

**GRAFENLE MODİFİYE EDİLMİŞ CAMSI KARBON ELEKTROT
KULLANILARAK ALTININ ANODİK VE KATODİK SIYIRMA
VOLTAMETRİSİ YÖNTEMLERİYLE TAYİNİ**

Melike KARAKAYA

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**AĞUSTOS 2013
ANKARA**

Melike KARAKAYA tarafından hazırlanan “GRAFENLE MODİFİYE EDİLMİŞ CAMSI KARBON ELEKTROT KULLANILARAK ALTININ ANODİK VE KATODİK SIYIRMA VOLTAMETRİSİ YÖNTEMLERİYLE TAYİNİ” adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Hüseyin ÇELİKKAN

.....

Tez Danışmanı, Kimya Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. M. Abdulkadir AKAY

.....

Kimya Anabilim Dalı, Ankara Üniversitesi

Doç. Dr. Mehmet Sayim KARACAN

.....

Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Doç. Dr. Hüseyin ÇELİKKAN

.....

Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Tez Savunma Tarihi: 06.08.2013

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Şeref SAĞIROĞLU

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Melike KARAKAYA

**GRAFENLE MODİFİYE EDİLMİŞ CAMSI KARBON ELEKTROT
KULLANILARAK ALTININ ANODİK VE KATODİK SIYIRMA
VOLTAMETRİSİ YÖNTEMLERİYLE TAYİNİ
(Yüksek Lisans Tezi)**

Melike KARAKAYA

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Ağustos 2013**

ÖZET

Bu çalışmada, ticari öneme sahip bir metal olan altının elektrokimyasal analizi için grafen esaslı bir elektrot malzemesi geliştirilmiştir. Hazırlanışı ve karakterizasyonu detaylı biçimde çalışılan grafen malzemesiyle modifiye edilmiş camsı karbon elektrodun, dönüşümlü voltametri yöntemiyle altın (III)' e karşı duyarlı olduğu görülmüştür. Altın (III) iyonlarına karşılık ölçülen katodik ve anodik cevap ön biriktirme işlemiyle artırılmış, biriktirme için en uygun şartlar belirlendikten sonra anodik cevabın duyarlılığının katodiğe oranla 2 ile 12 kat daha fazla olduğu görülmüştür. Anodik diferansiyel puls sıyırma yöntemiyle altın tayini duyarlılığının, anodik sıyırma voltametrisine göre 66 kat daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Anodik sıyırma voltametrisi yöntemiyle bazı iyonların Altın (III)'ın anodik pikleri üzerine olan pozitif ve negatif girişim etkileri tespit edilmiştir. Katodik sıyırmada önderiştirmeyi artırmak için grafene kompleksleştirici olarak ilave edilen rodamin-B ve naftilamin ise duyarlılığı ancak birkaç kat artırmıştır. Duyarlık çalışmaları sonrasında diferansiyel puls anodik sıyırma yöntemlerinin yüksek duyarlılığı nedeniyle ilgili yöntemin validasyonu çalışılmıştır. Diferansiyel puls anodik sıyırma voltametrisi için 0,18 - 0,80 μM ve 0,80 - 7,2 μM olmak üzere iki doğrusal çalışma aralığı tespit edilmiştir. Birinci ve ikinci

Çalışma aralıkları için LOD değerleri sırasıyla 0,05 ve 0,014 μM , LOQ değerleri ise sırasıyla 0,18 ve 0,80 μM olarak bulunmuştur. Belirlenen şartlar altında uygulanan yöntemin güvenilirliği, tekrarlanırlığı ve kesinliği yüksektir.

Bilim Kodu : 201.1.004

Anahtar Kelimeler : Grafen sentezi, grafen elektrot, altının elektrokimyasal tayini

Sayfa Adedi : 124

Tez Yneticisi : Do. Dr. Hüseyin ÇELİKKAN

**ANODIC AND CATHODIC STRIPPING VOLTAMMETRIC
DETERMINATION OF GOLD USING GRAPHENE MODIFIED GLASSY
CARBON ELECTRODE
(M.Sc. Thesis)**

Melike KARAKAYA

**GAZİ UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
August 2013**

ABSTRACT

In this study, a graphene based electrode material was developed for the electrochemical analysis of gold which has prominent commercial importance. It was seen via cyclic voltammetry method that glassy carbon electrode modified with graphene material, whose preparation and characterization had been studied extensively, was sensitive to Au (III). Anodic and cathodic responses measured due to Au (III) ions were amplified by pre-deposition process, and after determining the optimum conditions for deposition it was seen that the anodic response's sensitivity in proportion to the cathodic one was 2 to 12 times higher. Gold detection sensitivity via anodic differential pulse stripping method was found to be 66 times higher with respect to anodic stripping voltammetry. Interference effects of some ions over anodic peaks of Au (III) in positive and negative directions were determined by anodic stripping voltammetry method. Rhodamine-B and naphthylamine added in graphene as complexing agents to increase presaturation during cathodic stripping had increased sensitivity only few fold. After the sensitivity studies, due to the higher sensitivity of differential pulse anodic stripping method validation of the corresponding method was done. For the differential pulse anodic stripping voltammetry, two linear

working ranges of 0,18 - 0,80 μM and 0,80 - 7,2 μM were specified. For the first and second working ranges, LOD values of 0,05 and 0,014 μM , and LOQ values of 0,18 and 0,80 μM were found, respectively. Under these determined conditions, the reliability, repeatability and precision of the applied method are quite high.

Science Code : 201.1.004

Key Word : Graphene, glassy carbon electrode, modification, gold determination, voltammetry.

Page Number : 124

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Hüseyin ÇELİKKAN

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamda oldukça büyük bir paya sahip olan, hakkını ödeyemeyeceğim çok değerli hocam Sayın Doç. Dr.Hüseyin ÇELİKKAN'a, emekleri için sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Yüksek lisans çalışmalarım süresince tez çalışmalarımı yönlendirmenin yanı sıra, birey olmanın sorumluluklarını da sürekli hatırlatarak, yaptığım tez çalışmasını değeri ölçülemeyecek kazanımlara dönüştürdüğü için hocama minnet borçluyum.

Laboratuar çalışmalarımda beraber çalıştığım Engin ER, Berna KOÇAK, Ömer ÖZKAYA ve ismini sayamadığım diğer arkadaşlarım, sizlerle çok daha keyifli geçti çalışmalarım. Kimi zaman birbirimize sırtımızı dayadık, telkinlerde bulunduk. İşler ters gittiği zaman öğrendiklerimiz tecrübeleri birbirimize aktardık. Bu stresli dönemlerde verdiğiniz desteğin beni nasıl rahatlattığını tahmin edemezsiniz. İşimle beraber yüksek lisans çalışmalarımı devam ettirdiğim zaman dilimindeki yoğunluğum sebebiyle ihmal ettiğim bütün yakın dost ve arkadaşlarıma desteklerinden ötürü teşekkür ediyorum.

Beni bu yaşa getiren, eğitimim için her türlü fedakarlığı yapmaktan geri durmayan canım annem ve canım babam, sizlerin destekleri sayesinde çalışmalarımı bugün neticelendiriyorum, varlığınız her şeye değer. Tez çalışmalarım süresince çalışmalarıyla tezime katkı sağlamanın yanı sıra, her türlü konuda benden yardım ve desteklerini esirgemeyen sevgili kardeşim Sümeyra KARAKAYA, çok sevdiğim ablam, gözümüzde hiç büyümeyen çok sevgili küçük kardeşim ve canım yeğenim Emir varlığınızla bana yeterince destek oldunuz, iyi ki varsınız.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xiv
RESİMLERİN LİSTESİ.....	xviii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xix
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	5
2.1. Altın	5
2.1.1. Altının temel, fiziksel, kimyasal ve atomik özellikleri	5
2.1.2. Altının özellikleri ve kullanım alanları	9
2.1.3. Üretim yöntemi ve teknoloji.....	11
2.1.4. Altın tayin metotları	15
2.2. Grafen	16
2.2.1. Grafenin yapısı ve bulunuş süreci.....	16
2.2.2. Grafenin karakterizasyonu	20
2.2.3. Grafenin kimyasal yoldan hazırlanması	23
2.2.4. Grafenin elektrokimyasal uygulamaları	24
2.3. Elektroanalitik Yöntemler.....	26
2.3.1. Dönüşümlü voltametri	28

Sayfa

2.3.2. Diferansiyel puls voltametrisi (DPV).....	32
2.3.3. Sıyırma voltametrisi (SV)	34
2.4. Yüzey Karakterizasyon Yöntemleri.....	37
2.4.1. XRD (X ışını kırınımı spektroskopisi)	37
2.4.2. Raman spektroskopisi.....	38
2.4.3. FTIR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrumu)	38
2.4.4. TGA (Termogravimetrik Analiz)	39
2.4.5. XPS (X- Işınları Fotoelektron Spektroskopisi)	39
2.4.6. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu)	40
2.4.7. AFM (Atomik kuvvet mikroskobu).....	41
3. KAYNAK ARAŞTIRMASI	42
4. MATERYAL VE YÖNTEM	47
4.1. Tez Çalışmasında Kullanılan Malzemeler	47
4.1.1. Kimyasal maddeler	47
4.1.2. Kullanılan cihazlar ve elektrotlar	48
4.2. Elektrotlar ve Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanışı	53
4.2.1. Grafen'in hazırlanması.....	53
4.2.2. Destek elektrolit çözeltisi.....	55
4.2.3. Britton-Robinson tamponu	55
4.2.4. Altın çözeltisi	55
4.2.5. Grafen modifiye elektrot.....	55
4.2.6. Kompleksleştirici etkisi deneyinde kullanılan elektrotların ve çözeltilerin hazırlanışı	56

Sayfa

4.3. Elektrokimyasal Ölçümlerin Yapılması	57
5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	58
5.1. Grafen Oksidin ve Grafenin Karakterizasyonu	58
5.1.1. FTIR yöntemi ile grafen ve grafen oksit karakterizasyonu	59
5.1.2. TGA yöntemi ile grafen ve grafen oksit karakterizasyonu	61
5.1.3. XRD yöntemi ile grafen ve grafen oksit karakterizasyonu	62
5.1.4. Raman spektrumu yöntemi ile grafen ve grafen oksit karakterizasyonu	65
5.1.5. AFM yöntemi ile grafen ve grafen oksit karakterizasyonu	68
5.1.6. Grafen ve grafen oksit karakterizasyonu için SEM görüntüleri	69
5.1.7. XPS ile grafen karakterizasyonu	72
5.1.8. Grafenin fiziksel görüntüsü.....	74
5.2. Elektrokimyasal Şartları Belirlemek İçin Yapılan Deneysel Çalışmalar	74
5.2.1. CK elektrot ile grafen modifiye ck elektrotun elektrokimyasal davranışının karşılaştırılması	75
5.2.2. Elektrokimyasal ölçümlere oksijen, tarama hızı ve tarama aralığı etkisi	78
5.3. Katodik Sıyırma Voltametriyle Altın Tayini.....	81
5.3.1. Destek elektrolit etkisi	82
5.3.2. pH Etkisi.....	83
5.3.3. Optimum HCl şartlarında katodik sıyırma voltametri ile tayin.....	87
5.3.4. KNO ₃ destek elektrolitinde tayin.....	88
5.3.5. Grafen derişiminin etkisi.....	90

Sayfa

5.3.6. Kompleksleştirici etkisi	92
5.4. Anodik Sıyırma Voltametrisiyle Altın Tayini	96
5.4.1. Biriktirme potansiyeli	97
5.4.2. Biriktirme süresinin belirlenmesi	99
5.4.3. Anodik Sıyırma Voltametrisi ile optimum şartlarda altın tayini	100
5.4.4. Diferansiyel Puls Voltametrisi	101
5.4.5. İyon girişim etkileri	103
5.5. Elektroanalitik Yöntemin Validasyonu	106
5.5.1. Doğrusal çalışma aralığı	106
5.5.2. Tekrarlanabilirlik	107
5.5.3. Duyarlık	108
5.5.4. Seçicilik	109
5.5.5. Gözlenebilme sınırı	110
5.5.6. Tayin sınırı	110
6. SONUÇLAR	111
KAYNAKLAR	115
ÖZGEÇMİŞ	123

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Temel özellikleri	7
Çizelge 2.2. Fiziksel özellikleri	8
Çizelge 2.3. Atom özellikleri	8
Çizelge 4.1. Kullanılan kimyasal maddeler	47
Çizelge 5.1. Diferansiyel Puls Voltametrisi için belirlenen en uygun cihaz parametreleri	102
Çizelge 5.2. Girişim etkisi iyonları, konsantrasyonları ve pik akımı değişimlerinin yüzdesi	105
Çizelge 5.3. Altın(III) için CK elektrotu yüzeyine modifiye edilmiş grafen elektrotta elde edilen kalibrasyon eğrilerinin değerlendirilmesiyle hesaplanan regresyon parametreleri.....	107
Çizelge 5.4. Katodik ve anodik pikler için altın (III) analizine ait duyarlık sonuçları	109

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Grafen için bal peteğini meydana getiren karbon atomları	17
Şekil 2.2. Karbon allotropları.....	18
Şekil 2.3. Grafen, çok tabakalı grafen ve grafit için raman spektrumlarındaki değişim.....	21
Şekil 2.4. Grafen kaplı elektrodun ferrisiyanür çözeltisindeki tersinir elektrokimyasal davranışı gösteren (düz çizgi) ve destek elektrolit için verdiği (kesikli çizgi) voltammogramlar. Noktalı eğri ise camı karbon elektrodun destek elektrolit içinde verdiği voltamogramı göstermektedir.	25
Şekil 2.5. Ürik asit ve askorbik asit karışımının camı karbon (a) ve grafen modifiye camı karbon elektrot (b) üzerinde verdiği voltamogramlar.	26
Şekil 2.6. Elektroanalitik yöntemlerin sınıflandırılması	28
Şekil 2.7. Dönüşümlü voltametri için uyarma sinyali ve voltamogramı [Wang, 2000, Bard, 2001].....	29
Şekil 2.8. Diferansiyel puls voltametrisinde puls tipi uyarma sinyalinin dalga şekli	33
Şekil 2.9. Sıyırma tekniklerinde potansiyel-zaman profili ve akım potansiyel eğrileri	35
Şekil 5.1. Grafen oksit (kırmızı) ve grafen (mor) için alınan FT-IR spektrumları.	60
Şekil 5.2. Grafit, grafen oksit ve grafen için oksijenli ortamda alınan TGA sonuçları.....	61
Şekil 5.3. Grafit için alınan XRD spektrumu	63
Şekil 5.4. Grafen oksit için alınan XRD spektrumu.....	64
Şekil 5.5. İndirgenmiş grafen oksit (grafen) için alınan XRD spektrumu	64
Şekil 5.6. Grafit için alınan raman spektrumu.	66
Şekil 5.7. Grafen oksit için alınan Raman spektrumu.....	67

Şekil	Sayfa
Şekil 5.8. Grafen için alınan raman spektrumu.	68
Şekil 5.9. Grafen oksite ait XPS sonucu	73
Şekil 5.10. Grafene ait XPS sonucu	73
Şekil 5.11. Şartlandırma öncesi (siyah) ve şartlandırma sonrası (kırmızı) 0,1M KNO ₃ destek elektrolitinde alınan voltamogramlar.....	75
Şekil 5.12. Farklı derişimlerdeki altın(III)'ın, HCl ortamında, grafen modifiye CK elektrotta alınan dönüşümlü voltamogramları (0,5 x 10 ⁻⁴ M, 1,0 x 10 ⁻⁴ M , 1,5 x 10 ⁻⁴ M , 2,0 x 10 ⁻⁴ M ve 2,5 x 10 ⁻⁴ M altın (III) konsantrasyonları	76
Şekil 5.13. Artan altın (III) konsantrasyonlarında CK elektrottan alınan dönüşümlü voltamogramlar (0,5 x 10 ⁻⁴ M, 1,0 x 10 ⁻⁴ M , 1,5 x 10 ⁻⁴ M , 2,0 x 10 ⁻⁴ M ve 2,5 x 10 ⁻⁴ M altın (III) konsantrasyonları	77
Şekil 5.14. Grafen modifiye CK elektrodu için argon gazının geçirildiği (siyah) ve geçirilmediği (yeşil) durumlarda 0,1 M KNO ₃ destek elektrolitinde alınan voltamogramlar	79
Şekil 5.15. Grafen modifiye CK elektrotta 0,05 V ve 0,1 V tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlar	80
Şekil 5.16. Grafen modifiye CK elektrotta 0-1,5V, 0-1,2 V ve 0-1 V potansiyel aralığında tarama yapılarak alınan voltamogramlar	81
Şekil 5.17. 2,0x10 ⁻⁴ M altın (III) iyonu için 1,0 V da 120s biriktirme süresinde 0,1 M KNO ₃ ve 0,1 M HCl destek elektroliti varlığında alınan katodik sıyırma voltamogramları (siyah HCl ve yeşil KNO ₃).	82
Şekil 5.18. Grafen modifiye CK elektrot için 3,0 x 10 ⁻⁴ M altın (III) konsantrasyonunda farklı pH larda alınan voltamogramlar. (pH 2=siyah, pH 4=gri, pH 6=mavi, ph 8=kırmızı ve pH 10=yeşil)	84
Şekil 5.19. Grafen modifiye CK elektrot için pH 2 de 1,0 x 10 ⁻⁴ M - 5,0 x 10 ⁻⁴ M altın (III) konsantrasyonunda alınan voltamogramlar	85
Şekil 5.20. Grafen modifiye CK elektrotta 60 s (siyah),120 s (yeşil) ve 240 s altın (III) konsantrasyonunda alınan voltamogramlar	86

Şekil	Sayfa
Şekil 5.21. Optimum biriktirme süresi ve potansiyeli şartlarında 0,1 M HCl destek elektrolitinde $0,5 \times 10^{-4}$ M ve $3,0 \times 10^{-4}$ M aralığında artan altın(III) konsantrasyonları için alınan katodik sıyırma voltamogramları	87
Şekil 5.22. 0,1 M KNO ₃ destek elektrolitinde artan altın(III) konsantrasyonlarına karşılık katodik yönde alınan voltamogramlar	88
Şekil 5.23. Şekil 5.21 ile aynı şartlarda ancak 0.1 M KNO ₃ destek elektrolitinde artan altın(III) konsantrasyonları için alınan katodik sıyırma voltamogramları	89
Şekil 5.24. 0,2 mg/mL lik grafenle hazırlanan modifiye CK elektrot ile artan altın (III) konsantrasyonuna karşılık alınan katodik sıyırma voltamogramları	91
Şekil 5.25. 0,1 mg/mL lik grafenle hazırlanan modifiye CK elektrot ile artan altın (III) konsantrasyonuna karşılık alınan katodik sıyırma voltamogramları	91
Şekil 5.26. Rodamin-B	92
Şekil 5.27. Naftilamin	92
Şekil 5.28. Grafenle modifiye edilmiş CK elektrot üzerine rodamin-B çözeltisinden damlatılarak alınan altın (III) için alınan voltamogramlar	93
Şekil 5.29. Grafen çözeltisine rodamin-B eklenerek hazırlanan çözelti ile modifiye edilmiş CK elektrotla altın için alınan voltamogramlar ..	94
Şekil 5.30. Grafenle modifiye edilmiş CK elektrot üzerine naftilamin çözeltisinden damlatılarak altın (III) için alınan voltamogramlar .	95
Şekil 5.31. Grafenle çözeltisine naftilamin eklenerek hazırlanan çözelti ile modifiye edilmiş CK elektrotla altın (III) için alınan voltamogramlar	96
Şekil 5.32. 0,4 ile 1,3 V potansiyel aralığında artan altın(III) konsantrasyonları için alınan voltamogramlar	98
Şekil 5.33. 30µL altın konsantrasyonu için 0, 0,2, 0,4, 0,6 ve 0,8 V ile 1,3 V aralığında alınan voltamogramlar ve ölçümlerden elde edilen pik akımı değerlerine ait sütun grafikleri	99

Şekil	Sayfa
Şekil 5.34. Anodik sıyırma voltametrisi için biriktirme süresi tayini (30, 60, 90, 120, 180, 240, 360, 480, 540, 600, 720s biriktirme süreleri)	100
Şekil 5.35. 0,4V ile 1,3V aralığında 300s biriktirme süresinde $1,7 \times 10^{-6}$ M - $4,0 \times 10^{-6}$ M altın(III) için anodik sıyırma voltametrisi yöntemiyle alınan voltamogramlar.....	101
Şekil 5.36. CK elektrot yüzeyine modifiye edilmiş grafen elektrot yüzeyinde altın (III) için DPV yöntemi ile alınan voltamogramlar	103
Şekil 5.37. CK elektrot yüzeyine modifiye edilmiş grafen elektrotta altın(III) için aynı gün içinde yapılan ardışık ölçümlere ait voltamogramlar	108
Şekil 5.38. CK yüzeyine modifiye edilmiş grafen elektrotta, destek elektrolit çözeltisinde, analitin eklenmediği durumda alınan voltamogram	110

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 2.1. Grafen (solda) ve grafit (sağda) ait STM görüntüsü.....	20
Resim 2.2. Kimyasal yoldan hazırlanmış grafene ait AFM görüntüsü.....	22
Resim 4.1. Elektrokimyasal çalışmalarda kullanılan çalışma ünitesi, potansiyostat ve elektrot standı.	48
Resim 4.2. CKE, Ag/AgCl referans elektrot ve Pt karşıt elektrot.....	49
Resim 4.3. Hassas Terazî	50
Resim 4.4. Deiyonize su cihazı	50
Resim 4.5. Santrifüj Cihazı	50
Resim 4.6. Ultrasonik banyo	50
Resim 4.7. Çalışmalarda kullanılan pH metre,etüv ve mikropipet.....	51
Resim 4.8. Grafen karakterizasyonu için kullanılan FT-IR ve TGA cihazı	52
Resim 4.9. Grafen karakterizasyonu için kullanılan XRD ve Raman cihazı .	52
Resim 4.10. Grafen karakterizasyonu için kullanılan AFM ve SEM cihazları	53
Resim 4.11. Grafen karakterizasyonu için kullanılan XPS cihazı	53
Resim 5.1. Grafene ait AFM görüntüsü.....	69
Resim 5.2. Grafit için alınan SEM fotoğrafı	70
Resim 5.3. Grafen oksit için alınan SEM fotoğrafı.....	70
Resim 5.4. Grafen için alınan SEM fotoğrafı.....	71
Resim 5.5 Grafen oksit (solda) ve grafene (sağda) ait fotoğraflar.....	74

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
A	Elektron alanı
c	Kesim noktası
C	Derişim
D	Difüzyon katsayısı
E_p	Pik potansiyeli
i_p	Net pik akımı
K	Parçacığın şekline bağlı sabit
L	Parçacık boyutu
LOD	Gözlenebilme Sınırı
LOQ	Tayin Sınırı
n	Aktarılan elektron sayısı
R^2	Regresyon Katsayısı
v	Tarama hızı
α	Transfer katsayısı
β	Bragg açısı
ΔE_p	Pik potansiyelleri arasındaki fark
ΔI_{PULS}	İki akım arasındaki fark
λ	X ışını dalga boyu

Kısaltmalar	Açıklama
0D	Boyutsuz, nokta
1D	Tek boyutlu
2D	İki boyutlu

Kısaltmalar	Açıklama
3D	Üç boyutlu
AAS	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
AdSV	Adsorptif Sıyırma Voltametrisi
AES	Atomik Emisyon Spektroskopisi
AFM	Taramalı Kuvvet Mikroskobu
AKM	Taramalı Kuvvet Mikroskobu
ASV	Anodik Sıyırma Voltametrisi
ATR	Zayıflatılmış Toplam Yansıma
B.S.S.	Bağıl Standart Sapma
BR	Britton Robinson tamponu
CK	Camsı Karbon
CKE	Camsı Karbon Elektrot
CV	Dönüşümlü Voltametri
DPASV	Diferansiyel Puls Anodik Sıyırma Voltametrisi
DPV	Diferansiyel Puls Voltametrisi
DTV	Doğrusal Tarama Voltametrisi
DV	Dönüşümlü Voltametri
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrumu
GB	Görünür Bölge
GCE	Camsı Karbon Elektrot
GO	Grafen Oksit
HOPG	Yüksek Derecede Yönlenmiş Pirolitik Grafit
IR	Kızılötesi Işın
KAdSV	Katodik Adsorptif Sıyırma Voltametrisi
KSV	Katodik Sıyırma Voltametrisi
OES	Optik Emisyon Spektroskopisi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopisi
STM	Taramalı Tünelleme Mikroskobu
SV	Sıyırma Voltametrisi

Kısaltmalar**Açıklama****TEM**

Geçirimli Elektron Mikroskobu

TGA

Termogravimetrik Analiz

XPS

X ışını Fotoelektron Spektroskopisi

X-Ray

X- Işını

XRD

X ışını Kırınımı Spektroskopisi

1. GİRİŞ

Ticaret hayatının temelini teşkil eden altın bilinen en eski metaller arasında başta gelir. Metalik olarak doğada bulunabilmesi ve parlak görünümü nedeni ile daha ilk çağlarda insanların ilgi odağı olmuştur. Latince adı 'aurum' olan altının simgesi Au ile gösterilir. Altın parlaklığını tüm sıcaklık koşullarında koruduğu ve kararmadığı için kimyagerler arasında soy bir metal olarak nitelendirilir [Aydın, 2006, Philbrook ve ark., 2005, Ebewelle ve ark., 1991].

Altın kararlı bir yapıya sahip olduğu için su ve havadan etkilenmez. Dolayısıyla hiçbir zaman donuklaşmaz, paslanmaz ve kararmaz. Parlak ve sarı renkli bu ağır metalin diğer bir özelliği de saf halde çok yumuşak olması ve dövülerek şekillendirilebilmesidir [Acarkan, 1984, Savitski ve Prince, 1981].

Altının bu ve benzeri özellikleri mali işlerde kullanımının yanı sıra elektronik-bilgisayar endüstrisi, kimya ve ilaç endüstrisi, elektronik devre, uzay araçları, telefon santralleri, dişçilik ve bunlar gibi sağlık ve sanayinin içerdiği birçok alanda kullanımını yaygınlaştırmıştır.

Elektrik ve ısı iletkenliği, sıcakta yükseltgenmemesi, kimyasal aşınmalara karşı dayanımı gibi özellikleri nedeniyle aranan bir metal olan altının, eser miktarda analitik olarak tayin edilmesi önem arzeder.

Altın tayininde bilinen en eski yöntem kupelasyondur. Bu yöntemde kurşun içinde tutulan altının kütlesi 0,01 mg gibi çok düşük bir miktarda gravimetrik olarak tayin edilmelidir. Bu kadara küçük bir miktarın ölçülmesinden gelen ölçüm hataları, kupelasyon yönteminin güvenilirliğini düşüren en önemli faktördür.

Altının aletli analiz yöntemiyle tayini amacıyla moleküler ve atomik spektrofotometrik yöntemlere başvurulur. Bu yöntemlerden moleküler

spektroskopi yönteminde rodamin B [MacNulty ve Woollard, 1955], ditizon [Fischer, 1943] ve 1-naftilamin [Bobtelsky ve Eisenstadter, 1957] gibi kompleksleştiriciler varlığında Au(III) iyonunun kompleksleştirilmesi ve kompleksin görünür bölgede verdiği adsorpsiyona bağlı olarak analiz edilmesi esasına dayanır.

Diğer spektrofotometrik yöntemlerde olduğu gibi Au için de diğer iyonlardan kaynaklanan girişim etkisi, spektrofotometri metodunun seçiciliğini önemli ölçüde azaltır. Moleküler ve atomik spektrofotometrik yöntemlerle yapılan altın tayininde tayin sınırı yaklaşık 100 ppm kadardır ki bu değer altının ticari olarak işlenmesi için sınır değerin çok üstündedir.

Grafen, 0-boyutlu fulleren, 1- boyutlu karbon nanotüp ve 3 boyutlu grafitte ek olarak 2- boyutlu oluşuyla karbon allotropları içerisinde eksik kalan boşluğu doldurmaktadır. sp^2 hibrit orbitallerinden meydana gelen grafen, ilk olarak HOPG (yüksek derecede yönlenmiş pirolitik grafit)' den mekanik ayrıştırma ile hazırlanmıştır [Noveslov ve ark., 2004]. Grafendeki s, p_x ve p_y orbitallerinden meydana gelen hibritler , birbirine σ bağlarıyla bağlı olan karbon atomlarının meydana getirdiği altılı halkalar ile bal peteği tarzında birbirine bağlanarak iki boyutlu yapıyı meydana getirir [Rao ve ark., 2007]. Grafen, yüksek elektron taşıma kabiliyetini ($10,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) [Subrahmanyam ve ark., 2009] bu molekül orbitallerinde bulunan delokalize elektronlara borçludur. Mekanik ayrıştırma dışında tek tabakalı, çift tabakalı veya çok tabakalı (<10 tabaka) grafen, buhar çöktürme yöntemleri [Wu ve ark., 2008], termal bozunma yöntemleri [Park ve Ruoff, 2009] ve kimyasal yöntemlerle [Service, 2009] de hazırlanmaktadır.

Grafenin bir diğer özelliği de çok yüksek yüzey alanına sahip olmasıdır ($2630 \text{ m}^2/\text{g}$). Bu nedenle hem elektrokimyasal uygulamalarda hem de adsorpsiyon yoluyla ayırma yöntemlerinde uygulanabilirliği popüler bir araştırma konusudur.

Grafen, analitik olarak daha çok elektroanalitik yöntemlerde yeni bir elektrot yüzeyi olarak araştırma konusu olmaktadır. Elektrot yüzeyinin modifiye edilerek girişim yapan türün etkisinin ortadan kaldırılması kadar elektrokimyasal reaksiyona ait pik akımını da artırdığından [Zhou, 2009] biyosensörler için uygun bir elektrot malzemesidir [Guo ve ark., 2010]. Ayrıca metalik nanoparçacıklarla elektrokatalitik davranışlardan faydalanılması için de uygun bir platformdur [Li ve ark., 2009].

Tez çalışması kapsamında, camı karbon elektrot yüzeyi grafen ile modifiye edilmiş ve grafenin yüksek yüzey alanına ve oksijenli fonksiyonel gruplara sahip oluşuna bağlı olarak altının, elektrot yüzeyindeki elektrokimyasal davranışı incelenmiştir. Bu kapsamda elektroanalitik yöntem olarak, dönüşümlü voltametri ve diferansiyel puls voltametrisi kullanılmış ve elektrokimyasal parametrelerin belirlenmesi için anodik ve katodik sıyırma yöntemleri geliştirilmiştir.

Bu amaçla grafitin Hummers [Hummers ve Offeman, 1958] metodu ile yükseltgenmesi ve ardından elde edilen grafen oksitin grafene indirgenmesi yöntemi ile modifiye edici madde sentezlenmiş ve pH, derişim, tarama hızı, biriktirme süresi, biriktirme potansiyeli gibi deney koşulları değiştirilerek en uygun analiz parametreleri belirlenmiştir. Geliştirilen yöntemlere ek olarak, çeşitli kompleksleştiricilerin etkisi ve iyonların kimyasal girişim etkisi incelenmiştir.

Bu çalışmada, grafitten hazırlanan grafen oksitin indirgenmesi sonucu elde edilen grafen, damlatma yöntemiyle camı karbon elektrot yüzeyine uygulanmıştır. Bu sayede hazırlanan grafen ile modifiye edilmiş elektrotta, altın iyonlarının potasyum nitrat çözeltisindeki elektrokimyasal davranışı incelenmiştir.

Grafen ile modifiye edilen elektrotlarda önbiriktirme ile yapılan anodik sıyırma voltametrisi yöntemiyle altın için 10^{-6} M- 10^{-7} M gibi düşük konsantrasyonlarda tayin edilmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

Altının temel, fiziksel, kimyasal ve atomik özellikleri, kullanım alanları, üretim yöntemleri ve tayin metotları bu bölümde incelenirken, elektrot yüzeyi olarak kullanılacak grafenin yapısı, bulunuş süreci, karakterizasyonu, kimyasal yoldan hazırlanması ve elektrokimyasal uygulamalarına da yer verilmiştir. Ayrıca altının tayininde geliştirilen elektroanalitik yöntemlere de bu bölümde yer verilmiştir.

2.1. Altın

2.1.1. Altının temel, fiziksel, kimyasal ve atomik özellikleri

Altın, yumuşak, parlak sarı renkte metalik bir elementtir. Altının parlak sarı rengi, asitlere karşı dayanıklılığı, doğada element halinde bulunabilmesi ve kolay işlenebilmesi gibi özellikleri, insanların ilkçağlardan beri altına ilgisini çekmiştir. Altın, parlak sarı rengi ve ışıltısıyla göz alan ağır bir metaldir. Üstelik kolay tepkimeye girmeyen çok kararlı bir element olduğu için havadan ve sudan etkilenmez. Bu yüzden hiçbir zaman paslanmaz, kararmaz ve donuklaşmaz. Bir başka özelliği de saf haldeyken çok yumuşak olmasıdır. Bu nedenle kolayca dövülerek biçimlendirilebilir. Altın bütün bu özellikleriyle tarih boyunca en değerli metallerden sayılmıştır [DPT, 2000].

Tarihte bilinen kayıtlara göre Mısır hükümdarları zamanında M.Ö. 3200 yıllarında, altın darphanelerde eşit boyda çubuklar halinde çekilerek para olarak kullanıldı. Altın kelimesi köken olarak Latince *Aurum* kelimesinden gelmektedir.

Peru'da M.Ö. 2000 yılına ait altın ziynet eşyaları kalıntılarına rastlanmış olup, Amerika kıtasındaki Aztekler ve İnkalara da altına tutkun oldukları bilinmektedir.

Altına önem veren eski medeniyetler arasında; Yunanlıları, İranlıları, Makedonyalıları, Asurları, Sümerleri ve Lidyalıları saymak yerinde olur. M.Ö. 550 yıllarında Lidya Kralı Krezos, altını para olarak (sikke) bastırması ve altının para olarak kullanılmasıyla ticaret artmıştır. Şehirler zenginleşmiş ve dünya yeni bir refah dönemine girmiştir. Türk boylarında İskit ve Sarmatların (M.Ö. 1000) milli kahramanları konu alan altın toka yapımında ileri oldukları bilinmektedir. Dördüncü ve dokuzuncu yüzyıl aralarında ise altın kâse, vazo işçiliğinde en güzel örnekleri vermişlerdir. Bu eserlerden bir kısmı New York, Morgan koleksiyonunda teşhir edilmektedir. Türkler müslümanlığı kabul ettikten sonra altından eşya yapımını azaltmışlardır. Altını sadece süs eşyası yapımında kullanmışlardır.

Altın, dünyanın geniş bir bölümünde düşük konsantrasyonlarda bulunur. Kalaverit (Au_2Te_4), silvanit ($Au_2Ag_2Te_6$) ve krennerit (Au_8Te_6) mineralleri olduğu gibi bakır ve kurşun minerallerinde de eser miktarları bulunabilir. Volkanik kuvarsların içinde, akarsuların kumlu yataklarında toz ve metalik halde bulunur.

Altının kullanım gayesine göre bazı özelliklerini değiştirmek için çeşitli alaşımları yapılmaktadır.

Altın-gümüş alaşımları

% 75 altın, % 25 gümüş alaşımı yeşil renkte olup mücevher yapımında kullanılır. % 40 altın % 60 gümüş alaşımı beyaz renkte ve serttir ve geniş bir kullanım alanına sahiptir.

Altın-nikel alaşımı

Mücevher yapımında kullanılan beyaz altının esasını teşkil eder. Bu alaşımda % 80 altın, % 16 nikel, % 3 çinko ve % 1 bakır kullanılır.

Altın-bakır alaşımı

Çeşitli oranlarda karıştırılarak mücevher yapımında ve para basımında yaygın olarak kullanılır. Kolayca işlenebilir.

Altın-palladyum alaşımı

Kolayca işlenebilir. En fazla sertlik gösterenler % 60-65 palladyum ihtiva edenlerdir. Düşük sıcaklıklardaki yüksek direnci sebebiyle potansiyometre yapımında kullanılır.

Element olarak, periyodik cetvelin 1B alt gurubunda bulunan altının kimyasal sembolü Au, atom numarası 79, atom kütlesi 196,967, özgül kütlesi 19,3, ergime noktası 1063 °C tır. Sarı renkli çok kolay dövülebilen ve şekil verilebilen, elektriği iyi ileten ve çok inert özellikte bir metaldir. Altının bazı fiziksel, kimyasal ve atomik özellikleri Çizelge 2.1, Çizelge 2.2 ve Çizelge 2.3’de verilmiştir [www.wikipedia.org, 2008].

Çizelge 2.1. Temel özellikleri

Atom numarası	79
Element serisi	Geçiş metalleri
Grup, periyot, blok	1B, 6, d
Görünüş	Metalik sarı 
Atom kütlesi	196,966569(4) g/mol
Elektron dizilimi	Xe 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹
Enerji seviyesi başına Elektronlar	2, 8, 18, 18, 32, 1

Çizelge 2.2. Fiziksel özellikleri

Maddenin hali	Katı
Yoğunluk	19,3 g/cm ³
Sıvı haldeki yoğunluğu	17,31 g/cm ³
Ergime noktası	1337,33 °K 1064,18 °C
Kaynama noktası	3129 °K 2856 °C
Ergime ısısı	12,55 kJ/mol
Buharlaştırma ısısı	324 kJ/mol
Isı kapasitesi	25.418 J/(mol·K)

Çizelge 2.3 Atom özellikleri

Kristal yapısı	Kübik Yüzey Merkezli
Yükseltgenme seviyeleri	3, 1
Elektronegatifliği	2,54 Pauling ölçeği
İyonlaşma enerjisi	890,1 kJ/mol
Atom yarıçapı	135 pm
Atom yarıçapı (hes.)	174 pm
Kovalent yarıçapı	144 pm
Van der Waals yarıçapı	166 pm

Yerkabuğu ortalama olarak 5 ppb, deniz suyu ise 0,008-4 ppb civarında altın içerir. Deniz suyundaki bu içerik bulunduğu bölgeye göre 0,001 ile 44 ppb aralığında farklılık gösterir. Yeryüzü ve yeraltı sularında da durum deniz suyundaki gibidir [DPT, 2000].

Altın doğada genellikle saf halde, gümüş ve diğer metallerle alaşım halinde ve tellüritler şeklinde bulunur. Doğada bulunan altın-gümüş alaşımına elektrum adı verilir. Diğer altın mineralleri nadirdir.

Ticari Uygulamaları:

Kıymetli soy metaller alımında ve satışında troy ons veya kg kullanılır. 1 kg 32,15 troy ons'a eşittir. Troy ağırlık sistemi 480 tanenin troy onsunu esas almıştır. Bu miktar 31,1 gram veya 20 penny ağırlığa karşılık gelmektedir. 1 troy ons ayrıca 1,097 avoirdupois onsa eşittir.

Altın için saflık, alaşım içindeki altın metalinin alaşım kütlesine oranıdır. Binde olarak ifade edilir. Örnek; 1000 saflıkta altın, saf altındır yani % 100 altındır (1 gram da 1000 miligram altın vardır). Ticari olarak kullanılan külçe altın en az 995 veya daha yukarı saflıktadır.

Altının saflığını göstermenin diğer bir yolu altının saflığının 24 rakamını % 100 tam saf altın olarak kabul eden ayar (karat) sistemidir. Bu sistemde 24 ayar (24 A) altın, 1000 saflıktadır. Yani saf altındır. Aynı şekilde 14 A altın, 14/24 veya % 58,5'tur.

2.1.2. Altının özellikleri ve kullanım alanları

Altın işlenebilir bir metaldir. Özellikleri arasında korozyon direnci, iyi yansıtıcılık, sülfürlenmeye ve oksitlenmeye karşı direnç, iyonlaşma serbestisi, belirli özellikleri geliştirmek için diğer metallerle kolay alaşım yapılabilmesi, yüksek elektrik ve ısı iletkenliği sayılabilir [DPT, 2000].

Alerji yaratan bir madde olmayıp ayrıca üzerinde leke tutmaz (kararmaz). Külçe altın imalatın da daha çok % 99,95-% 99,98 Au ihtiva eden genel rafine altın kullanılır.

Altın, son yıllarda artan bir oranda elektronik sanayinde de kullanılmaktadır. Özellikle baskılı devrelerde, bağlantı elemanlarında, anahtarlarda ve minyatür devrelerde çok kullanılır. Elektronik cihazlar düşük gerilim ve akımlar kullandığından dolayı yukarıda adı geçen parçaların üzerinde lekeler

bulunmamalı ve bu parçalar cihazın ömrü açısından kimyevi ve metalurjik olarak kararlı kalmalıdır.

Yüksek saflıktaki altın porselen ve camın yüzeyini kaplamak için, geniş bir sıcaklık aralığında kararlı seçici bir ışık süzgeci için cam üzerine ince film olarak, elektrik fırınlarında sıcaklık kontrolünü yapmak için kullanılan sigortalarda, X-Ray cihazında hedef olarak, donma noktası standardı olarak, vakumlu basınç kaynaklarında yüksek ergime lehim malzemesi olarak, kimyasal ekipmanın astarında, fosfor bronzunda veya nikel gümüş alaşımında kaplama malzemesi olarak, radyo-frekans devreleri ve bağlantı yaylarında, dışçılıkte ve dekoratif amaçlarla kullanılır.

Altın kızılötesi radyasyon için iyi bir yansıtıcıdır. Bu sebeple altın filmleri ısı radyasyonunda, kurutma cihazlarında ve büyük binaların ısı yalıtımlı pencerelerinde kullanılır.

Elektrolitik altın kaplamalar dekoratif amaçlarla ve kızılötesi yansıtıcılarda kullanımına ek olarak korozyon ve lekelenmeye karşı dirençli olmaları sebebiyle elektrik uygulamalarında kullanımı çok yaygındır. Elektronik kafes tellerinde ikinci emisyonun önlenmesinde, çeşitli direnç terminallerinde düşük gürültülü iç bağlantı sağlanmasında, titreşim yapan ve esnek bir yapıya sahip olan parçalarda kaplamanın yapışması ve esnekliğinde, bağlantılarda alçak ve kararlı bağlantı dirençlerinde, alçak katot akkor deşarjında, kapasitif akım ağırlık kaybında ve alçak-ems gürültü voltajında kullanılır. Elektrolitik kaplamada iletken metalin kaplanması istenmeyen kısımlarının örtülmesinde de kullanılır.

Silikon transistörleri ve tümleşik devre parçalarının terminallerinin yapımında bunların belirli bölgeleri üzerine altın buharı püskürtülür. Küçük çaplı saf altın teller, harici devrelerde veya kurşun iskeletlerdeki elektrik bağlantıları için sıcak-basma bağı olarak kullanılır. Altın ve silikon veya germanyum alçak sıcaklık ötektikleri oluştururlar ve bu saf altının silikonla birlikte ısıtılarak yarı

iletkeni temele veya terminallere bağlayacak lehim üretmek için kullanılır. Düşük sıcaklıklarda eriyen altın-kalay ötektik önalaşımı da aynı amaçlar için kullanılabilir. Diğer lehim dolgu metalleri altın ile birlikte "N" tipi yarı iletkenler için antimon, "P" tipi ayrı iletken için indiyum ihtiva eder.

Ateşte pişirilmiş altının organometalik bileşikleri, porselen ve camsı mamullerin dekorasyonunda kullanılır. Kimyevi soy altın diskleri kimyasal işlem ekipmanlarında kullanılır. İyi korozyon ve aşınma direncinden dolayı 70 Au-30 Pt alaşımı boşluklarına selüloz asetat fiberlerin yerleştirildiği rayon (suni ipekli kumaş) "Spinnerett'lerde kullanılır. Ancak son yıllarda (platin) Pt-10 Rh (Rohyum) alaşımı 70 Au-30 Pt alaşımının yerini almaktadır.

Altından diğer endüstriyel uygulamalarda da faydalanılmaktadır. Elektrik bağlantı elemanlarında, yarı iletken endüstrisinde, ince tel bağlantılarda, tümleşik ince film devre şebekeleri için vakum birikimli filmlerde veya kaplamalarda, jet motor parçalarının birleştirilmesinde sert lehim alaşımları olarak, soğuk işlemden (sıvı helyum sıcaklığının altında) ve sıcak işlemden (1300 °C üzerinde) kullanılmaktadır.

Saf altının nitrik, sülfürik, hidroklorik asitlere ve diğer birçok koroziv maddelere karşı yüksek dirence sahip olmasına karşın kimya sanayinde kullanımı sınırlıdır. Bunun sebepleri halojenlerin hissedilir derecedeki etkileri, yumuşaklığı, nispeten düşük ergime sıcaklığı ve yüksek fiyatıdır. Buna karşılık altın bazen küçük kalorimetrelerde ve korozyon dirençli lehim malzemesi olarak kullanılmaktadır.

2.1.3. Üretim yöntemi ve teknoloji

Altın üç yolla elde edilir. Birincisi, doğrudan birincil kaynaklar kullanılmak suretiyle altın cevherlerinden, diğeri ikincil kaynaklardan yapılan üretimdir (rafine bakır ve diğer temel metallerin üretiminde yan ürün olarak). Üçüncü yöntem ise altın hurdalarının yeniden değerlendirilmesi ile yapılan üretim

şeklidir. Ancak bu yöntem direkt bir üretim yöntemi sayılmayıp bir geri dönüşümü ifade eder [DPT, 2000].

Altın cevherlerinin zenginleştirilmesinde gravimetrik yöntem, flotasyon ve otomatik ayıklama yöntemleri kullanılmaktadır. Gravimetrik yöntem altının serbest ve iri taneli olması durumunda (plaser tipi yataklar) tercih edilmekte, flotasyon da serbest, ince taneli altın veya altın içeren sülfürlü, tellürlü minerallerin konsantrelerini elde etmekte kullanılmaktadır. Boyut küçültme sırasında altın içeren tanelerle gangin (bir maden cevherini saran değersiz madde) kolay ayrıldığı durumlarda ise otomatik ayıklama yöntemlerine başvurulmaktadır.

Altının ekstraksiyonu öncesi, malzemenin karakterine bağlı olarak, oksitleyici kavurma, klorlama, aglomerasyon gibi çeşitli ön işlemlerde gerekli olabilmektedir. Örneğin arsenopirit, stibnit, pirotin ve pirit minerallerinin bir ya da birkaçını içeren cevher ve konsantrelere 600 °C altındaki sıcaklıklarda oksitleyici kavurma uygulanarak demir sülfür minerallerinin hematite dönüşmesi sağlanmaktadır.

Klorlamanın amacı, altın cevherlerinde bulunması mümkün karbon veya hümitik asidin oksitlenmesini sağlayarak siyanürleme sırasında oluşan altın-siyanür bileşiklerinin karbonlu bileşikler tarafından soğurulmasını önlemektir. Yığın öncesi uygulanan aglomerasyon işlemi ise yığını oluşturan cevher tanelerinin düzgün dağılımını sağlamakta ve liç çözeltisinin yığının her tarafına ulaşabilmesi sonucu liç veriminde bir artışa neden olmaktadır.

Altının ekstraksiyonu konusunda uygulanmakta olan birim işlemler amalgamasyon, klorlama ve siyanürleme olmak üzere başlıca üç kısımda incelenebilir. Ayrıca, asidik ortamda tiyoüre (veya benzeri çözücüler) liçi konusunda da çeşitli araştırmalar halen sürdürülmektedir.

Amalgamasyon

En eski yöntemlerden birisi olan amalgamasyon altının civa ile AuHg_2 , Au_8Hg gibi bileşikler oluşturabilme özelliğine dayanmakta ve genellikle de gravimetrik yöntemle zenginleştirilmiş konsantrelerine uygulanmaktadır. Bu yöntemin uygulanabilmesi için cevherde civa ile tepkimeye giren arsenik, antimon, bizmut ve sülfürlü minerallerin bulunmaması ve altın yüzeylerinin de temiz olması gerekir. Civanın çok toksik bir bileşik olması nedeniyle bu yöntemle altın üretimi giderek önemini yitirmektedir.

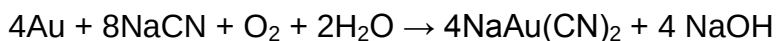
Klorlama

Bu yöntem ilk kez 1848 yılında arsenikli cevherler için kullanılmıştır. Bu uygulamada yıkama yoluyla ortamdan ayrılan altın, çeşitli çöktürme yöntemleri ile kazanılmaktadır. Yöntem, bir ön kavurma işlemi takiben, sülfürlü ve tellürlü cevher ve konsantrelere uygulanabilmektedir.

Siyanürleme

Altının seyreltik KCN çözeltilerinde çözüldüğü ilk kez 1846 yılında L. Elsner tarafından belirlenmiştir. Altının kazanılması amacı ile yöntem J.S. Mac Arthur tarafından geliştirilmiş ve bu konuda ilk patent 1887 yılında İngiltere’de alınmıştır. Bu yöntem, altın içeren taneciklerin çok ince olması (50 mm) veya tenörün çok düşük olması nedeniyle yerçekimi ve/veya flotasyonla zenginleştirme yapılmaması durumlarında kullanılmaktadır. Bu amaçla uygulamada kullanılan siyanür çözeltisinin derişimi genellikle $0,25\text{-}0,50 \text{ kg/m}^3$ yoğunluğundaki sulu çözeltidir.

Siyanürleme tepkimesi aşağıda verilen denklemle ifade edilmektedir. Bu tepkimeden de anlaşılabileceği gibi



çözünmesinin gerçekleşebilmesi için oksitleyici bir ortam gerekmektedir. Ayrıca, çözeltiyeye kireç veya sodyum hidroksit ilave edilerek pH'ın 10-11 arasında olması sağlanmakta ve öldürücü bir gaz olan HCN oluşması engellenmektedir.

Siyanürleme uygulaması yapılmadan önce cevher veya konsantre mineralojik analize tabi tutularak safsızlıkların karakterinin ayrıntılı olarak belirlenmesi gerekir. Zira kısmen oksitlenmiş As, Sb, Zn, Fe ve Cu sülfürlerin siyanür tüketme, karbonlu bileşiklerin metal siyanürleri soğurma ve organik maddelerin de liç çözeltisindeki çözünmüş oksijeni tüketme özellikleri vardır. Ayrıca, yükseklik ve azalan sıcaklıkla kullanılabilir oksijenin azalmasından ötürü liç hızında bir azalma olması da söz konusudur. Siyanürleme liç işlemi, siyanür çözeltilerinin çok zehirli olmasına karşın, ekonomik bakımdan en fazla tercih edilen yöntemdir.

Tiyoüre liçi

Son yıllarda siyanürleme yöntemine alternatif olarak tiyoüre liçi konusunda yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Asidik ortamda tiyoürenin altınla katyonik bir kompleks oluşturmaya dayanan bu yöntemde asit olarak HCl, H₂SO₄ ve HNO₃ denenmiştir. Liç olayının gerçekleşebilmesi için uygun bir oksitleyici gerekmektedir. Oksitleyici olarak Fe³⁺, H₂O₂, Na₂O₂, formamidin disülfür, çözünmüş oksijen, ozon ve KMnO₄ üzerinde durulmuştur. Sonuçta en uygun kombinasyonun H₂SO₄ + Fe³⁺ olduğu anlaşılmıştır. Genel Çözünme Tepkimesi;



şeklinde ifade edilmektedir.

Asidik ortamda tiyoüre liçinin siyanürlemeye kıyasla en önemli avantajları, liç hızının yaklaşık 12 kez daha fazla olması ve çözücünün toksik ve korozyif

olmamasıdır. Ancak, oksitleyici olarak kullanılan Fe^{3+} iyonları ve ortamda bulunan bazı safsızlıkların tiyoüre ile kompleks oluşturmaları tiyoüre tüketimini artırmakta ve yöntemi ekonomik bakımdan olumsuz yönde etkilemektedir.

Tiyoüre çözeltilerinden altının kazanılması amacı ile aktif karbon yüzeyine soğurma, solvent ekstraksiyonu (IBP ve bis (2-ethylhexy) fosfat) kuvvetli asidik katyon değiştirici reçineler (zirkonyum fosfat ve molibden ferrosiyanür) ve elektrolitik indirgeme yöntemleri üzerinde araştırmalar yapılmıştır. Ancak, bu çalışmalar henüz uygulamaya yönelik bir boyut kazanmamıştır.

2.1.4. Altın tayin metotları

Genel olarak, altın tayin metotları iki başlık altında incelenebilir. Bunlardan birincisi, altın cevherinin asit karışımları ile çözünürleştirildikten sonra direkt olarak AAS ve IAES gibi cihazlarla ölçülmesine dayanır. Bu metotta herhangi bir zenginleştirme işlemi uygulanmaz. Genelde altın çözeltide mikrogram mertebesinde bulunduğundan ve ortam matriksi çok karışık olduğundan bu yöntemin uygulama sahası pek geniş değildir.

İkinci yöntem ise, altın cevherinin asit karışımlarında çözünürleştirilmesinden sonra veya altın içeren ortam eğer sulu bir sistemse (deniz suyu, dere suyu, gibi) direkt olarak bir zenginleştirme metodunun sisteme uygulanmasına ve hemen ardından da AAS ve OES gibi cihazlarla ölçülmesine dayanır. Bu zenginleştirme metotları;

1. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon Metodu
2. Fire Assay (Küpelasyon) Metodu

Sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemi

Bu yöntem hem sulu ortamlara hem de cevher ve toprak gibi katı numunelere kolaylıkla uygulanabilir. Yönteme göre altın içeren numune 2-4 M aralığındaki HCl ortamında amonyum pirolidin ditiyokarbamat ile kompleks yaptırdıktan sonra metil izobutil keton ile çalkalanarak organik faza çekilir ve zenginleştirme işleminden sonra fazı AAS ile ölçülerek numunedeki altın miktarı tayin edilir [Van Loon ve ark., 1989].

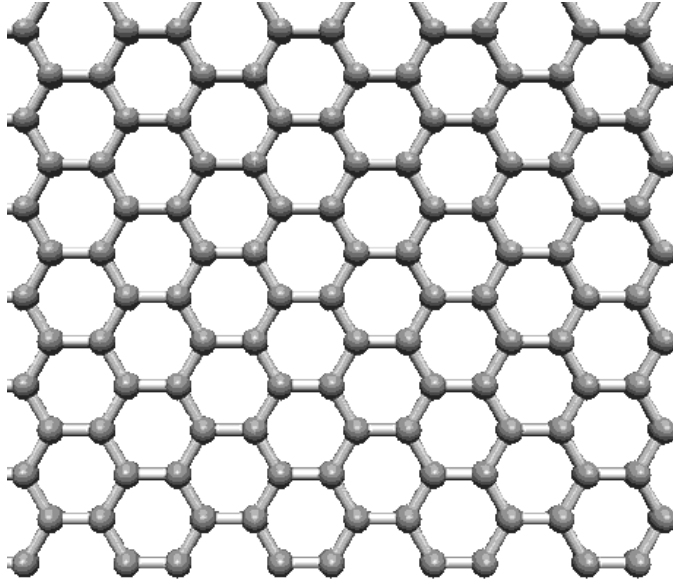
Kupelasyon Yöntemi

Bu yöntem sadece katı numunelere uygulanabilir. Bu metot, cevherin 1000 °C de indirgeyici potasyum hidrojen tartarat, yükseltgeyici potasyum nitrat ve ergitici olarak sodyum tetraborat ve sodyum karbonat reaktifleri ile reaksiyona sokulup altının PbO' den elde edilen bir kurşun düğmesi içinde toplanması prensibine dayanır. Daha sonra kurşun düğmesi içindeki altın, kurşun düğmesinin fırında ısıtılma işlemi tabi tutulduktan sonra kral suyunda çözülmesiyle bir AAS ile ölçülmek suretiyle analiz tamamlanır [Sevinç ve M., 1997].

2.2. Grafen

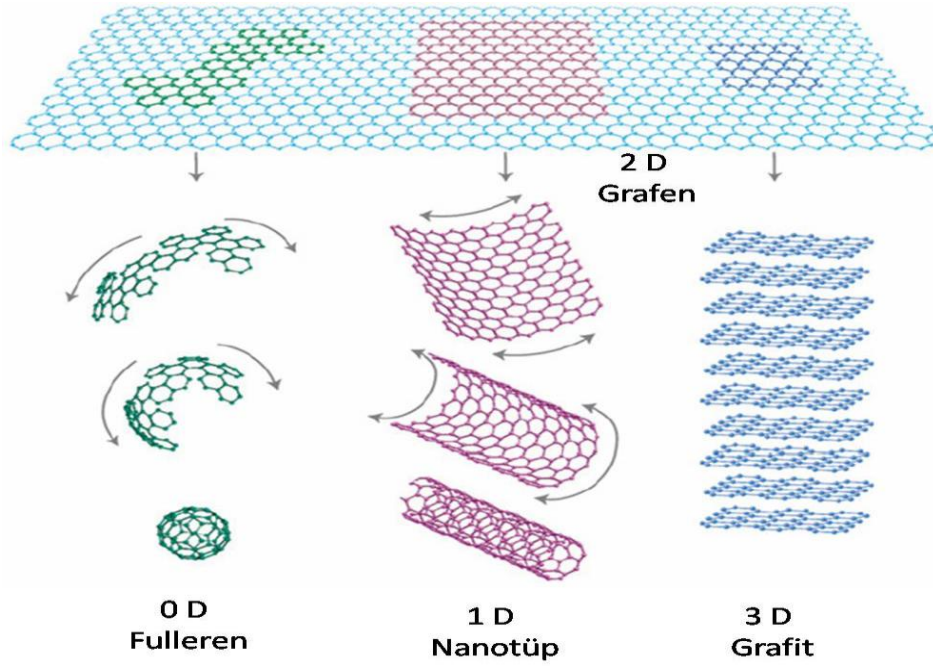
2.2.1. Grafenin yapısı ve bulunuş süreci

Grafen, sp^2 hibritleşmesi yapan karbon atomlarının birbirine bağlanmasıyla meydana gelen ve karbon allotropları içinde düzlemsel geometriye sahip olan tek bileşigidir. İdeal bir grafen karbon dışında yabancı hiçbir atom içermez. Şekil 2.1 de gösterildiği gibi grafen bal peteği kristal örgüsüne hapsolmuş karbon atomlarından meydana gelmektedir.



Şekil 2.1. Grafen için bal peteğini meydana getiren karbon atomları

Şekil 2.1’de gösterilen yapı 0,34 nm kalınlığında ve hazırlama yöntemine bağlı olarak yüzlerce nanometreden mikron boyutlara değişen bir genişliktedir. Bunu tasvir etmek için bir futbol sahasını bal peteği oluşturur tarzda futbol toplarının yerleştirildiğini söylemek uygun olur. Büyükçe bir kâğıt yaprağına benzeyen grafen gerçekte elmas dışındaki karbon allotroplarının da temel bileşimidir. Karbon allotropları; 0D ye sahip fullerenler (nokta), 1D ye sahip karbon nanotüpler (çizgi), 2D ye sahip grafen ve 3D ye sahip grafit şeklindedir. Bu allotroplar Şekil.2.2 de gösterilmiştir [Geim, 2007].



Şekil 2.2. Karbon allotropları.

Her ne kadar grafen dendiğinde, Novoselov ve Geim isimleri akla gelse de grafen adı literatürde daha önce geçmiş ve şekli tasvir edilmiştir. Shioyama için grafene en çok yaklaşan bilim adamı demek doğru olurdu çünkü 2001 yılında yayınladığı makalesinde grafenle ilgili olarak elastiklik, 400 °C sıcaklığın üstünde yanma ve π - π etkileşimi sonucunda beklenen bükülme gibi pek çok özelliği çalışmasında belirtse de izoprenin potasyumla etkileştirilerek, grafitin grafene ayrıştırıldığı çalışmasında grafenin karakterizasyonu yapamamıştır [Shioyama, 2001]. Bu eksiklik, belki de kendisini 2011 Nobel Ödülü'nden alıkoymuştur.

Horiuchi ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada [Horiuchi, 2004] grafit yükseltgendikten sonra oluşan amorf karbon organik çözücüyle çekilmiş ve film halinde dökülmüştür. Bu filmde grafen varlığı TEM ve elektron kırınımı ile gösterilmiştir.

Grafen ilk olarak Geim ve Novoselov tarafından 2004 yılında yüksek derecede yönlendirilmiş pirolitik grafitten (HOPG) mekanik ayrıştırma yoluyla

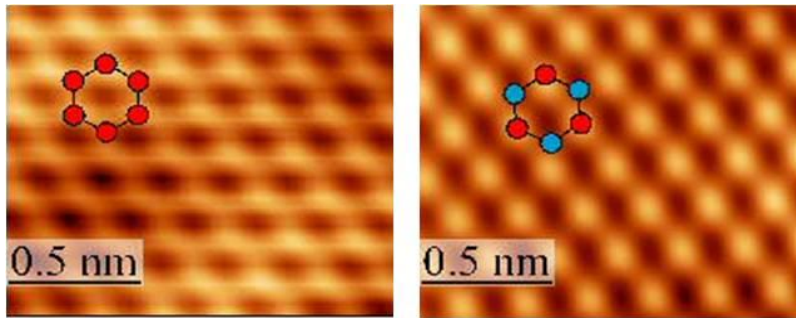
elde edilmiştir [Novoselov, 2004]. Bu buluş, 2011 yılı Fizik Nobel'iyle ödüllendirilmiştir. Grafen'i bu kadar özel yapan şey sahip olduğu sıra dışı özelliklerdir. Karbon nanotüp ve fullerenlerden tamamen farklı kılan özellik altı halkalı karbon atomlarının daha önce de belirtildiği gibi düzlemsel bir yapıda bağlanmalarıdır. Bu özellikleri oda sıcaklığındaki Kuantum Hall etkisi, ambipolar elektrik alan etkisi, ayarlanabilen band aralığı ve yüksek elastiki özelliktir [Rao, 2009]. Bunlara ilave olarak grafen $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ gibi son derece yüksek bir yüzey alanına sahiptir [Stankovich, 2006]. Yani, 1 g grafen ile çeyrek futbol sahası kadar bir alan kaplanabilir. Aynı miktar ticari grafit tozu sadece $0,02 \text{ m}^2$ yüzeyi kaplar.

Grafen sahip olduğu p_z orbitalinden kaynaklanan delokalize π elektronları sayesinde $15\,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ gibi yüksek bir elektron taşıma kabiliyetine sahiptir [Novoselov, 2004]. Elektriksel iletkenliği, grafenin donör moleküllerle etkileşmesi sonucunda artar ve akseptör moleküllerle etkileşmesi sonucunda da azalır [Subrahmanyam, 2009].

Grafen, temel olarak mekanik ayrıştırma [Novoselov, 2004], buhar çöktürme yöntemleri [Reina, 2009] termal bozunma yöntemi [Wu, 2008] ve kimyasal yöntemlerle [Park, 2009] elde edilmektedir. Grafenin elde edilme yöntemi, fiziksel özellikleriyle sıkı sıkıya ilişkilidir. Zira, ilk olarak mekanik ayrıştırma ile hazırlanan grafen mükemmel ve kusursuz sayılabilecek kimyasal yapısına sahipken, kimyasal yöntemle hazırlanan grafen gördüğü işlemler gereği karbon ağına kusurlara ve başlıca oksijen olmak üzere yabancı atomlara sahiptir [Erickson, 2010].

Grafenin sulu dispersiyonu, genel olarak taze hazırlanmalı ya da yüzey aktif maddelerle karıştırılarak grafen tabakaları arasındaki π - π etkileşiminin bir sonucu olarak yeniden grafitleşmesi önlenmelidir. Ancak, ikinci durumda dışarıdan ilave edilen yüzey aktif maddeler büyük oranda grafenin fiziksel özelliklerini değiştirir ve kötüleşmeye neden olur.

Grafen dendiğinde tek bir tabaka halinde karbon atomlarının x-y düzleminde bağlanmasıyla meydana getirdiği 2D yapı akla gelir, ancak uygulamada 1-10 grafen tabakası aralığı da grafen olarak kabul edilir. Bunun sebebi, tek bir grafen tabakasıyla grafit arasındaki atomik dizilimin, 10 grafen tabakasına kadar korunması ve buna bağlı olarak 10 tabakaya kadar grafen özelliklerini taşımasıdır. Bu durumu gösterir STM görüntüsü Resim 2.1'te sunulmuştur. Resim 2.1'te grafit için bal peteği yapısının bozulduğu çünkü grafenin düzlemsel yapısı yerine altılı halkayı meydana getiren karbon atomlarının üçerli şekilde z ekseninde aşağı-yukarı hareket ettiği görülmektedir.

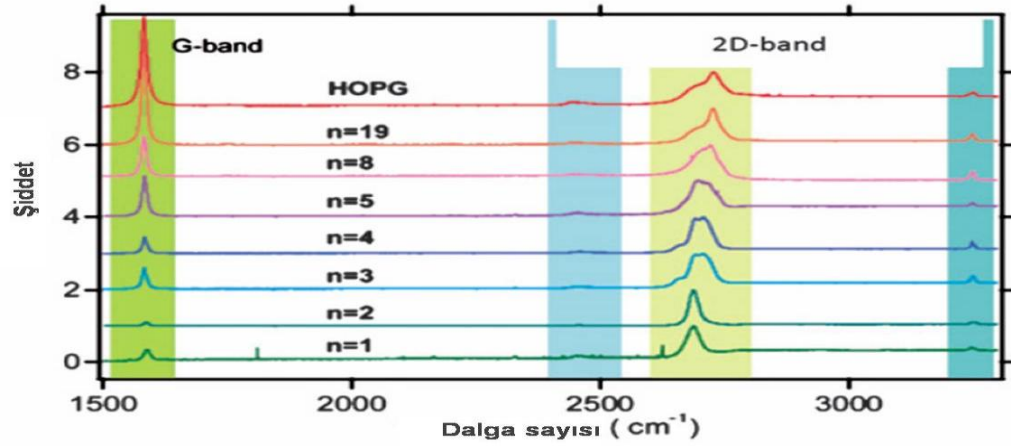


Resim 2.1. Grafen (solda) ve grafit (sağda) ait STM görüntüsü [Lauffer, 2008].

2.2.2. Grafenin karakterizasyonu

Grafen tek karbon atomu kalınlığında fakat oldukça geniş bir alana yayılmış bir malzemedir. Hazırlama yöntemlerine bağlı olarak farklı genişlikte ya da birden fazla tabaka sayısına sahip olabileceği gibi (fakat < 10 tabaka) üzerinde karbon dışında yabancı atomları ve fonksiyonel grupları da barındırabilir.

Grafenin karakterizasyonunda en çok kullanılan yöntem raman spektroskopisidir. Şekil 2.3'te grafenden grafitte doğru bir dizi raman spektrumu verilmiştir [Gupta, 2006].



Şekil 2.3. Grafen, çok tabakalı grafen ve grafit için raman spektrumlarındaki değişim

G bandı olarak adlandırılan ve 1582 cm^{-1} de çıkan şiddetli band, grafen için tabaka sayısı arttıkça büyür. Büyümeyle beraber genişleyen band, birkaç tabaka grafen için 1600 cm^{-1} civarında bir omuz verir ve bu band G' (bazı kaynaklarda D') olarak adlandırılır.

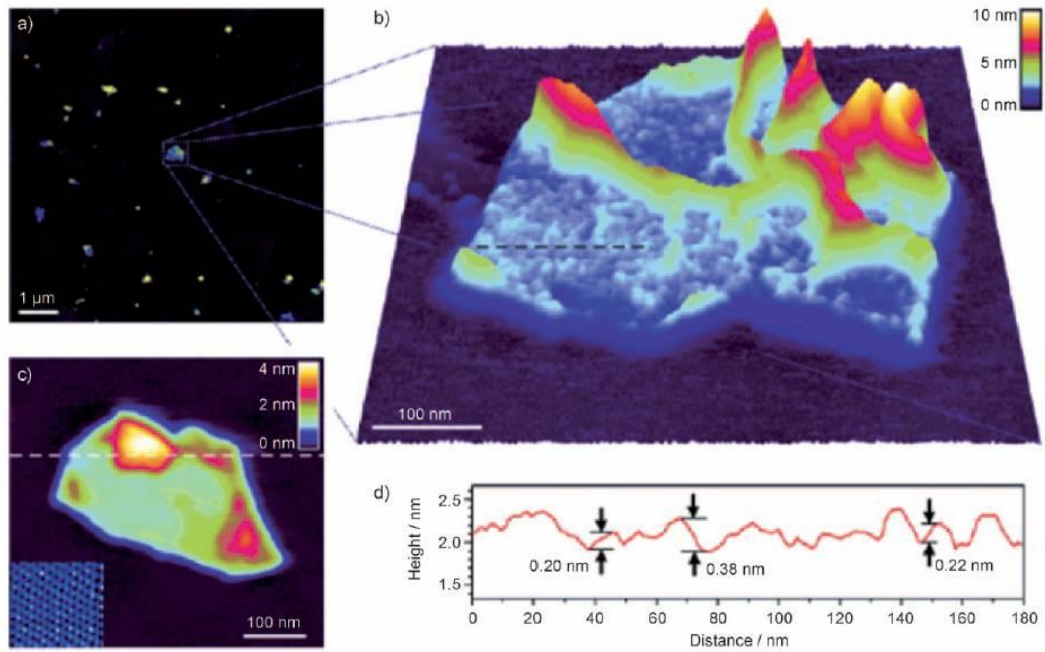
Raman değerlendirmesinde dikkate alınan bir diğer band da 1350 cm^{-1} civarında çıkan D bandıdır. Bu band tek tabaka grafen için gözlenmez ancak tabaka sayısı birden farklı ise görülmeye başlar. D bandı şiddeti tabaka sayısı arttıkça büyür. Bu bakımdan D bandının raman için alınan örneğin kenarlarını karakterize ettiği söylenebilir.

Grafenin belirlenmesinde kullanılan diğer şiddetli pik ise 2700 cm^{-1} civarında çıkan 2D bandıdır. D bandının overton bandı olan bu bandın genişliğinden faydalanılarak tekli, çiftli ve çoklu grafen tabakaları birbirinden ayrılabilir.

Genel manada bir raman spektrumuna bakıldığında G ve D bandları için şiddet oranları (I_G/I_D) çok tabakalı grafen örnekleri için tabaka sayısını gösterir. 2D ve G band şiddetlerinin oranları ise elektron yoğunluğunu (elektron boşluğu ya da elektron katkısı) göstermektedir. Bu nedenle D ve 2D

bandları ile doğrudan grafen tabakaları sayısını değil ancak elektronik etkileri açıklamak doğru olur [Rao, 2009].

Grafenin karakterizasyonunda kullanılan bir diğer önemli teknik ise AFM dir. AFM, bir taramalı prob tekniği olup temassız yöntemle (tapping mode) doğrudan kalınlığın bulunmasında kullanılan en temel yöntemdir. Diğer elektron (ışın) taramalı metotlardan farklı olarak daha zahmetli olsa da 0,34 nm kalınlıktaki tek tabaka grafeni ışın metotlarıyla görmek ve seçebilmek son derece zordur. Bu bakımdan, temassız AFM, elde edilen grafenin tabaka sayısını belirlemede daha kesin sonuçlar verir. Resim 2.2’te kimyasal yoldan hazırlanmış grafene ait AFM sonucu gösterilmektedir [Schniepp, 2006].



Resim 2.2. Kimyasal yoldan hazırlanmış grafene ait AFM görüntüsü.

Bu iki tekniğin dışında TGA, FTIR ve iletkenlik ölçüm metotları gibi bazı yöntemler de grafenin karakterizasyonunda kullanılır ancak doğrudan grafen varlığından ziyade karbon dışında elementlerin varlığının veya üzerinde bulunan fonksiyonel grupların analizi için uygundur.

2.2.3. Grafenin kimyasal yoldan hazırlanması

Bu başlık altında grafenin kimyasal yoldan hazırlanması, detaylı biçimde anlatılacaktır.

Grafenin kimyasal yoldan hazırlanması diğer yöntemlere göre daha fazla miktarda üretim imkânı sunmaktadır. Diğer taraftan kimyasal işlemler esnasında grafenin bal peteği yapısında kusurlar (boşluklar, yabancı atomlar) veya grafene bağlı kalmış vaziyetteki fonksiyonel gruplar bulunmaktadır [Erickson, 2010].

Kimyasal yoldan grafen eldesinde çıkış bileşiği grafitir. Doğal ve sentetik olmak üzere iki tip grafitin kullanılsa da sentetik grafit daha tek düze ve yapısının kontrollü olması nedeniyle daha çok tercih edilmektedir.

Kimyasal yöntemde grafit ilk olarak kuvvetli asitler ve yükseltgenler varlığında grafen okside (GO) yükseltgenir. İlk olarak Brodie tarafından 19.yy da hazırlanan grafen oksit [Brodie, 1860] daha sonraları Staudenmaier [Staudenmaier, 1898] ve Hummers [Hummers, 1958] tarafından farklı yöntemlerle hazırlanmıştır. Literatürde en çok yer alan Hummers yönteminde derişik H_2SO_4 ve $KMnO_4$ kullanılır. Bu yöntemlere ilave olarak daha güçlü yükseltgenlerin karıştırıldığı modifiye yöntemler geliştirilerek daha kısa sürede veya daha etkin yükseltgenme yapılabildiği literatürde geçmektedir [Marcano, 2010].

Grafen oksit kahverengi bir katı olup sulu çözeltisi sonik edildiğinde derhal grafen oksit tabakalarına ayrılmaktadır. Grafen eldesinde ultrasonik banyo sıkça başvurulmuş ve etkin bir tabakalarına ayırıcı yöntemidir.

Grafen eldesinde sonraki aşama ise grafen oksitin, grafene indirgenmesi işlemidir. Bu amaçla grafen oksitin sulu çözeltisine sodyum borhidrür [SI, 2008], hidrazin [Tung, 2008] ve hidrokinon [Wang, 2008] gibi bazı

indirgeyiciler ilave edilerek belirli bir süre ve sıcaklıkta karıştırılır. Bu işlem neticesinde grafen oksit üzerindeki oksitlenme ürünü olarak meydana gelen $-OH$, $=O$, $-COOH$ gibi oksijenli gruplar uzaklaştırılmış olur. Farklı indirgeyicilerin kullanıldığı indirgenme basamağıyla hazırlanan grafenin elektronik özelliklerinde farklılıklar gözlenmektedir.

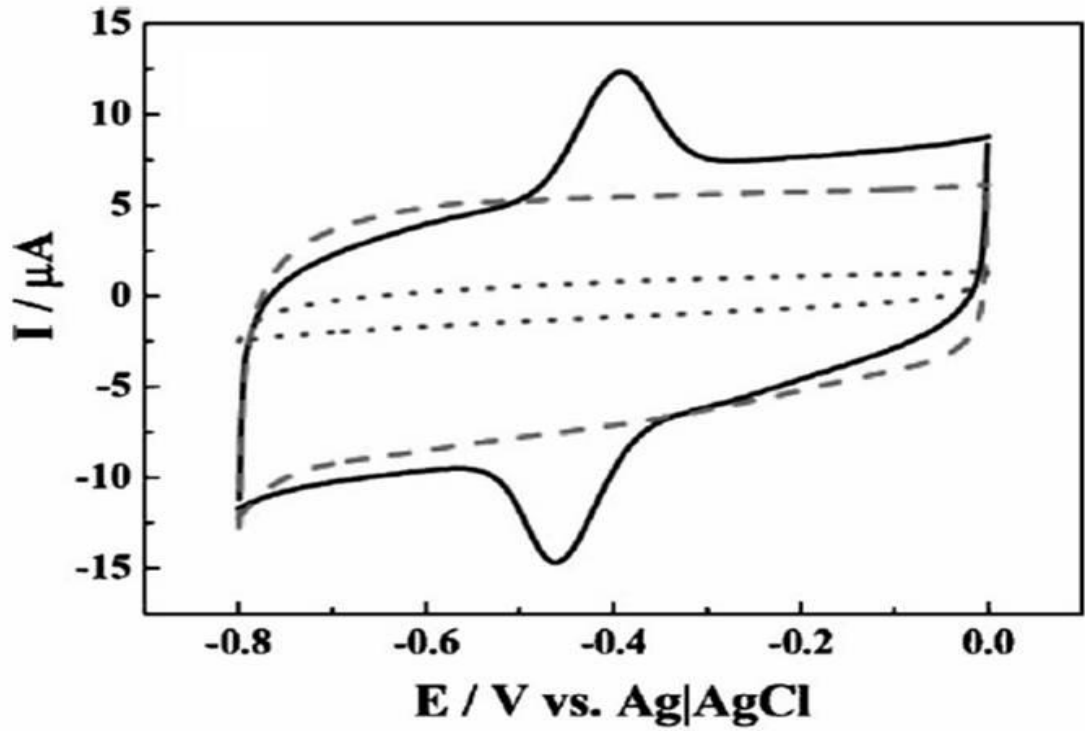
Grafen oksit kullanılarak grafen hazırlanmasında izlenen bir diğer yol ise dimetilformamid gibi organik çözücüler varlığında [Park, 2009] sıcaklığın etkisiyle beraber indirgenmenin sağlanmasıdır. Sulu çözelti reaksiyonlarına kıyasla daha uzun ömürlü grafen çözeltilerinin hazırlanması, organik çözücüler kullanılarak mümkün olmaktadır. Zira grafen çözeltisinin ömrünü belirleyen en önemli etki $\pi-\pi$ etkileşimiyle grafen tabakalarının birbirine tekrardan bağlanmasıdır.

Grafitten yola çıkılarak grafen hazırlanmasında izlenen bir diğer yol ise potasyum gibi aktif bir metalin önce grafit tabakalarına sokulması sonrasında ise oksitlenmeyle beraber tabakaların açılmasıdır [Shioyama, 2001], ancak bu yöntem potasyum gibi aktif bir metalle çalışılması gerektiğinden fazla tercih edilmez.

2.2.4. Grafenin elektrokimyasal uygulamaları

Grafen, sadece iyi elektriksel iletkenliği değil aynı zamanda geniş yüzey alanı, termal ve kimyasal kararlılığı ve özellikle elektrokataliz çalışmaları için metalik ve metal oksidi parçacıklarını tutma kabiliyeti özellikleriyle elektrokimya çalışmaları için bulunmaz fırsatlar sunmaktadır. Yukarıdaki amaçlar karbonun bir diğer allotropu olan karbon nanotüpler için geçerli olsa da grafenin kimyasal yoldan bol miktarda hazırlanabilmesi ve maliyetinin daha düşük oluşu nedeniyle, grafen ön plana çıkmaktadır.

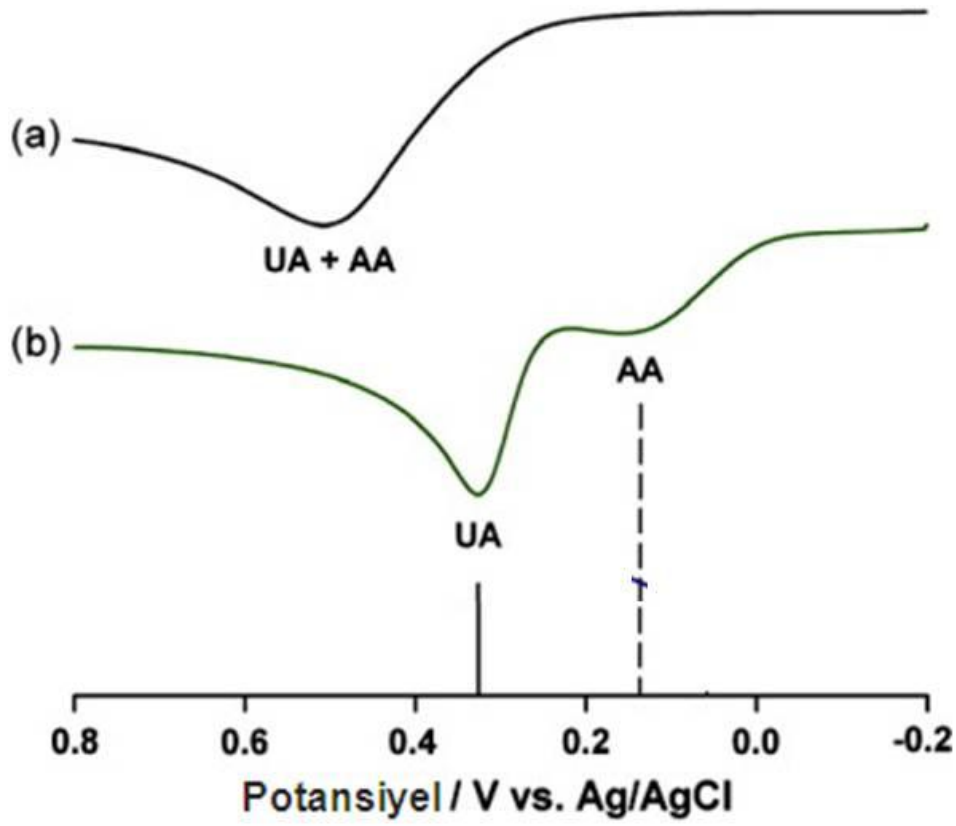
Yüzeye grafen tutturulmuş karbon elektrot için tipik bir elektrokimyasal davranış Şekil 2.4'te gösterilmektedir [Shan, 2009].



Şekil 2.4. Grafen kaplı elektrodun ferrisiyanür çözeltisindeki tersinir elektrokimyasal davranışı gösteren (düz çizgi) ve destek elektrolit için verdiği (kesikli çizgi) voltammogramlar. Noktalı eğri ise camısı karbon elektrodun destek elektrolit içinde verdiği voltamogramı göstermektedir

Şekil 2.4'e bakıldığında grafenin, elektroaktif bir madde olan ferrisiyanüre karşı verdiği cevap görülmektedir. Camısı karbondan farklı olarak çok yüksek bir kapasitif akım, artık akımın büyümesine sebep olmuştur. Bu grafen için karakteristik bir özellik olup süper kapasitörlerin üretilmesinde ve grafenin hibrit otomobiller için elektrik enerjisinin depolanmasında kullanılmasına imkân vermektedir [Stoller, 2008].

Grafen, elektrot yüzeyinin modifikasyonunda doğrudan kullanılmaktadır. Grafenle modifiye edilen elektrot, edilmemiş elektrot ile aynı potansiyelde pik veren ve analizi yapılamayan karışımların analizinin yapılmasına imkân sağlar. Şekil 2.5'de ürik asit ve askorbik asit karışımının camısı karbon ve grafen-modifiye camısı karbon elektrot üzerinde verdiği voltamogramlar verilmiştir [Chang, 2010].



Şekil 2.5. Ürik asit ve askorbik asit karışımının camsı karbon (a) ve grafen modifiye camsı karbon elektrot (b) üzerinde verdiği voltamogramlar.

2.3. Elektroanalitik Yöntemler

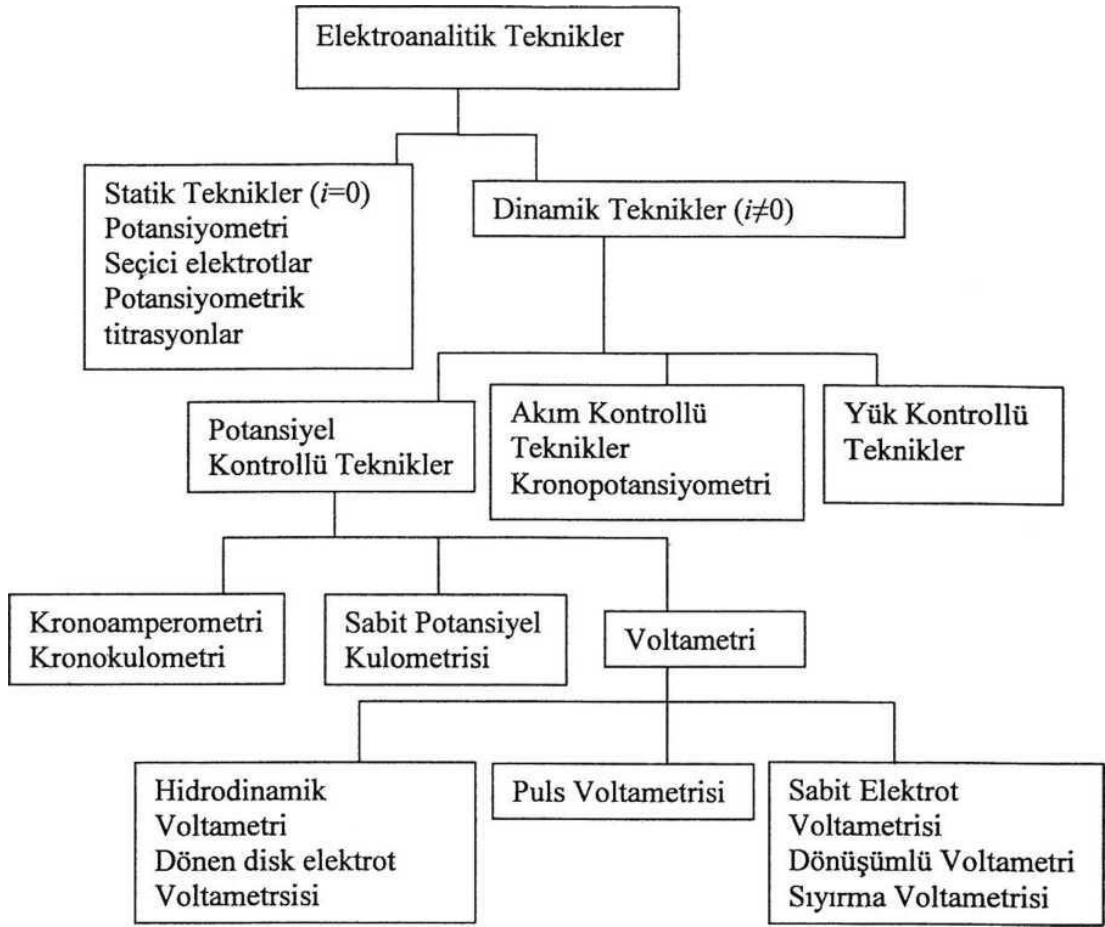
Elektroanalitik yöntemler; elektrot-çözelti sistemine bir elektriksel etki uygulanarak akım, potansiyel ve yük gibi elektriksel niceliklerin ölçümüne dayanır [Wang, 2006].

Elektroanalitik kimya, bir elektrokimyasal hücredeki analit çözeltisinin elektrokimyasal özelliklerine dayanan nitel ve nicel yöntemleri kapsamaktadır. Elektroanalitik yöntemler ile elektrot ara yüzeylerde meydana gelen yük aktarımının stokiyometrisi ve hızı, kütle aktarım hızı, adsorpsiyon derecesi, kimyasal tepkimelerin hızı ve denge sabitleri gibi bilgilere ulaşılabilir [Erdoğan, 2011].

Elektroanalitik yöntemler; net akımın sıfır olduğu denge durumundaki statik ($i = 0$) yöntemler ve denge durumundan uzakta net akımın gözlemlendiği dinamik ($i \neq 0$) yöntemler olarak iki ana başlıkta sınıflandırılmaktadır [Kissinger, 1984]. En yaygın olan sınıflandırma Şekil 2.6 da görülmektedir. Şekil 2.6 da görülen tekniklerin çoğunda akım gözlenmektedir. Bu teknikler genellikle akım kontrollü ya da potansiyel kontrollüdür.

Elektroanalitik yöntemler, çevrenin ve endüstriyel materyallerin izlenmesinde ve bilimsel çalışmalarda geniş ölçüde kullanılmaktadır. En yaygın kullanılan elektroanalitik yöntemlerden biri de voltametridir. Voltametri çok sayıda metal iyonunun ve organik bileşiğin 10^{-6} - 10^{-7} M gibi derişimlerinin tayinlerine olanak sağlamaktadır [Brainina ve Neyman, 1993].

Voltametri, durgun bir ortamda çalışma elektroduna uygulanan potansiyele karşı elektrodun akım cevabının incelenmesine dayanan potansiyel kontrollü elektrokimyasal tekniktir. Elektrokimyasal tepkimelerin kinetiğinin ve mekanizmasının incelenmesinde voltametri, güvenilir ve sıklıkla kullanılan bir yöntemdir [Gosser, 1993; Kissinger, 1984].



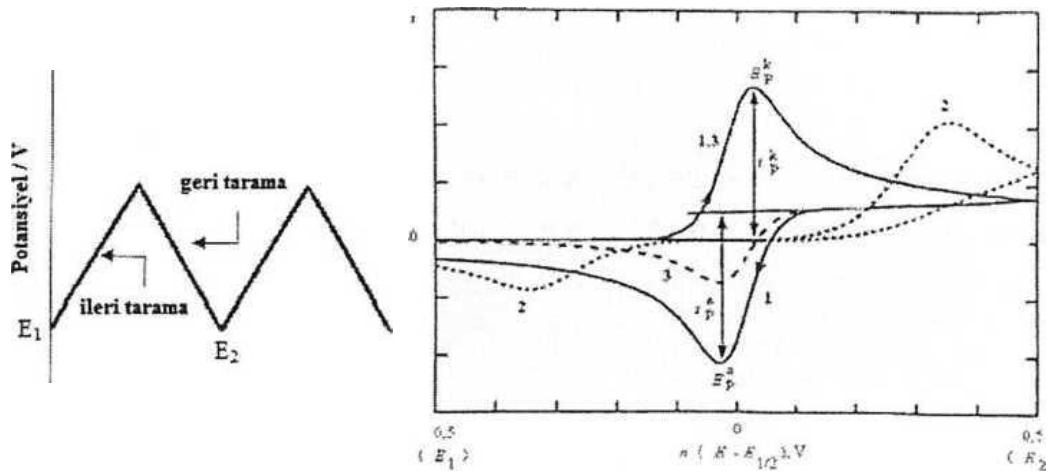
Şekil 2.6. Elektroanalitik yöntemlerin sınıflandırılması

Voltametrik yöntemler, elektrokimyasal hücreye zamana bağlı değiştirilebilen potansiyellerde uyarma sinyalleri uygulandığında elde edilen karakteristik akım cevaplarıdır ve uyarma sinyallerinin dalga şekillerine bağlı olarak; polarografi, diferansiyel puls voltametri, kare dalga voltametri ve dönüşümlü voltametri gibi çeşitli yöntemlere ayrılır. Bu tez çalışmasında kullanılan çeşitli voltametrik yöntemler aşağıda kısaca anlatılmaktadır.

2.3.1. Dönüşümlü voltametri

Dönüşümlü voltametri, çözeltide ve çözelti-elektrot ara yüzeyinde elektroaktif türlerin incelenmesi ve oluşan elektrokimyasal tepkimeler hakkında bilgi edinmek için kullanılan en yaygın yöntemdir. Bu yöntemde, potansiyel, Şekil 2.7'deki gibi sabit bir hızla belli bir potansiyel değerine, E_1 'den E_2 'ye çıkarılır

ve daha sonra ilk potansiyel değerine, E_2 'den E_1 'e geriye doğru doğrusal olarak taranır; oluşan akım ölçülür. Potansiyel taraması E_1 ve E_2 arasında yapılırsa, yöntem doğrusal tarama voltametri (DTV) adını alır. E_2 potansiyeline ulaşıldıktan sonra aynı tarama yönüne göre ters yönden tarama yapılırsa, yöntem dönüşümlü voltametri adını alır. Oluşan akımın, potansiyelin fonksiyonu olarak kaydedilmesiyle elde edilen akım-potansiyel eğrileri voltamogram olarak adlandırılır [Gosser, 1993; Greef ve ark., 1990].



Şekil 2.7. Dönüşümlü voltametri için uyarma sinyali ve voltamogramı [Wang, 2000; Bard, 2001]

Şekil 2.7’de bir voltamogram örneği verilmiştir. Bu şekilde, $\text{Yük} + ne^- \rightarrow \text{İnd}$ tepkimesi için sistemden geçen akımın bulunduğu dönüşümlü voltamogram örnekleri verilmektedir. Bu örneklerde tersinir, yarı tersinir ve tersinmez elektron aktarım tepkimelerine ait voltamogramlar gösterilmektedir [Izutsu, 2002]. Bir elektrokimyasal sistemde yarı tersinirlik veya tam tersinmez durum, yavaş elektron aktarım kinetiği veya elektron aktarımıyla oluşan ürünün hızlı biçimde bir kimyasal tepkimeyle harcanmasının sonucudur.

Sulu ve susuz çözeltilerdeki elektrokimyasal çalışmalarda en kullanışlı yöntemlerden biri olan dönüşümlü voltametri, kararsız bir ara ürün veya ürün içeren elektrot reaksiyonlarının incelenmesinde sıklıkla tercih edilmektedir. Dönüşümlü voltametride tarama hızları değiştirilerek pik akımlarının tarama

hızı ile değişmesinden elektron aktarım tepkimesinin karakteri (adsorpsiyon, difüzyon) ve elektron aktarım tepkimesinden önce veya sonra kimyasal tepkimelerin olup olmadığı belirlenebilir. Ayrıca ileri ve geri tarama piklerinden tepkimenin mekanizması hakkında fikir edinilebilir ve ileri taramadan yararlanarak kinetik veriler elde edilebilir. Bu yöntemle, elektroaktif türlerin redoks potansiyellerinin yeri hızlı bir şekilde belirlenebilir ve ortamın redoks reaksiyonuna etkisi incelenebilir [Wang, 2000].

Tersinir sistemlerde, ileri yönde potansiyel taraması sırasında oluşan yükseltgenme piki, potansiyel taraması geriye çevrildiğinde, yükseltgenme sırasında oluşan ürünün elektrot yüzeyinde yeniden indirgenmesi ile yeniden bir pikin gözlemlendiği durumlardır. Tersinir bir pik için pik akımı (25°C), Randles-Sevcik eşitliğiyle verilir (Eş.2.1).

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

Burada n , aktarılan elektron sayısı; A , elektrodun alanı (cm²); C , derişim (mol/cm³); D , difüzyon katsayısı (cm²/s) ve v , tarama hızıdır (V/s). Buna göre, akım, derişimle doğru orantılıdır ve tarama hızının kareköküyle artar. Basit bir tersinir çift için, anodik pik akımının katodik pik akımına oranı voltamogramlardan hesaplanabilir. Bu oran, redoks reaksiyonuna eşlik eden kimyasal tepkimelerden önemli ölçüde etkilenir. Potansiyel eksenindeki piklerin konumu, redoks işleminin formal potansiyeline bağlıdır. Tersinir bir sistem için formal potansiyel, aşağıdaki gibi verilir (Eş.2.2).

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

Tersinir bir sistemde, pik potansiyelleri arasındaki fark aşağıdaki Eş.2.3 ile verilir:

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pk} = 0,059/n \text{ V} \quad (2.3)$$

Bu yüzden, pik potansiyelleri farkı, aktarılan elektron sayısının belirlenmesinde ve redoks çiftinin Nernst davranışı gösterip göstermediğinin belirlenmesinde kullanılabilir. Buna göre, hızlı bir tek elektronlu tepkime, 59 mV'luk bir ΔE_p değerine sahiptir. Katodik ve anodik piklerin her ikisi de tarama hızından bağımsızdır [Wang, 2000].

Bir tepkimenin tersinir olduğunun belirlenmesinde, dönüşümlü voltametri çalışmalarından yararlanılır ve bazı kriterlerin sağlanması elektrot tepkimesinin tersinir olduğunu gösterir. Bu kriterler aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- $E_{pk}-E_{pa} = 59/n$ mV veya $E_p-E_{p/2} = 57/n$ mV'tur.
- E_p tarama hızı ile değişmez.
- $i_{pa}/i_{pk}=1$ ' dir ve bu oran tarama hızıyla değişmez.
- $i_p/V^{1/2}$, grafiği doğrusal olmalıdır.
- Dalga şekli tarama hızıyla değişmez.

Tersinmez sistemlerde, elektron aktarım hızı yeterince büyük olmadığından elektrot yüzeyinde denge sağlanamaz ve Nernst eşitliği geçersizdir. Düşük tarama hızlarında elektron aktarım hızı kütle aktarım hızından fazla olduğundan sistem tersinir gibi görünebilir. Tarama hızının artmasıyla kütle aktarım hızı elektron aktarım hızı ile karşılaştırılabilir bir büyüklüğe gelir. Anodik ve katodik pik potansiyelleri tarama hızının artmasıyla birbirinden uzaklaşır [Wang, 2000; Greef ve ark., 1990].

Tersinmez sistemlerde, pik potansiyeli tarama hızı ile kayar ve bu şekilde karakterize olur (Eş.2.4).

$$(E_p-E_{p/2}) = 48/(\alpha_c n_a) \text{ mV} \quad (2.4)$$

Bu eşitlikte; α , transfer kat sayısı; n_a yük-transfer basamağındaki elektron sayısıdır. E_p , E° 'dan daha yüksek potansiyellerde gözlenmektedir. Pik potansiyeli ve yarı pik potansiyeli arasındaki fark $(48/\alpha n)$ mV' dur.

Tersinmez sistemler için pik akımı, aşağıdaki Eş.2.5'den görüldüğü gibi, çözeltinin derişimi ile orantılıdır fakat α transfer kat sayısına bağlı olarak pik yüksekliği daha düşüktür.

$$I_p = (2,99 \times 10^5) n(\alpha n_a)^{1/2} ACD^{1/2} \nu^{1/2} \quad (2.5)$$

Yarı tersinir sistemlerde standart hız sabiti akım hem elektron akımı hem de kütle aktarımı ile kontrol edilir. Yarı tersinir sistemler için pik potansiyelleri, tersinir sistemlerle karşılaştırıldığında, birbirinden oldukça farklıdır [Wang 2006]. Bir reaksiyonun yarı tersinir olduğunun belirlenmesinde de dönüşümlü voltametri çalışmalarından elde edilen verilerden yararlanılır. Bu amaçla, aşağıdaki kriterler incelenir [Bard, 2001; Gosser, 1993; Kissinger, 1984].

- I_p , $V^{1/2}$ ile artar ama doğrusal değildir.
- $i_{pa}/i_{pk} = 1$ 'dir. ($\alpha=0,5$ ise)
- E_{pk} tarama hızı ile değişir. Bu değişme genellikle tarama hızının artması ile negatif değerlere kayma yönündedir.
- $E_{pk}-E_{pa}$ farkı düşük tarama hızlarında $59/n$ 'e yaklaşır. Yüksek tarama hızlarında bu değerden daha büyüktür ve tarama hızı ile artar.
- Tarama hızı arttıkça pik genişlemesi olur.

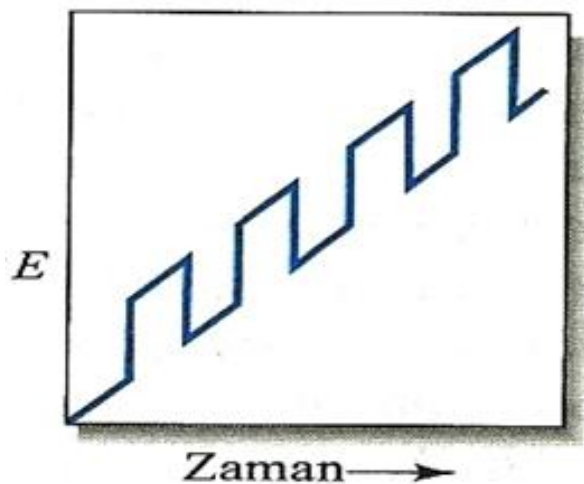
2.3.2. Diferansiyel puls voltametrisi (DPV)

Puls teknikleri, Barker ve Jenkin tarafından (1952), voltametrik çalışmalarda tayin sınırını düşürmek amacıyla önerilmiştir. Diferansiyel puls voltametrisinde, faradayik akımın yüksek, kapasitif akımın ise düşük değerlerde olması ile iki akım arasındaki oran ve duyarlılık artırılmış ve tayin sınırları 10^{-8} M'a kadar düşmüştür. Kısaca DPV olarak gösterilen diferansiyel

puls voltametri, organik ve anorganik türlerin eser miktarlarının ölçülmesinde son derece kullanışlı bir tekniktir. Diferansiyel puls voltametrisinde, doğrusal bir potansiyel artışına göre ayarlanmış sabit büyüklükte pulslar (dE/dt), çalışma elektroduna belli bir süre uygulanır (Şekil 2.8). İki kez akım ölçülür. Birincisi, puls uygulanmadan önce, yani tam pulsun başladığı anda potansiyelde bir artış olmadan, ikincisi, pulsun bitmesine yakın bir bölgede ölçülür. Bu iki akım arasındaki fark, ΔI_{PULS} olarak verilir. Sonunda, uygulanan potansiyele karşı bu akım farklarının grafiğe geçirilmesiyle diferansiyel puls voltamogramı elde edilir [Greef ve ark., 1990; Izutsu, 2002; Wang, 2000].

Voltamogramlardaki pik akımlarının yüksekliği ilgili analitin derişimiyle doğru orantılıdır:

DPV, en çok kullanılan elektroanalitik yöntemlerden biridir. Bu yöntemle, analite bağlı olarak gözlenebilme sınırı 10^{-8} M'a kadar indirilebilmektedir [Wang, 2000]. DPV'de potansiyel-zaman profili Şekil 2.8'de verilmiştir [Scholz ve ark., 2010].



Şekil 2.8. Diferansiyel puls voltametrisinde puls tipi uyarma sinyalinin dalga şekli

2.3.3. Sıyırma voltametrisi (SV)

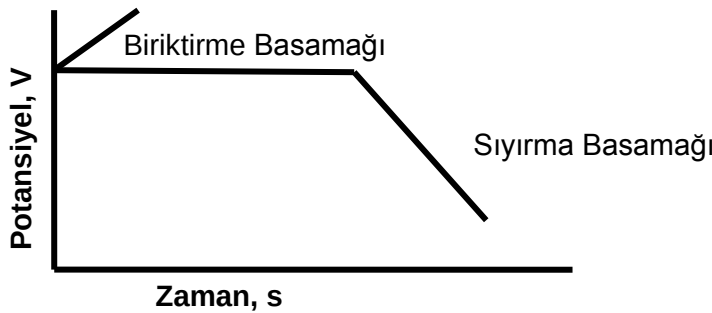
Sıyırma voltametrisi, elektroanalitik yöntemler içinde en duyarlı yöntemdir. Yüksek duyarlılık ve seçiciliğe sahip olmasından dolayı, eser miktar tayinlerinde kullanılır. Sıyırma voltametrisi, karışım analizlerine uygulanabilirliği, cihazların ucuzluğu ve ölçüm kolaylığı, çevre, klinik ve endüstriyel numunelerde duyarlı analizlere elverişli olması sebebiyle sıkça kullanılır. Voltametrik sıyırma teknikleri, sulu ve susuz ortamlarda maddelerin eser miktarda tayinlerinde kullanılmaktadır. Atomik absorpsiyon, nötron aktivasyon, florometrik ve kromatografik yöntemlerle birlikte voltametrik sıyırma yöntemleri eser analizlerde başvurulan beş önemli yöntem arasında sayılmaktadır. Bu yöntemlerden anorganik analizlerde en çok uygulama alanı olan iki yöntemden biri atomik absorpsiyon, diğeri ise sıyırma yöntemleridir. Atomik absorpsiyona yalnız anorganik tayinlerde başvurulduğu halde, sıyırma teknikleri hem anorganik hem de organik tayinlerde kullanılabilir. Her bir analizde çok küçük bir analit harcandığından aynı numunenin analizi için sıyırma tekniği defalarca tekrarlanabilir.

Elektrot yüzeyinde biriktirilen analitin analizi için sıyırma voltametrisi yöntemi, biriktirme şekline göre iki farklı şekilde uygulanabilir. İlk olarak, analizi yapılacak madde seyreltik çözeltiden indirgenme veya yükseltgenme suretiyle alınarak elektrot yüzeyinde elektrokimyasal veya adsorpsiyon yoluyla biriktirilir. Bu basamakta yapılan gerçekte bir ön deriştirme işlemidir. Bu sırada çözelti karıştırılır. Analizi yapılacak maddenin çözeltiden indirgenmesi ya da yükseltgenmesi sonucu veya sabit potansiyelde elektrot yüzeyine fiziksel adsorpsiyonla biriktirilir. İkinci adım olan sıyırma basamağında ise elektrot yüzeyinde biriktirilmiş olan madde voltametrik yöntemlerden biri ile elektrot yüzeyinden ayrılır. Yönteme sıyırma voltametrisi adı verilmesinin sebebi ikinci basamaktır. Bu esnada oluşan akım ölçülerek madde miktarı tayin edilir [Brainina ve Neyman, 1993].

İkinci sıyırma tekniği, adsorptif sıyırma voltametrisi (AdSV) dir. Bu teknik ile çözeltide bulunan madde sabit potansiyelde herhangi bir kimyasal değişikliğe uğratılmadan doğrudan doğruya elektrot yüzeyine fiziksel adsorpsiyonla toplanır. Toplanan bu madde yine bir potansiyel taraması ile indirgenmeye veya yükseltgenmeye uğratılarak oluşan akım ölçülür. Son yıllarda geliştirilen bu yöntemle duyarlılığı yüksek bir analitik yöntem elde edilmiş olur.

Her iki sıyırma tekniği de iki basamaktan meydana gelir. Her iki durumda da sabit bir potansiyelde bir ön deriştirme işlemi yapılır. Farklı olarak bu ön deriştirme işlemi birinde kimyasal bir reaksiyon ile yapılırken, diğesinde fiziksel adsorpsiyonla yapılmaktadır. İkinci işlem olan sıyırma basamağında ise, her iki teknikte de biriktirilen maddenin özelliğine göre anodik veya katodik yönde bir potansiyel taraması yapılarak madde elektrokimyasal değişikliğe uğratılır ve bunun sonucunda akım elde edilir. Potansiyel taraması anodik yönde yapılırsa yöntem anodik sıyırma voltametrisi (ASV), katodik yönde yapılırsa katodik sıyırma voltametrisi (KSV) adını almaktadır. Sıyırma esnasında istenilen bir voltametrik yöntem kullanılabilir. Yapılan potansiyel taramasına göre doğrusal taramalı sıyırma voltametrisi veya diferansiyel puls sıyırma voltametrisi gibi adlar alır [Wang, 2000].

Her iki yöntemin verildiği potansiyel-zaman profili Şekil 2.9'da verilmiş ve her basamakta yapılan işlemlere kısaca yer verilmiştir.



Şekil 2.9. Sıyırma tekniklerinde potansiyel-zaman profili ve akım potansiyel eğrileri

Sıyırma voltametrisinde elektrot yüzeyine biriken madde miktarı, maddelerin ve çözeltilerin özelliğine, elektroda ve boyutuna, pH'ya, iyonik şiddete, viskoziteye, sıcaklığa, biriktirme süresi ve potansiyeli ve çözeltinin karıştırılma hızına bağlıdır. Sıyırma analizlerinin duyarlılığı, toplama basamağında ürünün elektrot yüzeyindeki derişimine bağlıdır.

Sıyırma analizinde biriktirme adımının ardından karıştırma durdurularak bir süre beklenir. Bu durulma süresinde madde derişimi çözelti içinde homojen şekilde dağılır ve bundan sonra okunacak olan akımın difüzyon akımı olması sağlanır [Copeland ve Skogerboe, 1974; Andruzzi ve ark., 1982]. Doğru sonuçlar alabilmek için karıştırma hızı, biriktirme süresi ve sıcaklık gibi biriktirme koşullarının analiz boyunca aynı kalması gereklidir [Bond, 1980].

Anodik ve katodik sıyırma voltametrisi, önderiştirme ve sıyırma basamaklarında farklılık gösteren sıyırma voltametrinin iki farklı çeşididir. Anodik sıyırma voltametrisinde, katodik ön deriştirme işleminden sonra daha pozitif potansiyellere doğru potansiyel taraması yapılır ve yükseltgenme akımı ölçülür. Katodik sıyırma voltametri bunun tam tersidir ve indirgenme akımı ölçülür.

Katodik sıyırma voltametrisiyle anyonlar ve moleküller tayin edilebilmektedir. Buradaki biriktirme basamağında, elektrot üzerinde toplama basamağında gerçekleşen anodik reaksiyon, maddenin iyonlarına yükseltgenmesinden gelmektedir. Hem anodik hem de katodik sıyırma teknikleri, eser miktarda analit içeren ($< 10^{-5}$ M) çözeltilerin analizi için uygundur.

Adsorptif sıyırma voltametrisinde (AdSV), maddenin elektrot üzerine adsorbe edilerek biriktirilmesi adımı, elektrot potansiyeli, analizi yapılacak maddenin indirgenme potansiyelinden daha pozitif potansiyelde belli bir süre sabit tutulur. Bu süre boyunca analiz edilecek maddeler elektrot yüzeyine adsorpsiyon yoluyla birikirler. Bu süre zarfında çözelti karıştırılmalıdır. Elektrot alanı küçük ve biriktirme süresi kısa olduğu için elektrot yüzeyine

adsorpsiyon esnasında akımın değişmediği varsayılır. Biriken maddelerin elektrot yüzeyine ulaşma hızı, analit derişimine, elektrot çözeltisinin difüzyonuna ve kullanılan elektrodun alanına bağılı olarak değişir [Wang, 1985].

Adsorptif sıyırma voltametrisinde tayin edilecek madde, adsorpsiyon yoluyla elektrot yüzeyinde biriktirildikten sonra katodik ya da anodik yönde taranarak elektrot yüzeyinden ayrılır. Katodik yönde yapılan taramaya, katodik adsorptif sıyırma voltametri (KAdSV); anodik yönde yapılan taramaya, anodik adsorptif sıyırma voltametri (AdSV) denir.

2.4. Yüzey Karakterizasyon Yöntemleri

2.4.1. XRD (X ışını kırınımı spektroskopisi)

XRD, katıların kristal yapılarının açıklanması için kullanılan bir yöntemdir. Yöntem, yüzeye gönderilen X ışınlarının kırılma açılarının ölçülmesine dayanır. Literatürde, kristal yapıyı karakterize eden indis olarak 2 theta açısı kullanılmaktadır. Elde edilen 2 theta açısı değerlerinin yanı sıra bu açılardaki piklerin büyüklüğü de kristal yapının aydınlatılmasında kullanılır.

Mikron altı parçacıkların boyut analizinde XRD faydalı bir yöntemdir. Burada kullanılan eşitlik Scherrer Eşitliği'dir. Parçacıkların küçülmesine bağılı olarak pikin genişlemesi esasına dayanan yöntem için verilen eşitlik aşağıda verilmiştir (Eş.2.6)

$$L = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.6)$$

Burada, λ : X ışını dalga boyu, L : parçacık boyu, θ Bragg açısı, β Bragg açısı, yarı dalga pik genişliği ve K , parçacığın şekline bağlı bir sabittir [Patterson, 1939].

2.4.2. Raman spektroskopisi

Bir örneğin GB veya yakın-IR monokromatik ışından oluşan güçlü bir lazer kaynağından ışınlanmasıyla saçılan ışının belirli bir açıdan ölçümüne dayanan yöntemdir. Işık saçılması esnasında saçılan ışığın büyük bir kısmının enerjisi numune ile etkileşen ışığın enerjisine eşit olur. Bu tür elastik saçılma olayına Rayleigh saçılması denir. Elastik saçılma olayının yanı sıra maddenin yapısına özgü olup Rayleigh saçılmasının dalga boyundan büyük veya küçük dalga boylu saçılmalar da meydana gelir. Bunlara Raman saçılması adı verilir.

Raman saçılmasıyla elde edilen Raman spektroskopisi, genellikle nanokarbon yapıların ayırt edici elektronik ve plazmonik özellikleri nedeniyle bu bileşiklerin aydınlatılmasında sıkça kullanılır.

2.4.3. FTIR (Fourier Dönüştümlü Kızılötesi Spektrumu)

Kızılötesi (IR) absorpsiyon spektroskopisi bir tür titreşim spektroskopisidir. IR ışınmasını absorplayan molekül ya da iyonlardaki bağ elektronları uyarılmış titreşim enerjisi seviyesine uyarılırlar. Matematiksel bir işlem olan fourier dönüşümü yapılarak spektrumun ışıma şiddeti, ışının dalga sayısına karşılık kaydedilir.

FTIR-ATR (Zayıflatılmış Toplam Yansıma):

Absorpsiyon bantlarının dalga boyunda azalma meydana getirilerek numunenin doğrudan ölçülebildiği ve örnek kalınlığından bağımsız olarak

soğurma kabiliyeti çok farklı olan maddelerin spektrum analizlerine olanak sağlar. ATR tekniğinin temelinde ışının numune tarafında soğrulup yansıtılması (geçirgenlik metodu) yerine ışının örnekten saçılımı yatmaktadır.

2.4.4. TGA (Termogravimetrik Analiz)

TGA, numune kütlesindeki değişimin incelendiği, kütlenin numunenin sıcaklığına ya da zamana göre ölçümüne dayanan yöntemdir. Numune artan sıcaklıkla yapısında meydana gelen değişikliklere bağlı olarak kütlesinde meydana gelen değişimin grafiğe geçirilmesiyle termogram adı verilen grafik elde edilir. Sıcaklık değişimi numune türüne bağlıdır ve deney hakkında istenen bilgiye göre değişiklikleri incelenebilir. Ölçüm ortamı atmosferik şartlarda ya da inert bir gaz atmosferinde olabilir. Kütle değişikliği kuruma, uçucu bileşenlerin buharlaşması, gaz Emilimi ya da buharlaşması ve numunenin bozunması durumunda oluşan madde kaybıyla veya onu saran ortamla tepkime vermesinin bir sonucudur.

2.4.5. XPS (X- Işınları Fotoelektron Spektroskopisi)

XPS yöntemi ile yüzey analizi, bir katının vakum ortamında monokromatik X-ışınlar gönderilerek uyarılıp, uyarılma sonucunda saçılan elektronların kinetik enerjilerinin bir elektron spektrometresiyle ölçülmesi esasına dayanır. X-ışını kaynağı olarak genellikle $MgK\alpha$ (1253,6 eV) veya $AlK\alpha$ (1486,6 eV) kullanılır. Her bir elementin kendine özel bir spektrumu vardır. Elementlerin karışımından oluşan bir numune için elde edilen spektrum her bir bileşenin piklerinin toplamından oluşur. Katı içerisindeki elektron yolları oldukça kısa (< 10 nm) olduğundan ve tespit edilen elektronların en üstteki birkaç atomik tabakadan gelmesinden dolayı, XPS yöntemi kimyasal analizlerde yüzeye duyarlı bir yöntem olarak ortaya çıkmıştır. Kantitatif verileri elde etmek için pik alanları, kimyasal çevre farklarından kaynaklanan piklerin yerleri ve ayrımları kullanılır. Elemente ait elektronların bağlanma enerjilerinin farkından dolayı pik ayımı oluşur. X-ışını yüzeye gönderildiği zaman, X ışını demeti

fotonlarından bir tanesi E_b enerji seviyesinden bir elektron koparır. Yayınlanan elektronların kinetik enerjisi, E_k , bir elektron spektrometre ile ölçülür. Daha sonra elektronun bağlanma enerjisi hesaplanır. Bağlanma enerjisi, fotoelektron atomu terkettikten sonraki başlangıç ve son halleri arasındaki enerji farkı olarak tanımlanmaktadır. Her bir elementin kendine ait bağlanma enerjisi olması nedeniyle XPS yüzeydeki elementlerin konsantrasyonunun hesaplanması ve ayırt edilebilmesi için kullanılabilir. Elementel bağlanma enerjilerinde meydana gelen kimyasal kayma gibi değişimler, kimyasal potansiyel ve bileşiklerin polarizlenmesinden dolayı meydana gelen farklardan dolayı ortaya çıkar. Bu kimyasal kaymalar ile numunenin yapısı tanımlanır. XPS tekniği ile katalitik yüzeyler üzerindeki aktif uçların ve zehirlenmelerin belirlenmesi, yüzey ve modifiye yüzey karakterizasyonları, metal ve alaşımlardaki yüzey oksit tabakalarının belirlenmesi ve yarı iletken yüzeyler üzerindeki bileşenlerin tayini yapılabilir.

2.4.6. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu)

Taramalı Elektron Mikroskobu veya SEM (Scanning Electron Microscope), çok küçük bir alana odaklanan yüksek enerjili elektronlarla yüzeyin taranması prensibine dayanan bir görüntü alma tekniğidir. Manfred von Ardenne öncülüğünde 1930'lu yıllarda geliştirilmiştir. En çok uygulandığı biçimiyle, yüzeyden yayılan ikincil elektronlarla yapılan ölçüm, özellikle yüzeyin engebeli (topografik) yapısıyla ilgili bir görüntü meydana getirir. Yüksek enerjili demet elektronlarının numune atomlarının dış yörünge elektronları ile girişimi sonucunda düşük enerjili Auger elektronları oluşur. Bu elektronlar numune yüzeyi ile ilgili bilgi taşır ve Auger Spektroskopisinin çalışma prensibini oluşturur. Yörünge elektronları ile olan girişimler sonucunda yörüngelerinden atılan veya enerjisi azalan demet elektronları numune yüzeyine doğru hareket ederek yüzeyde toplanırlar. Bu elektronlar ikincil elektron olarak adlandırılırlar. İkincil elektronlar numune odasında bulunan sintilatörde toplanarak ikincil elektron görüntüsü sinyaline çevrilir. İkincil elektronlar numune yüzeyinin 10 nm veya daha düşük derinlikten geldiği için

numunenin yüksek çözünürlüğe sahip topografik görüntüsünün elde edilmesinde kullanılır.

2.4.7. AFM (Atomik kuvvet mikroskobu)

Atomik kuvvet mikroskobu ya da taramalı kuvvet mikroskobu olarak adlandırılan çözünürlüğü yüksek bir taramalı kuvvet mikroskobudur. Ulaşılmış çözünürlük birkaç nanometre civarında olup optik tekniklerden en az 1000 kat daha fazladır. AKM'nin öncülü olan taramalı tünelleme mikroskobu 1980'lerin başında Heinrich Rohrer ve Gerd Binnig tarafından IBM Research - Zürih'te geliştirilmiştir. Mikroskop 1986'da araştırmacılara Nobel Ödülü'nü kazandırmıştır. Sonraki yıllarda Binnig, Quate ve Gerber tarafından 1986 yılında ilk atomik kuvvet mikroskobunu geliştirilmiştir. İlk ticari AKM 1989 yılında piyasaya sürülmüştür. AKM, nano boyutta ölçme, görüntüleme, ve malzeme işleme konusunda en gelişmiş araçlardan biridir. Bilgiyi toplama, mekanik bir ucun yüzeyi algılaması prensibine dayanır. Elektronik kumanda üzerindeki, hassas hareketleri sağlayan piezoelektrik öğeler, doğruluğu kesin ve hassas bir tarama sağlar. İletken tipler kullanılarak numune yüzeyindeki elektrik potansiyeli de taranabilir.

3. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Altın, ticari öneme sahip bir madendir. Cevherinde 5 ppm seviyesinde bulunması dahi işlenmesi için yeterlidir. Dolayısıyla eser miktardaki altının analitik olarak tayin edilmesi önem arz eder. Bu konuda yapılan bir çok çalışma bulunmaktadır. Yapılan çalışmalarda altın tayini için çeşitli elektroanalitik yöntemler geliştirilmiştir. Ayrıca bu yöntemlerde kullanılan kompleksleştiriciler ve elektrot türleri ile ilgili çalışmalar için ayrı ve önemli bir araştırma konusu olmuştur.

Tez konusu araştırılırken bir elektrot yüzeyi olarak grafenin altın tayininde kullanıldığı bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Altının elektrokimyasal yöntemlerle analizinin yapıldığı çalışmalar ve geliştirilen yöntemlerin bir kısmı aşağıda özetlenmiştir.

Harrar vd. (1961) tarafından altının miligram aralığında tayini için hızlı ve uygun bir metot olarak potansiyel kontrollü kulometrik analiz yöntemi geliştirilmiştir. Elektrokimyasal biriktirme yapılarak, kloroaurik asit kompleks çözeltisinde tayin edilen altının kulometrik tayinindeki indirgenme potansiyeli aralığı, ne oksijenin ne de hidrojenin indirgenme aralığına denk gelmediğinden ümit verici olarak görülmüştür. Akımın reaksiyona etkisi ve hidroklorik asit ortamındaki girişimler araştırılmıştır. Ayrıca biriktirilen altının tekrar uzaklaştırılması için de pratik yöntemler geliştirilmiştir. Yapılan çalışma sonrası elde edilen en iyi sonuç + 0,48 V da altının elektrot yüzeyinde biriktirildiği 10-75 mg çalışma aralığında bulunmuştur. 0,50M HCl ve 0,01M sülfonik asit çözeltisinde altın kaplı platin elektrot için altının indirgenme miktarı 4,993 mg olarak tayin edilmiştir. Asit konsantrasyonundaki artışın etkisi 0,001 mg lık bir girişime sebep olup, oksijenin girişim etkisine rastlanmamıştır. Sadece Ir, Ru, Ag ve V ciddi girişim yapan maddeler olarak tespit edilmiştir.

Turyan vd. (1993) tarafından altının elektrokimyasal ve spektrofotometrik olarak modifiye elektrot kullanılarak tayini çalışılmıştır. Çalışmada camı karbon elektrot yüzeyi 8,9,17,18-dibenzo-1,7-dioxa-10,13,16-triazosiklooktadekan (DDTC) ile modifiye edilmiştir. Hazırlanan elektrotta altın için katodik sıyırma voltametrisi ve dönüşümlü voltametri (DV) yöntemleri kullanarak tayin yöntemleri geliştirilmiş, diğer iyonların girişim etkileri incelenmiştir. Gerçekte anodik sıyırma yönteminin dikkat çekecek derecede düşük tayin sınırlarında (10^{-9} mol. L⁻¹) sonuçlar vermesine rağmen DDTC ve altın arasındaki etkileşim tam olarak anlaşılamamıştır. Yapılan çalışmalar sonucu katodik sıyırmanın seçiciliği artırdığı görülmüştür. 0,01 M asetat çözeltisi içindeki ön biriktirme yapılarak elde edilen elektrokimyasal analiz sonuçlarının 10^{-6} M tayin sınırında olduğu tespit edilmiştir. Sonuç olarak yapılan çalışmalarda analiz yöntemi olarak asidik ortamın daha uygun olduğu bulunmuştur.

Gevorgyan vd. (2001) tarafından modifiye edilmiş karbon elektrot kullanılarak yapılan altın tayininde anodik sıyırma voltametrisi kullanılmıştır. Yüksek hassasiyet ve seçiciliğe sahip olan bu yöntemde 0,1 M HCl, 0,1M HNO₃ ve 0,2 M H₂SO₄ çözeltilerinde yapılan tayinler karşılaştırılmıştır. Ön biriktirme süresi 240 s tutularak elde edilen altın tayin limitleri 0,3 – 0,08 µg/ml dir. Sonuç olarak biriktirmenin pozitif etkisi belirlenmiş ve çözelti ortamlarının kristalizasyon sebebiyle voltamogramda piklerin yerinin değişmesine sebep olduğu gözlemlenmiştir.

Alarnes vd. (1997) tarafından yapılan altın tayininde, karbon fiber ultramikroelektrot kullanılarak anodik sıyırma yöntemi uygulanmıştır. Çalışmada 0,1 M HCl elektrolit çözeltisinin kullanılmasının ve 0,0 V da biriktirme yapılmasının seçiciliği artırdığı bulunmuştur. 10^{-5} M altın için biriktirmeli ve biriktirmesiz dönüşümlü voltametriler alınmıştır. Biriktirme süresi etkilerinin ve karıştırmanın sonuca önemli bir etki sağlamadığı tespit edilmiştir. Yöntemin önemli ölçüde seçici olduğu görülmüştür.

Kölbl vd. (1991) tarafından yapılan altının voltametrik tayininde rhodamine-B modifiye edilmiş karbon elektrot kullanılmıştır. Modifiye ajan, elektrot yüzeyine hegzan sülfonik asit ile bağlanmıştır. Altın tayini için diferansiyel puls voltametrisi kullanılmıştır ve 5 µg lık bir altın miktarını tayin edebilmişlerdir. Biriktirme ile kompleksleştirici etkisinin altının tayininde olumlu bir etkiye sahip olduğu bildirilmiştir.

Ruidong vd. (1998) tarafından yapılan eser miktardaki altın tayini için epoksi-grafit modifiye elektrot kullanılarak katodik sıyırma voltametrisi çalışılmıştır. Elektrot yüzeyi 2-merkaptobenzisoksazol ile modifiye edilmiştir. Hassasiyeti artırmak amacıyla ortama rhodamine-6G eklenmiştir. 10 dakika biriktirme süresi uygulanmıştır. Tayin için dönüşümlü voltametri ve diferansiyel puls yöntemleri kullanılmıştır. Dönüşümlü voltametri için yaklaşık 10^{-5} M Au(III) , 0,5 M HCl çözeltisi içinde çalışılmıştır. Elektrot yüzeyi yalın halde modifiye edildikten sonra biriktirme yapılarak ve kompleksleştirici eklenerek taramalar yapılmıştır. Kabul edilebilir en uygun ve verimli pikler modifiye edilmiş elektrotta, biriktirme yapılarak ve kompleksleştirici varlığında sağlanmıştır. Aynı şart ve koşullarda diferansiyel puls yönteminde yaklaşık 10^{-7} M Au(III) için beklenen düzgün pikler elde edilmiştir. Bu çalışmada girişim yapan türler de incelenmiş ve sadece önemsiz miktarda Ir ve Sb için girişim tespit edilmiştir.

Lack vd. (1998) tarafından yapılan çalışmada katodik sıyırma voltametrisi yöntemi ile altın tayini yapılmıştır. Çalışmada asidik ortam içinde kompleksleştirici olarak mannoz mayası elektrot olarak da camı karbon kullanılmıştır. Çalışmada katodik sıyırma voltametrisi ile çalışma aralığı 10^{-7} - 10^{-4} M olarak belirlenmiştir. Elde edilen tayin sınırı 10^{-8} M dir. Çalışmada bakırın girişim yapan bir tür olduğu ancak gümüşün önemli ölçüde bir girişim etkisi olmadığı gözlenmiştir.

Kavanoz vd. (2003) tarafından polivinilferrosen ile modifiye edilmiş camı karbon elektrot kullanılarak altın tayini için anodik sıyırma voltametrisi

yöntemi geliştirilmiştir. Polimeri camsı karbon elektrot yüzeyine tutturmak için metilen klorür içindeki polivinilferrosene elektrot daldırılmış ve ardından da çözücü buharlaştırılarak uzaklaştırılmıştır. Yaklaşık 10^{-3} – 10^{-4} M altın çözeltisi için alınan volatmogramlar, polimerin yüzeydeki kalınlık miktarının değişimi ve biriktirme süresi gibi değişkenler göz önüne alınarak değerlendirilmiştir. Anodik sıyırma voltametrisi ile yapılan bu çalışmanın oldukça ucuz, hassas ve seçici olduğu gösterilmiştir.

Pumera vd. (2005) tarafından altının adsorpsiyonu ve sonrasında tayinine dayanan yeni bir voltametrik yöntem geliştirilmiştir. Bu çalışmada altın nanopartiküllerin grafit-epoksi karışımı, pürüzlü yüzeye sahip elektrot üzerine adsorpsiyonu yoluyla 0,1 M HCl ve +1,25 V potansiyeldeki, elektrokimyasal yükseltgenmesi incelenmiştir. Tayin kısmında diferansiyel puls voltametrisi (DPV) kullanılmıştır. Çalışma aralığı 10^8 - 10^{11} nanopartikül cm^{-3} olup tayin sınır değeri 10^8 nanopartikül cm^{-3} dür. Bahsedilen şartlarda yapılan çalışmalar sonucu grafit-epoksi modifiye karbon elektrodun, camsı karbon elektrotta göre daha avantajlı sonuçlar verdiği kanıtlanmıştır. Bu farklılık iki elektrot arasında, altının yüzeye absorplanmasındaki üstünlüğü de göstermiştir.

Park vd. (2008) tarafından grafen oksit yapraklarının mekanik özelliklerini artırmak amacıyla, iki değerlikli iyonlar çapraz bağlama yöntemiyle modifiye edilmişlerdir. Özel grafen oksit yapraklarından elde edilen ve Mg^{+2} ve Ca^{+2} parçalarıyla çapraz bağlanmak suretiyle elde edilen hibrit malzemenin mekanik direncinde ve çatlaklara karşı dayanıklılığında artış sağlanmıştır. Bu sayede grafenin fonksiyonel grupları ile çift değerlikli iyonlar arasındaki kimyasal etkileşim olduğu sonucuna varılmıştır. Grafen oksit üzerindeki oksijenli fonksiyonel gruplara ve özellikle de karboksil gruplarına Mg^{+2} ve Ca^{+2} bağlandığı ve bu sayede mekanik dayanıklılığın arttığı bulunmuştur.

Rao vd. (2009) tarafından yapılan çalışmalarla iki boyutlu yeni bir nano malzeme olan grafenin karakteristik özellikleri ayrıntılı bir şekilde incelenerek ortaya çıkarılmıştır. Karbon nanotüplerden farklı olarak yüksek elastikliği ve

balistik yük taşıyıcılığı gibi dikkat çekici özellikleri, grafenin hazırlanma yöntemine göre farklılık gösterdiği bulunmuştur. Bu çalışmada atomik kuvvet mikroskopisi (AFM), elektron geçirgenlik mikroskopisi (TEM), taramalı tünelleme mikroskopisi (STM), X ışını kırınımı (XRD) spektroskopisi ve Raman spektroskopisi yöntemleri kullanılmıştır. Grafen sentezi yöntemleri anlatılmış ve çeşitli organik çözeltilerde nasıl dağıldıkları gözlenmiştir. Bir elektrot olarak elektrokimyasal özellikleri, çözünürlüğü, manyetik özellikleri, elektrik iletkenliği, yüzey özellikleri ve polimerlerle verdikleri karışımlar konusunda ayrıntılı bilgiler veren bir araştırma olarak dikkati çekmektedir.

4. MATERYAL VE YÖNTEM

Tez dahilinde yapılan deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar, kimyasal maddeler ve malzemelerin yanı sıra çözeltilerin hazırlanışı, elektrot modifikasyonunda kullanılan madde grafenin sentezi ve elektrokimyasal deneylerin yapılış aşamaları bu bölümde yer almaktadır.

4.1. Tez Çalışmasında Kullanılan Malzemeler

4.1.1. Kimyasal maddeler

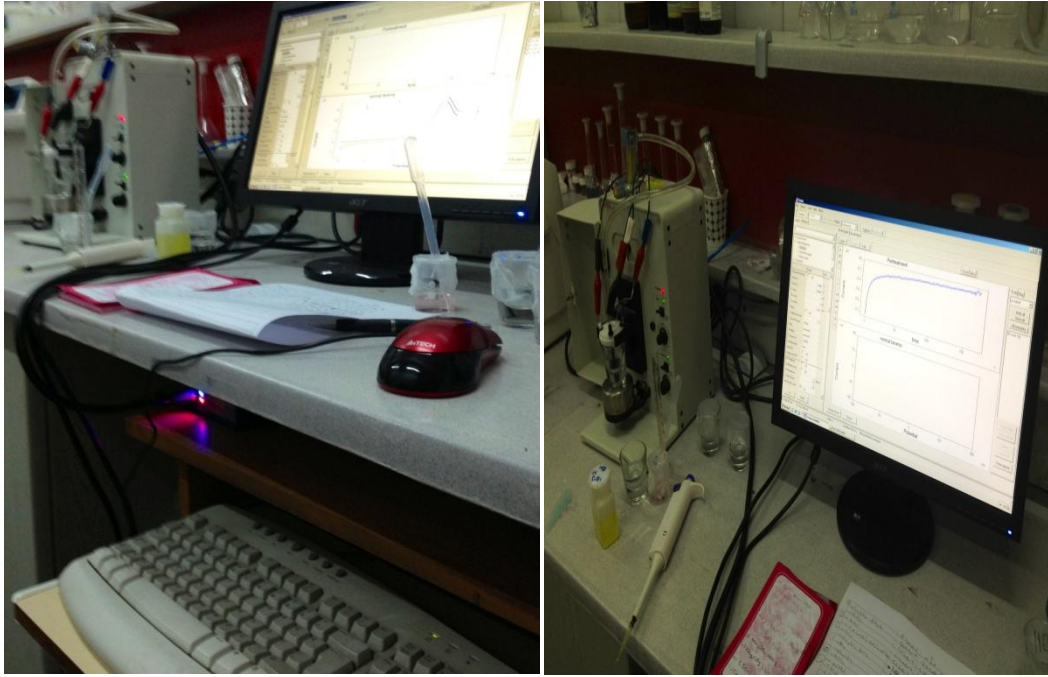
Kullanılan kimyasal maddeler ve formülleri Çizelge 4.1 de sunulmuştur.

Çizelge 4.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Maddenin adı	Formülü	Markası	Maddenin adı	Formülü	Markası
Grafit	C	Sigma-Aldrich	Sodyum borhidrür	NaBH ₄	Merck
Potasyum Permanganat	KMnO ₄	Sigma-Aldrich	Altın çözeltisi	Au ⁺³ çözeltisi	Sigma-Aldrich
Hidrojen peroksit	H ₂ O ₂	Sigma-Aldrich	Potasyum nitrat	KNO ₃	Merck
Deiyonize su	H ₂ O		Argon gazı	Ar gazı	
Hidroklorik asit	HCl	Merck	Fosforik asit	H ₃ PO ₄	Sigma-Aldrich
Aseton	C ₃ H ₆ O	Sigma-Aldrich	Asetik asit	CH ₃ COOH	Merck
Sodyum hidroksit	NaOH	Merck	Borikasit	B(OH) ₃	Merck
Rodamin-B	C ₂₈ H ₃ ClN ₂ O ₃	Sigma-Aldrich	Naftilamin	C ₁₀ H ₉ N	Sigma-Aldrich

4.1.2. Kullanılan cihazlar ve elektrotlar

Tez kapsamında yapılan bütün elektrokimyasal ölçümler, Ivium Compact Stat marka potansiyostat ve BASi C3 katı elektrot standı kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Resim 4.1).



Resim 4.1. Elektrokimyasal çalışmalarda kullanılan çalışma ünitesi, potansiyostat ve elektrot standı.

Elektrokimyasal ölçümlerde BASi marka 3mm çapında camsı karbon elektrot (CKE) ileride tarif edildiği gibi modifiye edilmiş çalışma elektrodu olarak, karşıt elektrodu olarak Pt tel ve Ag/AgCl (aq) (3M NaCl) referans elektrodu kullanılmıştır (Resim 4.2). Çalışmalarda kullanılan CK elektrotlarının yüzeyi , 0,05µm lik alümina pasta ile temizlendikten sonra 5 dk ultrasonik banyoda bekletilerek temizlenmiştir. Referans elektrot kullanılmadığı zaman 3M NaCl çözeltisi içinde muhafaza edilmiştir.



Resim 4.2. CKE, Ag/AgCl referans elektrot ve Pt karşıt elektrot

Elektrokimyasal ölçümler öncesinde elektrolit çözeltisinin içerisinde 5 dk süreyle argon gazı geçirilerek hücredeki çözünmüş halde bulunan oksijen uzaklaştırılmıştır.

Çalışmalar süresince kullanılan katı kimyasal maddelerin tartılması için 0,1 mg duyarlılıkta Sartorius marka hassas terazi kullanılmıştır (Resim 4.3).



Resim 4.3. Hassas Terazi



Resim 4.4. Deiyonize su cihazı

Elektrolitlerin hazırlanmasında ve genel maksatla kullanılan su kalitesi Tip-I olup Millipore marka deiyonize su cihazından elde edilmiştir (Resim 4.4).

Çözeltilerin karıştırılması grafen ile grafen oksit gibi su içerisinde dispers halinde dağılan maddelerin homojen hale getirilmesi ve elektrotların temizlenmesi için Bandelin marka ultrasonik banyo kullanılmıştır (Resim 4.6).



Resim 4.6. Ultrasonik banyo



Resim 4.5. Santrifüj Cihazı

Grafen ve grafen oksit elde etme aşamalarında Heidolp marka karıştırıcı ısıtıcı ve buna bağlı sıcaklık kontrollü kontakt termometre kullanılmıştır. Grafen ve grafen oksitin hazırlanması ve yıkanması esnasında çözeltilerin

Çökelek kısmından ayrılması için Sartorius marka santrifüj cihazı kullanılmıştır (Resim 4.5). Yıkama işlemleri sonrasında ve elektrokimyasal ölçümler için çözeltilerin pH larının ayarlanmasında Hanna HI 2209 pH metre kullanılmıştır. Kurutma işlemleri için Nüve markalı EV018 model etüv ve çözeltilerin mikron seviyesinde ölçülmesi için 10 µL lik Thermo Finnppette model mikropipetten yararlanılmıştır (Resim 4.7).



Resim 4.7. Çalışmalarda kullanılan pH metre, etüv ve mikropipet

Sentezlenen grafenin karakterizasyonunda FTIR analizleri için Thermo Nicolet 6700, Termogravimetri (TGA) analizleri için Shimadzu TA 60 (Resim 4.8), X ışını kırınımı (XRD) spektroskopisi için XRD Bruker AXS D8 Advance, Cu K α radiation, (1,54-1,56 Å), Raman analizleri için DeltaNu Examiner Raman spektrometresi (Resim 4.9), Atomik güç mikroskobu (AFM) için Nanosurf Easy Scan 2, taramalı elektron mikroskobu (SEM) için JEOL JSM 6060 (Resim 4.10) ve X ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) için Perkin Elmer PHI 5600 ESCA System kullanılmıştır (Resim 4.11).



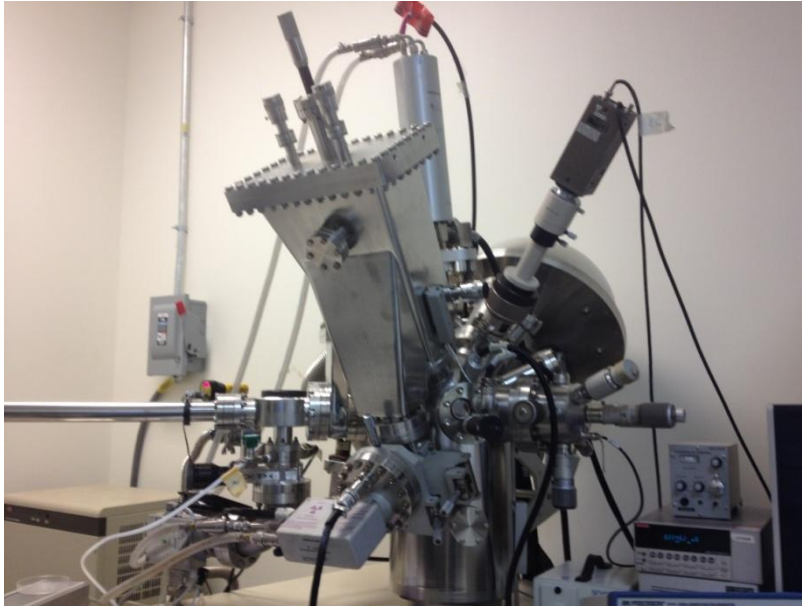
Resim 4.8 Grafen karakterizasyonu için kullanılan FT-IR ve TGA cihazı



Resim 4.9 Grafen karakterizasyonu için kullanılan XRD ve Raman cihazı



Resim 4.10. Grafen karakterizasyonu için kullanılan AFM ve SEM cihazları



Resim 4.11. Grafen karakterizasyonu için kullanılan XPS cihazı

4.2. Elektrotlar ve Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanışı

4.2.1. Grafen'in hazırlanması

Grafenin hazırlanmasında izlenen yol grafitin önce kuvvetli yükseltgenler varlığında yükseltgenmesi ve sonrasında indirgeyici reaktiflerle geri indirgenmesidir. Bu işlemler sulu ortamda gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla kullanılan sentetik grafitin (Park Sci.) karbon miktarının bulunması için bir miktar grafit havaya açık fırında 900 °C sıcaklıkta 2 saat boyunca

bekletilmiştir. Sonrasında darası alınmış kaptaki kütle değişiminden karbon miktarı % 99,8 olarak bulunmuş ve grafitin büyük miktarda safsızlık içermediğine karar verilmiştir.

Grafitin yükseltgenmesi

Grafit, Hummers yöntemiyle (Hummers ve Offeman 1958) grafen oksite (GO) yükseltgenmiştir. Bunun için 1,0 g grafit tozu reaksiyon kabına alınmış, buz banyosuna yerleştirildikten sonra üzerine 23 mL der. H_2SO_4 eklenmiştir. Üzerine 3,0 g $KMnO_4$ eklendikten sonra sıcaklık $20\text{ }^{\circ}C$ in altında kalacak şekilde 30 dk karıştırılmıştır. Karışım, buz banyosundan çıkartılarak 15 dk daha oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra üzerine 125 mL saf su eklenerek sıcaklığın artırılarak yaklaşık $98\text{ }^{\circ}C$ a ulaşması sağlanmış ve 30 dk daha karıştırılmıştır. Katı GO ürünü, 5000 rpm de santrifüjle ayrılarak, toplam 5 defa % 5 lik HCl ile yıkanmıştır. Yıkama işlemi sonunda yıkama suyuna $BaCl_2$ ilave edilerek $BaSO_4$ 'ün safsızlık olarak kalıp kalmadığı kontrol edilmiştir. Sonra suyla 5 defa daha yıkanmış ve $60\text{ }^{\circ}C$ ılık etüvde kurumaya bırakılmıştır. Aynı sıcaklıktaki vakum etüvde kurutmaya bir gece boyunca devam edilmiştir.

Grafen oksidin indirgenmesi

Grafen oksidin indirgenmesi için kullanılan reaktif sodyum borhidrürdür. Bunun için GO dan 100 mg alınarak (grafen oksit konsantrasyonu 1mg / mL olacak şekilde) 100 mL deiyonize suya ilave edilmiş ve oda sıcaklığında 2 saat boyunca ultrasonik banyoda bekletilmiştir. 0,1 M NaOH çözeltisinden eklenmek suretiyle pH sı 10 a getirilen süspansiyon üzerine 200 mg $NaBH_4$ ilave edilmiş ve $60\text{ }^{\circ}C$ sıcaklıkta 6 saat boyunca karıştırılarak GO nun grafene indirgenmesi sağlanmıştır.

4.2.2. Destek elektrolit çözeltisi

Elektrokimyasal çalışmalarda grafen modifiye edilmiş camsı karbon elektrodunun altın varlığında davranışı 0,1 M lık HCl çözeltisi ve 0,1 M lık KNO_3 çözeltisi olmak üzere iki farklı destek elektrolit ortamında incelenmiştir.

4.2.3. Britton-Robinson tamponu

Elektrokimyasal ölçümlerde altın çözeltinin iyi sonuç verdiği pH aralığını belirlemek için Britton-Robinson (BR) tamponundan yararlanılmıştır. BR tamponu hazırlamak için bir litrelik balon jöjeye 0,04 mol olacak şekilde fosforik asit (H_3PO_4), 0,04 mol olacak şekilde asetik asit (CH_3COOH) ve 0,04 mol olacak şekilde borikasit (H_3BO_3) ilave edilmiş ve deiyonize suyla bir litreye tamamlanmıştır. Hazırlanan tampon çözelti 0,2 M NaOH çözeltisi vasıtasıyla pH=2,0-4,0-6,0-8,0-10,0 değerlerine pH metre yardımıyla getirilmiştir.

4.2.4. Altın çözeltisi

Çalışılacak olan altın standardı 1000 ppm lik Au(III) stok çözeltidir. Bundan 1,0 mL alınarak 0,1 M HCl çözeltisiyle ölçülü balonda 10,0 mL ye seyreltilmiştir. Hücredeki destek elektrolit çözeltisine seyreltik altın standardından mikrolitre mertebesinde ilaveler yapılarak konsantrasyonu bilinen standart altın çözeltileri elde edilmiştir.

4.2.5. Grafen modifiye elektrot

Camsı karbon elektrot yüzeyine grafenin tutturulması amacıyla 1mg/ml lik grafen den 100 μL alınıp yaklaşık 15 dakika ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Temizlenmiş ve kurutulmuş CK elektrodu yüzeyine sonik edilmiş grafenden 5 μL damlatılmıştır. Grafen konsantrasyonun etkisini araştırmak amacıyla başka bir elektroda stok grafen 1/10 oranında suyla sereltildikten sonra

elektrot yüzeyine uygulanmıştır. Elektrot yüzeyindeki grafen miktarının altın analizine etkisi sonuçlar kısmında detaylı biçimde izah edilmektedir. Elektrot hareket ettirilmeden ve grafenin kenarlara taşmasına izin verilmeden kurumaya bırakılarak modifikasyon tamamlanmıştır.

4.2.6. Kompleksleştirici etkisi deneyinde kullanılan elektrotların ve çözeltilerin hazırlanışı

0,01 g Rhodamine-B tartılarak, ölçülü balonda suyla 10 mL'ye tamamlanmasıyla kompleksleştirici etkisi incelenecek olan rodamin-B'nin stok çözeltisi hazırlanmıştır. Kompleksleştirici etkisi incelenecek diğer madde olan naftilamin için de benzer biçimde tartılarak 10 mL lik stok çözeltisi hazırlanmıştır.

Hazırlanan çözeltilerin altın tayinindeki kompleksleştirici etkisini incelemek amacıyla maddelerin grafen kaplı elektrot yüzeyine farklı şekillerde tutunması amaçlanmış ve hangi şartlarda kompleksleştiricilerin daha iyi sonuç verdiği incelenmiştir. Bu amaçla, ilk olarak CK elektrodu yüzeyine 5 µL 1/10 luk grafen damlatılıp, kurutulduktan sonra üzerine 5 µL rodamin-B damlatılarak elektrot kurumaya bırakılmıştır. Başka bir denemede ise 1mL grafen stok çözeltisine 100 µL rodamin-B eklenerek elde edilen çözeltiden 5 µL alınarak CK elektrodu yüzeyine damlatılarak modifikasyon sağlanmıştır. İkinci elektrot hazırlama yöntemine grafenli rodamin-B süspansiyonuna sonik etkisini araştırmak için sonik edilmiş ve sonik edilmemiş süspansiyonları ayrı ayrı elektrot yüzeyine uygulanarak sonuçları tartışılmıştır. Yapılan tartışmalarda net bir sonuca varmak için, grafen stok çözeltisi içine eklenen rodamin-B miktarı azaltılmıştır. Yaklaşık 2µL rodamin-B den 1 mL grafen stok çözeltisine eklenmiş ve bu çözeltiden 5µL alınarak CK elektrodların yüzeyi modifiye edilmiştir.

4.3. Elektrokimyasal Ölçümlerin Yapılması

Altının modifiye grafen elektrot yüzeyindeki elektrokimyasal davranışını incelemek için Resim 4.1’de gösterilen Ivium Compact Stat marka potansiyostat ve BAS C3 katı elektrot standı kullanılmıştır. Destek elektrolit çözeltisi olarak hücre içerisine 0,1 M HCl çözeltisinden 10mL konulmuştur. Ancak daha sonraki aşamalarda yapılan tartışmalar sonrasında verilen karar doğrultusunda destek elektrolit olarak 0,1M KNO₃ çözeltisinden 10mL kullanılmasına karar verilmiştir. Destek elektrolit çözeltisinin içerisinde bulunduğu hücreye üçlü elektrot sistemi düzeneği kurulmuştur. Hücre standına çalışma elektrodu olarak grafen modifiye CK elektrodu, referans elektrot olarak Ag/AgCl (3M NaCl) elektrot ve karşıt elektrot olarak ise Pt tel yerleştirilmiştir. Çözeltiden oksijeni uzaklaştırmak için, deney öncesinde, stok altın ilaveleri esnasında ve biriktirme esnasında argon gazı geçirilmiştir. Ortama altın eklemeyen önce karşılaştırma yapmak amacıyla elektrolit çözeltisinin elektrokimyasal ölçümleri alınmış ve zemin sinyali olarak kaydedilmiştir. Elektrot yüzeyleri arasında farkı gözlemleyebilmek için, alınan tüm ölçümler hem CK elektrotta hem de grafen ile modifiye edilmiş CK elektrotta alınmıştır. Çalışmalar için en uygun değişkenleri ve tayin şartlarını belirlemek üzere destek elektrolit çözeltisi, eklenen grafen konsantrasyonu, çalışılan altın konsantrasyonu aralığı, uygun pH, biriktirme süresi ve voltametrik analiz yöntemlerinin parametreleri gibi çeşitli elektrokimyasal ve kimyasal değişkenler araştırılmıştır.

5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, voltametrik yöntemler kullanılarak altının grafenle modifiye edilmiş CK elektrot üzerindeki elektrokimyasal davranışı incelenmiş ve elektrokimyasal yoldan analizi için şartlar belirlenmiştir. Tez kapsamında altın tayini için yapılan çalışmaların yanında modifikasyonda kullanılan grafenin üretimi yapıldıktan sonra karakterizasyonu için çeşitli spektroskopik yöntemler kullanılmıştır. Bu nedenle araştırma bulguları ve tartışma kısmında elde edilen elektrokimyasal analiz sonuçlarından önce hazırlanan grafenin karakterizasyonu sonuçlarına yer verilmiştir.

Analiz çalışmalarında kullanılan altın standardı bilinen miktarda Au(III) ihtiva etmektedir. Au(III) ün grafenle modifiye edilmiş elektrot yüzeyindeki elektrokimyasal davranışının incelenmesinde ilk olarak dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılmıştır. Tayin için en uygun deney koşulları belirlenirken pH, biriktirme potansiyeli, biriktirme süresi ve uygun destek elektrolit araştırılmıştır. Belirlenen en uygun koşulda, Au(III) ün farklı konsantrasyonlardaki anodik ve katodik sıyırma voltametrik yöntemleri ile analizi çalışılmıştır. Rodamin-B ve naftilamin kompleksleştiricilerinin, grafenle beraber elektrot yüzeyine uygulanmasıyla analiz performansına olumlu katkısının olup olmadığı incelenmiştir. Cu^{+2} , Fe^{+2} , SO_4^{-2} , CO_3^{-2} , SCN^- ve Co^{+2} gibi altın analizinde girişim yapıcı bazı iyonların 0,1 M ve 0,01 M lık konsantrasyonlarında elektrokimyasal analize etkileri incelenerek seçicilik çalışılması yapılmıştır. Belirlenen en uygun şartlarda biriktirilen altının diferansiyel puls voltametrisi yöntemiyle elektrot yüzeyindeki davranışı incelenmiş ve validasyon çalışmaları yapılmıştır.

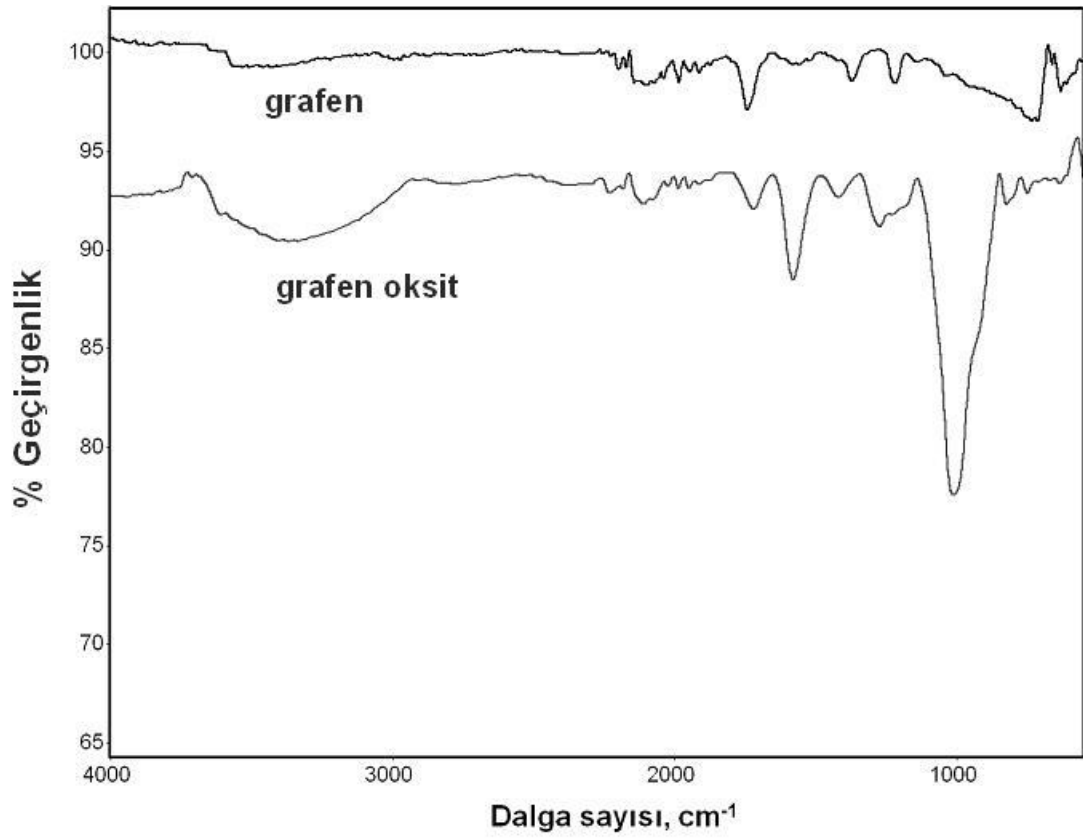
5.1. Grafen Oksidin ve Grafenin Karakterizasyonu

Grafen sentezinde kaynak malzeme olarak grafit kullanılmıştır. Kullanılan grafit tozu < 40 µm lik parçacık boyutlarındadır. Hummers [Hummers ve Offeman, 1958] yöntemiyle grafit tozundan H_2SO_4 ve KMnO_4 gibi kuvvetli

yükseltgeyiciler varlığında grafit oksidi hazırlanmış ve sulu çözeltisinde ultrasonik banyoda tabakalarına ayrıştırılarak grafen okside çevrilmiştir. Grafen oksit yine alkali sulu çözeltide NaBH_4 varlığında grafene indirgenmiştir. Çeşitli kaynaklarda elde edilen ürün indirgenmiş grafen oksit olarak da adlandırılmaktadır. Buradaki farklı adlandırmanın sebebi, mekanik ayrıştırma ve fiziksel yöntemlerden farklı olarak elde edilen ürünün bir miktar indirgenememiş oksijenli fonksiyonel grupları içermesidir. Fonksiyonel grupların varlığı grafenin elektron aktarım özelliklerini olumsuz etkilemesi yanında sulu çözeltide uzun süre (1 ay gibi) agregat olmadan kalması gibi faydaları da beraberinde getirmektedir. Bu fonksiyonel grupların bir diğer faydası da özellikle +2 ve +3 gibi multivalent iyonlara karşı gösterdiği adsorpsiyon kabiliyetinden yararlanarak, bu iyonların ayrılması veya zenginleştirilmesi gibi analitik açıdan önemli uygulama alanlarına imkân sağlamasıdır. Bu bakımdan hazırlanan grafen oksidi ve grafenin çeşitli yöntemlerle karakterizasyonu yapılmıştır.

5.1.1. FTIR yöntemi ile grafen ve grafen oksit karakterizasyonu

Grafitin yükseltgenerek grafen okside dönüştüğüne dair ilk çalışma FTIR sonuçlarıdır. FTIR, fonksiyonel grupların analizinde sıkça kullanılan faydalı bir yöntemdir. Şekil 5.1'de hazırlanan grafen oksidi ve grafene ait FTIR sonuçları sunulmuştur.



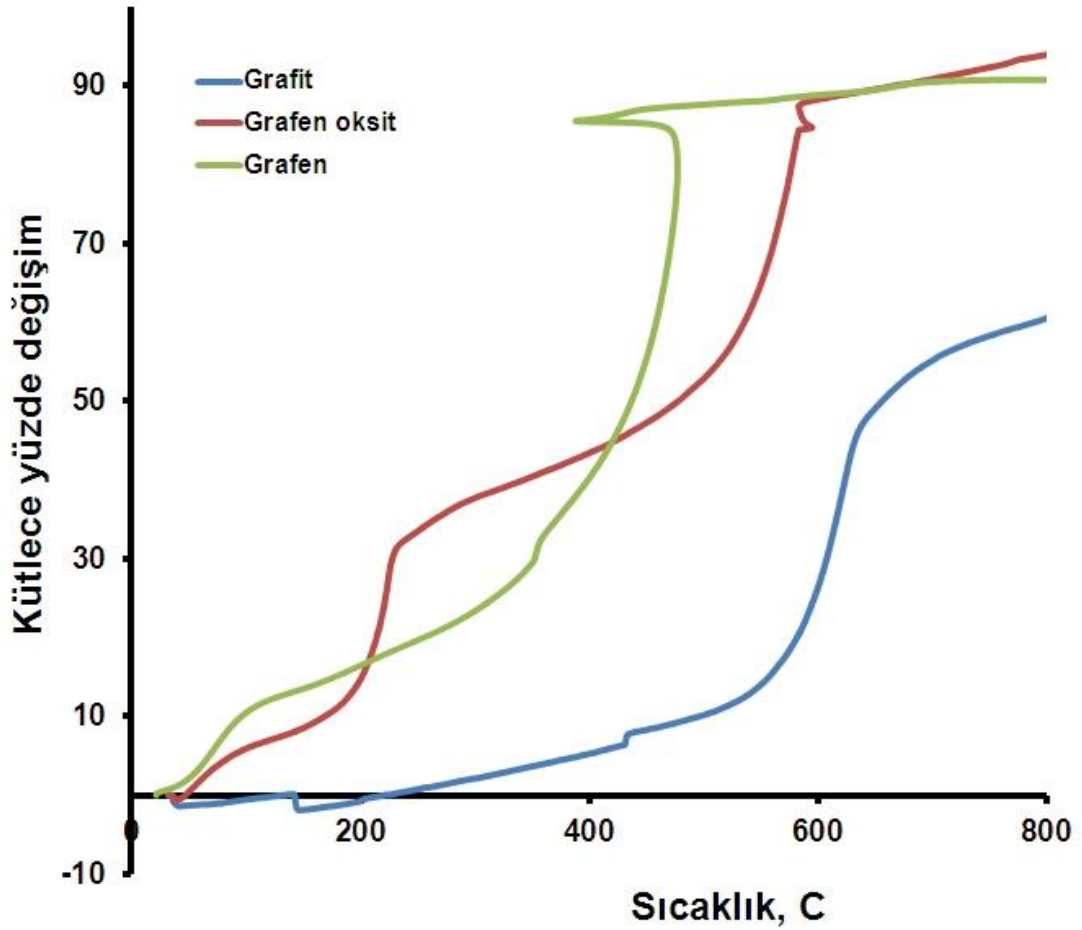
Şekil 5.1. Grafen oksit (kırmızı) ve grafen (mor) için alınan FT-IR spektrumları

Şekil 5.1'den anlaşılacağı üzere grafen oksit için 3300 cm^{-1} civarındaki geniş ve yayvan pik O-H gerilme bandına aittir. Grafen okside ait 1720 cm^{-1} de C=O gerilme bandı, 1580 cm^{-1} de C=O ve C=C gerilme bandı, 1420 cm^{-1} ve 1280 cm^{-1} de epoksi ve fenolik C-O gerilme bandları, 1014 cm^{-1} de alkoksi C-O gerilme bandı Şekil 5.1'de sunulmuştur.

Şekil 5.1'de sunulan grafene ait FTIR spektrumunda 1740 cm^{-1} de C=O gerilme bandı, 1380 cm^{-1} ve 1215 cm^{-1} de C-O gerilme bandları görülmektedir. Ayrıca, 1561 cm^{-1} deki grafendeki karbon iskeletine ait bandın yayvan biçimde ortaya çıkmıştır. Bununla birlikte 3450 cm^{-1} civarındaki küçük band indirgenmeden kalan O-H gruplarına aittir.

5.1.2. TGA yöntemi ile grafen ve grafen oksit karakterizasyonu

Grafen oksidin karakterizasyonu için faydalanan diğer yöntem ise TGA dır. TGA, grafit, grafen oksit ve grafenin karakterizasyonunda sıkça başvurulmuş ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kütledeki değişimlerin ölçüldüğü bir yöntemdir. Grafit, grafen oksit ve grafene ait atmosferik koşullarda alınan TGA sonuçları Şekil 5.2’de sunulmuştur.



Şekil 5.2. Grafit, grafen oksit ve grafen için oksijenli ortamda alınan TGA sonuçları

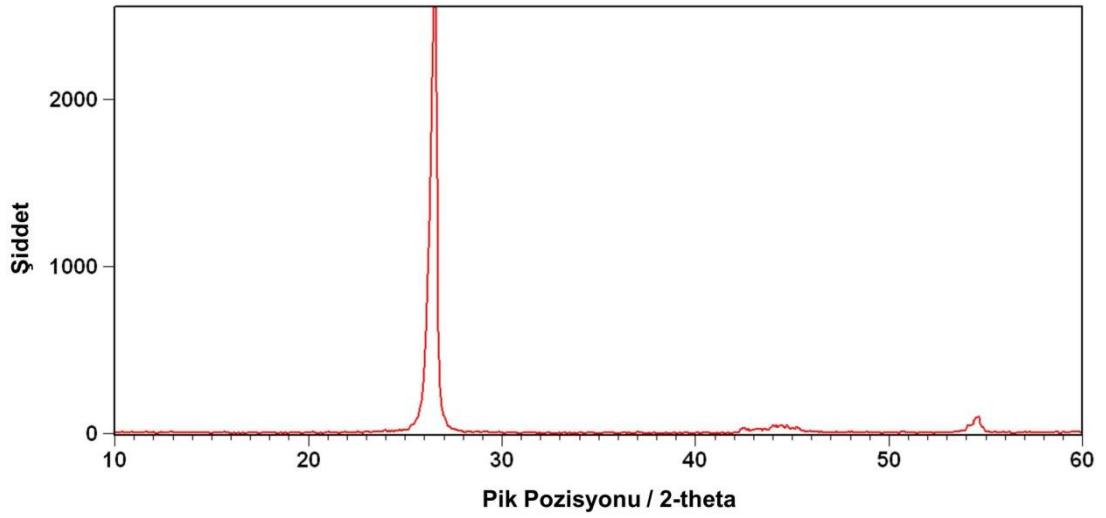
Şekil 5.2’de verilen TGA sonuçlarına bakıldığında grafitin sıcaklık artışına ez az kütle kaybıyla karşılık verdiği görülmüştür. Grafitin kararlı durumu ve birbiri üzerine örtülmüş grafen tabakalarının paketlenmesiyle meydana gelen

grafitik yapının kararlı olması beklenen bir durumdur. Grafen oksit, yapısında bulundurduğu oksijen atomları nedeniyle sıcaklık artışıyla beraber kütle değişimine en hızlı cevap veren malzemedir. Grafen oksitin 100 °C in altında kütle kaybına uğramasının nedeni kurutma esnasında kalan nemin uzaklaşmasıdır. Grafen oksit için 200 °C civarında meydana gelen kütle kaybı oksijen ihtiva eden C=O veya C-O gibi gruplardan kaynaklanmaktadır [Stankovich, 2007]. Grafen için de benzer biçimde su kaybını takiben fonksiyonel grupların bozunmasına ait kütle kaybı 400-500 °C gibi daha yüksek bir sıcaklıkta gerçekleşmiştir. Hem grafen oksit hem de grafen 600 °C in üzerinde % 90 in üzerinde bir kütle kaybıyla bozunmuştur. Grafit ise 600 °C civarında ortamda bulunan oksijen ile tepkimeye girmek suretiyle % 60 lık bir kütle kaybıyla bozunmuştur. Bu sonuçlardan hem grafen oksidin hem de grafenin yapısında bir miktar oksijenli fonksiyonel grupların kaldığı anlaşılmaktadır.

5.1.3. XRD yöntemi ile grafen ve grafen oksit karakterizasyonu

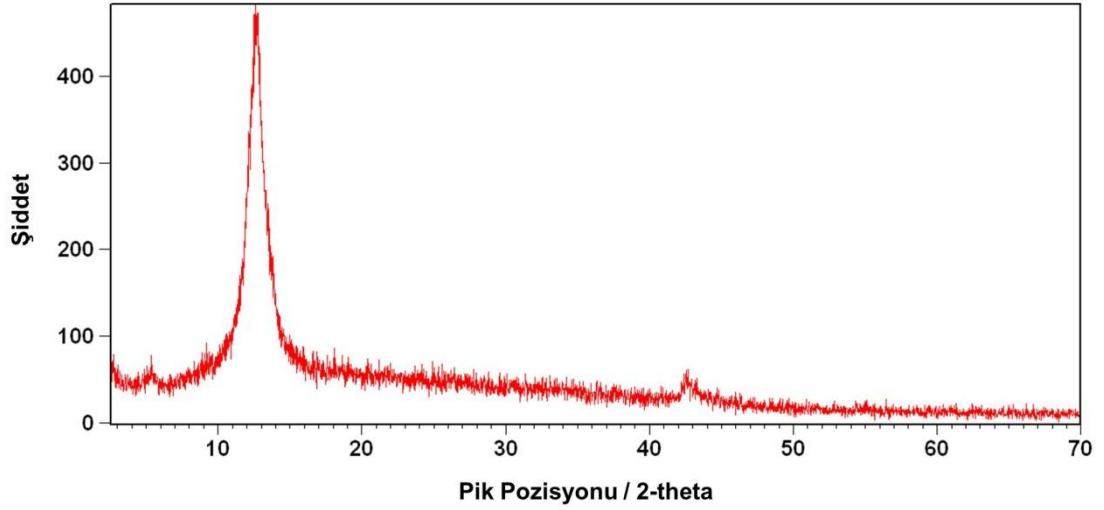
Grafitin önce grafen oksit, sonrasında grafene çevrilmesinde en belirleyici özelliklerden bir tanesi de x ışını kırınım desenleri (XRD) arasındaki farktır. Grafit için alınan ve Şekil 5.3'te sunulan XRD spektrumunda 2-theta = 26,5 ° de sunulan (002) piki, Scherrer Eşitliği (Eş.5.1) yardımıyla $d = 3.36 \text{ Å}$ (veya 0,34 nm) ye karşılık geldiği görülür. Bunun anlamı (002) düzlemleri arasındaki mesafe grafit için 0,34 nm kadardır.

$$D_{002} = K \lambda / B \cos\theta \quad (5.1)$$

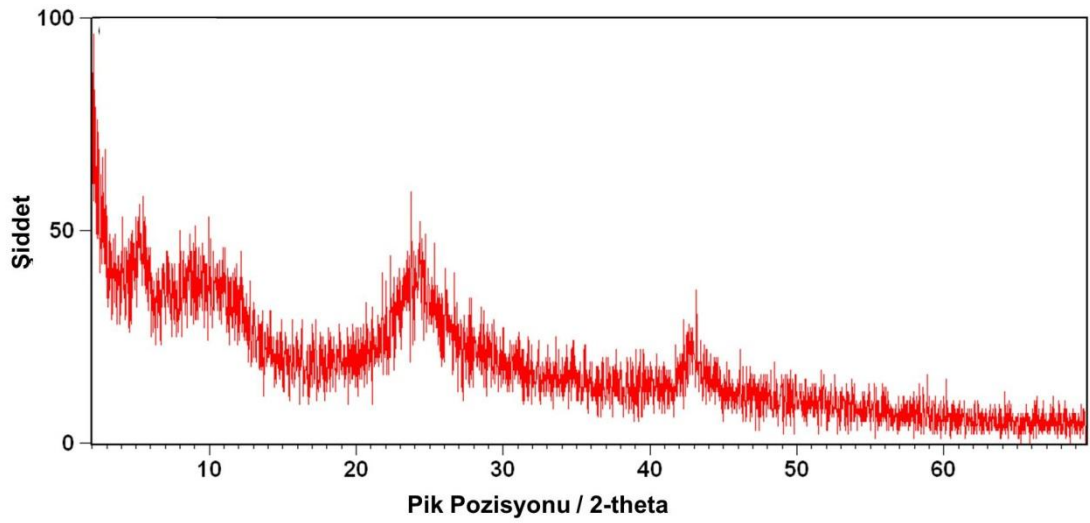


Şekil 5.3. Grafit için alınan XRD spektrumu

Grafen oksit, grafiti meydana getiren grafen tabakalarının oksijenli gruplar takılmış hali olduğundan, grafitten farklı olarak (002) düzlemleri arasındaki mesafenin açılması gerekir. Şekil 5.4'te sunulan grafen oksite ait XRD spektrumunda, (002) düzlemine ait pik $2\text{-theta} = 12,7^\circ$ de görülmektedir. Scherrer Eşitliği'nden, (002) düzlemleri arasındaki mesafe $0,70\text{ nm}$ bulunmuştur. Grafen oksidin geri indirgenmesiyle elde edilen grafene ait XRD spektrumu, Şekil 5.5'de sunulmuştur. Bu spektrumda, (002) düzlemine karşılık gelen $2\text{-theta} = 24,5^\circ$ ve $10,0^\circ$ pikleri görülmektedir. Bunlardan $2\text{-theta} = 10,0^\circ$ piki, grafen oksitin indirgenmesi esnasında yapısında bir miktar oksijenli grupların kaldığını, $2\text{-theta} = 24,5^\circ$ piki ise bir kısım grafen oksidin indirgendiğini göstermektedir. Buradan çıkan sonuç, indirgenme işlemiyle grafen oksit kısmen indirgenmek suretiyle oksijenli gruplar içeren grafen ürün elde edilmiştir.



Şekil 5.4. Grafen oksit için alınan XRD spektrumu



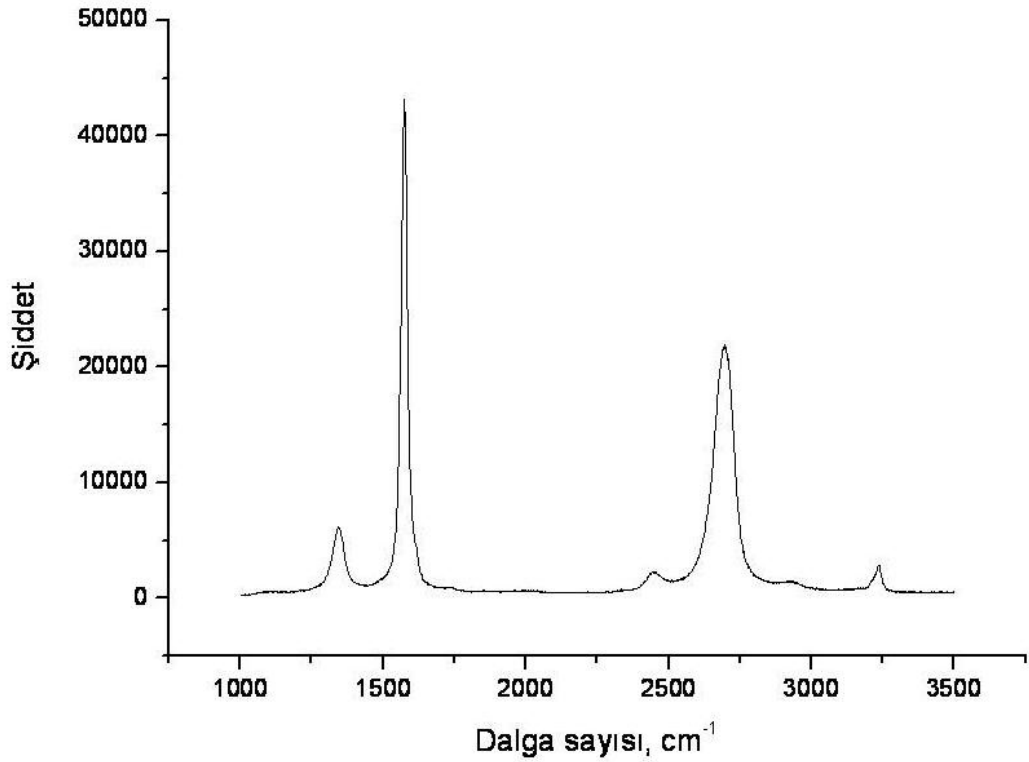
Şekil 5.5. İndirgenmiş grafen oksit (grafen) için alınan XRD spektrumu

Deneyisel çalışmalar tasarlanırken grafen oksidin 60 °C gibi ılıman şartlarda reaksiyona tabi tutularak grafen okside ait fonksiyonel grupların bir miktar kalması amaçlanmıştır. Bu sayede süspansiyonu halindeki grafenin tekrar grafitle dönmesi önlenmeye çalışılmıştır. Bu şekilde hazırlanan çözeltilerin agregatlaşmaları önlenerek, kullanım ömrü uzatılmış ve herhangi bir yüzey aktif madde katmadan 1 ay kadar ömürleri olduğu görülmüştür.

5.1.4. Raman spektrumu yöntemi ile grafen ve grafen oksit karakterizasyonu

Raman spektrumu, karbon allotroplarının karakterizasyonunda sıkça kullanılan güçlü bir tekniktir. Grafen ve grafen oksit arasındaki ilişkiyi gösteren ve grafen çalışmalarında en çok kullanılan yöntemlerden olan Raman Spektroskopisi sonuçları aşağıda verilmiştir.

Şekil 5.6'da grafit için alınan karakteristik bir raman spektrumu görülmektedir. Grafit için 1580 cm^{-1} de gözlenen G bandı ve 2700 cm^{-1} de gözlenen G' bandı grafit için gözlenen iki belirgin banddır [Vidano, 1981]. D bandının ikinci derecesi olan bu band bir overtone bandı olduğundan 2D bandı olarak da adlandırılır. 3250 cm^{-1} civarında görülen bir başka band ise 2D' olarak adlandırılır. Bir diğer önemli band, 1350 cm^{-1} de görülür. D bandı olarak adlandırılan ve birinci derece olan bu band, tek tabaka grafen için inaktiftir. Buraya kadar bahsedilen bandlar, grafitten grafen elde edilmesi esnasında grafenin karakterizasyonunda da kullanılmaktadır.

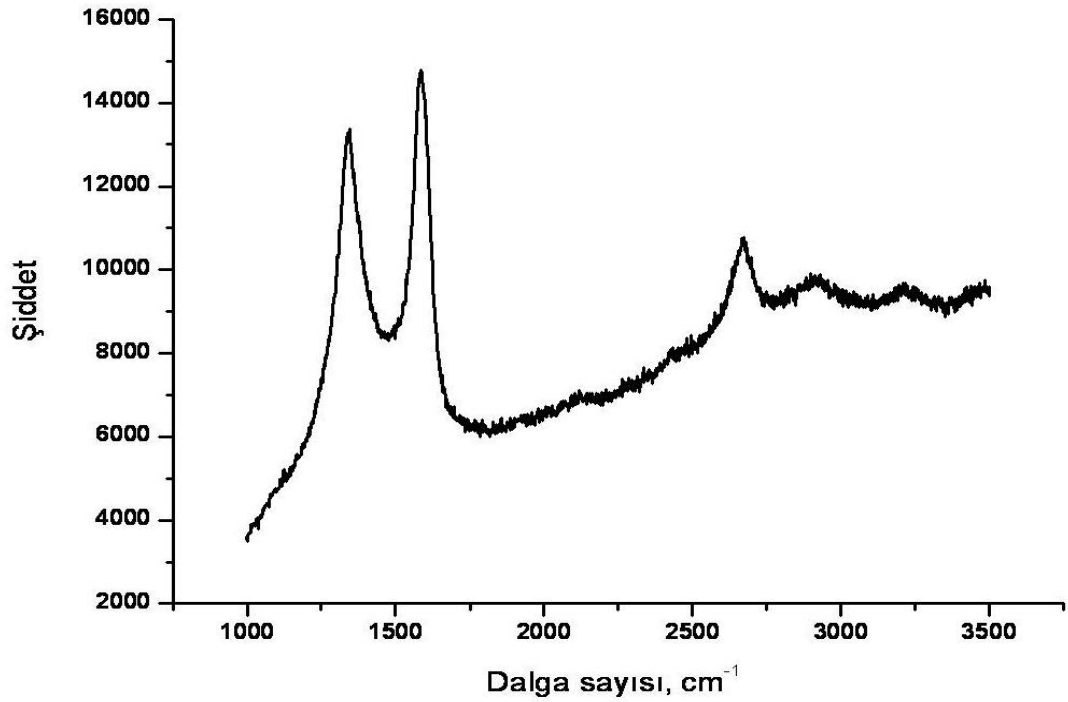


Şekil 5.6. Grafit için alınan raman spektrumu

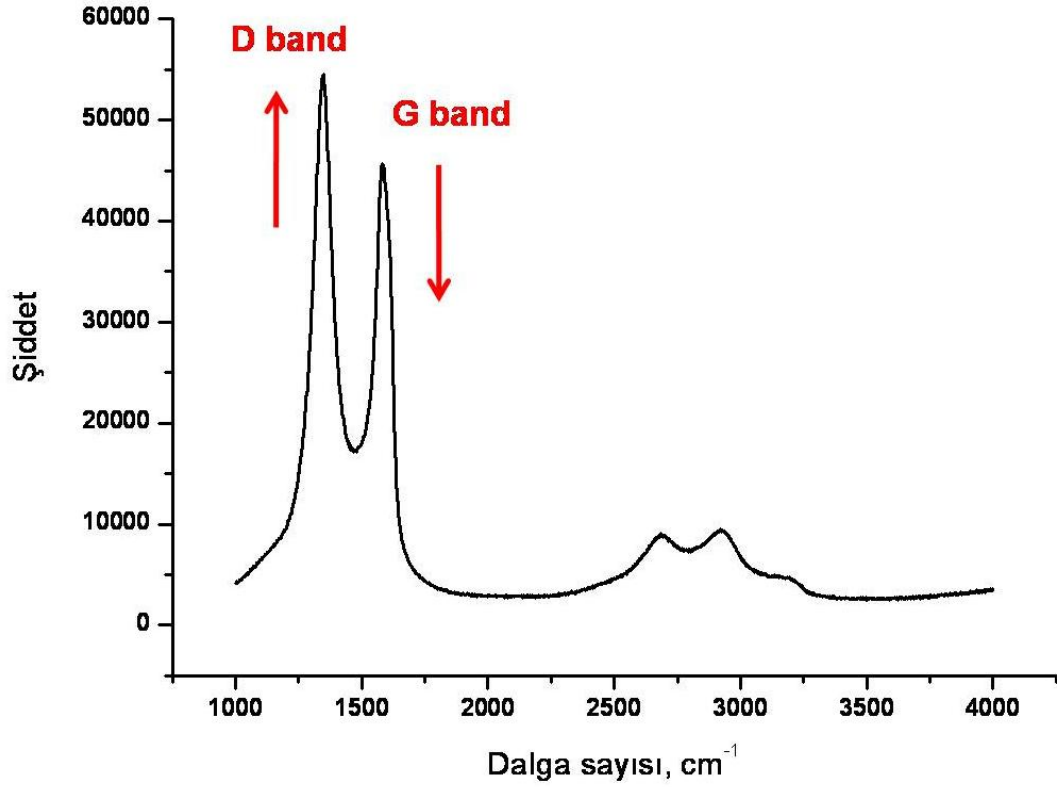
Şekil 5.8’de sunulan ve grafen okside ait olan Raman spektrumundaki belirgin husus, Şekil 5.6’da grafit için 2700 cm^{-1} de gözlenen şiddetli G' (2D) bandının çok zayıf bir biçimde çıkmasıdır. Grafit için spesifik olan bu band yükseltgenme esnasında grafitin grafen okside dönüştüğünü gösterir. Bununla birlikte kimyasal yoldan hazırlanan grafen oksit ve grafenin karakterizasyonunda en çok kullanılan iki band D ve G bandlarıdır. Tek tabaka grafen için inaktif olan D bandı, kimyasal yoldan hazırlanan grafen gibi kurutma basamaklarında yeniden üst üste örtülmüş numunelerde aktif bir banddır. D ve G bandlarının oranı, grafen oksit ve grafen için karakteristiktir. D ve G bandlarının oranı (I_D/I_G), yapıdaki düzensizliğin ölçüsüdür [Ferrari, 2000]. D bandının şiddeti, düzlem için sp^2 karbonların miktarıyla orantılıdır. Doğal olarak D bandının şiddetini artırması daha fazla sp^2 karbonun varlığının işaretidir [Akhavan ve ark., 2012]. Sonuçta, grafen ve grafen oksit kıyaslandığında sp^2 hibriti karbon atomlarının sayısının grafen için daha yüksek olması gerekir. I_D/I_G oranının grafen için grafen oksite kıyasla daha

yüksek olması gerekmektedir. Çok tabakalı grafen için geçerli olan bu çıkarım, grafen oksidin grafene çevrilmesini karakterize eden kolay bir analiz yöntemi olarak dikkati çeker.

Şekil 5.7’de sunulan grafen okside ait Raman spektrumundaki I_D/I_G oranı 0,81 olarak bulunmuştur. Şekil 5.8’de sunulan grafene ait spektrumda ise I_D/I_G oranı 1,17 olarak bulunduğundan, yapıdaki sp^2 hibriti karbonların arttığı yani grafen oksidin grafene indirgendiği sonucuna ulaşılmıştır.



Şekil 5.7. Grafen oksit için alınan Raman spektrumu

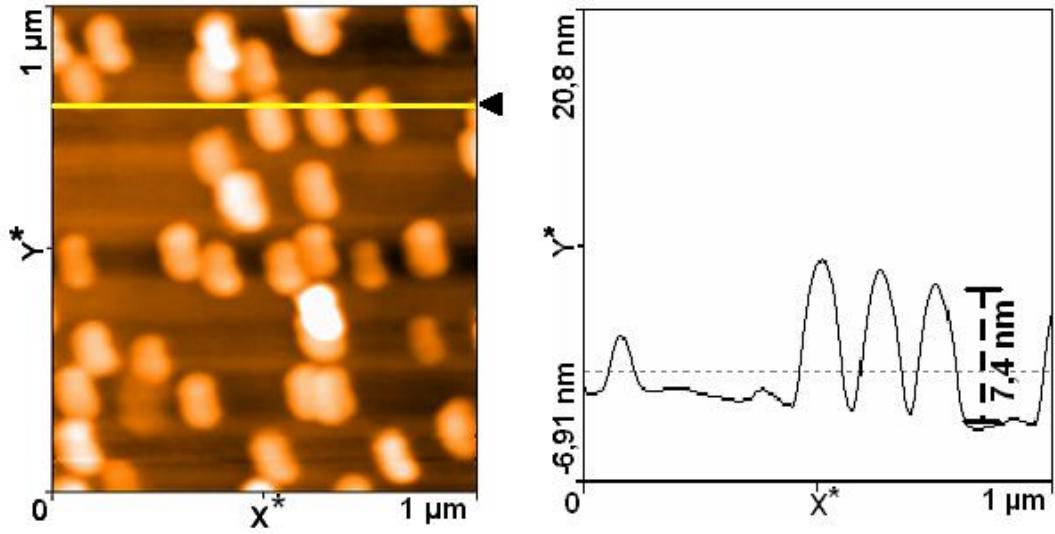


Şekil 5.8. Grafen için alınan raman spektrumu

5.1.5. AFM yöntemi ile grafen ve grafen oksit karakterizasyonu

AFM, nano kalınlardaki malzemelerin ölçülmesinde kullanışlı bir yöntemdir. AFM yöntemi, teorisi itibarıyla X-Y düzlemindeki parçacık büyüklüğü ölçümlerinde bir miktar hata getirirse de Z ekseninde yapılan ölçümlerde gerçeğe yakın değerler sunar.

Bunun için hazırlanan grafen süspansiyonu 1/10 000 oranında suyla seyreltildikten sonra, yüzeyi önceden pirana çözeltisiyle temizlenmiş silikon yongası üzerine damlatılmış ve havaya açık biçimde kurumaya bırakılmıştır. Hazırlanan yüzeyden alınan AFM görüntüsü Resim 5.1’de sunulmuştur.

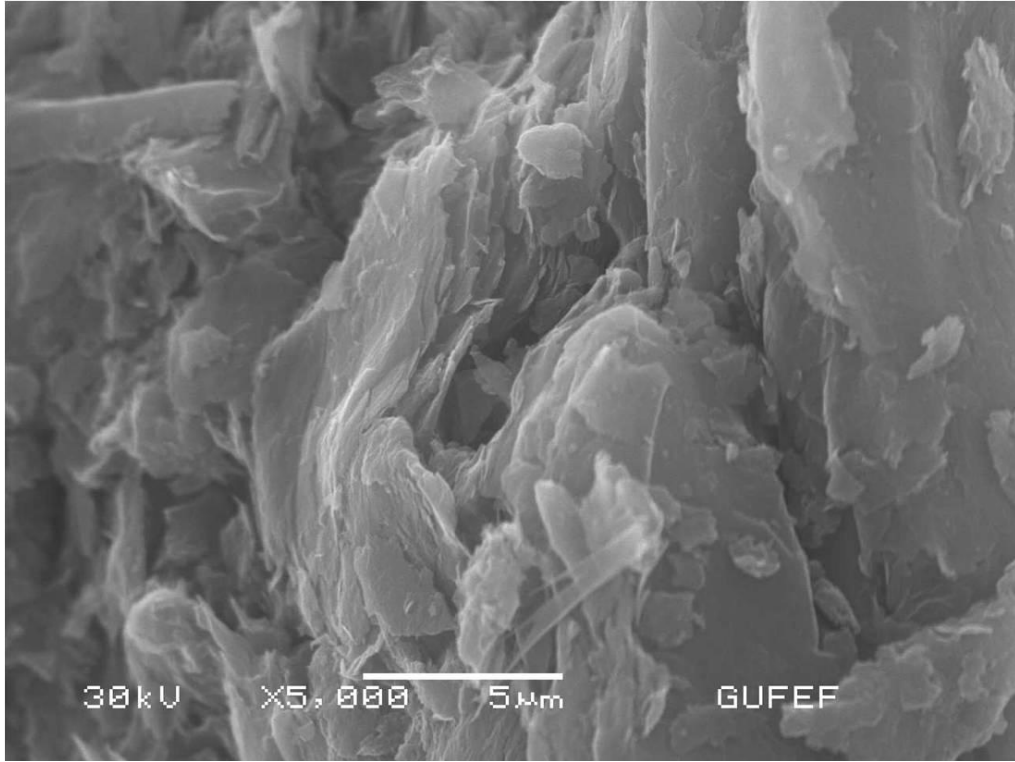


Resim 5.1. Grafene ait AFM görüntüsü

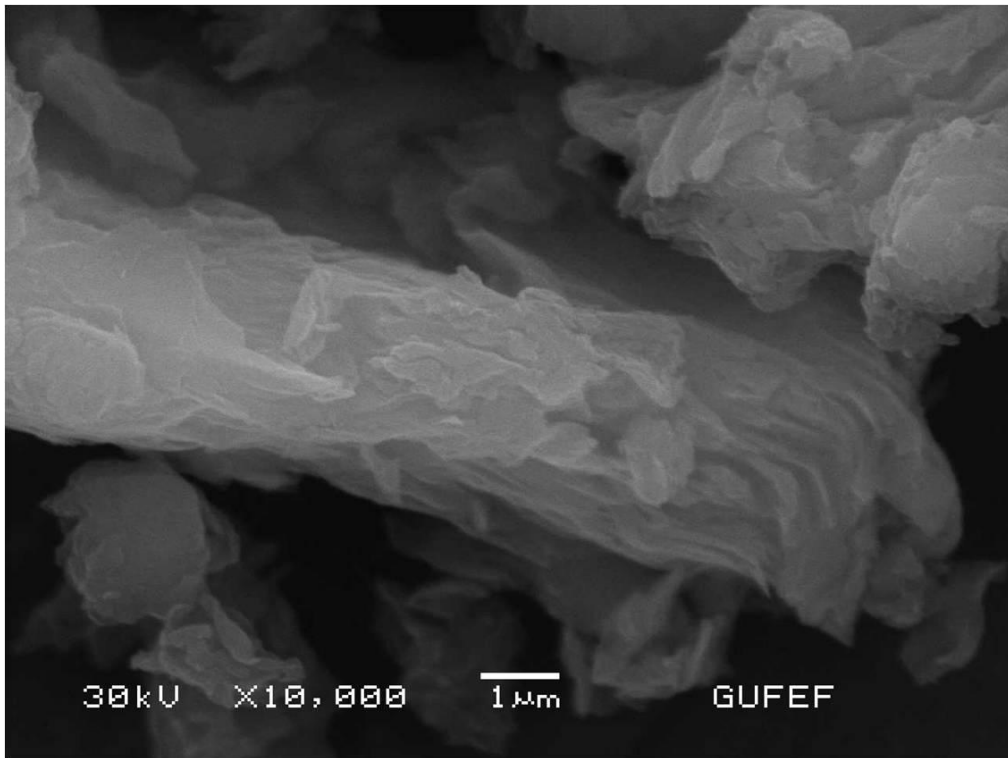
Resim 5.1'den hazırlanan grafen tabakalarının silikon yüzeyinde agregatlaştığı anlaşılmıştır. Silikon yüzeyinin hidrofobik doğası gereği bol miktarda oksijenli gruplar içeren grafen tabakalarının yüzeye dağılmak yerine bir arada bulunduğu düşünülmektedir. Bununla beraber daha ince tabakaların da olduğu ancak ağırlıklı olarak agregatlaşmış grafen tabakaları Resim 5.1'den anlaşılmaktadır. AFM görüntüsü tip hatasını içerdiğinden ve bu hatayı gidermek mümkün olmadığından grafen tabakalarının genişlikleri hakkında bilgi vermekten kaçınılmıştır.

5.1.6. Grafen ve grafen oksit karakterizasyonu için SEM görüntüleri

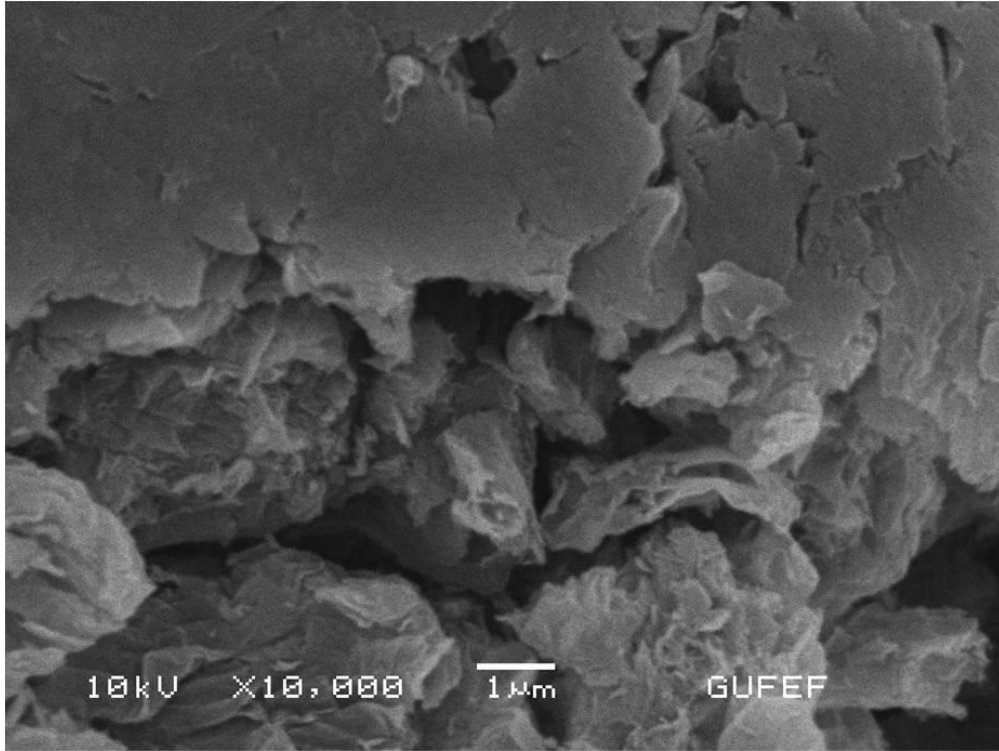
Resim 5.2, Resim 5.3, ve Resim 5.4 sırasıyla grafit, grafen oksit ve grafen için alınan SEM fotoğraflarıdır.



Resim 5.2. Grafit için alınan SEM fotoğrafı



Resim 5.3. Grafen oksit için alınan SEM fotoğrafı



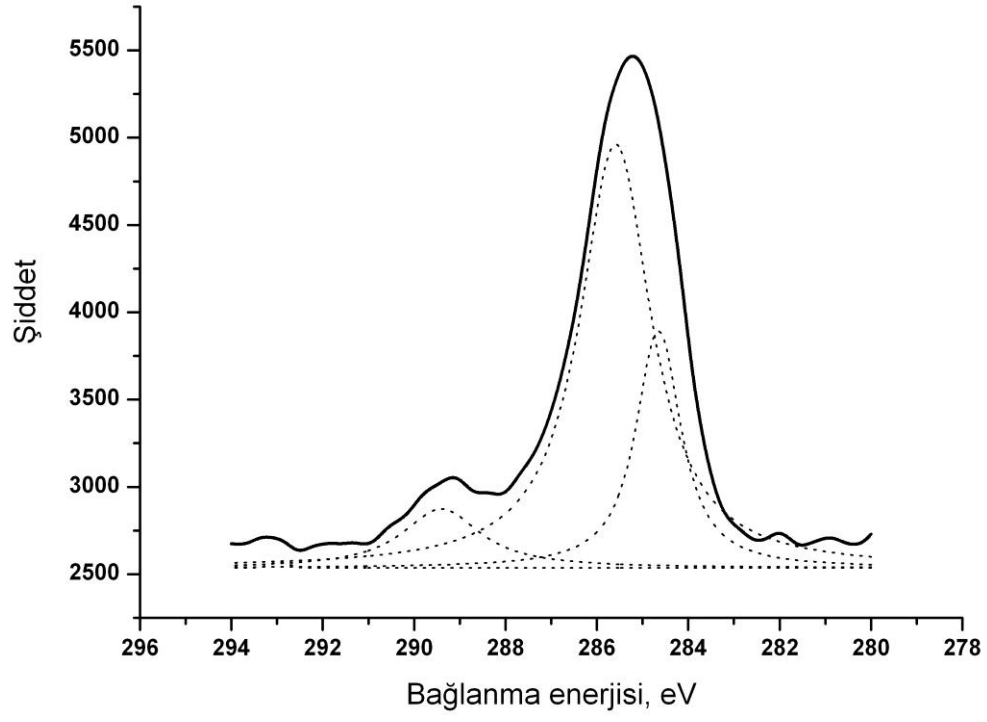
Resim 5.4. Grafen için alınan SEM fotoğrafı

Grafit için alınan ve Resim 5.2’de gösterilen SEM fotoğrafına ilk bakıldığında düzenli tabakaların varlığı kolayca fark edilmektedir. Grafen ve grafen oksit için SEM sonuçlarından incelenen husus grafit için gözlenen düzenliliğin kaybolmasıdır. Grafen tabakalarının düzenli bir şekilde üst üste örtülmesiyle meydana gelen grafit, grafen elde etmek için yapılan kimyasal işlemler sonrasında kurutulduğunda ve bu esnada yeniden düzenlendiğinde grafitten farklı olarak aralarında grafen plakaları arasında boşluklar meydana gelmektedir. Sonuç olarak, grafit için SEM görüntülerindeki düzenli tabakalar yerini düzensiz ve rastgele yerleşmiş tabakalara bırakıyorsa grafen tabakalarının paket yapısı bozulmuş demektir ve grafenleşme işlemi gerçekleşmiştir. Resim 5.3 ve Resim 5.4’deki düzensizlik grafenleşmenin sağlandığını ispatlayan sonuçlardır.

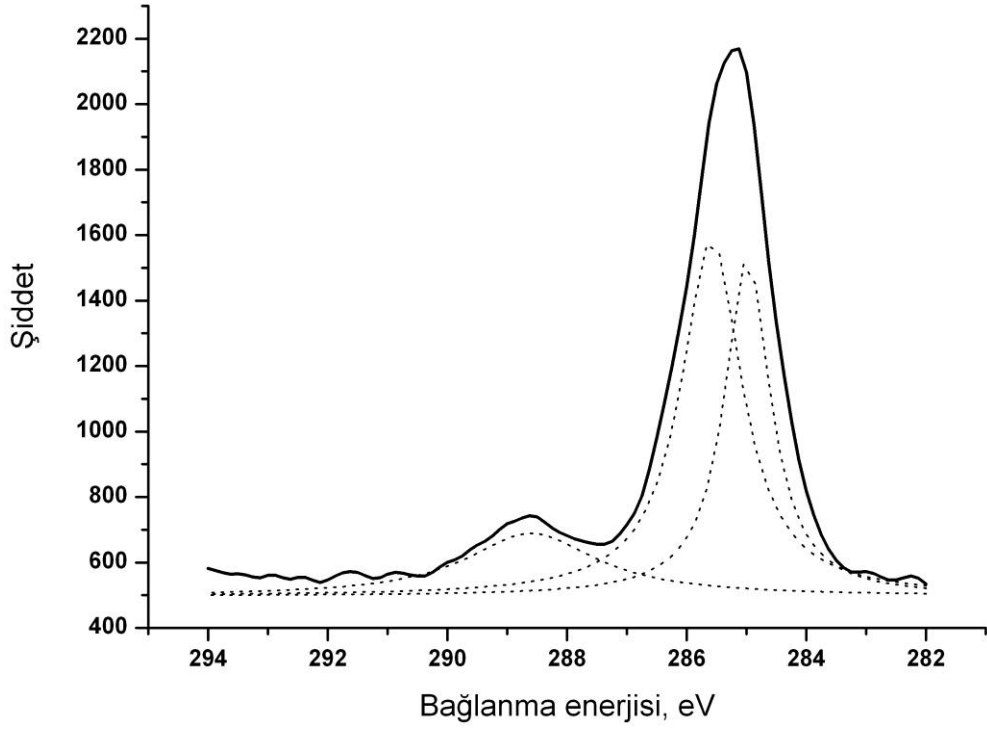
5.1.7. XPS ile grafen karakterizasyonu

Grafen oksit ve grafen karakterizasyonunda faydalanan bir diğer yöntem XPS analizidir. Bir atom için elektron yoğunluk farkına dayanan ve elektronik çevre farkına bağlı olarak aynı cins atomları kimyasal çevresine göre ayırt edebilen bir yöntem olarak XPS, grafen oksit ve grafen için karbon atomlarının sahip olduğu bağlanma türlerinin aydınlatılmasında kullanılmıştır. Şekil 5.9 ve Şekil 5.10'da grafen oksit ve grafen için alınan XPS spektrumları ve kimyasal çevre farkına göre muhtemel bağlandıkları atom veya gruplar gösterilmiştir. Buna göre, Şekil 5.9'da grafen oksit için alınan XPS spektrumu analiz edildiğinde 284,6 eV, 285,6 eV ve 289,4 eV olmak üzere karbona bağlı üç farklı grubun olduğu anlaşılmıştır. Bağlanma enerjileri ve pik alanları değerlendirildiğinde grafen oksit için sp^2 karbonların toplam karbon atomlarının kütlece % 23,1, C-OH durumundaki karbon atomlarının kütlece % 66,7 ve C=O durumundaki karbon atomlarının kütlece % 10,2 olduğu bulunmuştur. Şekil 5.10'da sunulan grafene ait XPS spektrumunda 285, 0 eV da sp^2 hibriti karbonların kütlece %35,6, 285,6 eV daki C-OH durumundaki karbon atomlarının kütlece 50,2 ve 288,6 eV daki C=O durumundaki karbon atomlarının kütlece % 18,9 oldukları bulunmuştur [Chiang ve Seitz, 2001 ve Yumitori, 2000]

Buradan, grafen oksidin indirgenmesinde esnasında seçilen şartlar itibariyle yapıda büyük miktarda fonksiyonel grubun kaldığı doğrulanmıştır.



Şekil 5.9. Grafen oksite ait XPS sonucu



Şekil 5.10. Grafene ait XPS sonucu

5.1.8. Grafenin fiziksel görüntüsü

Son olarak da grafen oksit ve grafene ait fotoğraflar Resim 5.5’de sunulmuştur. Grafit suda sonik edildiğinde dispersiyon oluşturmaz. Grafitin yükseltgenme ürünü olan grafen oksit ise suda kısa bir sonik işlemi sonucunda derhal çözülerek kahverengi bir çözelti verir. Grafen ise grafen oksit gibi sonik edilerek derhal çözülür ancak rengi siyahtır.

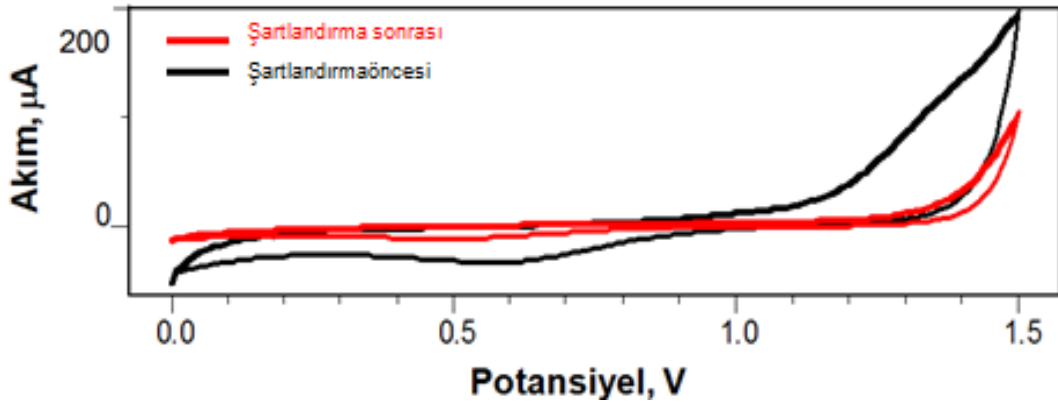


Resim 5.5. Grafen oksit (solda) ve grafene (sağda) ait fotoğraflar

5.2. Elektrokimyasal Şartları Belirlemek İçin Yapılan Deneysel Çalışmalar

Altın (III) ün elektrokimyasal tayininde gerekli olan en uygun şart ve parametreleri ayarlamak için aşağıdaki çalışmalar yapılmıştır.

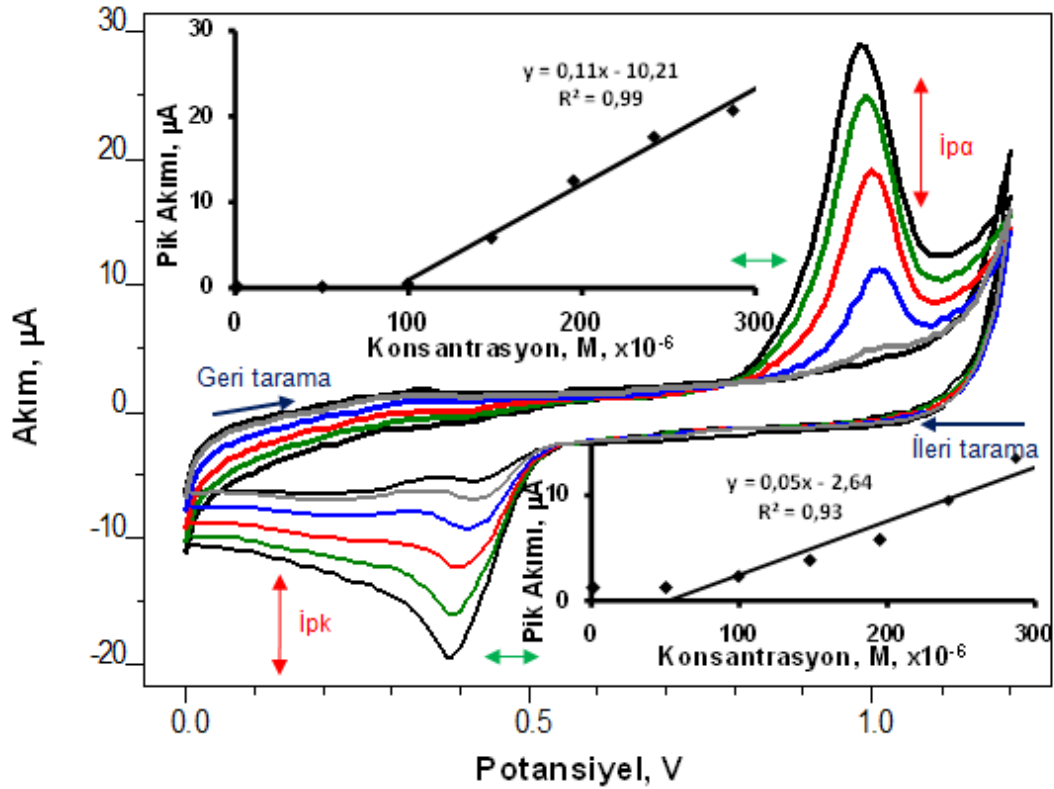
İlk olarak; grafen modifiye CK elektrodun ölçüm almadan önce destek elektrolit çözeltisi içinde ön işlem olarak şartlandırma yapılması gerekliliği fark edilmiştir. Destek elektrolit içerisinde elektrokimyasal ölçüm almadan yapılan bir çalışma ile şartlandırma yapılarak alınan çalışma kıyaslamak amacıyla Şekil 5.11’de sunulmuş ve ön şartlandırılması ile artık akım olarak ölçülen kapasitif akımın azaldığı görülmüştür. Elektrodu şartlandırmak için çalışılan potansiyel aralığında destek elektrolit varlığında on defa potansiyel taraması yapılarak dönüşümlü voltamogram alınmıştır.



Şekil 5.11. Şartlandırma öncesi (siyah) ve şartlandırma sonrası (kırmızı) 0,1M KNO₃ destek elektrolitinde alınan voltamogramlar

5.2.1. CK elektrot ile grafen modifiye ck elektrotun elektrokimyasal davranışının karşılaştırılması

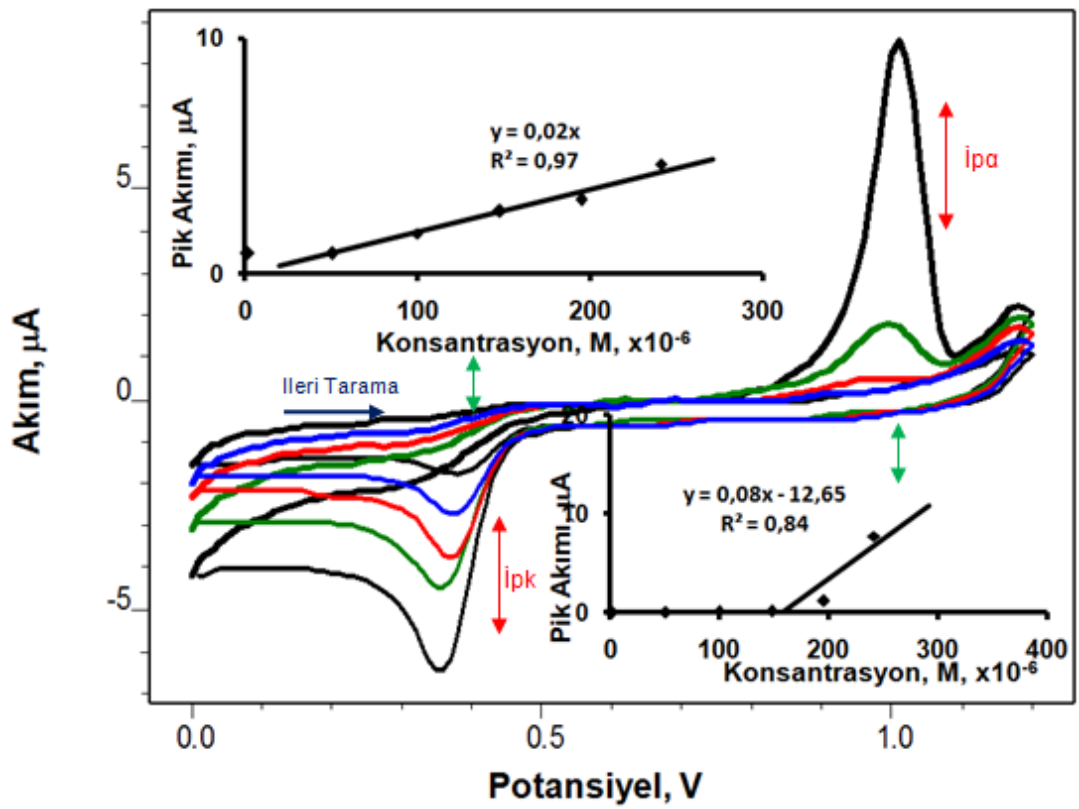
Altın (III) 'ın grafenle modifiye edilmiş CK elektrot yüzeyinde elektrokimyasal olarak cevap verip vermediği belirlenmiştir. Bunun için yapılan rutin çalışmalarda 0 V ile +1,2 V luk gerilim aralığında grafen modifiye CK elektrot ile dönüşümlü voltamogramlar alınmıştır. Artan altın (III) konsantrasyonuna karşılık alınan voltamogramlar üst üste çakıştırılarak Şekil 5.12 de sunulmuştur. Şekil 5.12'de artan altın (III) konsantrasyonuyla beraber piklerde anlamlı bir artış görülmüştür. Destek elektrolit çözeltisine altın (III) eklenmediği durumda ise herhangi bir pik gözlenmemiştir. Şekil 5.12'den altın (III) ilavesiyle birlikte 1,0 V'da katodik pik ve 0,4 V'da anodik pik gözlemlenmiştir. Buna göre altın (III)' ın grafen modifiye CK elektrotta elektrokimyasal olarak aktif bir davranış sergilediği sonucuna varılmıştır. Ayrıca voltamogramda altın (III) için hem katodik hem de anodik pike rastlanması ancak arada 0,6 V gibi bir potansiyel farkı oluşu yarı tersinir bir tepkimenin gerçekleştiğini göstermiştir (Şekil 5.12).



Şekil 5.12. Farklı derişimlerdeki altın(III)'ün, HCl ortamında, grafen modifiye CK elektrotta alınan dönüşümlü voltamogramları ($0,5 \times 10^{-4}$ M, $1,0 \times 10^{-4}$ M, $1,5 \times 10^{-4}$ M, $2,0 \times 10^{-4}$ M ve $2,5 \times 10^{-4}$ M altın (III) konsantrasyonları

Elektrot yüzeyinin verdiği cevabın modifiye grafene ait olup olmadığını belirlemek amacı ile camı elektrot ile aynı şartlar altında ve aynı miktarlarda altın(III) için voltamogramlar alınmıştır (Şekil 5.13). Şekil 5.13'den CK elektrodun $2,5 \times 10^{-4}$ M altın (III) eklendiği durumda keskin bir anodik pik verdiği görülmüştür. Altın (III) in katodik piklerinin daha düzenli olduğu ve küçük konsantrasyonlardan itibaren düzenli bir artış verdiği görülmüştür. Şekil 5.12 ve Şekil 5.13 kıyaslandığında her iki elektrot için de indirgenme ve yükseltgenme pikleri yaklaşık aynı potansiyeldedir. Farklı olarak grafen modifiye CK elektrot için alınan voltamogramlarda 4-5 kat civarında daha yüksek akım değerleri okunmuştur. Bir diğer farklı husus da grafenle modifiye CK elektrot için hem anodik hem de katodik yöndeki artışlar düzenliken, CK elektrot için sadece katodik yöndeki akım artışları düzenlidir. Buradan, grafen

modifikasyonunun özellikle katodik taramayla elektrot yüzeyinde biriken altının geri yükseltgenmesine karşılık gelen anodik yöndeki akım artışı daha düzenli hale getirdiği görülmüştür. Ayrıca, grafen modifiye CK elektrodun altın (III) e karşı gösterdiği duyarlık, kaplamasız CK elektroda göre yaklaşık 2,5 kat daha yüksektir. CK elektrodun uniform ve düzgün yüzeyine karşılık grafen modifiye CK elektrodu, altının yüzeyden çözeltiye iyon halinde geri verilmesi için daha uygun bir ortam sağlamaktadır.



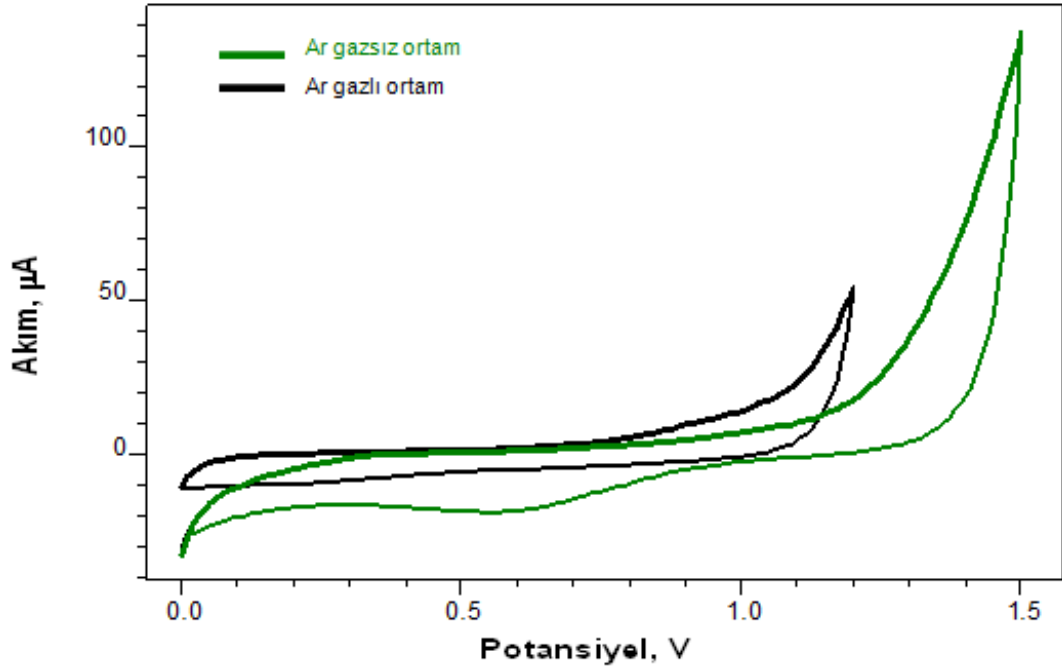
Şekil 5.13. Artan altın(III) konsantrasyonlarında CK elektrottan alınan dönüşümlü voltamogramlar ($0,5 \times 10^{-4}$ M, $1,0 \times 10^{-4}$ M, $1,5 \times 10^{-4}$ M, $2,0 \times 10^{-4}$ M ve $2,5 \times 10^{-4}$ M altın(III) konsantrasyonları

5.2.2. Elektrokimyasal ölçümlere oksijen, tarama hızı ve tarama aralığı etkisi

Oksijenin pik akımına etkisi

Altın tayini için uygun değişkenleri oluşturmak adına yapılan diğer bir çalışma da oksijenin uzaklaştırılmasının gerekli olup olmadığını belirlemektir. Geniş bir aralıkta indirgenme piki vermesi ve bir yükseltgen olarak davranması göz önüne alındığında oksijenin indirgenmesi ek bir faradaik akım oluşturabilir, oksijenin indirgenmesine ilişkin dalgalar geniş bir potansiyel aralığını kapsadığından analit dalgalarıyla girişim yapabilir ve kimi analitler oksijenle tepkime verebilirler [Buttler ve ark., 1994]. Bu sakıncalar nedeniyle çözeltiden argon gazı geçirilmiş ve hücrede çözünmüş halde bulunan oksijenin uzaklaştırılması amaçlanmıştır. Ayrıca çalışma süresince sisteme atmosferik oksijenin difüzyonunu engellemek amacıyla çözelti inert gaz atmosferinde tutulmuştur.

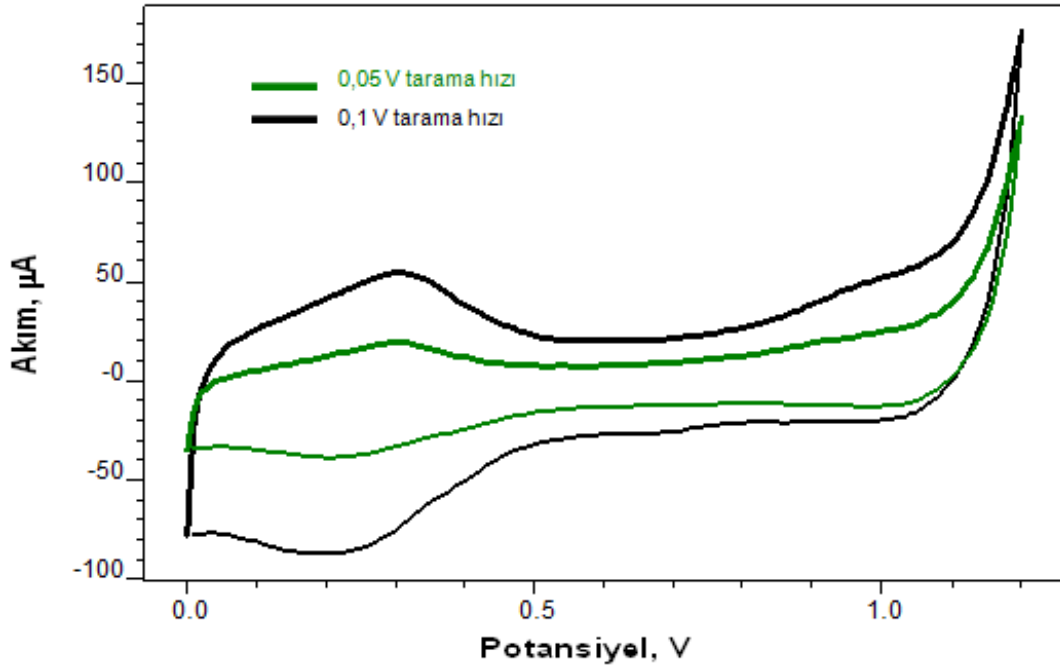
Şekil 5.14'den argon gazının geçirildiği ortamda alınan elektrokimyasal ölçümün kapasitif akımı düşürdüğü görülmüş ve voltamogramlardaki gürültünün minimuma indiği saptanmıştır. Bu sonuçlara ek olarak ortamdan argon gazı geçirilmesi durumunda alınan voltamogram ile gaz geçirilmediği durumda alınan voltamogramlar kıyaslandığında, oksijenden kaynaklandığı düşünülen katodik pikin kaybolduğu belirlenmiştir (Şekil 5.14).



Şekil 5.14. Grafen modifiye CK elektrodu için argon gazının geçirildiği (siyah) ve geçirilmediği (yeşil) durumlarda 0,1 M KNO_3 destek elektrolitinde alınan voltamogramlar

Tarama hızının pik akımına etkisi

Dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal davranışın belirlenmesinde en sık kullanılan yöntemlerden birisidir. Dönüşümlü voltametride tarama hızının etkisi elektrot kinetiğine doğrudan etkisi olan önemli bir husustur. Bu amaçla grafen modifiye CK elektrodunda tarama hızının pik akımına ve pik potansiyeline etkisi incelenmesi amacıyla 0,1 V ve 0,05 V tarama hızlarında destek elektrolit içinde dönüşümlü voltamogramlar alınmıştır ve sonuçlar üst üste karşılaştırılarak Şekil 5.15’de sunulmuştur. Şekil 5.15’den düşük tarama hızında daha küçük artık akım ölçülmüştür. Bu hususun CK yüzeyine tabakalar halinde yerleşen grafen plakalarının doğasına bağlı olduğu düşünülmektedir.

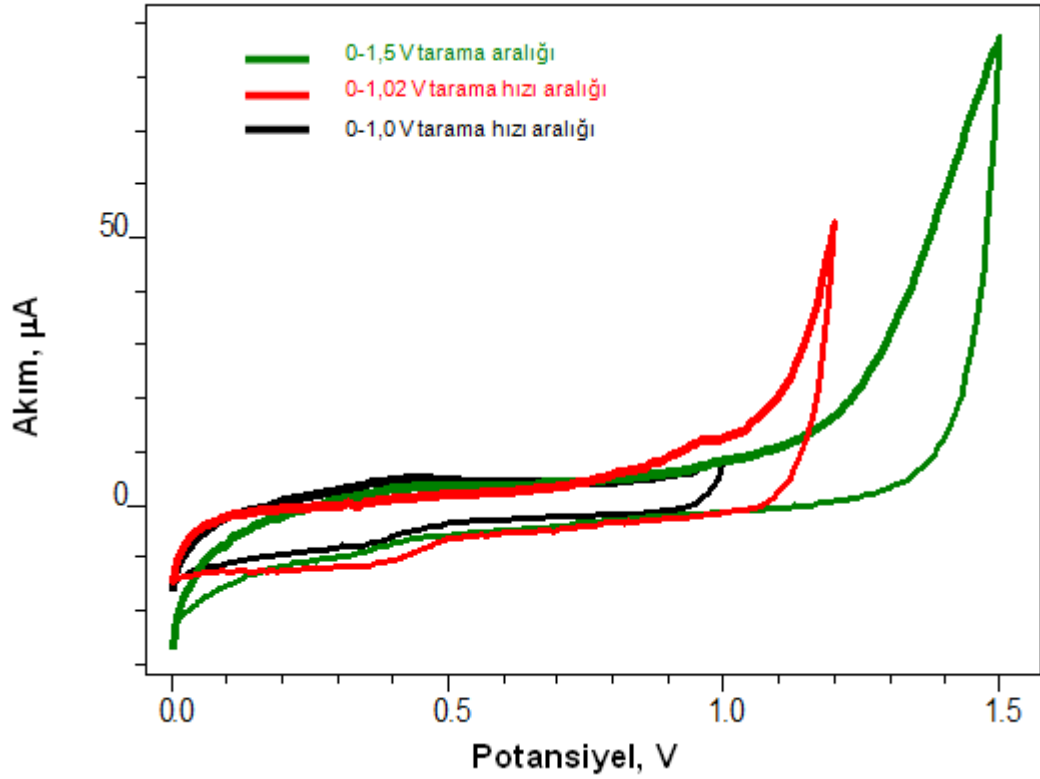


Şekil 5.15. Grafen modifiye CK elektrotta 0,05 V ve 0,1 V tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlar

Tarama Potansiyel Aralığı Etkisi

Altın(III)'ün grafen modifiye CK elektrot yüzeyinde elektrokimyasal davranışı için en uygun parametreleri belirlemek için yapılan diğer bir çalışma da, ölçümler için uygun potansiyel aralıklarının belirlenmesidir. Çalışmanın daha sonraki bölümlerinde, en uygun voltametrik yöntem ve parametreler belirlendikten sonra, tekrar geniş bir aralık için potansiyel aralığı belirleme çalışması yapılmış ve eğimler hesaplanarak uygun potansiyellere karar verilmiştir.

Literatür taraması esnasında rastlanan üç farklı (0 V-1,2 V, 0 V -1,0 V ve 0 V-1,5 V) tarama aralıklarında altın(III) için voltamogramlar alınmıştır. Alınan voltamogramlar birbirleriyle kıyaslandığında sonuç olarak 0 - 1,2 V potansiyel aralığında katodik pikin daha pozitif kaydığı ve aynı miktarda altın(III) derişimlerinde yapılan gözlemler sonucu 0 - 1,2 V'da altın(III)'ün daha keskin ve yüksek bir pik akımı verdiği gözlemlenmiştir (Şekil 5.16).



Şekil 5.16. Grafen modifiye CK elektrotta 0-1,5 V, 0-1,2 V ve 0-1 V potansiyel aralığında tarama yapılarak alınan voltamogramlar

5.3. Katodik Sıyırma Voltametrisiyle Altın Tayini

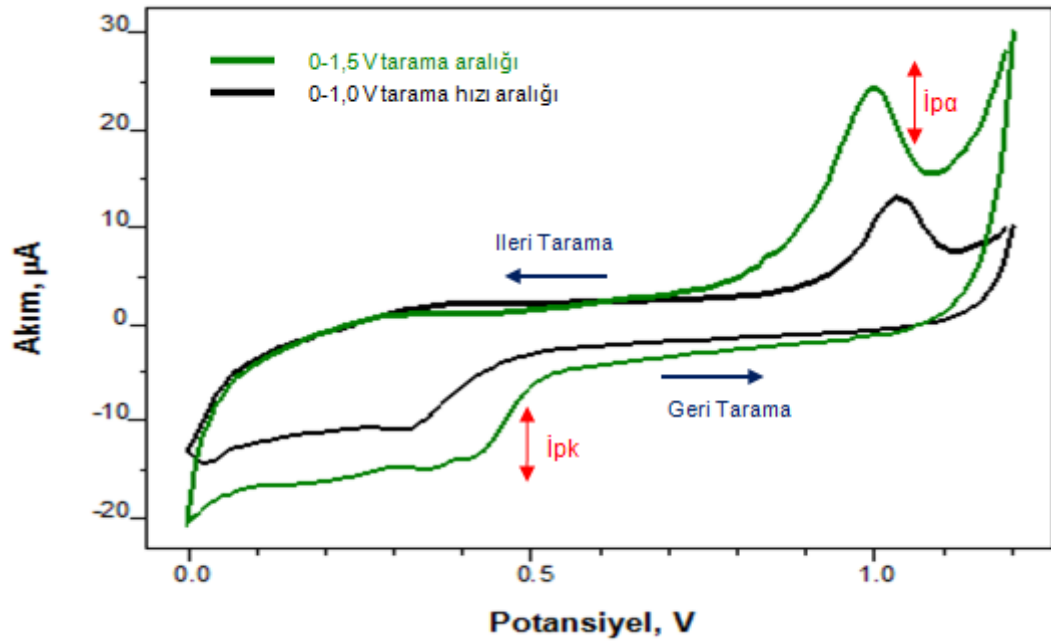
Şimdiye kadarki sunulan çalışmalardan grafen modifiye CK elektrodun, CK elektroda göre katodik yöndeki altın(III) pikine daha yüksek bir akım cevabı verdiği görülmüştü. Bu durum, altın(III)'ün grafen kaplı CK elektrot ile daha düşük tayin sınırlarında analizini araştırılması hususunda motivasyon kaynağı teşkil etmiştir. Yapılan çalışmalarda kullanılan altın(III) konsantrasyonları 10^{-4} M seviyelerinde olması nedeniyle ön biriktirme ihtiyacı doğmuştur. Grafen modifiye CK elektrodu kullanılarak katodik sıyırmayla altın analizini optimize etmek için ön biriktirme şartları aydınlatılmaya çalışılacaktır.

Daha önceden Şekil 5.12'den artan altın(III) konsantrasyonlarına karşılık grafenle modifiye CK elektrodun katodik yöndeki piklerde düzenli artışlar gösterdiği bildirilmişti. Katodik piklerin artması amacıyla uygulacak ön biriktirme şartlarının araştırılması amacıyla destek elektrolit türü, biriktirme potansiyeli ve biriktirme süresi gibi değişkenlerin belirlenmesi amaçlanmıştır.

5.3.1. Destek elektrolit etkisi

Destek elektrolit olarak altın analizlerinde sıkça tercih edilen KNO_3 ve HCl çözeltilerinin kullanılması uygun bulunmuştur. HNO_3 in yüksek yükseltgeme gücü nedeniyle grafen modifikasyonuna zarar vereceği düşünüldüğünden destek elektrolit olarak tercih edilmemiştir.

Şekil 5.17 Şekil 5.17'de $1,0 \times 10^{-4}$ M altın(III) iyonu için 1,0 V'da 120 s biriktirme süresinde 0,1 M KNO_3 ve 0,1 M HCl destek elektroliti varlığında alınan katodik sıyırma voltamogramları sunulmaktadır.



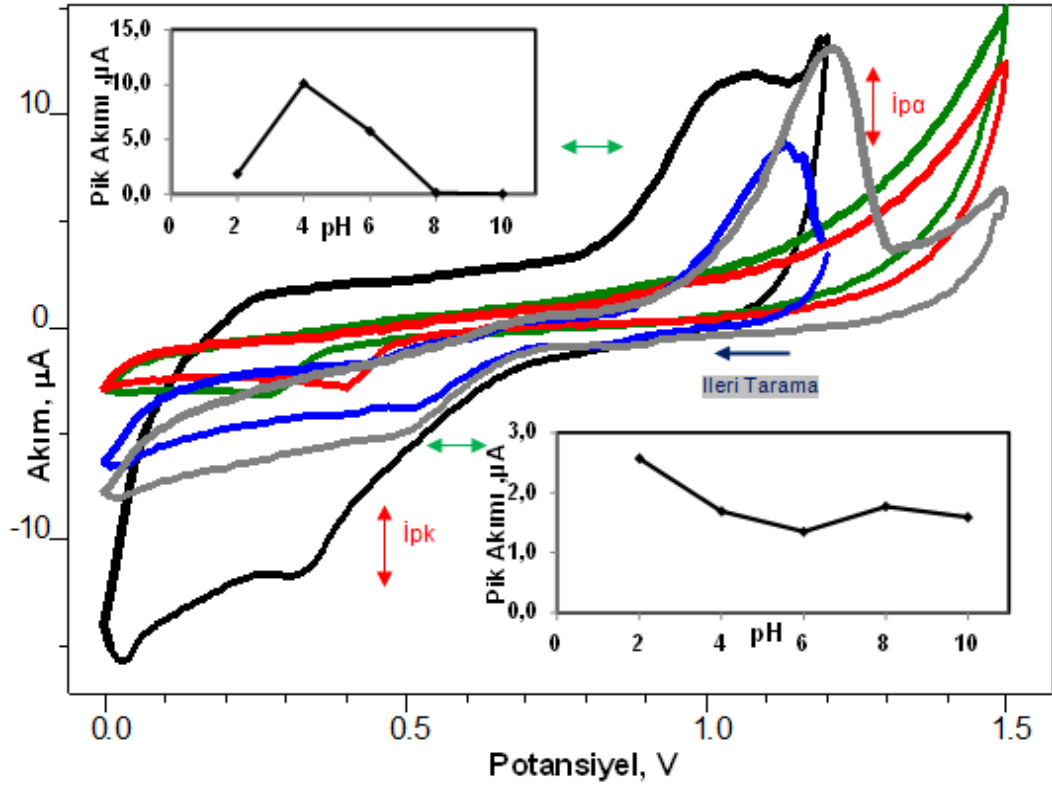
Şekil 5.17. $2,0 \times 10^{-4}$ M altın(III) iyonu için 1,0 V da 120 s biriktirme süresinde 0,1 M KNO_3 ve 0,1 M HCl destek elektroliti varlığında alınan katodik sıyırma voltamogramları (siyah HCl ve yeşil KNO_3)

Şekil 5.17'den destek elektrolitin altın (III) ün katodik yöndeki piklerine önemli bir etkisi olmadığı anlaşılmaktadır. Bu nedenle, katodik sıyırma voltametriyle altın tayini için destek elektrolite karar vermeden önce pH çalışması yapılmasına karar verilmiştir.

Şekil 5.17Şekil 5.17'den çıkan bir diğer önemli sonuç ise geri dönüş piki olarak gözlenen anodik pikin KNO_3 destek elektroliti için daha büyük olmasıdır. Bu durum, katodik tarama esnasında yüzeye biriken altının, anodik yöndeki taramayla yüzeyden ayrılmasının daha kolay ve verimli olduğu şeklinde yorumlanmıştır. Bu sonuç, altının anodik sıyırma voltametri ile tayininde göz önüne alınacak önemli bir husustur.

5.3.2. pH Etkisi

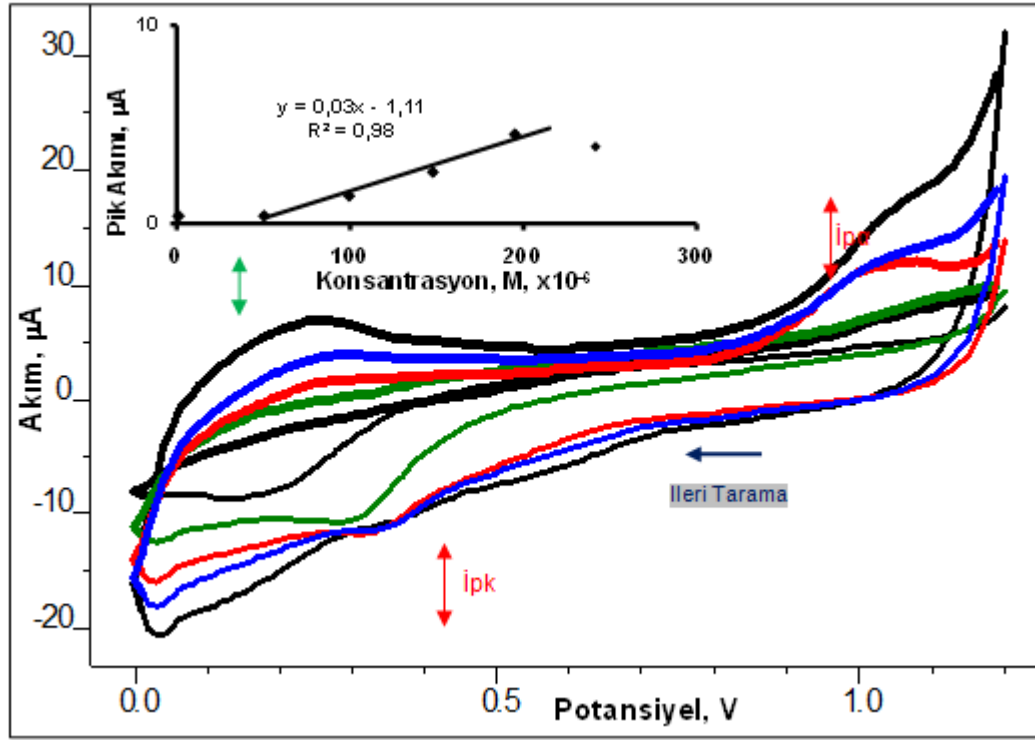
Elektrokimyasal sinyalin konumu (potansiyel) ve şiddetini (akım) değiştirebilen en önemli parametrelerden birisi olarak pH, çalışma ortamında bulunan H^+ iyonları derişiminin hem altın(III) iyonlarına hem de grafen kaplamanın voltametrik cevabına olan etkisini incelemek açısından önemlidir. Bu amaçla, pH=2,0 ile 10,0 gibi geniş bir pH aralığında çalışmaya elverişli olan BR tamponu kullanılmıştır. pH 2, 4, 6, 8 ve 10 tampon çözeltilerinde grafen modifiye CK elektrot yüzeyinde $3,0 \times 10^{-4}$ M altın (III) konsantrasyonunda katodik yönde voltamogramlar alınmış ve üst üste çakıştırılarak Şekil 5.18'de sunulmuştur. Bu çalışma, 120 s biriktirme potansiyeli uygulanarak yürütülmüştür.



Şekil 5.18. Grafen modifiye CK elektrot için $3,0 \times 10^{-4}$ M altın (III) konsantrasyonunda farklı pH larda alınan voltamogramlar. (pH 2=siyah, pH 4=gri, pH 6=mavi, pH 8=kırmızı ve pH 10=yeşil)

Şekil 5.18'den pH 2 de en yüksek katodik cevabın alındığı görülmektedir. Alınan cevap miktarı pH arttıkça azaldığından, pH ile katodik pik büyüklüğü ters orantılıdır.

Ayrıca belirlenen pH değerleri için konsantrasyon artışına karşı pik akımlarındaki değişim gözlemlenmiştir. $1,0 \times 10^{-4}$ M - $5,0 \times 10^{-4}$ M aralığında artan altın(III) miktarları için alınan voltamogramlar pik akımlarına karşı grafiğe geçirilmiş ve eğim değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen eğim değerleri karşılaştırıldığında katodik sıyırma voltametri için en yüksek duyarlılığa sahip pH 2'nin uygun olduğu belirlenmiş ve örnek olarak aşağıda grafiği gösterilmiştir (Şekil 5.19).



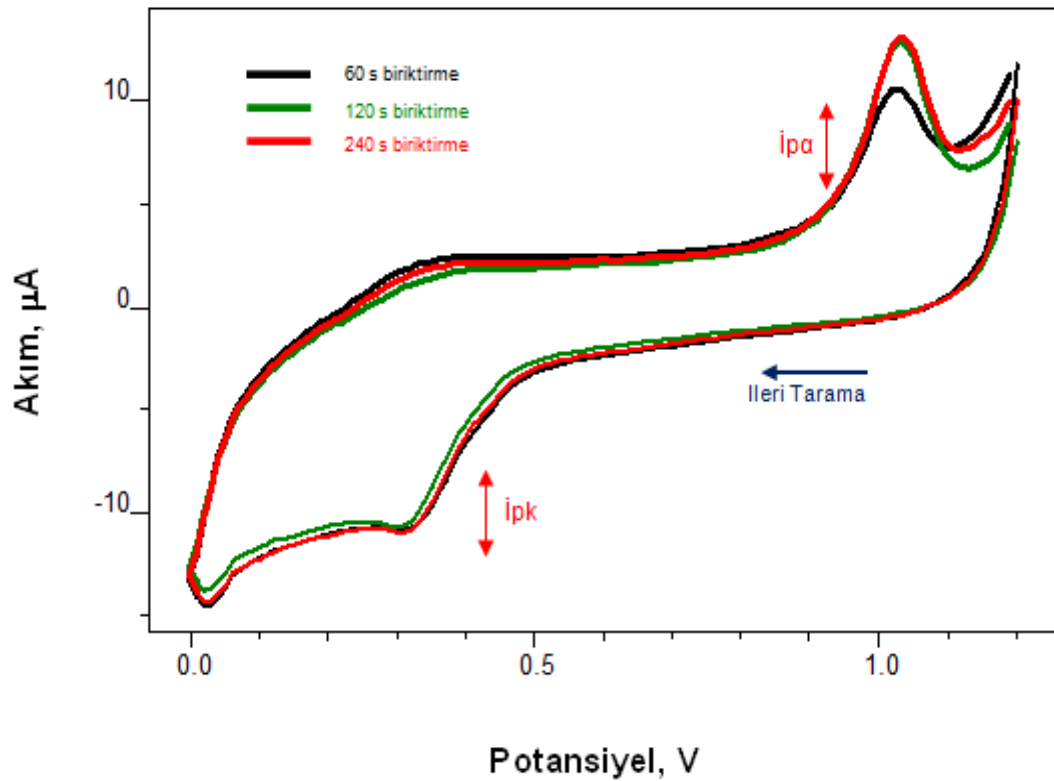
Şekil 5.19. Grafen modifiye CK elektrot için pH 2 de $1,0 \times 10^{-4}$ M - $5,0 \times 10^{-4}$ M aralığında artan altın konsantrasyonları için alınan voltamogramlar

Buradan, asidik bir ortam olan HCl destek elektrolitinin, KNO_3 e göre daha uygun olacağı düşünülerek katodik sıyırma voltametriyle altın tayini çalışmalarına 0,1 M HCl destek elektroliti varlığında devam edilmiştir.

Biriktirme süresi etkisi

Katodik sıyırma voltametrisinin ön basamağı olan biriktirme potansiyeli olarak, pozitif yöndeki çalışma sınırı olan 1,2 V seçilmiştir. Bu potansiyel belirlenirken altının kolay biçimde indirgeniyor olması göz önünde bulundurulmuştur. Aksi taktirde altın iyonları potansiyel uygulanması olmaksızın grafen kaplama üzerindeki fonksiyonel grupların etkisiyle kolayca tutunacak ve devamında indirgenerek metalik altına dönecektir.

Katodik sıyırma voltametrisinin önemli parametrelerinden biri olan biriktirme süresinin belirlenmesi amacıyla 1,2 V'da 60,120 ve 240 s biriktirme sürelerinde $1,0 \times 10^{-4}$ M altın(III) konsantrasyonu için biriktirme yapılmış ve 15 s durulma süresi ardından 1,2 V'dan başlamak suretiyle, 0 V yönüne doğru dönüşümlü voltamogram alınmıştır. Biriktirme süresince çözelti mekanik olarak karıştırılmış ve argon gazı geçirilmiştir. Çalışma sonucu elde edilen voltamogramlar Şekil 5.20'de üst üste çakıştırılarak sunulmuştur. Buradan, biriktirme süresinin katodik pike önemli bir etkisinin olmadığı bulunmuştur. Ancak, çalışmalarda sürekliliği ve elektrot yüzeyinin yük açısından aynı olmasını sağlamak amacıyla 120 s biriktirme zamanı seçilerek çalışmalara 120 s ve 1,2 V biriktirme koşullarında devam edilmiştir.

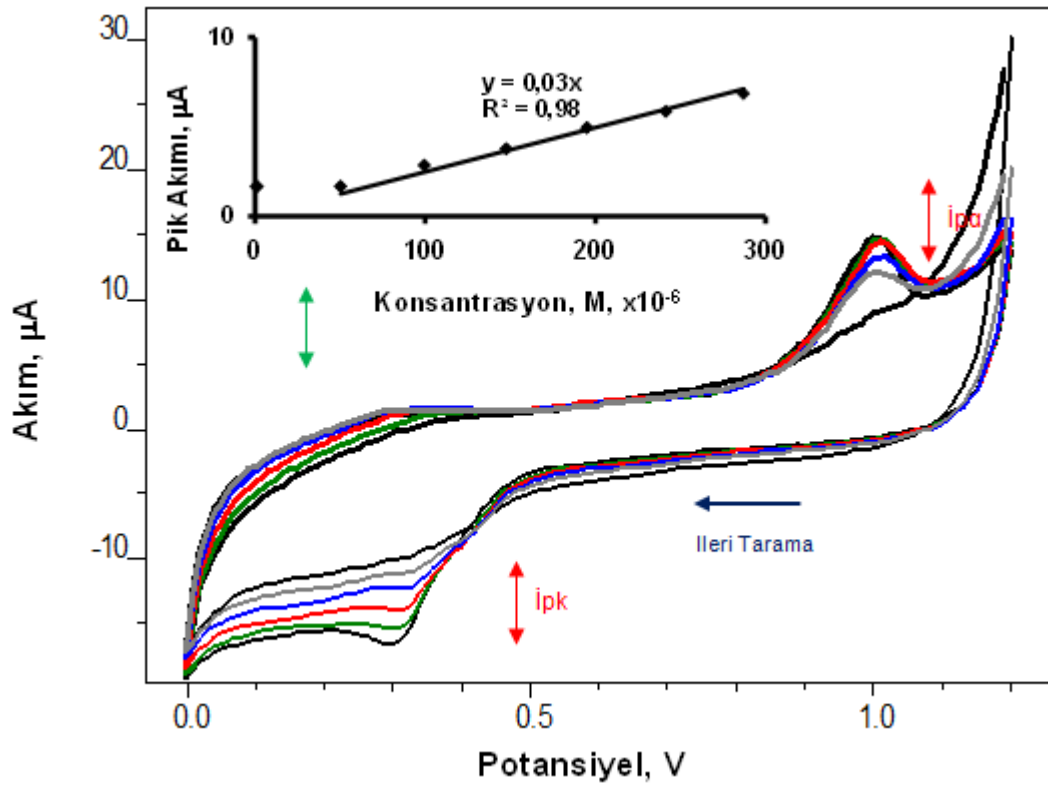


Şekil 5.20. Grafen modifiye CK elektrotta 60 s (siyah), 120 s (yeşil) ve 240 s (kırmızı) biriktirme zamanlarında alınan voltamogramlar

5.3.3. Optimum HCl şartlarında katodik sıyırma voltametrisi ile tayın

Destek elektrolit çözeltisi olarak 0,1 M HCl'in kullanıldığı ortamda, biriktirme süresi olarak 120 s ve biriktirme potansiyeli olarak 1,2 V şartlarında artan altın (III) konsantrasyonlarına karşılık alınan voltamogramlar üst üste çakıştırılmış ve Şekil 5.21'de sunulmuştur. Katodik yönde okunan pik akımı değerlerine karşılık konsantrasyon değerleri grafiğı iç şekil olarak eklenmiştir.

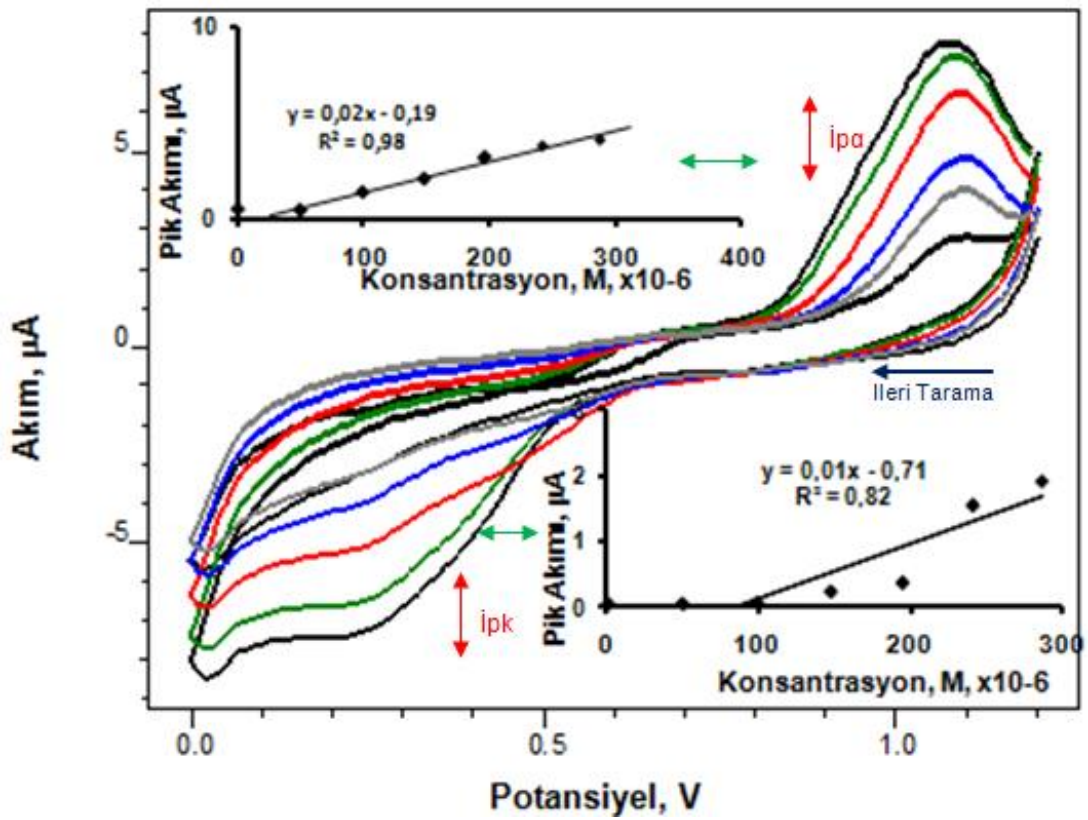
Şekil 5.21'de elde edilen doğru grafiğinin eğimi $0,03 \mu\text{A}/\mu\text{M}$ olarak hesaplanmıştır. Bu değer HCl destek elektrolit ortamında yapılan deney sonucu elde edilen katodik sıyırma voltamogramları için hesaplanmıştır ve duyarlığı göstermektedir.



Şekil 5.21. Optimum biriktirme süresi ve potansiyeli şartlarında 0,1 M HCl destek elektrolitinde $0,5 \times 10^{-4}$ M ve $3,0 \times 10^{-4}$ M aralığında artan altın(III) konsantrasyonları için alınan katodik sıyırma voltamogramları

5.3.4. KNO₃ destek elektrolitinde tayin

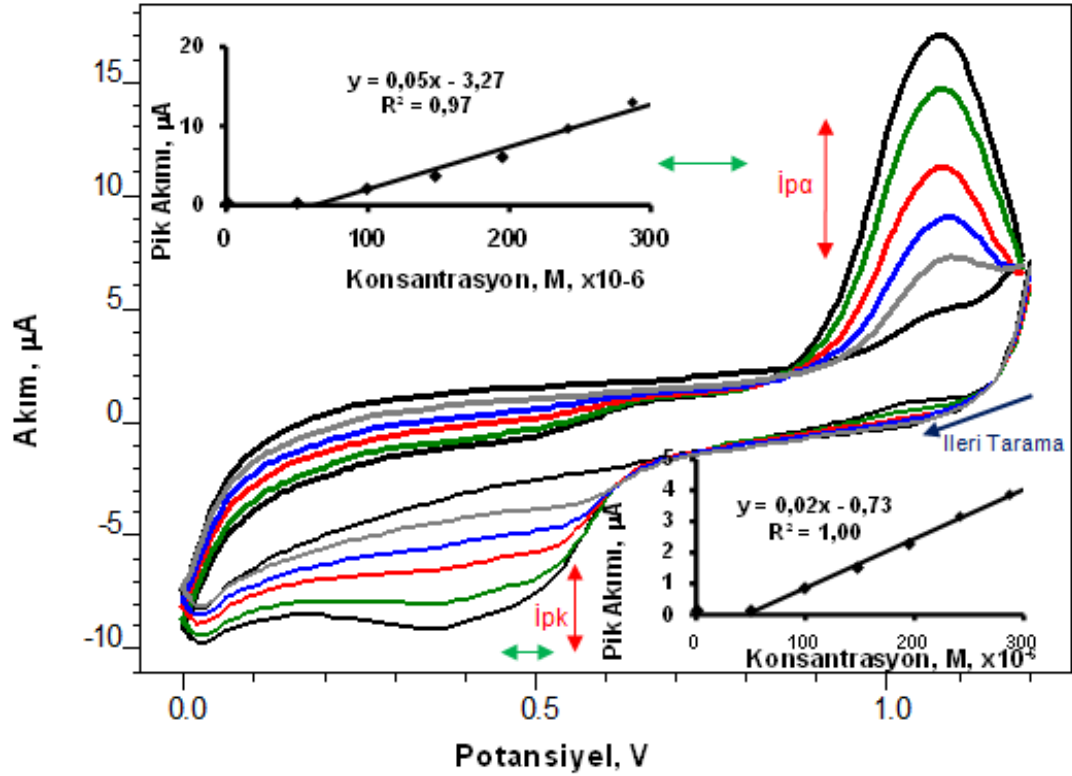
Grafen modifiye CK elektrot ile KNO₃ destek elektrolitinde artan altın (III) konsantrasyonlarına karşılık ölçülen katodik yönde taranan voltamogramlar üst üste çakıştırılarak Şekil 5.22'de sunulmuştur. Ayrıca, voltamogramların katodik pik akımları da yine konsantrasyona göre grafiğe geçirilmiş ve iç şekil olarak eklenmiştir.



Şekil 5.22. 0,1 M KNO₃ destek elektrolitinde artan altın(III) konsantrasyonlarına karşılık katodik yönde alınan voltamogramlar

Herhangi bir biriktirme prosedürü uygulanmadan doğrudan alınan voltamogramlardan elde edilen akım-konsantrasyon doğrusuna ait eğim 0,01 µA/µM olarak bulunmuştur.

Grafen modifiye CK elektrot ile HCl için bulunan optimum değerlerde ancak KNO_3 destek elektrolit çözeltisi içinde artan altın(III) konsantrasyonuna karşılık alınan katodik sıyırma voltamogramları Şekil 5.23'de üst üste çakıştırılarak sunulmuştur.



Şekil 5.23. Şekil 5.21 ile aynı şartlarda ancak 0.1 M KNO_3 destek elektrolitinde artan altın(III) konsantrasyonları için alınan katodik sıyırma voltamogramları

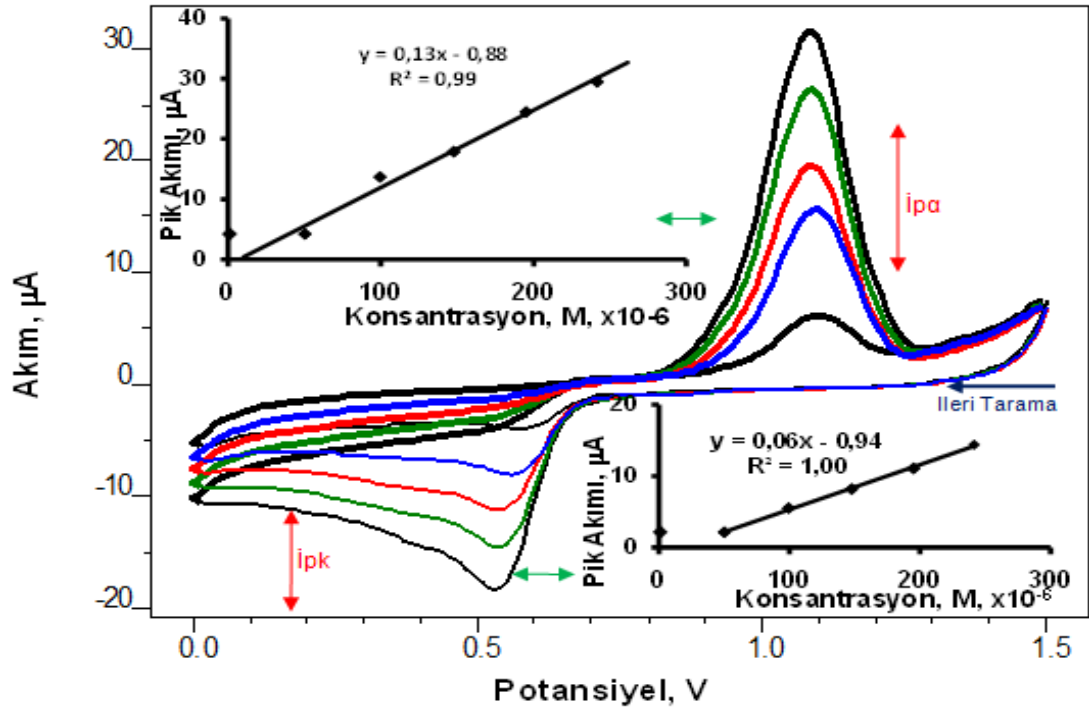
Şekil 5.23'deki iç şeklin eğimi, 0,02 $\mu\text{A}/\mu\text{M}$ değerindedir. Şekil 5.20'deki biriktirmesiz sonuçlara göre daha yüksek bir duyarlık anlamına gelen bu sonuca göre, biriktirme prosedürü 0,1 M KNO_3 destek elektrolitinde, biriktirmesiz yapılan çalışmaya göre 1,4 kat daha duyarlıdır.

Ancak, Şekil 5.21'de sunulan ve 0,1 M HCl destek elektrolitiyle yapılan katodik sıyırma voltametri için elde edilen eğim 0,0397 $\mu\text{A}/\mu\text{M}$ değerindedir. Buna göre, asidik ortamda yapılan katodik sıyırma voltametri için duyarlık,

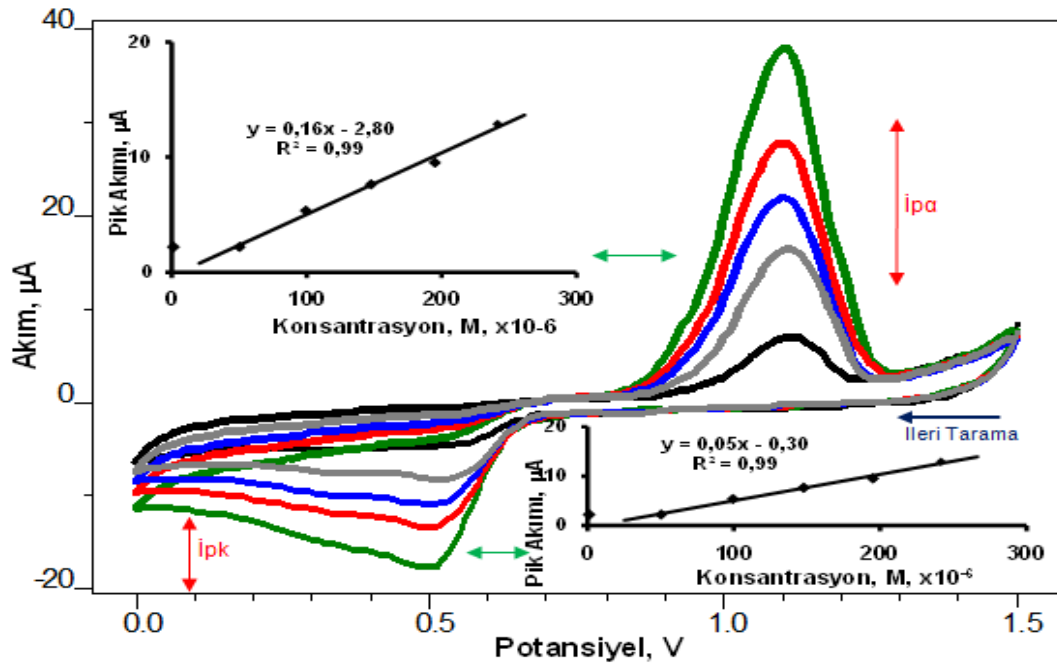
0,1 M KNO_3 destek çözeltisinde yapılarına göre 1,62 kat daha duyarlıdır. Bu sonuç, Şekil 5.18’ de sunulan ve artan asitlikle beraber altın(III)’ın katodik piklerindeki artışla uyum içindedir.

5.3.5. Grafen derişiminin etkisi

Şimdiye kadarki yapılan çalışmalarda katodik sıyırma voltametrisi için 0,1 M HCl destek elektrolitinin KNO_3 e göre daha duyarlı olduğunu görmüştük. Buraya kadar ki grafen modifiye CK elektrotların hazırlanmasında 5 μL 1 mg/mL lik grafen çözeltisi kullanılmıştır. Bu başlık altında daha seyreltik grafen çözeltileriyle hazırlanan modifiye elektrotların analitik performansı katodik sıyırma voltametrisiyle belirlenmeye çalışılacaktır. Bunun için 0,1 ve 0,2 mg/mL lik grafen çözeltileri, stok grafen çözeltisinden seyreltme yöntemiyle hazırlanmış ve CK elektrot üzerine 5 μL damlatılarak hazırlanmıştır. Elde edilen 0,2 ve 0,1 mg/mL lik seyreltik grafen çözeltileriyle hazırlanan elektrotlar kullanılarak altın(III)’ın artan konsantrasyonları için önceden belirlenen optimum şartlarda katodik sıyırma voltamogramları alınmış ve sırasıyla Şekil 5.24 ve Şekil 5.25 ‘de sunulmuştur.



Şekil 5.24. 0,2 mg/mL lik grafenle hazırlanan modifiye CK elektrot ile artan altın(III) konsantrasyonuna karşılık alınan katodik sıyırma voltamogramları



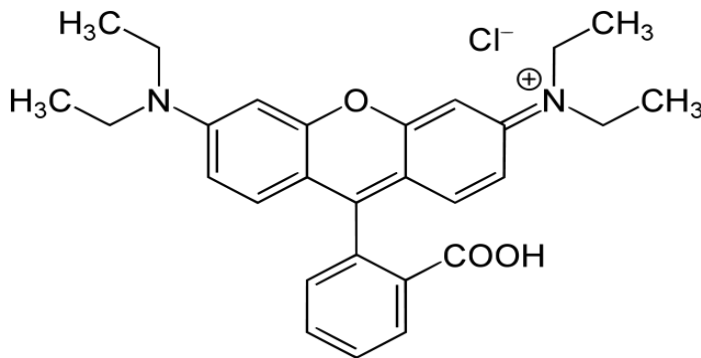
Şekil 5.25. 0,1 mg/mL lik grafenle hazırlanan modifiye CK elektrot ile artan altın(III) konsantrasyonuna karşılık alınan katodik sıyırma voltamogramları

Alınan voltamogramlar sonucu elde edilen grafiklerin doğru denklemlerine ait eğimler hesaplanmış ve 0,1 mg/mL lik grafen çözeltisi için 0,05 $\mu\text{A}/\mu\text{M}$ ve 0,2 mg/mL lik grafen çözeltisi için de 0,07 $\mu\text{A}/\mu\text{M}$ olarak bulunmuştur. Buradan, özetle 1 mg/mL lik stok grafen çözeltisine göre 0,2 mg/mL lik çözeltiyle hazırlanan grafen modifiye CK elektrodun duyarlılığı, 1,9 kat daha iyidir.

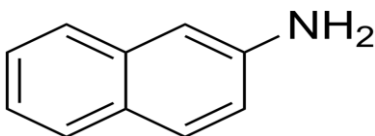
5.3.6. Kompleksleştirici etkisi

Voltametik ölçümlerin seçimliliğini ve duyarlılığı kompleksleştirici ilavesiyle artırılabilir [Murray ve Bard, 1984]. Destek elektrolit ortamına ilave edilen kompleksleştiricilerin, metal iyonlarının yarı dalga potansiyellerini değiştirme özelliğinden faydalanılarak da metal iyonları karışımlarının tayinlerinde yararlanılabilir.

Altın(III)'ün düşük konsantrasyonlardaki elektrokimyasal tayininde kullanılan Rodamin-B ve Naftilamin (Şekil 5.26 ve Şekil 5.27) kompleksleştiricileri daha önceki çalışmalara da konu olmuştur [Eegriwe, 1927].



Şekil 5.26. Rodamin-B

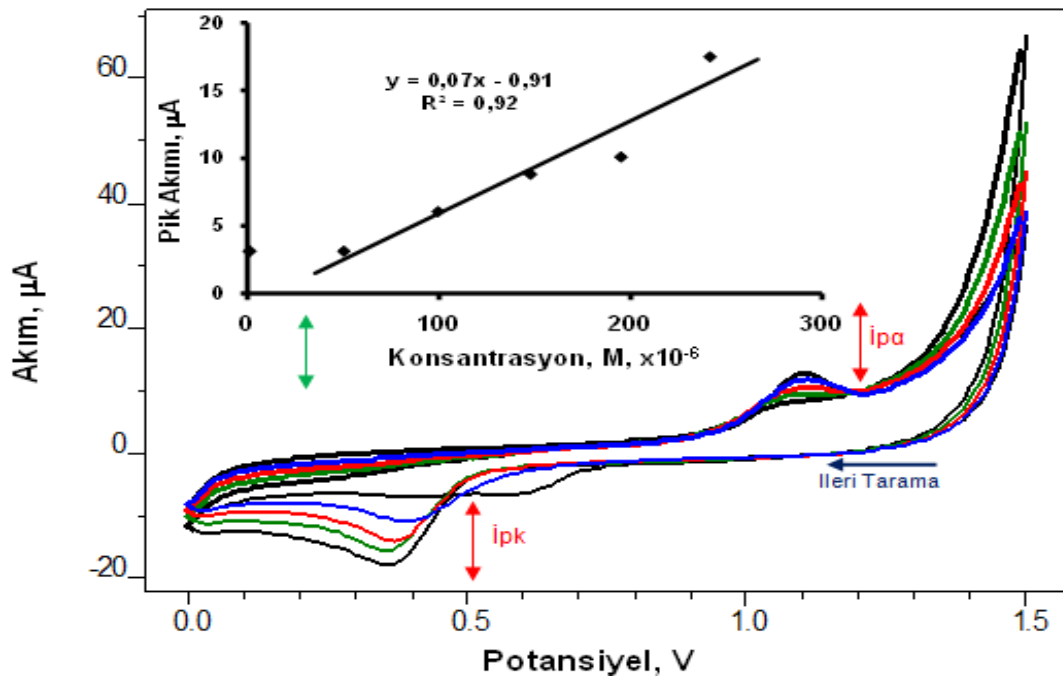


Şekil 5.27. Naftilamin

Seçilen bu kompleksleştirici maddeler, CK elektrodu yüzeyine modifiye edilmiş grafen üzerine farklı yöntemlerle uygulanmış ve altın(III) için voltamogramlar alınmıştır. Voltamogramlar alınırken herhangi bir ön biriktirme amaçlı potansiyel uygulaması yapılmadan doğrudan voltamogramlar alınmıştır. Ancak, her altın ilavesiyle birlikte bir süre çözeltini karışması için beklenmiştir.

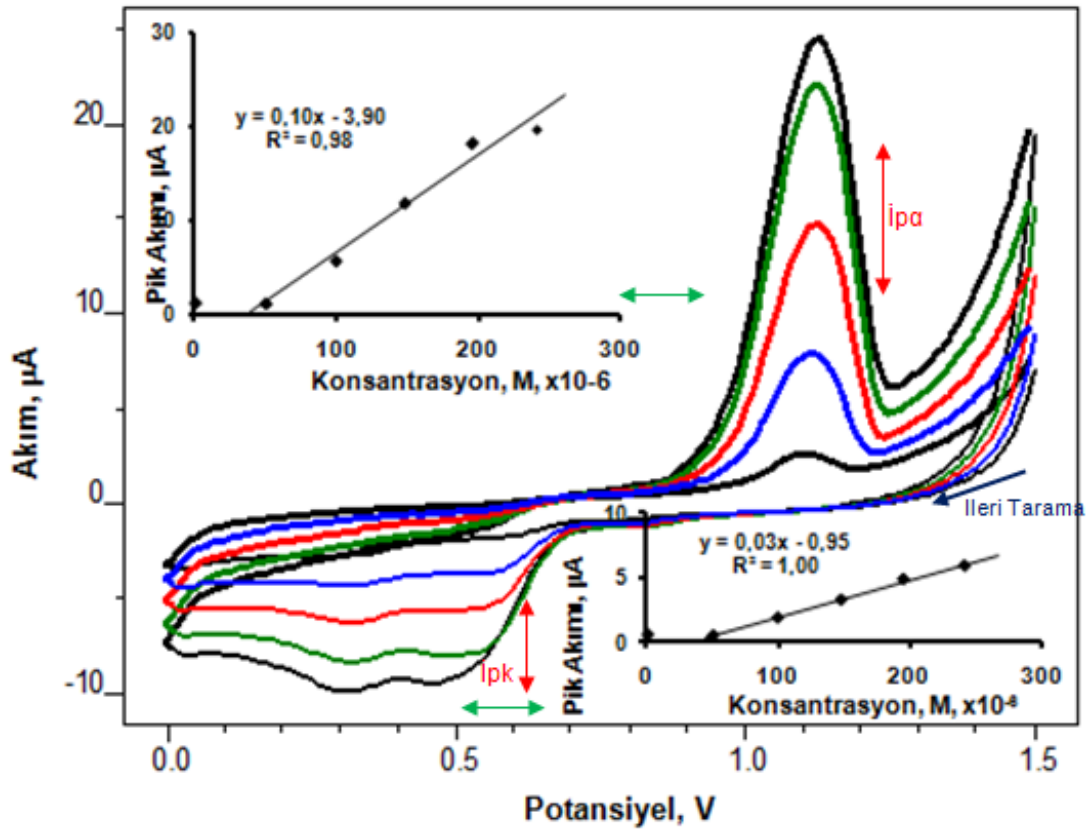
Rodamin-B ve kullanım farkının etkisi

CK elektrot üzerine grafen ve rodamin-B farklı yöntemlerle tutturulmaya çalışılmıştır. İlk olarak CK elektroda grafen damlatılmıştır. Sonrasında hazırlanan grafen modifiye CK elektrot üzerine rodamin-B damlatılmış ve kurumaya bırakılmıştır. Damlatılan grafen ve rodamin-B derişimleri eşit olarak alınmıştır. Kuruyan elektrot, artan altın(III) konsantrasyonlarına karşılık katodik yönde voltamogramları alınmıştır (Şekil 5.28).



Şekil 5.28. Grafenle modifiye edilmiş CK elektrot üzerine rodamin-B çözeltisinden damlatılarak alınan altın(III) için alınan voltamogramlar

Ardından grafen içerisinde rodamin-B çözeltisinden aynı derişimlerde olacak şekilde eklenmiş ve CK elektrot yüzeyine hazırlanan karışımından damlatılarak ve kurutularak CK elektrodu modifiye edilmiştir. Bu uygulama ile hazırlanan elektrotta voltamogramlar alınmıştır (Şekil 5.29).



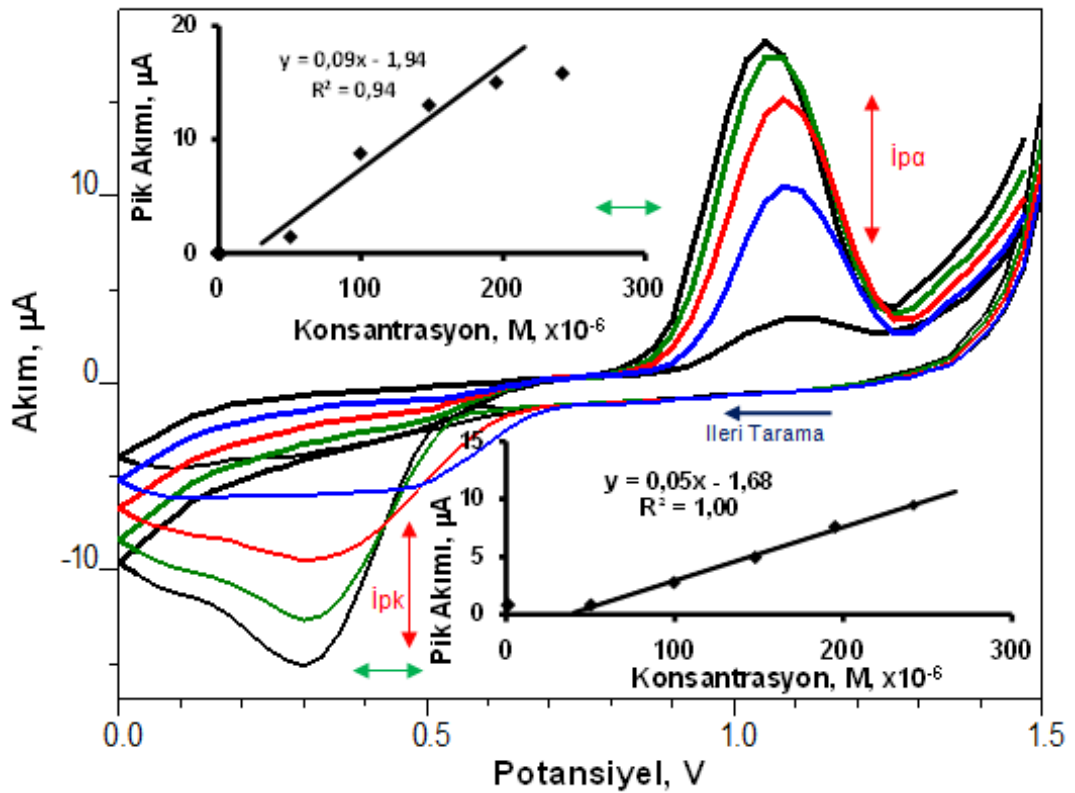
Şekil 5.29. Grafen çözeltisine rodamin-B eklenerek hazırlanan çözelti ile modifiye edilmiş CK elektrotla altın için alınan voltamogramlar

Farklı şekillerde hazırlanan grafen ve rhodamine-B karışımından ihtiva eden elektrotlarla yapılan çalışmalar karşılaştırıldığında, grafenle modifiye edilmiş yüzeye rhodamine-B damlatılmasıyla hazırlanan elektrot daha yüksek duyarlığa sahiptir. Bununla birlikte, grafenle karıştırılan rhodamine-B nin CK elektrot yüzeyine damlatılmasıyla hazırlanan elektrodun altının voltametrik tayininde güvenilirliği yüksektir.

Naftilamin ve kullanım farkının etkisi

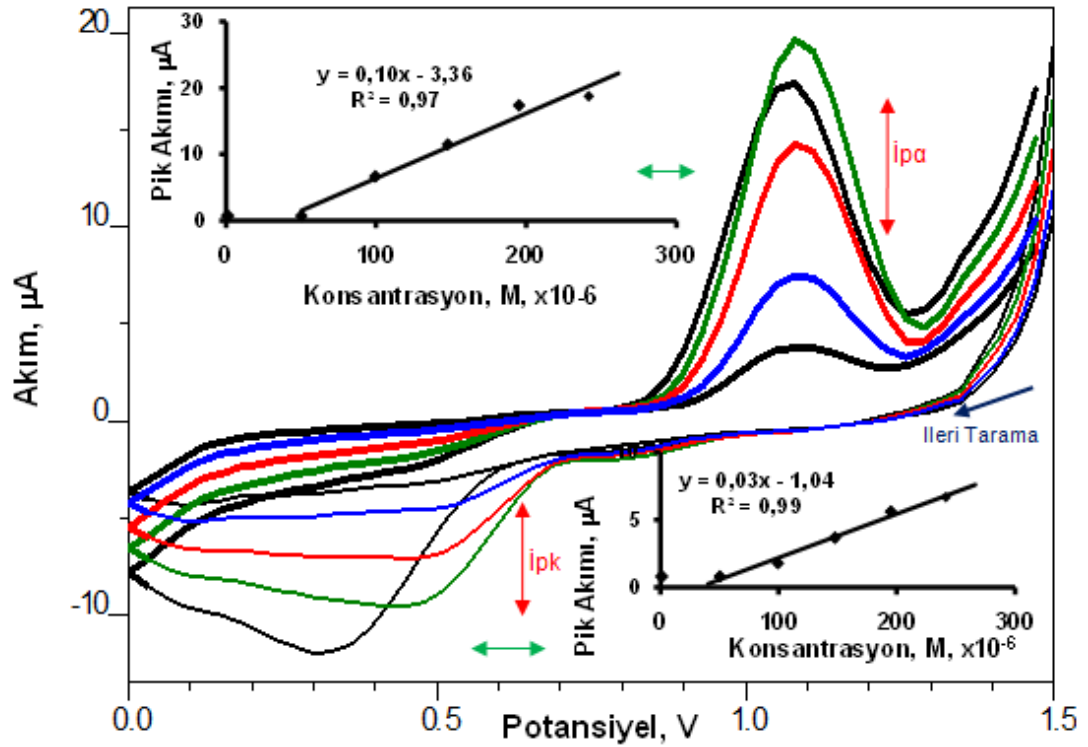
Kompleksleştirici türlerin çalışmalara etkisinin netleşmesi adına farklı bir kompleksleştirici madde olan naftilamin kullanılmıştır. Bu çalışma da rhodamin-B de olduğu gibi grafen çözeltisine karıştırılarak ve grafen kuruduktan sonra elektrot yüzeyine damlatılarak iki farklı yoldan hazırlanan naftilamin-grafen modifiye CK elektrotları hazırlanmıştır.

Bunun için grafen modifiye CK elektrot üzerine naftilamin damlatılmış ve kurumaya bırakılmıştır. Damlatılan grafen ve naftilamin miktarlarının aynı olması dikkat edilmiştir. Kuruyan elektrot, artan altın(III) konsantrasyonlarına karşılık katodik yönde voltamogramları alınmıştır (Şekil 5.30).



Şekil 5.30. Grafenle modifiye edilmiş CK elektrot üzerine naftilamin çözeltisinden damlatılarak altın(III) için alınan voltamogramlar

Şekil 5.31’de grafen çözeltisine eşit derişimde olacak şekilde naftilamin ilavesiyle hazırlanan karışımın CK elektrot yüzeyine damlatılmasıyla hazırlanan elektrodun, artan altın(III) konsantrasyonuna verdiği voltametrik cevaplar üst üste çakıştırılarak sunulmuştur.



Şekil 5.31. Grafenle çözeltisine naftilamin eklenerek hazırlanan çözelti ile modifiye edilmiş CK elektrotla altın(III) için alınan voltamogramlar

Farklı şekillerde hazırlanan grafen ve naftilamin karışımı ihtiva eden elektrotlarla yapılan çalışmalar karşılaştırıldığında, iki yöntem arasında duyarlık ve güvenilirlik bakımından önemli bir fark yoktur.

5.4. Anodik Sıyırma Voltametrisiyle Altın Tayini

Şu ana kadar yapılan çalışmalarda katodik yöndeki yapılan taramalar sonucunda elde edilen voltamogramlar ve katodik sıyırma voltametrisi ile alınan voltamogramlardır. Bu voltamogramlardaki akım-konsantrasyon ilişkisinden yararlanarak duyarlıkları karşılaştırılmıştır. Bu kısımda, anodik

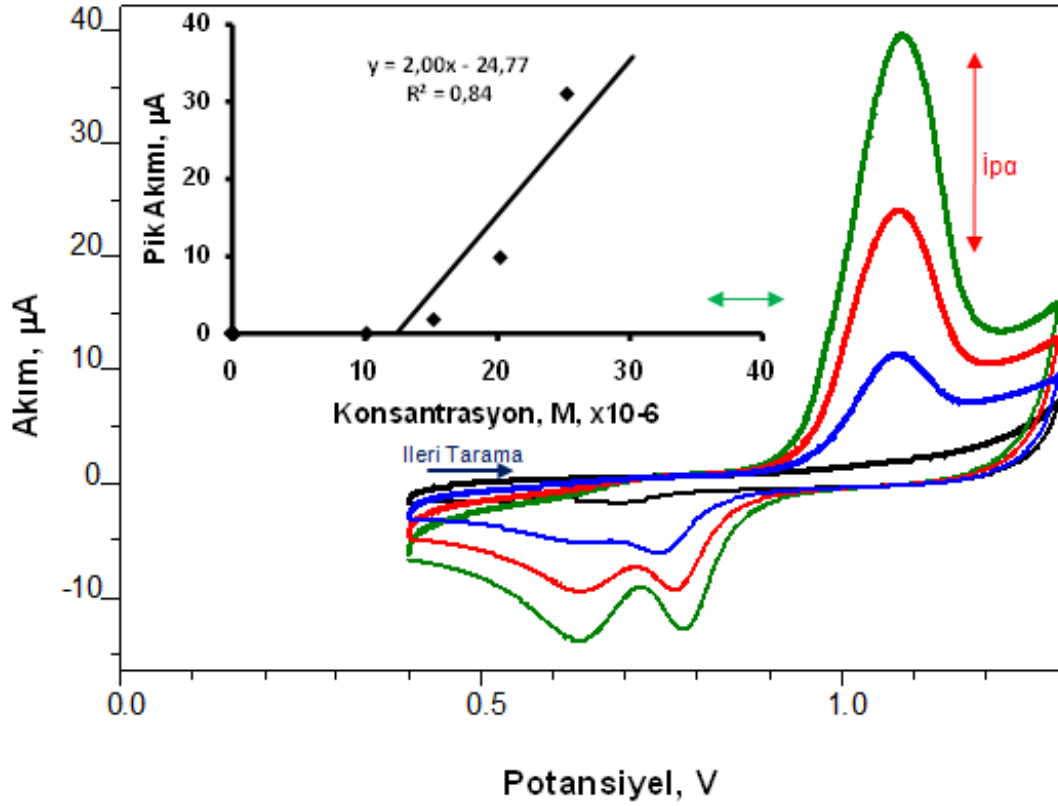
yönde yapılan taramalar sonrasında elde edilen voltamogramlar kıyaslanacaktır. Bunun için altın(III) ihtiva eden çözeltiler, indirgenme potansiyelinde tutularak elektrot yüzeyine altın biriktirilecek ve sonrasında anodik yönde yapılan taramayla çözeltiye iyon şeklinde salınacaktır. Bu esnada ölçülen akım cevabı yöntemin duyarlılığının belirlenmesinde kullanılacaktır.

Bu çalışmalarda daha düşük tayin sınırlarına inilebildiğinden altın stok çözeltisi de daha düşük tayin sınırlarında bulunmaktadır. Anodik sıyırma tekniği için biriktirme süresi ve potansiyeli belirlemek üzere belirli konsantrasyonlarda süre ve potansiyelin akım üzerindeki etkisi incelenmiştir.

5.4.1. Biriktirme potansiyeli

Anodik sıyırma voltametri için uygun biriktirme potansiyelinin belirlenmesi için 0, 0,2, 0,4, 0,6 ve 0,8 V'da 180 s biriktirmek suretiyle aynı potansiyelden başlayan ve 1,3 V kadar ulaşan bir aralıkta artan altın(III) konsantrasyonlarına karşılık voltametrik cevaplar ölçülmüştür. Artan altın(III) konsantrasyonlarına karşı pik akımı değerleri grafiğe geçirilmiştir. Grafiklerin eğimleri hesaplanmış ve en yüksek eğime sahip olan 0,4 ile 1,3 V tarama aralığı uygun çalışma potansiyeli olarak belirlenmiştir (Şekil 5.32).

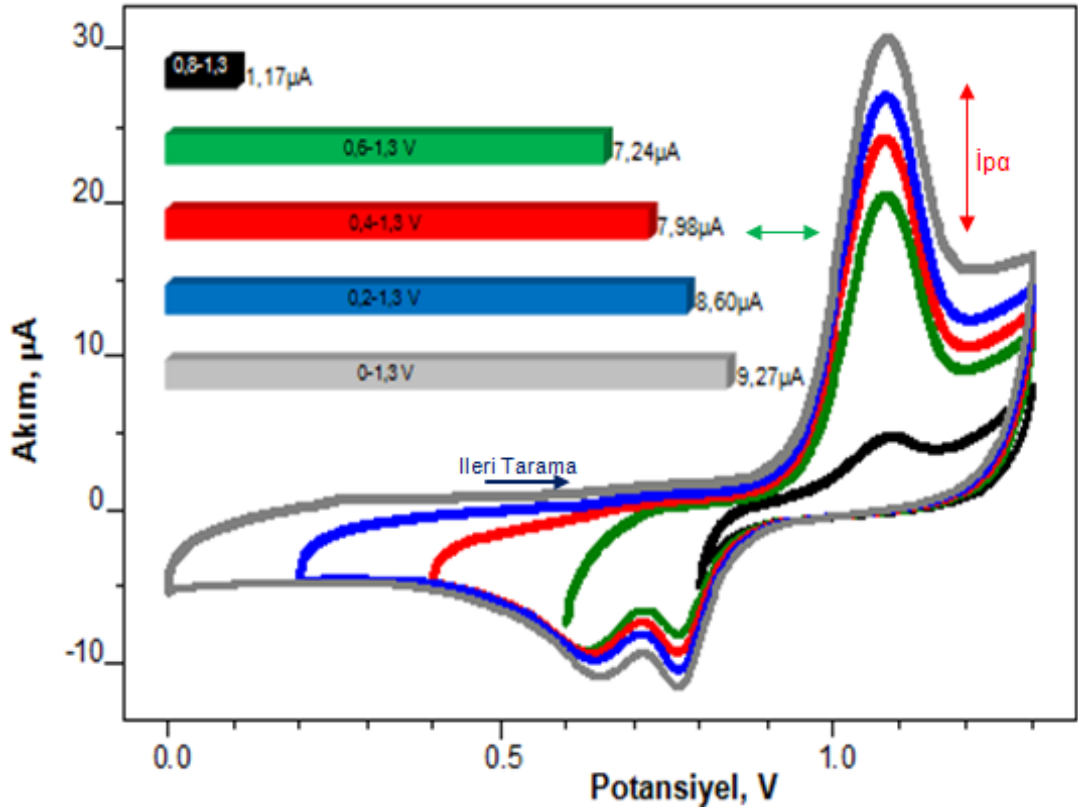
0,4 ile 1,3 V potansiyel aralığında altın(III) için voltamogram alınmış ve konsantrasyon artışına karşı hesaplanan pik yükseklikleri grafiğe geçirilmiştir. Grafikten elde edilen eğrinin eğimi hesaplanmıştır (Şekil 5.32).



Şekil 5.32. 0,4 ile 1,3 V potansiyel aralığında artan altın(III) konsantrasyonları için alınan voltamogramlar

Ayrıca 30µL altın konsantrasyonu için belirlenen potansiyel aralıklarında alınan voltamogramların sonuçları karşılaştırılmış ve 0, 0,2, 0,4 ve 0,6 V ile 1,3 V aralığındaki ölçümler için pik akımı değerleri karşılaştırılmıştır (Şekil 5.33).

Sonuç olarak pik akımı değerlerinin 0,8-1,3 V aralığı dışındaki değerler için birbirlerine oldukça yakın olduğu belirlenmiştir. Yukarıda elde edilen konsantrasyon artışına karşı pik akımı değerleri için çizilen grafikler de değerlendirilmiş ve duyarlılığı en yüksek olan 0,4-1,3 V çalışma aralığının uygulanmasına karar verilmiştir.

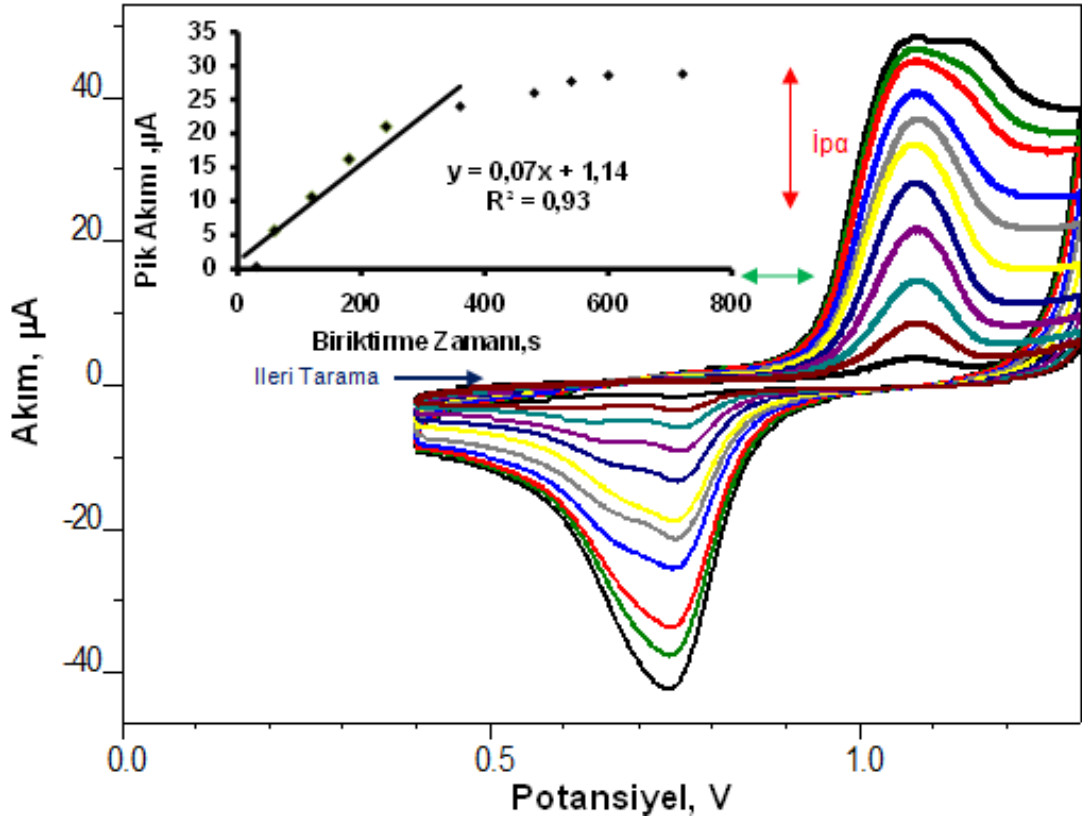


Şekil 5.33. 30µL altın konsantrasyonu için 0, 0,2, 0,4, 0,6 ve 0,8 V ile 1,3 V aralığında alınan voltamogramlar ve ölçümlerden elde edilen pik akımı değerlerine ait sütun grafikleri

Yukarıda voltamogram ve pik akımı-konsantrasyon artış eğim grafiklerini incelediğimiz uygun potansiyel aralığı tayini çalışması 120 s biriktirme süresinde yapılmıştır.

5.4.2. Biriktirme süresinin belirlenmesi

Anodik sıyırma voltametrisi için 0,4 biriktirme potansiyelinde biriktirme süresi belirlenmeye çalışılmıştır. Bunun için ölçülebilen ilk altın(III) pik akımının gözlemlendiği konsantrasyon olarak $2,0 \times 10^{-5}$ M Au (III) belirlenmiş ve 30 s'den 720 saniyeye kadar değişen biriktirme zamanlarında anodik sıyırma voltamogramları alınmıştır. Alınan voltamogramların pik yükseklikleri hesaplanmış ve biriktirme süresine karşı grafiği çizilmiştir (Şekil 5.34).

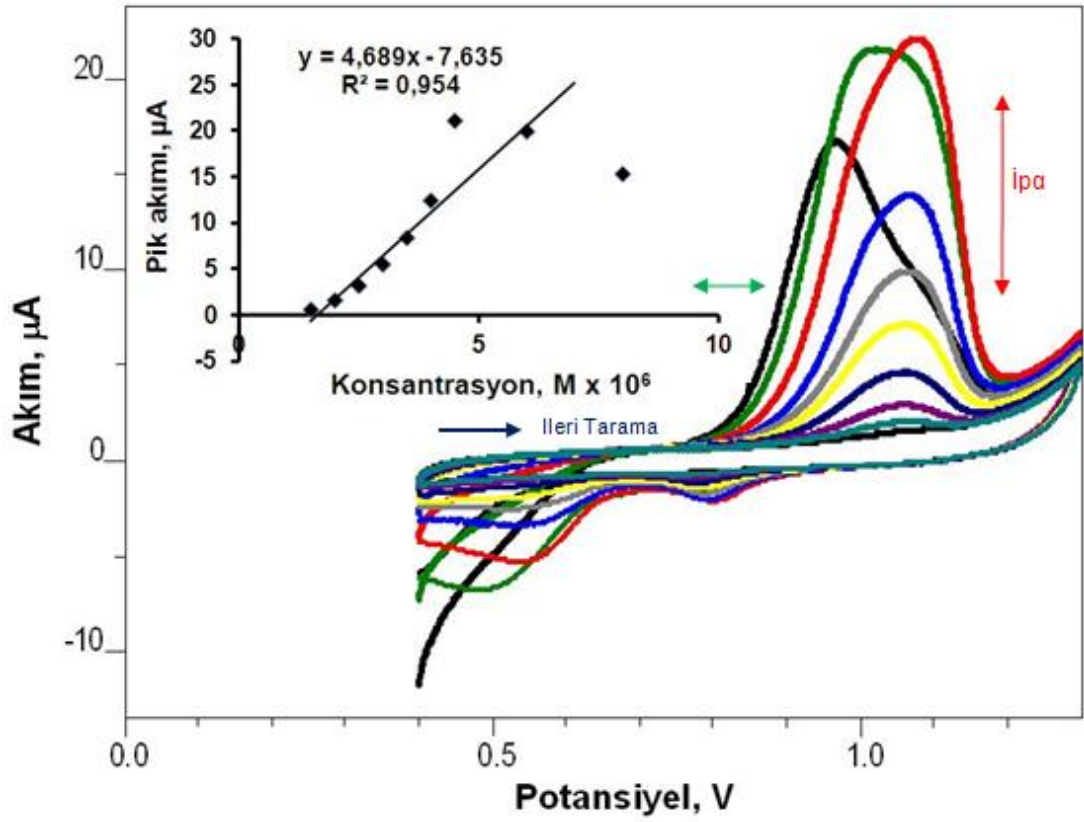


Şekil 5.34. Anodik sıyırma voltametri için biriktirme süresi tayini (30, 60, 90, 120, 180, 240, 360, 480, 540, 600, 720 s biriktirme süreleri)

Çizilen grafik değerlendirilmiş ve 300 s biriktirme süresinden sonraki sürelerde yapılan biriktirmelerin belirgin bir artışa neden olmadığı görülmüştür. Sonuç olarak anodik sıyırma voltametri için biriktirme süresinin 300 s olmasına karar verilmiştir.

5.4.3. Anodik Sıyırma Voltametri ile optimum şartlarda altın tayini

Anodik sıyırma voltametri için gerekli potansiyel aralığı ve biriktirme zamanının belirlenmesinden sonra 0,4 V biriktirme potansiyelinde ve 300 s biriktirme süresinde, $1,7 \times 10^{-6}$ M dan $4,0 \times 10^{-6}$ M altın(III) aralığında artan konsantrasyonlarda anodik sıyırma voltamogramları alınmıştır. Alınan voltamogramların pik akımları hesaplanmış ve konsantrasyona karşı grafiği çizilmiştir (Şekil 5.35).



Şekil 5.35. 0,4V ile 1,3V aralığında 300s biriktirme süresinde $1,7 \times 10^{-6}$ M - $4,0 \times 10^{-6}$ M altın(III) için anodik sıyırma voltametri yöntemiyle alınan voltamogramlar

5.4.4. Diferansiyel Puls Voltametri

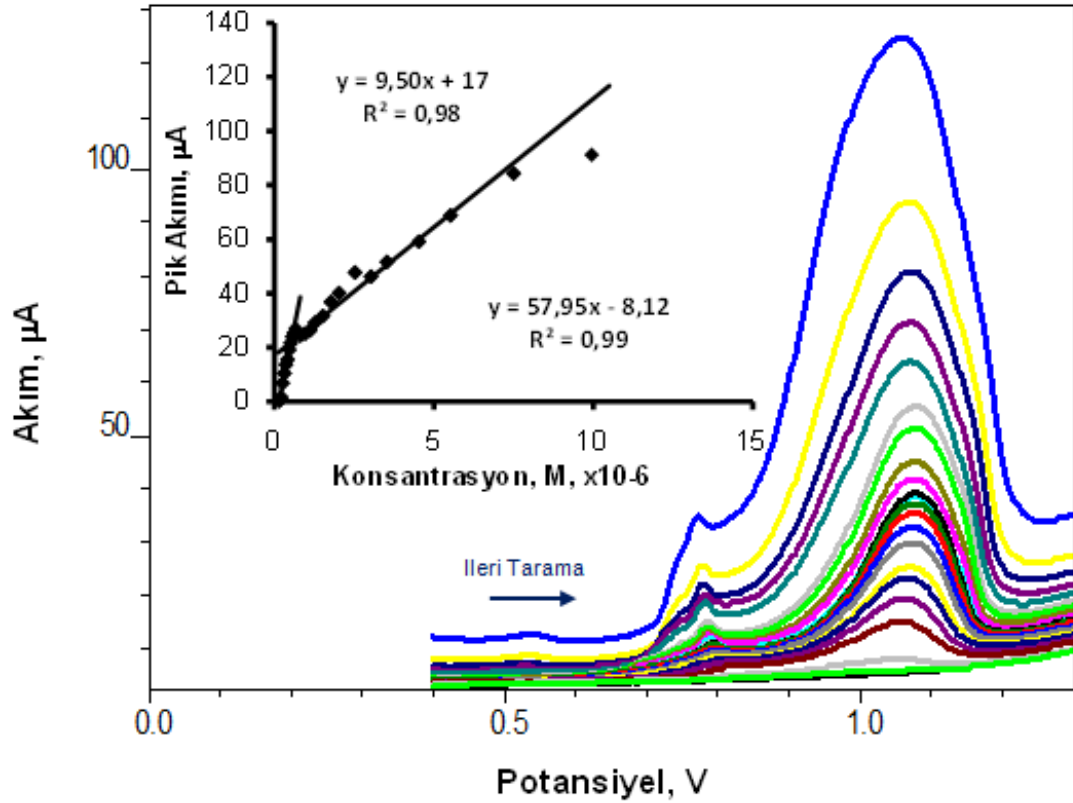
Yöntem geliştirme çalışmalarında daha düşük alt tayin sınırlarına inebilmek için sıyırma basamakları kullanılmasının yanı sıra diferansiyel puls voltametri (DPV) yöntemleri de kullanılmaktadır [Baldwin ve ark., 1986]. Bu nedenle altın(III)'ün CK elektrot yüzeyine modifiye edilmiş grafen elektrottaki elektrokimyasal davranışları DPV yöntemiyle incelenmiştir.

$1,8 \times 10^{-7}$ M dan $7,2 \times 10^{-6}$ M altın(III) konsantrasyonu aralığında artan geniş bir konsantrasyon aralığındaki çözeltiler için Çizelge 5.1'de belirtilen DPV parametreleri kullanılarak grafenle modifiye CK elektrot ile diferansiyel puls voltamogramları alınmıştır. Alınan voltamogramların pik akımlarının

yükseklikleri hesaplanmış ve konsantrasyon artışına karşı grafiği çizilmiştir. Çizilen grafik için eğim değerleri hesaplanmıştır (Şekil 5.36).

Çizelge 5.1. Diferansiyel Puls Voltametrisi için belirlenen en uygun cihaz parametreleri.

Parametre	DPV
Başlangıç potansiyeli, V	0,4
Bitiş potansiyeli, V	1,3
Puls periyodu, ms	5
Puls genişliği, Mv	30
Basamak potansiyeli, mV	3
Tarama hızı, V/s	0,05
Biriktirme potansiyeli, V	0,4
Biriktirme Süresi, s	300
Durulma Süresi, s	15



Şekil 5.36. CK elektrot yüzeyine modifiye edilmiş grafen elektrot yüzeyinde altın(III) için DPV yöntemi ile alınan voltamogramlar

DPV yöntemi ile alınan voltamogramlar ve eğim değerleri incelenmiştir. Sonuç olarak anodik sıyırma voltametrisine göre 10 kat daha düşük konsantrasyonlarda, yüksek pik akımları verdiği gözlemlenmiştir. Elde edilen eğim değerlerinden duyarlılıkları karşılaştırıldığında ASV'ye göre DPASV yöntemiyle ilk ve en yüksek duyarlığa sahip olan çalışma aralığında 12,4 kat, ikinci ve daha düşük duyarlığa sahip olan çalışma aralığında ise yaklaşık 2 kat daha fazla duyarlığa sahiptir.

5.4.5. İyon girişim etkileri

Voltametrik ölçümlerde analiz yapılan analitin yükseltgenme ya da indirgenme pik akımını etkileyen her etki girişim etkisi olarak adlandırılır. Anyon ve katyon iyonlarının girişim etkileri kategorilendirilerek incelenebilir. Pik akımı değişimi 0-5% arasında ise girişim yok ya da çok zayıf, 5-10%

arasındaysa zayıf ve orta derecede girişim, 10-20% ise orta ve kuvvetli girişim, 20% 'nin üstünde ise çok kuvvetli girişim etkisinin bulunduğunu söylemek mümkündür. Ayrıca girişim etkisi neticesinde ilave pik veya altın ile olası farklı bir redoks reaksiyonu da gözlemlenebilir [Kurt Kalcher, 1985].

Elektrokimyasal yöntemle CK elektrodu yüzeyine modifiye edilmiş grafen elektrotla altın(III) tayini için yapılan çalışmalarda iyonların girişim etkisi çalışması yapılmıştır. Altın(III)'ın ölçülen pik akımlarında belirgin pik verdiği 40 μL 'lik konsantrasyonunda voltametrisi alınmış ve ardından ortama 0,1 M ve 0,01 M olacak şekilde iyonlar eklenerek voltametriler alınmıştır. Alınan voltamogramların pik yüksekliklerinin değişim yüzdeleri hesaplanmıştır. Belirlenen iyonlar, ortamdaki konsantrasyonları ve pik akımlarının yüzde değişim değerleri ile birlikte Çizelge 5.2'de gösterilmiştir.

Çizelge 5.2. Girişim etkisi iyonları, konsantrasyonları ve pik akımı değişimlerinin yüzdesi

Eklenen Madde	Konsantrasyon	Girişim Yapması Olası İyonlar	% Değişim (pik akımında)
CuSO₄.5 H₂O	0,01 M	Cu ²⁺ , SO ₄ ²⁻	130
CuSO₄.5 H₂O	0,1 M	Cu ²⁺ , SO ₄ ²⁻	89
Fe(NH₄)₂(SO₄)₂.6H₂O	0,01 M	Fe ²⁺ , NH ₄ ²⁻ , SO ₄ ²⁻	-13
Fe(NH₄)₂(SO₄)₂.6H₂O	0,1 M	Fe ²⁺ , NH ₄ ²⁻ , SO ₄ ²⁻	800
Na₂SO₄.10H₂O	0,01 M	SO ₄ ²⁻	17
Na₂SO₄.10H₂O	0,1 M	SO ₄ ²⁻	160
Na₂CO₃	0,01 M	CO ₃ ²⁻	-44
Na₂CO₃	0,1 M	CO ₃ ²⁻	-44
KSCN	0,01 M	SCN ⁻	-69
KSCN	0,1 M	SCN ⁻	-84
Co(NO₃)₂.6H₂O	0,01 M	Co ²⁺	17
Co(NO₃)₂.6H₂O	0,1 M	Co ²⁺	169

Elde edilen veriler doğrultusunda ortama 0,1 M olacak şekilde eklenen iyonların etkisi değerlendirildiğinde Cu²⁺ ve iyonunun ilave pik verdiği ve altın(III)'a ait pik akımını yükselttiği görülmüştür. Fe²⁺ iyonunun ilave pik verdiği ancak altın(III)'a ait pik yüksekliğini azalttığı görülmüş ve iyonun elektrot yüzeyini pasifize ederek analitin yükseltgenmesini ve indirgenmesini engellediği belirlenmiştir. SO₄²⁻ iyonunun pik akımına etkisi incelendiğinde altın(III)'a orta şiddette girişim yaptığı saptanmıştır. CO₃²⁻ iyonunun eklenmesi neticesinde elde edilen pik akımı değişim yüzdeliği değerinin azalması da yine elektrot yüzeyinin pasifize edilerek analitin yükseltgenmesi ve ya indirgenmesinin engellendiğini göstermektedir. Ortama SCN⁻ iyonu eklendiği zaman ortamda altına ait pikler kaybolmuş ve geri dönüşümlü olmayan yeni bir indirgenme pikine rastlanmıştır, sonuç olarak iyonun elektrot yüzeyini pasifize ederek analitin yükseltgenmesini ve indirgenmesini

engellediği yorumuna ulaşılmıştır. Son olarak Co^{2+} iyonunun pik akımına etkisi incelendiğinde altın(III)'a orta şiddette girişim yaptığı belirlenmiştir.

5.5. Elektroanalitik Yöntemin Validasyonu

Anodik sıyırma, katodik sıyırmaya göre daha duyarlı sonuçlar verdiği için altın(III) tayini için önerilen analiz yöntemi diferansiyel puls anodik sıyırma voltametrisidir. Bu nedenle aşağıdaki validasyon şartları anodik sıyırma yöntemine göre belirlenmiş sonuçlardır.

Bir cihazın, yöntem veya sistemin başarımının belirli koşullarda uygunluğunu göstermek için yapılan işlemlerin bütünü validasyon olarak adlandırılır. Analitik yöntemlerin validasyonunda güvenilir ve tekrarlanabilir ölçüm sonuçlarının elde edilmesini yanı sıra bilimsel bütünlük ve uygunluğun sağlanması önemlidir. Geliştirilen yöntemler aşağıda verilen parametrelerin değerlendirilmesi ile doğrulanmıştır.

5.5.1. Doğrusal çalışma aralığı

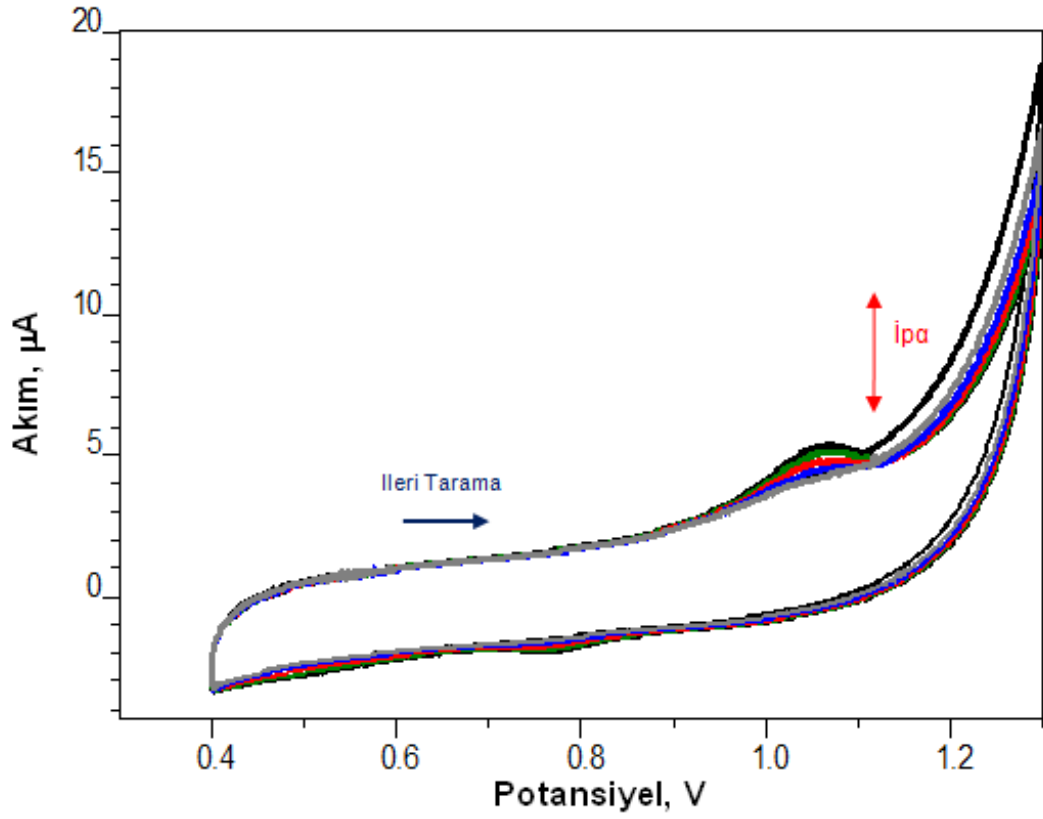
Geliştirilen analitik yöntemler neticesinde, CK elektrot yüzeyine modifiye edilmiş grafen elektrotla alınan voltamogramların değişen altın(III) derişimine karşılık ortalama pik akımları grafiğe geçirilerek kalibrasyon eğrileri oluşturulmuştur. Anodik sıyırma voltametrisi yöntemi için elde edilen kalibrasyon grafiğinde ortalama pik akımları $1,7 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ - $4,0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ derişim aralığında doğrusal sınırlar oluşturmaktadır. Diferansiyel Puls Anodik Sıyırma Voltametrisi yöntemi ise ilk çalışma aralığında $1,8 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ - $8,0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ ve $8,0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ - $7,2 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ derişim aralığında doğrusal olarak değişmektedir. Kalibrasyon çalışmalarından elde edilen parametreler aşağıdaki tabloda verilmiştir (Çizelge 5.3).

Çizelge 5.3. Altın(III) için CK elektrotu yüzeyine modifiye edilmiş grafen elektrotta elde edilen kalibrasyon eğrilerinin değerlendirilmesiyle hesaplanan regresyon parametreleri

Parametreler	ASV	DPVASV 1. Çalışma Aralığı	DPVASV 2. Çalışma Aralığı
Doğrusal çalışma aralığı, μM	1,7–4,0	0,18–0,80	0,80–7,2
Potansiyel, V	1,1	1,1	1,1
Duyarlık, $\mu\text{A}/\mu\text{M}$	4,8	57,95	9,50
Kesim noktası (c), μA	7,64	17	-8,12
Regresyon katsayısı (R^2)	0,95	0,98	0,99
Gözlenebilme sınırı (LOD), μM	0,34	0,05	0,14
Alt tayin sınırı (LOQ), μM	1,7	0,18	0,80

5.5.2. Tekrarlanabilirlik

40 μL altın(III) içeren destek elektrolit çözeltisi kullanılarak, uygun koşullar ve parametrelerde CK elektrot yüzeyine modifiye edilerek hazırlanan grafen elektrotta biriktirme yapılmış ve anodik sıyırma voltametrisi için voltamogramlar alınmıştır. Bu işlemler beşer kez tekrar edilmiştir. Sıyırma voltamogramları üst üste çakıştırılarak bu piklerde pik akımının ve pik potansiyelinin tekrarlanabilirliği incelenmiştir (Şekil 5.37). Gün içinde, aynı çözeltide ardı ardına beşer defa alınan voltamogramların pik akımlarının bağıl standart sapma (B.S.S) değerleri hesaplanmıştır. Sonuç olarak altın(III)'a ait pik akımlarının B.S.S değeri 0,54 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde , gün içinde elde edilen piklerin akım değerlerinin tekrarlanabilirliğinin oldukça iyi olduğu belirlenmiştir.



Şekil 5.37. CK elektrot yüzeyine modifiye edilmiş grafen elektrotta altın(III) için aynı gün içinde yapılan ardışık ölçümlere ait voltamogramlar

5.5.3. Duyarlık

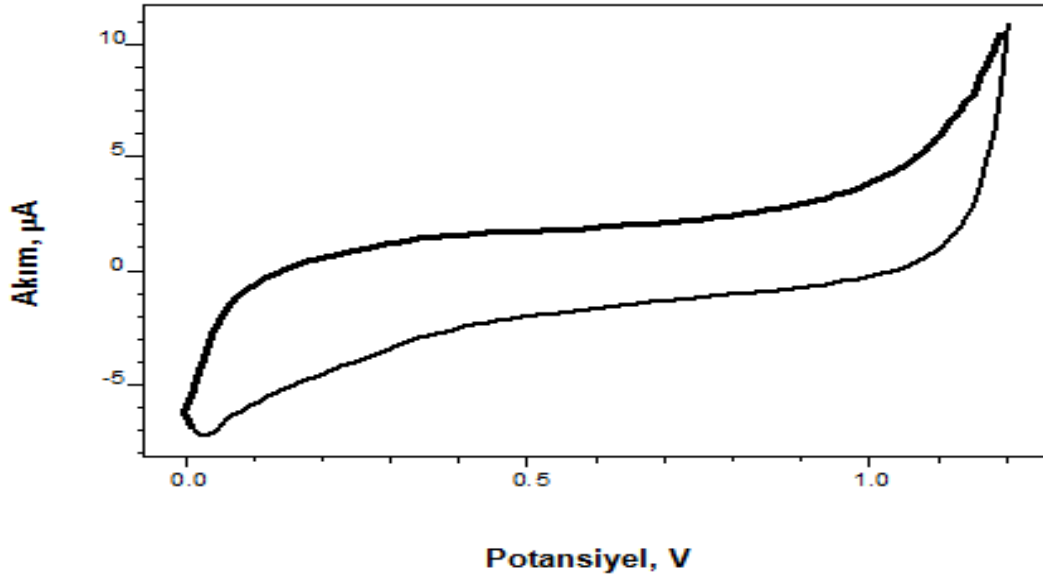
CK elektrot yüzeyine modifiye edilmiş grafen elektrotun kullanıldığı yöntemlerin altın(III) iyonlarına karşı duyarlılığı kalibrasyon eğimleri kullanılarak karşılaştırılmıştır (Çizelge 5.3). Sonuç olarak anodik sıyırma voltametrisi için duyarlılığın $4,8 \mu\text{A}/\mu\text{M}$, DPV yöntemlerinin duyarlılıklarının ise $9,50 \mu\text{A}/\mu\text{M}$ ve $57,95 \mu\text{A}/\mu\text{M}$ olduğu görülmüştür. Anodik sıyırma voltametrisi için DPV yönteminin duyarlılığı, sıyırma voltametrisine göre yaklaşık olarak 2 ile 12 katı kadar daha fazladır.. Aşağıda gösterilen Çizelge 5.4'te katodik ve anodik piklerle yapılan analiz şartları için duyarlı sonuçları sunulmuştur.

Çizelge 5.4. Katodik ve anodik pikler için altın(III) analizine ait duyarlık sonuçları

	Duyarlık, $\mu\text{A}/\mu\text{M}$	Şartlar
Katodik sıyırma voltametrisi	0,0397	0,1 M HCl
Dönüşümlü Voltametri	0,0178	0,1 M KNO_3
Katodik sıyırma voltametrisi	0,0245	0,1 M KNO_3
Katodik sıyırma voltametrisi	0,0728	0,1 M HCl ; 0,2 mg/mL grafen çöz.den hazırlanan
Katodik sıyırma voltametrisi	0,0588	0,1 M HCl ; 0,1 mg/mL grafen çöz.den hazırlanan
Katodik sıyırma voltametrisi	0,0547	0,1 M HCl ; grafen kaplama üzerine rodamin damlatma
Katodik sıyırma voltametrisi	0,0394	0,1 M HCl ; grafen + rodamin modifikasyonu
Katodik sıyırma voltametrisi	0,0430	0,1 M HCl ; grafen kaplama üzerine naftilamin damlatma
Katodik sıyırma voltametrisi	0,0432	0,1 M HCl ; grafen + naftilamin modifikasyonu
Anodik sıyırma voltametrisi	9,50	0,1 M KNO_3

5.5.4. Seçicilik

Ölçüm alanında bulunan bir analitin varlığını doğru olarak tespit etmek, bir analitik yöntemin seçiciliğini gösterir. CK elektrot yüzeyine modifiye edilmiş grafen elektrotta, KNO_3 destek elektrolit çözeltisi içinde hücreye altın(III) eklenmeden önce aynı potansiyel aralığı ve parametrelerde ölçümler alınmıştır ve altın(III)'a ait pik akım ve potansiyelini etkileyecek herhangi bir voltametrik sinyal gözlemlenmemiştir (Şekil 5.38). Pik potansiyellerinde ise CKE'ye göre CK elektrot yüzeyine modifiye edilmiş grafen elektrotta, belirlenen yöntemlerle alınan voltamogramların 0,1 V kadar pozitif yönde bir kayma verdiği gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar neticesinde, uygulanan yöntemlerde kullanılan grafen modifiye CK elektrodun göstermiş olduğu potansiyelin altın(III) için seçici bir değer olduğu belirlenmiştir.



Şekil 5.38. CK yüzeyine modifiye edilmiş grafen elektrotta, destek elektrolit çözeltisinde, analitin eklenmediği durumda alınan voltamogram

5.5.5. Gözlenebilme sınırı

Uygulanan analitik yöntemler için çizilen kalibrasyon grafikleri değerlendirilmiş ve elde edilen verilerden yola çıkılarak gözlenebilme sınırı hesaplanmıştır. Gözlenebilme sınırını hesaplamak için $3s/m$ bağıntısı kullanılmıştır. Eşitlikte verilen s değeri standart sapmayı, m ise eğimi ifade etmektedir. Verilen eşitlikten hesaplanan sonuçlar neticesinde anodik sıyırma voltametrisi için gözlenebilme sınırı $4,1 \mu\text{M}$, DPVASV için gözlenebilme sınırı $0,05 \mu\text{M}$ ve $0,14 \mu\text{M}$ olarak bulunmuştur.

5.5.6. Tayin sınırı

Anodik sıyırma voltametrisi ve DPV yöntemleri için tayin sınırlarını belirlemek amacıyla $10s/m$ bağıntısı kullanılmıştır. Eşitlik kullanılarak yapılan hesaplamalar neticesinde ASV için tayin sınırı $1,7 \mu\text{M}$, DPV için ise $0,18 \mu\text{M}$ ve $0,80 \mu\text{M}$ olarak bulunmuştur.

6. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında, kullanım alanı genişliği ve ticari açıdan büyük bir öneme sahip olan altının, yeni bir elektrot malzemesi olarak geliştirilen grafen üzerinde elektrokimyasal olarak davranışları incelenmiştir. Elektrot yüzeyi olarak kullanmak için grafen hazırlanmış ve karakterizasyonu yapılmıştır. Elde edilen grafen ile hazırlanan elektrotlar kullanılarak altın(III)'ün yüzeydeki elektrokimyasal davranışı incelenmiştir. Voltametrik davranışlara bağlı olarak hem elektrot yüzeyi için hem de ortam ve tayin maddesi altın(III) için yöntemler geliştirilmiştir. Geliştirilen yöntemler ve kullanılan elektrot için uygun miktar ve parametreler belirlenmiştir.

Elektrot yüzeyi olarak kullanılan grafenin Hummers metodu ile sentezlenmesinin ardından yapılan karakterizasyon çalışmalarında FTIR ile elde edilen gerilim bandı titreşimleri GO ve grafen için karşılaştırılmıştır. Grafene ait titreşim bantlarının varlığı GO'nin grafene kısmen indirgendiğini göstermiştir.

Grafenin karakterizasyonunda kullanılan diğer bir yöntem olan TGA ile grafit, GO ve grafen için alınan sonuçlar karşılaştırılmıştır. Sıcaklık artışına karşı verdikleri kütle azalmalarının grafiklerinin incelenmesi neticesinde grafitin grafen oksite yükseltgendiği ve sonrasında grafene geri indirgendiği sonucuna ulaşılmıştır.

Sentezlenen grafene ait uygulanan karakterizasyon metodlarından biri de XRD spektrumudur. Elde edilen 2-theta değerleri ve hesaplanan d-mesafeleri sonuçları incelendirilmiş ve grafen için literatürde kabul edilen değerlerle örtüşmekte olduğu tespit edilmiştir.

Grafen çalışmalarında sıklıkla kullanılan Raman Spektroskopisi yöntemiyle grafit, GO ve grafen için spektrumlar alınmıştır. Spektrumlar birbirleriyle

kıyaslanmış ve bantlardaki değişim grafitten grafen elde edildiğini açıkça destekleyen bir sonuç olarak belirlenmiştir.

Grafen için AFM görüntüsünün alınmasının yanı sıra, grafit, GO ve grafen için alınan SEM fotoğraflarından da faydalanılarak grafitin grafenleştiği tespit edilmiştir. Son olarak grafen oksit ve grafene ait çözeltilerin fiziksel görünüşleri de belirtilerek sentezleme neticesindeki grafen oluşumu desteklenmiştir.

Elektrokimyasal çalışmada alınan voltamogramlardan elde edilen piklerin yüksekliklerinin düzgün olarak elde edilmesi ve kapasitif akımın etkisinin azaltılması için elektrotta ön şartlandırma yapılması gerektiği tespit edilmiştir. Ön şartlandırma için üçlü elektrot sisteminin daldırıldığı destek elektrolit çözeltisinde, analitin eklenmediği durumda, yaklaşık 10 defa belirlenen potansiyel aralığında voltamogramlar alınmasının gerekli olduğu saptanmıştır.

Literatürde altın tayini için rastlanan 0- 1,2 V, 0- 1,3 V ve 0- 1,5 V potansiyel aralığı değerleri CK elektrot yüzeyine modifiye edilmiş grafen elektrot için denenmiş ve en uygun aralık olarak 0- 1,2 V veya 0- 1,3 V'un kullanılmasının hem indirgenme hem de yükseltgenme pikinin net olarak görülmesini sağladığı belirlenmiştir.

Tarama hızı değişiminin voltamogramlara etkisi incelenmiş ve 0,1 V ve 0,05 V'luk tarama hızlarında belirlenen potansiyel aralıklarında voltamogramlar alınmıştır. 0,05 V değerindeki tarama hızında kapasitif akımın düştüğü tespit edilmiştir.

Elektrokimyasal ölçümler alınırken hücre ortamından deney öncesi ve sonrasında argon gazı geçirilmesinin kapasitif akımı düşürdüğü ve oksijene ait spesifik pikin çıkmasını engellediği gözlenmiştir.

Grafensiz CK elektrot yüzeyi ile artan altın(III) konsantrasyonları için belirlenen parametrelerde alınan voltamogramları incelenmiş ve Grafen modifiye CK elektrot ile alınan voltamogramla kıyaslanmıştır. Sonuç olarak grafen modifiye edilmiş CK elektrotta alınan voltamogramların, CK elektrot ile alınan voltamogramlara kıyasla daha duyarlı olduğu belirlenmiştir.

Altın(III)'ın grafenle modifiye edilmiş CK elektrotta tayini için katodik sıyırma voltametri yöntemi geliştirilmiş ve yöntem için uygun şartlar belirlenmiştir. Bunun yanı sıra katodik sıyırma voltametriyle analiz çalışmalarında destek elektrolit olarak HCl çözeltisinin kullanılmasının duyarlılık açısından uygun olduğu belirlenmiştir.

Elektrokimyasal çalışma için uygun pH'yı belirlemeye çalışılmış ve pH'nın asidik olması durumunda en uygun pik şekli ve pik simetrisinin yanı sıra yüksek pik akımı değerlerinin elde edildiği tespit edilmiştir.

Elektrot yüzeyi olarak kullanılan CK elektrot yüzeyine modifiye edilen grafen çözeltisi 0,2 ve 0,1 mg/mL olacak şekilde seyreltilmiştir. Seyreltme işleminin ardından CK elektrot yüzeyine uygulanan grafen ile elde edilen elektrotlarla ölçümler alınmıştır. Sonuç olarak voltamogramların pik akımlarında anlamlı düzeyde artışlar görülmüş ve seyreltilmiş grafenle modifikasyonun daha duyarlı sonuçlar verdiği tespit edilmiştir.

Voltametrik ölçümlerde seçiciliği artırmada kullanılan kompleksleştirici etkisini incelemek amacıyla Rodamin-B ve Naftilamin kullanılmıştır. Belirlenen bu kompleksleştiriciler elektrot yüzeyi olarak kullanılan grafene, farklı metotlarla uygulanmış ve voltamogramlar alınmıştır. Sonuç olarak kompleksleştirici türler, grafen plakalarının yüzeyine ve arasına yerleşerek altın iyonlarına karşı yüzeyin duyarlılığını artırdığı görülmüştür.

CK elektrot yüzeyine modifiye edilmiş grafen modifiye CK elektrotta altın(III) tayini için anodik sıyırma voltametri (ASV) yöntemi geliştirilmiştir. Geliştirilen

yöntemin duyarlılığı, katodik sıyırma voltametrisine göre potansiyel aralıkları ve biriktirme süreleri belirlenmiştir. Anodik sıyırma voltametrisi için belirlenen parametrelerde alınan voltamogramlar neticesinde katodik sıyırma voltametrisiinden çok daha düşük altın(III) konsantrasyonlarında tayin yapılabildiği tespit edilmiştir.

Geliştirilen diğer bir elektrokimyasal tayin yöntemi olan diferansiyel puls voltametrisi (DPV) yöntemi ile belirlenen parametrelerde CK elektrot yüzeyine modifiye edilmiş grafen elektrotta, altın(III) için voltamogramlar alınmıştır. Alınan voltamogramlar neticesinde DPV'nin anodik sıyırma voltametrisine göre çok daha düşük konsantrasyonlarda anlamlı pikler verdiği tespit edilmiştir.

CK elektrot yüzeyine modifiye edilmiş grafen elektrotta, voltametrik yöntemle altın(III) analizi çalışmasına çeşitli iyonların farklı miktarları için girişim etkisi incelenmiştir. Kullanılan anyon ve katyonların orta şiddette ve kuvvetli düzeyde girişim etkileri yaparak pik akımını artırdığı gözlenmiştir. . Bunun yanı sıra girişim etkisi incelenen iyonların bir kısmının pik akımını azalttığı ve elektrot yüzeyini pasifize ederek analitin yükseltgenme ve indirgenmesini engellediği belirlenmiştir.

Geliştirilen yöntemlerin validasyonları yapılarak doğrusal çalışma aralığı, tekrarlanabilirliği, duyarlılığı, seçiciliği, gözlenebilme sınırı ve tayin sınırı belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

1. Acarkan, N., "Bolkardağ altın-gümüş-kurşun-çinko cevherlerinin değerlendirilme olanaklarının araştırılması", Doktora Tezi, **İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü**, İstanbul, (1984).
2. Akhavan, O., Ghaderia, E., "Escherichia coli bacteria reduce graphene oxide to bactericidal graphene in a selflimiting manner", **Carbon** 50 (5): 1853-1860 (2012).
3. Alarnes, G., Agustin, C., "Determination of gold by anodic stripping voltammetry with carbon fiber ultramicroelectrodes", **Electroanalysis**, 9: 16 (1997).
4. Alexander, R., Kinsella, B., Middleton, A., "Cathodic voltammetric determination of gold", **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, 93 (1): 19-27 (1978).
5. Aydın, A., "Melamin-formaldehit-tiyoüre reçinesi ile çözeltilerden altın (III) kazanılması", **Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Yüksek Lisans Tezi, Aralık, (2006).
6. Bard, A., Faulkner, L., "Methods involving forced convection hydrodynamic methods", **Electrochemical Methods Fundamentals and Applications**, 331-367 (2001).
7. Bard, A., Faulkner, L., "Methods involving forced convection hydrodynamic methods", **Electrochemical Methods Fundamentals and Applications**, 331-367 (2001).
8. Bobtelsky, M., Eisenstadter, J., "The micro-heterometric determination of silver with dimethylamino-benzylidene-rhodamine: Direct determination of traces of silver in alloys and solutions", **Analytica Chimica Acta**, 17: 503-511 (1957).
9. Brainina, K., Neyman, E., "Electrochemical Stripping Methods", **Wiley & Sons**, USA, (1993)
10. Brodie, B.C., "Sur le Poids Atomique Du Graphite", **Ann. Chim. Phys.** 59: 466-72, (1860).
11. Bulut, V.N., "Taç eter türevi bir makrosiklik bileşik kullanılarak değişik matrislerde altının zenginleştirilmesi ve spektrofotometrik tayini", Doktora Tezi, **Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Trabzon, (2009).

12. Butler, I.B., Schoonen, M.A., Rickard, D.T., "Removal of dissolved oxygen from water: A comparison of four common techniques", **Talanta**, 41 (2): 211-5 (1994).
13. Cai, X., "Voltammetric determination of trace amounts of mercury with a carbon paste electrode modified with an anion-exchanger", **Fresenius' journal of analytical chemistry**, 345 (1): 25-31 (1993).
14. Chang, J., Chang, K., Hu C., Cheng, W., Zen, J., "Improved Voltammetric Peak Separation and Sensitivity of Uric Acid and Ascorbic Acid at Nanoplatelets of Graphitic Oxide", **Electrochemistry Communications**, 12: 596-99, (2010).
15. Chen, D., Tang, L., Li, J., "Graphene-based materials in electrochemistry", **Chemical Society Reviews**, 39 (8): 3157-3180 (2010).
16. Chiang, T., Seitz, F., "Photoemission spectroscopy in solids", **Ann. Phys.(Leipzig)**, 10: 61 (2001).
17. Copeland, T., Skogerboe, R., "Anodic stripping voltammetry", **Analytical Chemistry**, 46 (14): 1257A-1268a (1974).
18. Çelikkan, H., "Karbon Desteğe Bağlı Nano Boyutta Metal Tozlarının Sentezi ve Karakterizasyonu", **TÜBİTAK, 209T118**, Ankara, 2-95 (2011).
19. Devlet Planlama Teşkilatı, "Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı", Demirdışı Metaller Sanayii Özel İhtisas Komisyonu Raporu, **DPT: 2537-ÖİK**: 553, Ankara, (2000).
20. Dryhurst, G., "Laboratory techniques in electroanalytical chemistry", **Marcel Dekker, New York**, (1984).
21. Ebewele, R. O., Myers, G. E., River, B. H., "Polyamine-modified urea-formaldehyde resins:1. synthesis, structure and properties", **Journal of Applied Polymer Science**, 42 (11): 2997-3012 (1991).
22. Erdoğan, D., "Bazı antidepresan ilaç etken maddelerinin tayini için elektrokimyasal yöntemler geliştirilmesi ve bunların analitik uygulamaları", **Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara (2011)
23. Erickson, K., Erni, R., Lee, Z., Alem, N., Gannett, W., Zettl, A., "Determination of the Local Chemical Structure of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide", **Adv. Mater**, 22: 4467-72, (2010).

24. Ferrari, A. C.; Robertson, J., "Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon", **Phys. Rev. B**, 61: 14095 (2000)
25. Gao, Z., "Electrochemical and spectroscopic studies of cobalt-hexacyanoferrate film modified electrodes", **Electrochimica acta**, 36 (1): 147-152 (1991).
26. Gardea-Torresdey, J., Darnall, D., Wang, J., "Bioaccumulation and measurement of copper at an alga-modified carbon paste electrode", **Analytical chemistry**, 60 (1): 72-76 (1988).
27. Geim, A.K., Novoselov, K.S., "The Rise of Graphene", **Nature Mater** 6: 183-191, (2007).
28. Gevorgyan, A., Vanyukov, V., Vakhnenko, S., "Determination of gold by stripping voltammetry using a modified carbon paste electrode", **Journal of Analytical Chemistry**, 57 (3): 253-254 (2002).
29. Gosser, D.K., "Cyclic voltammetry: simulation and analysis of reaction mechanisms", **VCH**, New York, (1993).
30. Greef, R., Peat, R., Peter, M.L., Robinson, J., "Instrumental methods in electrochemistry", **Ellis Harwood**, England, (1990).
31. Guo, S., Wen, D., Zhai, Y., Dong, S., Wang, E., "Platinum Nanoparticle Ensemble-on-Graphene Hybrid Nanosheet: One-Pot, Rapid Synthesis, and Used as New Electrode Material for Electrochemical Sensing", **ACS Nano**, 4: 3959–68 (2010).
32. Guo, S., "Platinum nanoparticle ensemble-on-graphene hybrid nanosheet: one-pot, rapid synthesis, and used as new electrode material for electrochemical sensing", **Acs Nano**, 4 (7): 3959-3968 (2010).
33. Gupta, A., Chen, G., Joshi, P., Tadigadapa, S., Eklund, P.C., "Raman Scattering from High-Frequency Phonons in Supported n-Graphene Layer Films", **Nano Lett.**, 6: 2667–73 (2006).
34. Harrar, J.E., Stephens, F., "Controlled-potential coulometric determination of gold", **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 3 (2): 112-116 (1959).
35. Horiuchi, S., Gotou, T., Fujiwara, M., Asaka, T., Yokosawa, T., Matsui, Y., "Single Graphene Sheet Detected in a Carbon Nanofilm", **Appl. Phys. Lett.**, 84: 2403-2405 (2004).
36. Internet: <http://tr.wikipedia.org/wiki/Alt%C4%B1n>, 06 Ağustos (2008)

37. Hummers, Jr., W.S., Offeman, R.E., "Preparation of graphitic oxide", ***Journal of the American Chemical Society***, 80 (6): 1339-1339 (1958).
38. Hummers, W.S., Offeman, R.E., "Preparation of Graphitic Oxide", ***J Am Chem Soc***, 80: 1339 (1958).
39. Izutsu, K.i., Kojima, S., "Excipient crystallinity and its protein-structure-stabilizing effect during freeze-drying", ***Journal of pharmacy and pharmacology***, 54 (8): 1033-1039 (2002).
40. Kalcher, K., "Voltammetric determination of trace amounts of gold with a chemically modified carbon paste electrode." ***Analytica Chimica Acta***, 177:175-182 (1985).
41. Kavanoz, M., Gulce, H., Yildiz, A., "Anodic Stripping voltammetric determination of gold on a polyvinylferrocene coated glassy carbon electrode", ***Turk J. Chem***, 28: 287-97 (2004).
42. Khoo, S., "Cathodic stripping voltammetric determination of ultratrace gold (III) at a bulk modified epoxy-graphite tube composite electrode in flow systems", ***Analyst***, 124 (3): 353-360 (1999).
43. Kissinger, P.T., Heineman, W.R., "Cyclic voltammetry", ***Journal of Chemical Education***, 60 (9): 702 (1983).
44. Kissinger, P.T., Heineman, W.R., "Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry", ***Dekker***, New York, (1984).
45. Koelbl, G., Kalcher, K., Voulgaropoulos, A., "Voltammetric determination of gold with a Rhodamine B-modified carbon paste electrode", ***Fresenius' Journal of Analytical Chemistry***, 342 (1-2): 83-86 (1992).
46. Lack, B., Duncan, J., Nyokong, T., "Adsorptive cathodic stripping voltammetric determination of gold (III) in the presence of yeast mannan", ***Analytica chimica acta***, 385 (1): 393-399 (1999).
47. Lauffer, K.V., Emtsev, R., Graupner, T.H., Seyller, L., "Atomic and Electronic Structure of Few-Layer Graphene on SiC(0001) Studied with Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy", ***Phys. Rev. B***, 77: 155426 (2008).
48. Liu, C., Wang, K., Luo, S., Tang, Y., Chen, L., "Direct Electrodeposition of Graphene Enabling the One-Step Synthesis of Graphene-Metal Nanocomposite Films", ***Small***, 7: 1203-06 (2011).

49. Marcano, D.C., Kosynkin, D.V., Berlin, J.M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Alemany, L.B., Lu, W., Tour, J.M., "Improved Synthesis of Graphene Oxide", **ACS Nano**, 4: 4806–14 (2010).
50. Murray, R., Bard, A.J., "Electroanalytical chemistry", **Electroanalytical Chemistry**, 13: 191-368 (1984).
51. Muszynski, R., Seger, B., Kamat, P.V., "Decorating Graphene Sheets with Gold Nanoparticles", **J. Phys. Chem. C**, 112: 5263 (2008).
52. Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S.V., Grigorieva, I.V., Firsov, A.A., "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films", **Science**, 306, 666-9 (2004).
53. Novoselov, K.S., "Electric field effect in atomically thin carbon films", **Science**, 306 (5696): 666-669 (2004).
54. Özden, D.Ş., "Ezetimib'in elektrokimyasal davranışı ve adsorptive sıyırma yöntemleri ile tayini", Yüksek lisans tezi, **Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, (2012).
55. Park, S., An, J., Jung, I., Piner, R.D., An, S.J., Li X., Velamakanni, A., Ruoff, R.S., "Colloidal Suspensions of Highly Reduced Graphene Oxide in a Wide Variety of Organic Solvents", **Nano Lett.**, 9: 1593–97 (2009).
56. Park, S., Ruoff, R.S., "Chemical Methods for the Production of Graphenes", **Nature Nanotech**, 4: 217-224 (2009).
57. Park, S., Ruoff, R.S., "Chemical methods for the production of graphenes", **Nature nanotechnology**, 4 (4): 217-224 (2009).
58. Park, S., "Graphene oxide papers modified by divalent ions-enhancing mechanical properties via chemical cross-linking", **ACS nano**, 2 (3): 572-578 (2008).
59. Patterson, A.L., "The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination", **Phys. Rev.**, 56: 978-82 (1939).
60. Philbrook, A., Blake, C. J., Dunlop, N., Easton, C. J., Keniry, M. A., Simpson, J. S., "Demonstration of copolymerization in melamine-urea-formaldehyde reactions using N-15 NMR correlation", **Spectroscopy Polymer**, 46 (7): 2153-2156 (2005).
61. Pumera, M., "Direct voltammetric determination of gold nanoparticles using graphite-epoxy composite electrode", **Electrochimica acta**, 50 (18): 3702-3707 (2005).

62. Rao, C.N.R., Biswas, K., Subrahmanyam, K.S., Govindaraj, "A., Graphene, The New Nanocarbon", **J. Mater. Chem.**, 19: 2457–69 (2009).
63. Rao, C.N.R., Sood, A.K., Subrahmanyam, K.S., A. Govindaraj, "Graphene: The New Two-Dimensional Nanomaterial", **Angew. Chem. Int. Ed.**, 48: 7752–77 (2009).
64. Rao, C.e.N.e.R., "Graphene: The New Two-Dimensional Nanomaterial", **Angewandte Chemie International Edition**, 48 (42): 7752-7777 (2009).
65. Reina, A., Jia, X.T., Ho, J., Nezich, D., Son, H., Bulovic, V., Dresselhaus, M.S., Kong, J., "Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition", **Nano Letters** 9: 30-5 (2009).
66. Ruidong, Y., Beng, K.S., "Cathodic stripping voltammetric determination of ultratrace gold(III) at a bulk modified epoxy-graphite tube composite electrode in flow systems", **The Analyst**, 124: 353-360 (1999).
67. Savitskii, E. M., Prince, A., "Handbook of Precious Metals", **Hemisphere Publishing Corp.**, New York, (1981).
68. Schniepp, H.C., Li, J.L., McAllister, M.J., Sai, H., Alonso, M.H., Adamson, D.H., Prudhomme, R.K., Car, R., Saville, D.A., Aksay, I.A., "Functionalized Single Graphene Sheets Derived from Splitting Graphite Oxide," **J. Phys. Chem. B**, 110: 8535-39 (2006).
69. Service, R.F., "Carbon Sheets an Atom Thick Give Rise to Graphene", **Dreams. Science**, 324 (5929): 875 (2009).
70. Sevinç, M., "Madenler İçin Kimyasal Analiz Yöntemleri", **Yurtiçi Madencilik Geliştirme Vakfı Yayınları**, Beril Ofset Matbaacılık Ltd. Şti., 1. Baskı, İstanbul, (1997).
71. Shan, C.S., Yang, H.F., Song, J.F., Han, D.X., Ivaska, A., Niu, L., "Direct Electrochemistry of Glucose Oxidase and Biosensing for Glucose Based on Graphene", **Anal. Chem.** 81: 2378-82 (2009).
72. Shioyama, H., "Cleavage of Graphite to Graphene", **J Mater Sci Letters**, 20: 499-500 (2001).
73. Si, Y., Samulski, E.T., "Synthesis of Water Soluble graphene." **Nano Lett.**, 8: 1679–82 (2008).

74. Stankovich, S., Dikin, D.A., Dommett, G.H.B., Kohlhaas, K.M., Zimney, E.J., Stach, E.A., "Graphene-based composite materials", **Nature**, 442: 282–286 (2006).
75. Staudenmaier, L. "Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure", **Ber. Deut. Chem. Ges.**, 31: 1481-99 (1898).
76. Stoller, M.D., Park, S., Zhu, Y., An, J., Ruoff, R.S., "Graphene-Based Ultracapacitors", **Nano Lett.**, 8: 3498–3502 (2008).
77. Subrahmanyam, K.S., Voggu R., Govindaraj, A., Rao, C.N.R, "A Comparative Raman Study of the Interaction of Electron Donor and Acceptor Molecules with Graphene Prepared by Different Methods", **Chem Phys Letters**, 472: 96-8 (2009).
78. Subrahmanyam, K., "A comparative Raman study of the interaction of electron donor and acceptor molecules with graphene prepared by different methods", **Chemical Physics Letters**, 472 (1): 96-98 (2009).
79. Tung, V.C., Allen, M.J., Yang, Y., Kaner, R.B., "High-Throughput Solution Processing of Large-Scale Graphene", **Nature Nanotech.**, 4: 25–29 (2008).
80. Turyan, I., Mandler, D., "Chemically modified electrode for the determination of gold—an electrochemical and spectrophotometric study", **Fresenius' journal of analytical chemistry**, 349 (7): 491-496 (1994).
81. Turyan, I., Mandler, D., "Self-assembled Monolayers in electroanalytical chemistry: Application of omega.-mercaptocarboxylic acid monolayers for electrochemical determination of ultralow levels of cadmium (II)", **Analytical Chemistry**, 66 (1): 58-63 (1994).
82. Tuzhi, P., Huiping, L., Shuwen W., "Selective extraction and voltammetric determination of gold at a chemically modified carbon paste electrode", **Analyst**, 118 (10): 1321-1324 (1993).
83. Van, Loon, L.C., Barefoot, R.R, "Analytical methods for geochemical exploration", **Academic Press**, Inc., San Diego, California, 92101 (1989).
84. Vidano, R.P., Fishbach, D.B., Willis, L.J, Loeh, T.M., "Observation of Raman band shifting with excitation wavelength for carbons and graphites", **Solid State Commun.**, 39 - 341 (1981)

85. Wang, G, Yang, J., Park, J., Gou X., Wang, B., Liu, H., Yao, J., "Facile Synthesis and Characterization of Graphene Nanosheets", **J. Phys. Chem. C**, 112: 8192–95 (2008).
86. Wang, J., "Adsorptive stripping voltammetry ", **Am.Lab. C**, 17: 41-50 (1985).
87. Wang, J., "Analytical electrochemistry", **John Wiley and Sons., Inc.**, New York, (2000).
88. Wang, J., Tian, B., Rayson, G.D., "Bioaccumulation and voltammetry of gold at flower-biomass modified electrodes", **Talanta**, 39 (12): 1637-1642 (1992).
89. Wang, J., "Analytical Electrochemistry, methodology and applications of dynamic techniques", **New Jersey**, (2006).
90. Wu, Y.Q., Ye, P.D., Capano, M.A., Xuan, Y., Sui, Y., Qi, M., Cooper, J.A., Shen, T., Pandey, D., Prakash, G., Reifengerger, R., "Top-Gated Graphene Field-Effect-Transistors Formed by Decomposition of SiC", **Appl Phys Letters**, 92: 092102 (2008).
91. Wu, Y., "Top-gated graphene field-effect-transistors formed by decomposition of SiC", **Applied Physics Letters**, 92 (9): 092102-092102-3 (2008).
92. Yumitori, S., "Correlation of C1s chemical state intensities with the O1s intensity in the XPS analysis of anodically oxidized glass-like carbon samples", **Journal of materials science**, 35 (1): 139-146 (2000).
93. Zhou, M., Zhai, Y., Dong, S., "Electrochemical sensing and biosensing platform based on chemically reduced graphene oxide", **Analytical Chemistry**, 81 (14): 5603-5613 (2009)

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : KARAKAYA, Melike
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 07.06.1982 Ankara
Medeni hali : Bekâr
Telefon : 0 537 059 99 43
E-mail : mlkrky@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	Gazi Üniversitesi/Kimya Bölümü	01.10.2007
Tezsiz Yüksek Lisans	Gazi Üniversitesi/Eğitim Bilimleri	02.02.2009

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2012-2013	İzmir Katip Çelebi Üniversitesi	Araştırma Görevlisi
2011-2012	Başkent Eğitim Kurumları	Öğretmen
2008-2011	Başkent Eğitim Kurumları	Öğretmen

Yabancı Dil

İngilizce

Eğitim ve Seminerler

Emin Dikman 1. Uygulamalı Elektrokimya Lisansüstü Yaz Okulu-Ege Üniversitesi-İZMİR(2010)

25. Uluslararası Katılımlı Ulusal Kimya Kongresi-Atatürk Üniversitesi-ERZURUM(2011)

Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi Eğitimi-Gamry Instruments-Referans Kimya-ANKARA(2012)

AFM / SPM çalıştay-UNAM-Bilkent Üniversitesi-ANKARA(2013)

Bildiriler

M. Karakaya , S. Gürsoy ve H. Çelikkan , ‘PVA-Ag NO₃ Hibrit Polimerinden Piroliz Yoluyla Ag Yüklü Karbon Malzemelerin Hazırlanması ve Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi’ 25. Uluslararası Katılımlı Ulusal Kimya Kongresi, Erzurum, (2011)

M.Karakaya , H. Çelikkan , ‘Camsı Karbon Yüzeyine Modifiye Edilmiş Grafen Varlığında Altın(III)’ın Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi’ 26. Ulusal Kimya Kongresi, Muğla, (2012)

Projeler

TÜBİTAK Projesi: Karbon Desteğe Bağlı Nanoboyutta Ag ve Pt METAL Tozlarının Sentezi ve Karakterizasyonu-Bursiyer(2011)

BAP Projesi: Elektrokimyasal yoldan altın analizinde grafenin elektrot olarak kullanımı.(2012-2013)

Hobiler

Sosyal sorumluluk projelerine katılmak, Seyahat etmek