

33467

İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI İYONLARIN İLETKEN POLİMER ELEKTROTLARLA  
VOLTAMETRİK SIYIRMA ANALİZ İMKANLARININ ARAŞTIRILMASI

SERAP TİTRETİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI

MALATYA

1994

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne,

Bu çalışma, jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ  
OLARAK KABUL EDİLMİŞTİR.


Başkan

  
Prof. Dr. Şeref Güçer

Üye

  
Prof. Dr. A.Ersin Karagözler

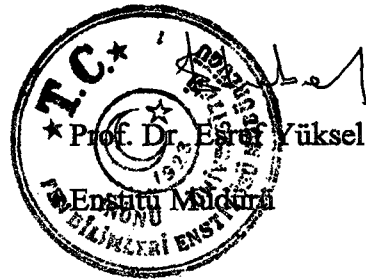
Üye

  
Yrd. Doç. Dr. Engin Şener

Onay

yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

... / ... / 1994





## ÖZET

Bu çalışmada iletken polimerlerden poli-3-metiltiyofen ile modifiye edilmiş altın veya platin elektrotlarla bazı anyonik türlerin sıyırma voltametik analizinin mümkün olup olmayacağı araştırılmıştır.

Polimer filmleri kitle elektrolizi veya çevrimli voltametri ile büyütülmüş ve iyodürün derişik zemin elektrolit türlerinde ve pH'larda bu elektrot üzerindeki davranışı çevrimli voltametri ile incelendiğinde polimer elektrotla Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içerisinde elde edilen voltamogramların çıplak elektrottakine en yakın olduğu görülmüştür.

Sıyırma voltametik analizden önce filmin seçilen zemin elektrolit içinde sıyırma voltametik koşullarda şartlandırılması gereği ortaya çıkmıştır. Çalışmamızda anılan polimer elektrotla iyodürün 10<sup>-7</sup> M kadar düşük derişiminin sıyırma analizinin mümkün olduğu gösterilmiş sıyırma analiz pik yükseklikleri üzerine film kalınlığının ve toplama süresinin etkileri incelenmiştir.

Ferro/ferri siyanür redoks çiftleriyle antimon (III) (SbO<sub>3</sub><sup>3-</sup>) iyonunun voltametik sıyırma analiz imkanları araştırılmış antimon (III) anılan elektrotta elektroaktif olmadığı, ferro/ferri siyanürün ise elektroaktif olmasına rağmen polimer filme katılmadığı ve böylece sıyırma öncesinde elektrotta toplamanın mümkün olmadığı görülmüştür.

Polimer elektrodun film özelliklerinin (kalınlık ve morfoloji) sonuçlar üzerinde çok etkili olduğu, ancak bu özelliklerin kontrolünün pratikte çok kolay olmadığı anlaşılmıştır.

## ABSTRACT

In this study possibility of voltammetric stripping analysis of some anionic species on gold or platinum electrodes modified with poly(3-methylthiophene) polymers was investigated.

Polymer films were grown either by bulk electrolysis or cyclic voltammetry. Behaviour of iodide on this electrodes were investigated by cyclic voltammetry, it was shown that voltammograms obtained in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  was similar to those that obtained on naked electrodes.

It appeared that polymer films were to be conditioned under the conditions employed for stripping analyses prior to the analysis itself. In this study, it was shown that voltammetric stripping analysis of iodide down to  $10^{-7}$  M, was possible with the said polymer electrode, and the effect on the voltammetric peaks of film thickness and deposition period was studied.

The feasibility of voltammetric analysis of the redox couple ferrous/ferric cyanide and antimony (III) ( $\text{SbO}_3^{3-}$ ) anions was also sought for and it appeared that antimony (III) was not electroactive on the polymer electrode. It was also seen that although the ferrous/ferric couple was electroactive, its deposition on/into the polymer film and thus its voltammetric analysis was not possible.

It is discussed that the features of polymer films (e.g. film thickness and morphology) was very effective on the results and the control of these features is not an easy task in practice.

## TEŞEKKÜR

Çalışma konusunu öneren, araç ve gereç gereksinimlerimi karşılamama yardımcı olan, bilimsel ve manevi yardımlarını esirgemeyen saygıdeğer hocam Prof. Dr. A. Ersin Karagözler'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tezin yazımında yardımcı olan Yrd. Doç. Dr. Engin Şener'e, Ergün Ekinci ve Gamze Erdoğan'ya teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarım sırasında maddi ve manevi yardımlarını eksik etmeyen aileme teşekkürü bir borç bilirim.

Serap Titretir

**İÇİNDEKİLER**

<b>1. GİRİŞ VE AMAÇ</b>	<b>1</b>
<b>2. MATERYAL VE YÖNTEM</b>	<b>3</b>
<b>2.1 Voltametrik Teknikler</b>	<b>3</b>
2.1.1 Elektroanalitik Kimya	3
2.1.2 Elektrokimyasal Pil	3
2.1.2.1 Elektrotlar	4
2.1.2.2 Elektrolitler	8
2.1.3 Elektrot-Elektrolit Ara Yüzeyi	10
2.1.3.1 Adsorpsiyon	12
2.1.3.2 Elektrot Kinetiği	13
2.1.4 Elektroliz	15
2.1.5 Voltametrik Analiz	19
2.1.5.1 Sıyırma Analizi	23
<b>2.2 İletken Polimerler</b>	<b>27</b>
2.2.1 Elektrotların Kimyasal Modifikasyonu	27
2.2.2 Politiyofen Filmleri	32
2.2.2.1 Fizikokimyasal ve Elektriksel Özellikler	36
2.2.2.2 Uygulamaları	36
<b>3. DENEYSEL ÇALIŞMA</b>	<b>39</b>
<b>3.1 Ölçümde Kullanılan Aygıt ve Gereçler</b>	<b>39</b>
3.1.1 Elektrotlar	41
3.1.1.1 Elektrotların Temizliği	41
3.1.1.2 Elektrotların Modifiye Edilmesi	42
<b>3.2 Kimyasal Maddeler ve Stok Çözeltilerin Hazırlanması</b>	<b>42</b>
3.2.1 Kimyasal Maddeler	42
3.2.2 Stok Çözeltilerin Hazırlanması	43

3.3 İyodürün Sıyırma Voltametrik Analiz Şartlarının Saptanması	44
3.3.1 Çevrimli Voltametri Deneyleleri	44
3.3.2 Diferansiyel Puls Sıyırma Voltametrise Deneyleleri	48
3.3.3 Şartlandırmanın Pik Yüksekliğine Etkise	49
3.3.4 Elektrolit Cinsi ve pH'sının Pik Yüksekliğine ve Konumuna Etkise	53
3.3.5 Film Kalınlığının Pik Yüksekliğine Etkise	53
3.3.6 Toplama Zamanının Pik Yüksekliğine Etkise	56
3.3.7 DPSV Pik Yüksekliğine İyodür Derişiminin Etkise	57
3.4 Ferro/Ferri siyanür'ün Sıyırma Analiz İmkanlarının Araştırılması	58
3.5 Antimonun Sıyırma Voltametrik Analiz İmkanlarının Araştırılması	60
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	62
KAYNAKLAR	64



**ŞEKİLLER LİSTESİ**

Şekil 2.1 Genel olarak kullanılan bazı elektroanalitik teknikler

Şekil 2.2 Nernst difüzyon tabakası

Şekil 2.3 Bazı genel voltametrik teknikler için potansiyel uyarı sinyalleri

Şekil 2.4 Normal puls ve diferansiyel puls polarografisi

Şekil 2.5 Normal puls polarografisi

Şekil 2.6 Sıyırma voltametri

Şekil 2.7 Elektrokataliz için kullanılan modifiye elektrotların şematik gösterimi

a) monomoleküler tabakalar

b) katalizör gruplarında multimoleküler polimer tabakalar

c) polianyonik polimer filmler ile elektroaktif katyonların önderiştirilmesi

d) polianyonik filmler kullanarak istenmeyen anyonlar için membran engeli

e) polianyonik elektroaktif polimerler ile çözelti içine zıt iyonların elektro-salımı

Şekil 2.8 250 nm 3-MTF'nin Pt elektrot üzerindeki çevrimli voltamogramı

Şekil 3.1 BAS 100B/W elektrokimyasal çalışma diyagramı

Şekil 3.2 Mikrohücre ve montajı A: yardımcı elektrot, W: çalışma elektrodu, R: referans elektrot.

Şekil 3.3  $10^{-3}$  M iyodürün çevrimli voltamogramları.

A) zemin= $\text{NaClO}_4$ , elektrot= $\text{Au}$

B) zemin= $\text{NaClO}_4$ , elektrot= $\text{mtf Au}$

C) zemin= $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , elektrot= $\text{Au}$

D) zemin= $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , elektrot= $\text{mtf Au}$

E) zemin= $\text{NaOAc}$ , elektrot= $\text{Au}$

F) zemin= $\text{NaOAc}$ , elektrot= $\text{mtf Au}$

- G) zemin=NaCl, elektrot=Au
- H) zemin=NaCl, elektrot=mtf Au
- İ) zemin=NaF, elektrot=Au
- J) zemin=NaF, elektrot= mtf Au
- K) zemin=NaNO<sub>3</sub>, elektrot=Au
- L) zemin=NaNO<sub>3</sub>, elektrot=mtf Au

Şekil 3.4 Zemin elektrolitlerin Au elektrot üzerindeki diferansiyel puls voltamogramlarına şartlandırma etkisi.

- A) Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- B) NaClO<sub>4</sub>
- C) NaCl
- D) NaOAc
- E) NaF

Şekil 3.5 10<sup>-4</sup> M iyodürün sıyırma voltametik pikine film şartlandırmasının etkisi.

- A) NaOAc zemin elektroliti içinde şartlandırılmış film
- B) NaOAc zemin elektroliti içinde şartlandırılmamış film
- C) NaCl zemin elektroliti içinde şartlandırılmış film
- D) NaCl zemin elektroliti içinde şartlandırılmamış film
- E) NaF zemin elektroliti içinde şartlandırılmış film
- F)NaF zemin elektroliti içinde şartlandırılmamış film
- G) NaClO<sub>4</sub> zemin elektroliti içinde şartlandırılmış film
- H) NaClO<sub>4</sub> zemin elektroliti içinde şartlandırılmamış film
- İ) Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zemin elektroliti içinde şartlandırılmış film
- J) Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zemin elektroliti içinde şartlandırılmış film

Şekil 3.6 10<sup>-5</sup> M iyodüre ait sıyırma voltametik pik yüksekliğine elektrolit türü ve pH'sının etkisi.

Şekil 3.7 10<sup>-5</sup> M iyodüre ait sıyırma voltametik pik konumuna elektrolit türü ve

pH'sının etkisi.

Şekil 3.8 Sabit toplama potansiyeli ve iyodür derişiminde film kalınlığının diferansiyel puls sıyırma voltametik pik yüksekliği üzerine etkisi.

Şekil 3.9  $10^{-5}$  M iyodürün diferansiyel puls sıyırma pik yüksekliği üzerine toplama süresinin etkisi. Film kalınlığı 10 s. Toplama süreleri:

- A) 30 s
- B) 60 s
- C) 90 s
- D) 120 s

Şekil 3.10 İyodür derişimine bağlı olarak polimer elektrotlar üzerindeki diferansiyel puls sıyırma voltamogramları.

Şekil 3.11  $10^{-2}$  M  $Fe(CN)_6]^{3-}$ 'ün çevrimli voltamogramları

- A) Pt elektrot NaCl içinde. Diğerler polimer elektrotlar:
- B) NaCl
- C) NaF
- D)  $NaNO_3$
- E)  $NaClO_4$
- F)  $Na_2SO_4$

Şekil 3.12 Polimer ve çıplak elektrotlar üzerinde bazı türlerin çevrimli voltamogramları

- A) 3 M  $H_2SO_4$ 'ün Pt elektrottaki CV'si
- B) 3 M  $H_2SO_4$  içinde  $10^{-2}$  M  $SbO_3^{3-}$ 'in Pt elektrottaki CV'si
- C) 3 M  $H_2SO_4$ 'ün polimer elektrottaki CV'si
- D) 3 M  $H_2SO_4$  içinde  $10^{-2}$  M  $SbO_3^{3-}$ 'in polimer elektrottaki CV'si.

## SİMGELER VE KISALTMALAR

$\eta$	aşırı gerilim (V)
$\epsilon$	dielektrik sabiti
$\delta$	difüzyon katmanı kalınlığı (m)
$\chi$	potansiyel tarama hızı (V/s)
$\alpha$	yük aktarım katsayısı
3-MTF	3-metiltiyofen
A	elektrot yüzey alanı (m <sup>2</sup> )
ASVWC	biriktirme ile anodik sıyırma voltametrisi
c	derişim (mol/m <sup>3</sup> )
C <sub>B</sub>	kitle derişimi (mol/L)
C <sub>dl</sub>	çift tabakanın kapasitansı
C <sub>G</sub>	Guy-Chapman yaygın katmanındaki kapasitans
C <sub>H</sub>	Helmholtz kompakt katmanındaki kapasitans
CME	kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrot.
C <sup>o</sup>	reaktif türlerinin yüzeydeki derişimi (mol/L)
CSV	katodik sıyırma voltametrisi
D	diffüzyon katsayısı (m <sup>2</sup> /S)
d	Nernst tabakası kalınlığı
DPASV	diferansiyel puls sıyırma voltametrisi
E	elektrot potansiyeli (V)
E(0)	akım 0 iken elektrot potansiyeli (V)
E <sub>1/2</sub>	yarı pil potansiyeli (V)
EDTA	etilendiamintetraasetikasit
EMF	civa film elektrodu
E <sup>o</sup>	standart termodinamik potansiyel (V)

<b>RAgDE</b>	döner gümüş disk elektrot.
<b>RRDE</b>	döner civa film halkalı disk elektrot
<b>SMDE</b>	durgun civa damla elektrodu
<b>T</b>	mutlak sıcaklık ( $^{\circ}\text{K}$ )
<b>t</b>	zaman (s)
<b>TBATFB</b>	tetrabütülamonyumtetrafloraborat
<b>WIG</b>	balmumu doldurulmuş grafit
<b>X</b>	plakalar arasındaki uzaklık
<b>yük</b>	redoks çiftinin yükseltgenmiş hali
<b>z</b>	elektron sayısı



## 1 GİRİŞ VE AMAÇ

Oldukça hızlı potansiyel tarama imkanını veren modern puls voltametrik tekniklerinin gelişmesi sonucunda iyonik ve moleküler türlerin  $10^{-7}$  M kadar düşük derişimlerinin tayin edilebilmesi kolaylıkla mümkün olabilmektedir. Voltametrik sıyırma analizinde ise bir önderişim basamağı kullanılarak analitin elektrot üzerinde deriştirilmesi imkanı söz konusu olduğundan bu teknikle tayin sınırı  $10^{-10}$  M'a kadar inebilmektedir. Ancak, yanyana bulunan türlerin birlikte analizinin yapılabilmesi için bunların voltametrik pik konumlarının birbirinden yeterince ayrılmış olması şartı vardır. Belirli bir durumda birbirlerine girişim yapan türlerin voltametrik pikleri, elektrot veya elektrolit cinsi değıştirilerek birbirinden ayrılabilir. Bu tür girişimleri gideren bir diğer yaklaşım ise analitleri uygun reaktiflerle kompleksleştirmek ve böylece bunların indirgenme veya yükseltgenme potansiyellerini farklılandırmaktır.

Sıyırma analizinde en yaygın olarak kullanılan elektrot civa damla elektrodu olup çoğunlukla metallerin veya negatif potansiyel bölgelerinde elektroaktif olan türlerin sıyırma analizine imkan vermektedir. Oysa, gerek çevre kimyası, gerekse klinik kimya açısından analizi önemli olan çok sayıdaki tür pozitif potansiyel bölgelerinde elektroaktivite göstermektedirler.

Pozitif potansiyel bölgesinde kullanılan platin, altın, grafit ve camsı karbon gibi elektrotlarla yapılan çalışmalarda karşılaşılan en önemli olumsuzluk kimi hallerde bunların yüzeylerinin hızla kirlenmesi veya pasifleşmesidir. Elektrot yüzey pasivasyonunu önlemek için çoğunlukla yüzey modifikasyonu işlemine başvurulmaktadır. Modifikasyon ile sağlanan avantajlar: Elektrokataliz, permselektivite ve elektrosalma (electroreleasing) dır.

Modifikasyon için çok sayıda araç çok değışik yöntemlerle uygulanmaktadır. İletken polimerler bu araçların bir bölümü olup uygun elektroliz koşullarında

monomerlerin yükseltgenmesi ile çıplak elektrot yüzeylerine kaplanmaktadır. Monomerlerin yükseltgenmeleri sırasında oluşan pozitif radikallerin yükü oluşan polimer filme anyonların katılması (doping) ile nötralize edilmektedir. Polimer bu hali ile iletkenidir. Katodik bir potansiyel taraması ile anyonlar polimer filmden dışlandığında polimer yalıtkan olmaktadır.

Elektroliz koşullarına, film kalınlığına ve filmin daha sonraki aşamalarda uğratıldığı muamelelere bağlı olarak filmin kazandığı morfoloji nedenleri ile bu polimerlerin permselektivite gösterdiği, yani bazı türlerin elektrolizine imkan verirken, başka bazı türlerin ise elektroda ulaşmasını engellediği bilinmektedir.

Öte yandan iletken polimerlerle modifiye edilmiş elektrotlar iki boyutlu bir yüzey yerine çok daha büyük ve üç boyutlu bir yüzeyi temsil etmektedir. Bu filmlerin önderiştirilme amacı ile kullanılması halinde çok düşük derişimlerdeki türlerin etkin bir şekilde elektrot yüzeyinde toplanması sözkonusu olabilir.

Bu çalışmada 3-metiltiyofenin Au veya Pt elektrotlar üzerinde yükseltgenmesi ile oluşan poli-3-metiltiyofen film elektrotlarının yukarıda sayılan permselektivite ve elektrosalma özelliklerinden yararlanarak bazı iyonik türlerin voltametrik sıyırma analizinde kullanılma imkanları araştırılmıştır.

## 2 MATERYAL VE YÖNTEM

### 2.1-Voltametrik Teknikler

#### 2.1.1. Elektroanalitik Kimya

Kimyasal türlerin yapısı, özellikleri ve miktarları hakkında bilgi edinmek için elektrokimyasal metotları kullanan ve analitik kimyanın bir alt dalı olan bilim dalıdır. Elektroanalitik kimya, analitik kimyayla çakıştığı gibi fiziksel elektrokimya ile de çakışmaktadır. Ancak, fiziksel elektrokimya -ki çoğu zaman sadece elektrokimya olarak isimlendirilir- daha çok elektrot olayları ve iyonik fazdaki olaylarla ilgilenir. Elektroanalitik kimya ise elektrot olaylarıyla elektrodun ve çözünenin dışındaki diğer maddelerin özellikleri açısından ilgilenir. Bu özellikler; örnekte aranan bileşen, özellikleri incelenecek madde veya varlığı istenmeyen ara yüzeylerdir. Bir başka ifadeyle, elektroanalitik kimya analitik kimya ve elektrokimyanın kesiştiği ve bir elektrodun "probe" olarak kullanılarak birşeyin direkt veya indirekt ölçüldüğü alan olarak tanımlanırken, elektrot olaylarının temel işleyişinin araştırılması fiziksel elektrokimyanın alanına girmektedir.

En yaygın olarak kullanılan elektroanalitik tekniklerin sınıflandırılması Şekil 2.1'de verilmiştir.

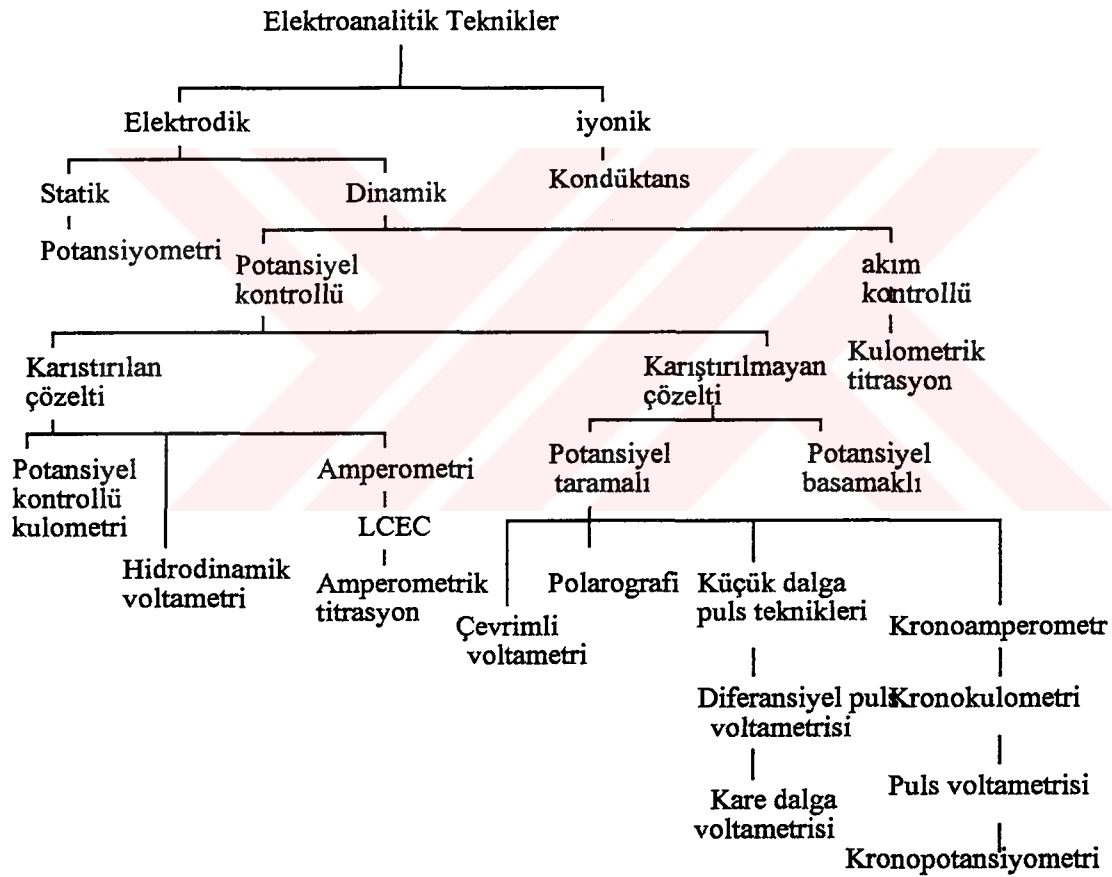
#### 2.1.2. Elektrokimyasal Pil

Elektrokimyasal pil; en az iki elektrot ve bir elektrolit içeren bir sistemdir. Elektrot, yük transferinin elektronik (elektronların hareketi) ve iyonik (iyonların hareketi) mekanizmalarla gerçekleştiği bir ara yüzeydir. Elektrolit ise yük transferinin sadece iyonların hareketi ile gerçekleştiği bir ortamdır.



### 2.1.2.1. Elektrotlar:

Herhangi bir elektrokimyasal pilde en az iki fiziksel elektrodun varlığı sözkonusu iken elektroanalitik ölçümlerde çoğunlukla üç elektrot fonksiyonu söz konusudur. Özellikle dengenin sözkonusu olmadığı sistemlerde (nonequilibrium) -ki pilden önemli miktarlarda akım çekilmektedir- bu üç elektrot fonksiyonu genellikle üç ayrı fiziksel elektrot tarafından yerine getirilir.



Şekil 2.1 Genel olarak kullanılan bazı elektroanalitik teknikler

Bu elektrotlardan biri indikatör elektrodudur. Bu elektroda aynı zamanda test elektrodu veya çalışma elektrodu da denilmektedir. Bu elektrot incelenen

elektrokimyasal olayın gerekleŖtiđi elektrottur ve fonksiyonu elektrokimyasal ölüm bölgesini oluŖturmaktır. Bu elektrotlar soy (inert) veya soy olmayan materyallerden seçilebilir.

İkinci elektrot, referans elektrot olarak isimlendirilir ve aynı zamanda polarizlenemeyen elektrot olarak da tanımlanır. Bu elektrodun potansiyeli yeterince sabit olup, pil hücresinde potansiyeli llen diğer elektrotlara kıyasla bir referans devi görür. Yeterince sabit teriminden kasıt, bu elektrodun potansiyelindeki deđiŖmenin akım, zaman ve diğer deđiŖkenlerdeki deđiŖmelerden minimum lde etkilenmesidir. (Bu elektrotlar, normal olarak soy materyallerden seçilir.)

nc elektrot karŖı elektrottur, aynı zamanda yardımcı elektrot (auxiliary) olarak da bilinir. devi elektronlar için kaynak veya havuz oluŖturmak ve böylece pilden akımın geçmesini temin etmektir. Çoğunlukla potansiyeli llmez ve bilinmez. Genellikle soy materyallerden seçilir.

İndikatör elektrot fonksiyonu itibarıyla diğer elektrotlarla birleŖtirilemez ve bu nedenle ayrı bir fiziksel elektrot olarak daima mevcuttur. Diğer iki elektrodun fonksiyonları ise kimi zaman birleŖtirilebilir ve böylece sistemde biri indikatör olmak üzere iki fiziksel elektrot bulunur. Bu düzenlemenin avantajı basit ve pratik oluŖu, dezavantajı ise referans ve karŖı elektrotların fonksiyonlarının birbiriyle tam olarak uyumlu olmamasından kaynaklanır ve karŖı elektrottan akımın geçmesi sonucunda referans elektrodun potansiyelindeki kararlılık olumsuz yönde etkilenir bu nedenle iki elektrotlu piller, pil devresinden geçen akımın yeterince küçük olduğu ve referans elektrodun polarizasyonuna neden olmadığı durumlarda kullanılabilir.

Bir elektrodun potansiyelindeki deđiŖmeyi belirleyen parametre akımın ( $I$ ) kendisinden daha çok, akım yoğunluğudur ( $j$ ). Akım yoğunluğu elektrodun birim alanından geçen akım miktarıdır. Bir elektrodun boyutlarıyla tanımlanan geometrik alanından ve moleküler boyuttaki gerçek alanından bahsedilebilir. Gerçek alan, geometrik alandan genellikle daha büyük veya ona eŖittir. Civa gibi bir sıvı elektrot

için, gerçek alan/geometrik alan oranı hemen hemen 1 iken, katı elektrotlar için bu oran 1'den çok büyüktür. Bu oran elektrodun pürüzlülük (roughness) faktörü olarak bilinir ve yüzey hazırlama işlemleri aynı olsa bile farklı elektrotlar için daima farklıdır. Bu fark özellikle katı ve sıvı elektrotlar arasında çok yüksektir. Hatta, aynı bir elektrot materyali için bile, eğer bunlar farklı deneylerde veya ardarda deneylerde kullanılmışlarsa, farklı olabilir. Elektrot yüzeylerinin mekanik (polishing) veya elektrokimyasal olarak temizlenmesi bu faktörü azaltmakla birlikte, 1'e eşit olmasını sağlayamaz.

Akım, referans elektrot potansiyelinin kararlılığını olumsuz yönde etkileyeceğinden bu elektrottaki akım yoğunluğu pratikçe 0 olmalıdır. Bu, referans elektrot akımını küçük ve/veya referans elektrot yüzey alanını büyük tutarak gerçekleştirilebilir. Karşı elektrottan geçen akım, indikatör elektrottan geçen akıma eşit olmak durumundadır. Bununla birlikte karşı elektrottaki akım yoğunluğunun, indikatör elektrodunkinden çok daha küçük olması arzulanır. Böylece pil reaksiyonu akımın pil tarafından sınırlanmasının etkilerinin karşı elektrotta değil, indikatör elektrotta ortaya çıkması sağlanır. Bundan başka, karşı elektrot veya yardımcı elektrottaki reaksiyon ürünlerinin çalışma elektroduna ulaşp orada tepkime vermesini engellemek üzere poröz ayırıcılar veya tuz köprüsü vasıtasıyla birbirine bağlanmış ayrı bölmeler kullanılır.

Çalışma ve karşı elektrot olarak en yaygın şekilde kullanılan materyaller; civa, bakır, altın ve grafittir. Civa, karşı elektrot olarak civa havuzu şeklinde kullanılırken, çalışma elektrodu olarak civa, havuzu da dahil olmak üzere çok çeşitli şekillerde kullanılmaktadır. En yaygın şekli polarografideki civa damla elektrodudur. İkinci olarak asılı civa damla kullanılmaktadır. Diğer bir kullanım şekli civayı bir katı elektrot yüzeyine ince bir film halinde oturtmaktır. Bu amaçla altın, amalgam oluşturduğu için uygun değildir. Bu nedenle platin, fakat daha ziyade karbon tercih

edilir. Tercih edilen karbon elektrot türleri parafinle doyurulmuş grafit elektrot veya camısı karbon elektrottur.

Katı elektrotlar olarak platin ve altından başka gümüş, palladyum, rodyum, rutenyum ve iridyum da kullanılmaktadır. Bunlar çubuk, tel veya yaprak şeklinde kullanılır. Bütün katı elektrotların hidrojen aşırı gerilimi, hidrojenin civa elektrottaki aşırı geriliminden daha küçük olup, bu elektrotların su ve protik çözgenlerdeki kullanılabilir potansiyel sınırları civaninkinden yaklaşık 1 volt daha düşüktür.

Anodik bölgede ise bu materyaller, civadan daha zor yükseltgendiğinden kullanılabilir potansiyel sınır civaninkinden yaklaşık 1 volt daha yüksektir. Öte yandan elektrolitin halojenürler ve siyanür gibi kompleksleştiriciler içermesi halinde bu metaller de civa gibi kolaylıkla yükseltgendiklerinden daha dar bir potansiyel aralığında kullanılabilirler.

Katı metal elektrotlar düşünöldüğü kadar inert olmayabilirler ve elektrot yüzeylerinin hazırlanması hiç de basit bir işlem değildir. Bütün soy metaller yüzeylerinde hidrojen adsorbe ederler. Altın, platinden daha az adsorbe ederken, palladyum hidrojeni metal içine absorbe eder. Bu nedenle palladyum protik çözgenlerde katot olarak kullanılmamalıdır.

Katı elektrot yüzeylerinin tekrarlanabilir bir şekilde hazırlanması, özellikle ölçümlerin yüzey alanına bağılı olduğı denge dışı (nonequilibrium) tekniklerde çok önemlidir. Düzlem elektrotlar, önce gittikçe incelen abrasivlerle (elmas, alümina, silisyum karbür gibi) zımparalanarak yüzeyleri düzgün ve parlak hale getirilir ve sonra da tercihen bir ultrasonik banyoda yüzey yıkanır. Bu aşamadan sonra tekrarlanabilirliği arttırmak üzere başka işlemler de yapılır: (kromik-sülfürik asit veya sıcak nitrik asit) veya elektrokimyasal ( $>10 \text{ mA/cm}^2$ , 1 saniye) yollarla yüzey oksidasyonu ve ardından elektrodun hidrojen iyonunun veya çözgenin indirgendiği potansiyelden daha negatif bir potansiyelde indirgenmesi. Bu işlem genellikle sulu çalışmalar için tercih edilmelidir. Karbon hem sulu, hem de susuz çözelti için hem

yükseltgenme, hem de indirgenme işlemleri için kullanılabilir bir elektrot materyalidir. Elektriksel iletkenliği olan karbon türü grafitir. Çoğunlukla spektroskopik kalite grafit çubuklar kullanılır, fakat bunların yüzey alanı bu çubukların porozitesi nedeni ile çok iyi tanımlanamamaktadır. Ancak bu çubuklar sıcak parafin mumuna daldırılacak olursa, elektroaktif yüzey alanı, küçülmekle birlikte daha tekrarlanabilir olmaktadır. Diğer bir karbon elektrot türü ise karbon pastası olup, toz halindeki grafitin Nujol ile pasta halinde hazırlanıp, bir tüp içine sıkıştırılmasıyla elde edilir. Son zamanlarda ise camsı karbon ve pirolitik grafit daha az gözenekli yüzeylere sahip olmaları nedeniyle tercih edilen karbon türleri olmaktadır.

#### 2.1.2.2 Elektrolitler

Pil elektroliti basit bir sulu çözgen, veya tuz karışımlarının çözeltisi, veya bir pasta, veya bir katı, hatta bir gaz olabilir. Ancak, özellikle bu son sayılan elektrolitler kimyadan çok fiziğin alanına girmektedirler. Genel olarak bir elektrolit bir kaç bileşen içerir ve bu bileşenlerin herbiri pilde yapılan gözlemi etkiler. Bu bileşenler: çözgen, destek elektroliti, tampon ve diğer maddelerdir. Esas olan çözgenin varlığıdır; ancak, diğer bileşenler de hemen hemen daima bulunur.

Verilen herhangi bir elektrokimyasal teknik için evrensel bir elektrolit yoktur. Ancak, o tekniğin pratiği dikkate alınarak bazı tavsiyeler yapılabilir. Örneğin klasik polarografi için yaygın elektrolit türleri 0.1 M KCl, LiCl, NH<sub>4</sub>Cl veya (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NCl'dir. Tampon olarak asidik bölgede asetik asit/asetat, bazik bölgede ise amonyum/amonyak tamponu kullanılmakla birlikte sitrat, malonat ve fosfat tamponları da kullanılabilir. Tampon derişimi yeterince yüksek ise ayrıca bir destek elektroliti ilavesine ihtiyaç olmayabilir.

Elektroanalitik ölçümlerin çoğu sulu ortamda yapılmaktadır. Bu nedenle su en önemli elektrokimyasal çözümlerden biridir. Çok yüksek saflıkta elde edilebilmesi, ucuzluğu ve başka çözümlere kıyasla çok fazla sayıda ve türde maddeyi çözebilmesi suyun en büyük avantajlarıdır. Dezavantajı ise özellikle büyük moleküllü organik bileşikler yeterince çözmemesi ve protik bir çözüml olmasıdır. Birinci dezavantaj, diferansiyel puls voltametri gibi daha duyarlı teknikler kullanıldığında kısmen de olsa giderilmektedir. Protik çözüml olması, yani hidrojen iyonları bulundurması nedeniyle protonun yer aldığı elektrokimyasal reaksiyonların çalışması durumunda elektrolitin tamponlanması gerekmektedir.

Bazen su yerine karışık çözümler de kullanılır. Karışık çözümler kullanılarak çözümlün çözümlülüğü artırılabilir. Su ile karıştırmak üzere seçilen ikinci çözümler (genellikle dioksan:su karışımı) büyük ölçüde sulu çözüml özelliğine sahiptir. Karışık çözümlerle çalışılırken birkaç hususa dikkat etmek gerekir. Bunlardan birincisi referans elektrottur. En iyi seçim sulu doygun kalomel elektrottur. Bu elektrodun karışık çözümlerde kullanılması dikkate değer büyüklükte bir sıvı değme potansiyelinin ortaya çıkmasına sebep olmakla birlikte susuz referans elektrotlar kullanımına tercih edilir. İkinci husus, bir protik çözüml olarak suyun kullanılması nedeniyle çözüml pH'sının kontrol edilmesinin gerektiği durumlarda ortaya çıkar. Ancak, böyle bir ortamdaki pH skalası tamamen sulu ortamdaki pH skalasından farklı olacağından sulu ve karışık çözümlerde ölçülen pH değerlerinin karşılaştırılmaması gerekir.

Susuz protik çözümler olarak ise alkoller ile inorganik ve organik asitler kullanılır. Bunlar çözümlülük açısından sulu veya karışık çözümlere göre bir avantaj getirmediği halde kullanılmalarının nedeni, bu çözümllerdeki reaksiyon mekanizmalarının sudakinden çok farklı ve istenilen tarzda olmasıdır.

Susuz çözümlerin çoğu aprotiktir. Erimiş tuzlar ve asetonitril bu gruba girer. Susuz çözümlerin seçimindeki neden elektrokimyasal türlerin ancak bu tür çözümlerde

çözünebilmesidir. Ancak, bunların saflaştırılması, suyun saflaştırılması işlemlerine kıyasla çok daha zordur. Öte yandan atmosferdeki su ve oksijenle reaksiyon vermeleri veya otodegradasyon gibi olumsuzlukları sözkonusudur.

### 2.1.3. Elektrot-Elektrolit Ara Yüzeyi

Bir elektrokimyasal pilde akım, çözeltideki iyonlar vasıtasıyla taşınır. Elektrolitte akım taşınması esnasında meydana gelen olaylar "iyonik" denilen elektrokimya alt bilim dalının konusu iken, elektrodu saran çok küçük bir bölgede (elektrot-elektrolit ara yüzeyi) gerçekleşen olaylar ise "elektrodik" denilen alt bilim dalının konusunu oluşturur. Elektrodik, elektrodun kendisini iyonik bir elektrolit çözeltisinde bulunan yükü değişebilir dev boyutlarda tek bir iyon gibi ele alır. Böyle bir iyon-elektrot bileşimine yerleştirilen bir yük, yakın civardaki çözeltinin kendini yeniden düzenlenmesini gerektirir. Elektrot/elektrolit ara yüzeydeki olayları açıklayabilmek için çeşitli modeller geliştirilmiştir.

#### Helmholtz Modeli

Elektrolit çözeltisine daldırılan metal elektrot derhal karşı yüklerdeki iyonlar tarafından sarılarak bir elektriksel çift tabaka oluşur. Bu oluşum paralel plakalı bir kapasitöre eşdeğer olarak ele alınabilir ve plakalar arasındaki potansiyel farkı:

$$E=4\pi Qx/\epsilon \quad (2.1)$$

ile verilir. Burada Q kapasitör üzerindeki yük; x, plakalar arasındaki uzaklık;  $\epsilon$  ise ortamın dielektrik sabitidir. Yukarıdaki eşitlik yüke göre yazılıp, potansiyele göre türevi alınır;



$$dQ/dE = \epsilon / 4\pi x = C_{dl} \quad (2.2)$$

Burada  $C_{dl}$  çift tabakanın kapasitansdır. Plakaların alanı değişmediği sürece, kapasitans sabit olup, potansiyelden bağımsızdır. Bununla birlikte çift tabaka kapasitansının elektrolit derişimi ve uygulana potansiyelle deştiği deneysel olarak bilinmektedir. Bu modelde elektrot -ki dev boyutlarda tek bir iyon olarak düşünölmektedir- su ile solvatize olmuştur. Solvatizyon katmanının bir su molekülü kalınlığında olduğu düşünölmür. Bu katmanın dışında su iyonlarıyla çevrilmiş elektrot yüküne karşı yükteki iyonlar katmanı bulunur. Bu iyon merkezlerinin oluşturduğu düzleme dış Helmholtz düzlemi denir. Kimi durumlarda iyonlar, su molekülleriyle yer değiştirerek doğrudan elektrot yüzeyine adsorbe olur veya yerleşirler. Bu şekilde bulunan iyonların yük merkezlerinin oluşturduğu düzleme ise iç Helmholtz düzlemi denir. Spesifik adsorpsiyon olayı hariç iyonların çoğunun dış Helmholtz düzleminde bulunduğu kabul edilir. Dış Helmholtz düzlemi ile elektrot arasında kalan katmana kompakt katman denilmektedir.

#### Guy-Chapman Modeli

Helmholtz modelinin yetersizliği nedeniyle Guy ve Chapman tarafından ortaya konulan modele göre iyonlar elektrot yüzeyine paralel düzlemde bulunmak yerine termal ve elektrik etkilerle hareket etmekte ve bu nedenle Helmholtz çift tabakasına kıyasla çok daha yaygın bir tabakada oluşmaktadır. Böyle bir yaygın çift tabakada elektrot ile katmanın dış ucu arasındaki potansiyel düşmesi üstel olmaktadır.



### Stern Modeli

Stern, Helmholtz ve Guy-Chapman modellerini birleştirerek elektrot çift tabakasının iyonların sıkı bir şekilde bulunduğu bir Helmholtz kompakt katmanı ile iyonların daha serbest hareket edebildikleri bir Guy-Chapman yaygın katmanından oluştuğunu öne sürmüştür. Bu iki katman ara yüzeyindeki yük,  $Q_H+Q_G$  olup, ara yüzeydeki kapasitans:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_G} \quad (2.3)$$

şeklinde verilmektedir. Burada  $Q_H$  ve  $C_H$  Helmholtz katmanının yükü ve kapasitansıdır.

$C_G$  ve  $C_H$ 'in toplam kapasitansa katkısı elektrolit çözeltisinin derişimi ve diğer özelliklerine bağlıdır. Derişim arttıkça  $C$ ,  $C_H$ 'a; azaldıkça  $C_G$ 'ye yaklaşmaktadır. Çoğu deneysel koşullar bu durumlardan ikincisine benzemektedir.

#### 2.1.3.1 Adsorpsiyon

İyon veya moleküllerin elektrot yüzeyine yerleşmelerine adsorpsiyon denir. Spesifik olmayan adsorpsiyon çoğunlukla su moleküllerinin ve bazen de iyon veya diğer moleküllerin yüzeyde zayıfça tutunması olup elektroanalitik kimya açısından fazla önemi olmayan bir olaydır. Spesifik adsorpsiyon ise bazı iyon veya moleküllerin elektrot yüzeyine sıkıca bağlanmalarıdır. Bu olay kompakt Helmholtz katmanında, çoğunlukla da iç Helmholtz düzleminde yer alır. Spesifik adsorpsiyona kemisorpsiyon da denir. Spesifik adsorpsiyon sonucu elektrot yüzeyinde çoğunlukla tek katmanlı bir adsorpsiyon söz konusudur.

Spesifik adsorpsiyon, adsorplanan türler elektroaktif olsa da, olmasa da elektroanalitik ölçümleri etkiler. İnaktif maddelerin adsorpsiyonu elektroaktif türlerin elektroda ulaşmalarına engel olduğu gibi, elektrot çift tabaka kapasitansını da değiştirir.

Elektroaktif türlerin elektrot yüzeyine adsorpsiyonunun elektrokimyasal ölçümler üzerine etkisi oldukça karmaşıktır. Bu etki; reaktantların, ürünlerin veya her ikisinin adsorpsiyona, adsorpsiyonun potansiyel bağımlılığına, adsorplanan türlerin özelliğine, elektrolit çözeltisinin bileşenlerine ve de ölçümün yapıldığı tekniğe bağlıdır.

### 2.1.3.2 Elektrot Kinetiği

Elektrot kinetiği elektrokimyasal reaksiyon hızlarıyla pil akımı arasındaki ilişkiyi araştıran kinetik dalıdır. Yük transferinin iyonik iletkenlikten elektronik iletkenliğe dönüştüğü gerçek elektrot olaylarındaki elektrot kinetiği, yük transfer kinetiği olarak adlandırılır. Bununla birlikte gerçek deney koşullarında bir elektrodun potansiyeli, daha doğrusu bir elektrot ile referans elektrot arasındaki potansiyel farkı, devreden akım geçtiği takdirde daima değişmektedir. Bir elektrodun 0 akım koşullarındaki potansiyeli  $E(0)$ , devreden net bir akım geçmekte iken potansiyeli  $E$  ise, ikisi arasındaki fark polarizasyon olarak isimlendirilir.

$$\eta = E - E(0) \quad (2.4)$$

polarizasyon akım yoğunluğunun bir fonksiyonu olup, akım yoğunluğu arttıkça artar. Polarizasyon ölçülebilir bir büyüklük olup,  $E(0)$ 'ın kaynağı tek bir elektrot reaksiyonu ise ve potansiyelin ortaya çıkmasını engelleyen girişimler söz konusu değilse;  $E(0)$ , denge potansiyeli  $E^\circ$  'a eşit olur. Ancak, buradaki  $E(0)$  standart

termodinamik potansiyel olarak alınmamalıdır. Tüm standart termodinamik potansiyeller denge potansiyeli olmakla birlikte bunun tersi her zaman doğru değildir. Bu şartlar altında:

$$\eta = E - E^{\circ} \quad (2.5)$$

aşırı gerilim olarak isimlendirilir. Aşırı gerilim bir elektrotta oluşan toplam reaksiyonun çeşitli kademelerinde ortaya çıkabilir. En önemli aşırı gerilim türleri; yük transfer aşırı gerilimi, reaksiyon aşırı gerilimi, difüzyon aşırı gerilimi ve kristalizasyon aşırı gerilimidir. Reaksiyon aşırı gerilimi çeşitli reaksiyon kademelerini kapsayan fakat yük transferini içermeyen aşırı gerilimdir. Difüzyon aşırı gerilimi, yavaş kütle transferinden, kristalizasyon aşırı gerilimi ise iyonların bir kristal örgüye yavaş katılmasından veya bir kristal örgüden yavaş ayrılmasından kaynaklanır. Elektrokimyasal kinetikteki yavaş ve hızlı terimleri mutlak anlamda kullanılmayıp, reaksiyonların çalışıldığı elektrokimyasal tekniğin hızına bağlı olarak ifade edilir. Eğer bir elektrot reaksiyonunun hızı, o reaksiyonun çalışıldığı tekniğin yanıt hızından yüksek ise o reaksiyon hızlıdır denir. Örneğin polarografik olarak çalışılan bir reaksiyon hızlı olabilirken, aynı reaksiyon potansiyel adımı (potential step) tekniği ile yavaş olabilir. "Tersinir" ve "tersinmez" terimleri kinetikte iki ayrı anlamda kullanılmakta ve çoğu zaman da karışıklığa neden olmaktadır. "Tersinmez reaksiyon" ifadesinden anlaşılan ileri yöndeki reaksiyon hızının geri yöndeki reaksiyon hızından çok büyük olmasıdır. Ancak yük transfer reaksiyonlarının hızları potansiyele bağlı olup; "tersinir" ve "tersinmez" terimlerinin anlamları pil akımı ve aşırı gerilimle ilgilidir. Bu nedenle herhangi bir potansiyelde tersinir olabilen bir reaksiyon, bir başka potansiyelde tersinmez olabilir. Elektrokimyasal kinetikte tersinir terimi çoğunlukla yük transfer aşırı geriliminin olmadığı durumu ifade eder.

#### 2.1.4 Elektroliz

Bir elektrottan akım geçmediği zaman elektrot/elektrolit ara yüzeyindeki kimyasal sistem denge halindedir ve elektrodun potansiyeli denge potansiyelidir. Ancak, elektrottan akım geçtiğinde elektrodun potansiyeli denge potansiyelinden sapar. Akım ile elektrot potansiyeli arasındaki ilişki karmaşık olup, elektrot materyaline, elektrodun önceki kullanımına, elektrolit türü ve derişimine ve de elektrokimyasal hücrenin yapısına bağlıdır. Üstelik bunlar zaman ve mekanda değişmektedir. Bütün bunlar değişmese bile, pil potansiyeli çözelti direncinin neden olduğu omik düşme nedeniyle değişecektir. Üç elektrotlu bir elektrokimyasal hücrede omik düşme pildeki elektrotlardan geçen akımı sınırlamamakla birlikte, elektrokimyasal hücredeki akımı sınırlayan başka faktörlerin olduğu da bilinmektedir. Bu sınırlamanın çeşitli kaynakları olabilir. Faraday Yasalarına uyan bir reaksiyon için, herhangi bir andaki akım (anlık akım):

$$I = zF \frac{dn}{dt} \quad (2.6)$$

buradaki mol değişimi:

$$\frac{dn}{dt} = AJ \quad (2.7)$$

ile verilir. Burada A metre cinsinden elektrot yüzeyi ve J metrekare başına bir saniyedeki mol akısıdır. Bu durumda ani akım:

$$I = zFAJ \quad (2.8)$$

dir. Eğer akı, sadece yük transferi tarafından kontrol ediliyorsa, bu durumda elektrottan geçen akım, yük transferiyle sınırlanmış akım veya aktivasyon kontrollü akım olarak nitelendirilir ve değeri Butler-Volmer eşitliğiyle verilir:

$$I_{lim} = Aj \left[ \exp(\alpha zF \eta / RT) - \exp(-(1-\alpha)zF\eta / RT) \right] \quad (2.9)$$

Eğer akı açık şekilde yük transferi içermeyen bir reaksiyon tarafından kontrol edilebiliyorsa, akımın kinetik olarak sınırlandırıldığından veya kinetik kontrollü akımdan söz edilir:

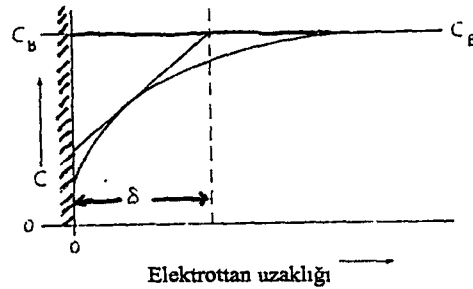
$$I_{lim} = I_k = zFAk_h C^o \quad (2.10)$$

Burada  $k_h$ , heterojen hız sabiti;  $C^o$ , reaktif türlerin yüzeydeki derişimidir. Eğer akı sadece iyonların elektroda ulaşma hızı tarafından kontrol ediliyorsa kütle transferiyle sınırlı akımdan veya difüzyon kontrollü akımdan söz edilir. Bu durumda akım:

$$I_d = zFAD(dC^o/dx) \quad (2.11)$$

olup, burada D, difüzyon katsayısı;  $dC^o/dx$  ise, elektroaktif türün elektrot yüzeyinden itibaren x uzaklığıyla değişimini ifade eden ve difüzyon gradienti olarak tanımlanan bir terimdir.

Bir elektrottan geçen akıma olan zamansal etkiler 1904 yılında Nernst tarafından verilen "difüzyon katmanı" modeliyle basit bir şekilde anlaşılabilir. Bu teoride, herhangi bir andaki difüzyon katmanı kalınlığı ( $\delta$ ), konsantrasyon gradienti yardımıyla hesaplanabilir (Şekil 2.2).



Şekil 2.2 Nernst difüzyon tabakası.  $C_B$  kitle derişimi,  $\delta$  Nernst tabakası kalınlığıdır.

Bu durumda  $dC^{\circ}/dx$ :

$$\frac{dc}{dx} = (c - c^{\circ})/\delta \quad (2.12)$$

yazılabileceğinden, daha önce verilen difüzyon sınırlı akım:

$$E = E^{\circ'} + \left(\frac{RT}{zF}\right) \ln \left[ (I - I_{d,c}) \frac{D_{ind}}{(I_{d,a} - I)} D_{yük} \right] \quad (2.13)$$

şeklinde yazılır.

Nernst difüzyon katmanının kalınlığı karıştırılmayan sıvılar için 0.01-0.001 mm, karıştırılan sıvılar için 0,3-0,5 mm'dir. Nernst difüzyon katmanı, difüzyondan başka etkilerin yokluğu halinde zamanla düzenli olarak artar. Bu nedenle katman kalınlığı başka işlemlerle kontrol edilmelidir. Bu işlem genellikle konveksiyondur. Eğer akım sadece difüzyonla sınırlanmış ise, yeterince uzun bir zaman sonra, akım istemi ile bu istemi karşılayan difüzyon gradienti ve difüzyon katmanı arasında bir denge oluşur. Model bu kararlı durumun hızla yerleştiğini ve sürekli olarak korunduğunu öngörür. Bir başka ifadeyle, elektrot yüzeyine ulaşan tür yükseltgenerek veya indirgenerek yüzey derişimi  $C^{\circ}$ , pratikçe 0 değerinde kalır. Bu durumda:

$$I_{lim} = zFAD(c - c^{\circ})/\delta \quad (2.14)$$

eşitliği katodik olay için:

$$I_d = -zFAD_{yük}c_{yük}/\delta \quad (2.15)$$

anodik olay için:

$$I_d = -zFAD_{ind}c_{ind}/\delta \quad (2.16)$$

halini alır.

yük + ze  $\longrightarrow$  ind şeklindeki bir reaksiyon için Nernst eşitliği:

$$E = E^{\circ} + \left(\frac{RT}{zF}\right) \ln\left(\frac{C_{y\u00fc}^{\circ}}{C_{ind}^{\circ}}\right) \quad (2.17)$$

dir. Katodik akım,  $C_{y\u00fc}$ , yığın (bulk) derişimine bağı olup,  $C^{\circ}$  0'a düştüğünde maksimum değerini alır. Bu durumda (2.15) eşitliğiyle verilen difüzyon akımından (2.14) ile verilen herhangi bir andaki akım değeri çıkarılarak  $C_{y\u00fc}^{\circ}$  için:

$$C_{y\u00fc}^{\circ} = (I_{d,c} - I)\delta / zFAD_{y\u00fc} \quad (2.18)$$

elde edilir. Benzer yaklaşımla anodik reaksiyon için:

$$C_{ind}^{\circ} = (I_{a,d} - I)\delta / zFAD_{ind} \quad (2.19)$$

yazılabilir. Yukarıdaki iki eşitlik birleşerek:

$$E = E^{\circ'} + \left(\frac{RT}{zF}\right) \ln\left[\frac{(I - I_{d,c})D_{ind}}{(I_{d,a} - I)D_{y\u00fc}}\right] \quad (2.20)$$

eşitliği ve bunun basitleştirilmesi halinde:

$$E = E_{1/2} + \left(\frac{RT}{zF}\right) \ln\left[\frac{(I - I_{d,c})D_{ind}}{(I_{d,a} - I)}\right] \quad (2.21)$$

eşitliği gözlenen akımı potansiyelin bir fonksiyonu olarak vermektedir. Bu da düzenlenerek:

$$E_{1/2} = E^{\circ'} + \left(\frac{RT}{zF}\right) \ln(D_{ind} / D_{y\u00fc}) \quad (2.22)$$

eşitliği elde edilir.

### 2.1.5 Voltametrik Analiz

Voltametri bir pile potansiyelin uygulanarak ve pilden geçen akımın ölçüldüğü tekniklerin genel adıdır. Pilde elektrolizin ortaya çıkmasına neden olan potansiyel, uyarıcı sinyal olarak nitelendirilebilir ve bu sinyalin zamana bağlı olarak değişmesi sinyalin dalga şeklini verir. Çeşitli sinyal (dalga) şekillerine göre voltametrik tekniklerin isimlendirilmesi Şekil 2.3'de verilmiştir.

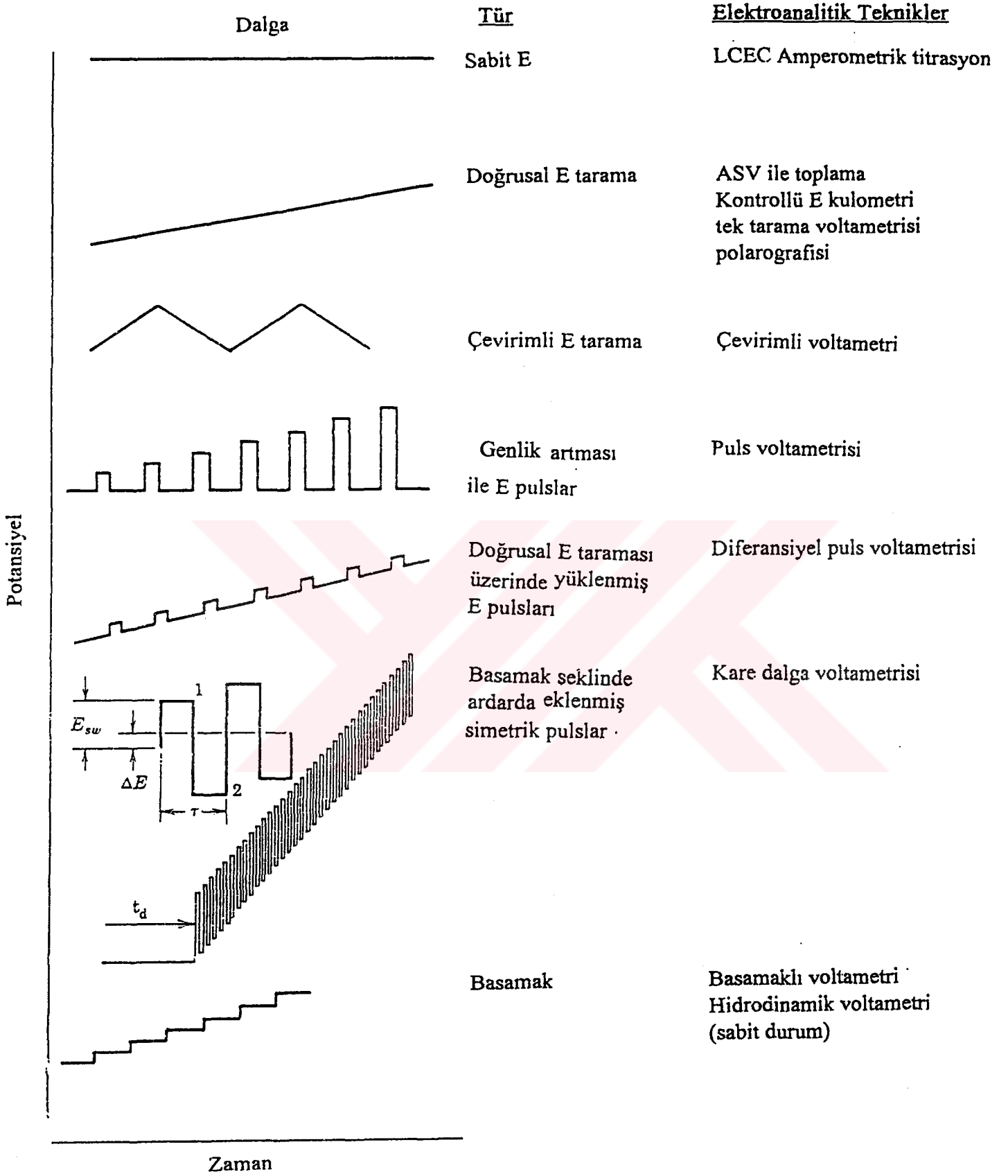
Polarografi, voltametrik analizin bir alt sınıfı olup, indikatör elektrot yüzeyi sürekli ve periyodik olarak yenilenen bir sıvı metalden oluşmuştur. Bu elektrot normal olarak civadır. Klasik voltametrik veya polarografik teknikler terimi potansiyelin zamanla yeterince yavaş değiştiği ve böylece gözlenen olayların yarı denge veya denge teorileriyle açıklanabildiği tekniklerdir. Potansiyel değişmesinin hızla yapıldığı teknikler ise puls, AC ve sıyırma teknikleri olup, genellikle ileri voltametrik teknikler olarak isimlendirilir. Bu tekniklerde akım çoğunlukla örneklenir. Çalışmalarımızda kullandığımız çevrimli voltametri bir hızlı potansiyel tarama tekniği olup, voltaj tarama yönünün zamanla tersine döndürüldüğü bir tekniktir. Uyarıcı sinyali genellikle bir ikizkenar üçgen şeklindedir. Çevrimli voltametri ölçülen parametreler şunlardır: katodik ve anodik pik potansiyelleri,  $E_{p,c}$  ( $E_{p,a}$ ), anodik ve katodik pik akımları,  $i_{p,a}$  ( $i_{p,c}$ ), ile anodik ve katodik akımların yarı değerine ulaştığı anodik ve katodik yarı pik potansiyelleri,  $E_{p/2,a}$  ( $E_{p/2,c}$ ).

Alanı sabit olan bir düzlem elektrotta pik akımı Randles-Sevcik eşitliği:

$$I_p = 2.69 \cdot 10^5 z^{3/2} A c D^{1/2} \chi^{1/2} \quad (2.23)$$

ile verilir. Burada  $I_p$  ölçülen akım(amper),  $A$  elektrot alanı,  $c$  derişim(mol/m<sup>3</sup>),  $D$  difüzyon katsayısı(m/s),  $\chi$  tarama hızı(volt/s)dir.





Şekil 2.3: Bazı genel voltametrik teknikler için potansiyel uyarı sinyalleri

İdeal tersinir bir reaksiyon için:

$$E_{p/2} = E_p \pm 2.218RT / zF \quad (2.24)$$

olup, 25°C'de;

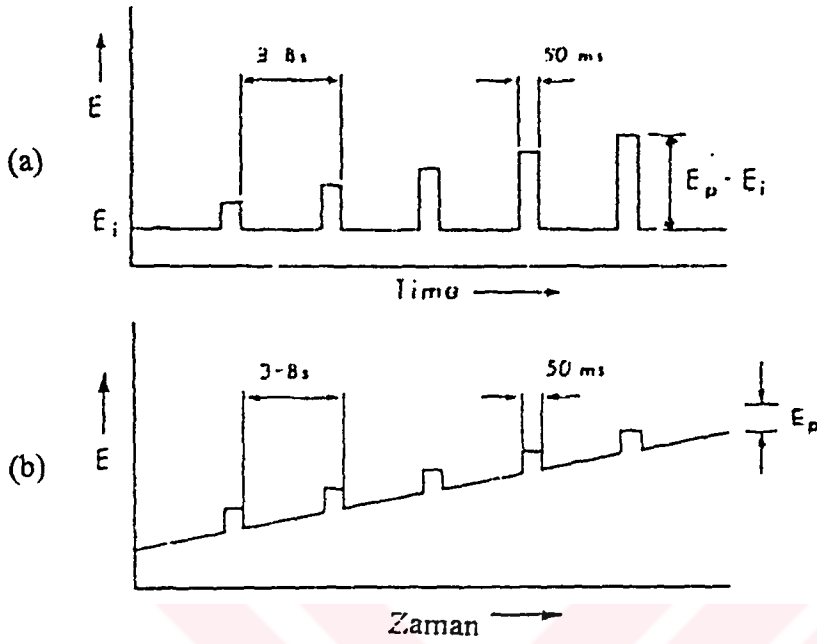
$$E_{p/2} \pm 28\text{mV} = E_{1/2} \quad (2.25)$$

$$E_{1/2} \pm 28\text{mV} = E_p \quad (2.26)$$

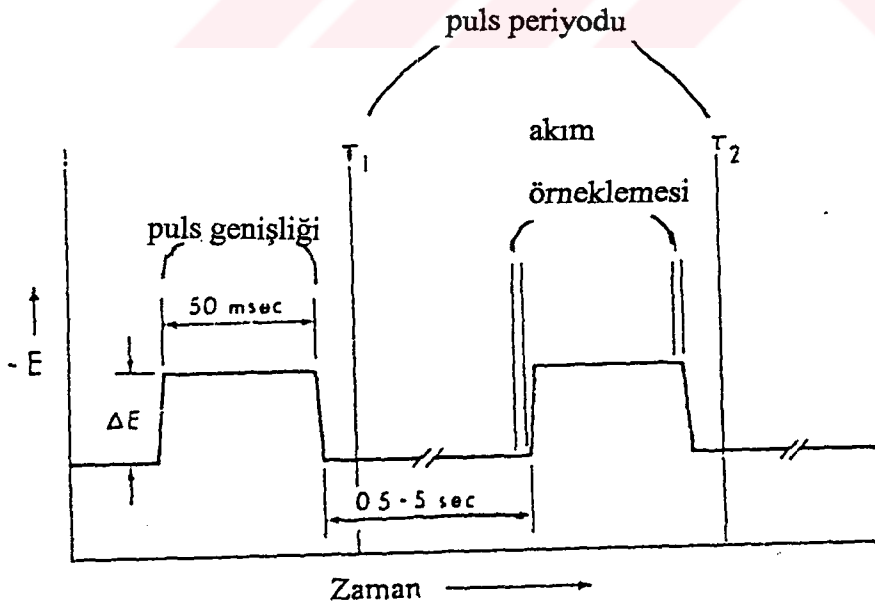
yazılabilir. Bir başka ifadeyle tersinir reaksiyonlar için, yarı pik potansiyelleri tarama hızından bağımsızdır.

Puls teknikleri bir sabit veya değişen DC sinyali üzerine bir kare dalganın biniştirilmesi ile oluşan bir uyarıcı sinyalin uygulandığı tekniklerdir. Puls polarografisi Barker tarafından 1960'larda geliştirilmiş olup, enstrümantasyonun ticari hale gelmesi 1970'lerde sözkonusu olmuştur. En yaygın olarak kullanılan puls tekniği diferansiyel puls polarografisi veya voltametrisi olup, yavaşça yükselen bir DC (doğru akım) sinyali üzerine yükseklikleri sabit voltaj pulslarının biniştirilmesi ile oluşan uyarıcı sinyal kullanılmaktadır. Akım, pulstan hemen önce ve pulsun sonuna doğru iki kere ölçülerek bunların farkı çıktı olarak kaydedilmektedir. Normal ve diferansiyel puls uyarı sinyalleri Şekil 2.4'de ve akımın örneklendiği aralıklar Şekil 2.5'de gösterilmiştir.

Voltametrik puls tekniklerinin avantajı akımın örneklendiği noktalarda kapasitif akımın minimum olmasıdır. Bu nedenle sinyal/gürültü oranı iyileştirilmiş olup,  $10^{-7}$ - $10^{-8}$  M derişimlerin tayinine imkan vermektedir.



Şekil 2.4: Normal puls (a) ve diferansiyel puls (b) polarografileri için sinyal grafikleri.



Şekil 2.5: Normal puls polarografisinde puls periyodu, puls genişliği (50 ms), puls yüksekliği ( $\Delta E$ ) ve akım örnekleme.

Diferansiyel puls tekniğinde ölçülen akım (2.27) eşitliğiyle verilir.

$$\Delta I = z^2 F^2 A D^{1/2} c \Delta E P / RT \chi^{1/2} t^{1/2} (1-P)^2 \quad (2.27)$$

Burada:

$$P = zF \exp(E - E_{1/2}) / RT \quad (2.28)$$

$\Delta I$ 'nin maksimum değeri  $P=1$  iken  $E$  olup, puls uygulaması ile akım ölçümü arasında geçen süre, katodik tersinir bir reaksiyon için:

$$E_p = E_{1/2} + \Delta E / 2 \quad (2.29)$$

dir.

Reaksiyon tersinir değilse ilişki çok daha karmaşık olup [1], pik akımı:

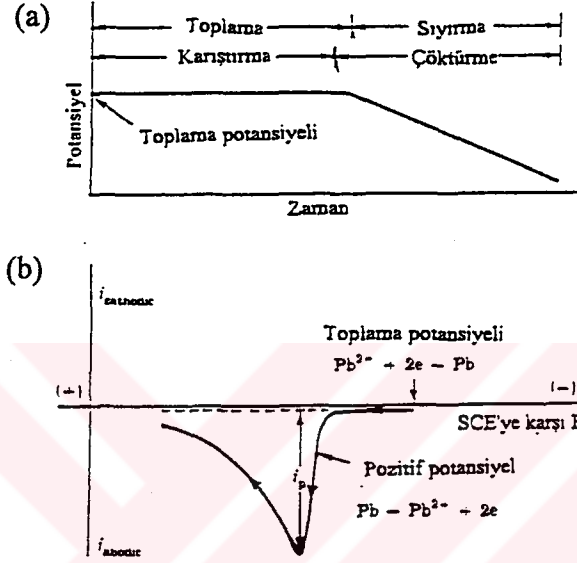
$$\Delta I_p = z^2 F^2 A D^{1/2} c \Delta E / 4RT \pi^{1/2} t^{1/2} \quad (2.30)$$

ile verilir. Bu ilişki ve pik genişlikleri hakkındaki diğer ilişkiler [2], yarı dalga potansiyelleri arasındaki farkın 100 mV veya daha az olduğu her ikisi de 1 elektron transferli tersinir iki olayı herhangi bir diferansiyel puls tekniği ile ayırmanın mümkün olmadığını göstermektedir. Zira böyle bir olay için pik yarı yüksekliğindeki genişliğin minimum değeri 90 mV'dan fazladır. Ancak,  $z$ 'nin artması ile pikler daha yüksek ve daha dar olurlar.

### 2.1.5.1 Sıyırma Analizi

Sıyırma voltametri tüm elektroanalitik teknikler içinde tayin limiti en düşük olan tekniktir. Analiz iki adımdan oluşur: birinci adımda analit potansiyel kontrollü elektroliz ile elektrot üzerinde toplanır, ikinci adımda ise analit elektrot yüzeyinden

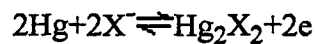
uygun bir potansiyel taraması ile uzaklaştırılır, yani "sıyırılır". Eğer potansiyel taraması daha pozitif potansiyellerden daha negatif potansiyellere doğru yapılıyorsa "katodik sıyırma voltametri"nden, daha negatif potansiyellerden daha pozitif potansiyellere doğru yapılıyorsa "anodik sıyırma voltametri"nden söz edilir. Sıyırma analizinin uyarma sinyali ve tipik bir voltamogram örneği Şekil 2.6'da görülmektedir.



Şekil 2.6: Sıyırma voltametri. (a) uyarı sinyali.(b)  $Pb^{+2}$  tayini için sıyırma voltamogramı.

Polarografik sıyırma analizi daha çok civada çözünebilen ağır metallerin tayinine uygulanır. Elektrot önce negatif bir potansiyelde tutularak, metal iyonlarının civa ile amalgam oluşturmak üzere indirgenmesi sağlanır. Bu şekilde toplanan metaller daha sonra bir anodik tarama ile elektrottan uzaklaştırılırken tipik yükseltgenme pikleri içeren bir voltamogram elde edilir. Bu şekilde civa ile tayin edilen metaller  $Cd^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Ga^{+3}$ ,  $Ge^{+4}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Pb^{+2}$ ,  $In^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ ,  $Bi^{+3}$ ,  $Sb^{+3}$ ,  $Sn^{+2}$ , ve  $Tl^{+1}$ 'dir.

Civa elektrot kendisiyle az çözünen tuz oluşturan anyonların analizinde de kullanılabilir. Uygun potansiyelde  $X^-$  anyonu



reaksiyonu uyarınca elektrot yüzeyinde toplanarak katodik bir sıyırma ile analizlenir. Bu şekilde analizlenen anyonlar:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{VO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , oksalat, süksinat, ditiyozonat, dietilditiyofosfattır.

Sıyırma analizinde katı elektrotlar da kullanılabilir. Voltametrik sıyırma analizi tipik örnekleri Tablo 2.1'de verilmiştir.

Tablo.2.1: Elektrokimyasal sıyırma analizlerinin tipik uygulamaları

Metal	Örnek	Elektrot	Sıyırma Tekniği	Kaynak
Cu, Bi, Sb,	Deniz suyu	Döner MFE	LPSASV	32
Pb, In, Cd,	ve deniz örnekleri			
Tl, Zn,				
Cu, Bi, Sb,	Deniz suyu	HMDE	DPASV	33
Pb, Cd, Zn				
Cu, Pb, Cd,	Deniz suyu	HMDE	DPASV	34
Zn				
Pb, Cd,	Deniz suyu	HMDE, GCMFE	DPASV	35
Pb, Cd, Cu	Deniz suyu	Döner MFE	LPSASV	36
Cu, Pb, Cd,	Lağım	HMDE	DPASV	37
Zn	karişan nehir suyu			
Cu, Pb	Toprağın EDTA ekstraktı	GCMFE	DPASV	38

Cd	Fulvik asit çözeltisi	SMDE	DPASV	39
Cu, Pb, Cd, Zn, Bi, Tl	İdrar, kan, saç, doku, diş, kemik, dışkı	HMDE	DPASV	40
Cu, Pb, Cd, Zn	İnsan dişi	HMDE	DPASV	41
Cu, Pb, Cd,	İdrar	HMDE	DPASV	42
Cu, Pb, Cd, Zn	İnsan saçı	HMDE	DPASV	43
Sb, Pb	Ateşli silah kalıntıları	WIGMFE	DPASV	44
Ge	Asidik pirogallol, fosfat, borat ve karbonat tamponları	HMDE	LPSASV	45
Ag	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	RRDE	ASVWC	46
Sn	Pb	RMFRDE	ASVWC	47
Cu, Pb, Cd,	Musluk suyu	GCMFE	ASVWC	48
As	ZnSO <sub>4</sub>	PGMFE	CSV	49
Se	Toprak ve bitki	HMDE	DPSCV	50
S	NaOH	RAgDE	LPSCSV, DPSCV	51
As	İçme suyu	SMDE	DPSCV	51

Pb	Şarap	GCMFE	PSA	53
Pb, Cd	Kan ve serum	GCMFE	PSA	54
Pb, Cd, Tl	Dışbudak ağacı külü	GCMFE	PSA	55
Na, K, Ca, Sr, Ba, Mg	kan serumu ve sentetik deniz suyu	GCMFE	PSA	56
Cd, Pb, Tl, Sn, Bi, Cu	Toprak suyu	MFGCE	PSA	57

LPSAVS: doğrusal hızlı potansiyel anodik sıyırma voltametri; DPASV: diferansiyel puls sıyırma voltametri; ASVWC: biriktirme ile anodik sıyırma voltametri; CSV: katodik sıyırma voltametri; PSA: potansiyometrik sıyırma analizi; EMF: civa film elektrodu; GC: camı karbon; WIG: balmumu doldurulmuş grafit; PG: pirolitik grafit; HMDE: boğumlu civa damla elektrodu; SMDE: durgun civa damla elektrodu; RRDE: döner civa film halkalı disk elektrot; RAgDE: döner gümüş disk elektrot.

## 2.2 İletken Polimerler

### 2.2.1 Elektrotların Kimyasal Modifikasyonu:

Herhangi bir elektrot materyalinin istenen en temel özelliği yükü transfer edebilme yeteneğidir veya en azından yük transferinde sınırlayıcı olmamasıdır. Yük transferi çeşitli şekillerde ortaya çıkar. Örneğin metallerde yük transferi iletkenlik bantlarındaki elektronların taşınması ile, yarı iletkenlerde iletkenlik bantlarındaki



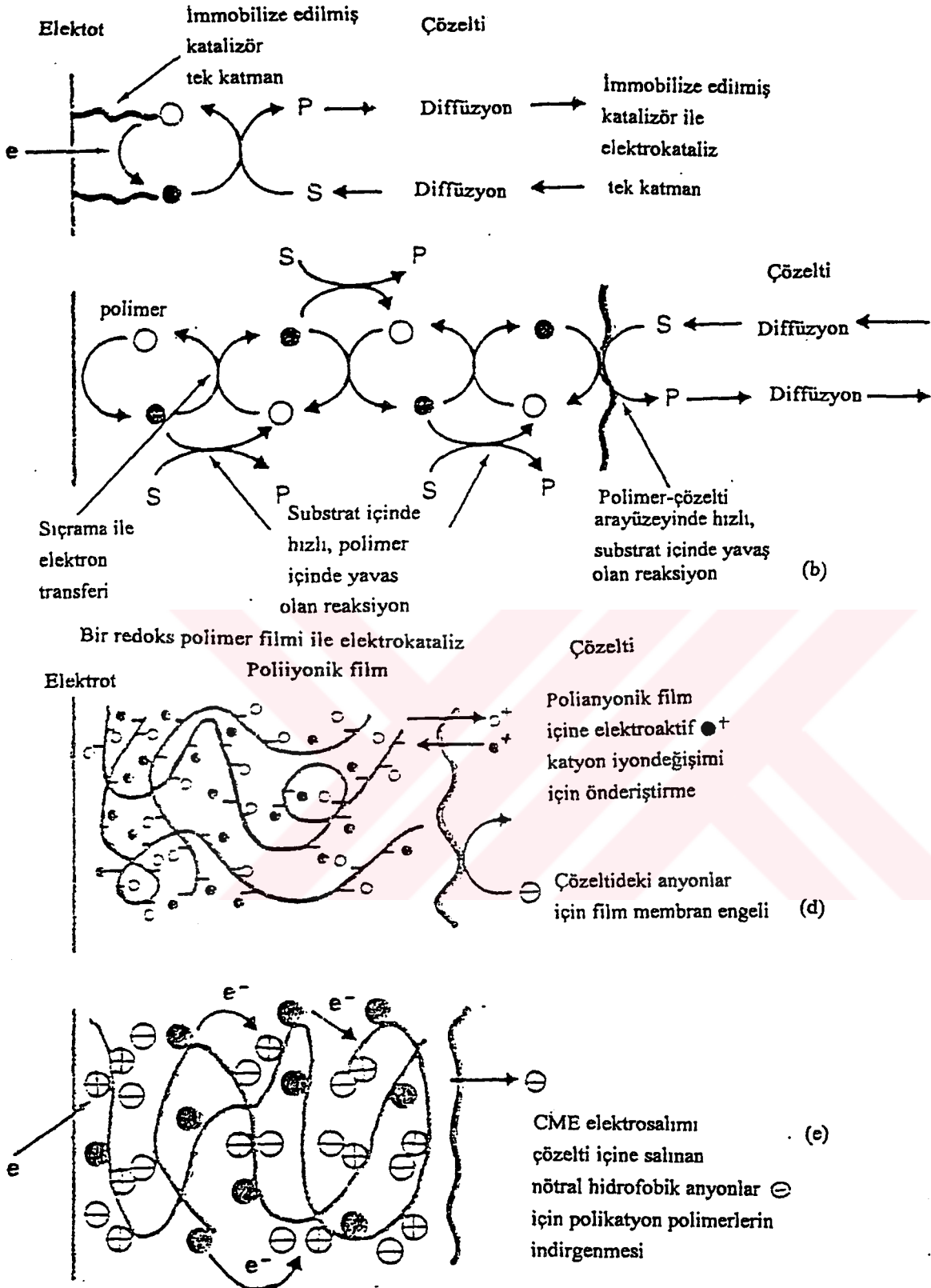
elektronlar veya valens bantlarındaki pozitif boşlukların taşınması ile gerçekleşir. Bazı oksit ve sülfürlerde ise yük transferi kristal örgüdeki iyonların hareketi ile sağlanır.

Elektroanalitik kimyada elektrot/elektrolit ara yüzeyini geçen elektron sayısı ölçülerek pek çok analitik yöntemin uygulanabileceği bir önceki bölümde görülmüştü. Ancak, elektrotların elektron transfer edebilme yeteneği bazı spesifik olaylar sonucunda azalmakta ve bu tür elektrotların analitik uygulamaları sınırlanmaktadır. Sözü edilen spesifik olaylar elektrot yüzeyinde istenmeyen çökeltme veya adsorpsiyon ile bir aşırı gerilimin uygulanmasını gerektiren yavaş reaksiyon olaylarıdır. Bu olaylar elektrot yüzeyinin hazırlanması ile kısmen kontrol edilebilirse de 1970 ortalarına kadar yaygın olarak kullanılan elektrot materyalleri C, Au, Pt ve Hg ile sınırlı kalmıştır.

Elektrokimyada modifiye elektrot yaklaşımı elektrokimyacının elektrot yüzeyini kontrol edebilme arzusundan kaynaklanmıştır. Elektrot yüzeyine bilinçli olarak bazı kimyasal ajanların tutturulması ile elektrot yüzeyinin tutturulan ajanın kimyasal özelliklerine sahip olacağı düşünülmüştür. Böylece elektrokimyasal reaksiyonların hızlarının ve seçiciliklerinin kontrolü (elektrokataliz) sağlanmış, olumsuz adsorpsiyon engellenmiş ve kimi durumlarda istenen optik özellikler kazandırılmış olabilecektir.

Elektrokimyacılar tarafından elektrot modifikasyonu ile temelde dört kullanım alanı öngörülmektedir. Bunlar elektrokataliz, ön derişim, membran engeli ve elektro-saldır. (elektrorealising). Yukarıda sıralanan kullanımlar şematik olarak Şekil 2.7'de gösterilmektedir.

Kimyasal ajanların elektrot yüzeyine immobilizasyonu için çeşitli şemalar mevcut olup, Tablo 2.2'de gösterilmektedir.



Şekil 2.7: Elektrokataliz için kullanılan modifiye elektrotların şematik gösterimi

- (a) monomoleküler ve (b) katalizör gruplarında multimoleküler polimer tabakalar ○ ●;  
 (c) polianyonik polimer filmler ile elektroaktif katyonların önderiştirilmesi; (d) polianyonik filmler kullanarak istenmeyen anyonlar için membran engeli; (e) polianyonik elektroaktif polimerler vasıtasıyla çözelti içine zıt iyonların elektrosahımı.

Tablo 2.2 Elektrot modifikasyon şeması

---

**Mono moleküler Tabakalar****Ajanın Kemisorpsiyonu**

Platin yüzeyi üzerine [59]

Karbon yüzeyi üzerine [60]

Civa yüzeyi üzerine [61]

Altın yüzeyine [62]

**Elektrot-elektroaktif ajan arasında kovalent bağ oluşumu**

Metal oksit yüzeylerde [63]

Karbon yüzeylerde [64]

Yarıiletken yüzeylerde [65]

Elektroaktif kiral maddelerde [66]

**Elektrot üzerine polimer film kaplanmış multimoleküler tabakalar**

Redoks polimerleri [67-68]

Elektrostatik olarak kurulmuş tuzaklarda iyon değişimi [69-70]

Elektronik iletken polimerler [71]

İyonik iletken polimerler [72]

Taç eter veya kompleksleşme ajanı [73]

Elektroaktif kiral polimerler [74]

**Heterojen multimoleküler tabakalar [75]**

Karbon pastası ile karıştırılmış modifiye ajanlar [76-77]

Modifiye edilmiş kil [78]

Modifiye edilmiş zeolit [79]

Elektroaktif polimerlerdeki elektroaktif türler [65]

İmmobilize olan ajanlar genellikle elektroaktiftir. Polimer filmleri halinde elektroaktivite gerekli olmayabilir de. Zira bu tür filmler ön derişim amacıyla veya substratın filmin permselektif özelliklerinden yararlanarak elektroda taşınması amacıyla kullanılabilir.

Elektrot modifikasyonundaki ilk çalışmalar, elektroaktif ajanların monomoleküler katman halinde yüzeye adsorpsiyonu araştırmalarını içermiştir. Bu ilk kemisorpsiyon çalışmalarını ajanların belli kovalent bağlarla elektrot yüzeyindeki fonksiyonel gruplara tutturulması izlemiştir. Örneğin C veya Pt yüzeyleri kolaylıkla oksitlenerek yüzeyde zengin hidroksil grupları oluşur [3]. Bu gruplarla da amid bağları oluşabilir [4].

Günümüzde en yaygın olarak kullanılan kimyasal modifikasyon şeması elektroaktif polimer veya çok moleküllü katman filmleridir [5]. Bu tür ajanlar kovalent bağlı mono katmanlara kıyasla, elektrot yüzeylerine çok daha kolaylıkla uygulanır. Bundan başka, bu polimer filmleri  $10^5$  mono moleküler katmana eşdeğerde elektroaktif merkezler içerebileceklerinden elektrokimyasal özellikleri çok daha kolaylıkla gözlenir.

Elektroaktif veya inaktif polimer filmleri ön deriştirme ortamı veya membran engeli olarak kullanılabilirdikleri halde mono katmanlar bu amaç için genellikle güvenilir sonuç vermezler.

Polimer filmler elektrot yüzeyine polimer çözeltilsinin, buharlaştırılmasıyla [6] polimerin elektrokimyasal çökeltilmesiyle [7] veya elektroaktif monomerin elektrokimyasal polimerizasyonu ile [8,9] uygulanır. Bu filmler yüzeye kemisorpsiyon kuvvetleri ile tutulurlar. Genel olarak, polimer filmlerin kararlılığı mono katmanlardan çok daha iyidir veya tabiatıyla, kararlılık elektroanalitik kimya uygulamalarında, özellikle sensör geliştirme çabalarında çok önemlidir.

Elektroaktif polimer filmleri kendiliğinden hem iyonik hem de elektronik iletkenlik gösterirler [5]. Bu filmler genelde üç sınıfta ele alınabilir: redoks

polimerleri, iletken polimerler ve iyon değiştirme polimerleri. Redoks merkezleri içeren polimer filmler, redoks polimerleri olarak tanımlanıp [9] indirgenmiş ve yükseltgenmiş redoks merkezlerinde elektron sıçraması (hopping) ile elektriği iletirler. o-kinon [6] pirol sübtitüe porfirm [8] ve ferrosen polimerleri [11] bu polimerlerin en belirgin örnekleridir. İletken polimerler veya diğer bir adıyla organik metaller elektriği redoks polimerlerinden çok daha etkin olarak delokalize, metal benzeri bantlar vasıtası ile iletirler. Polipirol bunlardan en çok bilineni olup, elektrokimyasal polimerizasyon ile kolayca elde edilebilir ve ftalosiyanimler [10] ve enzimler [12] gibi elektrokatalizörlerin tutuklanması amacıyla kullanılır.

İyon değiştirici polimer filmlerin yüklerini dengeleyen karşı iyonların elektroaktif iyonlarla yer değiştirmesiyle elektroaktif yapılabilir. Örneğin; protonlu polivinilpiridin filmindeki  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$  iyonu,  $\text{ClO}_4^-$  iyonu ile yer değiştirerek elektroaktif kılınabilir [13].

### 2.2.2 Politiyofen Filmler

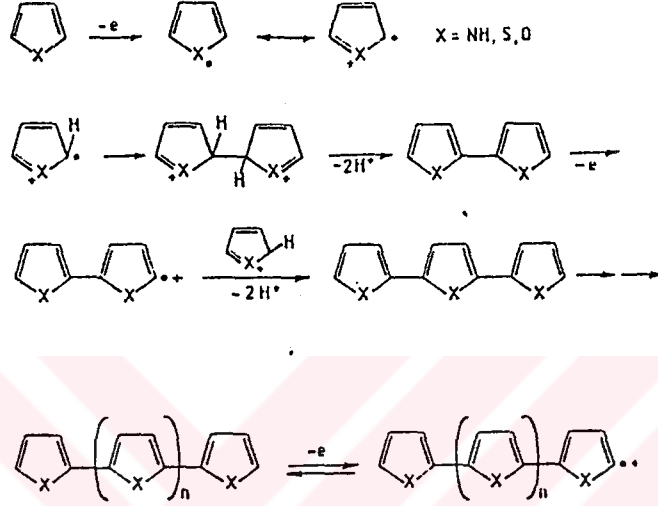
Politiyofen filmleri monomerin, dimerin veya  $\beta$ -sübtitüye analoglarının anodik polimerizasyonu ile elde edilir.



Politiyofen monomeri

Tiyofen 5 üyeli heterosiklik bir bileşik olup, polimerleşmesi 2-5 ( $\alpha$ - $\alpha'$ ) veya 2-4 ( $\alpha$ - $\beta'$ ) bağlanması şeklinde gerçekleşir.  $^{13}\text{C}$  spektrum analizleri  $\alpha$ - $\alpha'$  bağlanmasının dominant olduğunu göstermektedir [81]. 3-pozisyonunda bir donör grubun sübtitüsyonunun çok daha düzenli polimerik zincirlerin elde edilmesine neden olduğu 3-MTF örneğinde gösterilmiştir [82]. Polimerler monomerlerden bir katalizör yanında kimyasal olarak sentezlenebileceği gibi, elektrot uygulamaları amacıyla daha

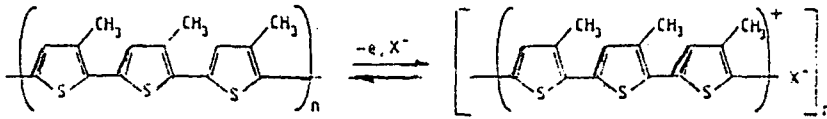
çok monomerin anodik oksidasyonu ile elde edilir. Bu tür bir polimerizasyon heterosiklik bileşikler için genel olup [61, 62] aşağıdaki gibi gösterilebilir. polimerizasyon reaksiyonu poliheterosiklik molekül başına 2,25-2,5 elektronun uzaklaştırılmasına neden olur ve sonuç olarak polimer heterosiklik ünite başına 0,25-0,50 katyon merkezi içerecek şekilde oksitlenmiş olarak elde edilir [58].



Çeşitli tiyofen monomerlerinin ve bunlardan elde edilen polimerlerin oksidasyon potansiyelleri Tablo 2.2' de gösterilmiştir

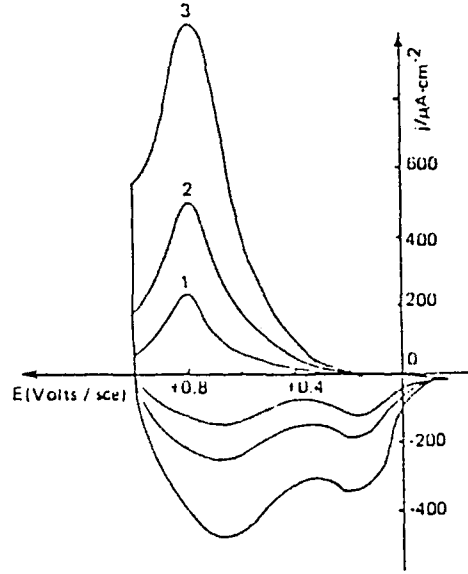
Çalışmalarımızda kullandığımız 3-MTF'nın (Pt elektrot üzerinde elde edilmiş) çevrimli voltamogramı Şekil 2.8'de gösterilmiştir.

Voltamogram, polimerin indirgenmiş ve yükseltgenmiş şekillerinin aşağıdaki reaksiyon uyarınca birbirine dönüşebildiğini göstermektedir.



Tablo.2.2 Tiyofen ve türevleri ile bunlara karşılık gelen polimerlerin yükseltgenme potansiyelleri [59]

Polimer	$E_{yük}^{mono}$ (V/SCE)	$E_{yük}^{poli}$ (V/SCE)
Tiyofen (T)	1.65	1.1
2,2'-bitiyofen (2,2'-bT)	1.20	0.70
3-metiltiyofen (3-MeT)	1.35	0.77
3-Bromtiyofen (3-BrT)	1.85	1.35
3,4-Dibromotiyofen (3,4-BrT)	2	1.45
3,4-dimetiltiyofen [3,4-(Me) <sub>2</sub> T]	1.25	0.98
3,4-metiletiltiyofen (3,4-MeEtT)	1.26	1.06
3,4-dietiltiyofen (3,4-EtT)	1.23	1.10
3-tiyometiltiyofen (3-SCH <sub>3</sub> T)	1.30	0.72



Şekil 2.8: 250 nm 3-metiltiyofenin Pt elektrot üzerindeki çevrimli voltamogramı  
(Elektrolitik ortam; asetonitril+0.1 M LiClO<sub>4</sub>;H<sub>2</sub>O)

Polimer oksidasyonu esnasında elektrot yüzeyine transfer olan polimerde bir boşluk yaratır ve daha sonra bu boşluk bir sıçrama mekanizmasıyla film-elektrolit ara yüzeyine hareket eder ve elektronötralite nedenleriyle bir anyon-boşluk çifti polimer film içine difüzenir. Oksidasyon piki genellikle simetrik olup, yarı yüksekliğindeki genişliği 140 mV civarındadır ve konumu tarama hızıyla lineer olarak değişir. Bu tür bir davranış akımın difüzyon ile kontrol edilmediği bir durumu karakterize edip, tüm elektroaktif filmler için geçerlidir. Polimer filmin indirgenmesi çok daha karmaşık olup, daha geniş bir potansiyel aralığında gerçekleşir. Bu durum polimerik zincirlerin yeniden düzenlenmesi ve bu esnada anyonların elektrolit ortamına dışlanması ile açıklanmaktadır [58].



### 2.2.2.1 Fizikokimyasal ve Elektriksel Özellikler

Politiyofen ve türevleri çözülmez ve erimezler. Bu nedenle molekül ağırlıkları tayini genellikle güçtür. Havada 350 °C'ye kadar, soygaz atmosferinde veya vakumda 900 °C'ye kadar dayanıklıdır. Derişik asitlerden etkilenmezken, derişik bazik çözeltilerden yavaşça etkilenirler. yoğunlukları 1,4-1,6 g/cm<sup>3</sup> aralığında değişir.

Film morfolojisi monomere, filme katılan anyon türüne ve elektrot yüzeyindeki film kalınlığına bağlıdır. İnce filmlerin (10<sup>2</sup>-2.10<sup>3</sup> Å) yüzeyi oldukça homojen iken, 0.5-1 µm kalınlığındaki film yüzeyleri çatlaklar ve düzensizlikler gösterir.

Spektroskopik (UV, IR ve ESR) çalışmalar politiyofen ve türevlerinin C zincirleri boyunca serbest taşıyıcılara sahip metalik bir davranış gösterdiğini ortaya koymaktadır. Politiyofen ve türevlerinin makroskopik iletkenliği polimerizasyon esnasında filme katılan anyon türüne, katılma derecesine, monomer saflığına, film kalınlığına ve filmin kapladığı yüzeyin parlatılma derecesine bağlı olarak değişiklik göstermektedir [58]. Elektrokimyasal olarak büyütölmüş 3-metiltiyofen (3-MTF) filmlerinin oksitlenmiş halinin iletkenliğinin 1,2.10<sup>2</sup> S/cm olduğu belirtilmektedir [60].

### 2.2.2.2 Uygulamaları

Elektrokromik Etki: Elektrokromizim, elektrik alanı veya akımı etkisiyle bir maddenin tersinir olarak renk değiştirmesi olayına verilen genel bir addır. Politiyofen filmleri Au, Ag veya SnO<sub>2</sub> üzerinde ince filmler halinde büyütöldüklerinde, yükseltgenerek veya indirgenerek renkleri koyu maviden kırmızıya dönüşür. Yükseltgenme esnasında anottan boşlukların organik çözeltiliye, çözeltildeki anyonların ise film içine göç ettiği kabul edilmektedir. Bu nedenle bu tür

polimerlerin görüntü elemanı (display device) olarak kullanılması söz konusu olabilmektedir.

Enerji depolanması ve güneş enerjisi dönüşümü: Bu filmlere anyon veya negatif türlerin katılabilir ve uzaklaştırılabilir (doping ve undoping) olması bunların pillerde ikincil elektrot olarak kullanılması imkanını vermektedir.

Kataliz: Metalik agretadlar katalizör olarak önemli uygulamalara sahiptir. Ancak, agregasyon derecesinin artmasıyla bu katalitik aktivite azalmaktadır. Mineral bir destek ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) yerine polimerik bir matrisin kullanılması agregasyon derecesinin düşmesine neden olarak aktiviteyi yükseltmektedir.

Elektroanalitik kimyadaki uygulamaları: Politiyofen ve diğer iletken polimerlerin elektroanalitik kimyadaki uygulamaları en yaygın olarak bu polimerlerin enzimatik elektrot yapımında immobilizasyon ortamı olarak kullanılmaları şeklinde ortaya çıkmaktadır. Örneğin glukoz oksidaz immobilizasyonu için polipirol [14,15] kullanılmıştır. Yine glukoz oksidaz immobilizasyonu için fenol [16], Eastman AQ-nafion [17], 1,3-diamino benzen-rezorsinol [18], ferrosen katkılı siloksan [19] kullanılmıştır. Eastman AQ-nafion filmi aynı zamanda kolinoksidaz immobilizasyonu için [17] kullanılmıştır. L-glutamat tayini için ferrosen-etilenoksit ve siloksan mediatör katkılı polimerin glutamat oksidaz immobilizasyonu için kullanıldığı belirtilmektedir.

Elektrotları polimerlerle kaplamak analitlerin deriştirilmesine imkan verdiği gibi, analizi bozan türlerin seçimli olarak elektrot yüzeyinden uzaklaştırılmasına da imkan verdiğiinden, elektrotları polimerlerle modifiye etme işlemi sıyırma analizinde çok sık uygulanmaktadır. Polimerlere spesifik reaktifler de katılarak analitlerin seçimli elektrot yüzeyinde adsorpsiyonu sağlanabilmektedir. Literatürde nafionla

kaplanmış elektrodun Bi analizi için [20], ağır metaller (Cd, Pb, Cu) analizi için [21], nafion film içine ferrosenoil politiya taç eter katılmasıyla elde edilen elektrodun eser elementlerin analizi için [22] kullanıldığı rapor edilmektedir. Nafion film içine 18-taç 6 eter immobilizasyonu ile elde edilen elektrotların Tl [23] ve Ag [24]'ün sıyırma analizi için kullanıldığı görülmektedir. Bundan başka, dikarbamat içeren poli(N-etiltiramin) elektrodun ağır metaller [25], kinolin-8-ol ile modifiye edilmiş elektrodun Cu tayininde [26], polietilenin Se tayininde [27], poli(vinilpirolidinon) elektrodun askorbik asidin sıyırma analizinde [28] kullanıldığını görmekteyiz.

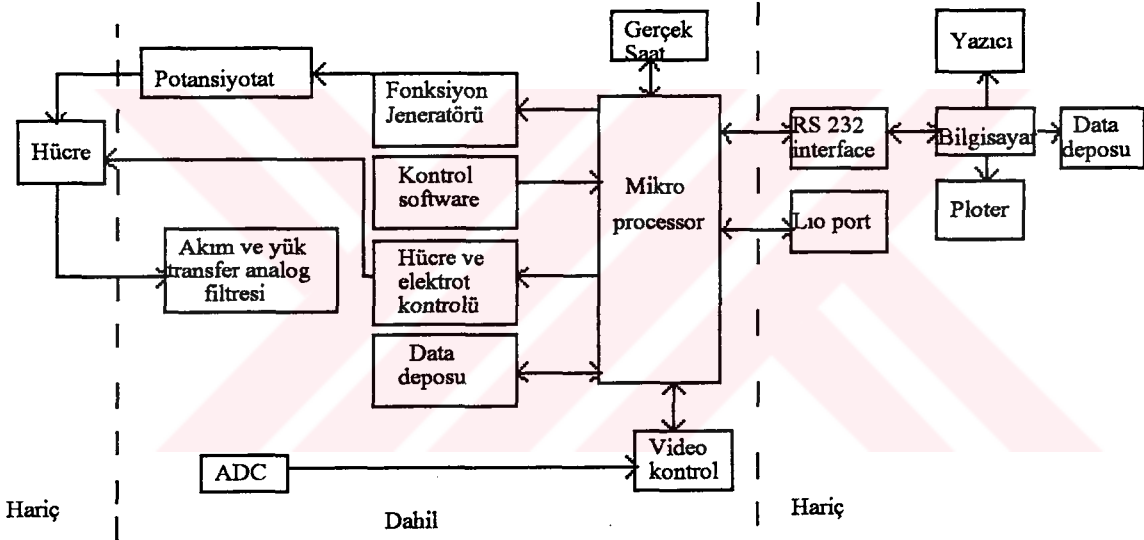
Çalışmamızda kullanılan poli-3-metiltiyofen elektrodunun voltametrik sıyırma analizinde kullanılmasına ilişkin bir uygulamanın varlığına literatürde rastlanmamıştır. Ancak, 3-metiltiyofenin fenolik bileşiklerin tayininde elektrot pasivizasyonunu engellediği [29], poli-3-metiltiyofenle birlikte, polipirol ve polianilin analitlere büyüklük dışlama esasına göre yanıt verdiği [37] rapor edilmektedir. Öte yandan, iyodürün  $I_2$  ve  $I_3^-$  halinde 3-MTF içine etkin bir şekilde katıldığı ve bu şekilde hazırlanan elektrotların iyodür iyon seçici elektrodu olarak kullanıldığı bilinmektedir [38].

Çalışmamızda başta 3-MTF içine etkin bir şekilde katıldığı bilinen  $I^-$  dışında diğer bazı türlerin ( $SbO_3^{-3}$  ve  $Fe(CN)^{-3}$ ) sözü edilen film içine katılma imkanları ve daha sonra bu türlerin sıyırma analizinde tayin edilebilme koşulları incelenmektedir.

### 3. DENEYSEL ÇALIŞMA

#### 3.1. Ölçümde Kullanılan Aygıt ve Gereçler

Voltametri deneylerinde *BAS (Bioanalytical Systems, Inc.) 100BW* elektrokimyasal analizör kullanılmıştır. Bu analizör bir kişisel bilgisayara bağlanmış olup aygıtın kontrolü, veri depolaması ve işlenmesi bilgisayara yüklenmiş ve MS-Windows altında çalışan bir program vasıtasıyla gerçekleştirilmiş olup, çalışma diyagramı Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1 BAS 100W elektrokimyasal çalışma diyagramı

Bilgisayar program menüsü 28 farklı elektrokimyasal tekniğin seçilmesine ve bunların genel veya spesifik parametrelerinin çok hızlı bir şekilde değiştirilmesine imkan vermektedir. Analizör ayrıca elektrokimyasal hücre çözeltisinden gaz geçirilmesine veya çözeltinin karıştırılmasına yine kontrol yazılım vasıtasıyla imkan vermektedir.

Çalışmada kullanılan elektrokimyasal hücre, aynı firmanın C2 hücre kafesi (cell stand) içine yerleştirilmiş, böylece, Faraday kafesi ödevini gören bu kafes sayesinde dış elektrik ve manyetik etkilerden yalıtılmıştır.

pH ölçümleri HANNA marka HI 8314 model bir pH metre ile yapılmıştır. Her deneyden önce pH metrenin kalibrasyonu sırasıyla pH=7 (Merck 4939) ve pH=4 (Merck 9475) tampon çözeltileriyle yapılmıştır.

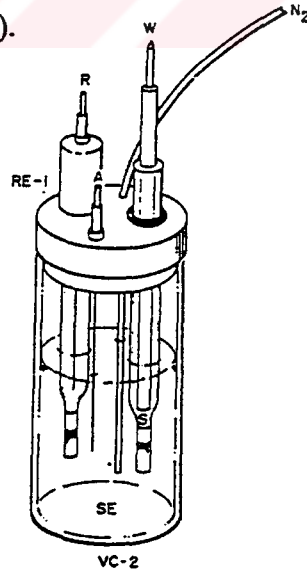
Kullanılan referans elektrot periyodik olarak hiç kullanılmamış bir referans elektroda karşı Orion marka 601 A model iyon analizör ile ölçülerek kontrol edilmiştir.

Elektrotların tam olarak temizlenmesi ve çözeltilerin hazırlanması esnasında Bandelin Sonorex marka RK 100 model ultrasonik banyo kullanılmıştır.

Elektrot yüzeylerinin temizliği, polimerlerin oluşup oluşmadığı ve homojenliği stereo mikroskop kullanılarak kontrol edilmiştir.

Kimyasal maddelerin tartımı için Chyo marka JL-200 Model terazi kullanılmıştır.

Çalışmalarımızda özel olarak yaptırılmış, yaklaşık 15 mL hacimli pyrex cam hücreler kullanılmıştır (Şekil 3.2).



Şekil 3.2 Mikro hücre ve montajı. A; yardımcı elektrot, W; çalışma elektrodu, R; referans elektrot.

Gerek hücrelerin, gerekse diğer cam malzemelerin kurutulması için Nüve marka EN 400 Model etüv kullanılmıştır.

Çözeltiler ve seyreltme işlemleri için kullanılmış olan saf su Millipore Milli-Q su sisteminden elde edilmiştir.

### 3.1.1 Elektrotlar

Yardımcı elektrot olarak spiral disk şeklinde hazırlanmış platin elektrot, referans elektrot olarak 3 M KCl içindeki Ag/AgCl elektrodu (BAS, MF-2063,) ve çalışma elektrodu olarak ise Pt, (BAS, MF-2013) ve Au (BAS, MF-2014) ve poly(3-metiltiyofen) ile modifiye edilmiş elektrotlar kullanılmıştır.

#### 3.1.1.1 Elektrotların Temizliği

Referans elektrotlar distile su ile yıkanmış ve sürekli olarak 3 M KCl çözeltisi içinde saklanmıştır.

Yardımcı elektrot olarak kullanılan platin elektrotların temizliği, zaman zaman çıplak ateşle ısıtılarak veya 3 M HNO<sub>3</sub> çözeltisi içinde ultrasonik banyoda 2-3 dakika tutularak, daha sonra ise distile su ile yıkanarak yapılmıştır.

Çalışma elektrodu olarak kullanılan Au ve Pt elektrotların temizliği için her zaman olmamakla birlikte önce zımpara disk ıslatılıp, üzerinde "8" çizdirilecek şekilde fazla bastırılmadan 1-2 dakika hareket ettirilmiş, daha sonra elektrot 90° döndürülerek aynı işlem tekrarlanmıştır. Zımparalanan elektrotlar distile su içinde ultrasonik banyoda tutulduktan sonra distile su ile yıkanmıştır.

Zımpara disk üzerinde yapılan işlemlerin aynısı naylon disk (BAS, MF-2058) üzerinde gittikçe azalan derişimlerde (15 µM, 3 µM ve 1 µM) sulu elmas pastası

damlatılarak yapılmış, distile su ile yıkanıp ultrasonik banyoda 2-3 dakika tutulmuş ve tekrar distile su ile yıkanmıştır.

Aynı işlemler bu kez de kadife disk (BAS, MF-1040) üzerinde birkaç damla sulu alümina pastası damlatılarak tekrarlanmış ve son olarak aseton ile yıkanmıştır. Elektrotların temiz olup olmadıklarına stereo mikroskop ile bakılarak karar verilmiştir. Temiz olmadığı anlaşılan elektrotlar için yukarıda belirtilen işlem basamakları tekrarlanmıştır.

### 3.1.1.2 Elektrotların Modifiye Edilmesi

Çalışma elektrodu olarak kullanılan Au ve Pt elektrotların polimerlerle kaplanması için 100 mM derişimdeki tetrabütülamonyumtetraflorborat (TBATFB)'ın asetonitril içindeki çözeltisinin 10 mL'si üzerine derişimi 150 mM olacak şekilde 3-metiltiyofen ilave edilmiştir. Bu şekilde hazırlanmış çözeltiler 5-6 dakika  $N_2$  gazı geçirilerek ortamda çözünmüş olarak bulunabilecek  $O_2$  uzaklaştırılmış ve çalışma elektrodu olarak kullanılan Au veya Pt elektrot daldırılıp gerekli elektriksel bağlantılar yapılmış, farklı sürelerde kitle elektrolizi (BE) ve değişik dönüşüm sayılarında çevrimli voltametri (CV) modlarında filmler büyütülmüş ve polimer elektrotlar elde edilmiştir.

## 3.2. Kimyasal Maddeler ve Stok Çözeltilerin Hazırlanması:

### 3.2.1. Kimyasal Maddeler:

Kullanılan kimyasal maddeler ( $NaI$ ,  $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $NaCl$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $NaClO_4$ ,  $NaNO_3$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $NaOAc$ ,  $NaBr$ ,  $SbCl_3$ ,  $As_2O_3$ ,  $NaF$ , TBATFB, ve Asetonitril Merck, 3-MTF ise Sigma) analitik saflıkta idi.

### 3.2.2 Stok Çözeltilerin Hazırlanması:

1 M HCl Çözeltisi: % 37'lik,  $d=1.19$  kg/L yoğunluğa sahip HCl'den 20.70 mL alınıp, distile su ile 250 mL'ye seyreltilmiştir.

1 M NaNO<sub>3</sub> Çözeltisi: 21.2475 g NaNO<sub>3</sub> tartılıp, distile su ile çözülerek 250 mL'ye tamamlanmıştır.

1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Çözeltisi: 35.5100 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tartılıp, distile su ile çözülerek 250 mL'ye tamamlanmıştır.

1 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Çözeltisi: 26.4975 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> tartılıp, distile su ile çözülerek 250 mL'ye tamamlanmıştır.

1M NaOAc Çözeltisi: 13.6080 g NaOAc tartılıp, distile su ile çözülerek 250 mL'ye tamamlanmıştır.

1 M NaF Çözeltisi: 10.4975 g NaF tartılıp, distile su ile çözülerek 250 mL'ye tamamlanmıştır.

1 M NaClO<sub>4</sub> Çözeltisi: 14.0460 g NaClO<sub>4</sub> tartılıp, distile su ile çözülerek 250 mL'ye tamamlanmıştır.

1 M NaCl Çözeltisi: 14.6100 g NaCl tartılıp, distile su ile çözülerek 250 mL'ye tamamlanmıştır.

1 M NaOH Çözeltisi: 10 g NaOH tartılıp, distile su ile çözülerek 250 mL'ye tamamlanmıştır.

6 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Çözeltisi: % 96'lık yoğunluğu 1.84 kg/L olan çözeltden 33.31 mL alınıp, distile su ile 250 mL'ye seyreltilmiştir.

1 M NaI Çözeltisi: 3.7473 g NaI tartılıp, distile su ile çözülerek 25 mL'ye tamamlanmıştır.

1 M NaBr Çözeltisi: 2.5725 g NaBr tartılıp, distile su ile çözülerek 250 mL'ye tamamlanmıştır.



### 3.3 İyodürün Sıyırma Voltametrik Analiz Şartlarının Saptanması

#### 3.3.1 Çevrimli Voltametri Deneyleri

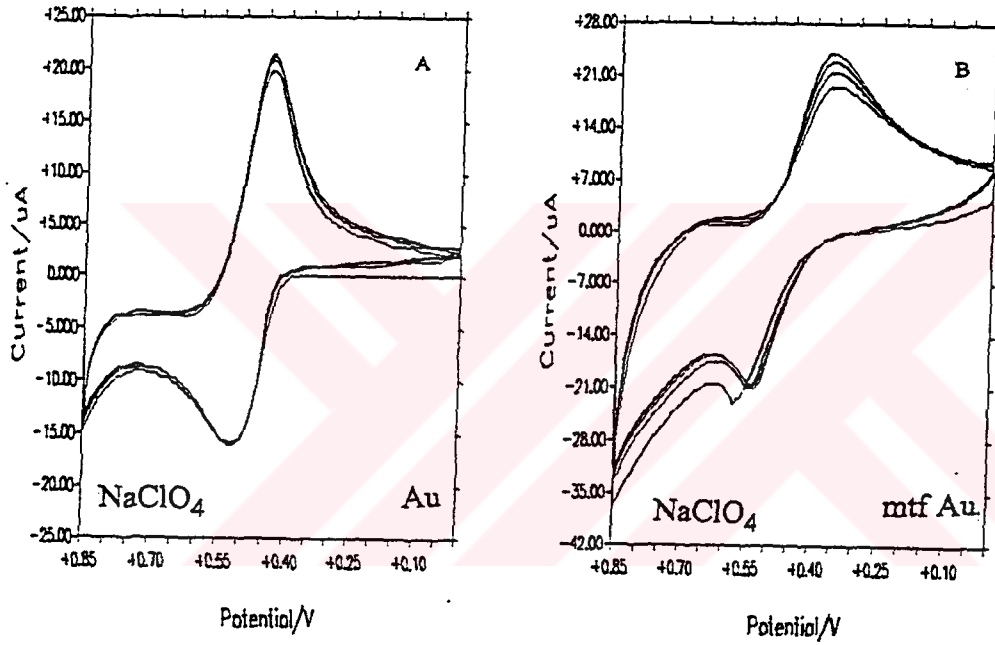
Voltametrik sıyırma deneylerindeki uygun koşulların belirlenmesine yardımcı olmak amacıyla iyodürün yükseltgenme-indirgenme basamaklarının; elektrot ve elektrolit cinsine bağımlılığı, tersinir olup olmadığı çevrimli voltametri deneyleriyle araştırılmıştır.

Elektrot cinsi elektrokimyasal tepkime basamaklarını etkileyebildiğinden çevrimli voltametri deneylerinde çalışma elektrodu olarak Pt veya Au ve bu elektrotların 3-metiltiyofen ile polimerleştirilmesiyle elde edilmiş olan polimer elektrotlar, referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrodu, yardımcı elektrot olarak ise Pt elektrot kullanılmıştır.

Çalışmalarımızın tamamı, çözünmüş olarak bulunabilecek oksijenden kaynaklanabilecek girişimleri önleyebilmek için çözeltilerden azot gazı geçirilerek gerçekleştirilmiştir.

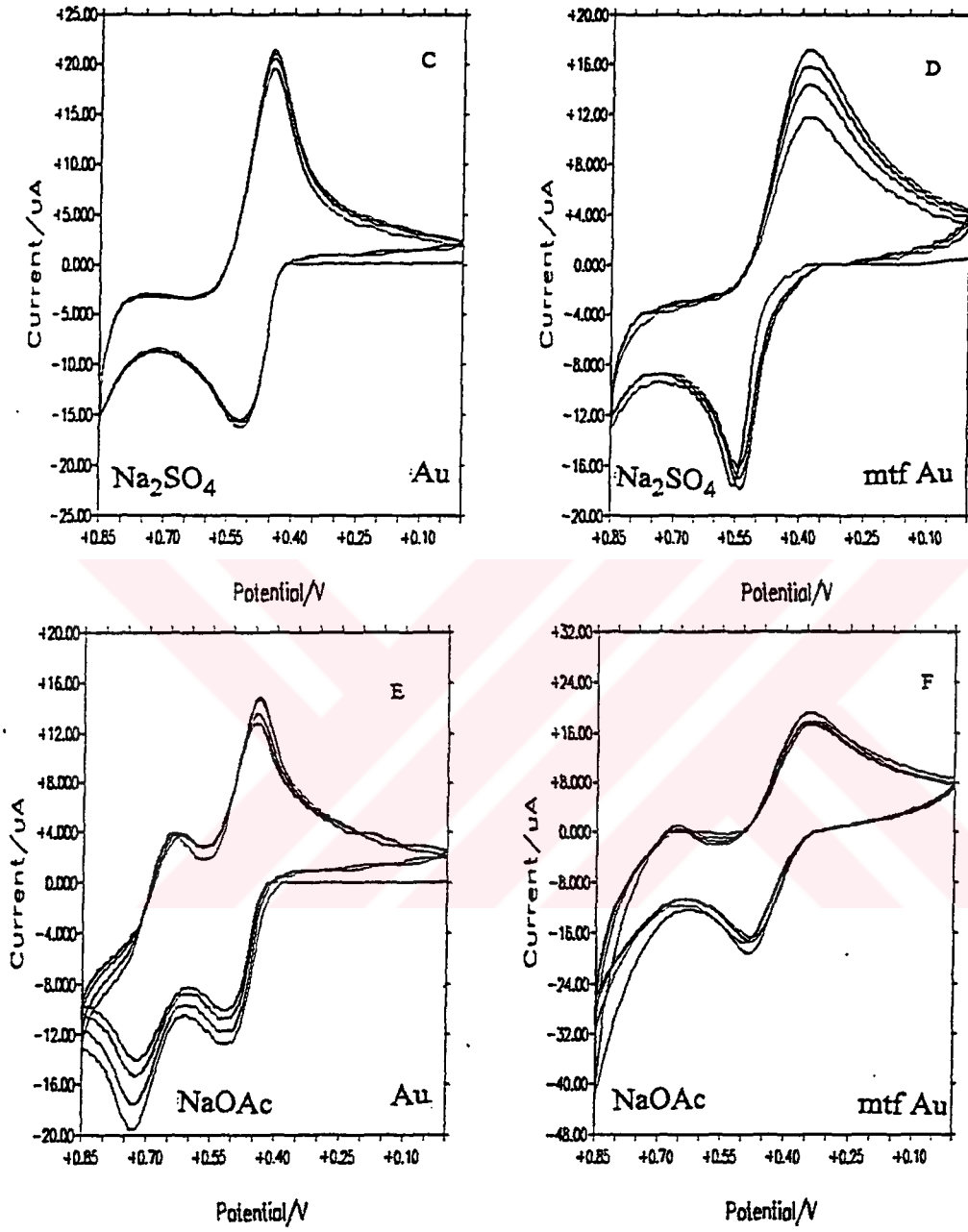
Çevrimli voltametri deneyleri 0.2 M derişimdeki çeşitli elektolitlerin (NaOAc, NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaNO<sub>3</sub>, NaF, NaClO<sub>4</sub> ve Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) doğal pH'larında Au ve poli-3-metiltiyofen filmler üzerinde iyodür derişimi 1.10<sup>-3</sup> M gibi çok yüksek bir değerde sabit tutularak gerçekleştirilmiştir. Tarama 0-(+850) mV aralığında ve 100 mV/s tarama hızıyla yapılmıştır. Elde edilen voltamogramlar incelendiğinde iyodürün yükseltgenme-indirgenme reaksiyonlarına ait piklere hem çıplak Au elektrotta hem de poli-3-metiltiyofen filmler üzerinde rastlanmıştır. Au ve poli-3-metiltiyofen elektrotlar üzerinde elde edilen voltamogramlar pik konumları bakımından karşılaştırıldıklarında elektrolit cinsine bağılı olarak yükseltgenme ve indirgenme pik potansiyellerinde küçük sapmalar sözkonusu olmakla birlikte aynı etki polimer elektrotta genellikle daha büyük sapmalara neden olmaktadır. Altın

elektroda kıyasla polimer elektrottaki sapmalar en az  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  elektrolitinde gözlemlendiğinden ve ayrıca bu elektrolitte yükseltgenme ve indirgenme pik potansiyelleri arasındaki fark en az olduğundan  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 'ün en uygun elektrolit olduğuna karar verilmiştir. İyodürün Au ve polimer elektrotlarda çeşitli zemin elektrolitlerde elde edilmiş voltamogramları Şekil 3.3'de gösterilmiştir.

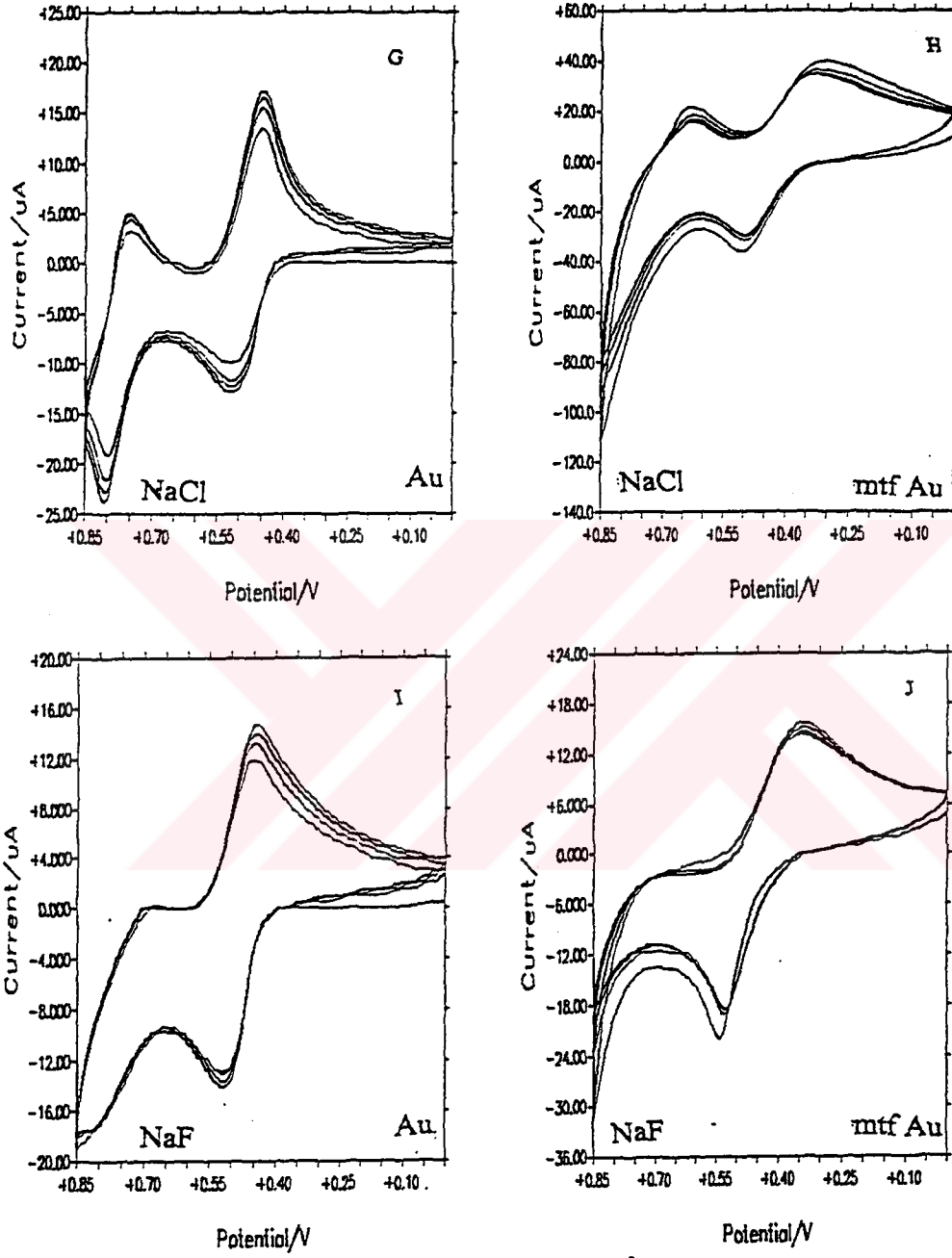


Şekil 3.3  $10^{-3}$  M iyodürün çevrimli voltamogramları.

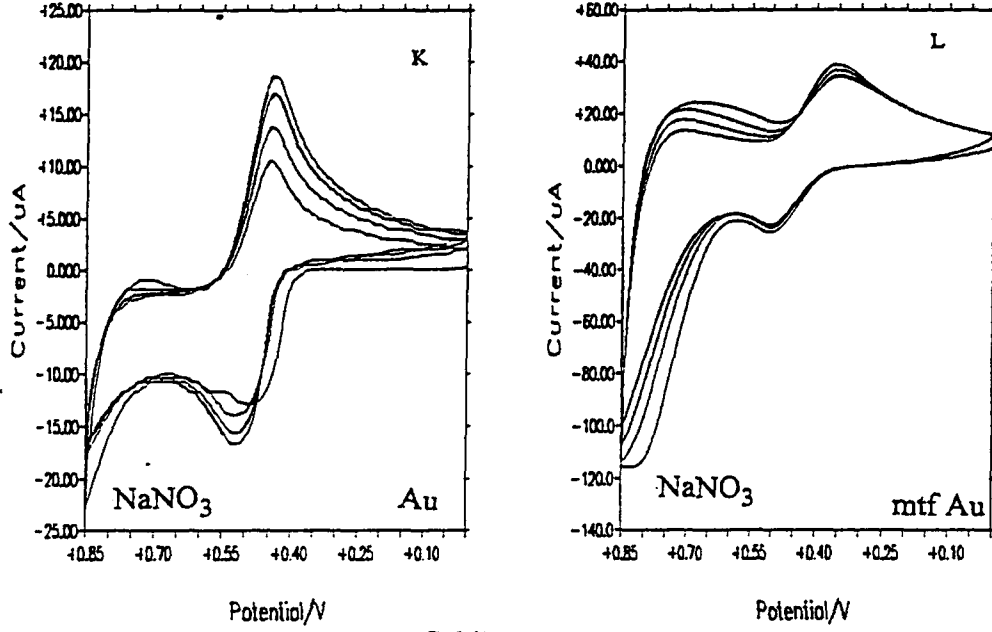
- |                                                       |                                              |
|-------------------------------------------------------|----------------------------------------------|
| A) zemin= $\text{NaClO}_4$ , elektrot=Au,             | G) zemin= $\text{NaCl}$ , elektrot=Au,       |
| B) zemin= $\text{NaClO}_4$ , elektrot=mtf Au,         | H) zemin= $\text{NaCl}$ , elektrot=mtf Au,   |
| C) zemin= $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , elektrot=Au,     | I) zemin= $\text{NaF}$ , elektrot=Au,        |
| D) zemin= $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , elektrot=mtf Au, | J) zemin= $\text{NaF}$ , elektrot=mtf Au,    |
| E) zemin= $\text{NaOAc}$ , elektrot=Au,               | K) zemin= $\text{NaNO}_3$ , elektrot=Au,     |
| F) zemin= $\text{NaOAc}$ , elektrot=mtf Au,           | L) zemin= $\text{NaNO}_3$ , elektrot=mtf Au, |



Şekil 3.3 (devam)



Şekil 3.3 (devam)



Şekil 3.3 (devam)

### 3.3.2 Diferansiyel Puls Sıyırma Voltametri Deneşileri

Diferansiyel puls sıyırma voltametri (DPSV) ile iyodürün sıyırma pik şiddetine etki eden parametreler olarak filmin ön şartlandırılması, elektrolit cinsi ve pH'sı, film kalınlığı ve toplama zamanı araştırılmıştır.

İncelenen analitin sıyırma esnasında girişime neden olmaması için sıyırma deneşlerinde toplama basamağını takiben işlem kısa bir süre için durdurulmuş, elektrotlar analiz çözeltisinden uzaklaştırılarak sıyırma basamağı sadece zemin elektrolit içeren bir çözelti içinde gerçekleştirilmiştir. Tüm diferansiyel puls ve diferansiyel puls sıyırma voltamogramları katodik yönde tarama ile alınmıştır. DPV parametreleri:

Tarama hızı: 20 mV

Puls yüksekliği: 50 mV

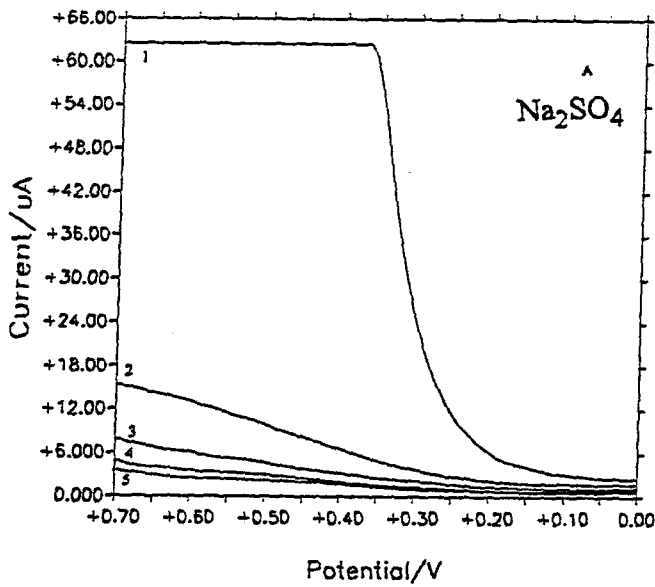
Puls genişliği: 50 ms

Puls periyodu: 200 ms

Örnekleme aralığı: 17 ms

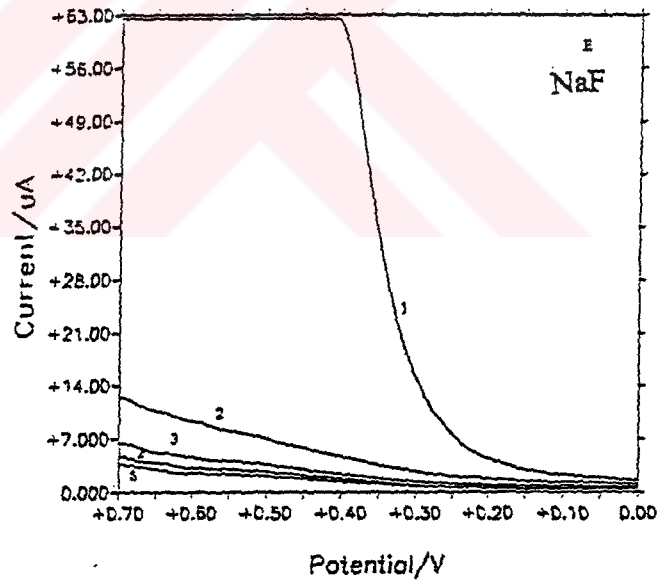
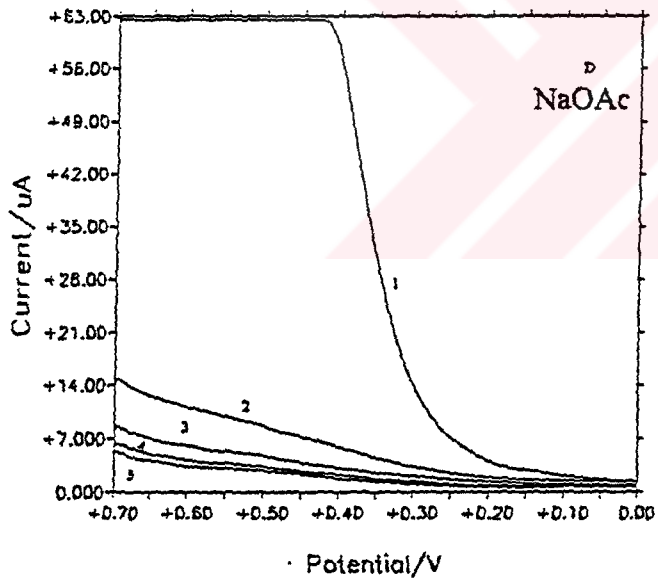
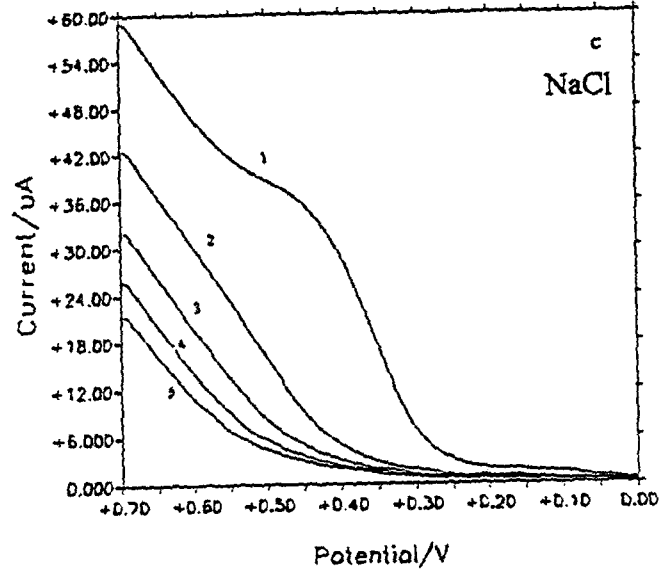
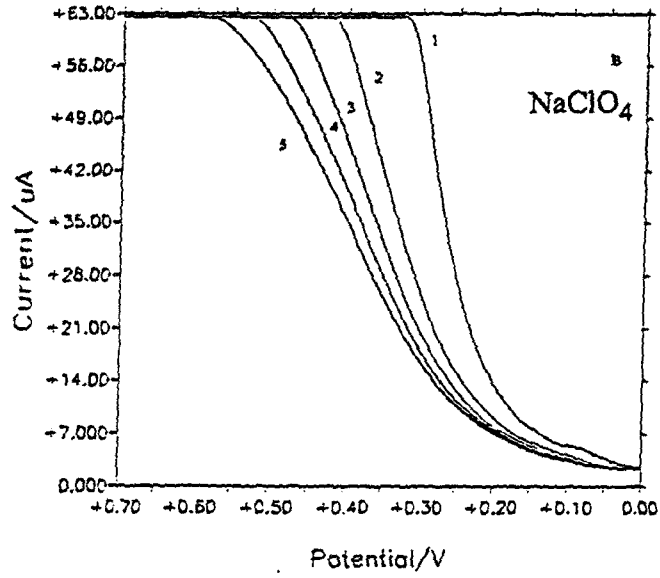
### 3.3.3 Şartlandırmanın Pik Yüksekliğine Etkisi

Organik ortamda büyütülen polimerlerin sulu çözeltideki elektrot davranışları organik çözeltidekinden farklı olmaktadır. Yeni büyütülmüş bir film elektrot ile yeterince derişik iyodürün sulu çözeltisinde diferansiyel puls (DPV) veya diferansiyel puls sıyırma (DPSV) piki vermemektedir. Ancak, elektrot zemin elektroliti içinde birkaç kez DPV veya DPSV modlarında şartlandırıldıktan sonra çözeltiye analit eklenecek olursa oldukça keskin sıyırma piklerine rastlanmaktadır. Bu şartlandırma işleminde polimer filmdeki orijinal anyonların zemin elektroliti anyonlarıyla yer değıştirdiğı tahmin edilmektedir. Şartlandırma, zemin elektrolit sinyal değerlerini aşağı çekerek analit pikinin ortaya çıkmasına imkan vermektedir (Şekil 3.4). Şartlandırmanın yukarıda belirtilen modlarda (DPV veya DPSV) en az üç kere, tercihan beş kere yapılması gerekmektedir. Şartlandırma ile sağlanan olumlu etki Şekil 3.5'de gösterilmiştir. Sıyırma analizi için yapılan tüm deneyler şartlandırılmış polimer film elektrotlarla gerçekleştirilmiştir.

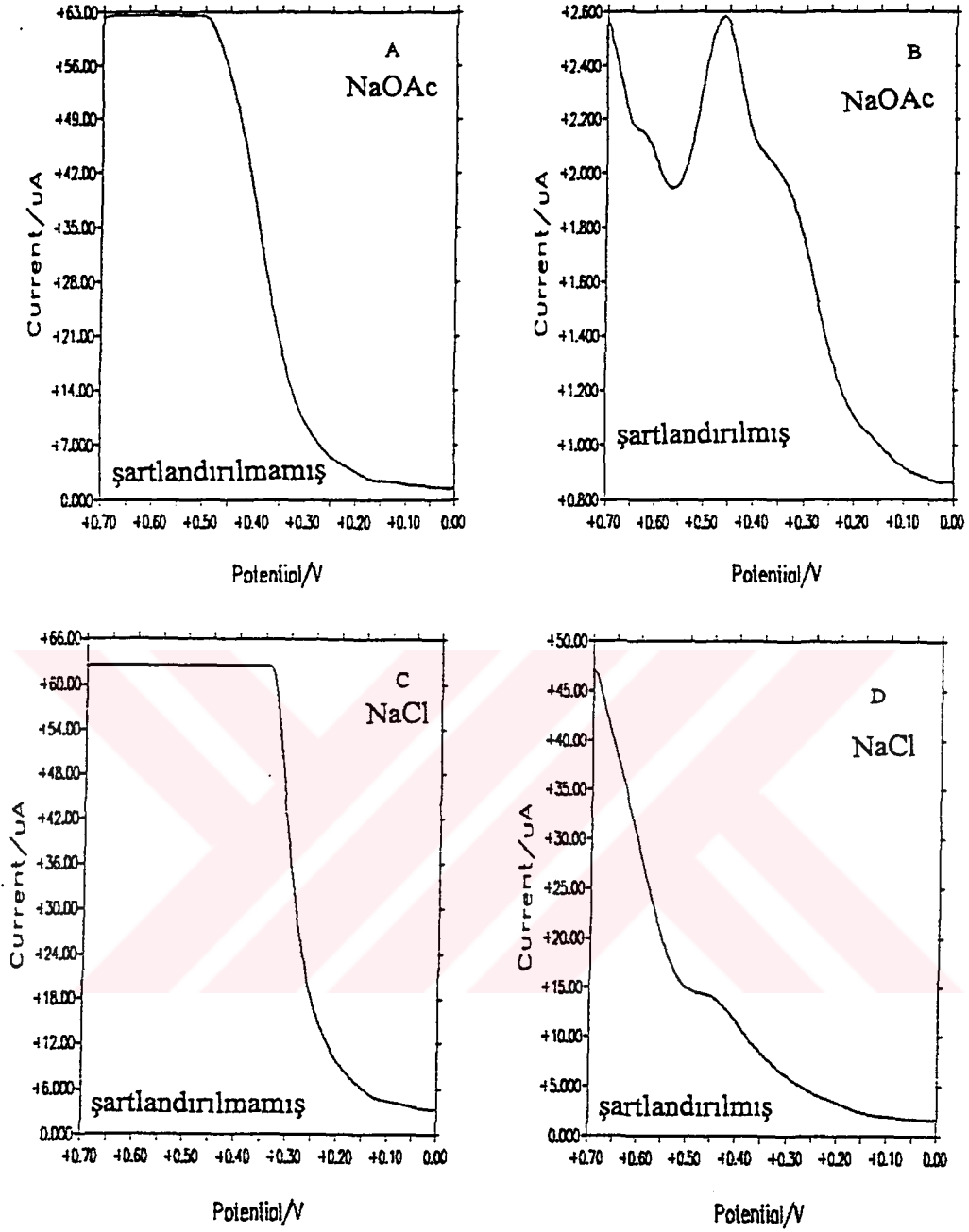


Şekil 3. 4 Zemin elektrolitlerin Au elektrot üzerindeki diferansiyel puls voltamogramlarına şartlandırma etkisi.

- A) Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>    B) NaClO<sub>4</sub>  
C) NaCl        D)NaOAc    E) NaF



Şekil 3.4 (devam)

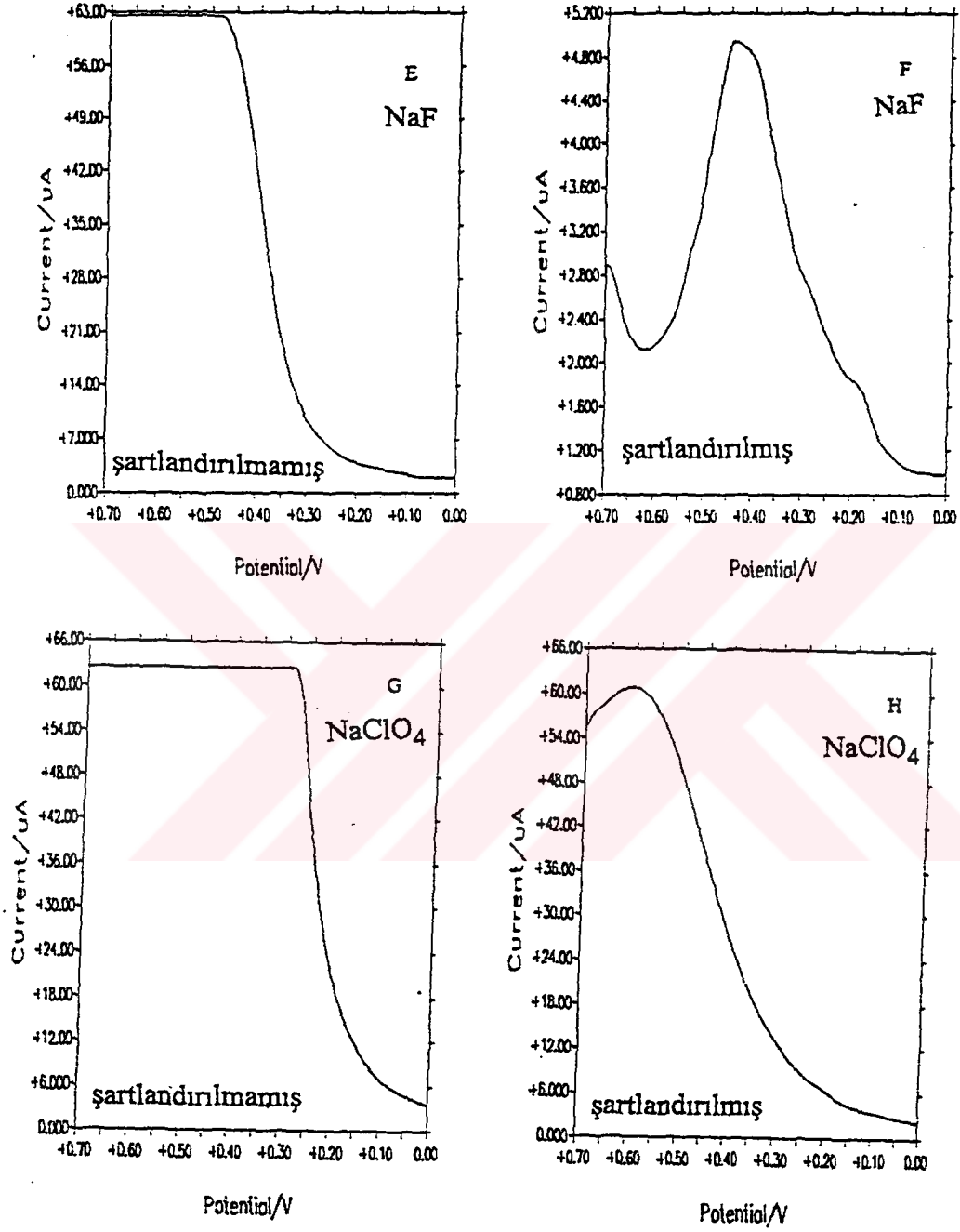


Şekil 3.5  $10^{-4}$  M iyodürün sıyırma voltametik pikine film şartlandırmasının etkisi.

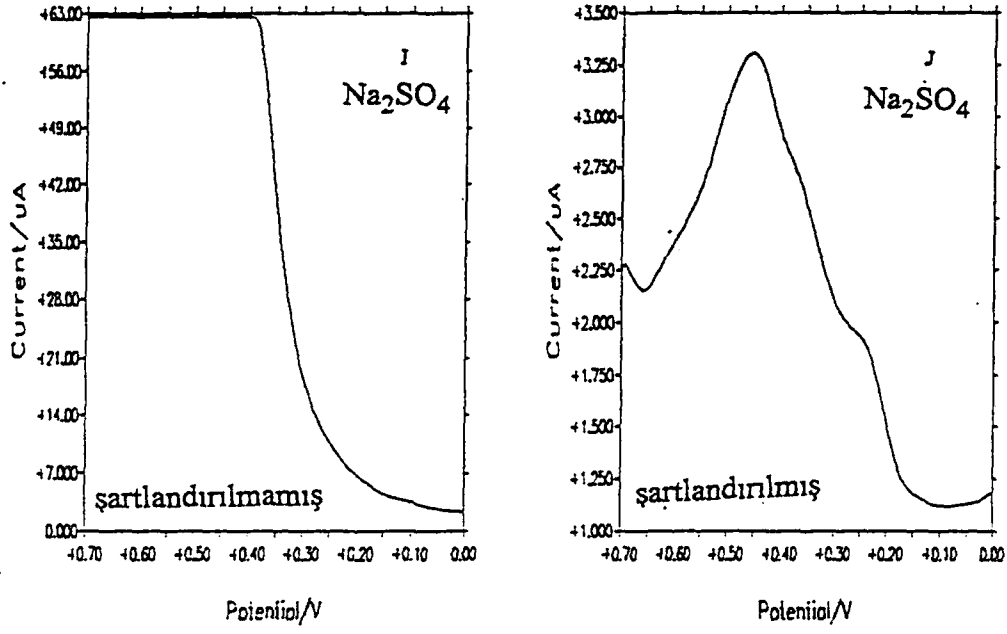
- A) NaOAc 'de şartlandırılmamış film,  
 B) NaOAc 'de şartlandırılmış film,  
 C) NaCl 'de şartlandırılmamış film,  
 D) NaCl 'de şartlandırılmış film,  
 E) NaF 'de şartlandırılmamış film,

- F) NaF 'de şartlandırılmış film,  
 G) NaClO<sub>4</sub> 'de şartlandırılmamış film,  
 H) NaClO<sub>4</sub> 'de şartlandırılmış film,  
 İ) Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 'de şartlandırılmamış film,  
 J) Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 'de şartlandırılmış film.





Şekil 3.5 (devam)



Şekil 3.5 (devam)

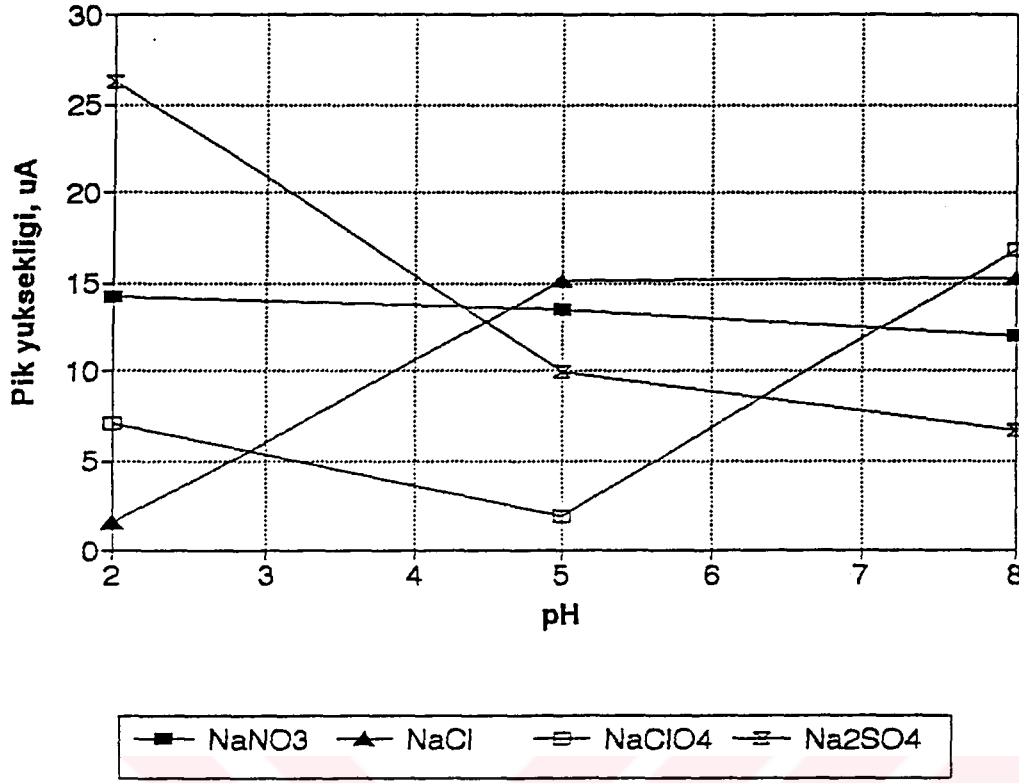
### 3.3.4 Elektrolit Cinsi ve pH'sının Pik Yüksekliğine ve Pik Konumuna Etkisi

İyodürün sıyırma voltametik pik yüksekliğine etki edebilecek parametrelerden olan zemin elektrolit türü ve pH'sını incelemek üzere dört ayrı elektrolit türü seçilmiştir: NaCl, NaNO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve NaClO<sub>4</sub>. Bu çözeltilerin pH'ları; zemin elektrolitte bulunabilecek iyonların girişim yapmalarını engelleyebilmek için elektrolite ait iyonları içeren asitler tarafından pH=2, 5 ve 8 olarak ayarlanmıştır. Çevrimli voltametik modda beş çevrim ile elde edilen sabit film kalınlıkları ve 60 saniye sabit toplama süresi kullanılarak 10<sup>-5</sup> M iyodür için farklı elektrolit ve pH'larda elde edilen sıyırma voltamogramları incelendiğinde en keskin pikin Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içinde ve asidik pH'larda elde edildiği görülmüştür. Elektrolit tür ve pH'sının fonksiyonu olarak pik yüksekliği Şekil 3.6'da gösterilmiştir. Yukarıda bahsedilen voltamogramlar pik konumları bakımından incelendiğine, potansiyeli en düşük olan piklerin yine Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektroliti içinde ve asidik pH'larda ortaya çıktığı görülmüştür (Şekil 3.7).

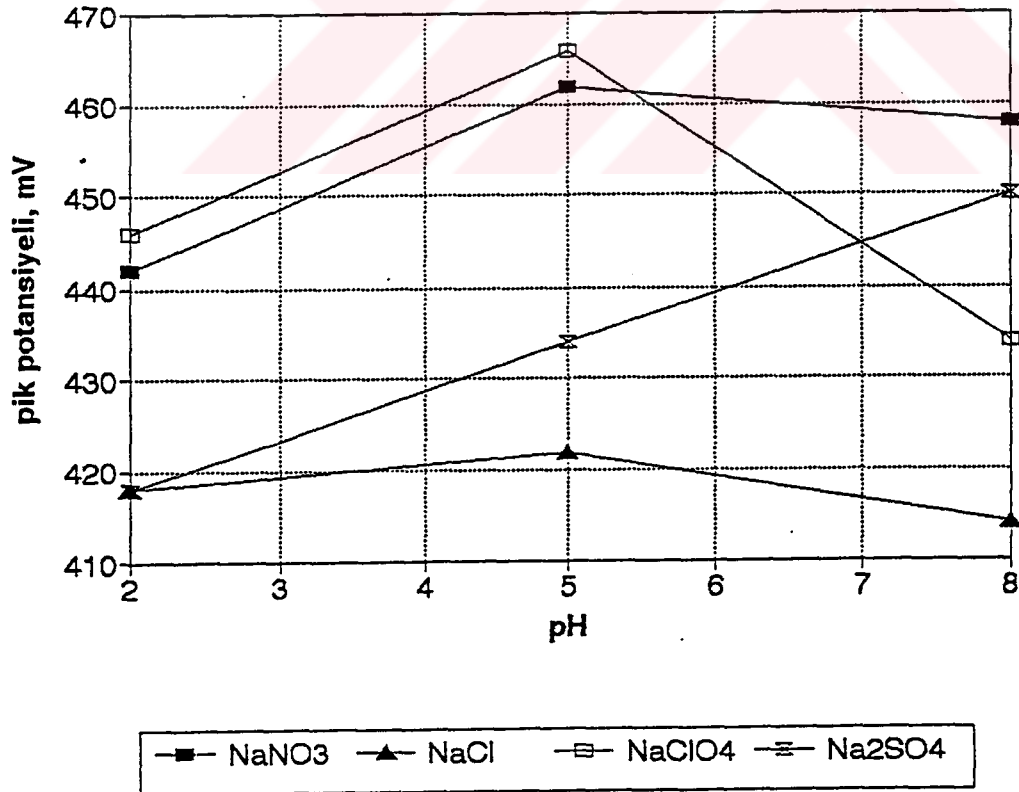
### 3.3.5 Film Kalınlığının Pik Yüksekliğine Etkisi

Elektrotlar üzerinde oluşturulan filmlerin kalınlıklarının pik yüksekliğine olan etkisini denemek amacıyla farklı kalınlıklarda (2, 3, 4, 5 ve 6 dönüşüm) CV ile filmler büyütülmüş ve bu filmler ardarda 5 kez DPSV modunda şartlandırıldıktan sonra iyodür içeren pH=2'deki Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisine daldırılarak DPSV'leri alınmıştır (Şekil.3.8).

Elde edilen voltamogramlar incelendiğinde film kalınlığı ile pik yüksekliğinin orantılı bir şekilde arttığı ve aynı zamanda piklerin keskinleştiği gözlenmiştir. Sonuç olarak en uygun film kalınlığının 6 dönüşüm ile elde edildiği saptanmıştır. Daha sonraki çalışmalarda 6 dönüşüm ile elde edilen filmlerin kullanılmasına karar verilmiştir. Ancak, film kalınlığı daha da arttırılacak olursa

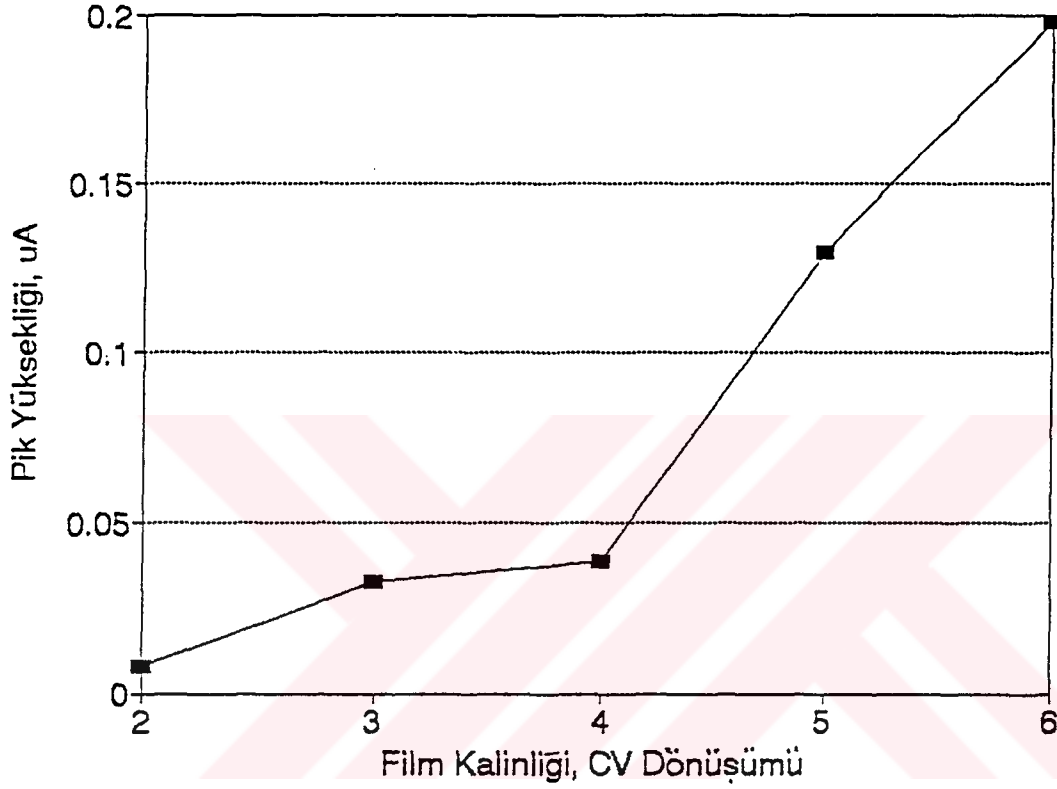


Şekil 3.6  $10^{-5}$ M iyodüre ait sıyrma voltametik pik yüksekliğine elektrolit tür ve pH'sının etkisi.



Şekil 3.7  $10^{-5}$ M iyodüre ait sıyrma voltametik pik konumuna elektrolit tür ve pH'sının etkisi.

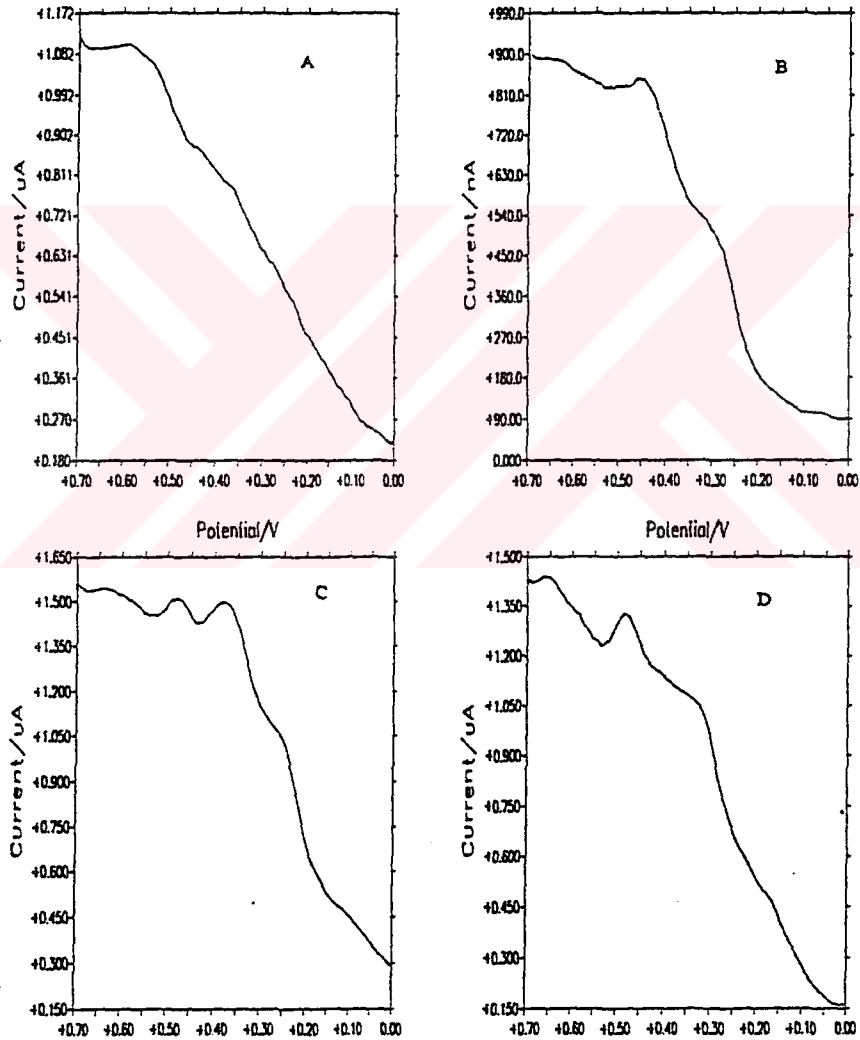
filmlerin dayanıklılığının (çözünme ve silinip dökülme), homojenliğinin (yüzeyde çatlaklar meydana gelmesi) azalması gibi nedenlerle daha kalın filmlerin uygun olmadığı sonucuna varılmıştır.



Şekil 3.8 Sabit toplama potansiyeli ve iyodür derişiminde film kalınlığı diferansiyel puls sıyırma voltametik pik yüksekliği üzerine etkisi.

### 3.3.6 Toplama Zamanının Pik Yüksekliğine Etkisi

Toplama zamanının pik yüksekliğine etkisini anlayabilmek için  $10^{-5}$  M iyodür'ün pH 2'deki  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  zemin elektroliti içinde dört farklı toplama zamanında (30, 60, 90 ve 120 s) sabit derişimde ( $10^{-5}$  M), sabit film kalınlığındaki (10 s'de BE ile büyütülmüş) elektrot üzerinde DPSV'leri alınmıştır. Voltamogramlar incelendiğinde toplama zamanı arttıkça pik yüksekliğinin de arttığı sonucuna varılmıştır (Şekil 3.9).

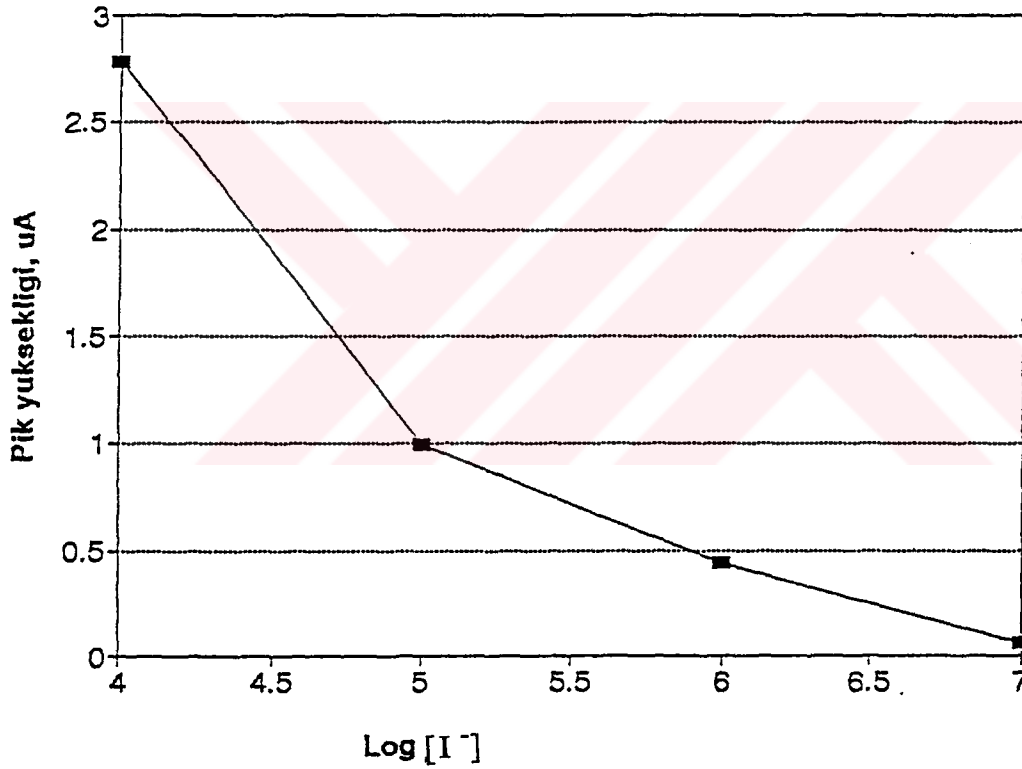


Şekil 3.9  $10^{-5}$  M İyodürün diferansiyel puls sıyırma pik yüksekliğine toplama süresinin etkisi.

Toplama süreleri: A) 30 s B) 60 s C) 90 s D) 120 s. Film kalınlığı 10 s

### 3.3.7 DPSV Pik Yüksekliğine İyodür Derişiminin Etkisi

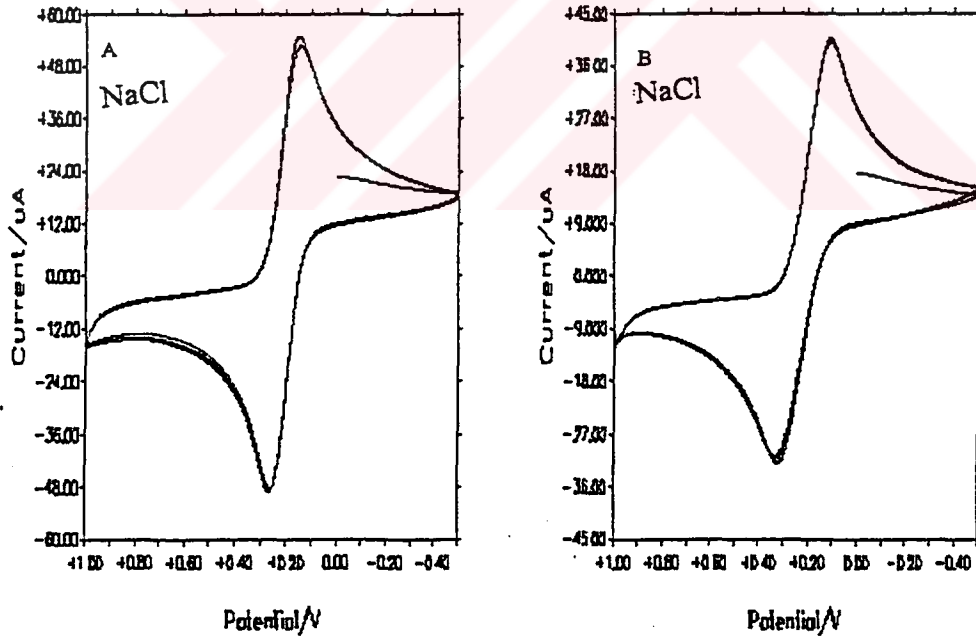
Asidik  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $\text{pH}=2$ ) içerisinde sabit film kalınlığı (6 çevrim) ve sabit toplama zamanında (180 s) gittikçe azalan derişimlerdeki iyodüre ait ( $10^{-4}$  M,  $10^{-5}$  M,  $10^{-6}$  M,  $10^{-7}$  M ve  $10^{-8}$  M) DSPV'ler alınmış, elde edilen voltamogramların incelenmesiyle derişim azaldıkça pik yüksekliğinin ve keskinliğinin incelenen derişim aralığı içinde  $10^{-7}$  M'a doğru lineer olarak azaldığı saptanmıştır (Şekil 3.10).



Şekil 3.10 İyodür derişimine bağı olarak diferansiyel puls sıyırma voltamogramları.

### 3.4 Ferro/Ferri siyanür'ün Sıyırma Analiz İmkanlarının Araştırılması

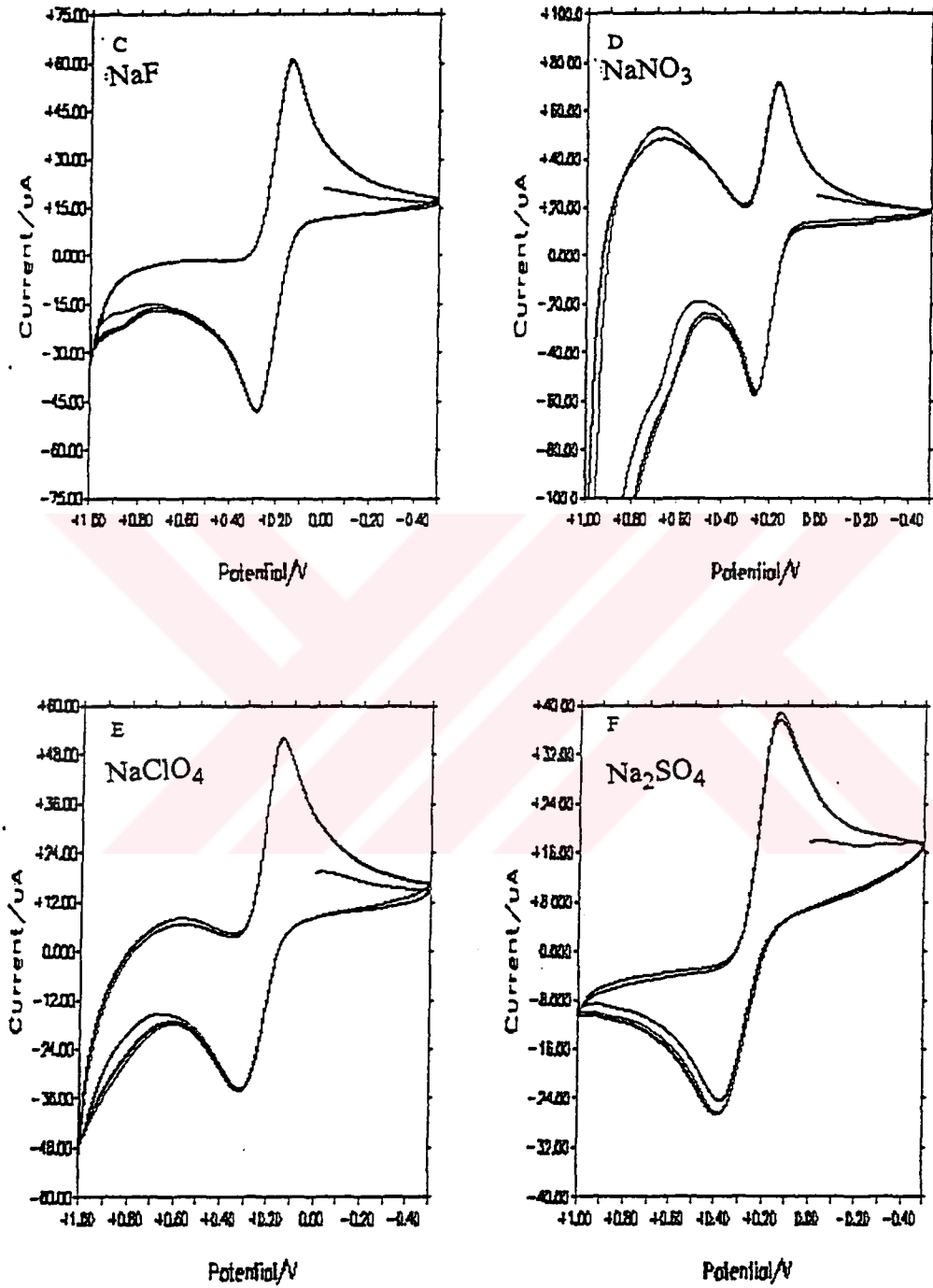
Demirin siyanür iyonu ile oldukça kuvvetli kompleksler vermesi nedeniyle ferro/ferri siyanür'ün 3-MTF polimer elektrot üzerinde sıyırma voltametri ile analizinin ilginç olacağı düşünülmüş ve bu nedenle öncelikle bu türlerin anılan polimer elektrotta çevrimli voltametrik davranışları araştırılmıştır. Çıplak elektrot olarak altın karşılaştırma için esas alındığında değişik elektrolitler içinde doğal pH'larda (-0.50)-(+1000) mV aralığında alınan çevrimli voltamogramlarda NaCl içinde alınan voltamogramın çıplak elektrottakine çok benzediği görülmüştür. Üstelik polimer filmlerin bu elektrolitte şartlandırılmasında oldukça düşük zemin akımlarına ulaşılabildiği dikkate alınarak NaCl'ün zemin elektrolit olarak seçilmesine karar verilmiştir. Ferro/ferri siyanür çiftinin Au ve polimer elektrotlarda çeşitli elektrolitlerdeki çevrimli voltamogramları Şekil 3.11'de gösterilmiştir.



Şekil 3.11  $10^{-2}$  M  $Fe(CN)_6^{3-}$ 'ün çevrimli voltamogramları

- A) Pt elektrot NaCl içinde. Diğerler polimer elektrotlar: B) NaCl, C) NaF,  
D)  $NaNO_3$ , E)  $NaClO_4$ , F)  $Na_2SO_4$





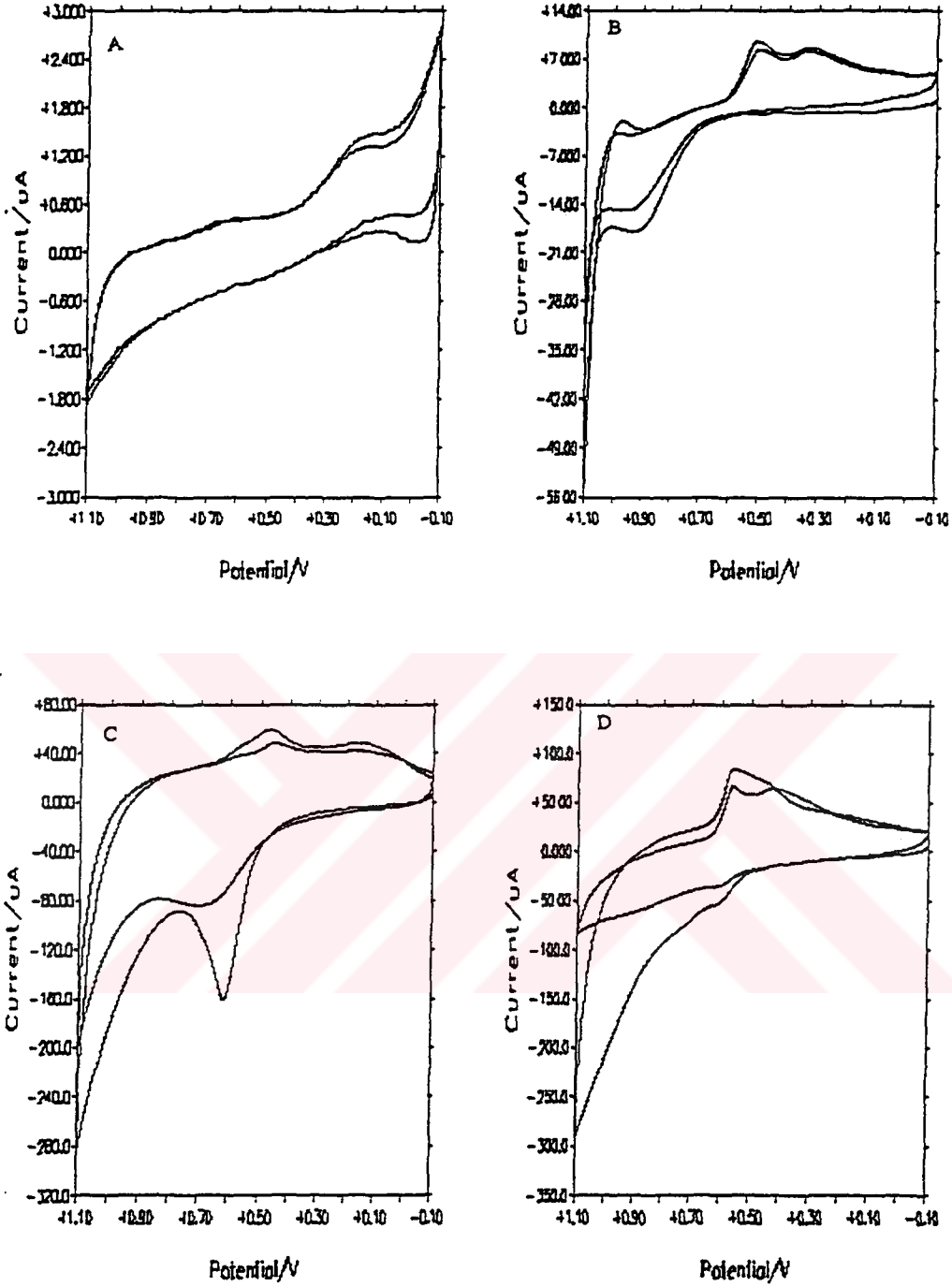
Şekil 3.11 (devam)

Ancak, öte yandan  $10^{-4}$  M  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$  çözeltisinin 600-(-250) mV aralığında gerek pozitif, gerekse negatif doğrultuda uygulanan DPV ile oldukça şiddetli ve keskin pikler elde edilmesi nedeni ile bu analitin polimer elektrotta duyarlıkla tayin edilebileceği düşünülmüştür. Ancak,  $10^{-4}$  M ve hatta daha derişik çözeltilerle katodik ya da anodik doğrultuda yapılan sıyırma deneylerinde 300 s toplama süresi için dahi bir pike rastlanmamıştır. Bu sonuçlar anılan türlerin film içinde veya yüzeyinde toplanmadığını, bu nedenle bu analitin 3-MTF polimer elektrotla sıyırma analizinin mümkün olmadığını ortaya koymuştur.

### 3.5 Antimonun Sıyırma Voltametrik Analiz İmkanlarının Araştırılması

Antimon çevre kimyası açısından analizi önemli olan bir türdür. Bunun polimer elektrotlarla sıyırma analizinin mümkün olup olmadığını araştırmak üzere önce çevrimli voltametrik davranışı gözlenmiştir.

Antimon,  $\text{SbCl}_3$  tuzundan ancak derişik asit veya bazda çözülen hazırlanabilmekte, seyreltildiğinde ise hidrolizlenerek beyaz bir çökelek oluşturmaktadır. Bu nedenle çevrimli voltametri deneyleri 3 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  çözeltisinde yapılmıştır.  $10^{-2}$  M  $\text{SbO}_3^{-3}$  varlığında çıplak Pt elektrotta çok belirgin olmayan indirgenme ve yükseltgenme piklerine rastlanmıştır ise de aynı şartlarda 3-MTF polimer elektrotlarla alınan voltamogramlarda ilk dönüşümde zemin elektrolitinden kaynaklanan bir yükseltgenme piki görülmüş fakat,  $\text{SbO}_3^{-3}$  türünün herhangi bir indirgenme veya yükseltgenme pikine rastlanmamıştır (Şekil 3.12).



Şekil 3.12 A) 3 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'ün Pt elektrottaki CV'si, B) 3 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içinde 10<sup>-2</sup> M SbO<sub>3</sub><sup>-3</sup>'in Pt elektrottaki CV'si, C) 3 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'ün polimer elektrottaki CV'si, D) 3 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içinde 10<sup>-2</sup> M SbO<sub>3</sub><sup>-3</sup>'in polimer elektrottaki CV'si.

#### 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Poli-3-metiltiyofen polimer elektrodu ile yapılan deneylerde genel olarak gözlenen sonuçlar şunlardır:

Çevrimli voltametri deneylerinden çıkarılan sonuç elektroaktif maddelerin polimer elektrotlardaki pik konumları, redoks reaksiyonu pH'ya bağlı olmasa bile, zemin elektrolit türü ile pH'sına çok bağlı olmaktadır. Polimer elektrodun bu davranışını teorik düzeyde açıklamak oldukça güçtür. Ancak, farklı zemin elektrolit anyonlarının polimer filme katılması ile film iletkenliğinin farklı ölçülerde değiştiği, bunun sonucu olarak elektrodun elektrokataliz yeteneğinin etkilendiği söylenebilir.

Film kalınlığının filmin kitle elektrolizi ile eldesinde elektroliz süresi ile, çevrimli voltametri ile eldesinde çevrim sayısı ile kontrol edildiği varsayılarak film kalınlığının analit pik konum ve şiddeti üzerine etkisi incelendiğinde kesinliği çok yüksek olmayan sonuçlara ulaşılmaktadır. Bunun nedeni olarak buradaki etkili faktörün sadece film kalınlığı olmadığı, filmin büyüme ve şartlandırma koşullarının film morfolojisini etkilediği, dolayısı ile sonuçların etkilendiği ileri sürülebilir. Film morfolojisini etkileyen değişkenler büyük olasılıkla filmin oluşturulduğu çözeltinin bileşimi, elektroliz hücresinin dizaynı ve elektrotların elektrolizden önce tabi tutulduğu fiziksel ve kimyasal işlemlerdir. Bu değişkenler büyük bir titizlikle her film büyütme işleminde sabit tutulmaya çalışıldı ise de özellikle elektrot yüzeyinin mikroskobik özelliklerini her defasında aynı duruma getirebilmek işlemsel olarak son derece güçtür. Bu nedenle mikroskobik özellikleri farklı olan yüzeylerde polimerizasyon zincir reaksiyonunun her defasında, küçük farklılıklarla da olsa, değişik mekanizmalar üzerinden ve farklı derecelerde ilerlediği öne sürülebilir. Polimer film elektrotlarla yapılan çalışmalarda film kalınlığı ve morfolojisinin sabit tutulması için bu büyüklüklerin hangi faktörlerden ne ölçüde etkilendiğinin daha sistematik bir araştırılma ile ele alınması gerektiği sonucuna varılmıştır.

Sıyırma voltametrik analiz deneyleri ise şu sonuçları ortaya koymaktadır:

Herhangi bir analitin polimer elektrotta yanıt veriyor olması o analitin mutlaka film elektroda katılabileceği ve böylece önderiştirmenin mümkün olabileceği anlamına gelmemektedir. Örneğin iyodür, muhtemelen triiyodür halinde filme katıldığı halde, ferro/ferri siyanür çiftinden herhangi biri filme katılmamaktadır. Bu nedenle yükseltgenmiş hali anyonik yapıda olan çok sayıda türün polimer filme katılma imkanlarının daha sistemli bir şekilde araştırılması yerinde olacaktır. Fakat öte yandan, polimer film elektrotlarla toplama basamağı olmaksızın, yani sadece DPV modunda çıplak elektroda kıyasla oldukça yüksek yanıtlar elde edilebilmektedir.

İyodürün sıyırma voltametrik analizi  $10^{-7}$  M kadar düşük derişimlerin tayin edilebileceğini ortaya koymaktadır. Bu, yeterince düşük bir derişim olmamakla birlikte civa damla elektrodunun bulunmadığı hallerde polimer elektrodun sıyırma analizi için düşünölebileceğini ortaya koymaktadır.

Sıyırma voltametrik analizde düşük derişimlerdeki iyodür pikinin gözlenebilmesi için filmin şartlandırılmasının gerekliliğı açıkça ortaya çıkmıştır. Şartlandırma, film elektrodun uygun bir zemin elektrolit içinde DPV veya DPSV modlarında birkaç kez muamelesi ile yapılmaktadır.

İyodür pik şiddetinin film kalınlığı ile belli bir dereceye kadar lineer sayılabilecek bir şekilde arttığı ancak, film kalınlığı arttıkça yanıtlardaki sapmaların büyüdüğü ve filmde dökölmeler ve çatlamalar olduğu ortaya çıkmaktadır. Bu denemede çevrimli voltametrik teknik ile 6 tam dönüşüm sonunda elde edilen filmlerin yukarıda sayılan olumsuzlukları göstermeyen en uygun film kalınlığı olduğu anlaşılmıştır.

## KAYNAKLAR

1. Randles, J. E. B., *Trans. Faraday Soc.*, 48, 828 (1952).
2. Randles, J. E. B. ve Somerton, K. W., *Trans. Faraday Soc.*, 48, 937 (1952).
3. Nagy, G.; Gerhardt, G. A.; Oke, A. F.; Rice, M. E.; Adams, R. N.; Moore, R. B.; Szentirmay, M. N. ve Martin, C. R., *J. Electroanal. Chem.*, 188, 85 (1985).
4. Tse, D. C.-S. ve Kuwana, T. *Anal. Chem.*, 50, 1315 (1978).
5. Murrey, R. W. *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 14, 145 (1984).
6. Merz, A. ve Bard, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* 100, 3222 (1978).
8. Bettelheim, A.; White, B. A.; Raybuck, S. A. ve Murrey, R. W. *Inorg. Chem.*,
9. Pickup, P. G. ve Murrey, R. W. *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 4510 (1983).
10. Bull, R. A.; Fan, F. R. ve Bard, A. J. *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 687 (1984).
11. Chao, S.; Robbins, J. L. ve Wrighton, M. S., *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 181 (1983).
12. Umana, M. ve Waller, J., *J. Anal. Chem.*
13. Oyama, N., Anson, F. C., *J. Electrochem. Soc.*, 127, 247 (1980).
14. Slater, J. M. ve Watt, E. J., *Anal. Proc.*, 26, 397-399 (1989).
15. Foulds, N. C. ve Lowe, C. R. J., *Chem. Soc., Faraday. Trans. 1.*, 82, 1259-1264, (1986).
16. Dubinin, A. G., Li, F., Li, Y., ve Yu, J., *Bioelectrochem. Bioenerg.*, 25, 131-135, (1991).
17. Fortier, G., Beliveau, R., Leblond, E., ve Belanger, D., *Anal. Lett.*, 23, 1607-1619, (1990).
18. Geise, R. J., Adams, J. M., Barone, N. J., ve Yacynych, A. M. *Biosens. Bioelectron.*, 6, 151-60, (1991).
19. Hale, P. D., Boguslavsky, L. I., Inagaki, T., Karan, H. S. ve Skotheim, T. A., *Anal. Chem.*, 63, 677-682, (1991).
20. Jin, L.; Su, R. ve Frang, Y., *Fenxi. Shiyanshi*, 9, 12-15 (1990).

21. Gao, Z.; Li, P. ve Zhao, Z., *Microchem. J.*, 43, 121-132 (1991).
22. Hoyer, B.; Florence, T. M. ve Batley, G. E., *Anal. Chem.*, 59, 1608-1614 (1987).
23. Wang, Y. ve Dong, S., *Fenxi. Huaxue.*, 16, 216-219. 235 (1988).
24. Dong, S. ve Wang, Y. *Anal. Chim. Acta*, 212, 341-347 (1988).
25. İmisides, M. D., O'-Riordan, D. M. T., ve Wallace, G. G. *Anal. Lett.*, 21, 1969-1986(1988).
26. Cui, S., Piao, C., ve Jin, D. *Fenxi. Huaxue.*, 19, (1992).
27. Portnyagina, E., Stromberg, A. G., ve Kaplin, A. A. *Zh. Anal. Khim.*, 39.
28. Jing, L., Wei, R., ve Fang, Y. *Fenxi. Shiyanshi.*, 9, 5-9 (1990).
29. Wang, J. ve Li, R., *Anal. Chem.*, 61, 2809-11 (1989).
30. Wang, J., Lin, M. S., *J. Electroanal. Chem.*, 273, 231-42 (1989).
31. Xue, Z. L., Karagözler, A. E., Russel, G. C., Zimmer, H., ve Mark, H. B., *Anal. Chim. Acta.*, 237, 317-324 (1990).
32. Florence, T. M., *J. Electroanal. Chem.* 35, 237 (1972).
33. Perone, S. P., Mueller, T. R., *Anal. Chem.* 37, 2 (1965).
34. Florence, T. M., *Anal. Chim. Acta*, 141, 73 (1982).
35. Batley, G. E., *Anal. Chim. Acta*, 124, 121 (1981).
36. Lund, W., ve Salberg, M. *Anal. Chim. Acta*, 76, 131 (1975).
37. Figura, P., ve McDuffie, B., *Anal. Chim. Acta*, 51, 121 (1979).
38. Edmonds, T. E., Guogang, P., ve West, T. S., *Anal. Chim. Acta*, 120, 41 (1980).
39. Bhat, G. A., ve Weber, J. H., *Anal. Chim. Acta* 141, 95 (1982).
40. Kinard, J. T., *Anal. Lett.* 10(14), 1147 (1977).
41. Oehme, M., Lund, W., ve Jonsen, J., *Anal. Chim. Acta*, 100, 389 (1978).
42. Lund, W., ve Eriksen, R., *Anal. Chim. Acta*, 107, 37 (1979).
43. Chittleborough, G., ve Steel, B. J., *Anal. Chim. Acta*, 119, 235 (1980).
44. Konanur, N. K., ve Vanloon, G. W., *Talanta*, 24, 184 (1977).

45. Karpinski, Z. J. Polosak, A., ve Kublik, Z., *Anal. Chim. Acta*, 120, 55 (1980).
46. Jhonson, D. C. ve Allen, R. E., *Talanta*, 20, 305 (1973).
47. Kiekens, P., Verbeeck, R. M. H., Donche H., ve Temmerman, *E. Anal. Chim. Acta*, 127, 251 (1981).
48. Schieffer, G. W., ve Blaedel, W. J., *Anal. Chem.*, 50, 99 (1978).
49. Monama, T., ve Duyckaerts, G., *Anal. Lett.*, 12, 219 (1979).
50. Forbes, S., Bounds, G. P., West, T. S., *Talanta*, 26, 473 (1979).
51. Shimizu, K., ve Osteryoung, R. A., *Anal. Chem.*, 53, 584 (1981).
52. Sadana, R. S., *Anal. Chem.*, 55, 304 (1983).
53. Anderson, L., Jagner, D. ve Josefson, M., *Anal. Chem.*, 54, 1371 (1982).
54. Jagner, D., Josefson, M., Westerlund, S., ve Aren, K., *Anal. Chem.*, 53, 1406 (1981).
55. Christensen, J. K., Kryger, L., ve Pind, N., *Anal. Chim. Acta*, 141, 131 (1982).
56. Coetzee, J. F., Hussam, A., ve Petrick, T. R., *Anal. Chem.*, 55, 120 (1983).
57. Hu, A., Dessy, R. E., ve Graneli, A., *Anal. Chem.*, 55, 320 (1983).
58. Tourillon, G., *Handbook of conducting polymers*, 1, 293-350 (1986).
59. Lane, R. F., Hubbard, A. T., *J. Phys. Chem.*, 77, 1401 (1973).
60. Collman, J. P., Denisevich, P., Konai, Y., Morrocco, M., Coval, C., Anson F. C., *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 6027 (1980).
61. Tomi, T.-T., Liu, H. Y., Weaver, M. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 1233 (1984).
62. Albery, J. W., Eddowes, M. J., Hill, H. A. O., Hillman, A. R., *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 3904, (1981).
63. Lenhard, J. R., Rocklin, R., Abruna, H., Willman, K., Kuo, K., Nowak, R., Murrey, R. W., *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 7870 (1981).
64. Wrighton, in *Catalysis and Electrocatalysis*, Miller, J. S., Ed., ACS Symposium Series, 192, 99 Washington, D. C., (1982).
65. Watkins, B. J., Behling, J. R., Kariv, E., Miller, L. L., *J. Am. Chem. Soc.* 97,



- 3549 (1975).
66. Anson, F. C., Ohsaka, T., Saveant, J.-M., *J. Am. Chem. Soc.* 105, 4883 (1983).
67. White, H. S., Leddy, J., Bard, A. J., *J. Am. Chem. Soc.* 104, 4801 (1983).
68. Kanazawa, K. K., Diaz, A. F., Geiss, R. H., Gill, W. D., Kuak, J. F., Logan, J. A., Rabolt, J. F., Street, G. B., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 854 (1979).
69. Reed, R. A.; Geng, L.; Murrey, R. W., *J. Electroanal. Chem.*, 208, 185 (1986).
70. Guadalupe, A. R., Abruna, H. D., *Anal. Chem.*, 57, 142 (1985).
71. Komori, T., Nonaka, R. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 5690 (1983).
72. Krishan, M., White, J. R., Fox, M. A., Bard, A. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 7002 (1983).
73. Baldwin, R. P., Christensen, J. K., Kryger, L., *Anal. Chem.*, 58, 1790 (1983).
74. Kunter, W., Meyer, T. J., Murrey, R. W., *J. Electroanal. Chem.*, 195, 375 (1985).
75. Ghosh, P. K., Bard, A. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 5691 (1983).
76. Murrey, C. G., Nowak, R. J., Rolison, D.R.,\*\*\* 164, 205 (1984).
77. Tourillon, G., Garnier, F., *J. Elektroanal. Chem.*, 161, 51 (1984).
78. Afanas'ev, V. L., Nazarova, I. B., Khidekel, M. L., *Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser. Khim.* 1687 (1980), *Chem. Abstr.* 94, 4306 (1981).
79. Genies, E. M., Bidan, G., Diaz, A. F., *J. Electroanal. Chem.* 149, 101 (1983).
80. Bargon, J., Mohmand, S., Watman, R. J., *IBM J. Res. Dev.* 27, 330 (1983).
81. (a) Hotta, H., Hosaka, T., Shimotsuma, W., *J. Chem. Phys.*, 80, 954 (1984).  
(b) Hotta, H., Hosaka, Soga, M., Shimotsuma, W., *Synth. Met.*, 9, 87 (1984)
82. Tourillon, G., Garnier, F., *J. Phys. Chem.* 87, 2289 (1983).