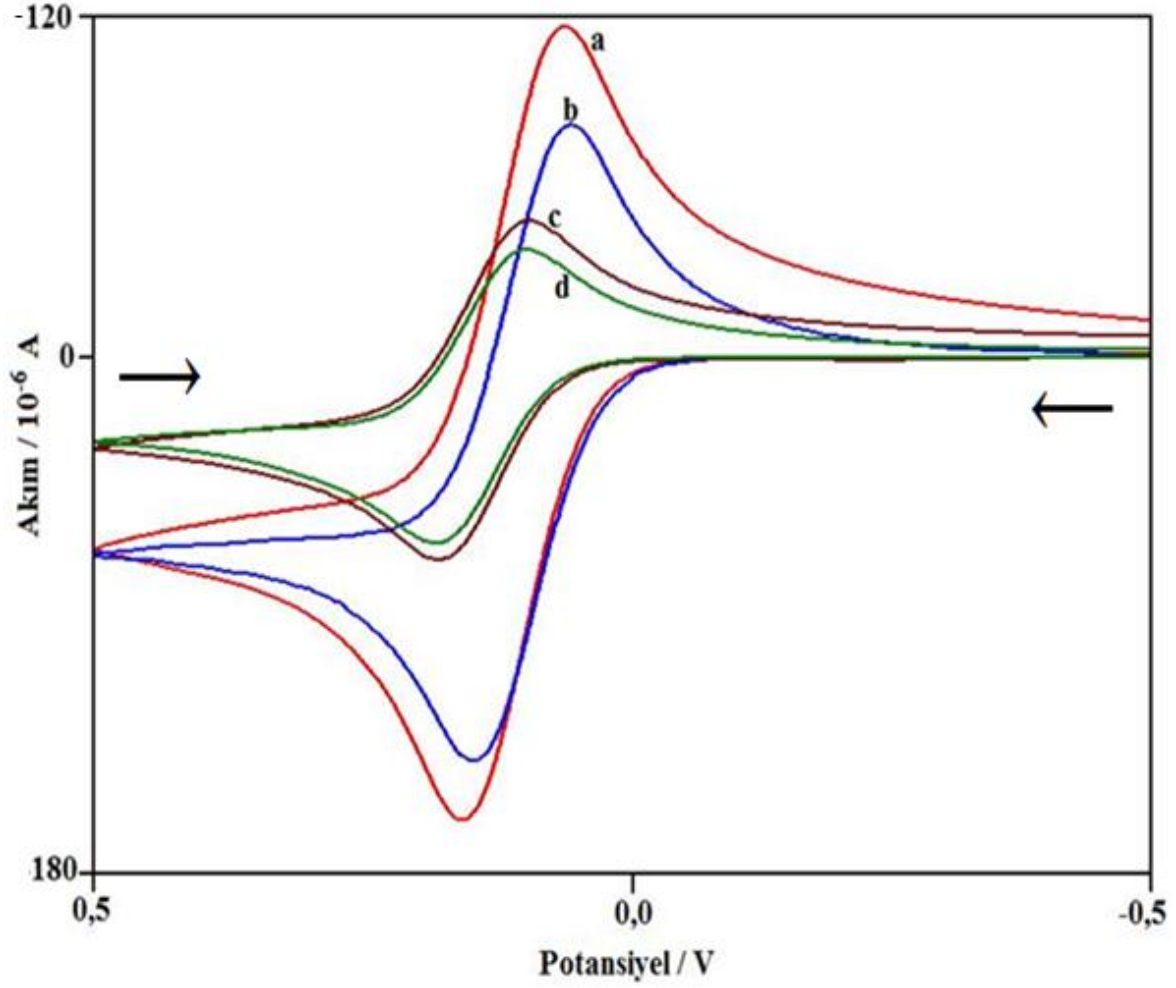
Elektrot	$-E_{pk}$ (mV)	i_{pk} (μA)	Q ($\mu\text{C.cm}^{-2}$)	Γ ($\times 10^{10} \text{ mol.cm}^{-2}$)	θ (%)
Au (a)	Pik yok	-	-	-	-
$1,0 \times 10^{-4}$ M HDT/Au (b)	Pik yok	-	-	-	-
$1,0 \times 10^{-3}$ M HDT/Au (c)	911,0 $\pm$ 0,42	1,59 $\pm$ 0,33	78,9 $\pm$ 2,36	8,18 $\pm$ 0,24	28,94 $\pm$ 8,30
$1,0 \times 10^{-2}$ M HDT/Au (d)	916,0 $\pm$ 0,33	2,02 $\pm$ 0,42	87,1 $\pm$ 1,15	9,03 $\pm$ 0,12	32,44 $\pm$ 4,30

Sonuçlar deneylerin 5 kez tekrarlanması ile %90 güven seviyesinde verilmiştir

HDT/Au elektrodunun ferrosenin indirgenmesi ve yükseltgenmesi üzerindeki akım oluşumunu engelleme etkisi

Ferrosen tersinir bir elektron aktarımıyla kolaylıkla ferrosenyum ($\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}^+$ katyonuna yükseltgenebilen fonksiyonel bir moleküldür. Ferrosen ve türevleri ferrosen grubunun kolay indirgenme ve yükseltgenme özelliğinden dolayı genellikle redoks etkinliği olan bileşikler olarak kullanılmakta olup elektrokimyasal süreçlerin incelenmesinde yararlanılmaktadır.

Au elektrodun $1,0 \times 10^{-4}$, $1,0 \times 10^{-3}$ M ve $1,0 \times 10^{-2}$ M HDT çözeltisinde 3 saat bekletilmesi sonucunda elde edilen HDT/Au elektrotları kullanılarak 0,1 M TBATFB ortamında $1,0 \times 10^{-3}$ M ferrosene ait elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 6.7'de verilmiştir.



Şekil 6.7. (a) Au ve 3 saat bekleme süresi için farklı derişimde HDT çözeltilerinde hazırlanmış HDT/Au elektrotlar ile 0,1 M TBATFB ortamında ferrosene ait dönüşümlü voltamogramlar (b) $1,0 \times 10^{-4}$ M HDT, (c) $1,0 \times 10^{-3}$ M HDT, (d) $1,0 \times 10^{-2}$ M HDT, tarama hızı 100 mV/s.

Şekil 6.7'de verilen Au ve farklı derişimde hazırlanmış HDT/Au elektrotlar kullanılarak elde edilmiş olan, ferrosene ait anodik ve katodik pik potansiyelleri arasındaki fark (ΔE_p), katodik pik akımları (i_{pk}) ile kaplı elektrotlar ile elde edilen katodik pik akımının Au elektrot ile elde edilen katodik pik akımına oranı (i_{pk}/i_{pk}') değerleri Çizelge 6.6'da verilmiştir.

Çizelge 6.6. Au elektrot ve farklı derişimde HDT çözeltisi ile 3 saat bekleme süresinde hazırlanan HDT/Au elektrotları kullanılarak $1,0 \times 10^{-3}$ M ferrosene ait dönüşümlü voltamogramlardan elde edilen ΔE_p , i_p ve i_p/i_p' değerleri

	ΔE_p (mV)	i_{pk} (μA)	i_{pk}/i_{pk}'
Au (a)	$82,66 \pm 2,52$	$101 \pm 36,65$	-
$1,0 \times 10^{-4}$ M HDT/Au (b)	$83,33 \pm 2,08$	$86,3 \pm 3,10$	0,854
$1,0 \times 10^{-3}$ M HDT/Au (c)	$84,00 \pm 1,41$	$64,5 \pm 0,13$	0,639
$1,0 \times 10^{-2}$ M HDT/Au (d)	$91,00 \pm 1,00$	$59,5 \pm 1,62$	0,589

i_{pk}' : Au elektrot ile elde edilen ferrosene ait katodik pik akımı

i_{pk} : Modifiye Au elektrot ile elde edilen ferrosene ait katodik pik akımı

Sonuçlar deneylerin 5 kez tekrarlanması ile %90 güven seviyesinde verilmiştir

Çizelge 6.6'daki verilerden, HDT ile SAMs yöntemi kullanılarak Au elektrodunun modifikasyonu sırasında HDT derişiminin artmasıyla, ferrosene ait anodik ve katodik pik akımlarının ve ΔE_p değerlerinin giderek arttığı gözlemlenmektedir. Modifiye edilmiş elektrotlardan $1,0 \times 10^{-2}$ M HDT kullanılarak hazırlanmış HDT/Au elektrot ile ferrosene ait anodik ve katodik pik akımlarının en küçük değere sahip olduğu gözlemlenmiştir. En düşük ΔE_p değeri ile en büyük katodik pik akımı değeri Au elektroda aittir.

HDT/Au yüzeyinin ferrisiyanür ve ferrosenin indirgenme/yükseltgenme tepkimelerine gösterdiği akım oluşumunu engelleme özelliği, H_2SO_4 ortamında altının oksitlenmesine gösterdiği engelleme etkisi ile NaOH ortamında gerçekleşen indirgenme olayı incelenmiş ve elde edilen tüm veriler Çizelge 6.7'de özetlenmiştir. Au yüzeyinin HDT tek tabakaları ile kaplanma oranı H_2SO_4 ve NaOH ortamında elde edilen pik alanları yardımıyla hesaplanmıştır. Bu değer aynı zamanda sonuçları Çizelge 6.16'da verilen EIS yöntemi ile yüzeyin yük transfer direnci (R_{ct}) değerinden yararlanılarak hesaplanmış ve EIS yöntemiyle %97,75 olarak bulunmuştur. EIS yöntemi ile elde edilen bu sonuç, H_2SO_4 ortamında elde edilen %97,95 sonucuyla uyumludur (Çizelge 6.16). Ancak NaOH ortamında yüzey kaplanma oranı olarak elde edilen %32,44 değeri, diğer yöntemlerle elde edilen değerlere kıyasla daha küçüktür.

H_2SO_4 (a), ferrisiyanür ortamında CV (b) ve ferrisiyanür/ferrosiyanür ortamında EIS (c) yöntemleri ile hazırlanan kaplı yüzeylerin bariyer oluşturma etkileri incelenebilmekte ve bu yöntemler ile yüzeyin kaplanma oranı tahmin edilebilmektedir. Bu yöntemler yardımıyla elde edilen sonuçların büyüklüğüne, yüzeydeki H-bağı (Tudos ve Johnson, 1995), aromatik halkalarda π - π etkileşimleri (Woods, Hope, Watling, 2000; Schneider ve Buttry, 1993), dipol-dipol ve van der waals (VDW) etkileşimlerinin tamamı etkiliyken,

NaOH ortamında gerçekleşen indirgenme olayında (d) sadece Au-S kovalent bağı etkilidir. Bu nedenle bu yöntemle elde edilen yüzeyin yüzde kaplanma oranı değeri, diğer yöntemlerle elde edilen değerlerden daha küçüktür. Tüm bunlardan yola çıkarak, H₂SO₄, ferrisiyanür ortamında CV ve ferrisiyanür/ferrosiyanür ortamında EIS yöntemleri kullanılarak elde edilen değerler ile NaOH ortamında elde edilen değerler arasındaki fark ($\theta_{a,b,c}-\theta_d$), diğer etkilerin (H-bağı, $\pi-\pi$ etkileşimleri, dipol-dipol ve VDW) katkılarından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle NaOH ortamında yapılan çalışma ile elde edilen yüzeyin yüzde kaplanma oranı değerinin yaklaşık olarak gerçek kaplanma oranı olduğu söylenebilir (Shervedani ve diğerleri, 2008).

Çizelge 6.7. Farklı derişimde HDT ile hazırlanmış HDT/Au elektrotları için çeşitli yöntemlerle elde edilmiş olan yüzde kaplanma oranları (n=3)

Elektrot	H ₂ SO ₄ ortamında CV ^a			[Fe(CN) ₆] ^{3-/4-} varlığında CV ^b		0,5 M NaOH ortamında elektrokimyasal desorpsiyon CV'si ^c		
	E _{pk} (mV)	Pik alanı (μC/cm ²)	θ (%)	i _{pk} (μA)	θ (%)	-E _{pk} (mV)	Pik alanı (μC/cm ²)	θ (%)
Au	832±5	1610±94	-	47,4±0,39	-	Pik yok	-	-
1 x 10 ⁻⁴ M HDT/Au	842±6	1310±24	18,64±1,76	34,8±1,09	26,58 ±2,39	Pik yok	-	-
1 x 10 ⁻³ M HDT/Au	841±3	1280±40	20,50±2,64	25,5±1,02	46,21 ±2,08	911±4	78,60±2,37	28,94 ±8,30
1 x 10 ⁻² M HDT/Au	842±4	33,1±8,0	97,95±0,50	Pik yok	-	916±3	87,10±1,15	32,44 ±4,30

Sonuçlar deneylerin 5 kez tekrarlanması ile %90 güven seviyesinde verilmiştir

$$^a\theta = [1-Q_{\text{kaplı}}/Q_{\text{yalın}}] \quad ^b\theta = [1-i_{\text{pkaplı}}/i_{\text{pyalın}}] \quad ^c\theta = 3[2Q_{\text{kaplı}}/Q_{\text{yalın}}]$$

Bu çalışmada HDT/Au elektrodunun hazırlanması sırasında kullanılacak HDT çözeltisinin derişimi elektrokimyasal yöntemler kullanılarak belirlemeye çalışılmıştır. Elde edilen voltamogramlar ve kaplama yüzdesi değerleri incelendiğinde uygun olan çözelti derişiminin 10 mM olduğuna karar verilmiştir.

Bu kısma kadar yapılan çalışmalar ile ilgili olarak, farklı çalışmalarda kullanılan bekleme süresi ve HDT çözeltisi derişim değerleri incelenmiş ve bu değerler Çizelge 6.8'de verilmektedir.

Çizelge 6.8. Başka çalışmalarda Au elektrodunu HDT ile kaplamak amacıyla kullanılan HDT çözeltisinin derişimi ve bu çözeltide Au elektrotlarının bekletilme süreleri

Kaynak	HDT çözeltilerinin derişimi (mM)	Bekleme süresi (saat)
Oyamatsu ve arkadaşları, 2008	1	3
Moon ve arkadaşları, 2007	1	15
Sur ve arkadaşları, 2003	1	24
Yang ve Zhang, 2004	1	36
Li ve arkadaşları, 2005	5	8-12
Raj ve arkadaşları, 2011	5	3
Kobayashi ve arkadaşları, 1998	10	2
Jonh ve Sagara, 2009	10	3
Sivanesan ve arkadaşları, 2007	10	>24
Su ve Mao, 2006	10	
Ganesh ve arkadaşları, 2008	20	1

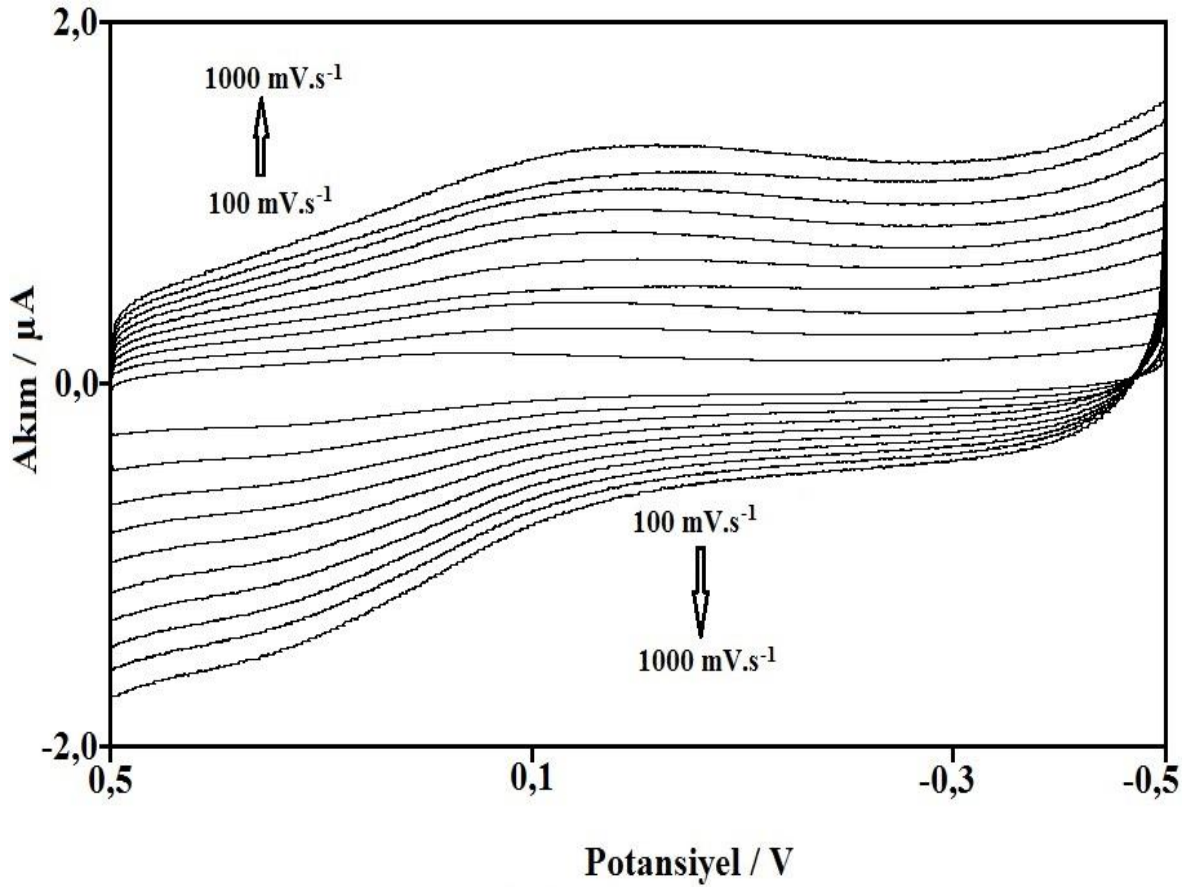
Çalışmamızda tespit ettiğimiz uygun olan bekleme süresi ve HDT çözeltisinin derişim değerleri, 2009'da Jonh ve Sagara'nın ve 2007'de Sivanesan ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalarda kullandıkları bekleme süresi ve HDT çözeltisinin derişim değerleri ile uyumludur.

6.1.3. HT ile yüzey modifikasyonu için uygun bekleme süresi ile derişimin tespiti ve yüzeyin CV ile elektrokimyasal karakterizasyonu

Au elektrodunun SAMs yöntemi kullanılarak HT bileşigi ile modifiye edilme sürecinde uygun bekleme süresinin belirlenebilmesi için Au elektrotların yüzeyi temizlenmiştir. Temizlenen elektrotlar 1, 2, 3 ve 6 saat olmak üzere çeşitli sürelerde 1 mM derişimindeki tiyol çözeltilerinde karanlık bir ortamda oda sıcaklığında bekletilmiştir. Süre sonunda çözeltiden çıkarılan elektrotlar sırasıyla etil alkol ve suyla durulanmıştır. 0,1 M KCl ortamında 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 ve 1000 mV.s⁻¹ tarama hızlarında

dönüşümlü voltamogramları alınarak 70,5 mV potansiyelinde kapasitif akım değerleri belirlenmiştir.

Şekil 6.8'de Au elektrodunun 1 mM HT çözeltisinde 1 saat bekletilmesiyle hazırlanmış HT/Au elektrodu ile 0,1 M KCl ortamında 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 ve 1000 mV.s^{-1} tarama hızlarında elde edilmiş dönüşümlü voltamogramlar verilmiştir.



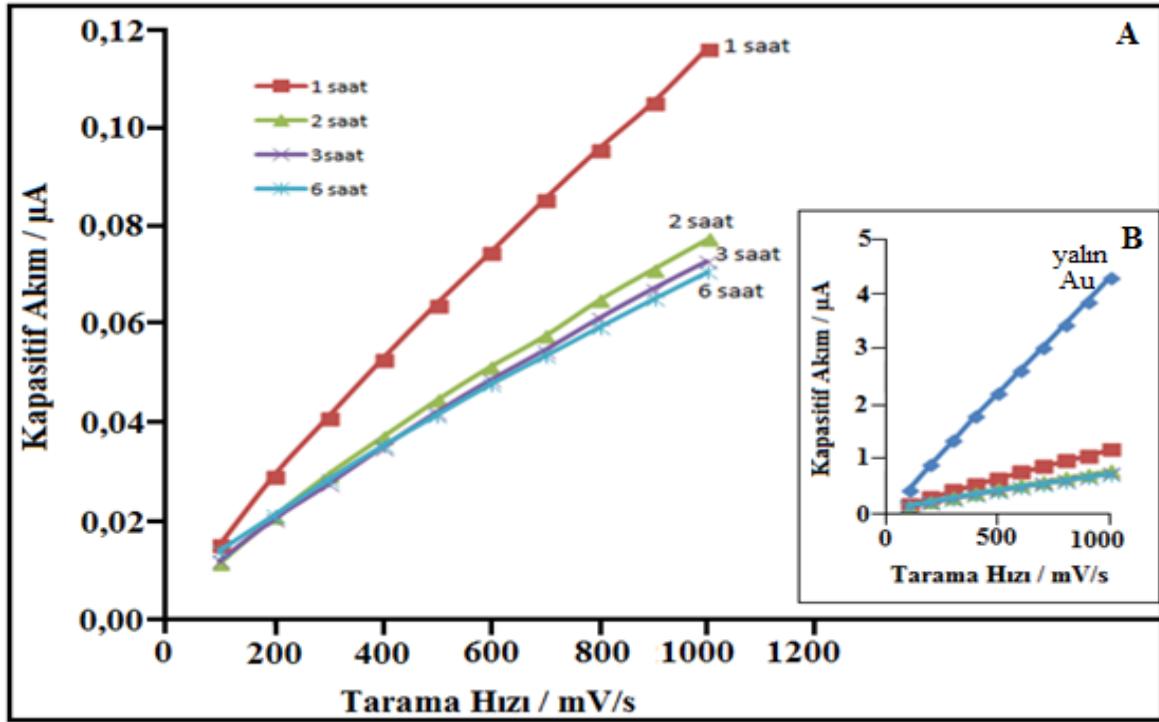
Şekil 6.8. Au elektrodunun 1 mM HT çözeltisinde 1 saat bekletilmesiyle hazırlanmış HT/Au elektrodu kullanılarak 0,1 M KCl ortamında 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 ve 1000 mV.s^{-1} tarama hızlarında alınmış dönüşümlü voltamogramları

Çizelge 6.9. Çeşitli bekleme sürelerinde HT/Au elektrot ile 0,1 M KCl çözeltisi ortamında alınan ölçümlerin tekrar sayısı, ölçülen kapasitif akım değerleri (n=3)

Bekleme süresi (saat)		Tarama hızı (mV/s)									
		100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
0	i_{pk} μA	0,441	0,906	1,337	1,793	2,198	2,618	3,029	3,452	3,874	4,293
		$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$
		0,022	0,042	0,055	0,063	0,078	0,062	0,090	0,089	0,089	0,092
1	i_{pk} μA	0,150	0,291	0,421	0,528	0,645	0,810	0,873	0,976	1,070	1,110
		$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$
		0,003	0,005	0,007	0,010	0,011	0,011	0,013	0,014	0,017	0,016
2	i_{pk} μA	0,112	0,207	0,293	0,369	0,444	0,513	0,575	0,648	0,711	0,772
		$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$
		0,002	0,006	0,004	0,005	0,005	0,005	0,007	0,006	0,007	0,007
3	i_{pk} μA	0,119	0,203	0,274	0,349	0,420	0,486	0,546	0,611	0,671	0,727
		$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$
		0,005	0,008	0,011	0,014	0,017	0,020	0,022	0,026	0,027	0,030
6	i_{pk} μA	0,139	0,211	0,284	0,352	0,415	0,478	0,535	0,594	0,651	0,706
		$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$
		0,003	0,034	0,042	0,052	0,006	0,065	0,008	0,008	0,009	0,009

Sonuçlar deneylerin 3 kez tekrarlanması ile %90 güven seviyesinde verilmiştir

HT/Au elektrodunun hazırlanması sırasında, Au elektrotların HT çözeltisinde en az bekletilmesi gereken sürenin tespiti için izlenen yol, HDT/Au elektrodu için uygulanan yöntemin aynısıdır. Çizelge 6.9'da 1, 2, 3 ve 6 saatlik bekleme sürelerinde oluşturulan HT/Au elektrodu ile 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000 mV/s tarama hızlarında elde edilen kapasitif akım değerleri verilmiştir. Bu değerler kullanılarak tarama hızına karşı kapasitif akım grafiği çizilmiş ve Şekil 6.9'da verilmiştir.

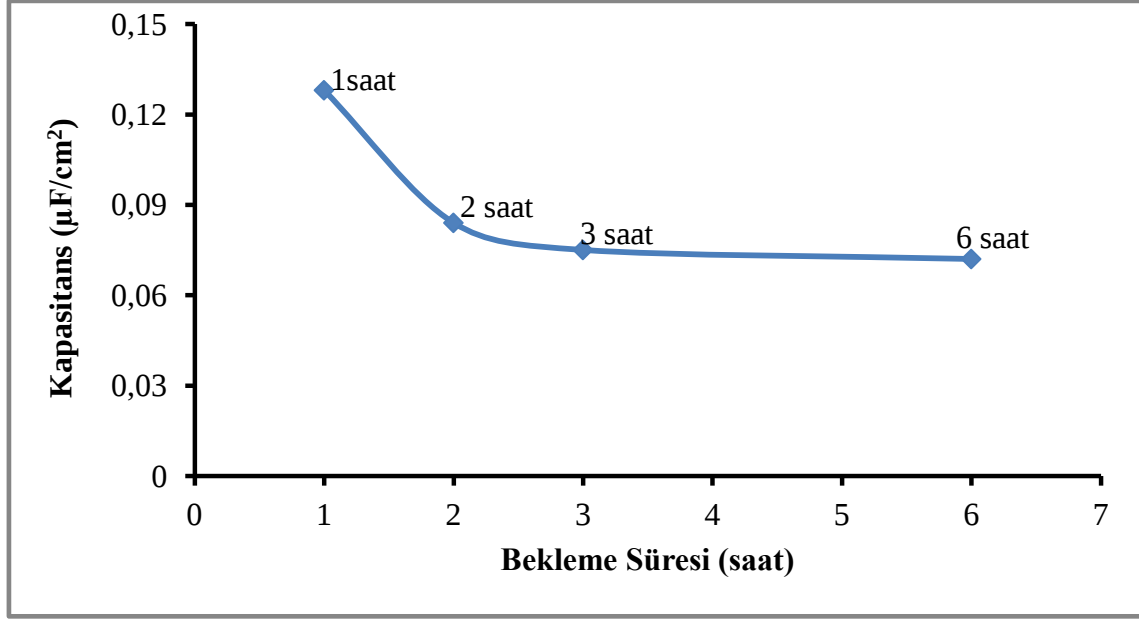


Şekil 6.9. A. 1, 2, 3 ve 6 saat bekleme süreleri ile hazırlanmış HT/Au elektrotları ve B. Au elektrot için 0,1 M KCl çözeltisinde ölçülen kapasitif akımların tarama hızı ile değişim grafiği

Şekil 6.9'da verilen doğruların eğimi, R^2 değeri ve doğru eğimlerinden yararlanarak hesaplanan her bir bekleme süresi için kapasitans değerleri Çizelge 6.10'da verilmiştir.

Çizelge 6.10. Çeşitli bekleme sürelerinde Au elektrot yüzeyinde HT tek tabakalarının kapasitans değerleri

Bekleme süresi (saat)	Tarama hızı/i doğru eğimi	R^2	C_{dl} ($\mu F/cm^2$)
Au	$4,37 \times 10^{-8}$	0,9994	505,0
1	$1,104 \times 10^{-9}$	0,9978	0,128
2	$7,230 \times 10^{-10}$	0,9959	0,084
3	$6,720 \times 10^{-10}$	0,9971	0,075
6	$6,270 \times 10^{-10}$	0,9976	0,072

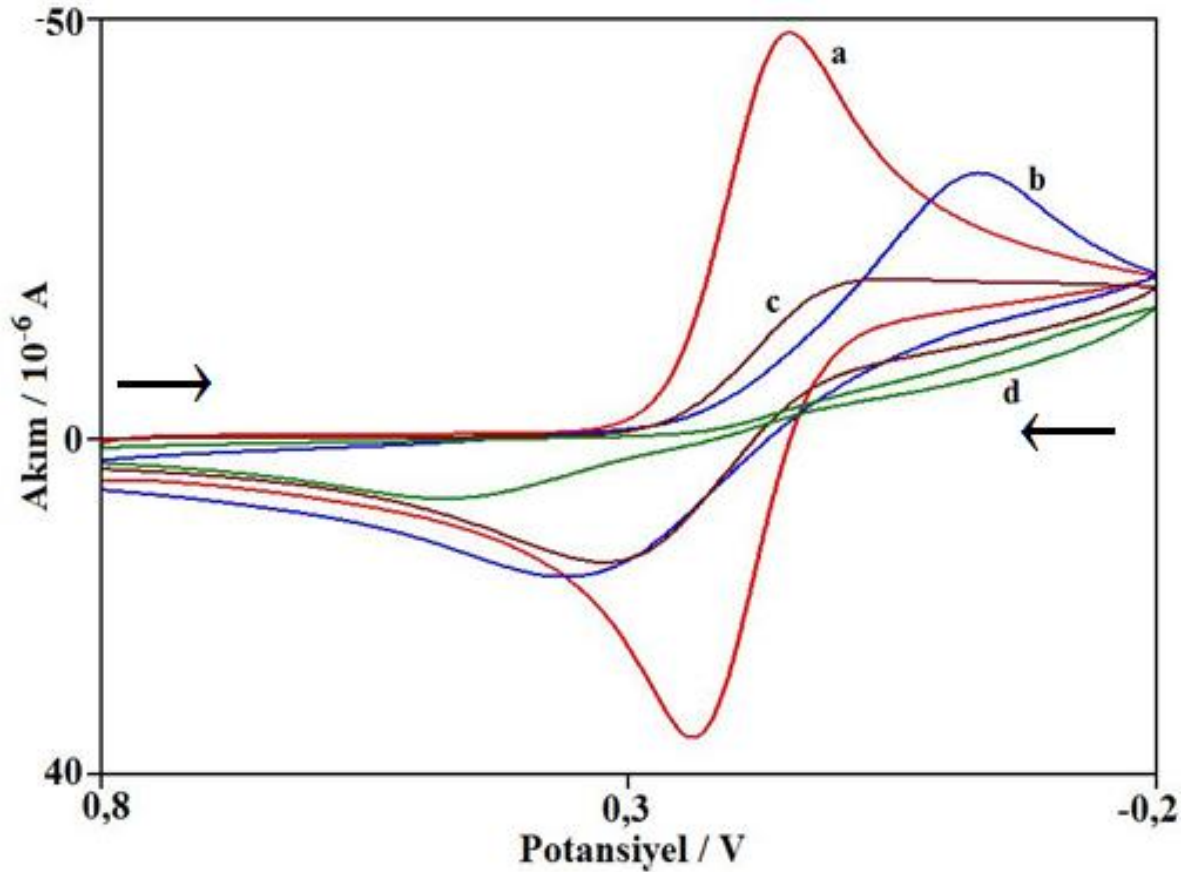


Şekil 6.10. 0,1 M KCl çözeltisi içerisinde HT/Au elektrotu için zamana bağlı kapasitans değerinin değişim grafiği

Çizelge 6.10'da verilen kapasitans değerleri bekleme süresine karşı grafiğe geçirilmiş ve böylece elde edilen grafik Şekil 6.10'da verilmiştir. Kapasitans değerleri ve Şekil 6.10'daki grafik değerlendirildiğinde, bekleme süresinin artışı ile kapasitans değerlerinde azalma olduğu gözlenmiştir. En belirgin azalmanın 1 ve 2 saatlik bekletmelerde gerçekleştiği ancak 3 saat ile 6 saat bekletme süreleri için elde edilen kapasitans değerlerindeki farklılığın göz ardı edilebilecek düzeyde olduğuna karar verilmiştir. Bu nedenlerden dolayı, HT/Au elektrodunun hazırlanması için Au elektrodunun HT çözeltisi içerisinde uygun olan en az bekleme süresinin 3 saat olduğuna karar verilmiştir.

Au elektrotlar üzerinde oluşturulan HT tek tabakalarının tiyol derişimine bağlı olarak elektrokimyasal problemlerin indirgenme ve yükseltgenmesine karşı gösterdiği engelin incelenmesi

Au elektrot ile Au elektrodun $1,0 \times 10^{-4}$, $1,0 \times 10^{-3}$ ve $1,0 \times 10^{-2}$ M HT çözeltilerinde 3 saat bekletilmesi sonucunda elde edilen HT/Au elektrotları kullanılarak 0,1 M KCl ortamında $1,0 \times 10^{-3}$ M ferrisiyanüre ait elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 6.11'de verilmiştir.



Şekil 6.11. (a) Au ve 3 saat bekleme süresinde farklı derişimde HT çözeltileri kullanılarak hazırlanmış HT/Au elektrotlar kullanılarak elde edilmiş, 0,1 M KCl ortamında $1,0 \times 10^{-3}$ M $K_3Fe(CN)_6$ 'ya ait dönüşümlü voltamogramlar (b) $1,0 \times 10^{-4}$ M HT, (c) $1,0 \times 10^{-3}$ M HT, (d) $1,0 \times 10^{-2}$ M HT, tarama hızı 100 mV/s

Şekil 6.11 incelendiğinde, Au elektrodunun modifikasyonu sırasında kullanılan HT çözeltisinin derişiminin artması ile, ferrisiyanüre ait anodik ve katodik pik akımlarının giderek azaldığı ve ΔE_p değerinin ise arttığı gözlemlenmektedir. Kaplama çözeltisinin derişiminin artması ile hazırlanan HT/Au yüzeyi, ferrisiyanürün indirgenme ve yükseltgenmesine karşı daha fazla engel oluşturduğu görülmektedir. $1,0 \times 10^{-2}$ M HT ile hazırlanan HT/Au elektrot ile ferrisiyanüre ait indirgenme piki gözlenmemiştir.

Au ve $1,0 \times 10^{-4}$, $1,0 \times 10^{-3}$, $1,0 \times 10^{-2}$ M derişimlerinde HT çözeltisi kullanılarak hazırlanan HT/Au elektrotları için Şekil 6.11'de verilen voltamogramlardan elde edilen ΔE_p , i_{pk} (katodik pik akımı) ve kaplı elektrotlar ile elde edilen katodik pik akımının Au elektrot ile elde edilen katodik pik akımına oranı (i_{pk}/i_{pk}') Çizelge 6.11'de verilmiştir.

Çizelge 6.11. Au elektrot ve farklı derişimde HT çözeltisi ile 3 saat bekleme süresinde hazırlanan HT/Au elektrotları kullanılarak 0,1 M KCl ortamında $1,0 \times 10^{-3}$ M $K_3Fe(CN)_6$ 'ya ait dönüşümlü voltamogramlardan elde edilen ΔE_p , i_{pk} ve i_{pk}/i_{pk}' değerleri

	ΔE_p (mV)	i_{pk} (μA)	i_{pk}/i_{pk}'
Au (a)	85 ± 3	$47,12 \pm 1,20$	-
$1,0 \times 10^{-4}$ M HT/Au (b)	390 ± 6	$11,28 \pm 0,98$	0,239
$1,0 \times 10^{-3}$ M HT/Au (c)	185 ± 4	$9,16 \pm 0,87$	0,194
$1,0 \times 10^{-2}$ M HT/Au (d)	-	-	-

i_{pk}' : Au elektrot ile elde edilen ferrisiyanüre ait katodik pik akımı

i_{pk} : Modifiye Au elektrot ile elde edilen ferrisiyanüre ait katodik pik akımı

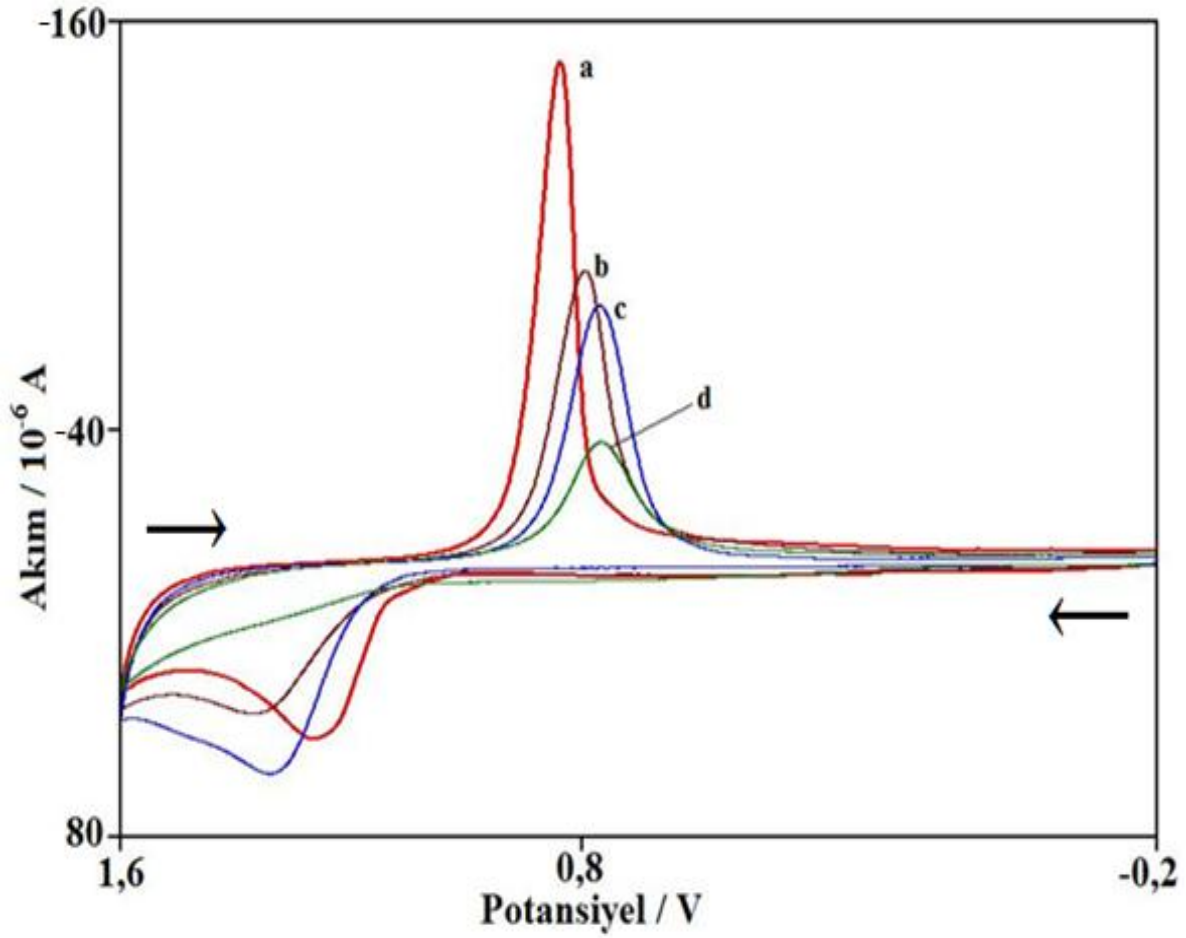
Sonuçlar deneylerin 5 kez tekrarlanması ile %90 güven seviyesinde verilmiştir

HT tek tabakasının H_2SO_4 ortamında altının oksidasyonuna karşı gösterdiği engel etkisi

Şekil 6.12'de Au ve HT/Au elektrotları yüzeyinde altın oksidin 0,5 M H_2SO_4 ortamında CV'leri verilmiştir. HT/Au elektrot yüzeyinde, altın oksidin indirgenme piki akımı Au elektrot ile elde edilen değere göre daha küçüktür.

Çizelge 6.12'de her bir elektrot için, altın oksidin indirgenmesine ait katodik pikinin potansiyeli, Au elektrot ve farklı derişimde HT çözeltisi ile elde edilmiş HT/Au elektroda ait pik akımları ile bunların birbirlerine oranı (i_{pk}/i_{pk}') değerleri verilmiştir.

Şekil 6.12'de verilen voltamogramlardan ve bu voltamogramlardan elde edilen verilerle oluşturulmuş Çizelge 6.12 değerlendirildiğinde, Au elektrot yüzeyinin HT tek tabakası ile modifiye edilmesi sonucunda, AuO'nun indirgenme pikinin potansiyelinde azalma olduğu ancak bu değer $1,0 \times 10^{-3}$ ve $1,0 \times 10^{-2}$ M HT kullanılarak hazırlanan HT/Au elektrotları için aynı olduğu (761,7 mV) görülmektedir. HT çözeltisinin derişiminin artması sonucunda AuO'nun indirgenme pikinin akımında ise sürekli bir azalış olmaktadır.



Şekil 6.12. (a) Au ve 3 saat bekleme süresinde farklı derişimlerde HT çözeltilerinde hazırlanmış HT/Au elektrotlar ile 0,5 M H₂SO₄ ortamında dönüşümlü voltamogramlar (b) 1,0x10⁻⁴ M HT, (c) 1,0x10⁻³ M HT, (d) 1,0x10⁻² M HT, tarama hızı 100 mV/s

Çizelge 6.12. Au elektrot ve farklı derişimde HT çözeltisi ile 3 saat bekleme süresinde hazırlanan HT/Au elektrotları kullanılarak 0,5 M H₂SO₄ ortamında voltamogramlardan elde edilen E_{pk}, i_{pk} ve i_{pk}/i_{pk}' değerleri

	E _{pk} (mV)	i _{pk} (μA)	i _{pk} /i _{pk} '
Au (a)	831±5	132±10	-
1,0x10 ⁻⁴ M HT/Au (b)	789±3	77,6±0,5	0,588
1,0x10 ⁻³ M HT/Au (c)	762±5	73,0±5,0	0,553
1,0x10 ⁻² M HT/Au (d)	762±2	29,8±1,1	0,226

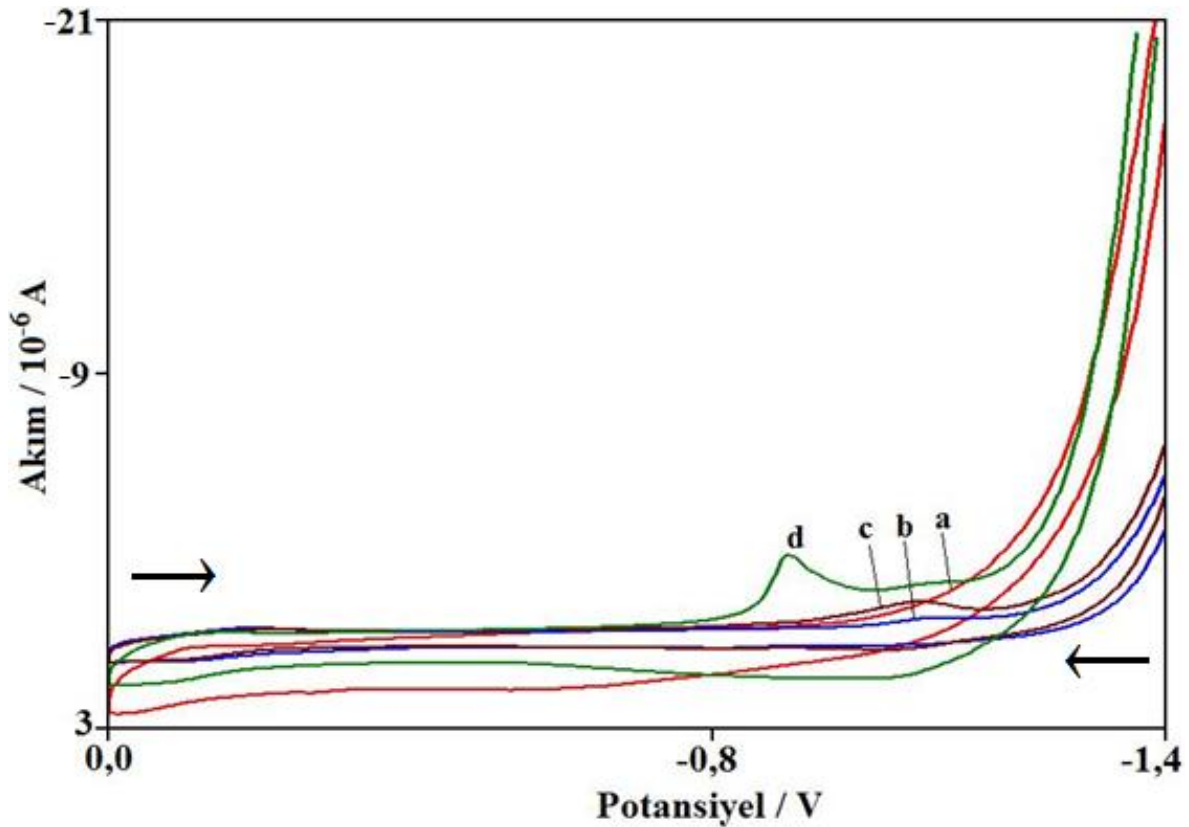
i_{pk}': Au elektrot ile elde edilen H₂SO₄'e ait katodik pik akımı

i_{pk}: Modifiye Au elektrot ile elde edilen H₂SO₄'e ait katodik pik akımı

Sonuçlar deneylerin 5 kez tekrarlanması ile %90 güven seviyesinde verilmiştir

NaOH ortamında HT tek tabakasının elektrokimyasal olarak yüzeyden ayrılması

Şekil 6.13'de Au elektrot ve Au elektrotların $1,0 \times 10^{-4}$, $1,0 \times 10^{-3}$ ve $1,0 \times 10^{-2}$ M derişimlerinde HT çözeltilerinde 3 saat bekletilerek hazırlanmış HT/Au elektrotları kullanılarak, 0,5 M NaOH çözeltisi ortamında elde edilmiş dönüşümlü voltamogramları verilmiştir. Voltamogram 0,0 ile -1,4 V potansiyelleri arasında 100 mV/s tarama hızıyla elde edilmiştir.



Şekil 6.13. (a) Au ve 3 saat bekleme süresinde farklı derişimde HT çözeltilerinde hazırlanmış HT/Au elektrotlar ile 0,5 M NaOH ortamında dönüşümlü voltamogramlar (b) $1,0 \times 10^{-4}$ M HT, (c) $1,0 \times 10^{-3}$ M HT, (d) $1,0 \times 10^{-2}$ M HT, tarama hızı 100 mV/s

Şekil 6.13'de verilen voltamogramlarda görülen indirgenme piklerine ait potansiyel, akım, pik alanı, adsorbe olan madde miktarı (yüzey yoğunluğu) ve yüzeyin % kaplanma oranı değerleri Çizelge 6.13'de verilmiştir. Voltamogramlar ve Çizelge 6.13'deki veriler incelendiğinde, Au elektrodu ile indirgenme piki gözlenmemiştir. Ancak $1,0 \times 10^{-4}$, $1,0 \times 10^{-3}$ ve $1,0 \times 10^{-2}$ M derişimlerindeki HT çözeltisi ile hazırlanmış HT/Au elektrotları ile sırasıyla -1093, -1085 ve -899 mV potansiyellerinde olmak üzere indirgenme pikleri görülmektedir. HT derişimin artmasıyla pik akımı, pik alanı değeri ile buna bağlı olarak Eş. 6.4'e göre

hesaplanan yüzey yoğunluğu ve Eş. 6.3'e göre hesaplanan yüzeyin yüzdede kaplanma oranı değerleri artmaktadır. En büyük değerler $1,0 \times 10^{-2}$ M HDT ile hazırlanan HDT/Au elektroduna aittir. Ayrıca derişimin artmasıyla indirgenme pikinin potansiyeli pozitif bölgeye kaymaktadır.

Çizelge 6.13. Au elektrot ve farklı derişimde HT çözeltisi ile 3 saat bekleme süresinde hazırlanan HT/Au elektrotları kullanılarak 0,5 M NaOH ortamında voltamogramlardan elde edilen değerler

	$-E_{pk}$ (mV)	i_{pk} (μA)	Q ($\mu C.cm^{-2}$)	Γ ($\times 10^{10}$ $mol.cm^{-2}$)	θ (%)
Au (a)	Pik yok	-	-	-	-
$1,0 \times 10^{-4}$ M HT/Au (b)	1093 $\pm$ 5	0,329 $\pm$ 0,036	29,2 $\pm$ 4,36	3,03 $\pm$ 0,44	10,88 $\pm$ 0,19
$1,0 \times 10^{-3}$ M HT/Au (c)	1085 $\pm$ 6	0,501 $\pm$ 0,009	52,3 $\pm$ 6,35	5,42 $\pm$ 0,64	19,49 $\pm$ 0,55
$1,0 \times 10^{-2}$ M HT/Au (d)	899 $\pm$ 0,0001	2,120 $\pm$ 0,110	92,4 $\pm$ 6,26	9,58 $\pm$ 0,63	34,43 $\pm$ 1,19

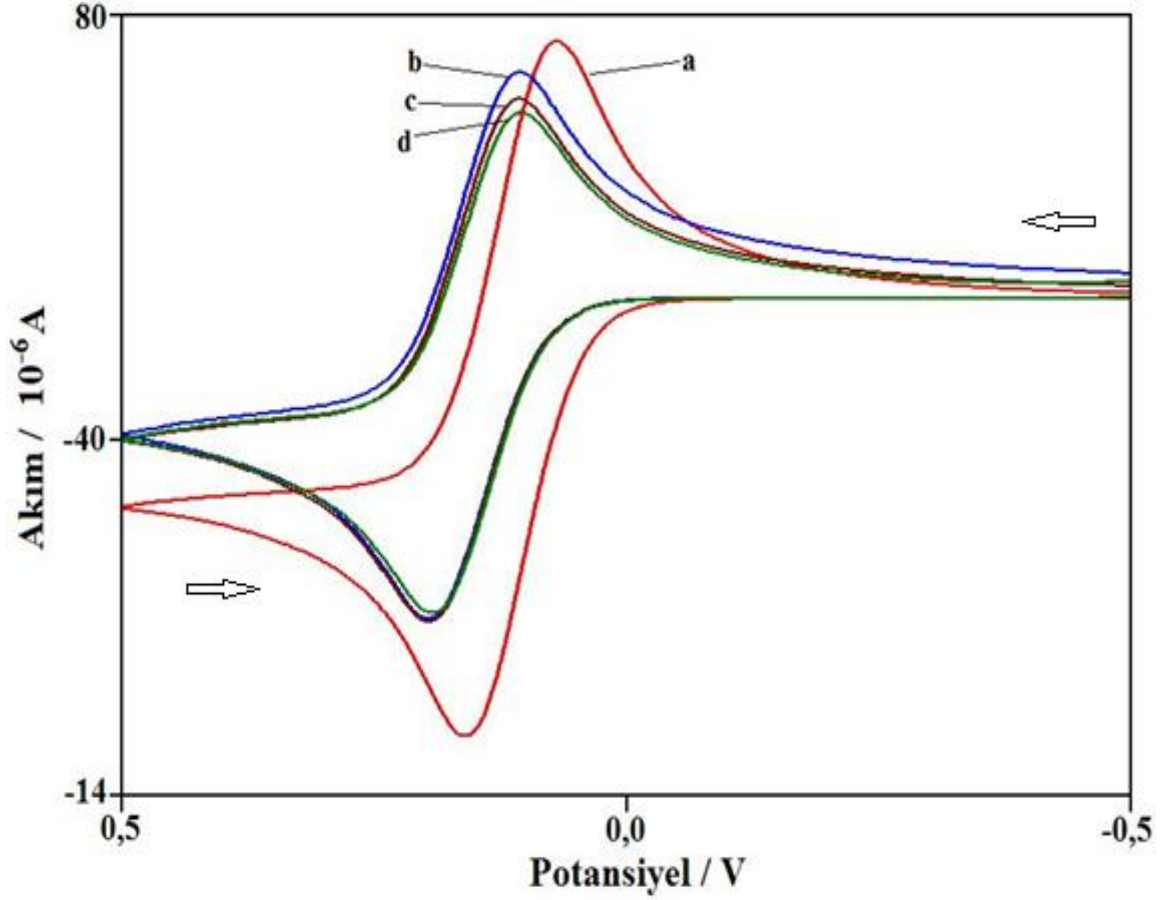
Sonuçlar deneylerin 5 kez tekrarlanması ile %90 güven seviyesinde verilmiştir

HT/Au elektrodunun ferrosenin indirgenmesi ve yükseltgenmesi üzerindeki akım oluşumunu engelleme etkisi

Au elektrodun $1,0 \times 10^{-4}$, $1,0 \times 10^{-3}$ M ve $1,0 \times 10^{-2}$ M HT çözeltilerinde 3 saat bekletilmesi sonucunda elde edilen HT/Au elektrotları kullanılarak $1,0 \times 10^{-3}$ M ferrosen için elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 6.14'de verilmiştir.

Şekil 6.14'de verilen voltamogramlardan elde edilen ferrosene ait anodik ve katodik pik potansiyelleri arasındaki fark (ΔE_p), katodik pik akımları (i_{pk}) ile kaplı elektrotlar ile elde edilen katodik pik akımının Au elektrot ile elde edilen katodik pik akımına oranları (i_{pk}/i_{pk}') Çizelge 6.14'de verilmiştir.

Çizelge 6.14'de HT ile SAMs yöntemi kullanılarak Au elektrodunun modifikasyonu sonrasında HT derişiminin artması ile, ferrosene ait anodik ve katodik pik akımlarında ve ΔE_p değerinde çok az miktarda azalma olduğu gözlemlenmektedir. Ancak en düşük ΔE_p değeri Au elektroda aittir. HT'nin bu üç derişimdeki çözeltisi kullanılarak hazırlanmış HT/Au elektrotların her birinin yüzeyinde, ferrosenin indirgenme ve yükseltgenme tepkimesi gerçekleşmektedir.



Şekil 6.14. (a) Au ve 3 saat bekleme süresinde, farklı derişimde HT çözeltileri kullanılarak hazırlanmış HT/Au elektrotlar ile 0,1 M TBATFB ortamında ferrosene ait dönüşümlü voltamogramlar (b) $1,0 \times 10^{-4}$ M HT, (c) $1,0 \times 10^{-3}$ M HT, (d) $1,0 \times 10^{-2}$ M HT, tarama hızı 100 mV/s.

Çizelge 6.14. Au elektrot ve farklı derişimde HT çözeltisi ile 3 saat bekleme süresinde hazırlanan HT/Au elektrotları kullanılarak $1,0 \times 10^{-3}$ M ferrosene ait dönüşümlü voltamogramlardan elde edilen ΔE_p , i_{pk} ve i_{pk}/i_{pk}' değerleri

	ΔE_p (mV)	i_{pk} (μA)	i_{pk}/i_{pk}'
Au	$82,67 \pm 2,52$	101 ± 4	-
$1,0 \times 10^{-4}$ M HT/Au	$84,70 \pm 0,58$	$87,3 \pm 0,2$	0,864
$1,0 \times 10^{-3}$ M HT/Au	$86,67 \pm 0,58$	$84,6 \pm 0,5$	0,837
$1,0 \times 10^{-2}$ M HT/Au	$87,67 \pm 0,58$	$81,6 \pm 1,2$	0,808

i_{pk}' : Au elektrot ile elde edilen ferrosene ait katodik pik akımı

i_{pk} : Modifiye Au elektrot ile elde edilen ferrosene ait katodik pik akımı

Sonuçlar deneylerin 5 kez tekrarlanması ile %90 güven seviyesinde verilmiştir

$1,0 \times 10^{-4}$, $1,0 \times 10^{-3}$ ve $1,0 \times 10^{-2}$ M HT çözeltisi kullanarak oluşturulmuş olan HT/Au elektrotları için, H_2SO_4 , ferrisiyanür ve NaOH ortamlarında elde edilen veriler yardımıyla, HT/Au yüzeyinin yüzde kaplanma oranı değerleri elde edilmiş ve bu veriler Çizelge 6.15'de verilmiştir. HT çözeltisinin derişimi arttıkça, her bir yöntemle yüzey kaplanma

oranında artış olmuş ve en yüksek kaplama oranı $1,0 \times 10^{-2}$ M HT çözeltisinin kullanımıyla elde edilmiştir. Ancak $1,0 \times 10^{-2}$ M HT çözeltisinin kullanımıyla, ferrisiyanüre ait akımı ölçülebilir bir indirgenme/yükseltgenme piki elde edilemediği için, bu elektroda ait yüzey kaplanma oranı hesaplanamamıştır. En yüksek kaplanma oranı H_2SO_4 ortamında elde edilmiş olup, NaOH ortamında kaplanma oranı daha düşük değerlerde elde edilmiştir.

Çizelge 6.15. Farklı derişimde HT ile hazırlanmış HT/Au elektrotları için çeşitli yöntemlerle elde edilmiş olan veriler (n=3)

Elektro t	H_2SO_4 ortamında CV ^a			$K_3Fe(CN)_6$ varlığında CV ^b		0,5 M NaOH ortamında elektrokimyasal desorpsiyon CV'si ^c		
	Epk (mV)	Pik alanı ($\mu C/cm^2$)	θ (%)	ipk (μA)	θ (%)	-Epk (mV)	Pik alanı ($\mu C/cm^2$)	θ (%)
Yalın Au	832±5	1610±94	-	47,12 ±2,1	-	Pik yok	-	-
10^{-4} M HT/Au	789±3	1190±46	26,02 ±2,91	11,28 ±0,61	76,06±0 ,61	1093 ±5	29,2±4,36	10,88 ±0,19
10^{-3} M HT/Au	762±5	1100±46	31,64 ±2,87	9,16 ±0,22	80,56±0 ,22	1085 ±6	52,3±6,35	19,49 ±0,55
10^{-2} M HT/Au	762±1	450±29	70,69 ±0,99	-	-	899 ±1	92,4±6,26	34,43 ±1,19

Sonuçlar deneylerin 5 kez tekrarlanması ile %90 güven seviyesinde verilmiştir

$$^a\theta = [1 - Q_{\text{kaplı}}/Q_{\text{yalın}}]$$

$$^b\theta = [1 - i_{\text{pkaplı}}/i_{\text{pyalın}}]$$

$$^c\theta = 3[2Q_{\text{kaplı}}/Q_{\text{yalın}}]$$

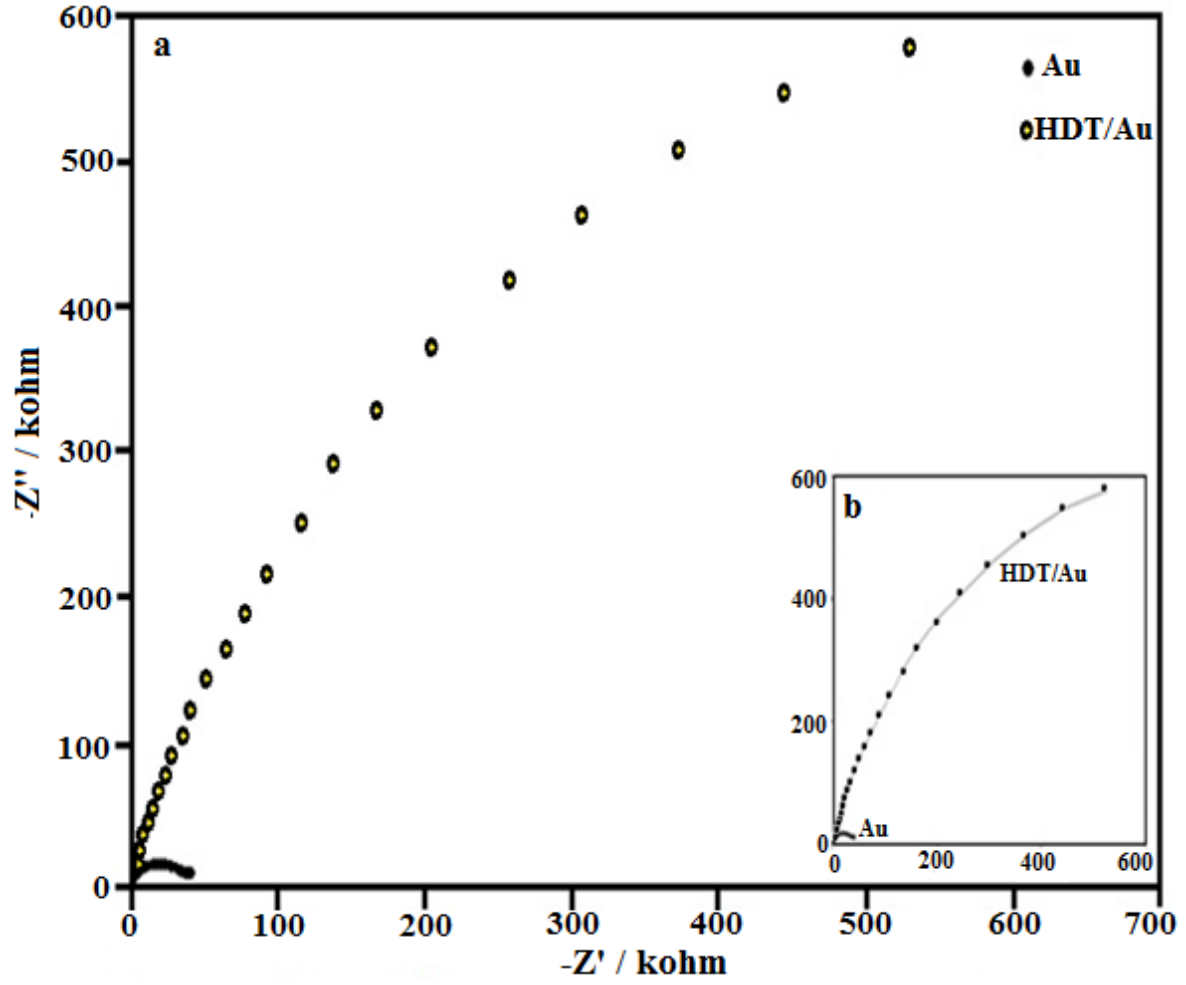
HT/Au yüzeyinin ferrisiyanür ve ferrosenin indirgenme/yükseltgenme tepkimelerine gösterdiği akım oluşumunu engelleme özelliği, H_2SO_4 ortamında altının oksitlenmesine gösterdiği engelleme etkisi ile NaOH ortamında gerçekleşen desorpsiyon olayları incelenmiş ve elde edilen tüm veriler Çizelge 6.15'de özetlenmiştir. Au yüzeyinin HT tek tabakaları ile kaplanma oranı H_2SO_4 ve NaOH ortamında elde edilen pik alanları yardımıyla hesaplanmıştır. Bu değer aynı zamanda sonuçları Çizelge 6.16'da verilen EIS yöntemi ile yüzeyin yük transfer direnci (R_{ct}) değerinden yararlanılarak da hesaplanmış ve sonuç EIS yöntemiyle %77,50 olarak bulunmuştur. EIS yöntemi ile elde edilen bu sonuç, H_2SO_4 ortamında elde edilen %70,67 sonucuyla uyumludur. NaOH ortamında yüzey kaplanma oranı olarak elde edilen %34,43 değeri, daha önce bahsedilmiş olan sebepten dolayı beklenildiği şekilde diğer yöntemlerle elde edilen değerlere kıyasla daha küçük bir değerde elde edilmiştir.

6.1.4. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi yöntemi ile HDT/Au ve HT/Au yüzeylerinin karakterizasyonu

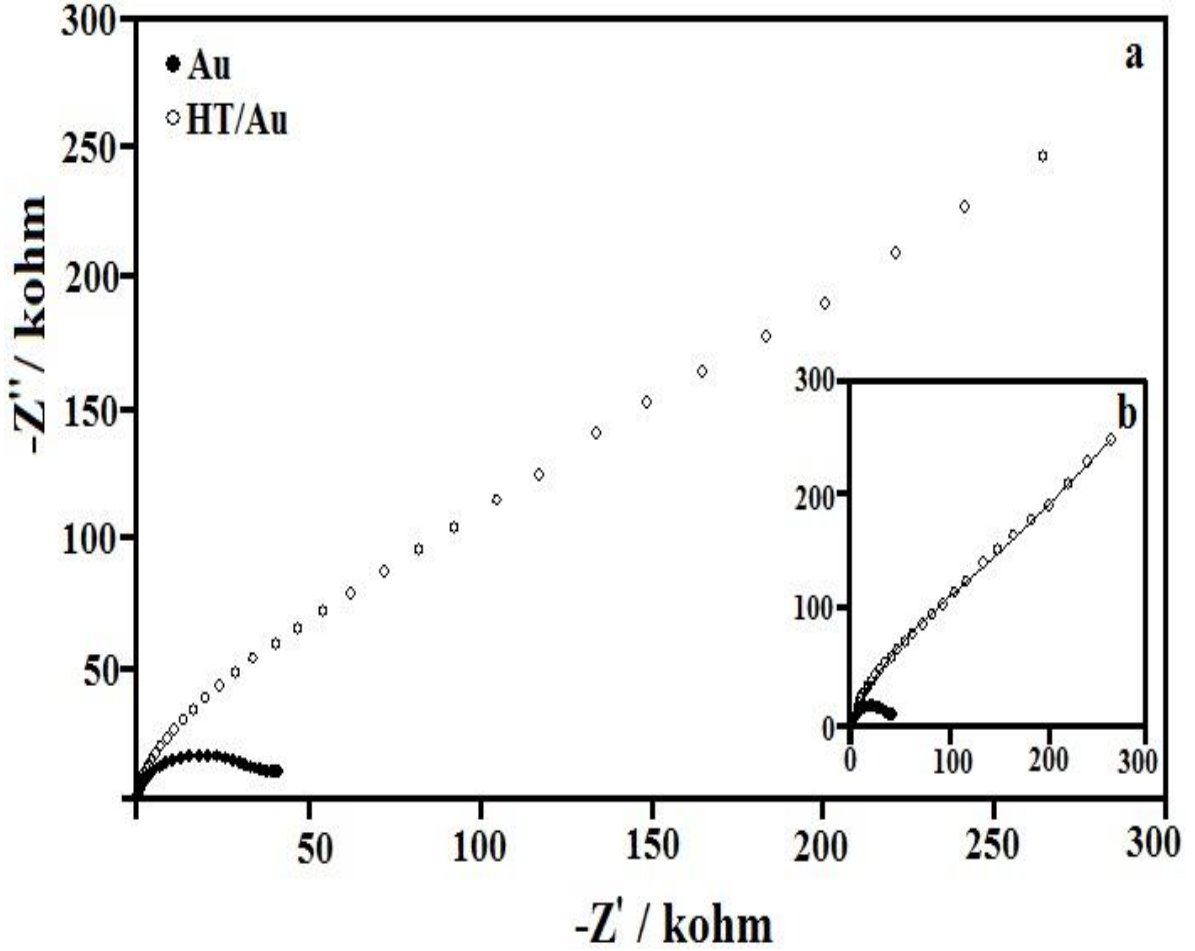
EIS ile HDT/Au ve HT/Au yüzeylerinin karakterizasyonu, BR tamponu kullanılarak pH 6'da yapılmıştır. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi ölçümleri, $1,0 \times 10^{-3}$ M $K_3Fe(CN)_6$ (potasyum ferrisiyanür) ve $1,0 \times 10^{-3}$ M $K_4Fe(CN)_6$ (potasyum ferrosiyanür) karışımını içeren 0,1 M KCl destek elektrolit ortamında alınmıştır. Deneyler 0,5 Hz ile 100 kHz frekans aralığında 10 mV dalga genlikli bir doğru akım gerilimi uygulanarak, ferrosiyanür/ferrisiyanür redoks probunun formal potansiyeli olan 0,22 V'da oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir (Sundfors ve Bobacka, 2004).

Au, HDT/Au ve HT/Au elektrotları kullanılarak belirtilen ortam ve şartlarda elde edilen kompleks düzlem impedans grafiklerinin (nyquist grafikleri) Şekil 6.15 ve Şekil 6.16'da verilmiştir. $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ sistemi için, Şekil 6.15.a'da Au ve HDT/Au, Şekil 6.16.a'da Au ve HT/Au elektrot yüzeylerinde nyquist grafiklerinin farklı olduğu gözlenmiştir. Nyquist grafiklerinden, Au elektrodun HDT ve HT ile kaplanması sonucunda yarım dairenin çapının arttığı görülmektedir. Bunun anlamı kaplama işlemi sonucunda yüzeydeki yük transfer direncinin artmasıdır (Erdoğan, 2006)

Yük transfer direncinin gerçek değere en yakın olacak şekilde tespit edebilmenin en iyi yolu simülasyon (benzetim) yöntemidir. Bu yöntem ile deneysel değerler, kaplı yüzeyi temsil edebilecek teorik bir elektriksel devre ile karşılaştırılarak, modifiye yüzeyin yük transfer direnci, difüzyon direnci, çözelti direnci ve yüzeyin kapasitif özelliği gibi birçok özelliğini belirlemek mümkündür.

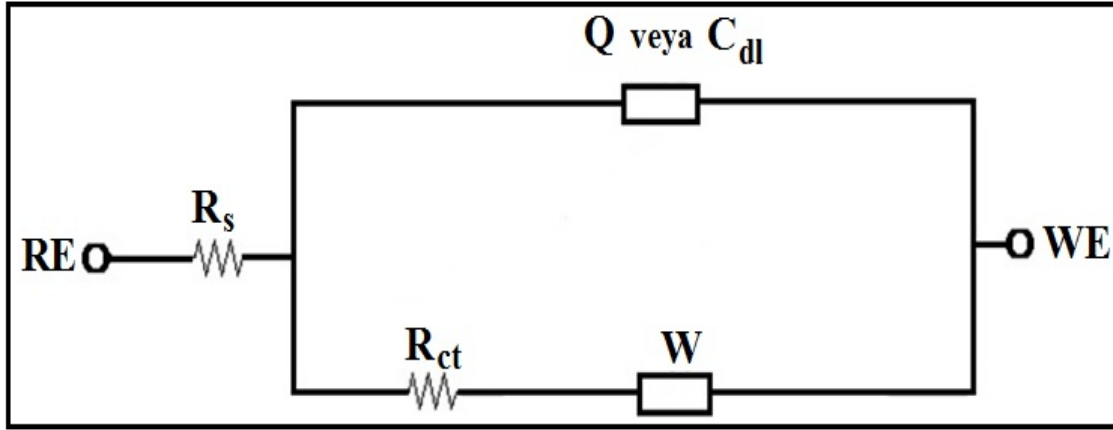


Şekil 6.15. a. pH 6 BR tamponu ortamında $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ çözeltisinde Au ve HDT/Au elektrotlarının impedans davranışı, b. Deneysel sonuçların simülasyonu



Şekil 6.16. a. pH 6 BR tamponu ortamında $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ çözeltisinde Au ve HT/Au elektrotlarının impedans davranışı b. Deneysel sonuçların simülasyonu

Bu eğrilerden de anlaşıldığı gibi, Au yüzeyinde ferrisiyanür/ferrosiyanür redoks çiftinin yük transfer hızı oldukça yüksek iken, Au elektrot yüzeyinde HDT ve HT tek tabakalarının oluşturulması sonucunda elektron aktarım hızında kısmen bir yavaşlama olmuştur. Şekil 6.17’de önerilen eşdeğer devre modelinde, RE, referans elektrot; WE, çalışma elektrodu; R_s , çözelti direnci; R_{ct} , yük transfer direnci; W, Warburg direncini ve C_{dl} , elektriksel çift tabaka kapasitansını simgelemektedir (Pejicic ve Marco, 2004).



Şekil 6.17. Au, HT/Au ve HDT/Au elektrotları için önerilen eşdeğer devre modeli

Uygun eşdeğer devre modeli ile Au ve HDT/Au elektrot yüzeyleri ile elde edilen nyquist grafikleri simüle edilerek Şekil 6.15.b’de verildiği gibi oluşturulmuştur. HT/Au elektrot ile elde edilen ve simülasyonu yapılan nyquist grafikleri de Şekil 6.16.b’de verilmiştir. Böylece devre elemanlarının teorik olarak değerleri bulunmuş ve elde edilen değerler Çizelge 6.16’da verilmiştir. Au, HDT/Au ve HT/Au elektrotlarının yük transfer direnci (R_{ct}) değerleri, aşağıda verilen Eş. 6.5’de yerine yazılarak, yüzey kaplanma oranı değeri hesaplanmıştır (Shervedani ve diğerleri, 2008).

$$\theta = 1 - [(R_{ct})_{yalın} / (R_{ct})_{kaplı}] \quad (6.5)$$

Standart elektron transfer katsayısı, k_o , Eş. 6.6. kullanılarak hesaplanmıştır (Ribaut ve diğerleri, 2008). Eşitlikte, R , gaz sabiti 8,3145 J/mol.K, T , sıcaklık 298 K, n , ferrisiyanür ve ferrosiyanürün transfer olan elektron sayısı 1, F , faraday sabiti 96485 C/mol, A , elektrot yüzey alanı $8,653 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$, C , ferrisiyanür ve ferrosiyanürün derişimi ve R_{ct} , yük transfer direncidir.

$$k_o = R.T / n^2 . F^2 . A . C . R_{ct} \quad (6.6)$$

Au, HDT/Au ve HT/Au yüzeylerinin k_o değerleri sırasıyla $8,50 \times 10^{-5}$, $0,20 \times 10^{-5}$ ve $1,9 \times 10^{-5} \text{ cm/s}$ olarak hesaplanmıştır. Au elektrot yüzeyinin HDT ve HT tek tabakaları ile kaplanması ile standart elektron transfer katsayısı değerinde düşüş olmuştur.

Çizelge 6.16. Au, HDT/Au ve HT/Au yüzeylerinin eşdeğer devre elemanları için teorik değerler

Elektrot	Eşdeğer Devre Elemanları					
	R_s (Ω)	Q (μS)	R_{ct} ($k\Omega$)	W (μS)	k_o (cm/s) ($\times 10^{-4}$)	% θ
Au	450 $\pm$ 5	0,550 $\pm$ 0,008	0,036 $\pm$ 0,002	60,00 $\pm$ 0,05	8,54 $\pm$ 0,09	-
HDT/Au	185 $\pm$ 2	0,342 $\pm$ 0,005	1,690 $\pm$ 0,012	0,50 $\pm$ 0,01	0,19 $\pm$ 0,01	97,75
HT/Au	170 $\pm$ 2	0,300 $\pm$ 0,004	0,160 $\pm$ 0,007	1,50 $\pm$ 0,06	1,92 $\pm$ 0,03	77,50

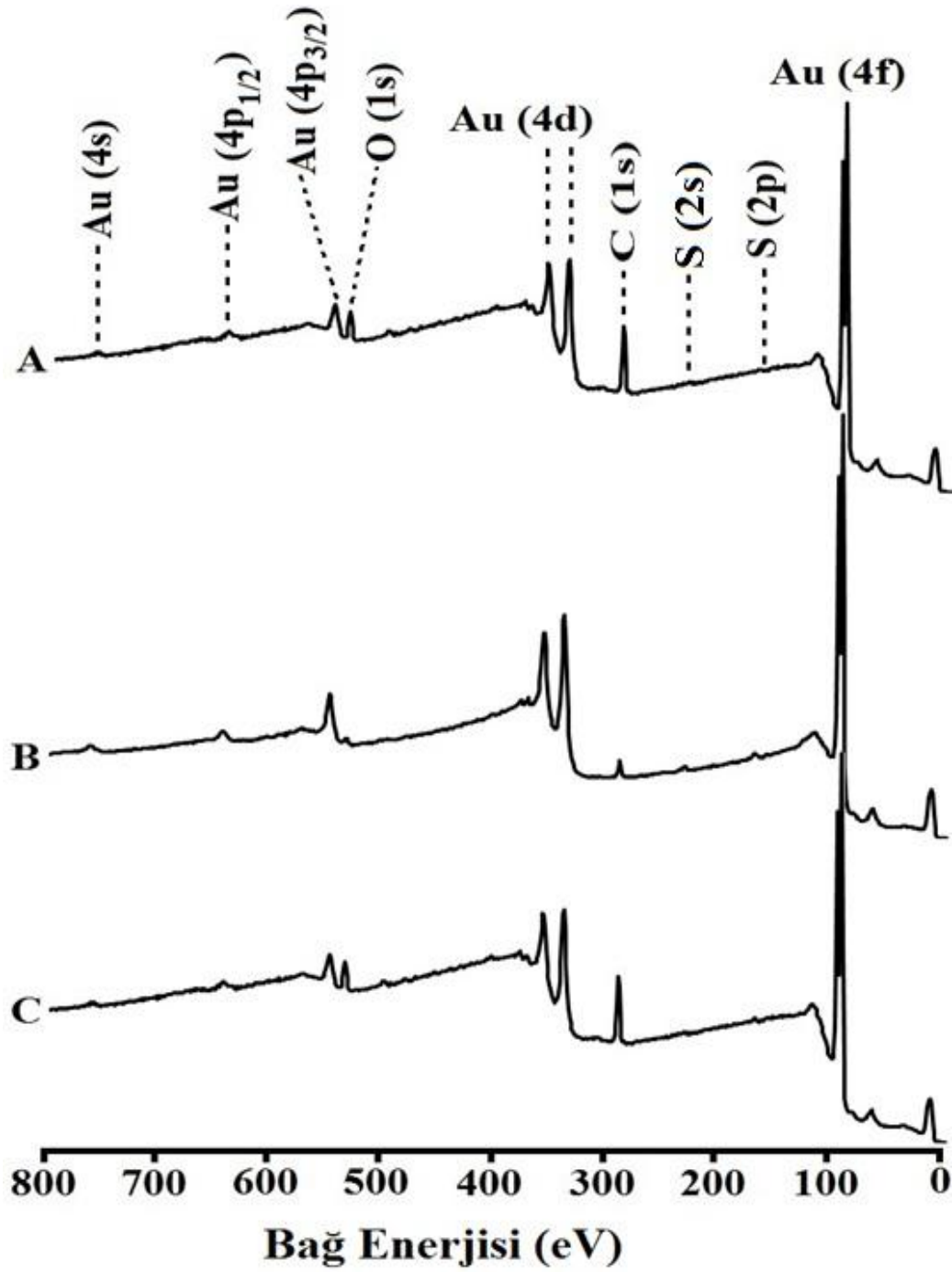
Sonuçlar deneylerin 4 kez tekrarlanması ile %90 güven seviyesinde verilmiştir

Çizelge 6.16’da değeri verilen, Au elektrot yüzeyinin sahip olduğu yük transfer direncinin, HDT/Au elektrot yüzeyinin yük transfer direnci değerinden yaklaşık olarak 47 kat daha düşük olduğu görülmüştür. Au ve HDT/Au elektrotlarına ait yük transfer direnci değerleri Eş. 6.3’e göre değerlendirildiğinde, Au elektrot yüzeyinin % 97,75 oranında HDT ve %77,50 oranında HT tek tabakası ile kaplandığı sonucuna ulaşılmıştır. Bu sonuç, CV yöntemiyle redoks problemler yardımıyla yapılan elektrokimyasal karakterizasyon çalışmalarının sonucuyla uyumludur. Elde edilen tüm bu sonuçlar, HDT ve HT moleküllerinin Au elektrot yüzeyine kendiliğinden tutunup tek tabaka oluşturduğunu açık bir şekilde göstermektedir.

6.2. HDT/Au ve HT/Au Yüzeylerinin Spektroskopik ve Mikroskopik Yöntemlerle Karakterizasyonu

6.2.1. HDT/Au ve HT/Au yüzeylerinin XPS ile karakterizasyonu

Au levhalar 1×10^{-2} M HDT ve HT çözeltilerinde 3’er saat bekletilerek yüzeyinde tiyol tek tabaka filmleri oluşturulmuş, ardından yüzeye zayıf olarak bağlanmış tiyol moleküllerini ve safsızlıkları uzaklaştırmak için etanol çözeltisi ile yıkanmış ve azot gazı atmosferinde kurutulmuştur. Bu şekilde hazırlanan HDT/Au ve HT/Au elektrot yüzeyleri ile Au yüzeyi XPS ile karakterize edilmiştir. Elektrotların genel spektrumları Şekil 6.18’de verilmiştir. XPS ölçümleri Termo marka K-Alpha model yüksek performanslı spektrometre cihazı kullanılarak, oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6.18. Elektrotların XPS spektrumları; A. Au, B. HDT/Au, C. HT/Au

XPS ölçümleri ile HDT/Au ve HT/Au elektrot yüzeylerinde varlığı tespit edilen atomların yüzdeleri atomik ve kütlece yüzde olarak belirlenmiş ve sonuçlar Çizelge 6.17'de verilmiştir.

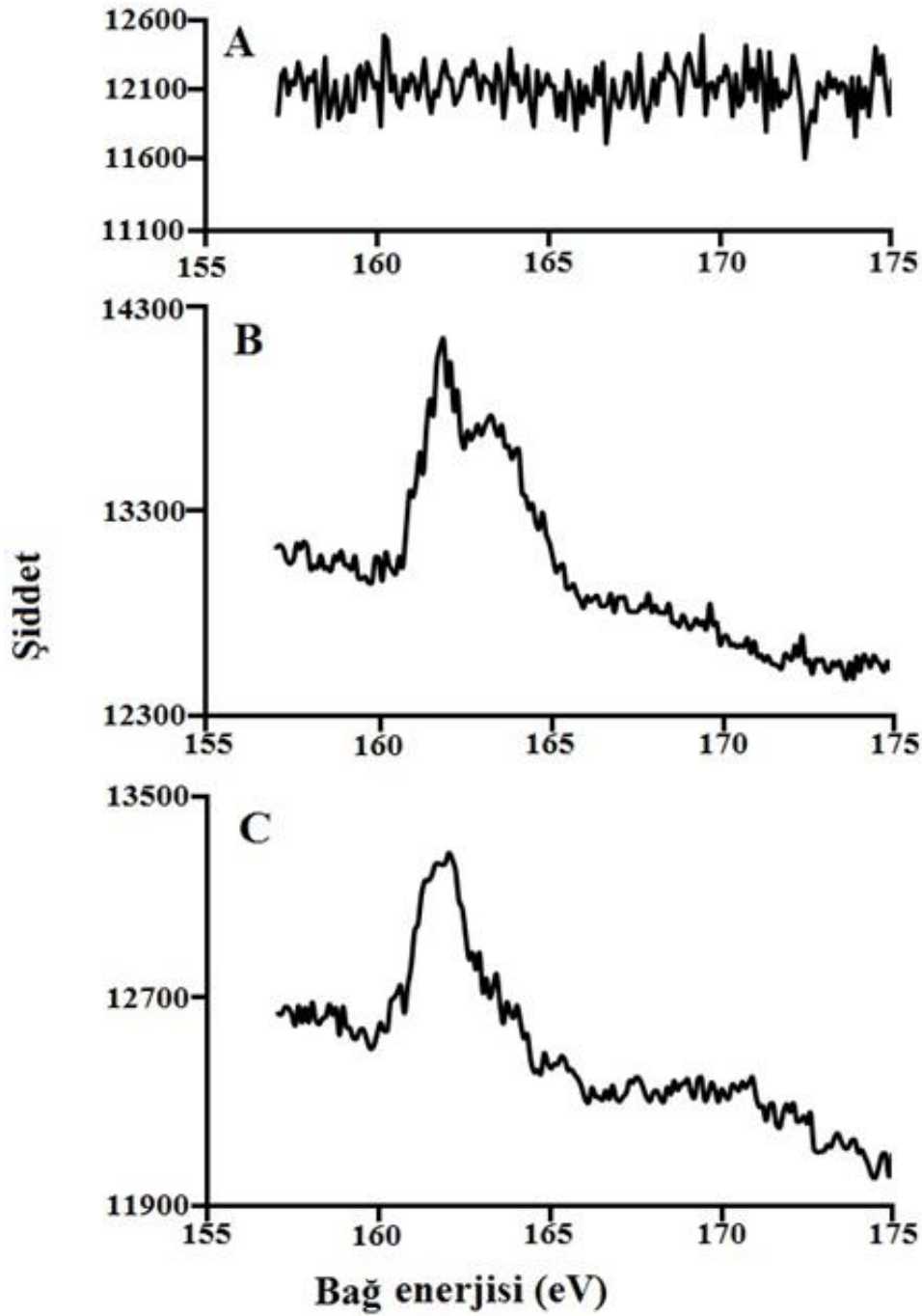
Çizelge 6.17. XPS yöntemi ile HDT/Au ve HT/Au elektrot yüzeylerinde bulunan atomlar ve yüzdeleri

Bölge	Atomik yüzde		Kütlece yüzde		Pik Alanı	
	HDT/Au	HT/Au	HDT/Au	HT/Au	HDT/Au	HT/Au
Au (4f)	44,76	56,36	41,21	54,93	3646,38	4205,66
S (2p)	11,26	8,25	18,49	10,17	917,53	584,62
C (1s)	38,35	27,08	42,68	29,13	3124,17	1919,07
O (1s)	5,62	5,31	14,53	5,77	457,63	376,13

S atomunun atomik yüzdesi HDT/Au ve HT/Au elektrotlarında sırasıyla 11,26 ve 8,25 olarak belirlenmiştir. HDT/Au yüzeyinde HT/Au yüzeyine göre, yüzdece daha fazla S çıkmasının ve S elementine ait pik alanının daha büyük olması, bir HT molekülünde bir tane, HDT molekülünde ise iki tane S atomunun varlığından kaynaklanmaktadır.

Çalışmanın önceki aşamasında, elektrokimyasal yöntemlerle HDT/Au ve HT/Au elektrotlarının yüzde kaplanma oranları belirlenmiş ve HDT/Au elektrodu için bu değer HT/Au elektrodundan daha büyük değerde elde edilmişti. Bundan yola çıkarak HT/Au elektrodu için Au elementi yüzdesinin daha büyük çıkması beklenen bir sonuçtur.

HDT ve HT moleküllerinin yüzeye nasıl bağlandıklarını tespit etmek amacıyla yüzeylerdeki S(2p) piklerinin detaylı analizi önemlidir. Tüm numuneler için S(2p) pikinin detaylı analizi Şekil 6.19'da verilmiştir. Au, HDT/Au ve HT/Au elektrotlar için S(2p) bölgesi analiz edildiğinde Au elektroda ait S(2p)'ye ait pik gözlenmezken HDT/Au elektrodunun yarılmış iki piki olduğu görülmektedir (Şekil 6.19.B). Şekil 6.19'de HDT/Au (B) ve HT/Au (C) elektrotlarına ait olarak sırasıyla 161,9 ve 162,1 eV'da görülen pikler tiyol moleküllerinin Au yüzeyine –SH grubundan bağlı olduğunu göstermektedir (Castner, Kenneth, David, 1996; Rieley, Kendall, Zemicael, Smith, Yang, 1998). HDT/Au elektroduna ait olarak 164,2 eV'da gözlenen pik, bu bölgede bağlanmamış tiyol moleküllerine karşılık gelmektedir. HT/Au elektroduna ait olarak 162,4 eV bölgesinde bir pik görülmemesi, yapısında serbest olarak –SH bağının olmadığını bir göstergesidir (Castner ve diğerleri, 1996; Sedeva, Fornasiero, Ralston, Beattie, 2009). Au-S bağ enerjisinin serbest –SH bağınınkinden daha düşük çıkmasının sebebi, Au-S arayüzeyinden kaçan fotoelektronların sönümlenmesinin artmasıdır (Bethell ve diğerleri, 1996; Bain ve diğerleri, 1989; Freeman ve diğerleri, 1995).

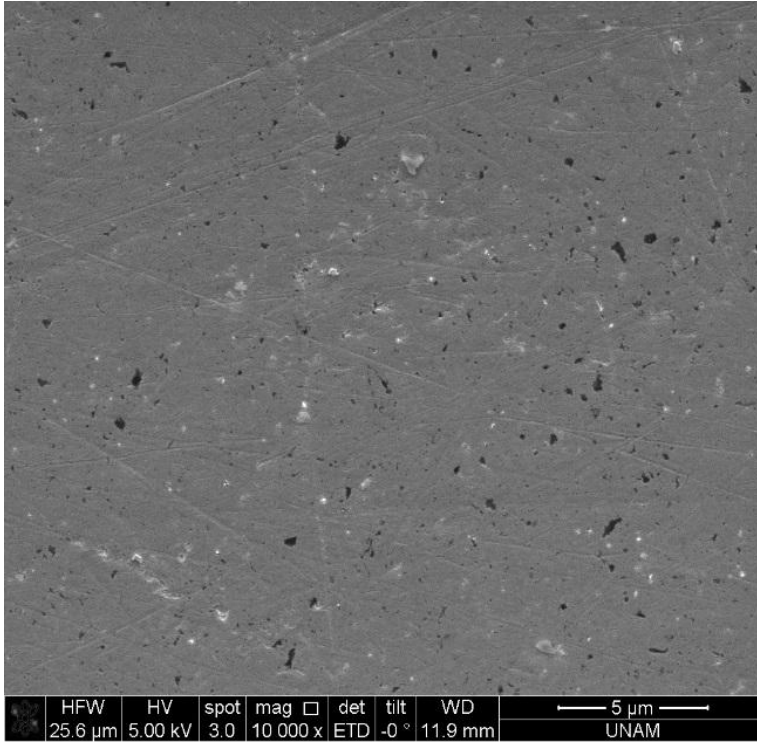


Şekil 6.19. Elektrotlar için S(2p) bölge XPS spektrumları, A. Au, B. HDT/Au, C. HT/Au

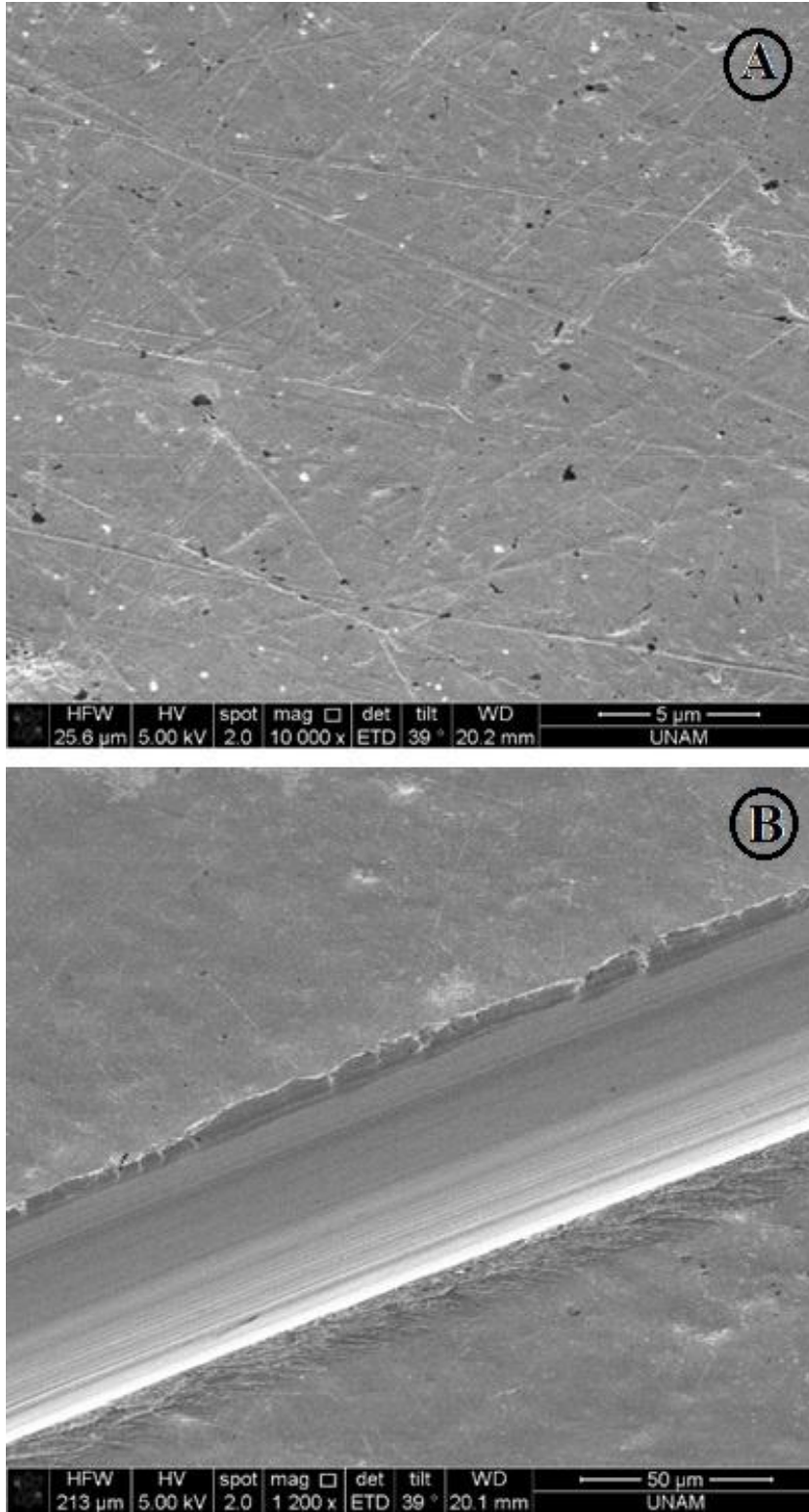
6.2.2. HDT/Au ve HT/Au yüzeylerinin SEM ile karakterizasyonu

Au elektrot üzerine SAMs yöntemi ile HDT ve HT moleküllerinin tutturulmasıyla elde edilen HDT/Au ve HT/Au yüzeyler ile Au levha yüzeyi SEM ile karakterize edilmiş ve kaplı yüzeylerin görüntüsü ile Au elektrodun görüntüsü karşılaştırılmıştır. Şekil 6.20'de Au elektroda ait SEM görüntüsü verilmiştir. Şekil 6.21 ve Şekil 6.22'de sırasıyla HDT/Au ve HT/Au elektrotlarının SEM görüntüsü görülmektedir. Kaplı olan elektrotlar ile elektrodun

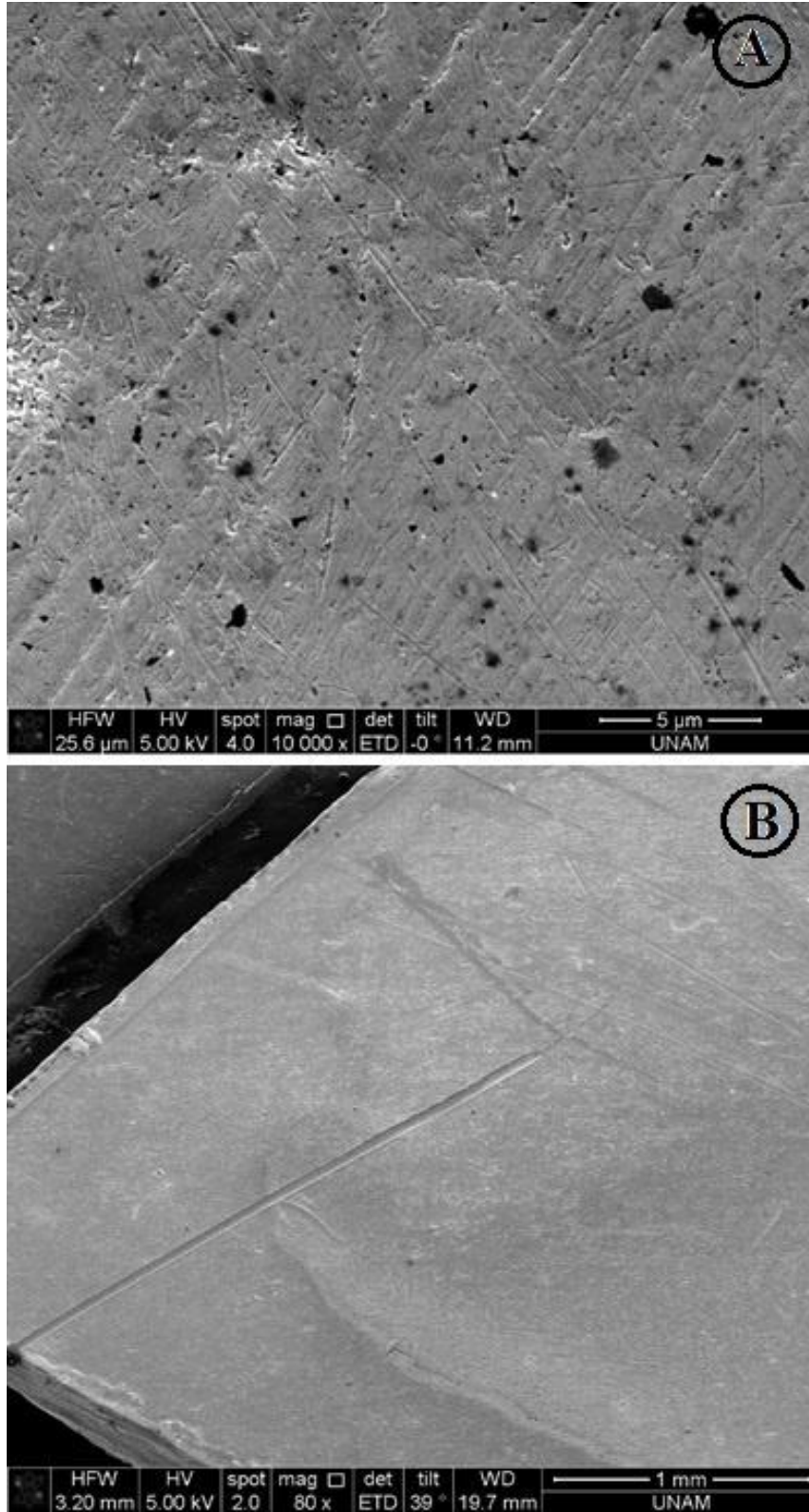
görüntüsü karşılaştırıldığında yüzeyin kaplanmasından sonra morfolojisinin değiştiği görülmektedir. Ayrıca kaplı olan elektrotların bir bölgesi çizilmiş ve çizik olan bu kısımların SEM görüntüsü alınmıştır. Bu şekilde HDT/Au elektroduna ait elde edilen SEM görüntüsü Şekil 6.21.B ile HT/Au elektroduna ait görüntü Şekil 6.22.B’de verilmiştir. Çizilmiş olan bölgelerin kenarlarında gözlemlenen yığılmalar, yüzeyde oluşan film tabakasının varlığının göstergesidir.



Şekil 6.20. Au elektrodun 5 µm ölçeğinde SEM görüntüsü



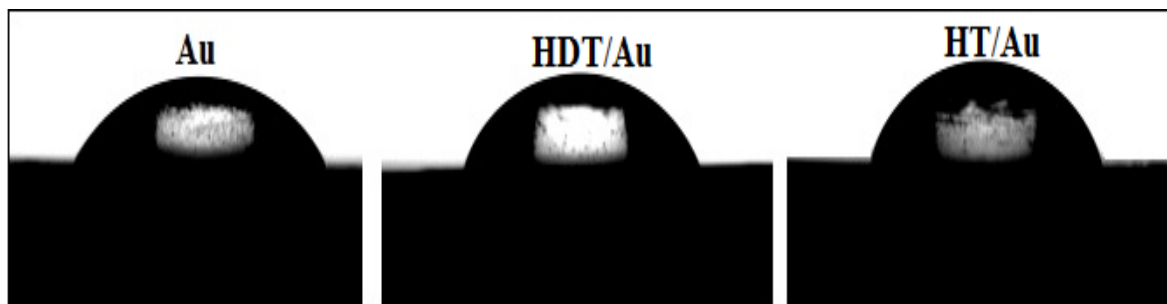
Şekil 6.21. A. HDT/Au elektrodun 5 μ m ölçeğinde SEM görüntüsü, B. HDT/Au elektrodun yüzeyinde çizik oluşturulmuş bir bölümünün 50 μ m ölçeğinde SEM görüntüsü



Şekil 6.22. A. HT/Au elektrodun 5 µm ölçeğinde SEM görüntüsü, B. HT/Au elektrodun yüzeyinde çizik oluşturulmuş bir bölümünün 1 mm ölçeğinde SEM görüntüsü

6.2.3. HDT/Au ve HT/Au yüzeylerinin temas açısı ölçümü ile yüzey karakterizasyonu

Temas açısı ölçümleri yalın Au, HDT/Au ve HT/Au üzerine 5 μ L deiyonize su (18,2 M Ω .cm) damlatılarak DSA 100 Krüss marka temas açısı ölçüm cihazı ile alınan 5 ölçüm sonucunun ortalaması olarak verilmiştir. Sonuçlar Çizelge 6.18’de görülmektedir.



Şekil 6.23. Au, HDT/Au ve HT/Au yüzeylerinin su ile temas açısı ölçümleri

Çizelge 6.18. Au, HDT/Au ve HT/Au yüzeylerinin temas açısı değerleri

Elektrot	Temas açısı/ θ
Au	$56,9 \pm 1,0$
HDT/Au	$65,2 \pm 1,1$
HT/Au	$71,7 \pm 0,4$

Sonuçlar deneylerin 5 kez tekrarlanması ile %90 güven seviyesinde verilmiştir.

Şekil 6.23’de görüldüğü üzere, Au yüzeyinde temas açısı değerinin, modifiye yüzeylerindeki temas açısından daha düşük olduğu gözlenmiştir. HDT/Au ve HT/Au yüzeylerindeki sırasıyla yaklaşık 8° ve 15° ’lik temas açısı değeri farkı, her üç yüzeyin birbirinden farklı olduğunu yani moleküllerin yüzeye bağlandığını, aynı zamanda modifiye yüzeylerin yalın yüzeyden daha hidrofobik karakterde olduğunu göstermiştir. Bu değerlere göre hidrofobiklik sırası HT/Au>HDT/Au>Au şeklindedir. Moleküllerin her ikisinin de yapısında bulunan $-\text{CH}_2-$ zinciri yüzeyi daha hidrofobik yapmaktadır. HT/Au yüzeyinin uç kısmı $-\text{CH}_3$ (metil) grubu ile sonlanmaktadır. Ancak HDT/Au yüzeyinin ucunda serbest olarak bulunan $-\text{SH}$ grubundan dolayı bu yüzey, HT/Au yüzeyi kadar hidrofobik karakterde değildir.

6.2.4. HDT/Au ve HT/Au yüzeylerinin elipsometri yöntemi ile kalınlık ölçümleri

Ellipsometer TT-30 cihazı ile HDT/Au ve HT/Au yüzeylerinin kalınlıkları 5 tekrarlayan ölçüm ile elde edilmiş ve bu değerlerin ortalaması ve standart sapması hesaplanarak sonuçlar sırasıyla $1,51 \pm 0,25$ ve $1,43 \pm 0,32$ nm olarak bulunmuştur.

Ayrıca yüzeydeki tek tabaka kalınlığı yüzeyin birim alanına tutunmuş olan molekül sayısı değerleri kullanılarak hesaplanabilmektedir (Bozic, West, Levicky, 2008). Bu değerler Yüzeylerin karakterizasyonu çalışmasında NaOH ortamında yapılmış olan çalışma sonucunda birim alanda yüzeye tutunan molekülün molü (Γ) hesaplanmış ve sonuçlar HDT/Au ve HT/Au yüzeyleri için sırasıyla Çizelge 6.5 ve Çizelge 6.13'de verilmişti. Bu değerden birim alandaki molekül sayısı (g), Eşitlik 6.7'de kullanmak amacıyla her iki yüzey için hesaplanmıştır.

$$t = gm/(dN_A) \quad (6.7)$$

Eşitlikte t ; yüzeydeki tek tabakanın kalınlığı, g ; yüzeyin 1 cm^2 'lik bölgesine tutunan molekül sayısı, d ; kaplamada kullanılan maddenin yoğunluğu, m ; maddenin molekül ağırlığı ve N_A ; avogadro sayısıdır. HDT/Au ve HT/Au yüzeyleri için g değerleri sırasıyla $5,4 \times 10^{14}$ and $5,8 \times 10^{14}$ molekül/ cm^2 'dir. Eş. 6.7'den yararlanarak film kalınlığı HDT/Au ve HT/Au yüzeyleri için sırasıyla 1,40 ve 1,35 nm olarak bulunmuştur. Eş. 6.7'den yararlanarak hesaplanan değerler ile elipsometri yöntemiyle ölçülen değerler birbiri ile uyumludur. Bu uyum, Au yüzeyine HDT ve HT moleküllerinin tek tabaka şeklinde tutunduklarını göstermektedir.

6.3. HDT/Au ve HT/Au Yüzeylerinin Analitik Çalışmalara Uygulanması

Hazırlanan ve karakterizasyonu yapılan HDT/Au ve HT/Au elektrotlar, Fe^{2+} tayini için kullanılmıştır. Au, HDT/Au ve HT/Au çalışma elektrotları ile $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{(\text{doy})}$ referans elektrodu ile karşıt elektrot olarak Pt tel içeren üç elektrotlu sistem kullanılmıştır. Ayrıca çalışmalar, analitik çalışmalarda duyarlılığı yüksek olmasından dolayı daha düşük derişimlerin tayinine olanak sağlayan ve nicel çalışmalarda çoğunlukla tercih edilen SWV yöntemi ile yapılmıştır.

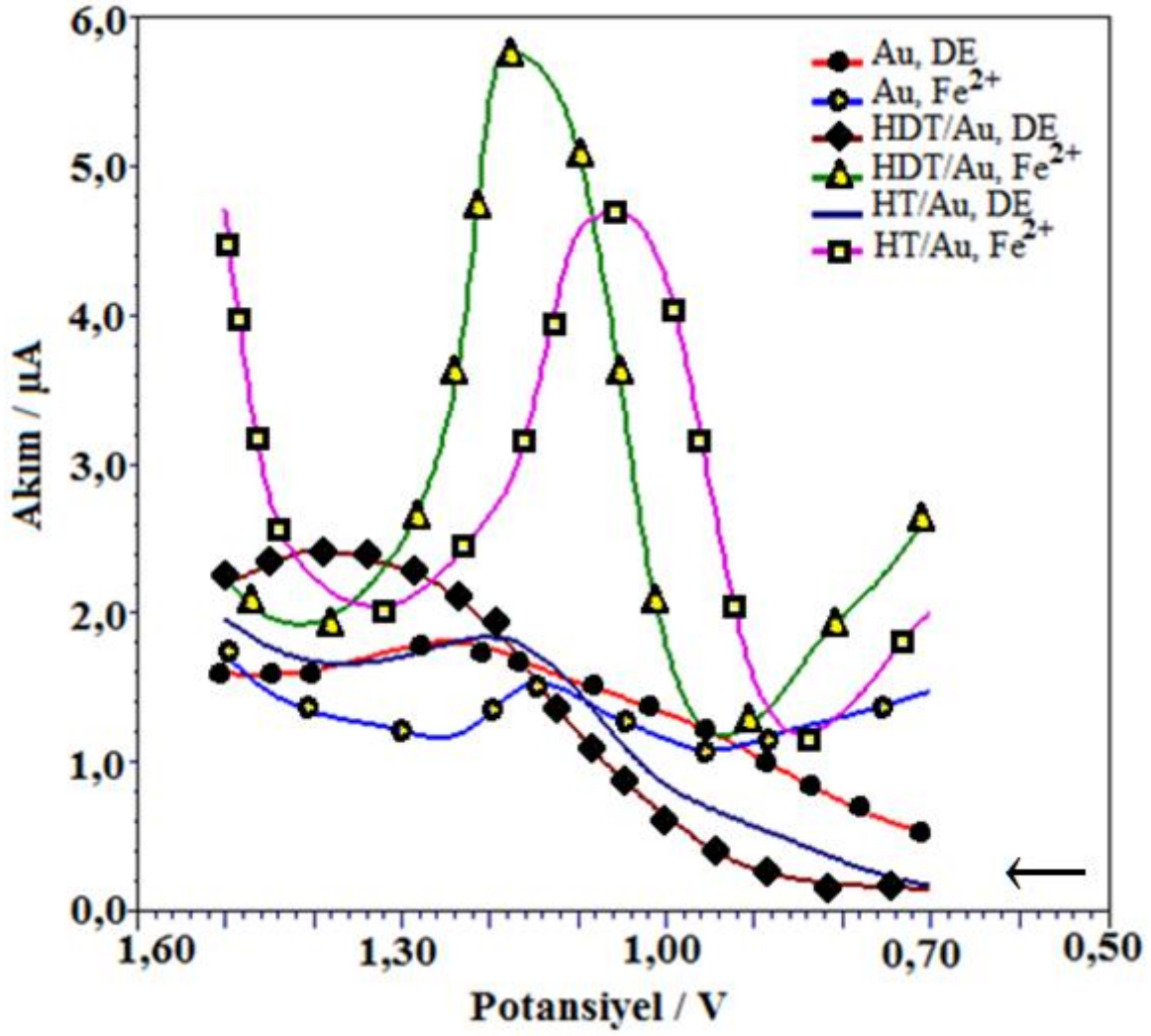
Çalışmada ilk olarak Au, HDT/Au ve HT/Au elektrotları ile Fe^{2+} iyonu içeren farklı asidik ortamlarda SWV voltamogramları alınmıştır. Bu ortamlardan en yüksek pik akımını veren ortam belirlendikten sonra belirlenen bu ortamda pH taraması yapılmıştır. Uygun pH değeri belirlendikten sonra, çalışmalara bu ortam ve pH'da devam edilmiştir.

6.3.1. Fe^{2+} iyonunun SWV ile çeşitli asit ortamlarında Au, HDT/Au ve HT/Au elektrotları ile yükseltgenme pikinin incelenmesi

Fe^{2+} iyonunun tayini için uygun olan destek elektrolit ortamını belirlemek amacıyla, HDT/Au ve HT/Au elektrotları ile farklı asidik ortamlarda Fe^{2+} iyonunun yükseltgenme piki incelenmiştir. Modifiye edilen yüzeylerle karşılaştırma yapabilmek ve böylece Fe^{2+} tayini açısından, modifiye yüzeylerin Au yüzeye göre tercih edilebilirliğini araştırmak amacıyla yalın Au yüzeye de Fe^{2+} iyonunun yükseltgenme piki elde edilmiştir.

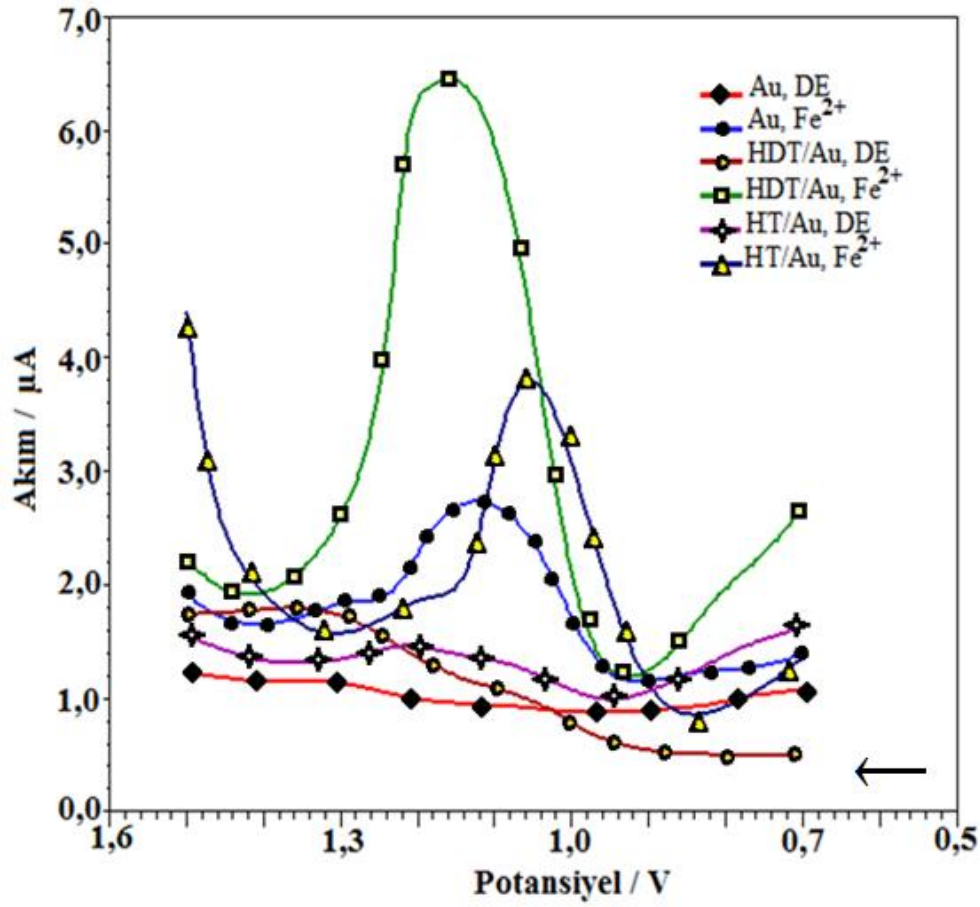
Her birinin pH değeri 2,0 olan HNO_3 , HCl , HClO_4 ve H_2SO_4 olmak üzere 4 farklı asit ortamında hücre içindeki derişimi $1,48 \times 10^{-4}$ M Fe^{2+} iyonunun Fe^{3+} iyonuna yükseltgenmesini gösteren voltamogramlar SWV tekniği ile alınmıştır. Her bir ortamda elde edilen yükseltgenme pikinin potansiyel ve akım değerleri Çizelge 6.19'da verilmiştir. Değerler 5 kez tekrarlanan deneylerin sonuçlarının ortalaması ve standart sapması hesaplanarak bulunmuştur. HDT/Au ve HT/Au elektrotları ile elde edilen pik akımlarının Au elektrot ile elde edileninkilere oranları hesaplanmış ve Çizelge 6.20'de verilmiştir.

Şekil 6.24'de pH=2,0 olan HNO_3 ortamında alınan, Au, HDT/Au ve HT/Au yüzeylerinde $1,48 \times 10^{-4}$ M Fe^{2+} iyonunun yükseltgenme pikini gösteren voltamogramlar verilmiştir. Au, HDT/Au ve HT/Au elektrotları ile elde edilen Fe^{2+} iyonuna ait yükseltgenme pikinin potansiyel ve akım değerleri Çizelge 6.19'dadır. HDT/Au elektrodu ile Fe^{2+} iyonuna ait yükseltgenme piki, Au elektroduna göre daha 17 mV kadar daha pozitif potansiyelde, HT/Au elektrodu ile ise yaklaşık 88 mV daha negatif potansiyelde çıkmıştır. Fe^{2+} iyonuna ait yükseltgenme pik akımı Au elektrodu ile elde edileninkine göre, HDT/Au elektrotla yaklaşık olarak 11 kat, HT/Au elektrot ile 7,5 kat büyüklüğündedir (Çizelge 6.20).



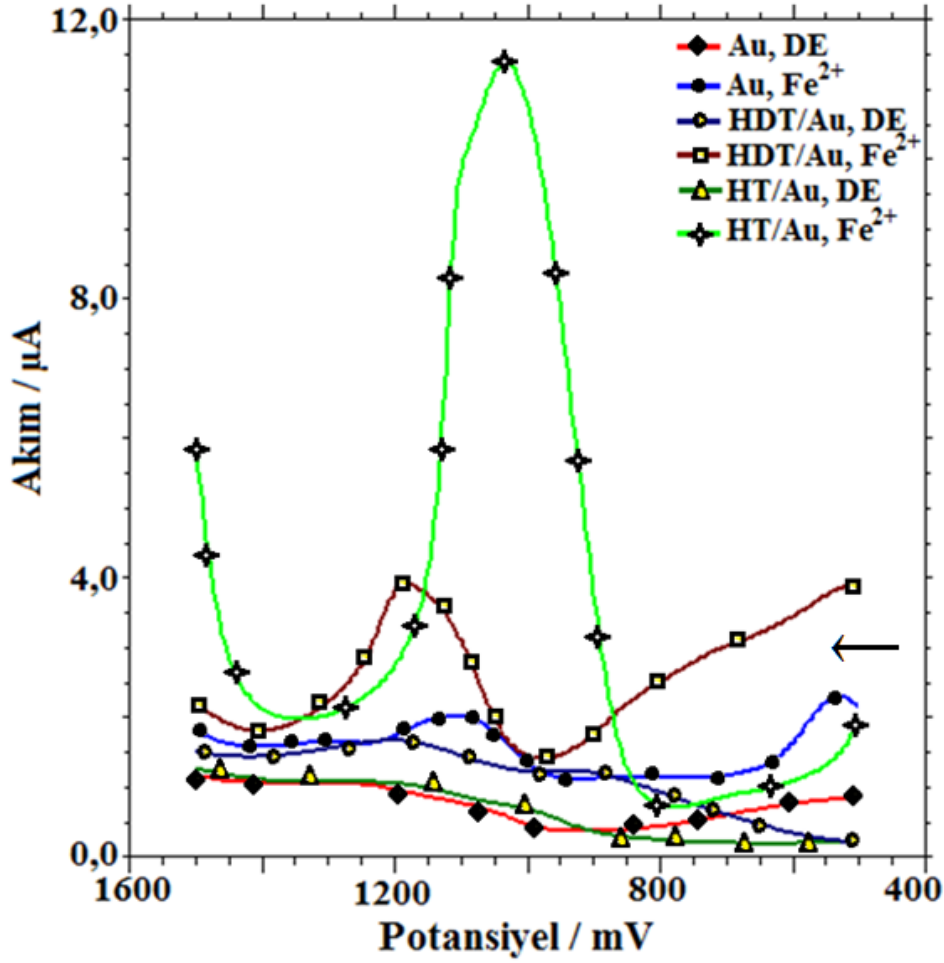
Şekil 6.24. pH=2,0 HNO₃ ortamında $1,48 \times 10^{-4}$ M Fe²⁺ iyonuna ait SWV

Şekil 6.25'de pH=2,0 olan HCl ortamında alınan, Au, HDT/Au ve HT/Au yüzeylerinde $1,48 \times 10^{-4}$ M Fe²⁺ iyonunun yükseltgenme pikini gösteren voltamogramlar verilmiştir. Au, HDT/Au ve HT/Au elektrotları ile elde edilen Fe²⁺ iyonuna ait yükseltgenme pikinin potansiyel ve akım değerleri Çizelge 6.19'dadır. HDT/Au elektrodu ile Fe²⁺ iyonuna ait yükseltgenme piki, Au elektroduna göre 41 mV kadar daha pozitif, HT/Au elektrotla ise 54 mV daha negatif potansiyelde görülmektedir. Fe²⁺ iyonuna ait yükseltgenme pik akımı Au elektrodu ile elde edileninkine göre, HDT/Au elektrotla yaklaşık olarak 2,9 kat, HT/Au elektrot ile 1,4 kat büyüklüğündedir (Çizelge 6.20).



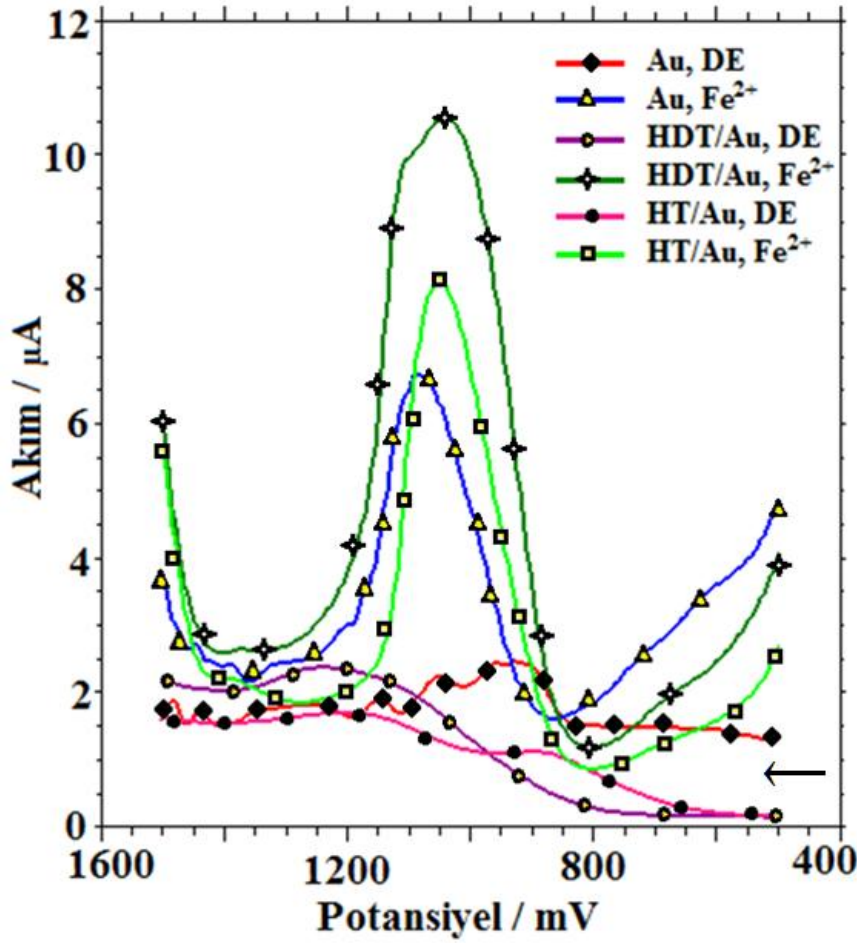
Şekil 6.25. pH=2,0 HCl ortamında $1,48 \times 10^{-4}$ M Fe^{2+} iyonuna ait SWV

Şekil 6.26'da pH=2,0 olan HClO_4 ortamında alınan, Au, HDT/Au ve HT/Au yüzeylerinde $1,48 \times 10^{-4}$ M Fe^{2+} iyonunun yükseltgenme pikini gösteren voltamogramlar verilmiştir. Au, HDT/Au ve HT/Au elektrotları ile elde edilen Fe^{2+} iyonuna ait yükseltgenme pikinin potansiyel ve akım değerleri Çizelge 6.19'dadır. HDT/Au elektrodu ile Fe^{2+} iyonuna ait yükseltgenme piki, Au elektroduna göre 87 mV kadar daha pozitif, HT/Au elektrot ile ise 55 mV daha negatif potansiyelde çıkmıştır. Fe^{2+} iyonuna ait yükseltgenme pik akımı Au elektrodu ile elde edileninkine göre, HDT/Au elektrotla yaklaşık olarak 3,8 kat, HT/Au elektrot ile 17 kat büyüklüğündedir (Çizelge 6.20).



Şekil 6.26. pH=2,0 HClO₄ ortamında $1,48 \times 10^{-4}$ M Fe²⁺ iyonuna ait SWV

Şekil 6.27'de pH=2,0 olan H₂SO₄ ortamında alınan, Au, HDT/Au ve HT/Au yüzeylerinde $1,48 \times 10^{-4}$ M Fe²⁺ iyonunun yükseltgenme pikini gösteren voltamogramlar verilmiştir. Au, HDT/Au ve HT/Au elektrotları ile elde edilen Fe²⁺ iyonuna ait yükseltgenme pikinin potansiyel ve akım değerleri Çizelge 6.19'dadır. HDT/Au elektrodu ile Fe²⁺ iyonuna ait yükseltgenme piki, Au elektroduna göre 51 mV kadar daha negatif, HT/Au elektrot ile ise 35 mV daha negatif potansiyelde çıkmıştır. Fe²⁺ iyonuna ait yükseltgenme pik akımı Au elektrodu ile elde edileninkine göre, HDT/Au elektrotla yaklaşık olarak 1,60 kat, HT/Au elektrot ile 1,25 kat büyüklüğündedir (Çizelge 6.20).



Şekil 6.27. pH=2,0 H₂SO₄ ortamında $1,48 \times 10^{-4}$ M Fe²⁺ iyonuna ait SWV

Kaplama sonucunda HDT/Au ve HT/Au elektrotlarının her ikisi ile de, Fe²⁺ iyonuna ait olan yükseltgenme pikinin akımındaki artış oranının en büyük olduğu ortam, HNO₃ ortamıdır. Ancak HDT/Au elektrodu ile en yüksek pik akımı değeri H₂SO₄ ortamında elde edilmiştir. Bu nedenle HDT/Au elektrodu ile Fe²⁺ tayini açısından destek elektrolit olarak H₂SO₄ ortamının kullanımının uygun olduğu sonucuna ulaşılmıştır. HT/Au elektrodu ile HClO₄ ortamında Fe²⁺ iyonuna ait yükseltgenme pikinin diğer ortamlara göre daha büyük akım değerine sahip olmasından dolayı, HT/Au elektrodu ile Fe²⁺ iyonunun tayini için HClO₄ ortamının, denenen diğer asidik ortamlara göre daha uygun bir ortam olduğu sonucuna varılmıştır.

Çizelge 6.19. $1,48 \times 10^{-4}$ M Fe^{2+} iyonunun pH=2,0 olan farklı asit ortamlarında Au, HDT/Au, HT/Au elektrotları ile elde edilmiş yükseltgenme pikine ait potansiyel ve akım değerleri

		Au	HDT/Au	HT/Au
HNO_3	E (mV)	1143±3	1160,20±6,79	1055,25±5,74
	i (μA)	0,39±0,05	4,27±0,39	2,95±0,44
HCl	E (mV)	1113±6	1154,00±4,00	1060±3,83
	i (μA)	1,61±0,71	4,64±0,46	2,30±1,45
HClO_4	E (mV)	1083±6	1170,40±12,83	1029,00±6,00
	i (μA)	0,57±0,17	2,19±0,67	9,89±1,46
H_2SO_4	E (mV)	1082±12	1032,00±6,93	1048,00±0,01
	i (μA)	5,63±1,58	8,79±0,05	7,05±0,96

Sonuçlar deneylerin 4 kez tekrarlanması ile %90 güven seviyesinde verilmiştir

Çizelge 6.20. HDT/Au ve HT/Au elektrotları ile $1,48 \times 10^{-4}$ M Fe^{2+} iyonunun pH=2,0 olan farklı asit ortamlarında elde edilmiş yükseltgenme pikine ait akım değerleri

	$i_{\text{HDT/Au}}$	$i_{\text{HT/Au}}$
HNO_3	4,27±0,39	2,95±0,44
HCl	4,64±0,46	2,30±1,45
HClO_4	2,19±0,67	9,89±1,46
H_2SO_4	8,79±0,05	7,05±0,96

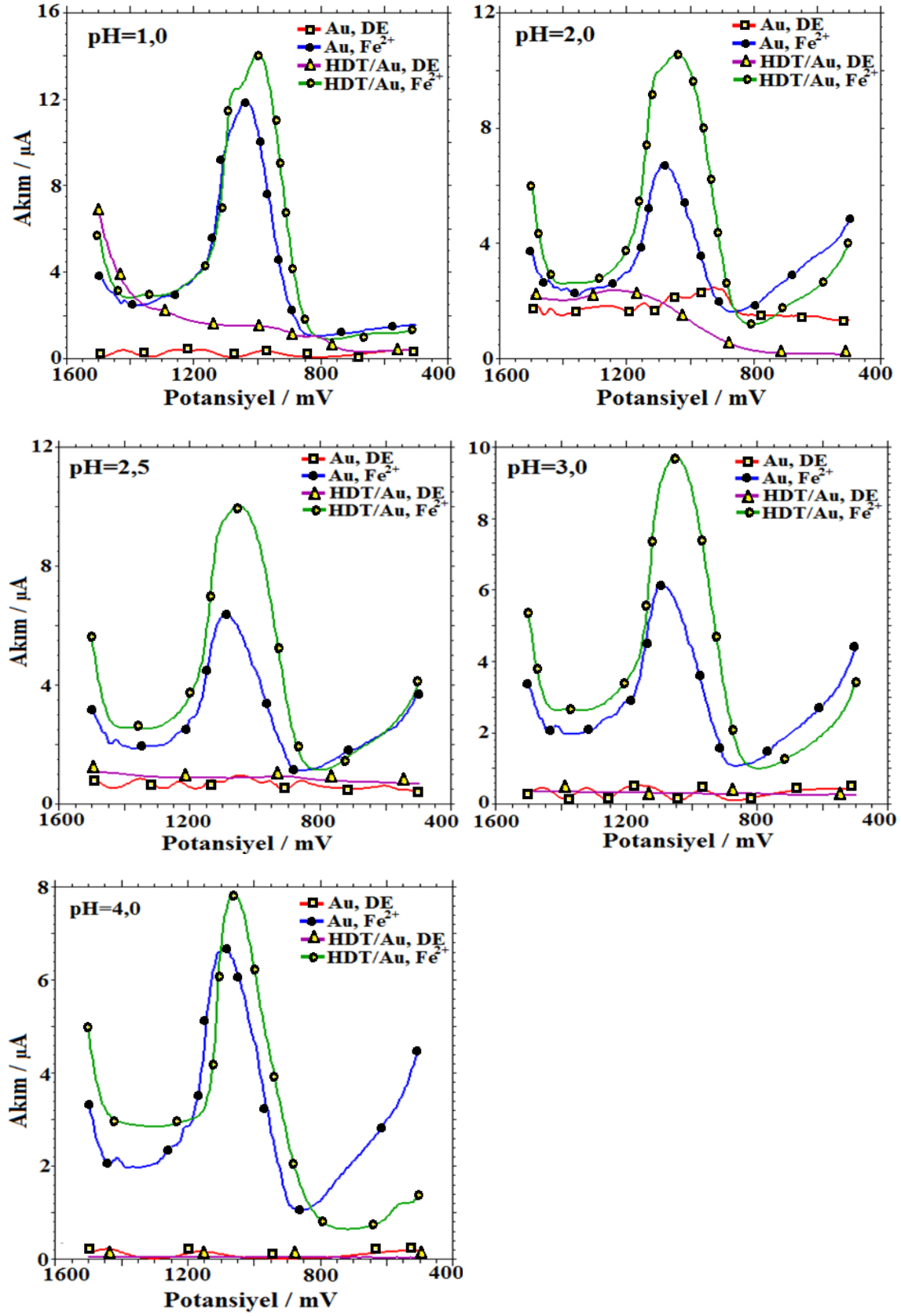
Sonuçlar deneylerin 4 kez tekrarlanması ile %90 güven seviyesinde verilmiştir

Fe^{2+} tayini açısından uygun olan destek elektrolit ortamlarının HDT/Au elektrot ile H_2SO_4 ortamı, HT/Au elektrot ile HClO_4 ortamının kullanımına karar verilmesinin ardından çalışmalar bu ortamlarda uygun pH değerinin seçilmesi yönünde devam etmiştir.

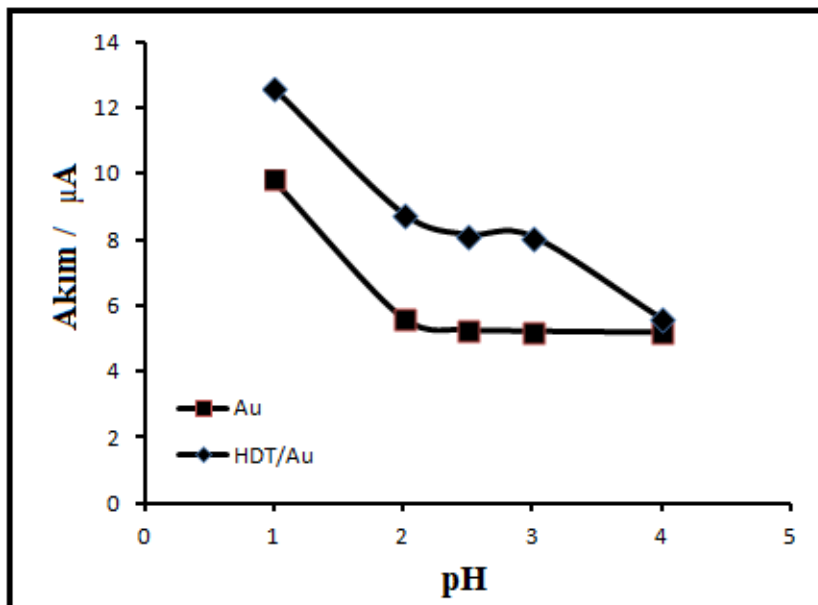
6.3.2. Au ve HDT/Au elektrotları ile Fe^{2+} iyonunun yükseltgenme pikinin H_2SO_4 asidinin farklı pH değerleri için incelenmesi

HDT/Au elektrodu ile Fe^{2+} iyonunun yükseltgenme pikinin akımı H_2SO_4 ortamında en büyük değere sahip olduğu sonucuna ulaştıktan sonra bu ortam için pH taraması yapılmış ve elde edilen voltamogramlar Şekil 6.28'de verilmiştir. Voltamogramlardan okunan Fe^{2+} iyonuna ait potansiyel ve akım değerleri Çizelge 6.21'de, Şekil 6.32'de ise Au ve HDT/Au elektrotlarının her ikisi için pH değerine karşı derişim grafiğı verilmiştir.

Her bir pH değeri için HDT/Au elektrot ile elde edilen pikin akım değeri Au elektrotla elde edilene göre daha büyük değere sahiptir. pH artışı ile her iki elektrotla elde edilen akım değerleri azalmaktadır. En büyük pik akımı $\text{pH}=1,0$ 'de, en küçük pik akımı $\text{pH}=4,0$ 'de elde edilmiştir. Ancak $\text{pH}=1,0$ 'de Fe^{2+} pikinin akımı en büyük değere sahip olmasına rağmen, pikin omuzlu çıkmış olmasından ve bu pH değerinde yapılan çalışmalar sırasında yüzey kaplamasının zarar görme ihtimalinin yüksekliğinden dolayı bundan sonra devam edecek olan çalışmalara, Fe^{2+} iyonunun tayini açısından $\text{pH}=2,0$ H_2SO_4 ortamında çalışılmasının daha uygun olacağına karar verilmiştir.



Şekil 6.28. Au ve HDT/Au elektrotları ile 1.48×10^{-4} M Fe^{2+} iyonunun H_2SO_4 ortamının pH değerleri 1,0, 2,0, 2,5, 3,0 ve 4,0 olan destek elektrolit ortamında alınmış SWV voltamogramları, Tarama +500 mV'dan başlanarak +1500 mV'a kadar yapılmıştır



Şekil 6.29. pH değerleri 1,0, 2,0, 2,5, 3,0 ve 4,0 olan H_2SO_4 ortamında Au ve HDT/Au elektrotları kullanılarak elde edilen $1,48 \times 10^{-4}$ M Fe^{2+} iyonunun yükseltgenme pikine ait akım değerlerinin pH değerlerine karşı değişim grafiği

Çizelge 6.21. H_2SO_4 ortamında Au ve HDT/Au elektrotları kullanılarak çeşitli pH değerlerinde elde edilen Fe^{2+} iyonunun yükseltgenme pikinin potansiyel ve akım değerleri

pH	Au		HDT/Au	
	E (mV)	i (µA)	E (mV)	i (µA)
1,0	1029,00±15,46	9,84±2,24	996,00±2,83	12,59±0,65
2,0	1082,00±11,77	5,63±1,58	1032,00±6,93	8,79±0,05
2,5	1084,00±3,26	5,27±0,54	1039,20±6,57	8,14±0,24
3,0	1083,00±5,03	5,22±1,06	1044,00±4,00	8,09±0,04
4,0	1085,50±3,00	5,18±0,32	1061,33±2,31	5,59±1,26

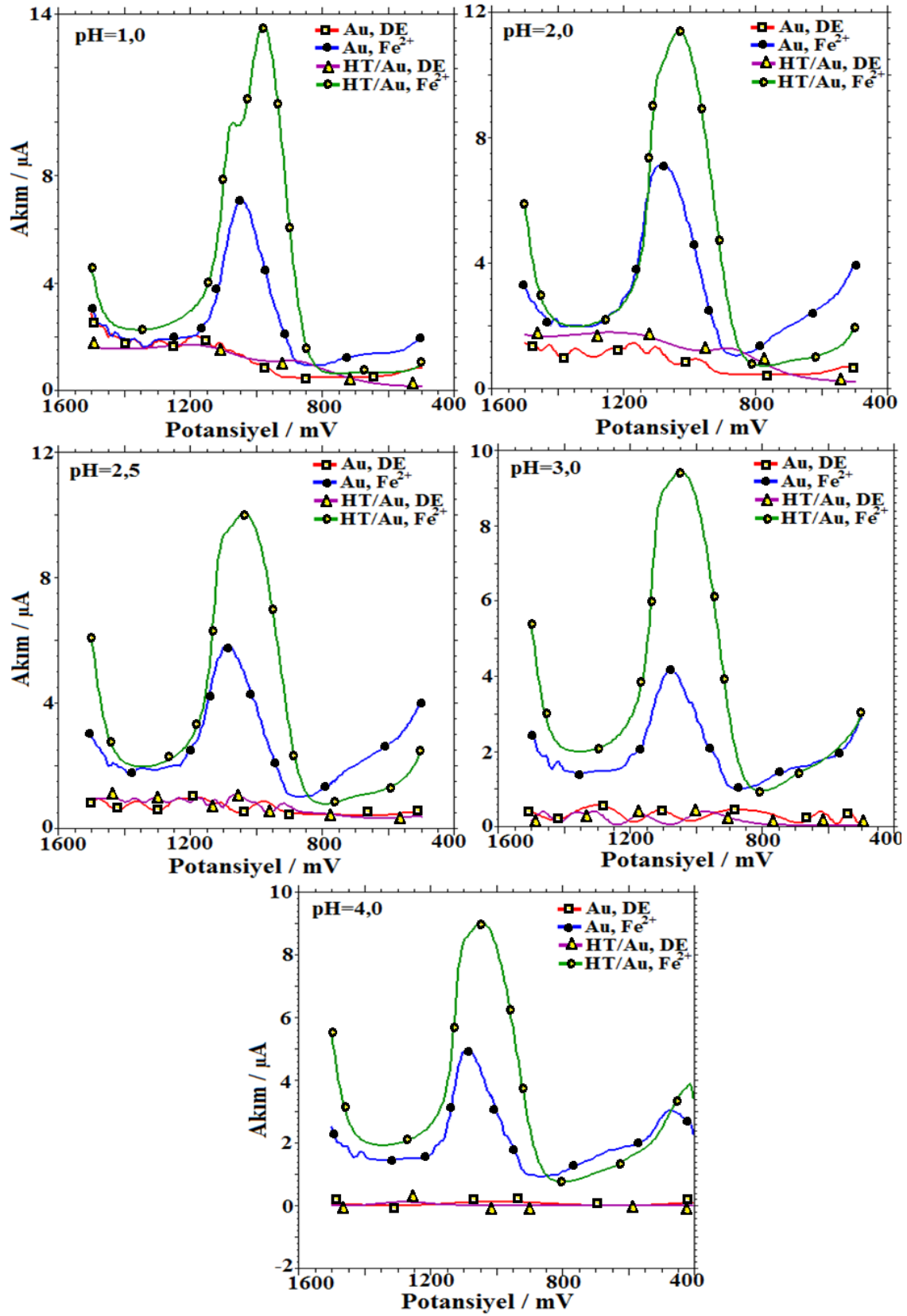
Sonuçlar deneylerin 5 kez tekrarlanması ile %90 güven seviyesinde verilmiştir

6.3.3. Au ve HT/Au elektrotları ile Fe^{2+} iyonunun yükseltgenme pikinin $HClO_4$ asidinin farklı pH değerleri için incelenmesi

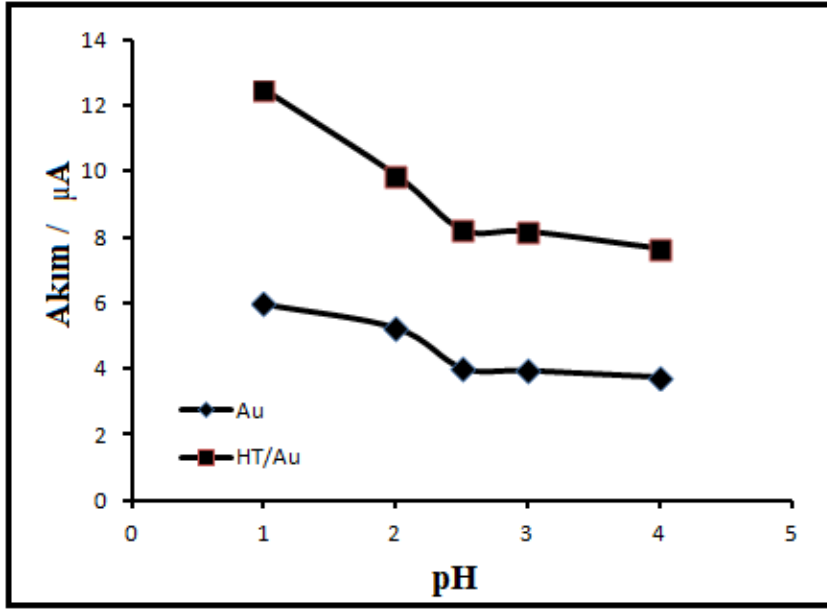
HT/Au elektrodu ile Fe^{2+} iyonunun yükseltgenme pikinin akımı $HClO_4$ ortamında en büyük değere sahip olduğu sonucuna ulaşıldıktan sonra bu ortam için pH taraması yapılmış

ve elde edilen voltamogramlar Şekil 6.30'da verilmiştir. Voltamogramlardan elde edilen Fe^{2+} iyonunun yükseltgenme pikine ait potansiyel ve akım değerleri Çizelge 6.22'de verilmiştir. Şekil 6.31'de ise Au ve HT/Au elektrotlarının her ikisi için pH değerlerine karşı pik akımı değişimi grafiği verilmiştir.

Her bir pH değeri için HT/Au elektrot ile elde edilen pikin akım değeri Au elektroda göre daha büyük değere sahiptir. pH artışı ile elde edilen akım değerleri elektrotların her ikisi ile de azalmaktadır. En büyük pik akımı pH=1,0'de, en küçük pik akımı pH=4,0'de elde edilmiştir. Akımdaki en büyük azalma pH=1,0 ile 2,0 arasında olup, pH=2,0'den pH=4,0'a gittikçe daha küçük değerlerde azalma olmaktadır. pH=1,0'de Fe^{2+} pikinin akımı en yüksek değere sahip olmasına rağmen pikin omuzlu çıkmış olmasından ve bu pH değerinde yapılan çalışmalar sırasında yüzey kaplamasının zarar görme ihtimalinin fazla olduğu düşünülmüştür. Bu sebeğlerden dolayı, bundan sonra devam edecek olan çalışmalarda, Fe^{2+} iyonunun tayini açısından HT/Au elektrodunun kullanımında pH=2,0 HClO_4 ortamında çalışılmasının daha uygun olduğuna karar verilmiştir. Bu sebepler göz önüne alındığında, pH=2,0'de elde edilen yükseltgenme pikinde de gözlenen küçük omuz göz ardı edilmiştir.



Şekil 6.30. Au ve HT/Au elektrotları ile $1,48 \times 10^{-4}$ M Fe^{2+} iyonunun H_2SO_4 ortamının pH değerleri 1,0, 2,0, 2,5, 3,0 ve 4,0 olan destek elektrolit ortamında alınmış SWV voltamogramları. Tarama +500 mV'dan başlanarak +1500 mV'a kadar yapılmıştır



Şekil 6.31. pH değerleri 1,0, 2,0, 2,5, 3,0 ve 4,0 olan HClO_4 ortamında Au ve HT/Au elektrotları kullanılarak elde edilen $1,48 \times 10^{-4}$ M Fe^{2+} iyonunun yükseltgenme pikine ait akım değerlerinin pH değerlerine karşı değişim grafiği

Çizelge 6.22. HClO_4 ortamında Au ve HT/Au elektrotları kullanılarak çeşitli pH değerlerinde elde edilen Fe^{2+} iyonunun pik potansiyeli ve akım değerleri

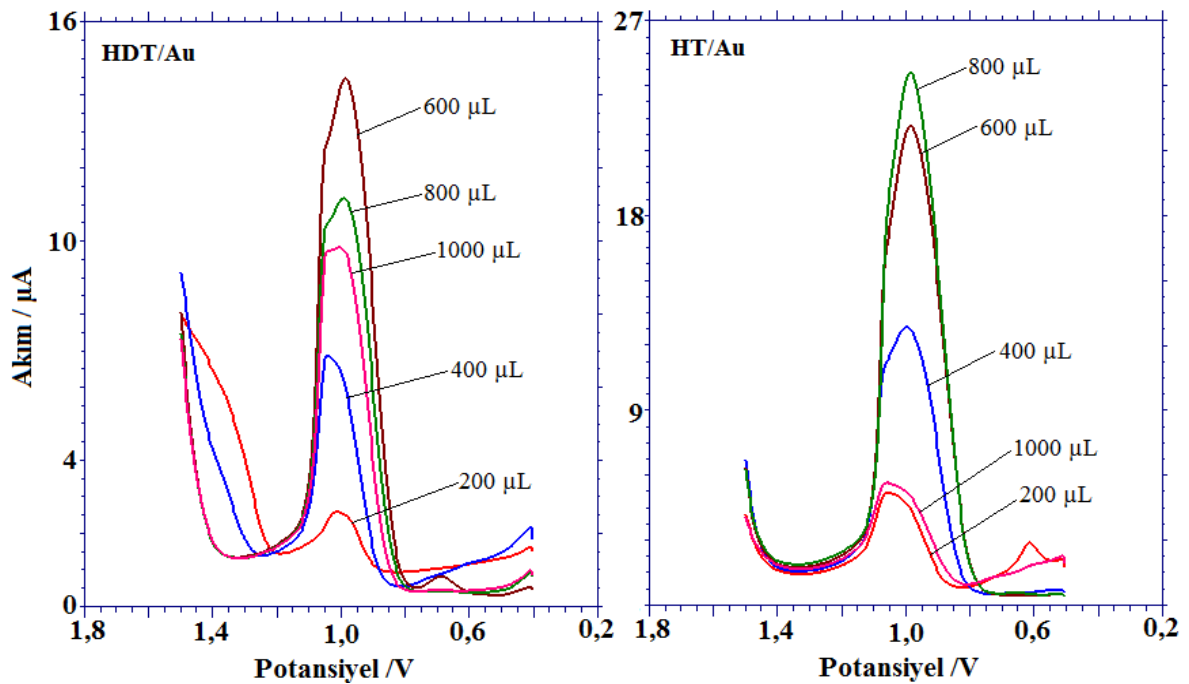
pH	Au		HT/Au	
	E (mV)	i (µA)	E (mV)	i (µA)
1,0	1043,33±13,01	5,97±2,68	977,00±2,00	12,48±3,83
2,0	1083,33±5,77	5,24±1,08	1029,00±6,00	9,88±1,46
2,5	1095,00±6,83	4,01±0,32	1044,00±10,58	8,24±0,44
3,0	1091,00±6,83	3,93±0,30	1042,00±7,66	8,18±0,86
4,0	1089,00±5,03	3,73±1,83	1050,00±16,78	7,66±2,01

Sonuçlar deneylerin 5 kez tekrarlanması ile %90 güven seviyesinde verilmiştir

Çalışmalarda kullanılmak üzere Fe^{2+} çözeltisi, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ katısının bir miktar der-HCl içinde çözülüp saf su ile gerekli hacim miktarına gelene kadar tamamlanarak günlük olarak hazırlanmaktadır. Çalışmalar esnasında çözme amacıyla kullanılan der-HCl miktarının, Fe^{2+} iyonunun yükseltgenme pik akımının büyüklüğü üzerinde etkili olduğu görülmüştür. Hem Fe^{2+} iyonunun pik akımının en büyük olduğu asit miktarını saptamak hem de bundan sonra yapılacak olan çalışmalarda kullanılacak olan Fe^{2+} çözeltisini, hep aynı ve en uygun

miktarda asit kullanarak hazırlamak istenmiştir. Bu amaçla, farklı miktarlarda der-HCl kullanılarak 100 mL 2×10^{-6} M Fe^{2+} çözeltileri hazırlanmış ve HDT/Au ve HT/Au elektrotları ile Fe^{2+} iyonunun kare dalga voltamogramları alınmıştır. Bu voltamogramlar Şekil 6.32'de verilmiştir.

Şekil 6.32'de görüldüğü gibi HDT/Au ve HT/Au elektrotları ile en düşük pik akımı 200 μL asit miktarında elde edilmiştir. Her iki elektrot ile de, asit miktarının artışı ile pik akımının arttığı ancak belli bir asit miktarından sonra akımda azalma olduğu görülmektedir. En yüksek pik akımı, HDT/Au ile 600 μL , HT/Au ile 800 μL der-HCl kullanıldığı Fe^{2+} çözeltileri için elde edilmiştir. Bunlardan daha fazla miktarda kullanılan der-HCl değerleri için pik akımları tekrar küçülmüştür. Bu durumda, asit miktarının belli bir değerin üstüne çıkmasıyla yüzeyin modifikasyonunun zarar gördüğü düşünülmüştür. Yapılan bu çalışmadan yola çıkarak, 100 mL'lik Fe^{2+} çözeltisi, HDT/Au elektrodu ile yapılan çalışmalarda kullanılmak üzere 600 μL der-HCl, HT/Au elektrodu ile yapılan çalışmalarda ise 800 μL der-HCl kullanılarak hazırlanmıştır.

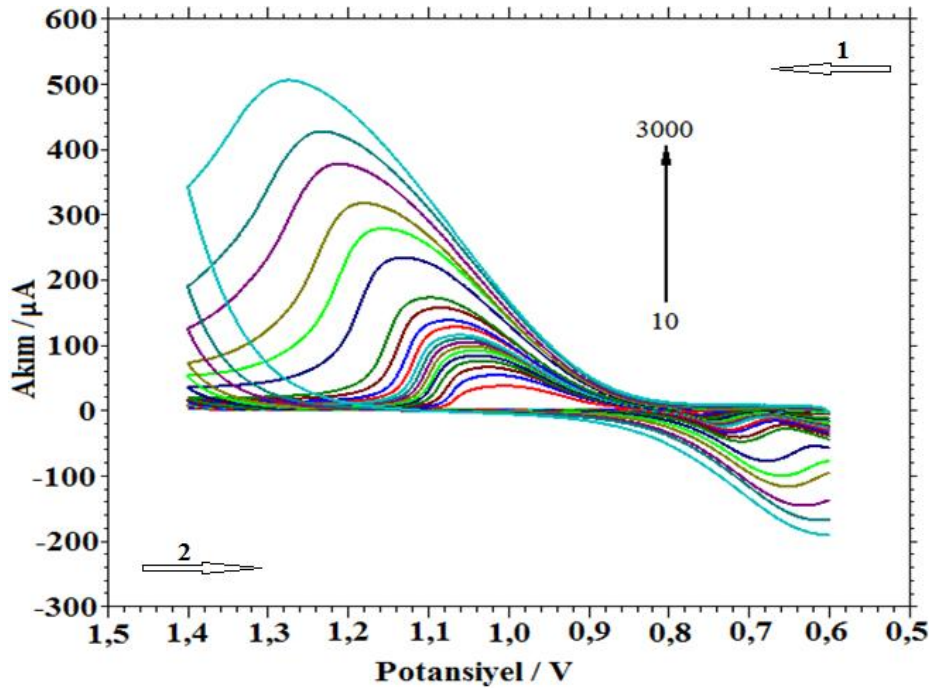


Şekil 6.32. Ayrı ayrı 200, 400, 600, 800 ve 1000 μL der-HCl kullanılarak hazırlanmış 100 mL 2×10^{-6} M Fe^{2+} çözeltilerine ait HDT/Au ve HT/Au elektrotları ile alınmış kare dalga voltamogramları, tarama +500 mV'dan başlanarak +1500 mV'a kadar yapılmıştır

6.3.4. HDT/Au yüzeyinde Fe^{2+} iyonunun yükseltgenme pik akımı ve potansiyel değerlerine tarama hızlarının etkisinin incelenmesi - HDT/Au yüzeyinde Fe^{2+} iyonunun yükseltgenmesinin difüzyon veya adsorpsiyon kontrollü olarak gerçekleştiğinin tespiti

Elektrokimyasal davranışın belirlenmesinde en sık kullanılan yöntemlerden birisi dönüşümlü voltametri yöntemidir. Dönüşümlü voltametri yönteminde elektroda uygulanan potansiyelin zamanla değişim hızını ifade eden tarama hızı çalışması, çalışılan maddenin elektrokimyasal davranışı ve mekanizması ile ilgili birçok aydınlatıcı bilgi verebilmektedir. Tarama hızının pik potansiyeline ve pik akımına etkisinin incelenmesi için $4,0 \times 10^{-4}$ M Fe^{2+} iyonu içeren hücrede 10 mV/s ile 3000 mV/s tarama hızı aralığında çalışma yapılmıştır.

Bu çalışmalarda Fe^{2+} iyonunun pik potansiyeli, tarama hızı arttıkça daha pozitif değerlere kaymaktadır (Şekil 6.33). Tarama hızı ile pik potansiyelinin bu şekilde değişmesi, Fe^{2+} iyonunun Fe^{3+} iyonuna yükseltgenme tepkimesinin tersinmez veya yarı-tersinir olduğunu göstermektedir (Süzen, Alagöz, Demircigil, Özkan, 2001; Brett, C.M.A. ve Brett, A.M.O, 1993). Farklı tarama hızlarına karşı elde edilen pik akımlarının değerleri Çizelge 6.23'de verilmiştir.



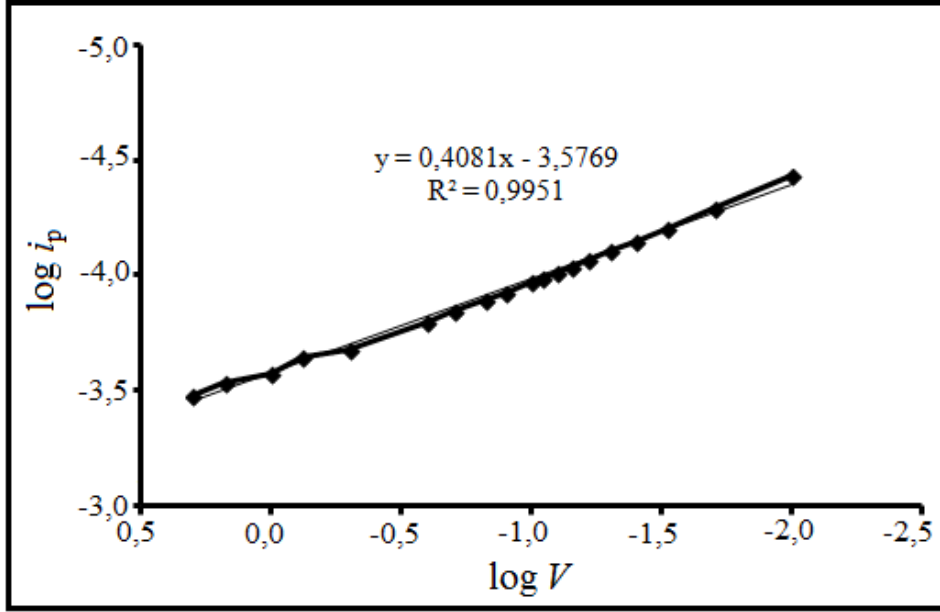
Şekil 6.33. $4,0 \times 10^{-4}$ M Fe^{2+} iyonu içeren pH=2,0 H_2SO_4 ortamında artan tarama hızları ile HDT/Au elektrodu kullanılarak alınmış dönüşümlü voltamogramlar

Çizelge 6.23. HDT/Au elektrodu kullanılarak pH=2,0 H₂SO₄ ortamında çeşitli tarama hızlarında Fe²⁺ iyonunun yükseltgenme pikine ait potansiyel ve akım değerleri

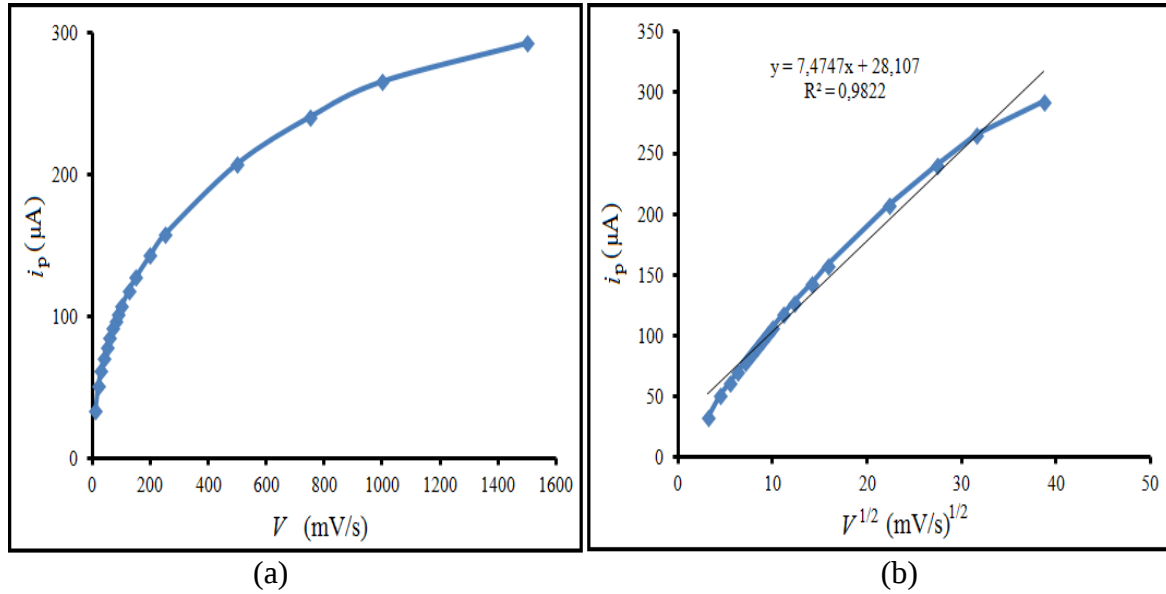
Tarama hızı (mV/s)	i_p (μA)	E (mV)
10	37,12±2,30 ^a	1004±3 ^a
20	51,13±3,38	1013±5
30	62,20±4,94	1022±5
40	70,81±6,27	1029±2
50	78,30±6,20	1036±3
60	85,21±7,68	1040±3
70	91,39±7,06	1044±3
80	97,07±8,20	1047±4
90	102,08±8,40	1052±4
100	107,07±8,74	1056±2
125	118,03±9,64	1063±3
150	127,80±9,06	1072±3
200	143,37±10,07	1083±3
250	158,03±11,09	1096±1
500	208,00±12,25	1129±4
750	223,95±12,62	1155±4
1000	266,00±13,31	1175±2
1500	293,13±14,02	1204±6
2000	333,10±15,91	1231±4
3000	-	-

^a3 ölçüm için standart sapma

Çizelge 6.23'de verilen pik akımlarının logaritma değerleri tarama hızlarının logaritma değerlerine karşı $\log(i_p)$ - $\log(V)$ grafiğe geçirilmiş (Şekil 6.34) ve R^2 değeri 0,9951 olan doğrunun eğimi yaklaşık 0,41 olarak bulunmuştur. Bu durum, Fe²⁺ iyonunun elektrot yüzeyindeki yükseltgenme tepkimesinde difüzyon etkisinin varlığını göstermektedir. Difüzyon kontrollü sistemlerde tarama hızı ile pik akımı değişimi, Randles-Sevcik eşitliğine ($i_p = k V^{1/2}$) göre i_p - $V^{1/2}$ grafiği doğrusaldır. Yani pik akımlarının tarama hızları ile doğrusal değişimi $\log i_p = \log k + x \log V$ eşitliği ile verilir. x değeri, sadece difüzyonun etkili olduğu sistemlerde 0,5 değerini alır. 0,5 değerinin üstüne çıkıldıkça adsorpsiyonun da difüzyona eşlik ettiğini, değerin 1,0 olması ise adsorpsiyon kontrollü olduğunu göstermektedir. Tarama hızı ile anodik pik potansiyellerinin pozitif değerlere kayması (Çizelge 6.23) elektrot tepkimesinin tersinmez olduğunu gösterir. 1500 mV/s tarama hızının üzerindeki tarama hızlarında pik görülmemiştir. Bunun nedeni elektron transfer hızının tarama hızına göre yavaş olmasıdır.



Şekil 6.34. HDT/Au elektrodu ile $4,0 \times 10^{-4}$ M Fe^{2+} iyonunun $\log i_p$ - $\log V$ grafiği



Şekil 6.35. HDT/Au elektrotla $4,0 \times 10^{-4}$ M Fe^{2+} iyonunun (a) i_p - V ve (b) i_p - $V^{1/2}$ grafiği

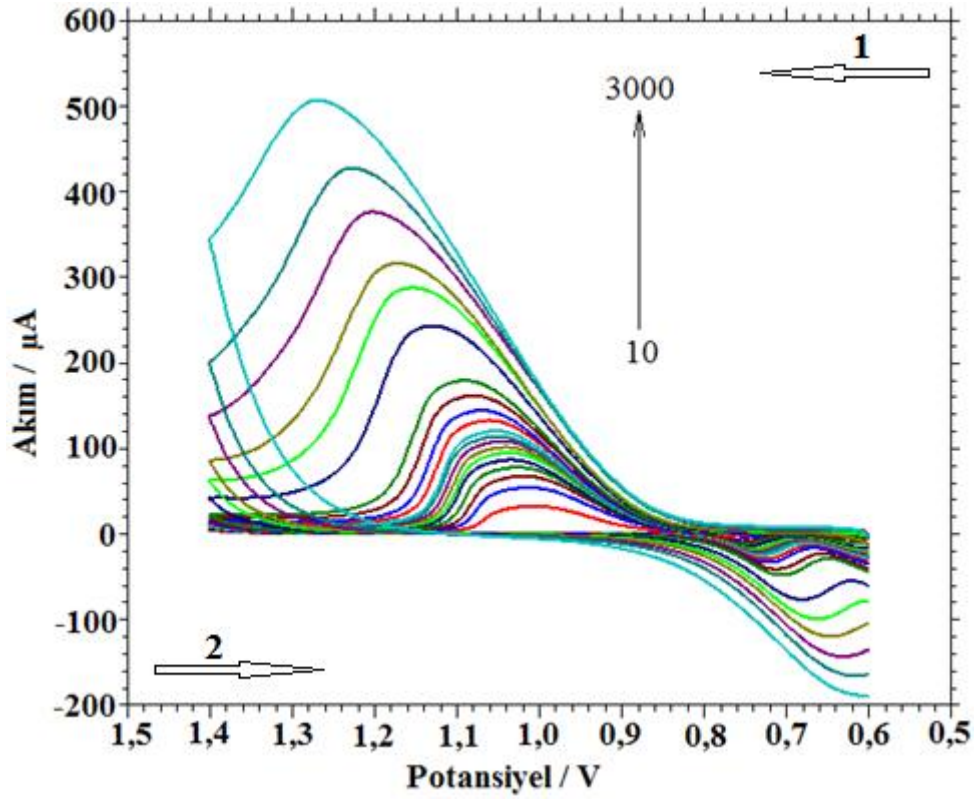
Bunlara ek olarak, tarama hızı değiştiği zaman hem katodik hem de anodik pik akımları lineer olarak değiştiğinde olayın adsorpsiyon kontrollü olduğu, anodik ve katodik pik akımlarının tarama hızının karekökü ile lineer arttığı durumlarda da olayın difüzyon kontrollü olduğu bilinmektedir (Barsan, Pinto, Brett, 2008). HDT/Au elektrodu ile alınmış olan dönüşümlü voltamogramlardan elde edilmiş akım değerleri kullanılarak oluşturulan grafikler ve Şekil 6.35'de verilmiştir. Şekil 6.35.a'da verilen i_p - V grafiğinin doğrusal olmaması ve Şekil 6.35.b'de verilen i_p - $V^{1/2}$ grafiğinin sapmalar göz ardı edildiğinde, R^2

değeri 0,9822 olan bir doğru olması, HDT/Au elektrodunun yüzeyinde gerçekleşen Fe^{2+} 'nın yükseltgenmesi olayının difüzyon kontrollü olduğunu göstermiştir.

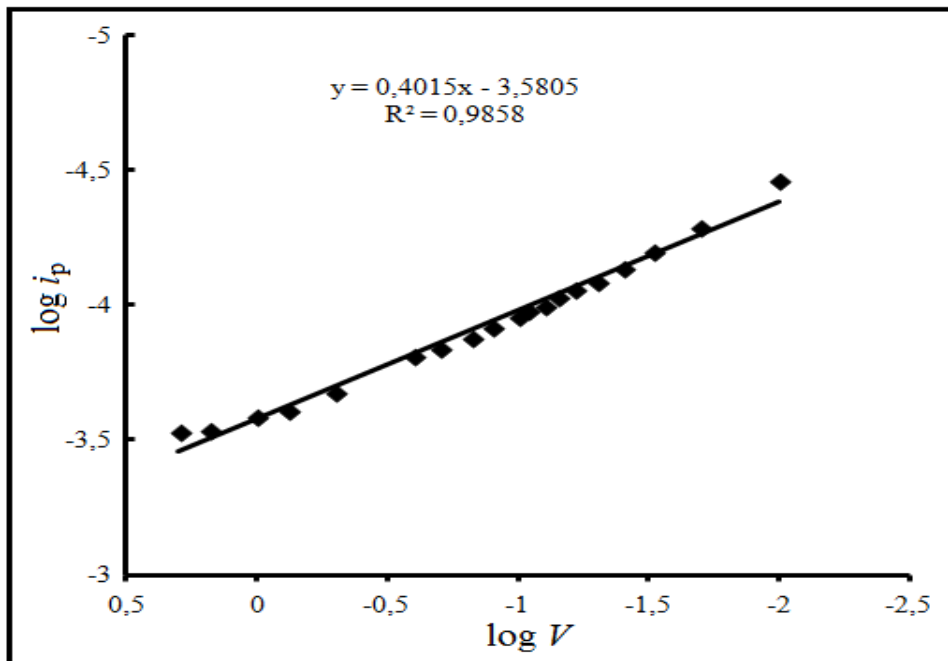
6.3.5. HT/Au yüzeyinde Fe^{2+} iyonunun yükseltgenme pik akımı ve potansiyel değerlerine tarama hızlarının etkisinin incelenmesi - HT/Au yüzeyinde Fe^{2+} iyonunun yükseltgenmesinin difüzyon veya adsorpsiyon kontrollü olarak gerçekleştiğinin tespiti

HT/Au elektrodu ile pH=2,0 HClO_4 ortamında $4,0 \times 10^{-4}$ M Fe^{2+} iyonu varlığında tarama hızı çalışması yapılmıştır. 10 mV/s'den 3000 mV/s aralığında alınan voltamogramlar Şekil 6.36'da verilmiştir. Farklı tarama hızlarında alınan voltamogramlardan elde edilmiş olan pik potansiyel ve akım değerleri Çizelge 6.24'de verilmiştir.

Çizelge 6.24'de verilen pik akımlarının logaritma değerleri tarama hızlarının logaritma değerlerine karşı $\log i_p - \log v$ grafiğe geçirilmiş ve elde edilen grafik Şekil 6.37'de verilmiştir. Bu grafikte görülen R^2 değeri 0,9858 olan doğrunun eğimi yaklaşık 0,40 olarak bulunmuştur. Bu durum, Fe^{2+} iyonunun HT/Au elektrodu yüzeyindeki yükseltgenme tepkimesinde difüzyon etkisinin varlığını göstermektedir.



Şekil 6.36. $4,0 \times 10^{-4} \text{ M Fe}^{2+}$ iyonu içeren pH=2,0 HClO_4 ortamında artan tarama hızlarında HT/Au elektrodu ile alınmış dönüşümlü voltamogramlar

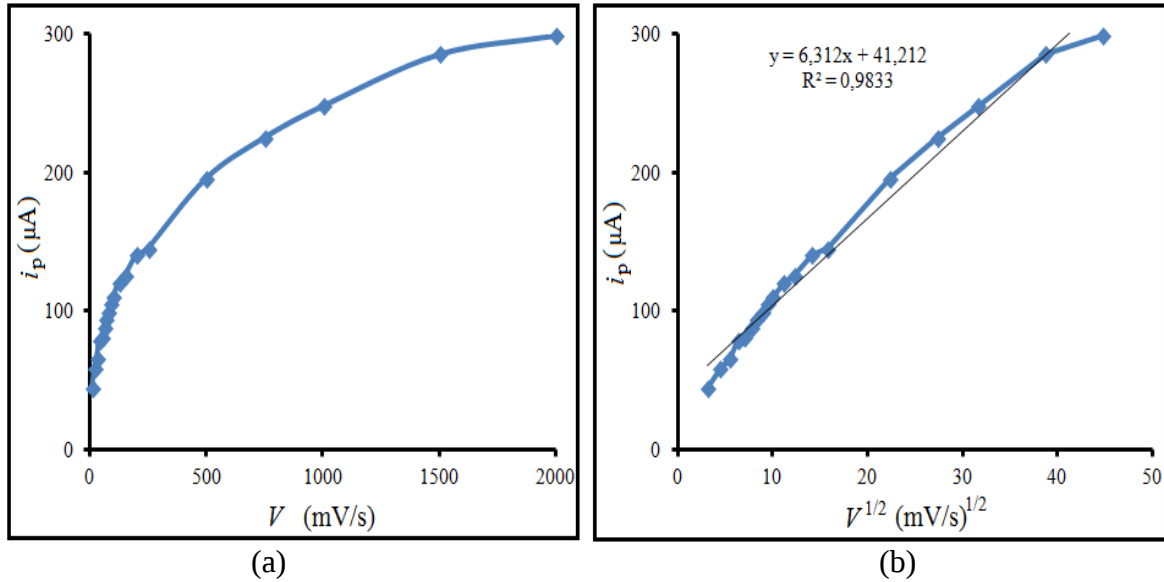


Şekil 6.37. HT/Au elektrodu ile $4,0 \times 10^{-4} \text{ M Fe}^{2+}$ iyonuna ait $\log i_p$ - $\log V$ grafiği

Çizelge 6.24. pH=2,0 HClO₄ ortamında HT/Au elektrodu kullanılarak çeşitli tarama hızlarında $4,0 \times 10^{-4}$ M Fe²⁺ iyonuna ait olmak üzere elde edilen pik potansiyeli ve akım değerleri

Tarama hızı (mV/s)	i_p (μA)	E (mV)
10	$34,67 \pm 3,64^a$	1004 ± 4^a
20	$51,35 \pm 3,63$	1012 ± 2
30	$63,36 \pm 4,59$	1018 ± 3
40	$72,81 \pm 4,73$	1027 ± 3
50	$80,83 \pm 4,94$	1034 ± 2
60	$87,80 \pm 5,54$	1037 ± 3
70	$94,00 \pm 6,02$	1040 ± 1
80	$99,53 \pm 6,54$	1044 ± 2
90	$104,95 \pm 6,89$	1048 ± 3
100	$110,03 \pm 7,22$	1052 ± 6
125	$120,23 \pm 9,12$	1059 ± 4
150	$131,00 \pm 8,84$	1069 ± 1
200	$145,27 \pm 9,59$	1078 ± 1
250	$154,97 \pm 9,81$	1087 ± 7
500	$207,90 \pm 15,66$	1128 ± 4
750	$245,3 \pm 12,26$	1153 ± 1
1000	$258,00 \pm 14,65$	1171 ± 6
1500	$285,50 \pm 14,73$	1204 ± 6
2000	$296,07 \pm 15,87$	1230 ± 4
3000	-	-

^a3 ölçüm için standart sapma



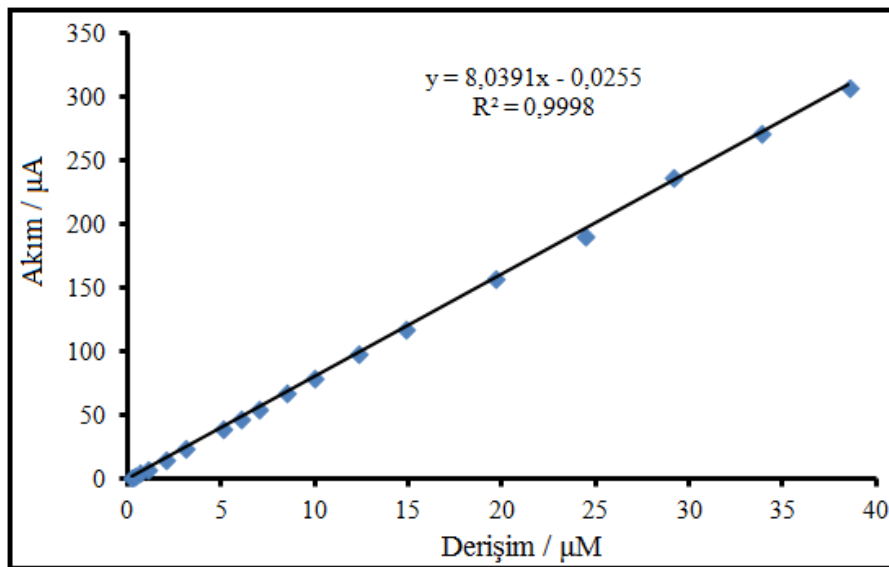
Şekil 6.38. HT/Au elektrotla $4,0 \times 10^{-4}$ M Fe²⁺ iyonuna ait (a) i_p -log V ve (b) i_p - $V^{1/2}$ grafiği

HT/Au elektrot ile Şekil 6.39'da verilen $\log i_p$ - $\log v$ grafiğinin eğiminin 0,40 çıkmasından dolayı gerçekleşen olayın difüzyon kontrollü olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Bu sonucu desteklemek amacıyla Şekil 6.38'de verilen i_p - V ve i_p - $V^{1/2}$ grafikleri oluşturulmuştur.

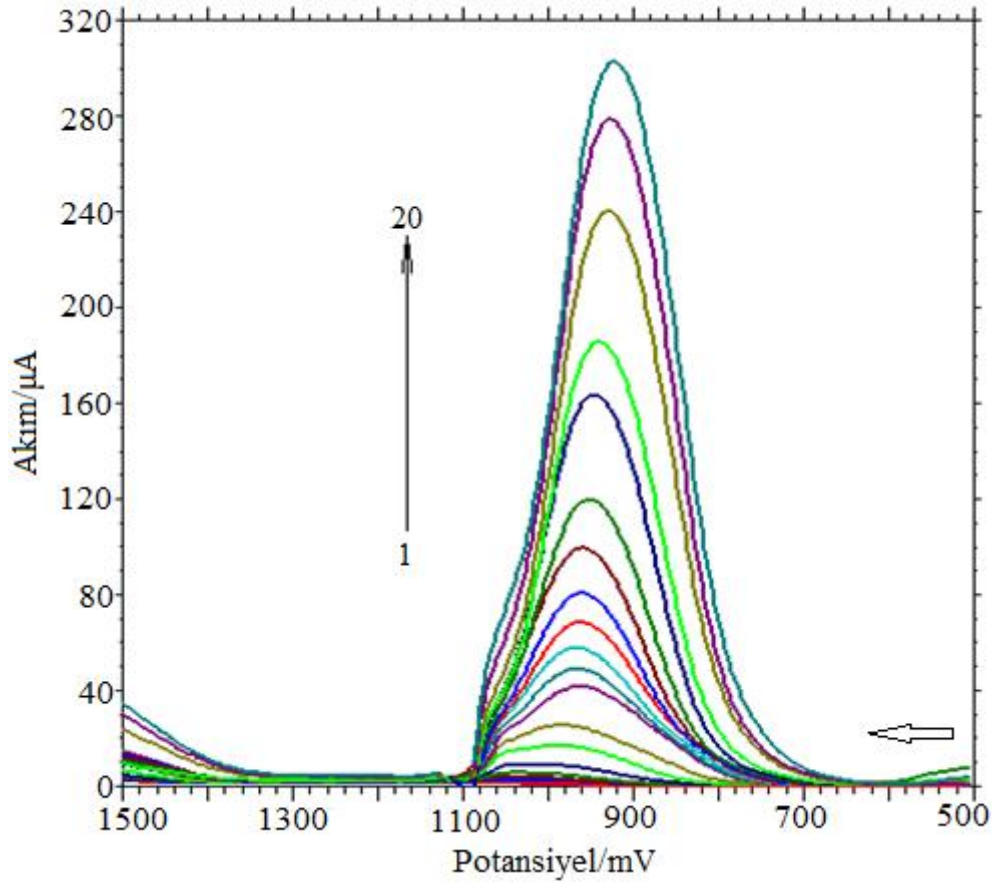
Şekil 6.38.a'da verilen i_p - $\log v$ grafiğinin doğrusal olmaması ve Şekil 6.38.b'de verilen i_p - $v^{1/2}$ grafiğinin sapmalar gözardı edildiğinde, R^2 değeri 0,9833 olan bir doğru olmasından dolayı HT/Au yüzeyinde gerçekleşen Fe^{2+} iyonunun yükseltgenme olayının difüzyon kontrollü olduğunu göstermiştir.

6.3.6. HDT/Au yüzeyi ile sentetik çözeltide Fe^{2+} tayini

Hücreye konulan pH=2,0 H_2SO_4 ortamına standart Fe^{2+} çözeltisinden belirli hacimler ilave edilerek SWV voltamogramları alınmıştır (Şekil 6.40). Bu voltamogramlardan ilavelerle hücredeki Fe^{2+} 'nin derişimine karşılık gelen akım değerleri bulunmuş ve grafiğe geçirilerek kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur. Bu kalibrasyon grafiği Şekil 6.39'da verilmiştir. Bu grafikten görüldüğü üzere pH=2,0 H_2SO_4 ortamına Fe^{2+} tayini için oluşturulan kalibrasyon grafiğinde Fe^{2+} iyonunun 0,05-38,50 μM derişim aralığında yükseltgenme pik akımının derişim ile doğrusal olarak değiştiği görülmektedir. Bu ve bundan sonraki tüm çalışmalarda kalibrasyon grafikleri günlük hazırlanmıştır ve sonuçlar bu grafikler kullanılarak hesaplanmıştır.



Şekil 6.39. HDT/Au elektrodu ile pH 2,0 H_2SO_4 ortamına standart Fe^{2+} ilaveleriyle elde edilen kalibrasyon grafiği



Şekil 6.40. HDT/Au elektrodu ile pH 2,0 H₂SO₄ ortamına standart Fe²⁺ eklemeleriyle elde edilen SWV voltamogramları (tarama hızı 10mV/s), Fe²⁺ derişimi (μM) (1) 0,00 (2) 0,05 (3) 0,20 (4) 0,35 (5) 0,60 (6) 1,00 (7) 2,00 (8) 3,00 (9) 5,00 (10) 5,96 (11) 6,95 (12) 8,43 (13) 9,90 (14) 12,30 (15) 14,30 (16) 19,60 (17) 24,40 (18) 29,10 (19) 33,80 (20) 38,50

Şekil 6.40'da görülen SWV voltamogramlarından yararlanarak oluşturulan kalibrasyon grafiğı Şekil 6.39'da verilmiştir. Numune olarak farklı derişimlere sahip üç sentetik çözelti hazırlanmış ve bu numunelerin derişimlerinin tayinini yapmak amacıyla HDT/Au elektrot ile 5 kez tekrarlanmış deney sonuçları elde edilmiştir. Şekil 6.39'da verilen kalibrasyon grafiğınden yararlanarak Fe²⁺ tayini yapılmış, sonuçlar %90 güven seviyesiyle hesaplanmış ve elde edilen değerler Çizelge 6.25'de verilmiştir.

Çizelge 6.25. HDT/Au elektrodu kullanılarak pH 2,0 H₂SO₄ destek elektrolit ortamında sentetik çözeltilerde Fe²⁺ iyonu tayini

Sentetik Çözelti	Derişim (μM)		% Hata
	Bilinen	Bulunan $\pm t \cdot S / \sqrt{N}$	
1	6,95	6,99±0,07	0,58
2	11,80	11,60±0,22	-1,69
3	22,48	22,24±0,29	-1,07

*%90 güven seviyesinde 5 kez tekrarlanan deney sonuçları için

HDT/Au elektrodu ile pH 2,0 H₂SO₄ ortamında Fe²⁺ tayini için 0,05-38,5 μM aralığında doğrusal bir kalibrasyon grafiği elde edilmiştir.

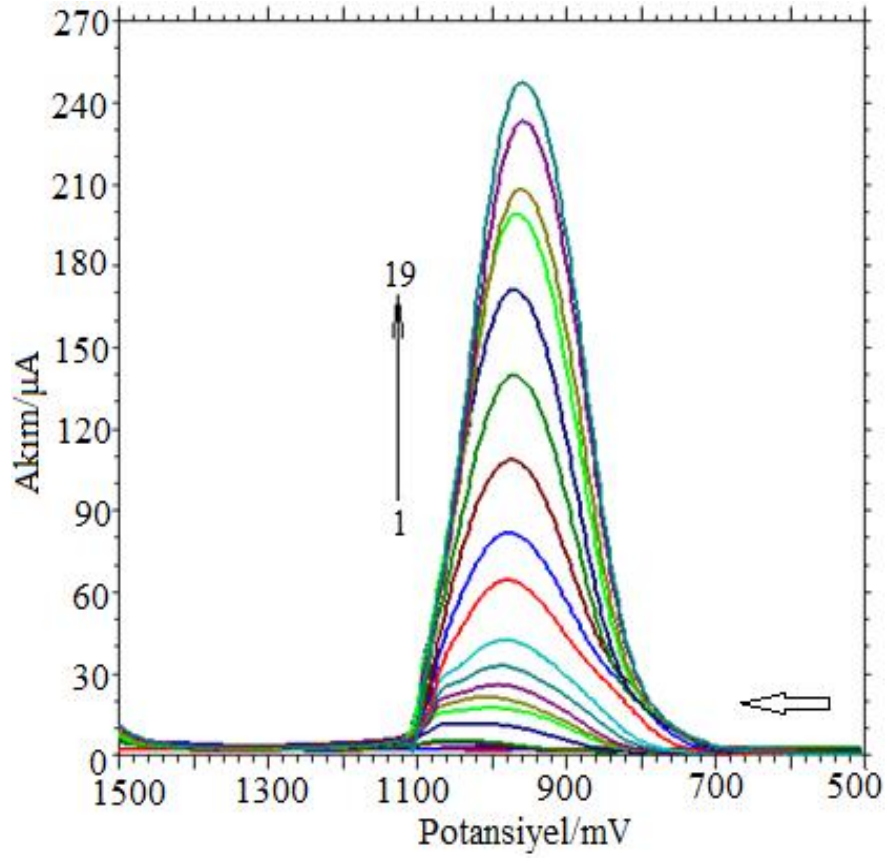
Ayrıca HDT/Au elektrot ile Fe²⁺ türünün tayini için gözlenebilme sınırı (LOD) ile tayin sınırı (LOQ) değerleri hesaplanmıştır. Bunun için öncelikle pH 2,0 H₂SO₄ ortamında kare dalga voltamogramı alınmıştır. Bu voltamogramda çalışma potansiyellerinde pik görülmemesi üzerine Fe²⁺ iyonunun en düşük derişimden başlayarak ilk pik gözleninceye kadar Fe²⁺ ilavelerine devam edilmiştir. Fe²⁺'nin yükseltgenme pikinin gözlendiği ilk derişim değeri için beş ölçüm alınmıştır. Daha sonra Fe²⁺ iyonuna ait kalibrasyon grafiği oluşturulmuş ve elde edilen doğrunun eğimi (k) hesaplanmıştır. Oluşturulan derişim-akım grafikleri yardımıyla okunan beş akım değerine karşılık gelen derişim değerleri belirlenmiştir. Standart sapmaları (S_b) hesaplanmıştır. C_{LOD} = 3S_b/k formülünden Fe²⁺ iyonuna ait LOD değeri bulunmuştur. LOQ değeri C_{LOQ} = 10S_b/k formülünden hesaplanmıştır.

Bu yolla HDT/Au yüzeyi için LOD değeri 0,016 μM, LOQ değeri ise 0,053 μM olarak belirlenmiştir.

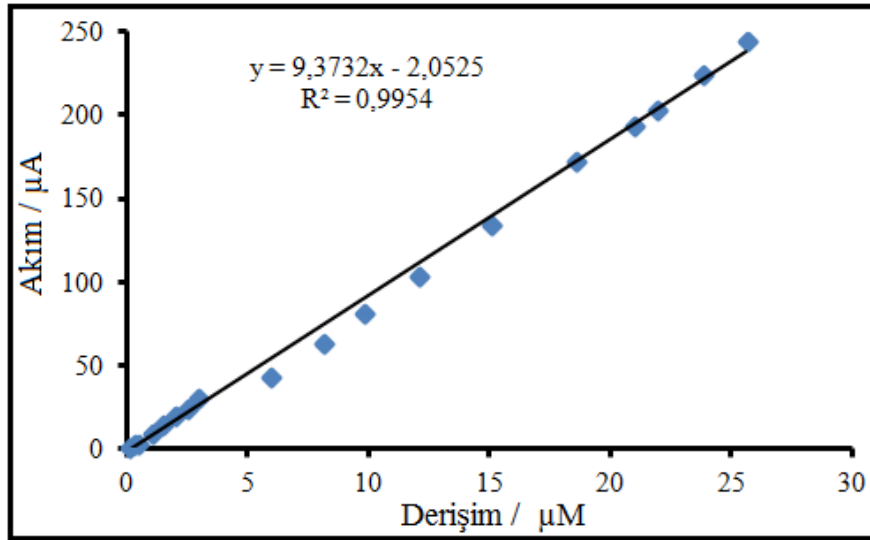
6.3.7. HT/Au yüzeyi ile sentetik çözeltilerde Fe²⁺ tayini

pH 2,0 HClO₄ ortamına standart Fe²⁺ çözeltisinden belirli hacimler ilave edilerek elde edilen voltamogramlar Şekil 6.41'de verilmiştir. Bu voltamogramlardan elde edilen akım değerleri derişime karşı grafiğe geçirilmiş ve böylece oluşturulan kalibrasyon grafiği Şekil 6.42'de verilmiştir. Bu grafikten görüldüğü üzere pH 2,0 HClO₄ ortamına Fe²⁺ tayini için 0,10-25,60 μM derişim aralığında yükseltgenme pik akımının derişim ile doğrusal olarak

değiştirdiği görülmektedir. Bu ve bundan sonraki tüm çalışmalarda kalibrasyon grafikleri günlük hazırlanmıştır ve sonuçlar bu grafikler kullanılarak hesaplanmıştır.



Şekil 6.41. HT/Au elektrodu ile pH 2,0 HClO₄ ortamına standart Fe²⁺ ilaveleriyle elde edilen SWV voltamogramları (tarama hızı 10 mV/s), Fe²⁺ derişimi (μM) (1) 0,00 (2) 0,10 (3) 0,30 (4) 0,40 (5) 1,00 (6) 1,48 (7) 1,96 (8) 2,44 (9) 2,91 (10) 6,77 (11) 8,69 (12) 10,06 (13) 12,50 (14) 15,34 (15) 19,1 (16) 20,97 (17) 21,90 (18) 23,76 (19) 25,62



Şekil 6.42. HT/Au elektrodu ile pH 2,0 HClO₄ ortamına standart Fe²⁺ ilaveleriyle elde edilen kalibrasyon grafiği

Numune olarak farklı derişimlere sahip üç sentetik çözelti hazırlanmış ve bu numunelerdeki Fe²⁺ derişimlerinin tayinini yapmak amacıyla HT/Au elektrot ile 5 kez tekrarlanmış deney sonuçları elde edilmiştir. Şekil 6.42'de verilen kalibrasyon grafiğinden yararlanarak Fe²⁺ tayini yapılmış, sonuçlar %90 güven seviyesiyle hesaplanmış ve böylece elde edilen değerler Çizelge 6.26'de verilmiştir.

Çizelge 6.26. HT/Au elektrodu kullanarak pH 2,0 HClO₄ destek elektrolit ortamında sentetik çözeltilerde Fe²⁺ iyonu tayini için elde edilen sonuçlar

Sentetik Çözelti	Derişim (µM)		% Hata
	Bilinen	Bulunan $\pm t \cdot S / \sqrt{N}$	
1	2,49	2,45±0,09	-1,61
2	6,95	7,07±0,29	1,72
3	19,60	19,23±0,25	-1,89

*%90 güven seviyesinde 5 kez tekrarlanan deney sonuçları için

Şekil 6.42'de verilen kalibrasyon grafiğinden yararlanılarak, HT/Au elektrodu ile pH 2,0 HClO₄ ortamında Fe²⁺ tayini için 0,10-25,60 µM derişim aralığında yükseltgenme pik akımının derişim ile doğrusal olarak değiştiği görülmektedir. Ayrıca HT/Au elektrot ile Fe²⁺ türünün tayini için gözlenebilme sınırı (LOD) ile tayin sınırı (LOQ) değerleri hesaplanmıştır. LOD değeri 0,032 µM ve LOQ değeri 0,107 µM olarak hesaplanmıştır.

6.3.8. HDT/Au ve HT/Au elektrotları kullanılarak yapılan Fe^{2+} tayinine çeşitli iyonların girişim etkisi

Fe elementi içeren bir kaynaktan bulunabilecek çeşitli türlerin, Fe elementinin HDT/Au ve HT/Au elektrotları ile tayini için olumsuz bir etkisinin olup olmayacağı incelenmiştir. Bunun için $5 \mu\text{M}$ Fe^{2+} bulunan hücreye çeşitli türler ilave edilmiş ve her bir ilave ile voltamogram alınıp Fe^{2+} pikinin şekli ve akımında herhangi bir değişim olup olmadığı gözlemlenmiştir. Girişim sonuçları Çizelge 6.27'de verilmiştir. İlaveler en fazla türün derişimi 1 M olacak şekilde yani Fe^{2+} derişiminin 200 katını geçmeyecek şekilde yapılmıştır.

HDT/Au elektrodu ile Hg^{2+} , Ag^+ , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} iyonlarının derişimlerinin 1 M olduğu ortamda dahi Fe^{2+} pikinde değişiklik olmadığı; Sn^{2+} ve NH_4^+ iyonlarının 10 katından, Cu^{2+} iyonunun 5 katından ve Ca^{2+} , K^+ ve Zn^{2+} iyonlarının 2 katından fazla olduğu derişimlerinde Fe^{2+} pikinin akımını değiştirmiştir. İlave edilen türler belirtilen sınır değerlerin üzerindeki derişimlere çıkıldıkça Fe^{2+} pikinin akımında küçülmeye neden olurken, bunlardan KCl ve NH_4Cl ilaveleri Fe^{2+} pikinin akımını artırmaktadır. Hücre içindeki KCl derişiminin $200 \mu\text{M}$ (40 kat) olduğu durumda Fe^{2+} pikinin akımı yaklaşık 5 katına çıkmaktadır.

HT/Au elektrodu ile Hg^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} iyonlarının derişimlerinin 1 M olduğu ortamda dahi Fe^{2+} pikinde değişiklik olmadığı; Ag^+ iyonunun 5 katından, Sn^{2+} ve Ca^{2+} iyonunun 5 katından, K^+ iyonunun 4 katından, Cu^{2+} iyonunun 3 katından, NH_4^+ ve Zn^{2+} iyonlarının 2 katından fazla miktarları Fe^{2+} pikinin akımını değiştirmiştir. HDT/Au elektrotta olduğu gibi HT/Au elektroduyla da ilave edilen türler belirtilen sınır değerlerin üzerindeki derişimlere çıkıldıkça Fe^{2+} pikinin akımında küçülmeye neden olurken, bunlardan KCl ve NH_4Cl ilaveleri Fe^{2+} pikinin akımını artırmaktadır. Hücre içindeki KCl derişiminin $200 \mu\text{M}$ (40 kat) olduğu durumda Fe^{2+} pikinin akımı yaklaşık 5 katına çıkmaktadır.

Çizelge 6.27. 5 μM Fe^{2+} içeren pH=2 H_2SO_4 ve pH=2 HClO_4 ortamlarında HDT/Au ve HT/Au çalışma elektrodu ile bazı türlerin girişim etkileri

Türler	HDT/Au	HT/Au
$\text{Hg}^{2+} (\text{Cl}^-)$	200 kat* (1000 μM)	200 kat** (1000 μM)
$\text{Ag}^+ (\text{NO}_3^-)$	200 kat* (1000 μM)	50 kat** (250 μM)
$\text{Cu}^{2+} (\text{Cl}^-)$	5 kat** (25 μM)	3 kat** (15 μM)
$\text{Ni}^{2+} (\text{Cl}^-)$	200 kat* (1000 μM)	200 kat* (1000 μM)
$\text{Co}^{2+} (\text{Cl}^-)$	200 kat* (1000 μM)	200 kat** (1000 μM)
$\text{Mn}^{2+} (\text{Cl}^-)$	200 kat* (1000 μM)	200 kat* (1000 μM)
$\text{Sn}^{2+} (\text{Cl}^-)$	10 kat** (50 μM)	5 kat** (25 μM)
$\text{Ca}^{2+} (\text{Cl}^-)$	2 kat** (10 μM)	5 kat** (25 μM)
$\text{K}^+ (\text{Cl}^-)$	2 kat** (10 μM)	4 kat** (20 μM)
$\text{NH}_4^+ (\text{Cl}^-)$	10 kat** (50 μM)	2 kat** (10 μM)
$\text{Zn}^{2+} (\text{CH}_3\text{COO}^-)$	2 kat** (10 μM)	2 kat** (10 μM)

*İlavelerle elde edilen bu derişimlerde Fe^{2+} pikinin şekli veya akımı değişmemiştir.

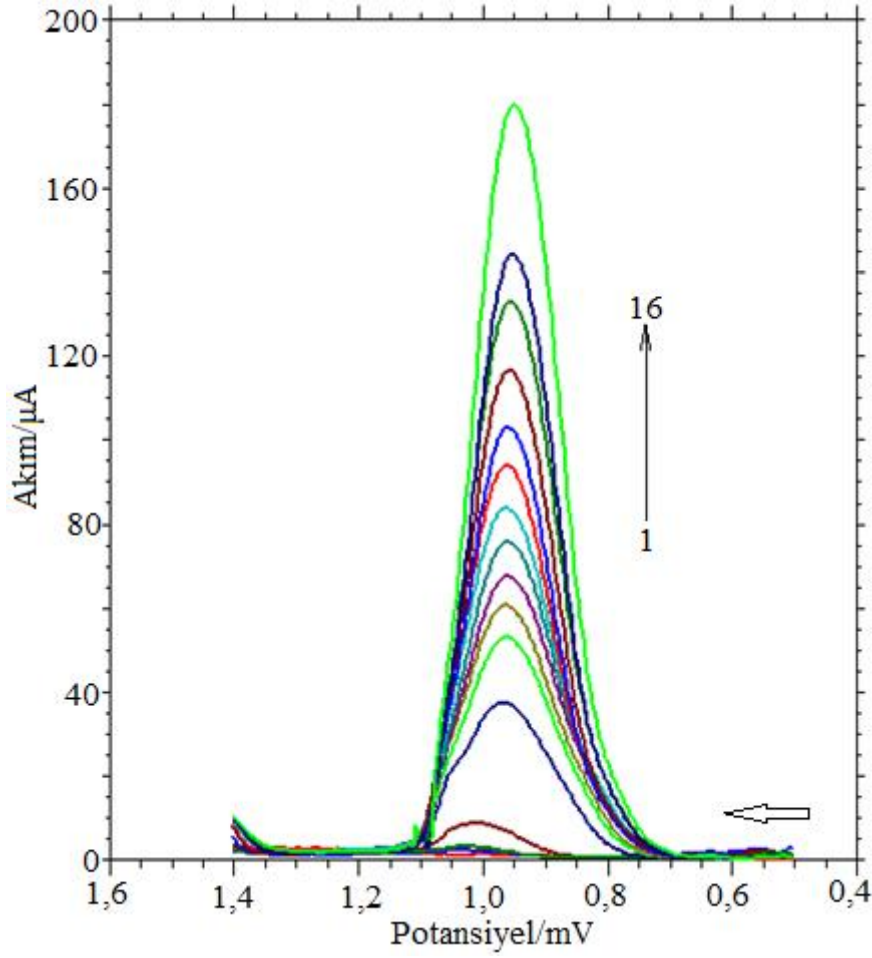
** İlavelerle elde edilen bu derişimler Fe^{2+} tayini açısından en üst sınır derişimidir.

Çizelge 6.27'de verilen iyonların HT/Au ve HDT/Au elektrotları ile sırasıyla pH=2,0 HClO_4 ve pH=2,0 H_2SO_4 ortamlarında Fe^{2+} iyonunun yükseltgenme pikine yapmış oldukları girişim etkileri belirlenmiştir. Bu sonuçlardan yola çıkarak, girişim yapmadıkları bir derişimde bu iyonların içinde bulunduğu asit ortamında Fe^{2+} iyonuna ait kalibrasyon grafiği oluşturulmuş, gözlenebilme ve tayin sınırları belirlenmiştir. Ayrıca yine bu iyonların da içinde bulunduğu sentetik Fe^{2+} çözeltileri hazırlanarak bu ortamda Fe^{2+} tayini yapılmış ve bununla ilgili istatistiksel değerlendirmeler yapılmıştır.

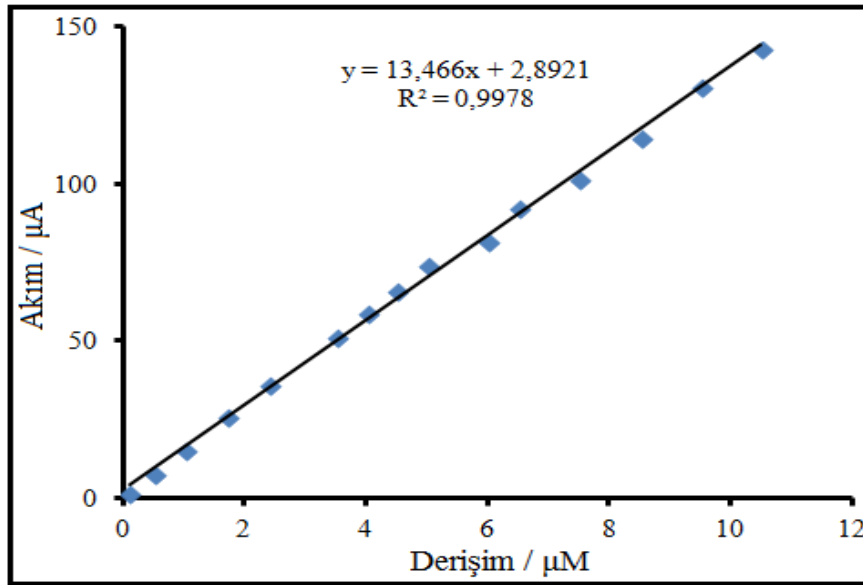
6.3.9. HDT/Au elektrodu ile çeşitli iyonların varlığında Fe^{2+} tayini

Bu çalışmada 1×10^{-4} M derişimde Hg^{2+} , Ag^+ , Ni^{2+} , Co^{2+} ve Mn^{2+} iyonları; 1×10^{-5} M derişimde Cu^{2+} , Sn^{2+} ; 5×10^{-6} M derişimde Ca^{2+} ve Zn^{2+} iyonları ile 5×10^{-3} M K^+ iyonları içeren destek elektrolit ortamına Fe^{2+} ilaveleri yapılarak bu iyonların varlığında Fe^{2+} tayini yapılmaya çalışılmıştır.

HDT/Au elektrodu kullanılarak Fe^{2+} ilaveleri ile elde edilen voltamogramlar Şekil 6.43'deki gibidir. Voltamogramlardan elde edilen akımlar ilave edilen Fe^{2+} derişimine karşı grafiğe geçirilmiştir. Oluşturulan kalibrasyon grafiği Şekil 6.44'de verilmiştir.



Şekil 6.43. HDT/Au elektrodu ile 1×10^{-4} M Hg^{2+} , Ag^+ , Ni^{2+} , Co^{2+} ve Mn^{2+} ; 1×10^{-5} M Cu^{2+} , Sn^{2+} ; 5×10^{-6} M Ca^{2+} ve Zn^{2+} iyonları içeren pH=2,0 H_2SO_4 + 5×10^{-3} M KCl ortamına Fe^{2+} ilaveleri ile elde edilen SWV voltamogramları, Fe^{2+} derişimi (μM) (1) 0,00 (2) 0,01 (3) 0,05 (4) 1,00 (5) 1,70 (6) 2,40 (7) 3,50 (8) 4,00 (9) 4,50 (10) 5,94 (11) 6,43 (12) 6,92 (13) 7,90 (14) 8,88 (15) 9,37 (16) 11,32



Şekil 6.44. HDT/Au elektrodu ile 1×10^{-4} M Hg^{2+} , Ag^+ , Ni^{2+} , Co^{2+} ve Mn^{2+} ; 1×10^{-5} M Cu^{2+} , Sn^{2+} ; 5×10^{-6} M Ca^{2+} ve Zn^{2+} iyonları içeren pH 2,0 H_2SO_4 + 5×10^{-3} M KCl ortamına standart Fe^{2+} ilaveleriyle elde edilen kalibrasyon grafiği

Şekil 6.44'de verilen kalibrasyon grafiğinden yararlanılarak, HDT/Au elektrodu ile pH 2,0 H_2SO_4 ortamında Fe^{2+} tayini için 0,01-11,30 μM derişim aralığında yükseltgenme pik akımının derişim ile doğrusal olarak değiştiği görülmektedir. Ayrıca HDT/Au elektrot ile Fe^{2+} türünün tayini için LOD ve LOQ değerleri hesaplanmıştır. LOD değeri 0,003 μM ve LOQ değeri 0,010 μM olarak elde edilmiştir.

1×10^{-4} M Hg^{2+} , Ag^+ , Ni^{2+} , Co^{2+} ve Mn^{2+} ; 1×10^{-5} M Cu^{2+} , Sn^{2+} ; 5×10^{-6} M Ca^{2+} ve Zn^{2+} ; 5×10^{-3} M K^+ iyonları içeren sentetik Fe^{2+} çözeltileri hazırlanmıştır. HDT/Au elektrot ile pH 2,0 H_2SO_4 ortamında voltamogramlar alınmış ve Şekil 6.44'de verilen kalibrasyon grafiğinden yararlanılarak bu sentetik numunelerdeki Fe^{2+} derişimleri hesaplanmıştır. Bu sonuçlar Çizelge 6.28'de verilmiştir.

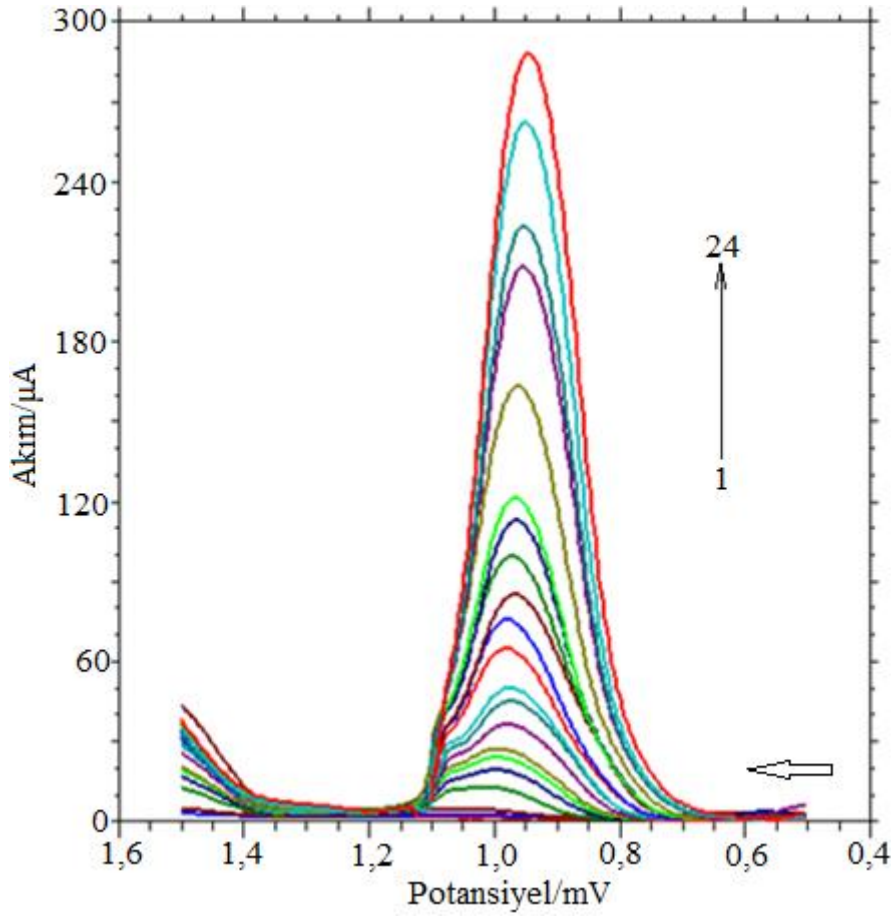
Çizelge 6.28. HDT/Au elektrodu ile pH 2,0 H_2SO_4 destek elektrolit ortamında sentetik çözeltilerde Fe^{2+} iyonu tayini verileri

Sentetik Çözelti	Derişim (μM)		% Hata
	Bilinen	Bulunan $\pm t \cdot S / \sqrt{N}$	
1	2,00	$1,89 \pm 0,04$	-5,50
2	6,45	$6,68 \pm 0,53$	3,57
3	8,42	$8,58 \pm 0,34$	-1,90

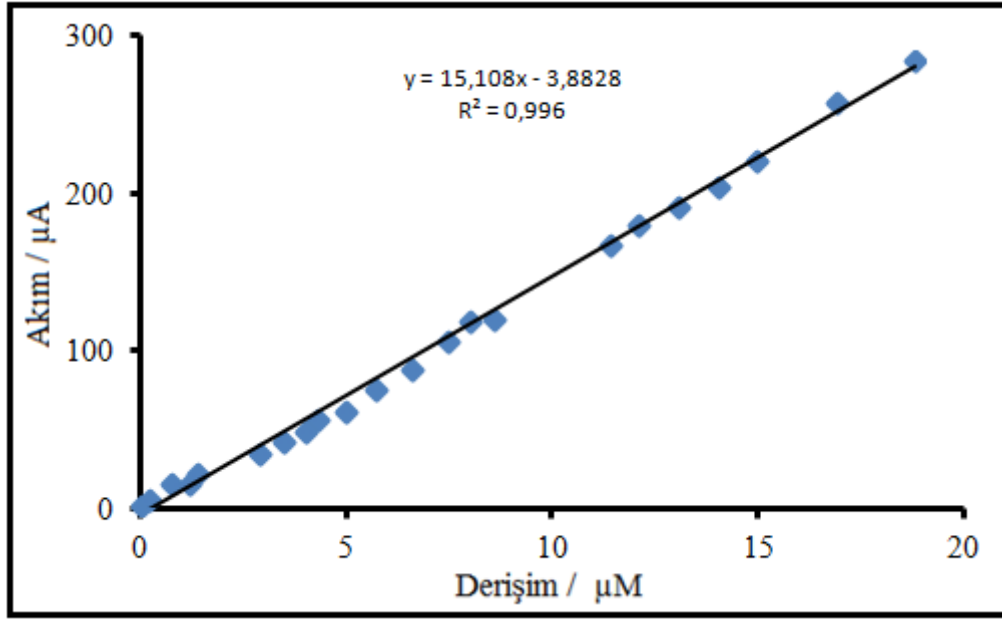
*%90 güven seviyesinde 5 kez tekrarlanan deney sonuçları için

6.3.10. HT/Au elektrodu ile çeşitli iyonların varlığında Fe^{2+} tayini

HT/Au çalışma elektrodu ile 1×10^{-4} M derişimde Hg^{2+} , Ag^+ , Ni^{2+} , Co^{2+} ve Mn^{2+} iyonları; 1×10^{-5} M derişimde Cu^{2+} , Sn^{2+} ; 5×10^{-6} M derişimde Ca^{2+} ve Zn^{2+} iyonları ile 5×10^{-3} M K^+ iyonları içeren destek elektrolit ortamına Fe^{2+} ilaveleri yapılarak bu iyonların varlığında Fe^{2+} tayini yapılmıştır.



Şekil 6.45. HT/Au elektrodu ile 1×10^{-4} M Hg^{2+} , Ag^+ , Ni^{2+} , Co^{2+} ve Mn^{2+} ; 1×10^{-5} M Cu^{2+} , Sn^{2+} ; 5×10^{-6} M Ca^{2+} ve Zn^{2+} iyonları içeren pH=2,0 HClO_4 + 5×10^{-3} M KCl ortamına Fe^{2+} ilaveleri ile elde edilen SWV voltamogramları, Fe^{2+} derişimi (μM) (1) 0,00 (2) 0,01 (3) 0,05 (4) 0,20 (5) 0,74 (6) 1,14 (7) 1,38 (8) 2,95 (9) 3,54 (10) 4,13 (11) 4,42 (12) 5,30 (13) 5,89 (14) 6,57 (15) 7,45 (16) 8,23 (17) 8,81 (18) 11,42 (19) 12,10 (20) 13,06 (21) 14,02 (22) 14,98 (23) 16,89 (24) 18,80



Şekil 6.46. HT/Au elektrodu ile 1×10^{-4} M Hg^{2+} , Ag^+ , Ni^{2+} , Co^{2+} ve Mn^{2+} ; 1×10^{-5} M Cu^{2+} , Sn^{2+} ; 5×10^{-6} M Ca^{2+} ve Zn^{2+} iyonları içeren pH 2,0 HClO_4 + 5×10^{-3} M KCl ortamına standart Fe^{2+} ilaveleriyle elde edilen kalibrasyon grafiği

Şekil 6.46'da verilen kalibrasyon grafiğinden yararlanılarak, HT/Au elektrodu ile pH 2,0 HClO_4 ortamında Fe^{2+} tayini için 0,01-18,80 μM derişim aralığında yükseltgenme pik akımının derişim ile doğrusal olarak değiştiği görülmektedir. Ayrıca HT/Au elektrot ile Fe^{2+} türünün tayini için LOD ile LOQ değerleri hesaplanmıştır. HT/Au elektrodu ile LOD değeri 0,004 μM ve LOQ değeri 0,013 μM olarak hesaplanmıştır.

1×10^{-4} M Hg^{2+} , Ag^+ , Ni^{2+} , Co^{2+} ve Mn^{2+} ; 1×10^{-5} M Cu^{2+} , Sn^{2+} ; 5×10^{-6} M Ca^{2+} ve Zn^{2+} ; 5×10^{-3} M K^+ iyonları içeren sentetik Fe^{2+} çözeltileri hazırlanmıştır. HT/Au elektrot ile pH 2,0 HClO_4 ortamında voltamogramlar alınmış ve Şekil 6.46'da verilen kalibrasyon grafiklerinden yararlanılarak bu sentetik numunelerdeki Fe^{2+} derişimleri hesaplanmıştır. Bu sonuçlar Çizelge 6.29'da verilmiştir.

Çizelge 6.29. HT/Au elektrodu ile pH 2,0 HClO_4 destek elektrolit ortamında sentetik çözeltilerde Fe^{2+} iyonu tayini verileri

Sentetik Çözelti	Derişim (μM)		% Hata
	Bilinen	Bulunan $\pm t \cdot S / \sqrt{N}$	
1	2,49	2,44 $\pm$ 0,07	-2,01
2	6,45	6,71 $\pm$ 0,11	4,03
3	12,83	12,67 $\pm$ 0,20	-1,25

*%90 güven seviyesinde 5 kez tekrarlanan deney sonuçları için

pH 2,0 H₂SO₄ ortamında HDT/Au elektrodu ve pH 2,0 HClO₄ ortamında HT/Au elektrodu ile sadece destek elektrolit ortamında ve 1×10^{-4} M Hg²⁺, Ag⁺, Ni²⁺, Co²⁺ ve Mn²⁺; 1×10^{-5} M Cu²⁺, Sn²⁺; 5×10^{-6} M Ca²⁺ ve Zn²⁺; 5×10^{-3} M K⁺ iyonları içeren ortamda Fe²⁺ iyonu için elde edilen LOD, LOQ, çalışma aralığı ve duyarlık değerleri Çizelge 6.30'da verilmiştir.

Çizelge 6.30. pH 2,0 H₂SO₄ ortamında HDT/Au elektrodu ve pH 2,0 HClO₄ ortamında HT/Au elektrodu ile sadece destek elektrolit ortamında ve 1×10^{-4} M Hg²⁺, Ag⁺, Ni²⁺, Co²⁺ ve Mn²⁺; 1×10^{-5} M Cu²⁺, Sn²⁺; 5×10^{-6} M Ca²⁺ ve Zn²⁺; 5×10^{-3} M K⁺ iyonları içeren ortamda Fe²⁺ iyonu için elde edilen LOD, LOQ, çalışma aralığı ve duyarlık değerleri

	Destek elektrot ortamı		Çeşitli metal iyonlarının varlığında	
	HDT/Au	HT/Au	HDT/Au	HT/Au
LOD (μM)	0,016	0,032	0,003	0,004
LOQ (μM)	0,053	0,107	0,010	0,013
Çalışma aralığı (μM)	0,050-38,500	0,100-25,600	0,010-11,300	0,010-18,800
Duyarlık (μA/μM)	8,014	7,3207	16,358	11,225

6.3.11. HDT/Au ve HT/Au elektrotları ile gerçek numunede Fe²⁺ tayini

Hazırlanan modifiye HDT/Au ve HT/Au elektrotlarının gerçek örnek ortamlarında Fe²⁺ tayini için uygulanabilirliğini araştırmak amacıyla içme suyu ve keçiyoynuzu pekmezinde Fe²⁺ tayini yapılmıştır. Gerçek numune ortamında bulunan demir dışındaki türlerin etkisini ortadan kaldırmak için, gerçek numunede Fe²⁺ tayini standart ekleme yöntemi ile gerçekleştirilmiştir.

Yaptığımız deneylerin % hata değerlerinin hesabı, temin edilen Kayın marka içme suyu ve Hünnap marka keçiyoynuzu pekmezinin ambalaj kağıdında belirtilen Fe²⁺ derişimi değerleri referans alınarak yapılmıştır.

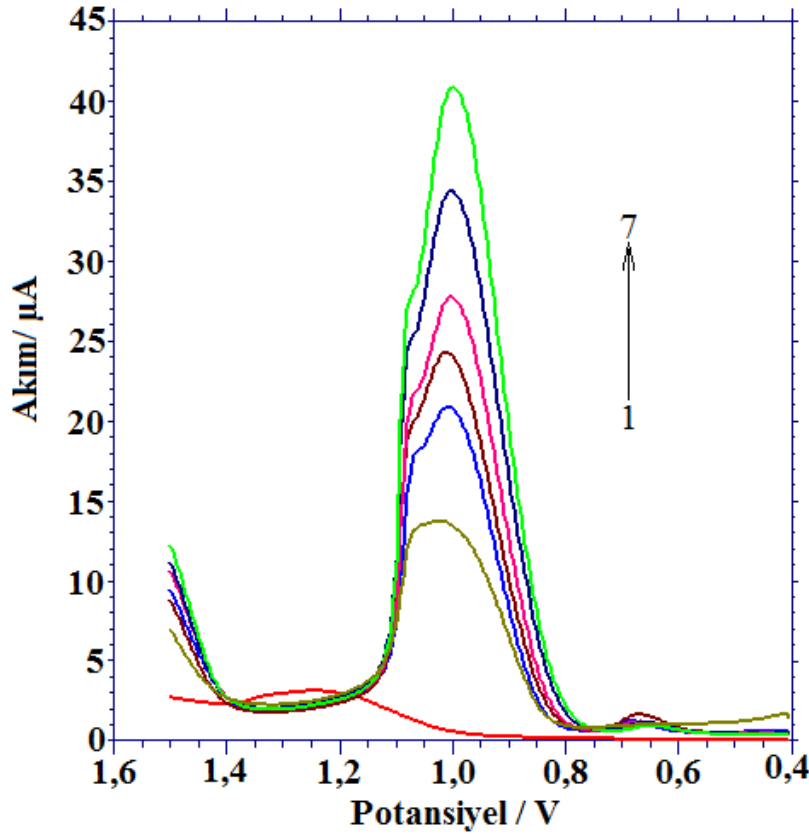
İçme suyunda bulunan Fe²⁺ iyonunu deriştirmek için alınan 3L içme suyu kaynatılmış ve son hacmi 17 mL'ye düşürülmüştür. Deriştirilmiş ve HCl ile asitlendirilmiş içme suyu örneğindeki Fe²⁺ derişimi $4,35 \times 10^{-4}$ M olarak hesaplanmıştır.

Pekmez örneğinden 100 mg tartılmış, HCl ile asitlendirilmiş ve hacmi 250 mL olacak şekilde saf su ile seyreltilmiştir. 250 mL'lik bu örnekteki Fe^{2+} derişimi $1,84 \times 10^{-3}$ M olarak hesaplanmıştır.

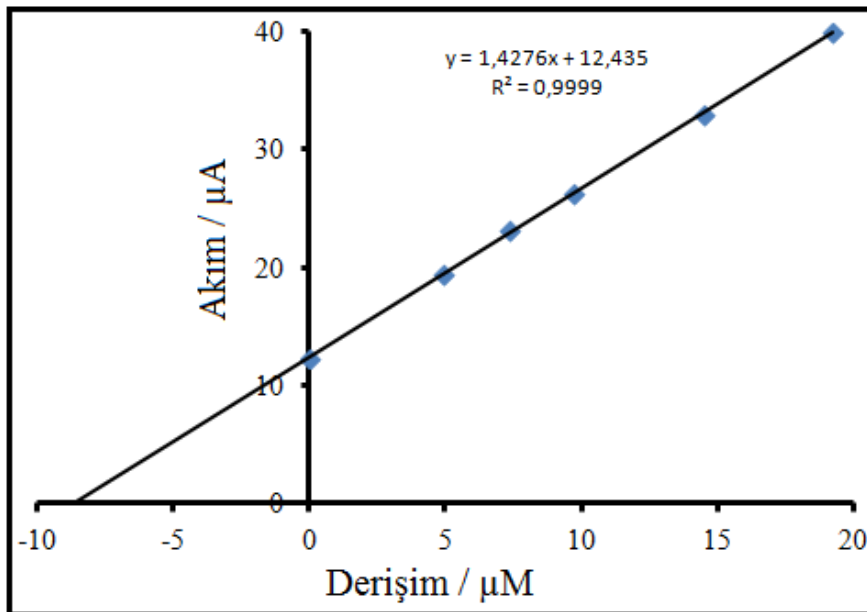
HDT/Au elektrot ile içme suyunda Fe^{2+} tayini

HDT/Au elektrot kullanılarak içme suyunda Fe^{2+} tayini yapmak amacıyla, pH=2,0 H_2SO_4 ortamında 200 μL içme suyu ilave edilmiş ve bunun üzerine 1×10^{-3} M Fe^{2+} standart çözeltisi ilaveleri yapılmıştır. Bu işlem 5 kez tekrarlanmış ve çizilen grafiklerin her birinden elde edilen veriler değerlendirilip sonuçlar Çizelge 6.31'de verilmiştir. Bu 5 tekrar için elde edilen voltamogramların ve standart ekleme grafiklerinin her biri verilmemiş sadece birer tane örnek verilmiştir. HDT/Au elektrot için verilen voltamogram Şekil 6.47'de, standart ekleme grafiğı de Şekil 6.48'de verilmiştir.

Eklenen içme suyunda Fe^{2+} derişimi $4,35 \times 10^{-4}$ M'dır. Hücrede bulunan destek elektrolit üzerine ilavesi ile hücre içindeki derişimi $8,52 \times 10^{-6}$ M olmuştur.



Şekil 6.47. HDT/Au elektrodu ile içme suyunda Fe^{2+} miktarının tayini için ilavelerle elde edilen SWV voltamogramları; 1) pH=2,0 H_2SO_4 , 2) 1 + 200 μL içme suyu, 3) 2 + 50 μL 1×10^{-3} M Fe^{2+} çözeltisi, 4) 3 + 25 μL 1×10^{-3} M Fe^{2+} çözeltisi, 5) 4 + 25 μL 1×10^{-3} M Fe^{2+} çözeltisi, 6) 5 + 50 μL 1×10^{-3} M Fe^{2+} çözeltisi, 7) 6 + 50 μL 1×10^{-3} M Fe^{2+} çözeltisi

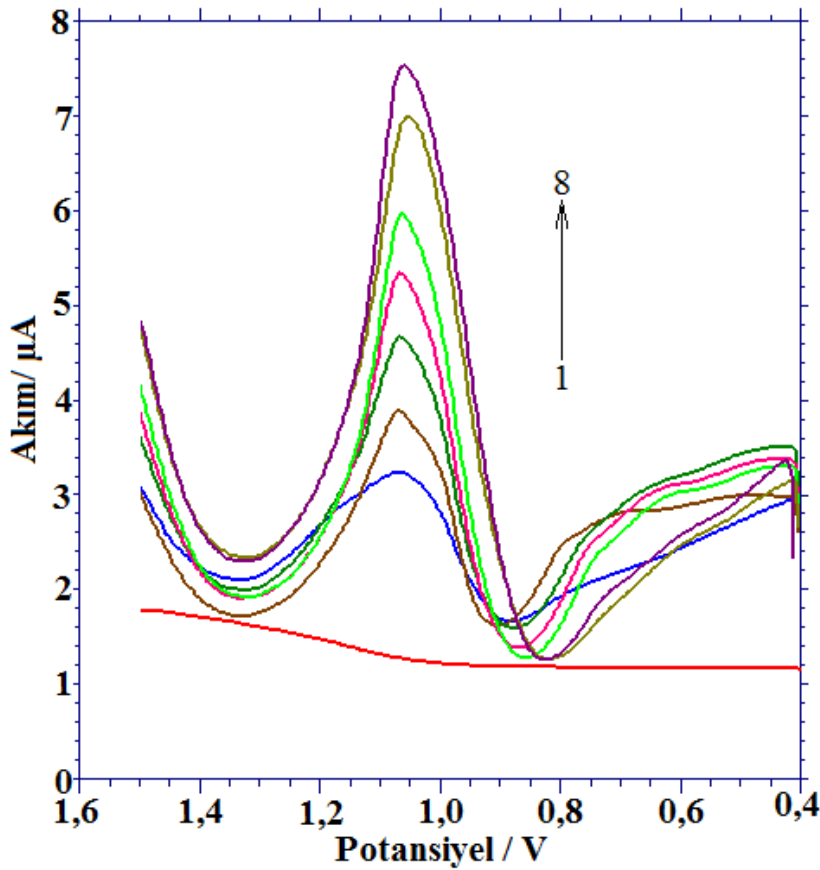


Şekil 6.48. HDT/Au elektrodu ile pH=2,0 H_2SO_4 ortamında içme suyuna Fe^{2+} ilaveleri ile elde edilen standart ekleme grafiği

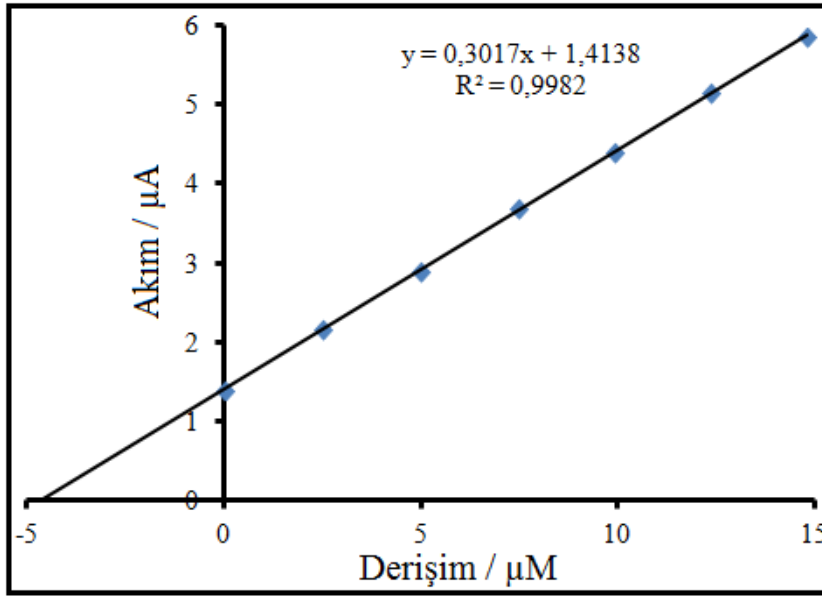
HDT/Au elektrot ile keçiboynuzu pekmezinde Fe^{2+} tayini

HDT/Au elektrot kullanılarak keçiboynuzu pekmezinde Fe^{2+} tayini yapmak amacıyla, pH=2,0 H_2SO_4 ortamında 25 μL pekmez ilave edilmiş ve bunun zerine 1×10^{-3} M Fe^{2+} standart zltisi ilaveleri yapılmıştır. Bu işlem 5 kez tekrarlanmış ve zilen grafiklerin her birinden elde edilen veriler değerlendirilerek elde edilen sonuçlar izelge 6.31'de verilmiştir. Bu 5 tekrarın voltamogramları ve standart ekleme grafiklerinin her biri verilmemiş sadece birer tane örnek verilmiştir. HDT/Au elektrot için verilen voltamogram şekil 6.49'da, standart ekleme grafiği de şekil 6.50'de verilmiştir.

Eklenen keçiboynuzu pekmezinde Fe^{2+} derişimi $1,84 \times 10^{-3}$ M'dır. Hücrede bulunan destek elektrolit üzerine ilavesi ile hücre içindeki derişimi $4,60 \times 10^{-6}$ M olmuştur.



şekil 6.49. HDT/Au elektrodu ile keçiboynuzu pekmezinde Fe^{2+} miktarının tayini için ilavelerle elde edilen SWV voltamogramları; 1) pH=2,0 H_2SO_4 , 2) 1 + 25 μL keçiboynuzu pekmezi, 3) 2 + 25 μL 1×10^{-3} M Fe^{2+} zltisi, 4) 3 + 25 μL 1×10^{-3} M Fe^{2+} zltisi, 5) 4 + 25 μL 1×10^{-3} M Fe^{2+} zltisi, 6) 5 + 25 μL 1×10^{-3} M Fe^{2+} zltisi, 7) 6 + 25 μL 1×10^{-3} M Fe^{2+} zltisi

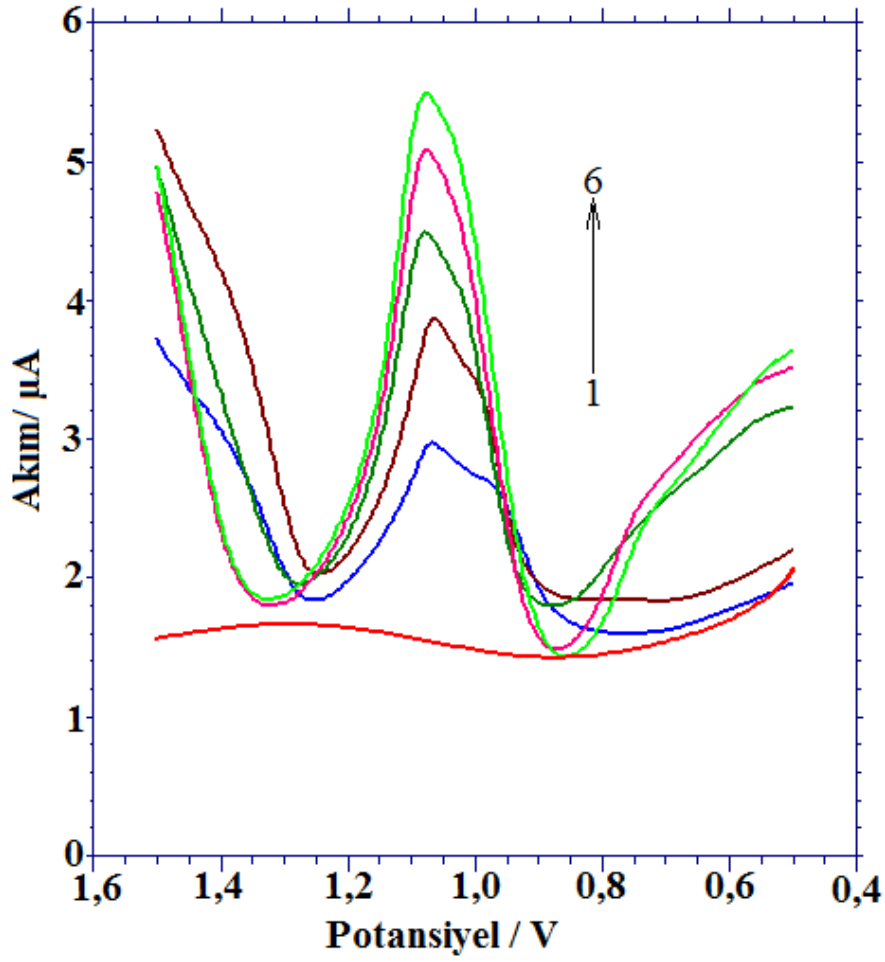


Şekil 6.50. HDT/Au elektrodu ile pH=2,0 H₂SO₄ ortamında keşiboynuzu pekmezine Fe²⁺ ilaveleri ile elde edilen standart ekleme grafiği

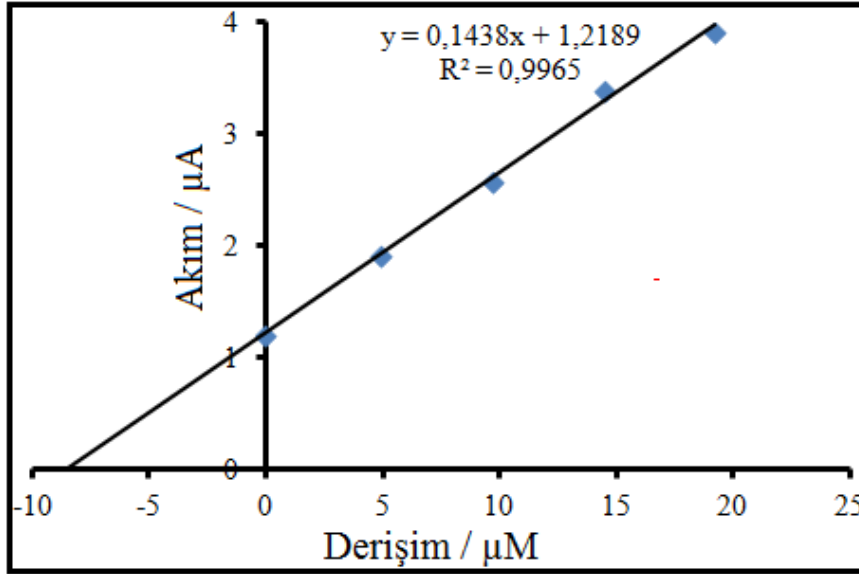
HT/Au Elektrot ile içme suyunda Fe²⁺ tayini

HT/Au elektrot kullanılarak içme suyunda Fe²⁺ tayini yapmak amacıyla, pH=2,0 HClO₄ ortamında 200 µL içme suyu ilave edilmiş ve bunun üzerine 1x10⁻³ M Fe²⁺ standart çözeltisi ilaveleri yapılmıştır. Bu işlem 5 kez tekrarlanmış ve çizilen grafiklerin her birinden elde edilen veriler değerlendirilerek Çizelge 6.31'de sonuçlar verilmiştir. Bu 5 tekrarın voltamogramları ve standart ekleme grafiklerinin her biri verilmemiş sadece birer tane örnek verilmiştir. HDT/Au elektrot için verilen voltamogram Şekil 6.51'de, standart ekleme grafiği de Şekil 6.52'de verilmiştir.

Eklenen içme suyunda Fe²⁺ derişimi 4,35x10⁻⁴ M'dır. Hücrede bulunan destek elektrolit üzerine ilavesi ile hücre içindeki derişimi 8,52x10⁻⁶ M olmuştur.



Şekil 6.51. HT/Au elektrodu ile içme suyunda Fe^{2+} miktarının tayini için ilavelerle elde edilen SWV voltamogramları; 1) $\text{pH}=2,0$ H_2SO_4 , 2) 1 + 200 μL içme suyu, 3) 2 + 50 μL 1×10^{-3} M Fe^{2+} çözeltisi, 4) 3 + 25 μL 1×10^{-3} M Fe^{2+} çözeltisi, 5) 4 + 25 μL 1×10^{-3} M Fe^{2+} çözeltisi, 6) 5 + 50 μL 1×10^{-3} M Fe^{2+} çözeltisi, 7) 6 + 50 μL 1×10^{-3} M Fe^{2+} çözeltisi

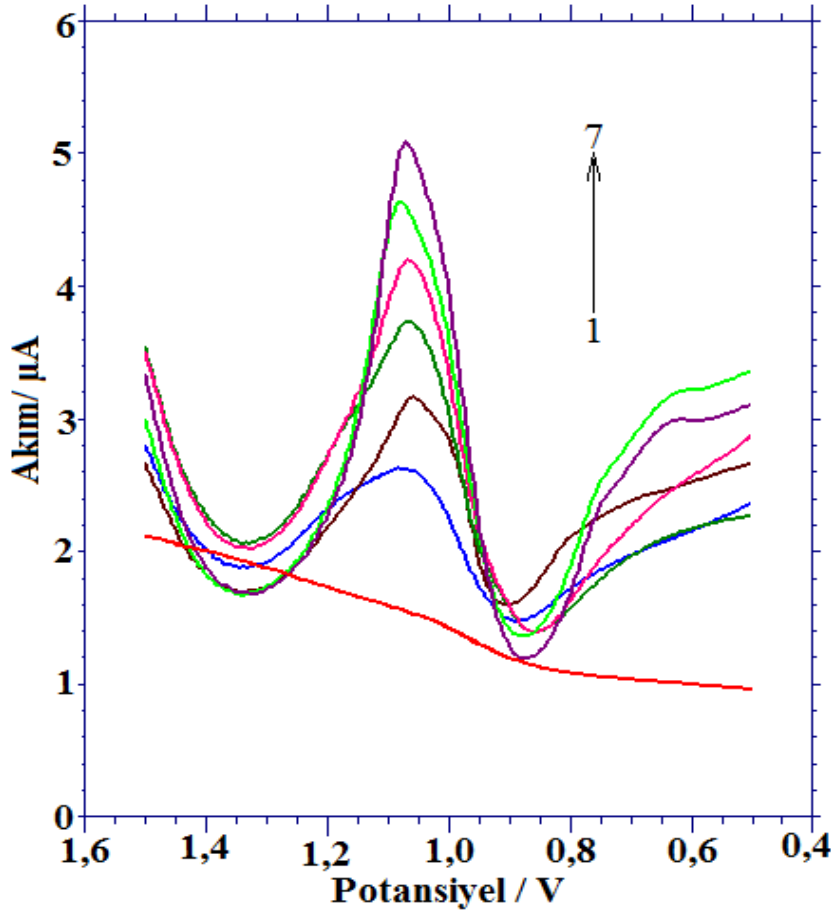


Şekil 6.52. HT/Au elektrodu kullanılarak pH=2,0 H₂SO₄ ortamında içme suyunda Fe²⁺ ilaveleri ile elde edilen standart ekleme grafiği

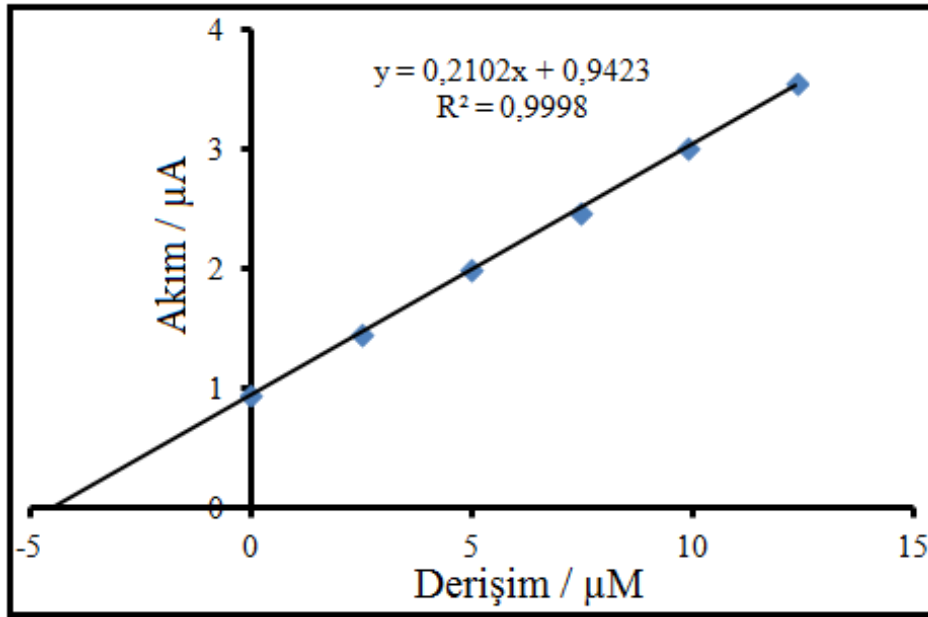
HT/Au Elektrot ile Keçiboynuzu Pekmezinde Fe²⁺ Tayini

HT/Au elektrot kullanılarak keçiboynuzu pekmezinde Fe²⁺ tayini yapmak amacıyla, pH=2,0 HClO₄ ortamında 25 µL pekmez ilave edilmiş ve bunun üzerine 1x10⁻³ M Fe²⁺ standart çözeltisi ilaveleri yapılmıştır. Bu işlem 5 kez tekrarlanmış ve çizilen grafiklerin her birinden elde edilen veriler değerlendirilerek Çizelge 6.31'de sonuçlar verilmiştir. Bu 5 tekrarın voltamogramları ve standart ekleme grafiklerinin her biri verilmemiş sadece birer tane örnek verilmiştir. HT/Au elektrot için verilen voltamogram Şekil 6.53'de, standart ekleme grafiği de Şekil 6.54'de verilmiştir.

Eklenen keçiboynuzu pekmezinde Fe²⁺ derişimi 1,84x10⁻³ M'dır. Hücrede bulunan destek elektrolit üzerine ilavesi ile hücre içindeki derişimi 4,60x10⁻⁶ M olmuştur.



Şekil 6.53. HT/Au elektrodu ile keçiyoynuzu pekmezinde Fe^{2+} miktarının tayini için ilavelerle elde edilen SWV voltamogramları; 1) $\text{pH}=2,0$ H_2SO_4 , 2) 1 + 25 μL keçiyoynuzu pekmezi, 3) 2 + 25 μL 1×10^{-3} M Fe^{2+} çözeltisi, 4) 3 + 25 μL 1×10^{-3} M Fe^{2+} çözeltisi, 5) 4 + 25 μL 1×10^{-3} M Fe^{2+} çözeltisi, 6) 5 + 25 μL 1×10^{-3} M Fe^{2+} çözeltisi, 7) 6 + 25 μL 1×10^{-3} M Fe^{2+} çözeltisi



Şekil 6.54. HDT/Au elektrodu ile pH=2,0 H_2SO_4 ortamında keşiboynuzu pekmezine Fe^{2+} ilaveleri ile elde edilen standart ekleme grafiği

Çizelge 6.31. HDT/Au ve HT/Au elektrotları kullanılarak içme suyu ve keşiboynuzu pekmezi örneklerinde Fe^{2+} tayini için elde edilen veriler

Elektrot	İçme Suyu			Keşiboynuzu Pekmezi		
	Bilinen (μM)	Bulunan $\pm t \cdot s / \sqrt{N}$ (μM)	% Hata	Bilinen (μM)	Bulunan $\pm t \cdot s / \sqrt{N}$ (μM)	% Hata
HDT/Au	8,52	8,40 $\pm$ 0,15	-1,41	4,60	4,54 $\pm$ 0,06	-1,30
HT/Au	8,52	8,65 $\pm$ 0,24	1,52	4,60	4,55 $\pm$ 0,09	-1,09

* %90 güven seviyesinde 5 deney sonucu için

Üretici firma tarafından verilen içme suyu ve keçi boynuzu pekmezinin bileşimleri Çizelge 6.32'dedir. Bulunan Fe^{2+} derişimleri içme suyunda HDT/Au ve HT/Au elektrotları ile sırasıyla 0,136 $\pm$ 0,002 ve 0,140 $\pm$ 0,003 mg/L; keçi boynuzu pekmezinde ise 25,46 $\pm$ 0,34 ve 25,51 $\pm$ 0,34 mg/100g pekmez değerlerindedir.

Çizelge 6.32. Üretici firma tarafından verilen içme suyu ve keçi boynuzu pekmezinin bileşimleri

	İçme Suyu (mg/L)	Keçi boynuzu Pekmezi (mg/100g)
Florür	0,150	-
Kalsiyum	54,720	314,9
Magnezyum	15,130	55,6
Klorür	1,640	-
Bikarbonat	119,000	-
Potasyum	0,600	1057,3
Sodyum	3,560	-
Demir (II)	0,138	25,8
Sülfat	12,100	-
Fosfor	-	77,8

Modifiye yüzeylerin uygulanabilirliğini tayin etmek amacıyla sentetik çözeltilerde ve gerçek örnek ortamları olan içme suyu ve keçi boynuzu pekmezinde Fe^{2+} tayini yapılmıştır. Düşük hata değerleriyle bulunan sonuçlar, yapımı oldukça kolay, ucuz ve hızlı olan modifiye elektrotların tayinlerde rahatlıkla kullanılabileceğini göstermiştir.

6.3.12. HDT/Au ve HT/Au elektrotları ile gerçek numunede Fe^{2+} tayini için t testinin uygulanması

t testi, bir türün tayini için kullanılan bir yöntemde sapma eğiliminin olup olmadığını saptamak için kullanılır. μ_0 değeri, türün numune içindeki bilinen derişimi; $\bar{X}$, N kez tekrarlanan deneyde elde edilen verilerin ortalaması ve s, standart sapma olmak üzere deneysel t değeri Eşitlik 6.8'de verilen formül ile hesaplanır (Skoog, West, Holler, Crouch, 2004).

$$t = \frac{\bar{X} - \mu_0}{\frac{s}{\sqrt{N}}} \quad (6.8)$$

Eşitlik 6.8 kullanılarak elde edilen t değeri ile hesap yapılacak olan olasılık seviyesi için verilen t_{kri} değeri kıyaslanarak yorum yapılır. İçme suyu ve keçiyoynuzu pekmezinde bulunan Fe^{2+} 'nin tayininde kullanılan HDT/Au ve HT/Au elektrotları ile bulunan deneysel sonuçlara t testi uygulanmış ve hesaplanan t değerleri Çizelge 6.33'de verilmiştir.

Çizelge 6.33. İçme suyu ve keçiyoynuzu pekmezinde bulunan Fe^{2+} tayininin HDT/Au ve HT/Au elektrotları ile elde edilen değerleri için hesaplanan standart sapma, t değerleri ve sapma eğilimi değerleri

	İçme Suyu			Keçiyoynuzu Pekmezi		
	Standart sapma*	t değeri	Sapma eğilimi ($\bar{X} - \mu_0$)	Standart sapma*	t değeri	Sapma eğilimi ($\bar{X} - \mu_0$)
HDT/Au	0,16	-1,68	-0,12	0,06	-2,24	-0,06
HT/Au	0,25	1,16	0,13	0,09	-1,24	-0,05

*Tekrarlanan 5 deney sonucu için

%95 güven seviyesi ve serberstlik derecesinin (N-1) 4 olduğu durumda t_{kri} değeri 2,78'dir. (Skoog, West, Holler, Crouch, 2004). HDT/Au ve HT/Au elektrotları ile keçiyoynuzu pekmezinde ve HDT/Au elektrodu ile içme suyunda $t > -t_{kri}$ şartı sağlanmaktadır. Bu sonuçlar negatif sapma olduğunun göstergesidir. İçme suyunda HT/Au elektrot ile yapılan deney sonucunda $\bar{X} > \mu_0$ durumu vardır. Bu durumda $t < t_{kri}$ şartı sağlanmıştır.

Elde edilmiş olan tüm bu sonuçlar, %95 güven seviyesinde, deneysel yolla bulunan ortalama değer ile gerçek değer arasında önemli bir farklılığın olmadığını ve deneysel ortalama değer ile gerçek değer bu güven seviyesinde birbiri ile uyumlu olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Sapma eğilimi değerinin pozitif değerde olması sapmanın pozitif sapma olduğunun, negatif değerde olması ise negatif sapmanın olduğunun göstergesidir.

7. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu tez çalışması, üç temel araştırma kısmından oluşmaktadır. Birinci aşamada, kaplama maddesi olarak kullanılan HDT ve HT'nin, Au elektrot yüzeyine tutunabilmesi için gerekli olan en düşük bekleme süresi belirlenmiştir. Ayrıca yüzeyin modifikasyonu için, bu maddelerin uygun olan derişim değeri belirlenmiştir. Bekleme süresinin belirlenebilmesi için, kapasitif akım ölçümleri yapılmış ve çeşitli bekleme süreleri için kapasitans değerleri bulunmuştur. Her iki molekül için, kapasitans değerinin artan bekleme sürelerine karşın azaldığını ve 3 saat sonrasında azalmanın önemsenmeyecek ölçüde olduğu gözlenmiştir. Bu nedenle her iki modifiye yüzey için uygun olan bekleme süresi 3 saat olarak belirlenmiştir. Kaplama çözeltisi olarak kullanılmak üzere HDT ve HT maddeleri etil alkol içerisinde çözülmüş ve kaplama için bu çözeltilerin derişimlerinin 10 mM olması gerektiği belirlenmiştir. Bu değerin tespiti için, çalışmanın ikinci bölümün bir kısmını oluşturan elektrokimyasal karakterizasyon yöntemleri kullanılmıştır.

Çalışmanın ikinci kısmında oluşturulan HDT/Au ve HT/Au elektrotlarının karakterizasyonu elektrokimyasal, spektroskopik ve mikroskopik yöntemler kullanılarak yapılmıştır.

Yüzeyleri temizlenmiş Au elektrotlar, derişimleri 0,1, 1 ve 10 mM olan HDT ve HT çözeltileri kullanılarak hazırlanmış HDT/Au ve HT/Au elektrotlarının elektrokimyasal karakterizasyonu yapılmıştır. CV tekniği ile NaOH, H₂SO₄, ferrisiyanür ve ferrosen ortamlarında HDT/Au ve HT/Au elektrotları kullanarak voltamogramlar alınmıştır. Böylece yalın Au yüzey ve modifiye yüzeyler kullanılarak elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır. Ayrıca modifiye elektrotların kaplanma oranları ve yüzeye tutunan molekül sayıları tespit edilmiştir. 10 mM çözelti kullanarak kaplama yapıldığında elde edilen kaplama oranı, diğer derişimlere göre daha yüksek değerdedir. Bu nedenle kaplama çözeltisinin 10 mM derişimde kullanılmasının uygun olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Ayrıca bu sonuç literatür ile uyumludur.

Elektrokimyasal karakterizasyona, EIS tekniği ile devam edilmiştir. Au, HDT/Au ve HT/Au elektrotlarının yük transfer dirençleri (R_{ct}) sırasıyla 0,036, 1,690 ve 0,160 k Ω olarak tespit edilmiştir. HDT/Au ve HT/Au elektrotlarının R_{ct} değerlerinin Au elektrodundan çok büyük değerde olması Au yüzeyinin HDT ve HT tek tabakaları ile

kaplandığını göstermektedir. R_{ct} değeri kullanılarak standart elektron transfer katsayısı (k_o) değerleri sırasıyla $8,54 \times 10^{-4}$, $1,82 \times 10^{-5}$ ve $1,92 \times 10^{-4}$ cm/s olarak hesaplanmıştır. Au elektrot yüzeyinin HDT ve HT tek tabakaları ile kaplanması sonrasında standart elektron transfer katsayısı değerinde düşüş olmuştur. EIS tekniği ile HDT/Au ve HT/Au elektrotlarının kaplanma oranları %97,75 ve %77,50 olarak bulunmuştur.

HDT/Au ve HT/Au yüzeylerinin karakterizasyonuna XPS yöntemi ile devam edilmiştir. S(2p) pikinin detaylı analizi sonucunda HDT/Au ve HT/Au yüzeylerine ait olarak sırasıyla 161,9 ve 162,1 eV’da görülen pikler tiyol moleküllerinin Au yüzeyine –SH grubundan bağlı olduğunu göstermektedir. HDT/Au elektroduna ait olarak 164,2 eV’ da gözlenen pik, bu bölgede bağlanmamış tiyol moleküllerine karşılık gelmektedir. HT/Au elektroduna ait olarak 162,4 eV bölgesinde bir pik görülmemesi, yapısında serbest olarak –SH bağının olmadığına bir göstergesidir. Ayrıca bu sonuç HDT molekülünün Au yüzeyine tek bir ucunda bulunan -SH grubu ile bağlandığını, diğer -SH grubunun serbest olarak bulunduğunun göstergesidir.

Au, HDT/Au ve HT/Au yüzeyleri SEM ile karakterize edilmiştir. Alınan görüntülerden, Au yüzeyi ile HDT/Au ve HT/Au yüzeylerinin farklılığı anlaşılmaktadır. Bu farklılığı daha iyi görebilmek amacıyla, HDT/Au ve HT/Au yüzeylerinin bir köşeleri jilet ile çizilip tekrar görüntülenmiştir. Oluşturulan çizimin etrafında meydana gelen yığılmalar, Au elektrodun HDT ve HT molekülleri ile modifiye olduğunu göstermektedir.

HDT/Au ve HT/Au yüzeylerinin hidrofobik veya hidrofilik özelliklerinin tespiti için su ile temas açısı ölçümleri yapılmıştır. Au, HDT/Au ve HT/Au yüzeyleri için temas açısı değerleri sırasıyla $56,9 \pm 1,0$, $65,2 \pm 1,1$ ve $71,7 \pm 0,4$ olarak tespit edilmiştir. Au yüzeyine tutunan HDT molekülünün uç kısmında -SH, HT molekülünün uç kısmında -CH₃ grubunun varlığı düşünüldüğünde, HDT/Au yüzeyinin HT/Au yüzeyinden daha hidrofilik olması tutarlı bir sonuçtur. Ayrıca HDT/Au ve HT/Au yüzeylerinin tek tabaka kalınlıkları elipsometri cihazı ile ölçülmüş ve değerler sırasıyla $1,51 \pm 0,25$ ve $1,43 \pm 0,32$ nm olarak bulunmuştur.

Çalışmanın son aşaması, oluşturulan HDT/Au ve HT/Au yüzeylerinin analitik amaçlı kullanımına dayanmaktadır. Öncelikle, Au, HDT/Au ve HT/Au elektrotlar ile 0,1 M pH=7,0 fosfat tamponu ve pH=2,0 H₂SO₄ ortamında, triptofan, histidin, alanin, sistin,

tirozin, dopamin, ürik asit, askorbik asit gibi biyolojik türler ile Hg^{2+} , Cu^{2+} , Tl^+ , U^{4+} , Co^{2+} , Sn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Ag^+ , Fe^{2+} gibi iyonlarının elektrokimyasal davranışları incelenmiştir. Oluşturulan HDT/Au ve HT/Au yüzeylerinin Fe^{2+} iyonunun yükseltgenme pikinin akımını arttırdığı anlaşılmıştır.

Fe^{2+} tayini için uygun olan destek elektrolit ortamları, HDT/Au elektrot ile H_2SO_4 , HT/Au elektrot ile HClO_4 olarak belirlenmiş ve ardından yapılan pH taraması ile uygun olan pH değerinin her iki ortam için de 2,0 olduğuna karar verilmiştir.

HDT/Au ve HT/Au yüzeylerinde Fe^{2+} iyonunun yükseltgenmesinin difüzyon veya adsorpsiyon kontrollü olarak gerçekleştiğini tespit etmek amacıyla tarama hızı çalışması yapılmıştır. Her iki modifiye elektrot ile oluşturulan $\log(i_p)$ - $\log(v)$ grafiğiklerinden elde edilen doğrunun eğim değerlerinden (sırasıyla 0,41 ve 0,40), i_p - $\log v$ grafiklerinin doğrusal olmaması ve i_p - $v^{1/2}$ grafiklerinin doğrusal olmasından dolayı bu olayın difüzyon kontrollü olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

HDT/Au ve HT/Au elektrotları ile artan Fe^{2+} derişimine karşılık elde edilen yükseltgenme pik akımı değerleri grafiğe geçirilerek kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur. HDT/Au elektrodu ile 0,05-38,5 μM derişim aralığında Fe^{2+} iyonunun yükseltgenme pik akımı derişim ile doğrusal olarak artmaktadır ve LOD ile LOQ değerleri sırasıyla 0,016 ve 0,048 μM olarak bulunmuştur. HT/Au elektrodu ile 0,10-25,60 μM derişim aralığında Fe^{2+} iyonunun yükseltgenme pik akımı derişim ile doğrusal olarak artmaktadır. LOD ve LOQ değerleri sırasıyla 0,032 ve 0,096 μM olarak bulunmuştur.

Fe^{2+} tayini için çeşitli iyonların girişim etkileri incelenmiştir. 5 μM Fe^{2+} bulunan hücreye çeşitli türler ilave edilmiş ve her bir ilave ile voltamogram alınıp Fe^{2+} pikinin şekli ve akımında herhangi bir değişim olup olmadığı gözlemlenmiştir. İlaveler en fazla türün derişimi 1M olacak şekilde yani Fe^{2+} derişiminin 200 katını geçmeyecek şekilde yapılmıştır. HDT/Au elektrodu ile Hg^{2+} , Ag^+ , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} iyonlarının derişimlerinin 1 M olduğu ortamda dahi Fe^{2+} pikinde değişiklik olmadığı; Sn^{2+} ve NH_4^+ iyonlarının 10 katından, Cu^{2+} iyonunun 5 katından ve Ca^{2+} , K^+ ve Zn^{2+} iyonlarının 2 katından fazla miktarları Fe^{2+} pikinin akımını değiştirmiştir. İlave edilen türler belirtilen sınır değerlerin üzerindeki derişimlere çıkıldıkça Fe^{2+} pikinin akımında küçülmeye neden olurken, bunlardan KCl ve NH_4Cl ilaveleri Fe^{2+} pikinin akımını artırmaktadır. Hücre içindeki KCl

derişiminin 200 μM (40 kat) olduğu durumda Fe^{2+} pikinin akımı yaklaşık 5 katına çıkmaktadır.

HT/Au elektrodu ile Hg^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} iyonlarının derişimlerinin 1 M olduğu ortamda dahi Fe^{2+} pikinde değişiklik olmadığı; Ag^+ iyonunun 5 katından, Sn^{2+} ve Ca^{2+} iyonunun 5 katından, K^+ iyonunun 4 katından, Cu^{2+} iyonunun 3 katından, NH_4^+ ve Zn^{2+} iyonlarının 2 katından fazla miktarları Fe^{2+} pikinin akımını değiştirmiştir. HT/Au elektrot ile aynı HDT/Au elektrotta olduğu gibi, ilave edilen türler belirtilen sınır değerlerin üzerindeki derişimlere çıkıldıkça Fe^{2+} pikinin akımında küçülmeye neden olurken, bunlardan KCl ve NH_4Cl ilaveleri Fe^{2+} pikinin akımını artırmaktadır. Hücre içindeki KCl derişiminin 200 μM (40 kat) olduğu durumda Fe^{2+} pikinin akımı yaklaşık 5 katına çıkmaktadır.

Girişim etkisi çalışmasının ardından, hücrede destek elektrolit içerisinde çeşitli metal iyonlarının girişim etkisi göstermedikleri derişimlerinin bulunduğu ortam hazırlanmıştır. Bu ortamda Fe^{2+} iyonu için kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur. HDT/Au elektrodu ile pH 2,0 H_2SO_4 ortamında 0,01-11,30 μM derişim aralığında Fe^{2+} iyonunun yükseltgenme pik akımı derişim ile doğrusal olarak artmaktadır. LOD ve LOQ değerleri sırasıyla 0,003 ve 0,009 μM olarak bulunmuştur. HT/Au elektrodu ile pH 2,0 HClO_4 ortamında 0,01-18,80 μM derişim aralığında Fe^{2+} iyonunun yükseltgenme pik akımı derişim ile doğrusal olarak artmaktadır. LOD ve LOQ değerleri sırasıyla 0,004 ve 0,012 μM olarak bulunmuştur.

HDT/Au ve HT/Au elektrotlarının analitik amaçla uygulanabilirliğini tayin etmek amacıyla sentetik ve gerçek numunelerde Fe^{2+} tayini yapılmıştır. Bu amaçla, içeriğindeki Fe^{2+} derişimi üretici firma tarafından verilen keçi boyuzu pekmezi ile içme suyu gerçek numune olarak kullanılmıştır. Sonuçlar değerlendirildiğinde % hata değerleri her iki elektrot için hesaplanmıştır. Düşük hata değerleriyle bulunan sonuçlar, HDT/Au ve HT/Au elektrotlarının Fe^{2+} tayinlerinde rahatlıkla kullanılabileceğini, geliştirilen yöntemin gerçek numunelere uygulanabilirliğini göstermiştir.

HDT/Au ve HT/Au elektrotları ile gerçek numunede Fe^{2+} tayini için t testi uygulanmıştır. Elde edilmiş olan tüm bu sonuçlar, %95 güven seviyesinde, deneysel yolla bulunan ortalama değer ile gerçek değer arasında önemli bir farklılığın olmadığını ve deneysel ortalama değer ile gerçek değerin bu güven seviyesinde birbiri ile uyumlu olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

SAMs yöntemi ile hazırlanan elektrotlar, belirlenen bekleme süresi boyunca, aynı anda çok sayıda elektrodun modifiye edilebilmesine olanak sağlamaktadır. Bu açıdan değerlendirildiğinde bu yöntemle hazırlanan elektrotların yapımı oldukça kolay, ucuz ve hızlıdır.

Sonuç olarak, bu çalışma ile, bir grup tiyol molekülü ile hazırlanan iki modifiye yüzey ile analitik çalışmalarda ön hazırlık gerektirmeden kullanımının mümkün, kolay, pratik ve aynı zamanda da ucuz bir yöntemin geliştirilebilmesi mümkün olmuştur. Ayrıca bu çalışma, hazırlanan modifiye elektrotların çeşitli elektrokimyasal tekniklerin birarada kullanımına olanak sağlaması, modifiye yüzeylerin karakterizasyonunda kullanılan tekniklerin çeşitliliği ve hazırlanan modifiye yüzeylerin kendine uygun bir uygulama alanı bulabilmiş olması dolayısıyla, alanında yeni çalışmalara olanak sağlayabilecek bir araştırma niteliğinde sunulmuştur.

KAYNAKLAR

- Andrews, N.C., Bridgens, K.R. (1998). Disorders of iron metabolism and sideroblastic anemia in: Nathan and Oski's hematology of infancy and childhood. *Philadelphia*, 423-438.
- Bain, C.D., Troughton, E.B., Tao, Y.T., Evall, J., Whitesides, G.M. and Nuzzo, R.G. (1989). Formation of monolayer films by the spontaneous assembly of organic tiyols from solution onto gold. *Journal of the American Chemical Society.*, 111, 321-335.
- Bard, A. J., Faulkner, L. R., (2001). *Electrochemical methods: Fundamentals and applications*. New York: John Wiley and Sons., 304-309, 833.
- Bard, A. J., Faulkner, L.R. (1980). *Electrochemical methods*. New York: *David Haris*, 5-7.
- Barsan, M., Pinto, E.M., and Brett, C.M.A. (2008). Electrosynthesis and electrochemical characterisation of phenazine polymers for application in biosensors. *Electrochimica Acta*, 53, 3973-3982.
- Beamson, G., Briggs, D. (1992). *High resolution XPS of organic polymers*. New York: *Wiley-Inc*.
- Behera, S., Raj, C.R. (2007). Self-assembled monolayers of thio-substituted nucleobases on gold electrode for the electroanalysis of NADH, ethanol and uric acid. *Sensors and Actuators B*, 128(1), 31-38.
- Benschoten, J.J.V., Lewis, J.Y., Heineman, W.R., Roston, D.A., and Kissinger, P.T., (1983). Cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education.*, 60, 772-776.
- Bertini, I., Gray, H. B., Stiefel, E. I., and Valentine, J. S. (2007). *Biological inorganic chemistry*. California: University Science Book, 1432.
- Bethell, D., Brust, M., Schiffrin, D.J., and Kiely, C. (1996). From monolayers to nanostructured materials: an organic chemist's view of self-assembly. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 409, 137-143.
- Bonda, D. J., Lee, H., Blair, J. A., Zhu, X., Perryab, G., and Smith, M. A. (2011). Role of metal dyshomeostasis in Alzheimer's disease. *Metallomics*, 3, 267–270.
- Bozic, R. G., West, A. C., and Levicky, R. (2008). Square wave voltammetric detection of 2,4,6-trinitrotoluene and 2,4-dinitrotoluene on a gold electrode modified with self-assembled monolayers. *Sensors and Actuators B*, 133, 509-515.
- Brett, C.M.A., Brett, A.M.O. (1993). *Electrochemistry, principles, methods and applications*. New York: Oxford University Press.
- Brett, C.M.A., Kresak, S., Hianik, T., and Brett, A.M.O. (2003). Studies on self-assembled alkanetiyol monolayers formed at applied potential on polycrystalline gold electrodes. *Electroanalysis*, 15, 557-565.

- Burdo, J. R., Connor, J. R. (2003). brain iron uptake and homeostatic mechanisms: An overview. *BioMetals*, 16, 63–75.
- Büyükçelebi, T. (2009). *Bazı porfirin türevlerinin elektrokimyasal davranışlarının ve yüzey adsorpsiyonlarının incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Castner, D.G., Kenneth, H., and David, W.G. (1996). X-ray photoelectron spectroscopy sulfur 2p study of organic tiyol and disulfide binding interactions with gold surfaces. *Langmuir*, 12(21), 5083-5086.
- Chen, D., Li, J. (2006). Interfacial design and functionization on metal electrodes through self-assembled monolayers. *Surface Science Reports*, 61, 445-463.
- Cin, Ş., Çavdar, A., Arcasoy, A. (1978). *Değişik sosyo- ekonomik koşullarda çocuk ve gençlerde İz elementlerin incelenmesi (Çinko, demir, bakır ve magnezyum)*. Ankara: Nuray Matbaası.
- Civan, M. (2007). *Bazı organik moleküller ile üretilen Langmuir-Blodgett filmlerin moleküler yapılarının fourier transform kırmızı-altı spektrometresi kullanılarak incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Clegg, R.S., Hutchison, J.E. (1999). Control of monolayer assembly structure by hydrogen bonding rather than by adsorbate–substrate templating. *Journal of the American Chemical Society*, 121(22), 5319–5327.
- Cowan, J.A. (1997). *Inorganic biochemistry: An introduction*. New York: Wiley-VCH, 456.
- Creager, S.E., Olsen, K.G. (1995). Self-assembled monolayers and enzyme electrodes: progress, problems and prospects. *Analytica Chimica Acta*, 307, 277-289.
- Çınar, Ö. (2009). *Çevre kirliliği ve kontrolü*. Ankara: Nobel Yayınevi.
- Damaskin, B. B., Petrii, O. A., and Batrakov, V. V. (1971). Adsorption of organic compounds on electrodes. New York: Plenum Press.
- Deletioğlu, D. (2009). *Bazı polimerik schiff bazlarının elektroanalitik amaçlarla kullanım*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Diaz, A.F. (1983). *In organic electrochemistry, an introduction and a guide*. New York: Marcel Dekker, 1363.
- Elouarzaki, K., Mandoc, L. R. P., Gorgy, K., Holzinger, M., Amarandei, C. A., Ungureanu, E. M., and Cosnier, S. (2015). Synthesis and electrochemical characterization of original “TEMPO” functionalized multiwall carbon nanotube materials: Application to iron (II) detection. *Electrochemistry Communications*, 60, 131-134.
- Erdoğan, G. (2006). *Elektrot yüzeylerine tutturulmuş organik moleküllerin elektrokimyasal tekniklerle pK_a değerlerinin tayini*. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

- Evans, D.H., O'Connell, K.M., Petersen, R.A., Kelly, M.J. (1983). Cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 60, 290-293.
- Federman N. A., Pelegrino, A. C., and Darin, V. A. (2004) Ferrocene: 50 years of transition metal organometallic chemistry- from organic and inorganic to supramolecular chemistry. *Trends in Organometallic Chemistry Research*, 4, 147-169.
- Finklea, H. O. (1996). In *electroanalytical chemistry "A series of advance"*. New York: Marcel Dekker, 19,166.
- Finklea, H.O., Avery, S., and Lynch, M. (1987). Blocking oriented monolayers of alkyl mercaptans on gold electrodes. *Langmuir*, 3, 409-413.
- Freeman, R.G., Grabar, K.C., Guthrie, A.P., Allison, K.J., Bright, R.M., Davis, J.A., Hommer, M.B., Jackson, M.A., Smith, P.C., Walter, D., and Natan, M.J. (1995). Self-assembled metal colloid monolayers: An approach to sers substrates. *Science*, 267(5204), 1629-1632.
- Ganesh V., Pandey, R.R., Malhotra, B.D., and Lakshminarayanan, V. (2008). Electrochemical characterization of self-assembled monolayers (SAMs) of thiophenol and aminothiophenols on polycrystalline Au: Effects of potential cycling and mixed SAM formation. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 619–620, 87–97.
- Ghilane, J., Martin, P., Randriamahazaka, H., and Lacroix, J.C. (2010). Electrochemical oxidation of primary amine in ionic liquid media: Formation of organic layer attached to electrode surface. *Electrochemistry Communications*, 12, 246-249.
- Gholivand, M.B., Geravandi, B., and Parvin, M.H. (2011). Anodic stripping voltammetric determination of iron(II) at a carbon paste electrode modified with dithiodianiline (DTDA) and gold nanoparticles (GNP). *Electroanalysis*, 3, 1345-1351.
- Gorman, C.B., Biebuyck, H.A., and Whitesides, G.M. (1995). Control of the shape of liquid lenses on a modified gold surface using an applied electrical potential across a self-assembled monolayer. *Langmuir*, 11, 2242-2246.
- Goyal, R.N., Kumar, N., and Singhal, N.K. (1998). Oxidation chemistry and biochemistry of indole and effect of its oxidation product in albino mice. *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*, 45, 47-53.
- Gökdoğan, Ö., (2004). *Polivinilferrosen modifiye elektrotlarda oksijenin elektrokimyasal indirgenmesinin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta..
- Gübbük, H. İ. (2006). *Tek moleküllü tabakaların fonksiyonelleştirilmesi ve uygulamaları*, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Haas, J. D., Brownlie, T. (2001). Iron deficiency and reduced work capacity: A critical review of the research to determine a causal relationship. *Journal of Nutrition*, 131, 676–688.

- Hamman, C.H., Hamnet, A., and Vielstich, W. (1998). *Electrochemistry*, Weinheim: Wiley-VCH, 236-244.
- Holmes-Farley, S.R., Reamey, R.H., McCarthy, T.J., Deutch, J., and Whitesides, G.M. (1985). Acid–base behavior of carboxylic-acid groups covalently attached at the surface of polyethylene-the usefulness of contact-angle in following the ionization of surface functionality. *Langmuir*, 1, 725–740.
- Hostetler, M.J., Murray, R.W. (1997). *Colloids and self- assembled monolayers. Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2, 42-50.
- Huang, X.R., Huang, Z.T. (1998). Preparation of Asymmetric Alumina Membrane by Sol-Gel Techniques. *Journal of Inorganic Material*, 13(4) 534-546.
- Huanga, Q., Hui, R., Wang, B., and Zhang, J. (2007). A review of AC impedance modeling and validation in SOFC diagnosis. *Electrochimica Acta*, 52, 8144-8164.
- Hutton, E.A., Hocevar, S.B., Mauko, L., and Ogorevc, B. (2006). Bismuth film electrode for anodic stripping voltammetric determination of tin. *Analytica Chimica Acta*, 580, 244–250.
- John, S. A., Sagara, T. (2009). Short-time preparation and electrochemical properties of a single layer of tetraoctylammonium bromide capped Au nanoparticles on ditiyol self-assembled monolayer-modified Au electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 633, 175–181.
- Kissinger, P.T., Heineman, W.R. (1983). Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 60, 702-706.
- Kobayashi, K., Horiuchi, T., Yamada, H., and Matsushige, K. (1998). STM studies on nanoscopic structures and electric characteristics of alkanetiyol and alkaneditiyol self-assembled monolayers. *Thin Solid Films*, 331, 210-215.
- Krivenko, G., Matyushenko, V.I., Stenina, E.V., Sviridova, L.N., Zvereva, G.I., Badamshina, E.R., Kurmaz, V.A., Kotkin, A.S. and Simbirtseva, G.V. (2003). Electrochemical Behavior of Electrodes Containing Single-Walled Nanotubes. *Russian Journal of Electrochemistry*, 39(10), 1137-1140.
- Kudaş, Z. (2010). *Amid grupları içeren aromatik ve heteroaromatik sonlu alkanetiyollerin kendi kendine biriken tek tabakalarının oluşumu ve karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 66.
- Kullapere, M., Seinberg, J. M., Maeorg, U., Maia, G., Schiffrin, D. J., Tammeveski, K. (2009). Electroreduction of oxygen on glassy carbon electrodes modified with *in situ* generated anthraquinone diazonium cations. *Electrochimica Acta*, 54, 1961-1969.
- Li, J., Wu, Z., Wang, H., Shen, G., and Yu, R. (2005). A reusable capacitive immunosensor with a novel immobilization procedure based on 1,6-hexaneditiyol and nano-Au self-assembled layers. *Sensors and Actuators B*, 110, 327–334.

- Lisdat, F., Wollenberger, U., Makower, A., Hörtnagi, H., Pfeiffer D.F.W. (1997). Scheller catecholamine detection using enzymatic amplification. *Biosensors and Bioelectronics*, 12(12), 1199-1211.
- Liu C., Lu, G., Jiang, L., Jiang, L., and Zhou, X. (2006). Study on the electrochemical behavior of dopamine and uric acid at a 2-amino-5-mercapto-[1,3,4] triazole self-assembled monolayers electrode. *Electroanalysis*, 18, 291-297.
- Macdonald, D.D. (2006). Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*, 51, 1376-1388.
- Mahamane, A.A., Guel, B., and Fabre, P-L. (2015). Electrochemical behaviour of iron(II) at a Nafion-1,10-phenanthroline-modified carbon paste electrode: assessing the correlation between preconcentration potential, surface morphology and impedance measurements. *Journal de la Société Ouest-Africaine de Chimie*, 39, 41-56.
- Malone, R.M.R. (2007). *Bio inorganic chemistry - a short course* (2. Bask1). New Jersey: John Wiley and Sons, 544.
- Maurin, G., Bousquet, C., Henn, F., Bernier, P., Almairac, R., and Simon, B. (1999). Electrochemical intercalation of lithium into multiwall carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 312, 14-18.
- Mazzotta, E., Picca, R.A., Malitesta, C., Piletsky, S.A., and Piletska, E.V. (2008). Development of a sensor prepared by entrapment of MIP particles in electrosynthesised polymer films for electrochemical detection of ephedrine. *Biosensors and Bioelectronics*, 23, 1152-1156.
- McEnaney, B. (1999). *Structure and bonding in carbon materials, carbon materials for advanced technologies*. Amsterdam: Pergamon, 1-33.
- McEwen, G.D., Chen, F., and Zhou, A. (2009). Immobilization, hybridization, and oxidation of synthetic DNA on gold surface: Electron transfer investigated by electrochemistry and scanning tunneling microscopy. *Analytica Chimica Acta*, 643, 26-37.
- Medard, C., Morin. M. (2009). Chemisorption of aromatic tiyols onto a glassy carbon surface. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 632(1-2), 120-126.
- Merli, D., A., Profumo, and Dossi, C. (2012). An analytical method for Fe(II) and Fe(III) determination in pharmaceutical grade iron sucrose complex and sodium ferric gluconate complex. *Journal of Pharmaceutical Analysis*, 2(6), 450-453.
- Moon, J., Kang, T., Oh, S., Choi, I., Hong, S., Yi, J. (2007). Interfacial kinetic enhancement of metal ion adsorption on binary mixed self-assembled monolayers. *Applied Surface Science*, 253, 7554-7558.
- Nowak, K., Bobrowski, A. (2005). Application of the bismuth film electrode for catalytic adsorptive stripping potentiometric determination of cobalt in dimethylglyoxime-nitrite system. *Analytical Letters*, 38, 1887-1897.

- Oh, S. Y., Chung, C. M., Kim, D. H., Lee, S. G. (2008). Characteristics and fabrication of oligophenyleneethynylene tiyol self-assembled monolayers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 313-314, 600-603.
- Okpalugo, T.I.T., Papakonstantinou, P., Murphy, H., McLaughlin, J., and Brown, N.M.D. (2005). High resolution XPS characterization of chemical functionalised MWCNTs and SWCNTs. *Carbon*, 43, 153-16.
- Oyamatsu, D., Fujita, T., Arimoto, S., Munakata, H., Matsumoto, H., and Kuwabata, S. (2008). Electrochemical desorption of a self-assembled monolayer of alkanetiyol in ionic liquids. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 615, 110–116.
- Özbek, Z. (2007). *Kalikseren maddelerinin ince film ve elektrik özellikleri*, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- Öztekin, Y., Ramanaviciene, A., and Ramanavicius, A. (2011). Electrochemicalcopper (II) sensor based on self-assembled 4-amino-6-hydroxy-2-mercaptopyrimidine monohydrate. *Sensors and Actuators B*, 155, 612-617.
- Pejcic, B., Marco, R.D. (2004). Characterization of an AgBr–Ag₂S–As₂S₃–HgI₂ ion-selective electrode membrane: a X-ray photoelectron and impedance spectroscopy approach. *Applied Surface Science*, 228, 378–400.
- Pithadia, A.S., Lee, M.H. (2012). Metal-Associated amyloid species in Alzheimer's disease. *Current Opinion in Chemical Biology*, 16, 67–73.
- Ponka, I., (1997). Tissue spesific regulation of iron metabolism and heine synthesis: Distinct control mechanisms in erythroid cells. *Blood*, 88, 1, 1-7.
- Ponka, P., (1988). Beaumont C, Richardson R: Ffunction and Regulation of Transferrin an Ferritin. *Seminers in Hematology*. 35: 1, 35-54.Profumo, A., Merli, D., Pesavento, M. (2006). Self-assembled monolayer modified gold electrodes for traces Cu(II) determination. *Analytica Chimica Acta*, 557, 45–51.
- Queiroz, S.L., De Araujo, M.P., Batista, A.A., MacFarlane, K.S., and James, B.R. (2001). Synthesis of [RuCl₂(dppb)(PPh₃)] and identification of the cis- and trans-[RuCl₂(dppb)(phen)] geometrical isomers via P-31{H-1} NMR spectroscopy - An undergraduate experiment for inorganic chemistry. *Journal of Chemical Education*, 78, 87-89.
- Rahman, M.A., Won, M.S., and Shim, Y.B. (2003). Characterization of an EDTA bonded conducting polymer modified electrode: its application for the simultaneous determination of heavy metal ions. *Analytical Chemistry*. 75, 1123-1129.
- Raj, C.R., Ohsaka, T. (2003). Voltammetricdetection of uricacid in the presence of ascorbicacid at a goldelectrode modifiedwith a self-assembledmonolayer of heteroaromatictiyol. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 540, 69-77.
- Raj, M.A., Revin, S.B., and John, S.A. (2011). Selective determination of 3,4-dihydroxyphenyl acetic acid in the presence of ascorbic acid using 4-(dimethylamino)pyridine capped gold nano particles immobilized on gold electrode. *Colloids and Surfaces B: Bio Interfaces*, 87, 353-360.

- Reese, S., Fox, M.A. (1998). Self-Assembled Monolayers on Gold of Tiyols Incorporating Conjugated Terminal Groups. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(49), 9820–9824.
- Ribaut, C., Reybier, K., Torbiero, B., Launay, J., Valentin, A., Reynes, O., Fabre, P.L., and Nepveu, F. (2008). Strategy of red blood cells immobilisation onto a gold electrode: Characterization by electrochemical impedance spectroscopy and quartz crystal microbalance. *Innovation Et Technologie En Biologie Et Médecine, Une Revue De Technologie Biomédicale*, 29(2-3), 141–148.
- Rieley, H., Kendall, G.K., Zemicael, F.W., Smith, T.L., and Yang, S. (1998). X-ray studies of self-assembled monolayers on coinage metals. 1. alignment and photo oxidation in 1,8-octanedithiol and 1-octanethiol on Au. *Langmuir*, 14(18), 5147-5153.
- Sabatani, E., Rubinstein, I. (1987). Organised self-assembling monolayers on electrodes. 2. Monolayer-based ultramicroelectrodes for the study of very rapid electrode kinetics. *The Journal of Physical Chemistry*, 91, 6663-6669.
- Sabatani, E., Rubinstein, I., Maoz, R., and Sagiv, J. J. (1987). Organized Self-Assembling Monolayers on Electrodes. 1. Octadecyl Derivatives on Gold. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 219, 365-371.
- Sarı, H. (2005). Langmuir-Blodgett (LB) filmler için elektrot fabrikasyonu ve bu türden yarıiletken filmlerin elektriksel ölçümleri, *Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri*, 2003-07-45-016, Ankara.
- Schiller, C.A., Richter, F., Gulzow, E., and Wagner, N. (2001). Validation and evaluation of electrochemical impedance spectra of systems with states that change with time. *The Journal of Physical Chemistry*, 3, 374-378.
- Schneider, T.W., Buttry, D.A. (1993). Electrochemical quartz crystal microbalance studies of adsorption and desorption of self-assembled monolayers of alkyl tiyols on gold. *Journal of the American Chemical Society*, 115, 12391-12397.
- Sedeva, I.G., Fornasiero, D., Ralston, J., and Beattie, D.A. (2009). The Influence of Surface Hydrophobicity on Polyacrylamide Adsorption. *Langmuir*, 25(8), 4514-4521.
- Shervedani, R.K., Hatefi-Mehrjardi, A., (2009). Comparative electrochemical behavior of glucoseoxidase covalently immobilized on mono-, di- and tetra-carboxylic acid functional Au-tiyol SAMs via anhydride-derivatization route. *Sensors and Actuators B*, 137, 195–204.
- Shervedani, R.K., Hatefi-Mehrjardi, A., and Babadi, M.K. (2007). Comparative electrochemical study of self-assembled monolayers of 2-mercaptobenzoxazole, 2-mercaptobenzothiazole, and 2-mercaptobenzimidazole formed on polycrystalline gold electrode. *Electrochimica Acta*, 52, 7051–7060.
- Shervedani, R.K., Yaghoobi, F., Hatefi-Mehrjardi, A., and Siadat-Barzoki, S.M. (2008). Electrocatalytic activities of gold-5-amino-2-mercaptobenzimidazole- M^{n+} self-assembled monolayer complexes (M^{n+} : Ag^+ , Cu^{2+}) for hydroquinone oxidation investigated by CV and EIS. *Electrochimica Acta*, 53, 4185-4192.

- Siegbahn, K. (1981). Atomic, Molecular and Solid State Structure, by Means of Electron Spectroscopy. *Science*, 217, 111.
- Sivanesan, A., Kannan, P., and John, S.A. (2007). Electrocatalytic oxidation of ascorbic acid using a single layer of gold nanoparticles immobilized on 1,6-hexanedithiol modified gold electrode. *Electrochimica Acta*, 52, 8118–8124.
- Sivaraman, G., Sathiyaraja, V., and Chellappa, D. (2014). Turn-on Fluorogenic And Chromogenic Detection of Fe^{3+} and its Application in Living Cell Imaging. *Journal of Luminescence*, 145, 480–485.
- Skoog, D.A., Holler, F.J., and Nieman, T.A. (1998). *Principles of instrumental analysis*. Orlando Florida: Harcourt Brace.
- Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J., Crouch, S.R. (2004). *Analitik kimya temel ilkeler*. (Çev. E. Kılıç, H. Yılmaz). Ankara: Bilim Yayınları. 147, 152-153.
- Smalley, J.F., Feldberg, S.W., Chidsey C.E.D., Linford, M.R., Newton, M.D., and Liu, Y. (1995). The kinetics of electron transfer through ferrocene-terminated alkanedithiol monolayers on gold. *The Journal of Physical Chemistry*, 99, 13141-13149.
- Soemantri, A.C., Pollit, E., and Kim, I. (1985). Iron deficiency anemia and educational achievement, *The American Journal of Clinical Nutrition*, 42, 1111-1228.
- Staden, J.F.V., Matoetoe, M.C. (1998). Simultaneous determination of traces of iron(II) and iron(III) using differential pulse anodic stripping voltammetry in flow-through configuration on a glassy carbon electrode. *Analytica Chimica Acta*, 376, 325-330.
- Su, L., Mao, L. (2006). Gold nanoparticle/alkanedithiol conductive films self-assembled onto gold electrode: Electrochemistry and electroanalytical application for voltammetric determination of trace amount of catechol. *Talanta*, 70, 68-74.
- Subramanian, S., Sampath, S. (2007). Enhanced stability of short- and long-chain diselenide self-assembled monolayers on gold probed by electrochemistry, spectroscopy, and microscopy. *Journal of Colloid and Interface Science*, 312, 413–424.
- Sundfors, F., Bobacka, J. (2004). EIS study of the redox reaction of $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ at poly (3,4-ethylenedioxythiophene) electrodes: influence of dc potential and $\text{C}_{\text{OX}} : \text{C}_{\text{Red}}$ ratio. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 569, 135–142.
- Sur, U. K., Subramanian, R., and Lakshminarayanan, V. (2003). Cyclic voltammetric and electrochemical impedance studies on the structure, adsorption kinetics, and barrier properties of some organic dithiol self-assembled monolayers on gold. *Journal of Colloid and Interface Science*, 266, 175–182.
- Süzen, S., Ateş-Alagöz, Z., Demircigil, B.T., and Özkan, S.A. (2001). Synthesis and analytical evaluation by voltammetric studies of some new indole-3- propionamide derivatives. *Farmaco*, 56, 835-840.

- Tacconi, N.R., Rajeshwar, K., and Lezna, R.O. (2006). Electrochemical impedance spectroscopy and UV–VIS reflectance spectroelectrochemistry of Cobalt hexacyanoferrate films. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 587, 42-55.
- Tudos, A.J., Johnson, D.C. (1995). Dissolution of gold electrodes in alkaline media containing cysteine. *Analytical Chemistry*, 67, 557-560.
- Tung, W.S., Daoud, W.A., and Henrion, G. (2013). Enhancement of anatase functionalization and photocatalytic self-cleaning properties of keratins by microwave-generated plasma afterglow. *Thin Solid Films*, 545, 310-319.
- Tural, H., Gökçel, H.İ., and Ertaş, F.N. (2003). *Enstrümental analiz ı elektroanalitik yöntemler*. İzmir: Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, 131.
- Ugo, P., Moretto, L.M., De Boni, A., Scopece, P., and Mazzocchin G.A. (2002). Iron(II) and iron(III) determination by potentiometry and ion-exchange voltammetry at ionomer-coated electrodes. *Analytica Chimica Acta*, 474, 147–160.
- Ulman, A. (1991). *An introduction to ultrathin organic films: From langmuir-blodgett to self-assembly*. NewYork: Academic Press.
- Uzel, C., Conrad, M.E. (1998). Absorption of heme iron. *Seminers in Hematology*. 35(1), 27-34.
- 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 .
- Valerio, E., Abrantes, L.M., and Viana, A.S. (2008). 4-aminothiophenol self- assembled monolayer for the development of a DNA biosensor aiming the detection of cylindrospermopsin producing cyanobacteria. *Electroanalysis*, 20(22), 2467-2474.
- Vasanth, V.S., Chen, S.M. (2005). Electrochemical preparation and electrocatalytic properties of PEDOT/ferricyanide film-modified electrodes. *Electrochimica Acta*, 51, 347-355.
- Viana, A.S., Leupold, S., Eberle, C., Shokati, T., Montforts, F.-P., Abrantes, L.M. (2007). A novel fullerene lipoic acid derivative: Synthesis and preparation of self-assembled monolayers on gold. *Surface Science*, 601, 5062-5068.
- Vinzelberg, H., Zhao, B., Mönch, I., Schumann, J., Schneider, C. M. (2005). Magnetoresistance in cobalt-contacted multi-wall carbon nanotubes. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 290, 1100-1103.
- Wakaya, F., Nagai, T., Gamo, K. (2002). Position Control of Nanotube Using Patterned Electrode and Electric Field. *Microelectronic Engineering*, 63, 27-31.
- Wang, J. (2000). *Analytical electrochemistry* (2nd Edition). New York: John Wiley and Sons. Inc.
- Wang, J. (2006). *Analytical electrochemistry* (3rd Edition). New Jersey: John Wiley and Sons., 134-135.

- Wang, J., Yang, S., Chen, M., and Xue, Q. (2004). Preparation and characterization of arachidic acid self-assembled monolayers on glass substrate coated with sol-gel Al_2O_3 thin film. *Surface and Coatings Technology*, 176, 229-235.
- Wang, Q., Jiang, N., Li, N. Q. (2001). Electrocatalytic response of dopamine at a thiolactic acid self-assembled gold electrode. *Microchemical Journal*, 68, 77-85.
- Widrig, C. A., Chung, C., Porter, M. D. (1991). Electrochemical desorption of n-alkanethiol monolayers from polycrystalline Au and Ag electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 310, 335-359.
- Wink, T., van Zuilen, S. J., Bult, A., and van Bennekom, W. P. (1997). Self-assembled monolayers for biosensors, *Analyst*, 122, 43-50.
- Woods, R., Hope, G.A., and Watling, K. (2000). A SERS spectroelectrochemical investigation of the interaction of 2-mercaptobenzothiazole with copper, silver and gold surfaces. *Journal of Applied Electrochemistry*, 30, 1209-1222.
- Yang, G. F., Liu, Z. M., and Lu, A. (2001). Syntheses and biological activity of 5,7-dimethyl-1,2,4-triazolo[1,5-a]pyrimidine-2-thioacetohydrazones. *Acta Chimica Sinica*, 59, 594-599.
- Yang, M., Zhang, Z. (2004). Impediment to heterogeneous electron transfer reactions of redox-active species by alkanedithiol self-assembled monolayers with and without an adlayer of Au nanoparticles. *Electrochimica Acta*, 49, 5089-5095.
- Ye, X., Yang, Q., Wang, Y., and Li, N. (1998). Electrochemical behaviour of gold, silver, platinum and palladium on the glassy carbon electrode modified by chitosan and its application. *Talanta*, 47, 1099-1106.
- Yılmaz, B. (2000). *Fizyoloji ders kitabı*, Ankara: Ankara Üniversitesi Yayınları.
- Zhao, J., Zhao, F., Chen, Z. and Zeng, B. (2005). Influence of cationic surfactants on the voltammetric behavior of methylene blue at a silver electrode. *Electroanalysis*, 17(12), 1071-1077.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : Tabanlıgil Calam, Tuğba
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 07.06.1984, Ankara
 Medeni hali : Evli
 Telefon : 0 (533) 323 09 02
 E-mail : ttabanligil@gazi.edu.tr
 tugbatabanligil@gmail.com



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Doktora	Gazi Üni., FBE, Kimya ABD.	Devam Ediyor
Yüksek lisans	Gazi Üni., FBE, Kimya ABD.	2010
Yüksek lisans	Gazi Üni., Eğit.Bil.Ens., Kimya Öğr. ABD.	2007
Lisans	Gazi Üni., FEF, Kimya. ABD.	2005
Lise	Çankaya Lisesi	2001

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2009-2011	Gazi Üniversitesi	Uzman
2011-halen	Gazi Üniversitesi	Öğretim Görevlisi

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

Hasdemir, E., Tabanlıgil, T. (2011). The determination of dopamine and uric acid with the presence of other using square wave voltammetry. *Gazi University Journal of Gazi Educational Faculty*, 3(779-795).



GAZİ GELECEKTİR..