



T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**6-(FERROSENİL)HEGZANTİYOL'ün ALTIN
ELEKTROT YÜZEYİNDEKİ ELEKTROKİMYASAL
ETKİSİNİN ve ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Tuğçe GÖVER

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Aralık-2011
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Tuğçe GÖVER tarafından hazırlanan “6-(ferrosenil)hegzantiyol’ ün Altın Elektrot Yüzeyindeki Elektrokimyasal Etkisinin ve Özelliklerinin İncelenmesi” adlı tez çalışması 02/12/2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan

Doç. Dr. Mahmut KUŞ

Danışman

Doç. Dr. Zafer YAZICIGİL

Üye

Yrd. Doç. Dr. Nuriye KOÇAK

İmza

.....

.....

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Bayram SADE
FBE Müdürü

Bu tez çalışması BAP tarafından 10201013 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Tuğçe GÖVER

Tarih:

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

6-(FERROSENİL)HEGZANTİYOL'ÜN ALTIN ELEKTROT YÜZEYİNDEKİ ELEKTROKİMYASAL ETKİSİNİN ve ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Tuğçe GÖVER

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Zafer YAZICIGİL

2011, 60 Sayfa

Jüri

Doç. Dr. Zafer YAZICIGİL
Doç. Dr. Mahmut KUŞ
Yrd. Doç. Dr. Nuriye KOÇAK

Bu çalışmada, 6-(ferrosenil)hegzantiyol'ün elektrokimyasal davranışları susuz ortamda altın elektrot yüzeyinde dönüşümlü voltametri tekniği ile incelenmiştir. Çalışmanın susuz ortamda gerçekleştirilmesinden dolayı çalışma ortamı olarak 0,1 M tetrabütülamonyum tetrafloroborat içeren asetonitril çözeltisi kullanılmıştır. Çalışmaya ait optimum şartlar -0,2/+0,5 V potansiyel aralığı, 100 mV/s tarama hızı ve 30 döngü olarak belirlenmiştir. Bu şartlarda işleme tabi tutulmuş altın elektrot yüzeyinin özellikleri dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi teknikleriyle redoks problemler varlığında ve temas açısı ölçüm tekniği ile incelenmiş, veriler yalnız altın elektrot yüzeyi ile karşılaştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: 6-(ferrosenil)hegzantiyol, Altın elektrot, Dönüşümlü Voltametri, Elektrokimyasal İmpedans, Temas Açısı Ölçümü.

ABSTRACT

MS THESIS

THE INVESTIGATION of ELECTROCHEMICAL EFFECT and PROPERTIES of 6-(FERROCENYL)HEXANETHIOL on GOLD ELECTRODE SURFACE

Tuğçe GÖVER

**THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF
SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
IN CHEMISTRY DEPARTMENT**

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Zafer YAZICIGİL

2011, 60 Pages

Jury

Assoc.Prof.Dr. Zafer YAZICIGİL

Assoc.Prof.Dr. Mahmut KUŞ

Asst. Prof. Dr. Nuriye KOÇAK

In this study, the electrochemical studies of 6-(ferrocenyl)hexanethiol on gold electrode surface was realized in nonaqueous solution with cyclic voltammetry technique. The 0,1 M tetrabutylammonium tetrafluoroborat in acetonitrile solution was used in nonaqueous media experiments. As optimum conditions of studies was realized in -0.2/+0.5 V potential range, 100 mV/s scan rate as 30 cycle. This gold electrode surface was investigated with cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy technics in the presence of redox probes and contact angle measurement technic. The results was compared with bare gold electrode surface.

Keywords: 6-(ferrocenyl)hexanethiol, Contact Angle Measurement, Cyclic Voltammetry, Electrochemical Impedance, Gold Electrode.

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden Doç. Dr. Zafer YAZICIGİL danışmanlığında tamamlanarak, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur.

Yüksek lisans tezimi yöneten ve çalışmamın her safhasında yakın ilgisini ve yardımlarını esirgemeyen değerli danışman hocam Doç. Dr. Zafer YAZICIGİL'e sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışma sürecimde manevi desteklerinin yanı sıra her tür soruma yanıt bulmamda yardımcı olan Arş. Gör. Mustafa ÖZMEN, Tolga DURAN, Mükerrrem FINDIK ve Asuman UÇAR 'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışmasını 10201013 Numaralı proje ile maddi olarak destekleyen S. Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğüne teşekkür ederim.

Ayrıca, tez çalışmalarım süresince maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, her zaman yanımda olan anneme, babama ve kardeşime sonsuz teşekkür ederim.

Tuğçe GÖVER
KONYA-2011

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR	ix
1. GİRİŞ	1
1.1. Elektrokimyanın Kısa Geçmişi	2
1.2. Elektrokimyasal Olaylarda Kütle Aktarım Yolları	3
1.3. Elektrokimyasal Tabakalar	3
1.4. Elektroanalitik Yöntemler ve Sınıflandırılması	4
1.4.1. Voltametri ve voltametrimin esasları	7
1.4.1.1. Voltametrizde uyarma sinyalleri	8
1.4.1.2. Dönüşümlü Voltametri (CV)	11
1.4.1.3. Diferansiyel puls voltametrisi (DPV)	19
1.4.1.4. Kare dalga voltametrisi	19
1.4.1.5. Sıyırma voltametrisi	20
1.5. Elektrokimyasal Ölçümlerde Temel İşlemler	20
1.5.1. Elektroanaliz	20
1.5.2. Enstrümantasyon	21
1.5.3. Voltametrizde kullanılan çalışma elektrotları	22
1.5.4. Voltametrizde kullanılan referans elektrotlar (Karşılaştırma elektrotları)	25
1.5.5. Voltametrizde kullanılan yardımcı elektrotlar	26
1.6. Elektrotların Yüzey Modifikasyonu	26
1.6.1. Modifikasyon	26
1.6.2. Modifiye elektrotlar	27
1.7. Ferrosen	30
1.8. Yüzey Analizi	31
1.8.1. Temas açısı	31
1.8.2. Temas açısı ölçümleri	32
1.8.3. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS)	32
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	34
3. MATERYAL VE YÖNTEM	37
3.1. Kullanılan Diğer Kimyasal Maddeler ve Çözeltilerin Hazırlanması	37
3.2. Kullanılan Cihaz ve Malzemeler	37
3.3. Dönüşümlü Voltametrizde Kullanılan Elektrotların Hazırlanması ve Temizlenmesi	38
3.4. Çözücü ve Destek Elektrolit Seçimi	39
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA	40

4.1. Ferrosen ve 6-(ferrosenil)hegzantiyol'un Altın Elektrot Yüzeyindeki Elektrokimyasal Davranışının Dönüşümlü Voltametri Tekniği ile İncelenmesi.....	40
4.2. Yalın Au, Ferrosen/Au ve 6FcHT/Au Yüzeylerin Elektrokimyasal Karakterizasyonu	44
4.2.1. Dönüşümlü voltametri tekniği ile karakterizasyon.....	44
4.2.2. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ile karakterizasyon.....	49
4.2.3. Temas açısı ölçüm tekniği ile karakterizasyon.....	52
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	54
5.1. Sonuçlar	54
5.2. Öneriler	55
6. KAYNAKLAR.....	56
ÖZGEÇMİŞ	60

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

- A:** Elektrodun yüzey alanı, cm^2
Au: Altın
C₀: O türünün ana çözelti konsantrasyonu, mol/cm^3
C₁₆H₂₂FeS: 6-(ferrosenil)hegzantiyol
CH₃CN: Asetonitril
D: Difüzyon katsayısı, cm^2/s
D₀: O Türünün difüzyon katsayısı, cm^2/s
E: Potansiyel, V
E₁: Başlangıç potansiyeli, V
E_p: Pik potansiyeli, V
E_p^a: Anodik pik potansiyeli, V
E_p^k: Katodik pik potansiyeli, V
E_{p/2}: Yarı pik potansiyeli, V
E_{1/2}: Yarı dalga potansiyeli, V
F: Faraday sabiti, C/mol
Fe(C₅H₅)₂: Ferrosen
Fe(CN)₆⁻³: Ferrisiyanür iyonu
Fe(CN)₆⁻⁴: Ferrosiyanür iyonu
G: İletkenlik
I: Akım
i_d: Limit difüzyon akımı
i_p: Pik akımı, Amper, A
i_p^a: Anodik pik akımı, A
i_p^k: Katodik pik akımı, A
n: Aktarılan elektron sayısı
ppb: Milyarda bir
ppm: Milyonda bir
Pt: Platin
R: Direnç
t: Zaman, s
v: Tarama hızı, V/s
Q: Yüzey kaplanma oranı
α: Elektrot reaksiyonunun transfer katsayısı
γ_{lv}: sıvı - buhar fazı arasındaki ara yüz gerilimi
γ_{sl}: katı - sıvı fazı arasındaki ara yüz gerilimi
γ_{sv}: katı - buhar fazı arasındaki ara yüz gerilimi
θ: Temas açısı
ΔA: Katı üzerine temas eden sıvının alanındaki değişim
ΔE: Puls genişliği
ΔG^s: Serbest yüzey enerjisindeki değişim

Kısaltmalar

- 6FcHT:** 6-(ferrosenil)hegzantiyol
BAS: Bioanalytical System
BR: Britton-Robinson
CE: Kimyasal- Elektrokimyasal Mekanizma

CNT: Karbon nanotüp
CPE: Sabit faz elemanı
CV: Dönüşümlü Voltametri
ÇE: Çalışma Elektrodu
DCE: Damlayan cıva elektrodu
DKE: Doygun Kalomel Elektrot
DPV: Diferansiyel Puls Voltametrisi
EC: Elektrokimyasal-Kimyasal Mekanizma
ECE: Elektrokimyasal-Kimyasal-Elektrokimyasal Mekanizma
EIS: Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi
LB: Langmuir–Blodgett
ms: Milisaniye
mV: Milivolt
PVF: Polivinilferrosen
PVP: Polivinilpiridin
RE: Referans Elektrot
SAM: Kendiliğinden Oluşan Tek Tabaka
SHE: Standart Hidrojen Elektrot
TBATFB: Tetrabütülamonyumtetrafloraborat
V: Volt
YE: Yardımcı Elektrot

1. GİRİŞ

Analitik kimya, ayırma, teşhis ve bir madde numunesindeki bileşenlerin bağlı miktarlarının tayiniyle ilgilidir. Kalitatif analiz, numunedeki türlerin kimyasal olarak belirlenmesiyle uğraşır. Kantitatif analiz, bir veya daha fazla türün ya da analitin bağlı miktarını sayısal olarak belirler. Bir kantitatif analiz yapılmadan önce kalitatif bir bilgi gerekir. Ayırma basamağı genellikle hem kalitatif hem de kantitatif bir analizin gerekli bir kısmıdır.

Analitik Kimya, bilimin gelişmesinde önemli bir rol oynamıştır. Bir yandan sağlık, çevre, endüstri, adli tıp gibi alanların artan ihtiyaç ve talepleri bu gelişmeleri zorlarken diğer yandan da elektronik teknolojisindeki yenilikler, bu ihtiyaç ve talepleri karşılamak için yeni imkânlar sunmuştur. Analitik kimya, sanayi, tıp ve bütün bilimlerdeki uygulamaları ile her alanda kullanılır. Çevremizde gördüğümüz birçok alanda nicel ve nitel ölçüm sonuçlarını değerlendirerek, yaşam kalitesini arttırmaya yönelik gelişmelere açık, ekonomik gelişmelere de cevap verebilen bir bilimdir. Analitik kimya, malzeme biliminden, tıp alanına kadar birçok bilim dalının gelişmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Bu gelişmeleri incelemek için yüzey kimyası ve elektrokimyasal teknikler oldukça önemli bir rol oynamaktadır. Nanoteknoloji alanındaki gelişmeler ile spektroskopik tekniklerin hızla değişen hassasiyet ve görüntüleme derecesi bu alanda yapılan çalışmaları hızlandırmıştır. Bu doğrultuda elde edilen çeşitli yüzeyler, çeşitli yöntemler ile karakterize edilerek istenen özellikte modifiye yüzeyler elde edilmiştir. Bu yüzeylerden yararlanılarak tıbbi ve kimyasal numunelerin daha yüksek hassasiyetle, daha düşük maliyetlerle ve ppm veya ppb seviyesindeki konsantrasyonlarda bile rahat bir ölçümü sağlanmıştır. Bunun yanı sıra elde edilen modifiye yüzeyler incelenerek, metalurji alanında da önem teşkil eden gelişmelere neden olmuştur (Skoog, 1996).

Analitik Kimya; günümüzde organik, inorganik ve biyolojik türlere karşı duyarlı modifiye elektrotların geliştirilmesi ve bu materyallerin uygulama alanlarının belirlenmesi gibi daha farklı araştırma alanlarında etkin olmaya başlamıştır. Eskiden analitik amaçlı çalışmalarda kullanılabilecek elektrot materyalleri karbon esaslı malzeme ve metallerle sınırlı iken yapılan yeni çalışmalarda, özellikle birden fazla bileşen içeren karışımların, herhangi bir ayırma işlemine gerek duyulmadan analizi için yeni elektrotlar geliştirmek amaçlanmaktadır (Büyükçelebi, 2009).

Bu çalışmada 6-(ferrosenil)hegzantiyol'ün (6FcHT), altın elektrot yüzeyindeki elektrokimyasal davranışları elektrokimyasal ve spektroskopik tekniklerle incelenmiştir. Çalışmada, 6FcHT maddesinin analitik saflıkta olması, kullanılan cam ve diğer malzemelerin temiz olması ve çözelti ortamından geçirilen gazın yüksek saflıkta olmasına dikkat edilmiş ve istenmeyen bir safsızlık oluşturulmamasına özen gösterilmiştir. Ayrıca çözelti hazırlarken tartımlar için kullanılan hassas terazinin, farklı pH'larda çözelti hazırlarken kullanılan pH metrenin, modifikasyon ve karakterizasyon işleminde kullandığımız cihazların kalibrasyonuna dikkat edilmiştir.

1.1. Elektrokimyanın Kısa Geçmişi

Elektrik akımının yapıtaşı olan elektronlar, özellikle de değerlik elektronları, maddelerin ayırt edici özelliklerini de belirlediğinden, bilim sahnesinde elektrik ile kimyanın buluşması kaçınılmazdır. Nitekim Volta, 1793 yılında iki farklı metal arasına nemli kağıt yerleştirerek elektrik üretmiştir. Ardından, bu ilkel pil kullanılarak suyun elektrolizi gerçekleştirilmiş ve kimya tarihinin bu en önemli deneyleri sonucunda hidrojen ve oksijen atomlarının pozitif ve negatif elektrik yükleri ile ilişkisi ve bu yüklerin de atomlar arası bağların kaynağını oluşturduğu gerçeği açığa çıkmıştır. 1812 yılında Berzelius; metallerin pozitif, ametallerin ise negatif yükler taşıdığını öne sürmüş ve yüklü taneciklere gezgin anlamına gelen iyon adını vermiştir.

Bu arada elektrik enerjisinin kimyasal dönüşümündeki rolünü inceleyen Davey'nin asistanı Faraday ise çözültiden geçen elektrik yükü ile elektroliz ürününün miktarı arasındaki ilişkiyi ortaya çıkarmış ve günümüz elektrokimyasının temellerini atmıştır; ancak tarih sahnesindeki bu büyük çıkışlarına karşın elektrokimya, çözelti içi olayları açıklayacak iyon çapları ve iyon-çözücü, iyon-iyon etkileşimleri gibi olaylar henüz tam olarak aydınlatılmadığından, zaman içinde gelişimini daha yavaş sürdürmüş ve diğer alanlardaki gelişmeleri beklemiş, bu arada bu alanlara da ışık tutmuştur.

Günümüzde ise piller, yakıt hücreleri, korozyon önleme, elektroliz gibi araştırma ve uygulama alanlarını oluşturan elektrokimya, gelecekte de kimyanın temeli olan atom ve molekül düzeyindeki bakış açısı ile yaşam bilimleri ve fonksiyonlarını inceleme ve modellemede köprü olmaya ve bunları da aşarak yeni ufuklar açmaya devam edecektir. Bu nedenle elektrokimya kuramları ve uygulamalarıyla bir bütün olarak algılanmalıdır (Nişli, 2010).

1.2. Elektrokimyasal Olaylarda Kütle Aktarım Yolları

Bir elektrot, sadece elektrot yüzeyindeki çok ince bir çözelti tabakasında etkin olabilmektedir; ancak Faradayik bir akım, ana çözeltilerden elektrot yüzeyine reaksiyona giren türlerin devamlı aktarımını gerektirir. Bir elektrokimyasal hücrenin çalışması sırasında iyonlar veya moleküller ana çözeltilerden yüzey tabakaya (yani elektrot yüzeyine) veya yüzey tabakadan ana çözeltilere **konveksiyon (karıştırma)**, **elektriksel göç** ve **difüzyon** olmak üzere üç yöntem ile aktarılırlar (Şekil 1. 1.).

1-Konveksiyon: Sıcaklık veya yoğunluk farkıyla, elektrot yüzeyinden geçen çözeltinin akışı gibi doğal olarak meydana gelen bir kütle aktarım yolu olmakla beraber aynı zamanda karıştırma ve çalkalama sonucunda ortaya çıkan mekanik hareket ile de meydana gelen kütle aktarımını ifade etmektedir.

2- Elektriksel Göç: İyonlarla, yüklü elektrot arasındaki elektrostatik çekimden kaynaklanan iyonların hareketidir. Yani elektriksel alanın etkisiyle meydana gelen bir aktarım yoludur.

3- Difüzyon: Türlerin derişim farkı nedeniyle yaptıkları harekettir. Yani elektrot yüzeyindeki sıvı film ile çözelti arasındaki derişim farkından dolayı meydana gelen bir kütle aktarımıdır (Cin, 2007).

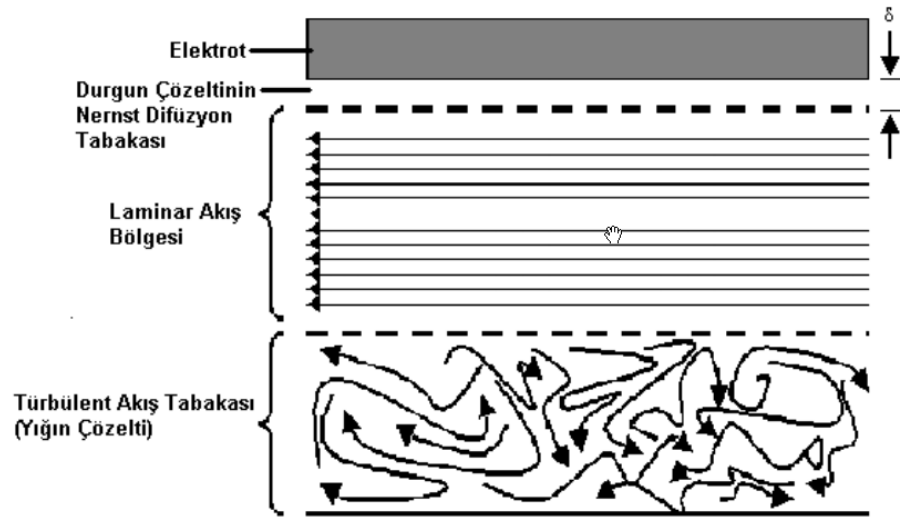


Şekil 1. 1. Kütle transfer modlarının şematik gösterimi (Demir, 2010)

1.3. Elektrokimyasal Tabakalar

Elektrokimyasal ölçüm yapılırken elektrot yüzeyi ile analit sıvısı arasında heterojen tabakalar meydana gelmektedir. Bunun nedeni elektrot, kendisine bitişik olan

çözelti tabakasındaki bir türe elektron verebilir veya o tabakadan elektron alabilir. Genel olarak karıştırılan sistemlerdeki heterojen tabakaların bileşimi Şekil 1. 2.' de görülmektedir.



Şekil 1. 2. Elektrot yüzeyindeki tabakaların şematize olarak gösterilmesi

Türbülent akış tabakası: Elektrottan uzak çözelti yığnında gözlenir.

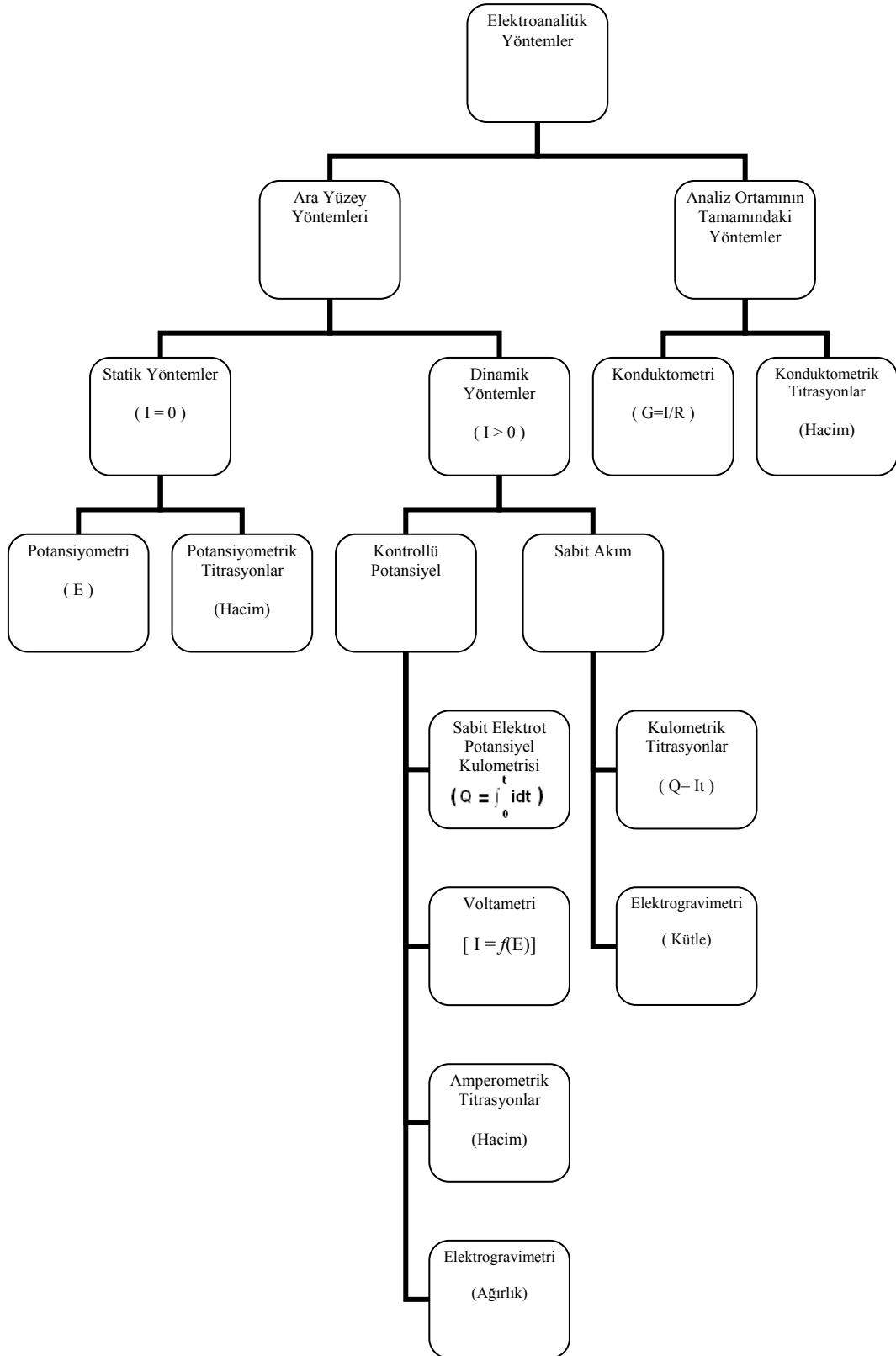
Laminer akış bölgesi: Yüzeye yaklaştığında bir laminer akışa geçiş olur. Laminer akışta sıvı tabakaları, elektrot yüzeyine paralel bir yönde birbirleri üzerinde kayarlar.

Nernst difüzyon tabakası: Elektrot yüzeyinden δ cm uzaklıktaki laminer akımın hızı, sıvı ile elektrot arasındaki sürtünmeden dolayı sıfıra yaklaşır ve bunun sonucunda da elektrot çevresinde ince, durgun bir çözelti tabakası oluşur. Genellikle bu çözelti tabakası, $10^{-2} - 10^{-3}$ cm kalınlığında olmaktadır (Cin, 2007).

1.4. Elektroanalitik Yöntemler ve Sınıflandırılması

Elektrokimyasal teknikler, var olan bir çözelti sistemine elektriksel bir etki uygulanması sonucunda, sistemin verdiği tepkinin ölçülmesi esasına dayanır. Genelde akım olarak verilen bu tepki, sistem özellikleri hakkında bilgi verir. Kullanılan tekniğin ismine bakılarak, sistemin verdiği tepkinin türü anlaşılabilir ve bütün elektrokimyasal tekniklerde potansiyel, akım ve zaman gibi parametreler bulunur ve tekniğin ismi bu parametrelere göre isimlendirilir ve kullanılacak teknik hakkında genel bir bilgi edinilebilir. Elektroanalitik tekniklerin sınıflandırılması için çeşitli metotlar vardır; ancak en yaygın sınıflandırma Şekil 1. 3.'de verilmiştir. Sınıflandırılan tekniklerin

büyük kısmı akımın veya potansiyelin kontrol edilebildiği tekniklerdir. Potansiyel ve akım kontrolünün esas olduğu bu tekniklerde, bu parametreler büyük genlikli veya küçük genlikli olarak uygulanır. Elektroanalitik teknikler ucuz ve seçici olması, az miktardaki numunelerin analizlerinin yapılabilmesi, alt tayin sınırının düşük olması, doğrusallık aralığının geniş olması ve çok farklı elektrotlarla çalışılabilmesi gibi üstünlükler açısından geniş kullanım alanlarına sahiptir. Belirtilen bu üstünlüklerinden dolayı, kalitatif analizler, kantitatif analizler, elektrot mekanizmalarını belirlenmesi, kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyon kinetiklerinin incelenmesi, adsorbsiyon olaylarının incelenmesi, denge sabitlerinin bulunması, difüzyon katsayılarının bulunması ve standart indirgeme potansiyellerinin belirlenmesi gibi kullanım alanları bulunmaktadır (Duran, 2009).



Şekil 1. 3. Yaygın elektroanalitik yöntemlerin özeti. Ölçülen büyüklükler parantez içinde verilmiştir. (I= akım, E= potansiyel, R= direnç, G= iletkenlik, Q= yük miktarı, t= zaman, hacim=standart çözelti hacmi, ağırlık=elektrokimyasal olarak biriktirilen türün ağırlığı) (Skoog ve ark., 2007)

1.4.1. Voltametri ve voltametrimin esasları

Voltametri, bir indikatör veya çalışma elektrodunun polarize olduğu şartlar altında, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak akımın ölçülmesinden faydalanarak analit hakkında bilgi edinilen bir grup elektroanalitik yöntemi kapsar. Genel olarak, voltametrde kullanılan çalışma elektrotları, polarizasyonu artırmak için, yüzey alanları çoğunlukla birkaç milimetre kare ve bazı uygulamalarda ise birkaç mikrometre kare veya daha küçük olan mikroelektrotlardır.

Voltametri, tam derişim polarizasyonu şartları altında bir elektrokimyasal hücrede oluşan bir akımın ölçülmesine dayanır. Buna karşılık, potansiyometrik ölçmeler, akımın sıfıra yaklaştığı ve polarizasyonun olmadığı şartlarda yapılır. Voltametri, derişim polarizasyonunun etkilerini en aza indirmek veya gidermek için tedbirlerin alındığı kulometriden farklılık gösterir. Ayrıca, voltametrde çok az analit tüketimi söz konusu iken, kulometride hemen hemen analitin tümü başka bir hale dönüştürülür. Tarihsel olarak, voltametri Çekoslovak kimyacı Jaroslav Heyrovsky tarafından 1920'lerin başında bulunan voltametrimin özel bir tipi olan polarografiden geliştirilmiştir. Voltametrimin hala önemli bir dalı olan polarografi, diğer voltametri tiplerinden çalışma mikroelektrodu olarak bir damlayan cıva elektrodu (DCE) kullanılması bakımından farklılık gösterir.

Voltametri, inorganik kimyacı, fizikokimyacı ve biyokimyacılarca, çeşitli ortamlarda meydana gelen yükseltgenme-indirgenme olaylarının, yüzeylerdeki adsorpsiyon olaylarının ve kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrot yüzeylerindeki elektron aktarım mekanizmalarının temel çalışmalarını kapsayan, analitik olmayan amaçlarla yaygın olarak kullanılmaktadır. Bir zamanlar voltametri (özellikle klasik polarografi), sulu çözeltilerdeki inorganik iyonların ve bazı organik türlerin tayinleri için kimyacılar tarafından kullanılan en önemli araçlardan biriydi; ancak 1950'lerin sonunda ve 1960'ların başında bu analitik uygulamaların birçoğu yerini çeşitli spektroskopik yöntemlere bıraktı ve voltametri, çözeltideki moleküler oksijenin tayini gibi bazı özel uygulamalar dışında daha az önemi olan bir analiz yöntemi haline geldi.

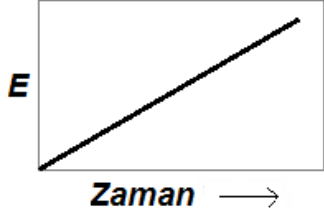
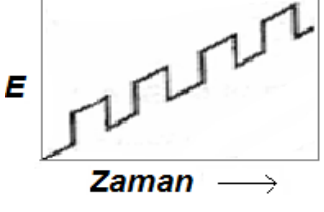
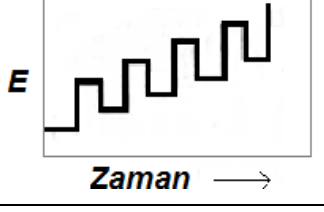
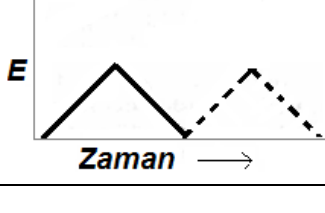
1960'ların ortalarında klasik voltametrik yöntemlerde, yöntemin duyarlılığını ve seçiciliğini önemli ölçüde artıran birçok ana değişiklik geliştirildi. Yaklaşık aynı zamanlarda, düşük maliyetli yükselticilerin ortaya çıkması, bu değişikliklerin çoğu ile ilişkili nisbeten daha ucuz aletlerin yapılmasını ve onların bütün kimyacıların kullanımına sunulmasını mümkün kıldı. Bunun sonucunda, özellikle farmosötik, çevre

ve biyolojik açıdan önemli türlerin tayini için voltametrik yöntemlerin uygulanmasıyla ilgili çalışmalara ilgi artmıştır. Ayrıca, yüksek performanslı sıvı kromatografi ile birleşik olarak kullanılan voltametri, çeşitli karışık karışımların analizleri için güçlü bir teknik haline geldi. Modern voltametri, yükseltgenme ve indirgenme olaylarının yanı sıra adsorpsiyon olayları ile de ilgilenen kimyacıların birçoğu tarafından halen güçlü bir teknik olarak kullanılmaya devam etmektedir.

1.4.1.1. Voltametrizde uyarma sinyalleri

Voltametrizde, bir mikroelettrot içeren elektrokimyasal hücreye değiştirilebilir bir potansiyel uyarma sinyali uygulanır. Bu uyarma sinyali yöntemin dayandığı karakteristik bir akım cevabı oluşturur. Voltametrizde en çok kullanılan uyarma sinyallerinin dört tanesinin dalga şekli Şekil 1. 4’de verilmiştir. Klasik voltametrik uyarma sinyali, hücreye uygulanan doğru akım potansiyelinin zamanın bir fonksiyonu olarak doğrusal olarak arttığı (genellikle 2-3 V arasında), Şekil 1. 4-a’da gösterilen doğrusal bir taramadır. Sonra hücrede oluşan akım, zamanın bir fonksiyonu olarak (ve böylece uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak) kaydedilir.

Şekil 1. 4-b ve c’de iki puls tipi uyarma sinyali görülmektedir. Akımlar bu pulsların ömrü süresince çeşitli zamanlarda ölçülür. Potansiyel, Şekil 1. 4-d’de görülen üçgen şeklindeki dalga ile iki değer arasında devreder. Önce bir maksimuma kadar doğrusal olarak artar ve sonra aynı eğimle orijinal değerine doğrusal olarak azalır. Bu işlem, akımın zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedilirken defalarca tekrarlanabilir. Bir tam devir 100 veya daha fazla saniye sürebilir veya bir saniyeden daha az sürede tamamlanabilir (Skoog ve ark., 2007).

İsim	Dalga Şekli	Voltametrinin Tipi
(a) Doğrusal taramalı		Polarografi Hidrodinamik voltametri
(b) Diferansiyel puls		Diferansiyel puls polarografisi
(c) Kare dalga		Kare dalga voltametrisi
(d) Üçgen		Dönüşümlü voltametri

Şekil 1. 4. Voltametrizde kullanılan potansiyel uyarma sinyalleri (Skoog ve ark., 2007)

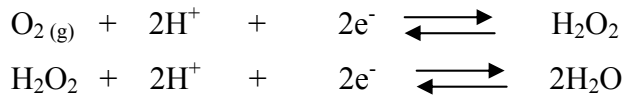
Voltametik çalışmalarda dikkat edilecek hususlar;

Sıcaklık kontrolü; sıcaklık, difüzyon katsayısı (D) değerini etkiler ve bu nedenle polarografide ölçülen limit akım değişir. Sıcaklıktaki 1°C'lik farklanma, difüzyon katsayısını yaklaşık %1-2 oranında değiştirir. Limit akım kinetik kontrollü olduğunda da sıcaklığın etkisi olacaktır. O nedenle çalışmalar termostatik koşullarda yapılmalı ve sıcaklık $\pm 0,5^\circ\text{C}$ aralığında sabit tutulmalıdır. Bu koşul ceketli hücre kullanılarak kolaylıkla sağlanabilir.

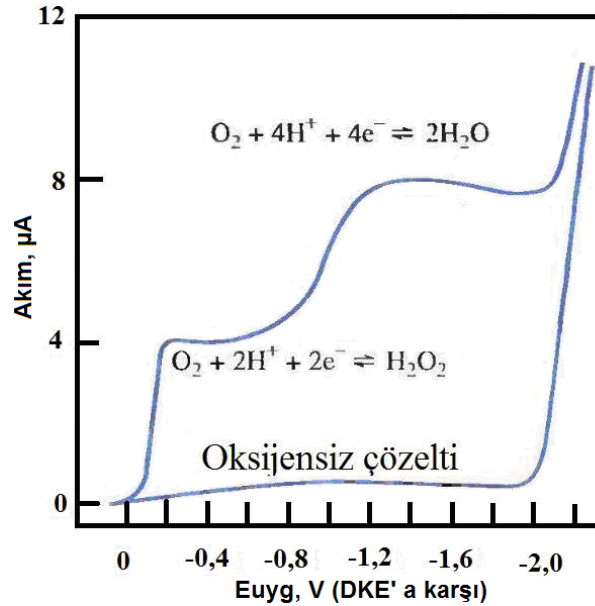
Çözgen ve destek elektrolit seçimi; elektrokimyasal ölçümler genellikle bir destek elektrolit içeren çözelti ortamlarında gerçekleştirilir. Çözgen seçiminde öncelikle analitin bu ortamdaki çözünürlüğünün iyi olmasına dikkat edilir. Çözgen analitle (yada ürünle) tepkime vermemeli, ve geniş bir potansiyel aralığında elektrotta da tepkimeye girmemelidir. Kontrollü potansiyel denemelerinde çözeltinin direncini düşürmek, elektromigrasyon etkilerini azaltmak ve iyon şiddetini sabit tutmak için destek elektrolit gerekli olur.

pH kontrolü; önemli olduğunda, asetat, fosfat ya da sitrat tampon çözeltileri gibi tampon sistemler kullanılır; çünkü çoğu organik moleküllerin elektrottaki tepkimeleri sırasında H^+ üretimi ya da tüketimi nedeniyle akım-potansiyel ilişkileri pH'a bağlı olur. Bu bağımlılığın oluşturacağı yanılığardan kurtulmak için ortam pH'ının yüksek kapasiteli tampon sistemlerle korunması gerekir. Aynı zamanda seçilen tamponun çalışma potansiyel aralığını daraltmaması da gerekir. Bu aralığın katodik bölgede genişletilmesi için bazik tamponlar kullanılabilir. Öte yandan örtüşen analit dalgaları elde edildiğinde de pH'a bağımlılıktan yararlanılarak destek elektrolitinin pH'ı ayarlanmalıdır. Destek elektrolit çözeltisi hazırlanırken kullanılan reaktifler ya saf olmalıdır, ya da içerdiği safsızlık analit derişiminin %1'inden daha az olmalıdır.

O₂'nin uzaklaştırılması; oksijenin elektrokimyasal indirgenmesi her biri 2 elektronlu olmak üzere iki basamakta gerçekleşir. İlk basamak hidrojen peroksit oluşumuna ve ikinci basamak ise oluşan hidrojen peroksidin indirgenmesine karşı gelir:



Bu basamakların yarı dalga potansiyelleri, doymun kalomel elektroduna karşı sırayla ~ -0,1 ve -0,9 V dur (Şekil 1. 5.).



Şekil 1. 5. Hava ile doymurulmuş 0,1M KCl çözeltisindeki oksijenin indirgenme voltammogramı. Altteki eğri oksijeni giderilmiş destek elektrolitinkidir.

Geniş bir aralıkta indirgenme dalgaları vermesi ve güçlü bir yükseltgen olarak davranması nedenleriyle, oksijen voltametik çalışmalarda bazı sorunlar oluşturur.

Örneğin,

- ❖ İndirgenme nedeniyle ek bir Faradayik akım oluşturarak artık akımı (zemini) yükseltir.
- ❖ İndirgenme dalgaları geniş bir potansiyel aralığını kapladığı için analit dalgalarıyla örtüşür ve girişim yapar.
- ❖ Bazı analitleri yükseltir. Örneğin ağır metal iyonlarının oksitlerini oluşturur veya sıyırma yöntemlerinde toplanan metalin yükseltgenmesine neden olur.
- ❖ Oksijenin indirgenme ürünleri incelenen elektrokimyasal süreci de etkileyebilir.

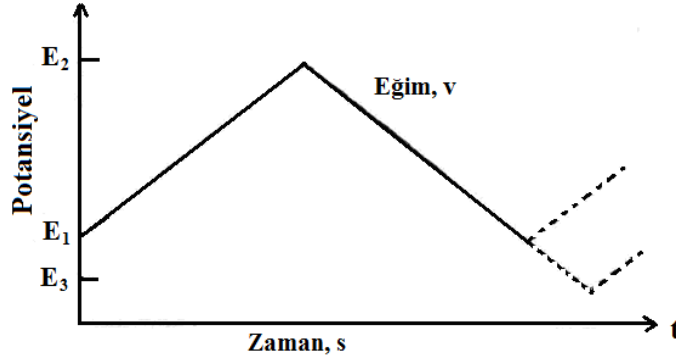
Tüm bu sakıncalar nedeniyle, çözülmüş oksijenin uzaklaştırılması gerekir ve bunun için değişik yöntemlerden yararlanılır. En çok bilinen yöntem, voltamogramı kaydetmeden önce, destek elektrolitten bir süre (yaklaşık 4-8 dakika kadar) inert bir gaz (çoğunlukla saf azot) geçirmektir. Büyük hacimlerdeki örnekler için ya da eser ölçümler için daha uzun zaman gerekebilir. Pratikte oksijene ait bu dalgalar tamamen kaybolana dek gaz geçirme işlemi sürdürülür. Çalışma sırasında oksijenin tekrar diffüzyonunu engellemek için voltamogram kaydedilirken, üstten azot gazı gönderilerek çözelti azot atmosferinde tutulur. Gaz geçirilişi sırasında buharlaşma kaybını önlemek için gazın su içeren bir ön doygunlaştırıcıdan geçirilmesi uygun olur.

1.4.1.2. Dönüşümlü Voltametri (CV)

Dönüşümlü Voltametri (CV), asılı duran cıva elektrodu veya başka bir katı elektroda uygulanan potansiyel kontrol edilir ve hücreden küçük bir akım geçer. Bu nedenle dönüşümlü voltametri, bir potansiyel kontrollü sabit elektrot voltametri metodudur (Duran, 2009).

Dönüşümlü voltametri tekniği elektrokimyasal teknikler içinde en yaygın kullanılan tekniktir. Bu teknikte potansiyel, zamanla doğrusal olarak değiştirilir. Potansiyelin zaman ile değişmesi tarama hızı olarak adlandırılır. Uygulanan potansiyelin zamanla değişim grafiği Şekil 1.6'da verilmiştir. Potansiyel taraması bir E_1 başlangıç potansiyeli ve E_2 potansiyeli arasında yapılırsa metod doğrusal taramalı voltametri adını alır. Eğer E_2 potansiyeline ulaşıldıktan sonra aynı tarama hızıyla ilk tarama yönüne göre ters yönde tarama yapılırsa metodun adı dönüşümlü voltametri olur. Ters taramada potansiyel E_1 'de sonuçlanabileceği gibi farklı bir E_3 potansiyeline de götürülebilir. İleri taramada indirgenme olmuşsa ters taramada yükseltgenme meydana gelir. Doğrusal taramalı voltametri analitik çalışmalar için uygun bir metoddur; fakat

elektrot mekanizmalarının incelenmesinde, adsorpsiyon olayının araştırılmasında ve kinetik çalışmalarda dönüşümlü voltametri tekniği daha çok kullanılır.



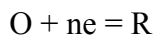
Şekil 1. 6. Doğrusal taramalı ve dönüşümlü voltametri tekniklerinde potansiyel taramasının zamanla değişimi.

Elektroda hızlı bir potansiyel taraması uygulandığı zaman potansiyel, standart indirgenme potansiyeli değerine yaklaşınca madde indirgenmeye başlar. Potansiyel negatifleştikçe elektrot yüzeyindeki maddenin indirgenme hızı ve buna bağlı olarak da akım artar. İndirgenme hızı yeterince büyükse akımı, elektrot yüzeyine difüzyonla gelen madde miktarı kontrol eder. Zamanla difüzyon tabakası kalınlaşacağından difüzyon hızı azalır ve akım da azalmaya başlar.

Dönüşümlü voltametrde elde edilen pik akımının büyüklüğü elektroaktif maddenin konsantrasyonu, aktarılan elektron sayısı, elektrot yüzey alanı ve difüzyon katsayısı ile değişir.

a) Tersinir reaksiyonların dönüşümlü voltamogramı

Elektrot reaksiyonu,

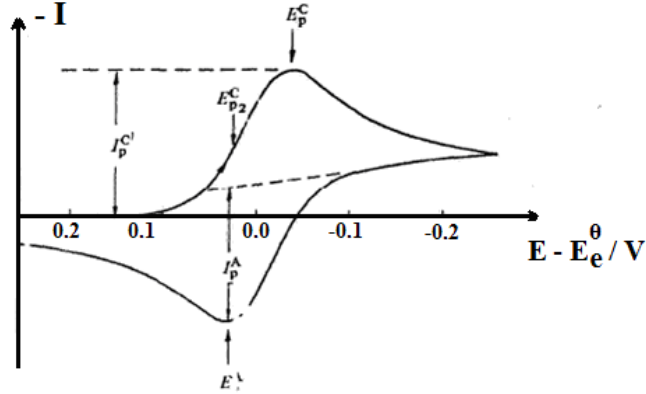


şeklinde ise ve başlangıçta çözeltide yalnız O maddesi bulunuyor, ayrıca elektron aktarımı dışında herhangi bir kimyasal reaksiyon bulunmuyor ve elektrot yüzeyinde adsorpsiyon olayı meydana gelmiyor ise $i - E$ grafiği pik şeklinde gözlenir ve tarama hızı arttıkça pik yüksekliği artar. Dönüşümlü voltametrde akımın maksimum olduğu noktadaki pik potansiyeli E_p olarak adlandırılır.

Potansiyel taraması geriye doğru yapıldığı zaman tarama hızlı ise elektrot yüzeyinde yeteri kadar R bulunacağından E_o değerinden itibaren daha pozitif potansiyellerde R yükseltgenmeye başlayacaktır. Bu nedenle ters taramada anodik pik oluşacaktır. Ters tarama esnasında E_o değerine kadar O indirgenmeye yani R oluşmaya devam edecektir. Ters taramada potansiyel pozitifleştikçe Nernst eşitliğine göre R yüzey konsantrasyonu azalacak ve yeteri kadar pozitif değerlerde sifıra gidecektir;

ancak deney sırasında yüzeyde oluşan R, çözeltiliye doğru difüzleneceğinden ters tarama akımı katodik akımdan biraz daha düşük olacaktır.

Tersinir $O + ne = R$ reaksiyonunun dönüşümlü voltametri voltamogramı Şekil 1.7.'de verilmiştir.



Şekil 1.7. Tersinir bir elektrot reaksiyonunun dönüşümlü voltamogramı

Tersinir bir elektrot reaksiyonunun pik akımı 25°C sıcaklıkta aşağıdaki eşitlikle gösterilir. Bu eşitliğe Randles – Sevcik eşitliği adı verilir.

$$(i_p)_{ter} = 2,69 \times 10^5 n^{3/2} A D_0^{1/2} C_0 v^{1/2} \quad (\text{Eşitlik 1. 1.})$$

Bu eşitlikteki terimlerin anlamları aşağıdaki gibidir;

i_p : Pik akımı, Amper

D_0 : O türünün difüzyon katsayısı, cm^2/s

v : Tarama hızı, V/s

C_0 : O türünün ana çözelti konsantrasyonu, mol/cm^3

Tersinir durumda E_p tarama hızına bağlı değildir. Bir tersinir indirgenme reaksiyonunda E_p ile $E_{1/2}$ arasındaki ilişki şu şekildedir:

$$E_p = E_{1/2} - 1.1 \cdot \frac{RT}{nF} \quad (\text{Eşitlik 1. 2.})$$

Dönüşümlü voltametri tekniği ile sistemin tersinirlik testi yapılabilir. Bunun için sistemin bazı kriterlere uyması gerekmektedir (Greef vd. 1990). Bu kriterler şunlardır:

- 1) $i_p - v^{1/2}$ grafiği doğrusal olmalıdır.
- 2) $E_p^k - E_p^a = 59/n$ mV veya $E_p - E_{p/2} = 57/n$ mV olmalıdır.
- 3) E_p , tarama hızı ile değişmemelidir.
- 4) $i_p^a / i_p^k = 1$ olmalı ve bu oran tarama hızı ile değişmemelidir.
- 5) E_p 'ten daha negatif potansiyellerde akım, $t^{-1/2}$ ile orantılı olmalıdır.

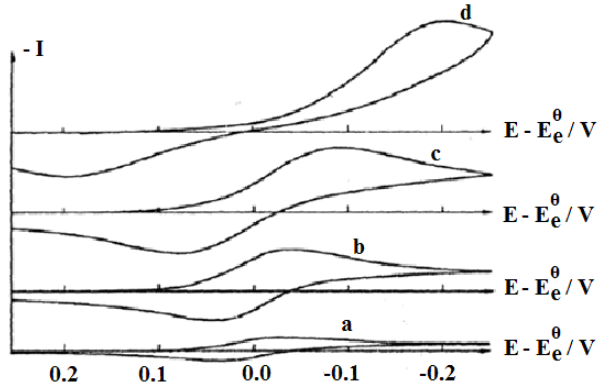
Bir sistemin tersinir olması için yukarıdaki kriterlerin hepsinin geçerli olması gereklidir.

Tersinir sistemlerde bütün potansiyellerde elektron aktarım hızı kütle aktarım hızından büyük olduğu için elektrot yüzeyinde Nernst eşitliği geçerlidir.

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[R]}{[O]} \quad (\text{Eşitlik 1. 3.})$$

b) Tersinmez reaksiyonlar

Tersinmez sistemlerde elektron aktarım hızı yeteri kadar büyük olmadığından elektrot yüzeyinde Nernst eşitliği geçerli değildir. Bu durumda dönüşümlü voltametri voltamogramının şekli, tersinir durumdan farklıdır. Tersinmez durumlarda tarama hızı çok düşük ise, elektron aktarım hızı kütle aktarım hızından daha yüksektir ve sistem tersinir gibi gözlenebilir. Tarama hızı arttıkça kütle aktarım hızı elektron aktarım hızı ile aynı seviyeye gelir. Bu durum tarama hızı arttıkça anodik ve katodik pik potansiyellerinin birbirinden uzaklaşması ile belli olur (Şekil 1. 8.). Tersinmez elektron aktarım reaksiyonlarında standart hız sabiti tersinir reaksiyonlardakine göre daha küçüktür. Tamamen tersinmez sistemlerde anodik pik gözlenmez. Anodik pik gözlenmeyişi her zaman sistemin tersinmez olduğunu ispatlamaz. Elektron aktarım basamağını takip eden çok hızlı kimyasal bir reaksiyon varlığında yani oluşan ürün, hızlı bir şekilde başka bir maddeye dönüştüğünde de anodik pik gözlenmeyebilir.



Şekil 1. 8. Tersinmez bir elektrot reaksiyonunda dönüşümlü voltametri tekniği ile farklı tarama hızlarında anodik ve katodik pik potansiyellerinin birbirinden uzaklaşması. v; a) 0,13 V/s, b) 1,3 V/s, c) 4 V/s, d) 13 V/s

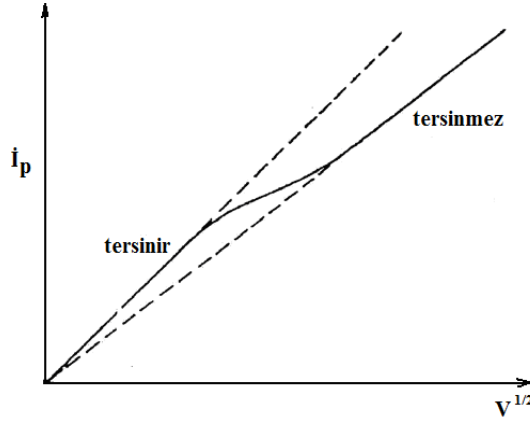
Dönüşümlü voltametri ile tersinmez bir reaksiyonun tanınma kriterleri,

- 1) Anodik pik gözlenmez.
- 2) i_p^k , tarama hızının karekökü ile doğru orantılı olarak değişir.
- 3) E_p^k kayması tarama hızındaki 10 kat artmada $30/\alpha_c n_\alpha$ kadardır.
- 4) $|E_p - E_{p/2}| = 48/(\alpha_c n_\alpha)$ mV'dur.

c) Yarı tersinir reaksiyonlar

Yarı tersinir reaksiyonlarda akım difüzyon hızı ve elektron aktarım hızı ile birlikte kontrol edilir.

Tersinir, yarı tersinir ve tersinmez durumlar için akım, tarama hızının kareköküne karşı grafiğe geçirilirse Şekil 1. 9.'daki gibi bir grafik elde edilir.



Şekil 1. 9. Dönüşümlü voltametri de pik akımının tarama hızının karekökü ile değişimi

Şekilden tarama hızındaki artış ile sistemin tersinir durumdan tersinmez duruma geçişi görülmektedir.

Dönüşümlü voltametri de bir reaksiyonun yarı tersinirlik kriterleri;

- 1) i_p , $v^{1/2}$ ile artar ancak doğrusal değildir.
- 2) E_p^k , tarama hızı ile değişir bu değişim genellikle tarama hızının artması ile negatif değerlere kayma yönündedir.
- 3) $i_p^a / i_p^k = 1$ olmalıdır. ($\alpha = 0,5$ ise)
- 4) $E_p^k - E_p^a$ farkı düşük tarama hızlarında $59/n$ 'e yaklaşmalıdır (Çekirdek, 2005).

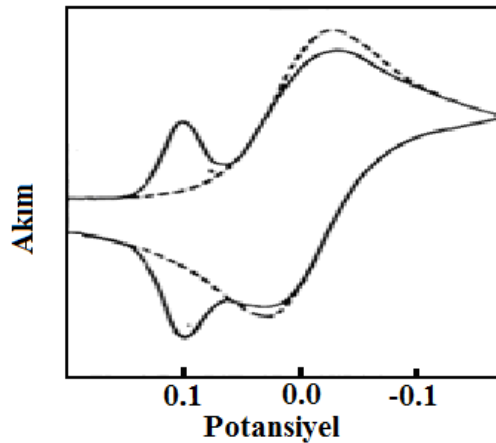
d) Dönüşümlü voltametri tekniği ile adsorpsiyon olayının incelenmesi

$O + ne^- \rightleftharpoons R$ şeklindeki elektrot reaksiyonunun elektrokimyasal cevabı (yani voltametik i-E eğrisi) O veya R'nin adsorpsiyonu ile önemli ölçüde değişebilir. Elektrokimyasal deneye başlamadan önce adsorpsiyon dengesine ulaşıp ulaşılmadığına da bakılmalıdır. Adsorpsiyonun varlığı durumunda, voltametik metotlarla ilgili daha önce kullanılan eşitlikler ve ilk sınır değerleri aynıdır; ancak elektrot yüzeyine olan madde göçü farklıdır; çünkü elektrot yüzeyinde adsorbe olmuş "O" elektrot yüzeyinden çözeltiliye doğru difüze olabilir. "O" türünün elektrot yüzeyinde difüze olabilme hızı ile adsorpsiyon hızının farkı, R türünün uzaklaşma ve R'nin difüze olma hızına eşittir. Bu net olarak belli bir akım verir. Deneyin başlangıcında hemen dengeye ulaşıldığı kabul edilerek ilgili elektrokimyasal metodun eşitlikleri ve

elektron transfer hızı da göz önüne alınır ve aşağıdaki durumlar için gerekli eşitlikler türetilir. Yalnız adsorbe olan O'nun elektroaktif olduğu durumda adsorbsiyon hızı çok yüksekse, elektrot yüzeyinde "O" nun difüzyonu ihmal edilebilir; çünkü difüzyonla taşınma hızı, adsorbsiyon hızına göre düşüktür.

Adsorbe olan maddeler indirgenince bir taraftan da yeni maddeler adsorbe olur. Bu durumda "O" nun adsorbsiyon dalgası, çözünmüş "O" nun adsorpsiyon dalgasına göre daha pozitif potansiyelerde gözlenir. Kuvvetli adsorbsiyon durumlarında düşük konsantrasyon ve yüksek tarama hızlarında oluşan akım adsorbsiyondan oluşan akımdır. Çözünmüş "O" nun akıma katkısı ihmal edilir. "O"nun adsorbsiyon hızı ne kadar yüksekse o kadar fazla akım elde edilir.

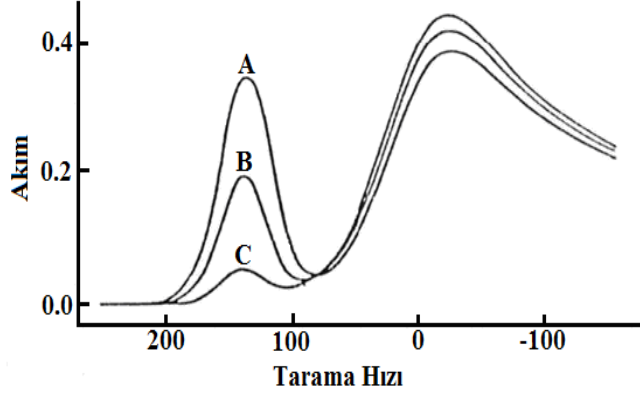
Ürünün (R) kuvvetli adsorbsiyonu durumunda elektrot yüzeyindeki konsantrasyon, ana çözelti konsantrasyonu ile aynıdır. R'nin adsorbsiyonu sıfırdır. Bu durumda, O ve R'nin difüzyon eşitlikleri, toplam madde göçü eşitliği adsorbsiyon izotermi ve adsorbsiyon tersinir kabul edildiği için Nernst eşitliği ile çözülür. Bir ön dalga veya ön pik gözlenir. Sadece adsorbe olmuş türlerin elektroaktif olduğu durumda gözlenen pikin davranışı ile bu pikin davranışı aynıdır. Ayrıca bu pik difüzyon kontrollü pikten daha pozitif potansiyelerde gözlenir. Çünkü R'nin adsorbsiyon serbest enerjisi; çözünmüş R'ye indirgenmesini, O'nun adsorbe olmuş R'ye indirgenmesine göre kolaylaştırır. Adsorbsiyon olmadığı durumdaki dalgaya benzemesine rağmen difüzyon dalgasının şekli değişir (Şekil 1. 10.).



Şekil 1. 10. Ürünün kuvvetli adsorbsiyonunda gözlenen ön pik

O türünün, yani reaktantın adsorbsiyonu söz konusu ise adsorbe olmuş "O"dan dolayı arka pik gözlenir. Adsorbe olmuş türün çözeltideki türe göre daha kararlı olması bu arka pikin ortaya çıkmasının sebebidir. İleri taramadaki difüzyon piki, "O"nun adsorbsiyonundan etkilenmez; çünkü tarama başlamadan önce elektrot yüzeyinden her uzaklıkta ana çözelti konsantrasyonu yüzey konsantrasyonuna eşittir ve adsorbsiyon

dengesine ulaşıldığı kabul edildiği için difüzyon dalgası değişmez. “O”nun indirgenmesi muhtemelen hem serbest yüzeyde hem de adsorbsiyon tabakasında meydana gelir. Bu arka pikin şekli paraboliktir ve adsorbsiyon özelliklerini gösterir. (Şekil 1. 11.).

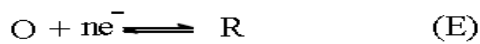
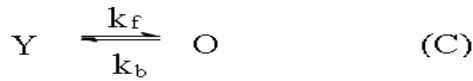


Şekil 1. 11. Ürünün kuvvetli adsorpsiyonunda gözlenen ön pikin tarama hızı ile değişimi.

e) **Dönüşümlü voltametri tekniği ile elektrot reaksiyon mekanizmasının belirlenmesi**

Dönüşümlü voltametri ile elektrot reaksiyonuna eşlik eden kimyasal reaksiyonların varlığının ve mekanizmalarının araştırmaları yapılır.

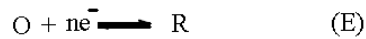
CE mekanizması: Bir elektrot reaksiyonunda önce elektroaktif maddenin oluşması ve bunu takiben elektron aktarım basamağının meydana gelmesi CE mekanizması olarak bilinir.



C basamağı çok yavaş ve E basamağı tersinir ise akım kinetik kontrollüdür ve dönüşümlü voltametri de pik gözlenmez. Akım değişen potansiyelle belli bir sınır değerine ulaşır. Elektrot reaksiyonu CE'ye göre ilerliyor ise aşağıdaki kriterleri sağlar.

- Tarama hızı arttıkça $I_p^k / v^{1/2}$ azalır.
- I_p^a / I_p^k oranı v ile artar ve bu oran ≥ 1 dir.

EC mekanizması: Bir elektrot reaksiyonu, sırasıyla elektron aktarım basamağı ve kimyasal basamaktan oluşuyor ise EC mekanizması geçerlidir.



E basamağının tamamen tersinmez olması halinde, kinetik veriler incelenemez. E tersinir olduğunda C basamağı hızlıysa anodik pik gözlenemez. Ancak C'nin hızı düşük ise anodik pik gözlenir. EC mekanizmasının tersinirlik testleri aşağıdaki gibidir.

- $|I_p^a / I_p^k| < 1$ dir. Ancak v arttıkça 1'e yaklaşır.
- $I_p^k / v^{1/2}$ oranı v arttıkça çok az da olsa azalır.
- E_p^k , tersinir durumdakinden daha pozitifdir.
- Artan v ile E_p^k negatif bölgeye kayar ve saf kinetik bölge için v 'deki 10 kat artış (reaksiyon birinci dereceden ise) $30/n$ mV kaymaya neden olur.

Reaksiyon ikinci dereceden ise kayma $19/n$ mV'dur.

- Reaksiyon ikinci dereceden ise kayma $19/n$ mV'dur.

EC_{katalitik} mekanizması: EC mekanizmasının özel bir hali olan katalitik mekanizmada, elektroaktif tür elektrokimyasal değişikliğe uğradıktan sonra bir kimyasal reaksiyonla tekrar oluşur.



$I_p^k/v^{1/2}$ oranı $v^{1/2}$ nin azalmasıyla artar. Bu durum sadece EC_{katalitik} mekanizmasında görülür. Test kriterleri aşağıdaki gibidir.

- $|I_p^k / v^{1/2}|$ oranı v arttıkça azalır.
- I_p^k , düşük tarama hızlarında sınır değere ulaşabilir.
- I_p^k değeri Randles-Sevcik eşitliğinden beklenenden daha büyüktür.
- $|I_p^a / I_p^k| < 1$ 'dir.

ECE mekanizması: Elektroaktif tür indirgendikten sonra kimyasal bir reaksiyon sonucu yine elektroaktif başka bir türe dönüşür. Bu duruma organik elektrokimyada çok rastlanır.



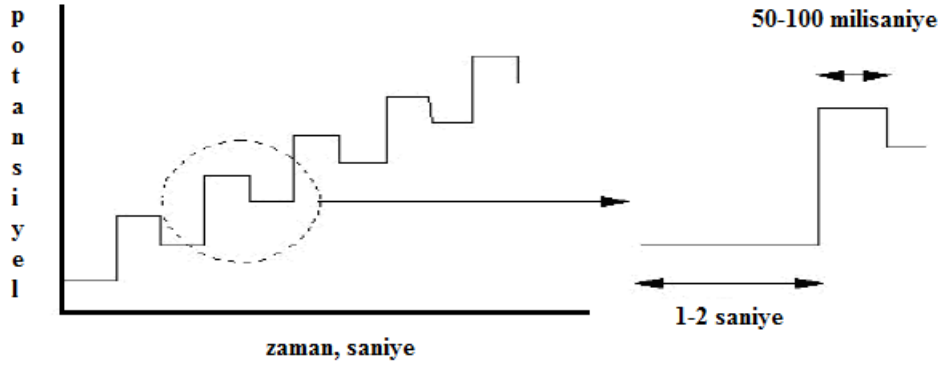
Bir elektrot reaksiyonunun ECE mekanizmasına göre yürüyüp yürümediğini anlamak için aşağıdaki testler yapılabilir.

➤ $|I_p^k/v^{1/2}|$ değeri tarama hızı ile değişir. Ancak yüksek ve düşük tarama hızlarında limit değer ulaşır ve $|I_p^k/v^{1/2}|$ (düşük v) $> |I_p^k/v^{1/2}|$ (yüksek v) dir.

➤ I_p^a / I_p^k oranı, artan tarama hızı ile artar ve yüksek tarama hızlarında 1'e yaklaşır (Duran, 2009).

1.4.1.3. Diferansiyel puls voltametrisi (DPV)

Bu yöntemde normal polarografideki artan doğru akım potansiyeline, damlaya doğru, sabit genlikli pulsalar bindirilir. Akım, puls uygulamasından önce ve puls uygulamasının sonuna doğru ölçülür. İki arasındaki fark potansiyele karşı grafiğe geçirildiği için polarogram pik şeklinde çıkar. Pikin tepe noktasındaki potansiyel pik potansiyelidir.



Şekil 1. 12. DPV uygulanan potansiyelin zamanla değişimi

Diferansiyel puls voltametrisinin diğer polarografik yöntemlerden farkı, potansiyel zaman ayarlaması ve akım ölçme düzeneğinin kapasitif akımın etkisinin en aza indirilmesini sağlayacak bir biçimde olmasıdır. Voltamogramlardaki pik akımlarının yüksekliği, aşağıdaki eşitlikte (Eşitlik 1. 4.) de görüleceği gibi ilgili analitin derişimiyle doğru orantılıdır:

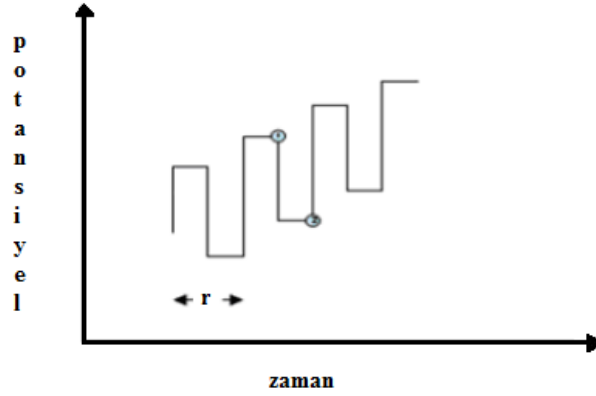
$$i_p = \frac{nFACD^{1/2}}{\sqrt{\pi t}} \left(\frac{1-\sigma}{1+\sigma} \right)$$

Eşitlik 1. 4.

Burada, $\sigma = \exp[(nF/RT)(\Delta E/2)]$ 'dir ve ΔE puls genişliğidir.

1.4.1.4. Kare dalga voltametrisi

Bu yöntem son derece hızlı ve duyarlı olduğundan diğer yöntemlere göre daha üstündür. Voltamogramın tamamı 10 ms'den daha az sürede elde edilir.



Şekil 1. 13. Bir kare dalga voltametrisinde uyarma sinyalinin oluşumu

Şekilde kare dalga voltametrisinde elde edilen basamaklı sinyal görülmektedir. Basamaklı sinyalde her basamağın boy ve puls periyodu eşit olup bu yaklaşık 5 ms civarındadır.

1.4.1.5. Sıyırma voltametrisi

Eser elementlerin tayini için duyarlı metotlara duyulan ihtiyacı karşılamak için son 20 yılda sıyırma teknikleri geliştirilmiştir. Karışım analizlerine uygulanabilirliği, cihazların ucuzluğu ve ölçüm kolaylığı nedeniyle analizcilerin dikkatleri bu metot üzerinde yoğunlaşmaktadır. Elektroanalitik metotlar içerisinde en duyarlısı sıyırma metotlarıdır.

Bu yöntemle analizde, analizi yapılacak madde seyreltik çözeltiden indirgenme veya yükseltgenme suretiyle alınarak elektrot yüzeyinde biriktirilir. Bu basamakta yapılan işlem bir elektrokimyasal ön deriştirme işlemidir. Daha sonra elektroda pozitif (anodik) veya negatif (katodik) yönde potansiyel taraması uygulanır. Bu tarama esnasında elektrot yüzeyinde yoğunlaşmış madde, indirgenme veya yükseltgenme ile elektrot yüzeyinden sıyrılarak tekrar çözeltilmeye geri kazandırılır. Metoda sıyırma voltametrisi adı verilmesinin nedeni işte bu basamaktan dolayıdır. Bu esnada oluşan akım ölçülerek madde miktarı tayin edilir. Bu yöntemle 10^{-6} ile 10^{-9} M aralığında çözeltilerin analizi yapılabilir (Yılmazgüç, 2008).

1.5. Elektrokimyasal Ölçümlerde Temel İşlemler

1.5.1. Elektroanaliz

Elektroanalizde, analite ilişkin elektriksel ve kimyasal özellikler arasındaki ilişki incelenir. Akım, potansiyel ve yük gibi elektriksel büyüklükler ölçülerek onların kimyasal parametrelerle olan ilişkisi bulunur.

Elektrokimyasal tepkimeler, homojen çözeltilerde gerçekleşen kimyasal tepkimelerden farklı olarak, elektro-çözelti arasında gerçekleşir. Elektroanalitik yöntemler arasındaki farklılıklar, ölçülen elektriksel sinyal tipine bağlıdır. Bu yöntemler ve kimi özellikleri Çizelge 1. 1 de verilmiştir.

Çizelge 1. 1. Elektrometrik analiz yöntemlerinin sınıflandırılması

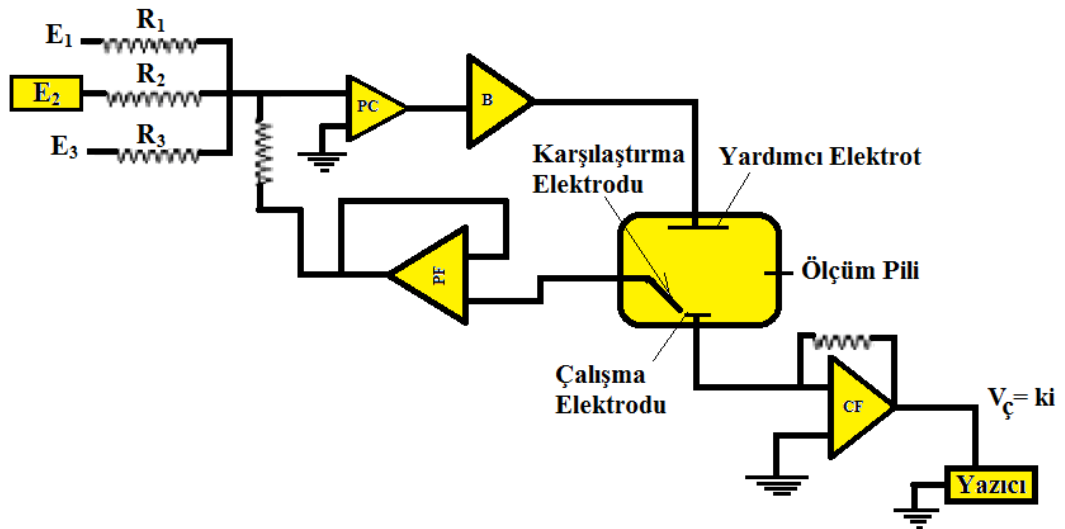
Ölçülen büyüklük	Yöntem adı
Analit derişimine karşı potansiyel	Potansiyometri
Zamana karşı potansiyel	Kronopotansiyometri
Toplanan fazın ağırlığı	Elektrogravimetri
İletkenlik	Kondüktometri
Akım-potansiyel	Polarografi, voltammetri
Analit derişimine karşı akım şiddeti	Amperometri

Bu yöntemlerde kullanılan elektrokimyasal hücreler (piller) elektrolitik veya galvanik olabilir. Ayrıca bu yöntemler potansiyometrik ve potansiyostatik olmak üzere iki grupta toplanabilir. Her ikisinde de ölçüm, en az iki elektrot ve bir elektrolit çözeltisini içeren elektrokimyasal hücrede gerçekleştirilir. Elektrot yüzeyi böylece bir iyonik iletken ve bir elektronik iletken arasında yer alır. İki elektrottan biri hedef analite yanıt verir ve bu elektroda indikatör (çalışma) elektrodu denir. Referans elektrot diye tanımlanan diğer elektrodun potansiyeli, çözeltinin özelliklerinden bağımsız olup sabittir.

1.5.2. Enstrümantasyon

Voltammetrik cihazlar, iki devre içerirler. Bunlardan biri hücreye potansiyel uygulayan polarlayıcı devre, diğeri de hücrede oluşan akımı izleyen ölçüm devresidir.

Hücre direncinin büyük bir kısmının kompanse edilmesi, üç elektrotlu sistemi, işlemci ve geri beslemeli katlandırıcılarının bir arada kullanılmasıyla gerçekleştirilir (Şekil 1. 14.).



Şekil 1. 14. Üç elektrotlu bir potansiyostatın şematik diyagramı

1.5.3. Voltametricde kullanılan çalışma elektrotları

Voltametric işlemlerin başarısı, çalışma elektrot materyaline çok bağlıdır. Çalışma elektrodunun yanıtı tekrarlanabilir olmalı ve aynı zamanda sinyal/ gürültü oranı da yüksek olmalıdır. Bunun için öncelikle hedef analitin redoks davranışı ve çalışma potansiyel bölgesindeki zemin akımı dikkate alınmalıdır. Dikkate alınacak başka etmenler arasında, çalışma potansiyel aralığı (potansiyel penceresi), elektriksel iletkenlik, tekrar oluşturulabilir yüzey, mekanik özellikler, ucuz ve kolay bulunabilirlik ve toksik özellik de sayılabilir.

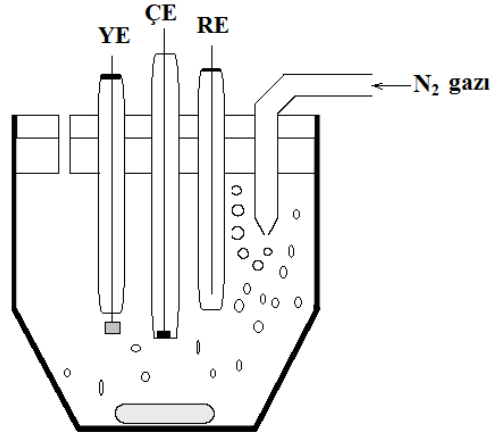
Elektroanalizde çalışma elektrodu olarak birçok materyal kullanılır. En çok kullanılanları cıva, karbon veya altın ve platin gibi soy metallerdir.

Kontrollü potansiyel denemelerinde genelde üç elektrotlu hücreler kullanılır (Şekil 1. 15.). Bu elektrotlar çalışma, referans ve yardımcı elektrotlardır.

Çalışma elektrodu, ilgili tepkimenin gerçekleştirildiği, **referans elektrot** ise potansiyeli değişmeyen bir elektrottur. Referans elektrot olarak genelde gümüş-gümüş klorür ve doymuş kalomel elektrot gibi ikinci sınıf elektrot kullanılır. **Yardımcı elektrot** olarak da platin tel ya da bir grafit çubuk gibi inert bir iletken materyal kullanılır. Bu elektrotların birbirine göre konumu önemlidir. Üç elektrot ve oksijen gidermek için kullanılan azot giriş sistemi, hücre kapağındaki yuvalara tutturulmuşlardır.

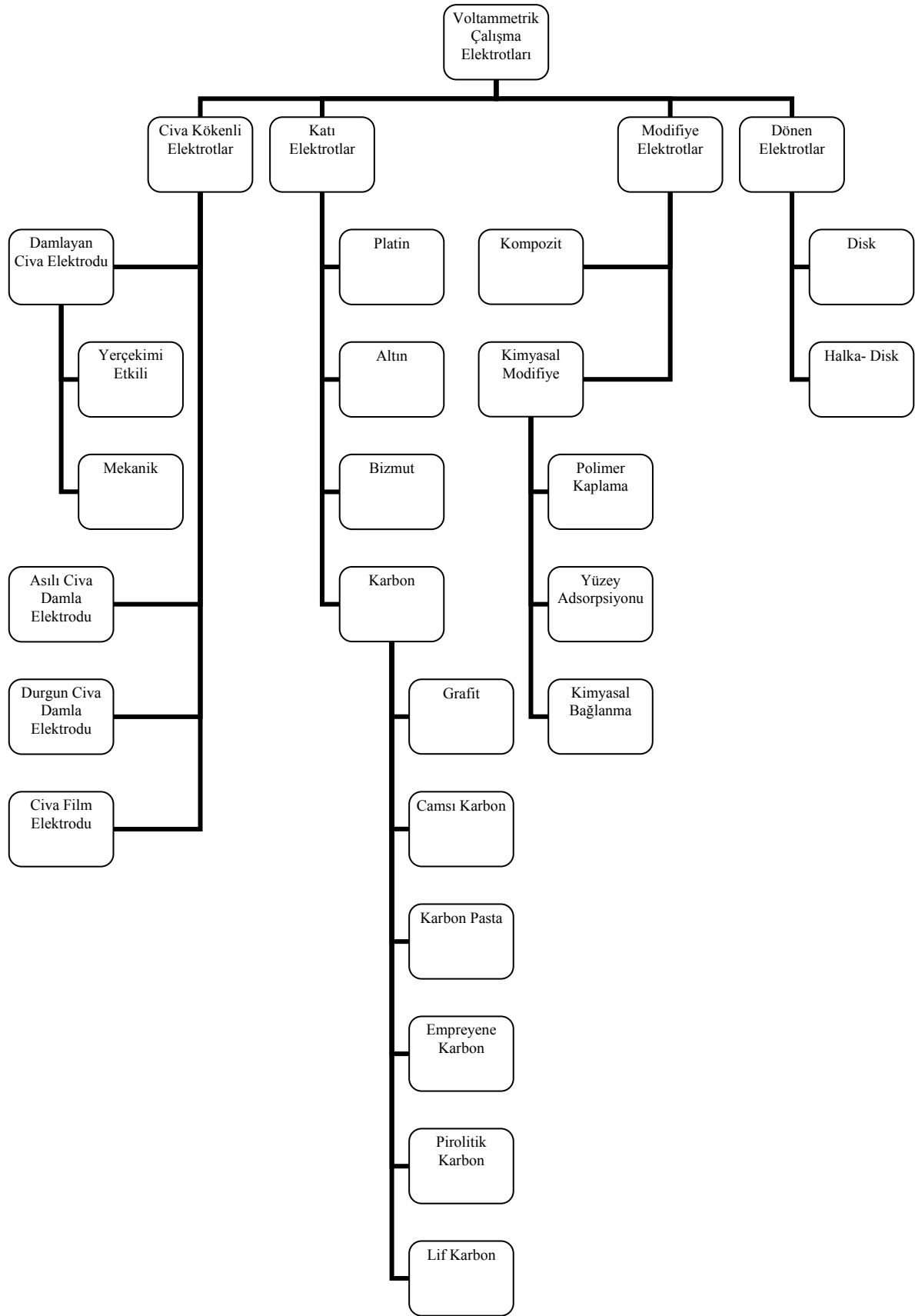
Hücre yapımı için kullanılan materyal, denemeye ve örnek doğasına göre seçilir. Değişik yapılar; boyuta, sıcaklık kontrolü ve karıştırma gereksinimine, şekle ya da

hücre bölmelerinin sayısına göre farklanır. Örnek hacmi sınırlı olduğunda, 20-500 μ L'lik hacimlerde değişik mikro hücreler kullanılabilir (Yenigül ve ark., 2010).



Şekil 1.15. Voltammetrik ölçümlerde kullanılan bir hücrenin şeması. ÇE: Çalışma elektrodu; RE: referans elektrodu, YE: yardımcı elektrot (Yenigül ve ark., 2010).

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



Şekil 1. 16. Voltammetride kullanılan elektrotların sınıflandırılması. (Tural ve ark., 2003)

Bu tez çalışmasında, çalışma elektrodu olarak altın elektrotlar kullanıldı.

1.5.4. Voltametrde kullanılan referans elektrotlar (Karşılaştırma elektrotları)

Elektrokimyasal çalışmalar sırasında, daldırıldığı çözeltilerin bileşiminden etkilenmeyen ve potansiyeli dış ortamdan bağımsız olan elektrotlardır.

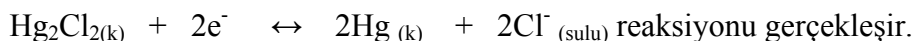
İdeal bir referans elektrot şu özelliklere sahip olmalıdır:

- 1- Belli bir akım aralığında tersinir davranmalıdır.
- 2- Nernst eşitliğine uymalıdır yani zamanla potansiyeli değişmemelidir.
- 3- Ufak bir akıma maruz kaldıktan çok kısa bir süre sonra orijinal potansiyeline geri dönebilmelidir.
- 4- Potansiyelin sıcaklıkla değişim katsayısı küçük olmalıdır yani sıcaklık değişimlerine çok az bir değişim göstermelidir.
- 5- Kolay hazırlanabilir olmalıdır.
- 6- Tekrarlanabilen bir potansiyel değerini hızlı bir şekilde okunmalıdır.
- 7- Polarize edilemeyen bir elektrot olmalıdır.

Referans elektrot çeşitleri;

a) Kalomel referans elektrot: Kalomel referans elektrotlar, doymuş civa(I)klorür (kalomel) elektrotla temasta olan ve yaygın olarak kullanılan elektrotlardan bir tanesidir. Bu elektrodun potansiyeli, klorür iyonlarının aktifliğine bağlıdır. Hazırlanışının çok kolay olması nedeniyle analitik kimyacılar tarafından çok tercih edilen bir referans elektrottur.

Kalomel referans elektrotta,

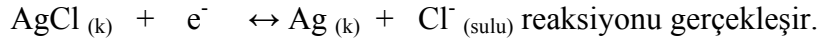


Böyle bir reaksiyonun potansiyeli ortamdaki klor iyonu konsantrasyonuna bağlıdır.

Elektrot kabında çökmüş halde bol miktarda kalomel olmak şartıyla üç kalomel elektrottan söz edilebilir. Bunların verdikleri potansiyel az çok sıcaklığa bağlıdır. Bu elektrotlardan en çok kullanılanı doymuş kalomel elektrottur. Sıcaklıkla potansiyeli diğerlerine göre fazla değişmesine rağmen akım alımlarına karşı çok dayanıklıdır. Doymuş kalomel elektrodun (DKE), standart hidrojen elektroda (SHE) karşı 25° C de potansiyeli +0,244 V olarak bulunmuştur.

b) Gümüş – gümüş klorür referans elektrot: Bu elektrot elektrolitik yoldan gümüş klorür (AgCl) ile kaplanmış bir gümüş(Ag) telin belli konsantrasyondaki klorür (Cl⁻) çözeltilisine daldırılmasıyla elde edilir.

Gümüş-gümüş klorür elektrotta;



c) Civa – civa (I) sülfat referans elektrot: Bu elektrot, doymuş kalomel elektroda benzemektedir. Elektrodun potansiyeli, sülfat iyonlarının aktifliği ile tayin edilir.

1.5.5. Voltametri de kullanılan yardımcı elektrotlar

Sinyal kaynağından gelen elektriğin, çözeltinin içinden geçerek çalışma elektroduna aktarılmasını sağlayan yardımcı (karşıt) elektrottur. Genellikle helezon şeklinde bir platin tel veya bir civa havuzu şeklinde olan yardımcı elektrotlar, çalışma elektrodu ile bir çift oluşturur; fakat ölçülen potansiyelin tayininde rol oynamaz (Cin, 2007).

1.6. Elektrotların Yüzey Modifikasyonu

1.6.1. Modifikasyon

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

Modifiye elektrot araştırmaları son yılların oldukça popüler konularından biridir. Kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrotların elektrokataliz, elektrosentez, ve enerji dönüşümü amacıyla kullanımından başka bu elektrotlar elektroanalizde giderek artan bir ilgi görmektedir. Metalik bir elektrodu ince elektroaktif polimer ile kaplamak modifiye elektrotların hazırlanmasında çok uygun bir yoldur. Elektrot polimer bir filmle kaplandığında yüzey özellikleri kontrol edilebildiğinden bu elektrotlar elektroanaliz amacıyla kullanılabilir. Eser miktardaki iyonların seçimli ve duyarlı olarak belirlenmesini amaçlayan analitik yöntemlerin gelişmesinde kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrotlar büyük bir potansiyel oluşturmaktadır. Bundan başka elektrokimyasal tepkime hızının denetlenmesi gibi istenilen özellikleri elde etmede de kullanılır. Ayrıca elektron aktarım tepkimelerinin hızlandırılması, seçimli biriktirme ve elektrot yüzeyine biyolojik reaktiflerin tutturulmasıyla elde edilen biyosensörlerle yapılan çalışmalar polimer film elektrotlarının uygulamalarına örnektir. Modifiye elektrotlar hidrojen oluşumu, metanol yükseltgenmesi, oksijenin suya 4-elektronlu indirgenmesi gibi

teknolojik önemi olan çeşitli reaksiyonlarla gelişmiş katalitik aktiviteleri sağlar. Modifiye elektrotlar piller dışında korozyon, uygulamalı elektrokimyanın diğer alanlarında elektrot proseslerinde, birtakım özel elektron transfer reaksiyonlarının enerji dağılımı ve adyabatik olmayan reaksiyonların gerçekleştirilmesinde kullanılır (Gökdoğan, 2004).

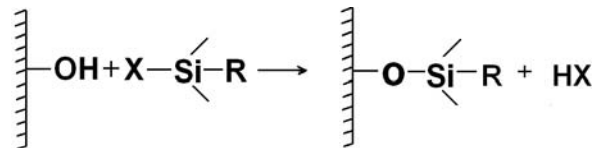
1.6.2. Modifiye elektrotlar

Voltametrde kullanılan elektrotların çalışma koşullarının sınırlı olmasından dolayı elektrotların kimyasal ya da elektrokimyasal nitelikleri değiştirilerek modifiye elektrotlar geliştirilir. Genel olarak elektrot yüzeyinde ön deriştirme sağlayan kimyasal maddelerle işlem ya da elektrot yüzeyinin elektron aktarma niteliğini değiştiren işlem (elektrokataliz) yapılarak hazırlanır.

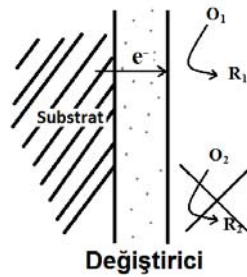
Ön deriştirme amacıyla modifiye elektrotlar; örnek ve destek elektrolitin bulunduğu ortamda biriktirme yapıldıktan sonra yine aynı ortamda voltammetrik analiz yapılarak veya örnek ortamında ön deriştirme yapıldıktan sonra, elektrot saf su ile yıkanıp, ayrı bir destek elektrolit ortamına aktarılarak voltammetrik analizin yapılması şeklinde kullanılırlar (Tural ve ark., 2003).

Modifiye elektrotların hazırlanmasındaki yöntemlere değinecek olursak; kimyasal modifikasyon (kimyasal bağlanma), adsorpsiyon, elektroadsorpsiyon, plazma gibi çeşitli teknikler vardır.

Bir elektroaktif tür, kimyasal reaksiyonla elektrot yüzeyine sabitlenir. Bu, bir kimyasal modifikasyon (kimyasal bağlanma) tekniğidir. Genellikle, atmosferdeki oksijenden dolayı hidroksil gruplar tarafından kaplanan elektrot kullanılır. Örneğin,



Bu metodlar, örneğin polimerleşmiş ferrosen gibi polimerlerin kimyasal bağlanması dışında tek tabaka oluşturmak için eğilim gösterirler.



Şekil 1. 17. Yüzeysel modifiye edilmiş bir elektrotun fonksiyonu. O_2 nin R_2 ye indirgenmesi engellenmiştir.

Polimer-modifiye edilmiş elektrotların hazırlanması için özellikle adsorpsiyon tekniği kullanılmıştır. Adsorpsiyon tersinir veya tersinmez olabilir. Polimer bir çözelti ya elektrot yüzeyine boyanmış ve çözücü buharlaştırılmış ya da elektrot polimer bir çözeltiye daldırılmıştır. Uygun örnekler, tabaka içinden yük geçişine izin veren polimerlerdir: Polivinilpiridin (PVP), polivinilferrosen (PVF), porfirinler ve ftalosiyanimler. Gaz fazda doğrudan biriktirme veya püskürtme de mümkündür.

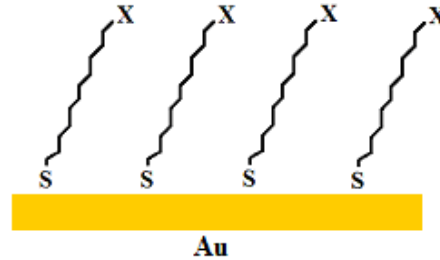
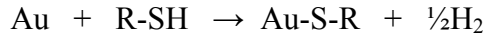
Modifiye elektrotun hazırlandığı diğer bir yöntem ise, adsorpsiyonun, uygulamalı bir elektrot potansiyeliyle yapıldığı elektroadsorpsiyondur. Birikmiş miktar tiyoninde olduğu gibi, çok tabakalı oluşumu mümkün olan, birikim zamanının bir fonksiyonudur. Bunun yanı sıra, bir potansiyel uygulaması, doğru koşullarda, polimerleşmeye duyarlı bir molekülün karşısında radikaller, polimerleşme başlaması ve sonraki elektrot modifikasyonunu üretebilir. Bu iletken polimer monomerlerin örnekleri, pirol, N-fenilpirol ve N-metilpirol, anilin ve tiyofendir.

Elektrot yüzeyinin temizlenmesi, bağlanmamış yüzey atomlarının giderilmesi için plazma yöntemi kullanılır. Karbon, bu amaçla çok kullanılmıştır. Kimyasal bağ oluşumuyla sonuçlanan amin veya etenin ardışık reaksiyonu buna örnek olarak gösterilebilir. Çözeltide radikal monomerlerin varlığında plazma yüksüzleştirilip, yüzey üzerinde polimer oluşumuna neden olur ve kimyasal aktivasyonla denk hale gelir (Brett ve ark., 2005).

Hem temel hem de uygulamalı malzeme bilimi, yüzeyi modifiye edilmiş elektrotların elektrokimyasal davranışıyla ilgilenmiştir. Böyle modifiye elektrotlar hazırlamak için kullanılabilen farklı yöntemler arasında, altın –alkan tiyol kendiliğinden oluşan sistemler özellikle ilgi çektiği kanıtlanmıştır. Bu sistemlerin, altın elektrotlarda moleküler ince filmler oluşturmaya izin verdiği görülmüştür (Creager ve ark., 1994).

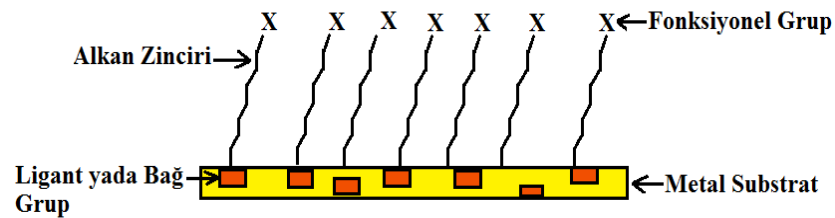
Sensör aygıtların üretiminin geliştirilmesiyle kendiliğinden oluşan yüzeylerin metotları için elektrokimyasal algılamada redoks aktif ferrosen kısmı bulunmuştur (Beer, ve ark., 2002).

Altın ve tiyol arasındaki etkileşim aşağıdaki tepkimeye göre hızla ilerler ve dayanıklı bir bağ (44 kcal/mol) oluşur. Bu modifikasyonda genellikle aromatik veya alkan tiyol molekülleri kullanılır ve bu tiyoller birçok işlevsel uç grup içerebilir (Şekil 1. 18.).



Şekil 1. 18. Altın yüzeye alkan tiyollerin oluşturduğu kendiliğinden oluşan tek tabaka yapısının modellenmesi (Mrksich ve ark., 1996).

Kendiliğinden oluşan tek katman tekniğiyle oluşan ideal tabaka mükemmel sıralanmış, sıkıca paketlenmiş alkan zincirlerin düz ve pürüzsüz yüzeye tutunmasıyla oluşur ve bu tek katmanlar yüzey ile 30°'lik eğim yapacak şekilde dururlar. Şekil 1. 19.'da tek katman hazırlamada kullanılan yüzeyler şematik olarak gösterilmiştir (Dursun ve ark., 2010).



Şekil 1. 19. Tek katman hazırlamada kullanılan yüzeyler.

Çizelge 1. 2. Farklı destek materyalleri üzerinde modifikasyon amacıyla kullanılan maddeler.

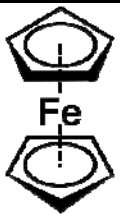

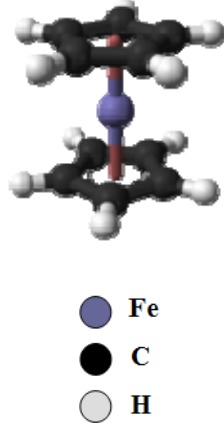
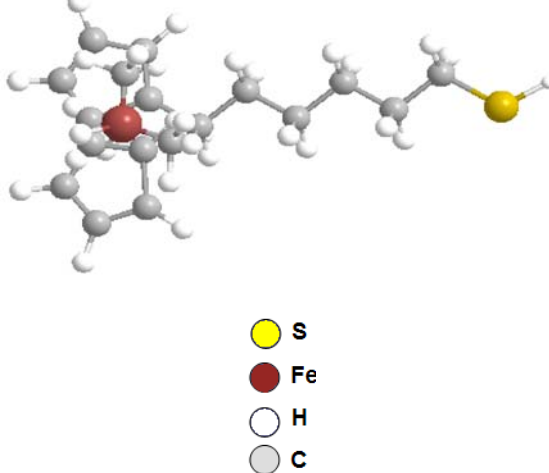
Yüzey	Destek	Modifiye edici madde
Metal	Au	R-SH, R-SS-R, R-S-R, R-NH ₂ , R-CN, R-Se, R-Te
	Ag	R-COOH, R-SH
	Pt	R-NC, R-SH
	Hg, Cu, Pd	R-SH
Yarıiletken	GaAs(III-V)	R-SH
	InP(III-P)	R-SH
	Cd-Se(II-VI)	R-SH
	Zn-Se(II-VI)	R-SH
Oksit Yapılar	Al ₂ O ₃	R-COOH
	TiO ₂	R-COOH, R-PO ₃ H
	ITO	R-COOH, R-SH
	SiO ₂	R-Si(x) ₃

1.7. Ferrosen

Ferrosen organometalik bir bileşiktir. Bu tür organometalik bileşikler sandviç bileşikler olarak da bilinir (Federman Neto ve ark., 2004). Ferrosen (bis(η^5 -cyclopentadienyl)iron ya da dicyclopentadienyl iron olarak da bilinir) $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ (Çizelge 1. 3) açık turuncu toz halinde bir katıdır. Suda çözünmez. Erime noktası 174°C , kaynama noktası 249°C ' dir.

Ferrosen ve türevleri, duyarlı ve kararlı biyosensörlerin oluşumunda yaygın olarak kullanılır. (Chaubey ve ark., 2002). 6-(ferrosenil)hegzantiyol, kendiliğinden oluşan tek tabakaların hazırlanmasında kullanılan tiyol içeren materyallerin yeni bir çeşididir (Timur ve ark., 2009).

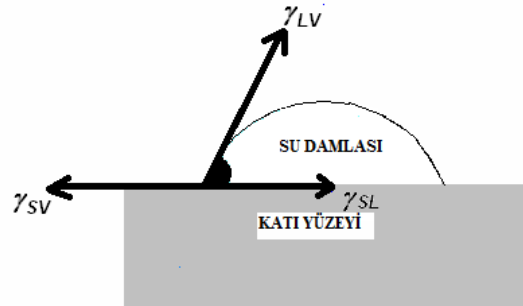
Çizelge 1. 3. Ferrosen ve 6-(Ferrosenil)hegzantiyol'ün kimyasal özellikleri

Molekül Adı	Ferrosen	6-(ferrosenil)hegzantiyol
Kapalı Formülü	$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{FeS}$
Açık Formülü		
3D Görüntüsü		
Molekül Ağırlığı	186,04 g/mol	302,26 g/mol
Erime Noktası	173°C	320°C
Kaynama Noktası	249°C	337°C

1.8. Yüzey Analizi

1.8.1. Temas açısı

Temas açısı, düz ve yatay bir düzlem üzerinde duran katı üzerinde bir sıvı damlası oluşturmakla ölçülür. Temas açısı θ , polimer yüzeyindeki test sıvılarının, polimer yüzeyindeki yüzey gerilimi ölçülerek bulunmuştur. Temel olarak, katı üzerindeki verilen saf sıvının, Young denkleminde (Eşitlik 1. 5.), hesaplanan dengeli temas açısı θ , tek bir değer vermelidir. Küçük hacim limitinde, sıvının makroskopik şekli yerçekimi kuvvetinden bağımsızdır ve düz yüzeyde küresel bir şekil verir. Pratik olarak, ilerleyen ve gerileyen açı değerleri üçlü çizgiye dayanır. Temas açısı çeşitlilikleri, yüzey pürüzlülüğüne ve kimyasal heterojenliğe bağlıdır.



Şekil 1. 20. Sıvının, katı yüzeyle yaptığı üçlü temas çizgisi

Serbest yüzey enerjisindeki değişim ΔG^s , katı üzerine temas eden sıvının alanındaki değişim ΔA ise,

Denge anında;

$$\lim_{\Delta A \rightarrow 0} \frac{\Delta G}{\Delta A} = 0 \quad \Delta G^s = \Delta A(\gamma_{SL} - \gamma_{SV}) + \Delta A \gamma_{LV} \cos(\theta - \Delta\theta) \quad \text{Eşitlik 1. 5.}$$

$$\gamma_{SL} - \gamma_{SV} + \gamma_{LV} \cos \theta = 0 \quad \text{Eşitlik 1. 6.}$$

$$\gamma_L \cos \theta = \gamma_S - \gamma_{SL} \quad \text{Eşitlik 1. 7.}$$

Eşitlik 1. 5., 1. 6., 1. 7. olarak yazılabilir. γ_{LV} sıvı-buhar fazı arasındaki, γ_{SV} katı-buhar fazındaki, γ_{SL} katı-sıvı arasındaki yüzey gerilimini temsil etmektedir. Denklem 1. 5, Young eşitliği olarak bilinmektedir. Bu eşitlik damlanın temas açısı ve üçlü fazın ara yüzey gerilimleri arasındaki ilişkiyi belirtmektedir.

Katı-hava arayüzey gerilimi, katı-sıvı yüzey geriliminden büyük ise ($\gamma_{SV} > \gamma_{SL}$), $\cos\theta$ pozitif olacaktır. Bu durumda sıvı yüzeyi ıslatır ve temas açısının 90° ile 0° arasında olduğunu gösterir. Bu yüzeylere '**hidrofilik**' denir.

Katı-sıvı arayüzey gerilimi, katı-hava yüzey geriliminden büyük ise ($\gamma_{SV} < \gamma_{SL}$), $\cos\theta$ negatif olacaktır. Bu durumda sıvı yüzeyi ıslatmaz ve temas açısının 90° ile 150° arasında olduğunu gösterir. Bu yüzeylere '**hidrofobik**' denir.

Temas açısının 150° 'den büyük olan yüzeylere ise '**süperhidrofobik**' denir (Büklü, 2006).

1.8.2. Temas açısı ölçümleri

Temas açısı ölçümleri genellikle *goniometre* adı verilen, sıvı damlasının yüksek kalitede fotoğrafını alan ve bir bilgisayar programı yardımı ile temas açısını ölçen bir cihazla yapılır. Bu metot damla şekli analizi olarak da bilinmektedir. Eğer yüzeyler pürüzlü veya kimyasal olarak heterojen ise damla biriktirme ile temas açısı ölçümü yapmak anlamsızdır; çünkü temas açısı ölçümü için ideal yüzey pürüzsüz ve kimyasal açıdan homojen olmalıdır.

1.8.3. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS)

Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS), geniş tarama aralığında (10^{-6} - 10^9 Hz) hassas direnç ölçüm cihazlarının geliştirilmesi ile ortaya çıkan, materyal ve yüzeylerin karakterizasyonu için kullanılan etkili bir yöntemdir.

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi tekniğinin kullanım alanları;

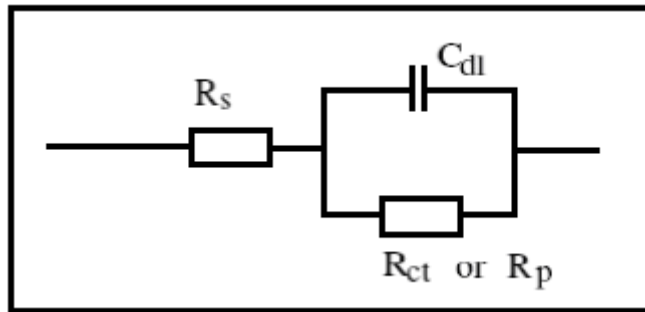
- Hacim araştırmalarında,
- Dakikadan mikrosaniye seviyesine inebilen zaman sabitleri ile bağlantılı ara yüzey işlemlerinde,
- Biyosensörlerde, metal kaplama çalışmalarında,
- pKa tayininde,
- İletken polimerlerin özelliklerinin incelenmesinde,
- İnce organik film özelliklerinin tespitinde,

- Korozyon çalışmalarında,
- Bataryalarda, yarı iletken elektrotlarda ve yarı iletken polimerlerin özelliklerinin incelenmesinde, elektrokimyasal impedans spektroskopisi tekniği kullanılmaktadır.

İmpedans temelde yüksek frekanslar uygulandığında kapasitans ve indüktif değişikliklerden etkilenen direncin ölçümüne dayanmaktadır. Bu ölçümlerin doğruluğunun onaylanması için, analizi yapılan sisteme uygun bir model elektriksel devre çizilerek kontrol edilir.

Elektriksel direnç, herhangi bir devre elemanının elektriksel akıma karşı gösterdiği dirençtir. Bu noktada impedans, direnç gibi elektriksel akıma karşı bir devrenin direnç göstermesi ile ölçülebilen bir değerdir; ancak ideal bir direncin sahip olduğu basit özellikler ile sınırlanmaz.

Sistemin doğruluğunu kontrol etmek için çizilecek model devrede genel olarak, direnç (elektrokimyasal hücredeki analit), kapasitör ve indüktörler bulunur. Bu model devreye verilebilecek en basit örnek Randles Devresidir (Şekil 1. 21.) ve çözelti direnci, bir çift tabaka kapasitörü ve bir yük transfer veya polarizasyon kapasitörüne sahiptir.



Şekil 1.21. Randles devresinin şematik gösterimi

Elektrokimyasal impedans spektroskopisinden alınan analiz sonuçları, yapılacak olan eşdeğer devre modeline uyuyor ise, analit içerisindeki kimyasal olayların mekanizmaları ve elde edilen yüzey hakkında bilgi edinilebilir. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi, modifiye yüzeyler için, film yoğunluğunu ve elektron transfer kinetiğini dönüşümlü voltametri tekniğine göre daha iyi değerlendirmesi bakımından daha etkili bir metottur (Duran, 2009).

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Kondo ve ark. (1999) "*Effects of alkylchain length on the efficiency of photoinduced electron transfer at gold electrodes modified with self-assembled monolayers of molecules containing porphyrin, ferrocene and thiol separated each other by alkylchains*" isimli çalışmalarında alkil zincirlerinden ayrılan porfirin, ferrosen ve tiyol gruplarının, birleşerek oluşturduğu ışığa duyarlı-elektron verici-elektron alıcı üçlü yapısını incelemişler ve altın elektrot yüzeyinde Langmuir-Blodgett (LB) filmler oluşturmuşlardır. Çalışmanın sonucunda en yüksek fotoakımın, porfirin ve ferrosen arasındaki uzun alkil zincirlerinde olduğunu gözlemlemişlerdir.

Nagy ve ark. (2006) "*Electrochemical behavior of ferrocene in ionic liquid media*" isimli çalışmalarında 1- bütül-3-metilimidazolyum hegzaflozofosfat iyonik sıvı içinde ferrosenin elektrokimyasal davranışını incelemişlerdir. Dönüşümlü voltametri ve kronoamperometrik teknikleriyle ölçümlerde, platin ve karbon elektrotlar kullanmışlardır. Ferrosenin elektrokimyasal olarak belirlenen difüzyon katsayısını hesaplamışlar ve farklı konsantrasyonlarda ferrosenin difüzyon katsayısındaki değişimleri incelemişlerdir. Konsantrasyonun artmasıyla difüzyon katsayısı değerlerinin değişmediğini gözlemlemişlerdir.

Uematsu ve ark. (2008) "*In situ surface plasmon resonance measurements of self-assembled monolayers of ferrocenylalkylthiols under constant potentials*" isimli çalışmalarında kendiliğinden oluşan tek katman (SAM) tekniğiyle altın yüzeyini 6-(ferrosenil)hegzantiyol ile modifiye edip, 0,1 M perklorik asit, 0,1 M sülfürik asit ve 0,1 M dodesilbenzensulfonik asit çözeltilerinde elektrokimyasal davranışını incelemişlerdir. Altın elektrodun, dodesilbenzensulfonik asit çözeltisi içerisinde alınan voltamogramında gözlenen indirgenme ve yükseltgenme piklerinin perklorik asit çözeltisinde alınan voltamogramında gözlenen piklere göre daha çok belirgin ve simetrik pikler olduğunu tespit etmişlerdir.

Rubin ve ark. (1995) "*Electrical communication between glucose oxidase and different ferrocenylalkanethiol chain lengths*" isimli çalışmalarında, farklı zincir uzunluklarına sahip ferrosenil-alkantiyol ve aminoalkantiyoller gibi organik bileşiklerin kendiliğinden biraraya gelip kenetlenmesiyle altın elektrot yüzeyinde tabaka oluşturmuşlardır. İyi biyosensör elde etmek için, aminoalkantiyollere glukoz oksidaz enzimini bağlamışlar ve böylelikle aminoalkantiyol ve ferrosenil-alkantiyolde biyosensör etkisini incelemişlerdir. Kendiliğinden bir araya gelerek tek katmanlı yüzeyleri oluşturan moleküllerin zincir boyu ve oluşan yüzeylerin elektriksel tepkisi

arasındaki ilişkiyi belirlemişlerdir. Farklı zincir uzunluklarıyla yüzeye eklenen ferrosenilalkantiyoller ve enzimlerin en büyük biosensor etkisi oluşturduğunu bulmuşlardır.

Astudillo ve ark. (2010) "*Electrochemical study of 1,4-benzoquinone on gold surface modified*" isimli çalışmalarında, kendiliğinden oluşan tek katman tekniğini kullanarak 1-propantiyol, 2-propan-1-tiyol, ve 1,3-propanditiyol molekülleri ile altın elektrot yüzeyini modifiye etmişler ve hidrokinonun bu yüzeydeki elektrokimyasal davranışını incelemişlerdir. Benzokinonun tiyol ile verdiği reaksiyon sonrasında oluşan hidrokinon kısmını, 2-propan-1-tiyol ve 1,3-propanditiyol molekülleri ile altın yüzeye modifiye edip, sonra dönüşümlü voltametri tekniği ile yüzeyin voltamogramını almışlardır. Anodik ve katodik pik akımlarının artmasından dolayı bu yüzeyin modifiye ettikleri diğer yüzeyler içinde en iyisi olduğunu göstermişlerdir.

Fang ve ark. (2011) "*Electrochemistry at gold nanoparticles deposited on dendrimers assemblies adsorbed onto gold and platinum surfaces*" isimli çalışmalarında dendrimer tabakaların altın ve platin elektrot yüzeylerinde modifikasyonu sonucu oluşan yüzeylerin elektrokimyasal davranışını incelemişlerdir. Oluşan voltamogramlardan dendrimerin platin elektrot yüzeyine daha iyi adsorplandığını gözlemlemişlerdir. Aynı şekilde dendrimer tabakalar üzerinde biriken altın nanoparçacıkların platin elektrot yüzeyindeki elektrokimyasal davranışını incelemişler ve oluşan pik akımının dendrimer ile kaplanan platin yüzeyinde alınan voltamogramdaki pik akımından daha fazla olduğunu saptamışlardır.

Saravanakumar ve ark. (2005) "*Ferrocene substituted N,N'-bis(3-aminopropyl)oxamide: A new electrochemical sensor for copper (II) and fluoride ions in the biological pH range*" isimli çalışmalarında N,N'-bis(3-ferrosenilmetil aminopropil)oksamid adlı pH'a duyarlı ferrosen türevli bir reseptör sentezlemiş ve elektrokimyasal olarak karakterize etmişlerdir. Reseptöre ait elektrokimyasal ölçümleri pH'ın bir fonksiyonu olarak dönüşümlü voltametri tekniği ile almışlar, H⁺ konsantrasyonu arttıkça reseptörün Fe/Fe⁺ redoks çifti redoks potansiyelinin artmakta olduğunu, Mn(II), Ni(II) ve Zn(II) gibi metallerin ilavesi ile reseptörün Fe/Fe⁺ redoks çiftinde anodik kayma, H⁺ konsantrasyonu arttıkça Cu(II) iyonu ilavesi ile de reseptörün Fe/Fe⁺ redoks çiftinde katodik kayma olduğunu saptamışlardır.

Ganesh ve ark. (2007) "*Self-assembled monolayers (SAMs) of alkoxyacyanobiphenyl thiols on gold surface using a lyotropic liquid crystalline medium*" isimli çalışmalarında, altın elektrot yüzeyinde farklı alkil zincir uzunluklarına sahip

alkoksisiyano-bifenil tiyollerin elektrokimyasal davranışlarını incelemişlerdir. Yüzey karakterizasyonu için dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal impedans tekniklerini kullanmışlardır. Modifiye elektrotlar kullanılmasıyla, alkil zincir uzunluğu kısa olan tiyollerin, potasyum ferro/ferri siyanür karışımının elektron transferini engellerken, hegzaminrutenyum(III) klorürün elektron transferini engellemediğini saptamışlardır.

Zhao ve ark. (2009) "*Electrochemical characterization of in situ functionalized gold p-aminothiophenol self-assembled monolayer with 4-formylphenylboronic acid for recognition of sugars*" isimli çalışmalarında, p-aminotiyofenol ile altın elektrot yüzeyini modifiye etmişlerdir. Elde ettikleri modifiye yüzeyi, 4-formilfenilboronik asit ile türevlendirmişler ve elektrot özelliğindeki değişimleri incelemek için dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi tekniklerini kullanmışlardır. Farklı şeker ortamlarında modifiye edilen elektrot için pKa değerlerini incelemişler ve fenilboronik asidin pKa değerlerinin, fenilboronik asidin şeker esterlerinin pKa değerlerinden daha az asidik olduğunu saptamışlardır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Diğer Kimyasal Maddeler ve Çözeltilerin Hazırlanması

Yapılan çalışmada, 6-(Ferrosenil)hegzantiyol (6FcHT), (Sigma-Aldrich, P/N: 682527) sıvı maddesi kullanılmıştır. 6FcHT molekülünün susuz ortamda 0,1 M Tetrabütülamonyum tetrafloroborat (TBATFB) içeren asetonitril (CH_3CN), sulu ortamda pH'ı 2,0; 5,0 ve 7,0 olan Britton-Robinson (BR) tampon çözeltileri içerisinde $1,0 \times 10^{-6}$ M stok çözeltileri hazırlanmıştır. BR tamponu; 2,29 mL saf asetik asit (CH_3COOH), 2,69 mL %85'lik fosforik asit (H_3PO_4), 2,472 gr. borik asit (H_3BO_3) ve 0,1 M potasyum klorürün (KCl) saf suyla 1L'ye tamamlanmasıyla hazırlanmıştır. 1,0 M hidroklorik asit (HCl) ve 1,0 M sodyumhidroksit (NaOH) çözeltileri kullanılarak, pH'ı 2,0; 5,0 ve 7,0 olan tampon çözeltiler hazırlanmıştır.

Asetik Asit (Riedel, %100,0), Asetonitril (Sigma-Aldrich, %99,9), Borik Asit (Merck), Ferrosen (Aldrich, %98), Fosforik Asit (Merck, %85), Gümüş nitrat (Merck, extra pure), Hidroklorik Asit, Potasyum Ferrisiyanür (Merck, \geq %99,0), Potasyum Ferrosiyanür (Sigma-Aldrich, %99,9), Potasyum Klorür (Riedel), Sodyumhidroksit, Tetrabütülamonyum tetrafloroborat (Aldrich) kimyasal maddeleri ve tarafımızca hazırlanmış Britton-Robinson tampon çözeltileri kullanılmıştır.

Susuz ortam redoks probu olan ferrosen, 1,0 mM olacak şekilde 0,1 M TBATFB içeren CH_3CN ' de ve sulu ortam redoks probu olan $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$, 1,0 mM olacak şekilde pH'ı 2,0 olan BR tampon çözeltisinde çözülerek elektrokimyasal yüzey analizlerinde kullanmak için hazırlanmıştır. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS) analizlerinde kullanmak üzere $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$ ve $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$ kimyasallarının 1,0 mM olacak şekilde 0,1 M KCl' de çözeltileri hazırlanmıştır.

3.2. Kullanılan Cihaz ve Malzemeler

Voltametrik çalışmalarda kullanılan hücre sistemi çalışma, referans ve karşıt elektrodu bünyesinde bulunduran üç elektrotlu Bioanalytical system (BAS) C3 hücre sistemidir. Sistemin özelliği sayesinde deneyler esnasında adsorpsiyonu engellemek ve oksijeni uzaklaştırarak inert bir ortam sağlamak için % 99,99 saflıkta Argon gazının geçirilmesi otomatik olarak yapılabilmektedir. Deney verileri grafik şeklinde görülebildiği gibi, Windows tabanlı Echem Analyst yazılımı ile üst üste çakıştırılarak karşılaştırmalı

çalışmalar yapılabilmektedir. Bilgisayar ortamında dosyalar olarak kaydedilen deneyler istenildiği zaman tekrar görülebilmektedir.

Yapılan bu çalışmada altın (Au) çalışma elektrodu (BAS-MF2013), platin tel (Pt) yardımcı elektrot, sulu ortamlarda $Ag/AgCl/KCl_{(doy.)}$ (BAS-MF2052) ve susuz ortamlarda ise içerisinde CH_3CN 'de 0,01 M $AgNO_3$ ve 0,1 M TBATFB olacak şekilde hazırlanmış dolgu çözeltisiyle doldurulmuş Ag/Ag^+ elektrotları (BAS-MF2062) referans elektrot olarak kullanılmıştır.

Çalışmada tüm elektrokimyasal teknikler için Gamry Reference 600 ve Series G 750 potansiyostat/galvanostat/ZRA cihazları kullanılırken EIS tekniğinin uygulamaları EIS 300 ile yapılmıştır. Dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi teknikleri Gamry Framework, Echem Analyst, PHE 200, PV 220 ve EIS 300 yazılımları eşliğinde kullanılmıştır.

Yüzeyin temas açısının ölçülmesi KSV- CAM 200 temas açısı ölçüm cihazı ile yapılmıştır ve temas açısı ölçüm yazılımı kullanılmıştır.

Çözelti hazırlamada tartım işlemleri AND GR Analytical Balance marka tartı cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Uygulanan işlem basamaklarında, altın elektrot yüzeyini temizlemek için BANDELIN marka RK 100 model sonikatör kullanılmıştır.

pH ölçümleri, $25^{\circ}C$ 'de pH'ı 4,0 ve 7,0 olan standart elektrot çözeltileriyle kalibre edilmiş JENWAY 3010 model pH metre ile yapılmıştır.

3.3. Dönüşümlü Voltametrde Kullanılan Elektrotların Hazırlanması ve Temizlenmesi

Elektrot yüzeyi temiz olmadığı zaman pik akımında azalma ve pik potansiyelinde kayma meydana gelir. Sonuçların doğruluğu açısından voltametrik deneylerde elektrot yüzeyinin temiz olması çok önemlidir. Aktifleştirme veya temizleme işlemiyle elektrot transferini engelleyen adsorplanmış maddelerin yüzeyden uzaklaştırılması ve elektron yüzeyinin mikro yapısının değiştirilmesi sağlanır. Elektrot yüzeyinin temizlenmesi, başka bir ifadeyle aktive edilmesi için çeşitli ön işlem basamakları vardır. Çalışmalarımızda elektrotların temizlenmesi için P4000'lik Buehler zımpara kağıdı kullanılmıştır. Bu temizleme kâğıdının farklı iki bölgesine 0,3 μm ve 0,05 μm boyutlarına sahip süspansiyon halindeki alümina tozları ilave edilip, elektrot saat yönü ve saat yönünün tersi yönde, eşit sayıda dairesel hareketlerle temizlenmiştir.

Temizleme işlemi bittikten sonra elektrodun yüzeyinde kalan alümina tozlarını uzaklaştırmak için elektrot önce saf suyla yıkanmış daha sonra, önce saf suda sonra asetonitril ortamında toplam 6 dakika sonikasyon işlemine tabi tutulmuştur. Altın elektrot yüzeyinde organik madde kalıntıları olabileceği düşünülerek, altın elektrot piranha çözeltisi (H_2SO_4 : %30 H_2O_2 = 3:1) içerisinde 30 dakika bekletilip sonra saf suyla yıkanmıştır. Son olarak, elektrot yüzeyi önce saf suda sonra asetonitril ortamında toplam 6 dakika sonikasyon işlemi uygulanmıştır.

$Fe(CN)_6^{-3}$, $Fe(CN)_6^{-3}/Fe(CN)_6^{-4}$ ve BR tampon çözeltilerinde ölçüm alınacağına elektrot saf suyla yıkandıktan sonra çözeltilere daldırılmıştır. Ferrosen veya 6-(ferrosenil)hegzantiyol çözeltisinde ölçüm alınacağına ise, elektrot asetonitril ile yıkandıktan sonra çözeltilere daldırılmış ve ölçüm alınmıştır.

Ferrosen ve ferrisiyanür çözeltilerinin dönüşümlü voltametri tekniği uygulanarak, temiz elektrot yüzeyi için alınan ölçümlerinde 100 mV/s tarama hızında, anot ve katot pik potansiyelleri arasındaki fark 60 mV olmalıdır. Altın elektrot yüzeyinin temizliğini kontrol etmek için susuz ortam çözeltisi olarak 0,1 M TBATFB içeren CH_3CN 'de hazırlanmış olan 1,0 mM ferrosen çözeltisi kullanılmış ve 100 mV/s de, -0,2/+0,5 V potansiyel aralığında, Ag/Ag^+ referans elektroduna karşı ölçüm alınmıştır. Sulu ortam çözeltisi olarak da; pH'ı 2,0 olan BR tampon çözeltisinde hazırlanan 1,0 mM $Fe(CN)_6^{-3}$ çözeltisi kullanılmış ve 100 mV/s de; +0,5/0 V potansiyel aralığında $Ag/AgCl/KCl_{(doy.)}$ referans elektroduna karşı ölçüm alınmıştır.

Elektrot temizliği için yapılan çalışmalarda, dönüşümlü voltametri ölçümlerinde anot ve katot potansiyelleri arasındaki fark esas alınmıştır.

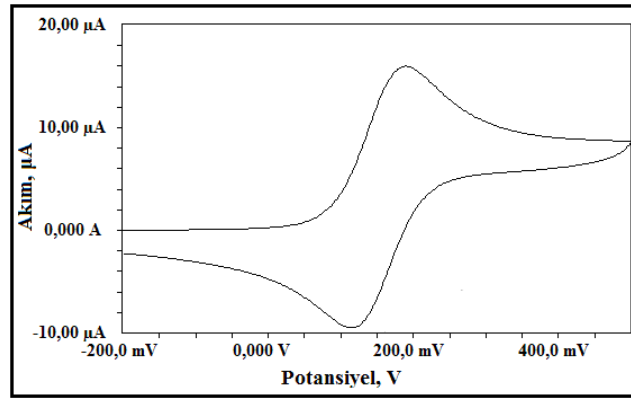
3.4. Çözücü ve Destek Elektrolit Seçimi

Tez çalışmasında kullanılan 6-(ferrosenil)hegzantiyol'ün sulu ve susuz ortamda çözeltileri hazırlanmıştır; fakat sulu ortamda yapılan çalışmalarda pik akımlarının kararlı olmaması, voltamogramların dalgalı olmasından dolayı deneyler susuz ortamda yapılmıştır. Bunun için 6-(ferrosenil)hegzantiyol'ün elektrokimyasal deneyleri 0,1 M TBATFB içeren CH_3CN çözeltisi ortamında gerçekleştirilmiştir. Susuz ortamda gerçekleştirilen ölçümlerde deneyde çalışılan maddenin konsantrasyonu $1,0 \times 10^{-6}$ M olarak alınmıştır. Ferrosen maddesinin altın yüzeydeki elektrokimyasal davranışı, 6-(ferrosenil)hegzantiyol ile karşılaştırılacağı için 0,1 M TBATFB içeren CH_3CN çözeltisi ortamında $1,0 \times 10^{-6}$ M konsantrasyonunda ferrosenin çözeltisi hazırlanmıştır.

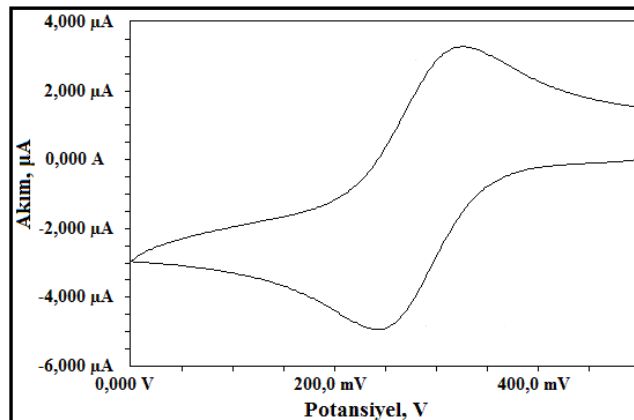
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Ferrosen ve 6-(ferrosenil)hegzantiyol'ün Altın Elektrot Yüzeyindeki Elektrokimyasal Davranışının Dönüşümlü Voltametri Tekniği ile İncelenmesi

Voltametrik ölçümlere başlamadan önce çalışma elektrotlarının yeterince temizlenip temizlenmediğini, susuz ortam referans elektrot ve sulu ortam referans elektrotlarının ölçümlerinin ne derece doğru olduğunu tespit etmek üzere susuz ortamda 1,0 mM ferrosen çözeltisi ile pozitif tarama yapılarak, sulu ortamda ise 1,0 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$ çözeltisi ile negatif tarama yapılarak dönüşümlü voltametri tekniği ile yüzey testleri yapılmıştır (Şekil 4. 1. ve Şekil 4. 2.).



Şekil 4. 1. 0,1 M TBATFB içeren CH_3CN ortamındaki 1×10^{-3} M ferrosenin altın elektrot yüzeyindeki testi. Tarama hızı Ag/Ag^+ referans elektroduna karşı 100mV/s olarak alınmıştır.

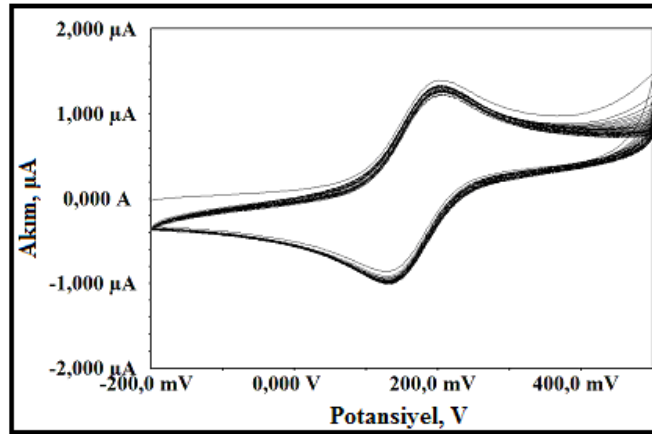


Şekil 4. 2. pH'ı 2,0 olan BR tamponu ortamındaki 1×10^{-3} M $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$ 'ün altın elektrot yüzeyindeki testi. Tarama hızı $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{(\text{doy.})}$ referans elektroduna karşı 100mV/s olarak alınmıştır.

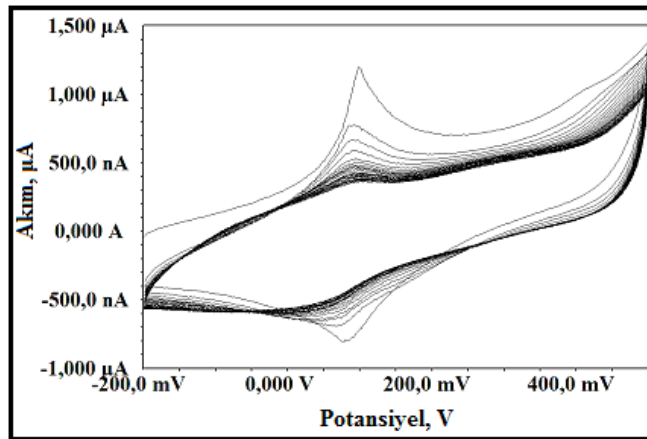
Ag/Ag⁺ referans elektrodu ve temizlenmiş altın elektrot kullanılarak yapılan ferrosen testinde (Şekil 4. 1) katodik pik potansiyeli (E_p^k) 181,1 mV, anodik pik potansiyeli (E_p^a) ise 120,7 mV, ΔE_p 60,4 mV dur. Ag/AgCl/KCl_(doy.) referans elektrodu ve temizlenmiş altın elektrot kullanılarak yapılan Fe(CN)₆⁻³ testinde (Şekil 4. 2) ise, katodik pik potansiyeli (E_p^k) 314,1 mV, anodik pik potansiyeli (E_p^a) ise 254,0 mV, ΔE_p 60,1 mV dur

Bu çalışmada 6-(ferrosenil)hegzantiyol maddesinin, Bölüm 3.3.'te anlatıldığı şekilde temizlenen altın elektrot yüzeyinde dönüşümlü voltametri tekniği ile elektrokimyasal davranışı araştırılmıştır. Bu çalışmada susuz ortam için 0,1 M TBATFB içeren CH₃CN çözeltisi sulu ortam için ise, pH'ı 2,0; 5,0 ve 7,0 olan BR tampon çözeltileri kullanılmıştır ve uygun çözücü ortamı olarak 0,1 M TBATFB içeren CH₃CN çözeltisine karar verilmiştir. Negatif ve pozitif potansiyel aralıklarında tarama yapılarak en iyi tarama aralığı ve sonrasında uygun tarama hızı belirlenmiştir.

1,0×10⁻⁶ M 6-(ferrosenil) hegzantiyol'ün 0,1 M TBATFB içeren CH₃CN'de çözeltisi hazırlanmıştır ve 100 mV/s tarama hızında -0,2/+0,5 V potansiyel aralığında elektrokimyasal davranışı incelenmiştir (Şekil 4. 3.). Bu şartlar altında elde edilen elektrot, bu basamaktan sonra 6FcHT/Au elektrot olarak tanımlanmıştır. 6-(ferrosenil)hegzantiyol'deki -SH grubunun altın yüzeyindeki anodik ve katodik pik akımları incelemek için, aynı şekilde 1,0×10⁻⁶ M ferrosenin de 0,1 M TBATFB içeren CH₃CN'de çözeltisi hazırlanmıştır ve 100 mV/s tarama hızında -0,2/+0,5 V potansiyel aralığında elektrokimyasal davranışı incelenmiştir (Şekil 4. 4.). Elde edilen elektrot, bu basamaktan sonra Ferrosen/Au elektrot olarak tanımlanmıştır. Elde edilen sonuçlar 100 mV/s tarama hızında -0,2/+0,5 V potansiyel aralığında voltamogramı alınan 6-(ferrosenil)hegzantiyol ile karşılaştırılmıştır.

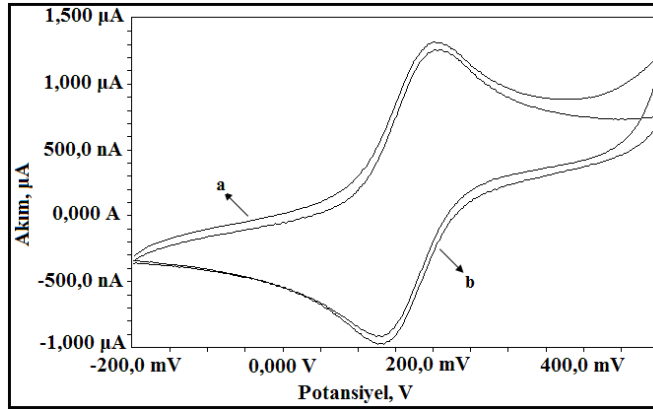


Şekil 4. 3. 0,1 M TBATFB içeren CH_3CN ortamındaki 1×10^{-6} M 6-(ferrosenil)hegzantiyol'ün altın elektrot yüzeyindeki 30 döngülü voltamogramı. Tarama hızı Ag/Ag^+ referans elektroduna karşı 100mV/s olarak alınmıştır.



Şekil 4. 4. 0,1 M TBATFB içeren CH_3CN ortamındaki 1×10^{-6} M ferrosenin altın elektrot yüzeyindeki 30 döngülü voltamogramı. Tarama hızı Ag/Ag^+ referans elektroduna karşı 100mV/s olarak alınmıştır.

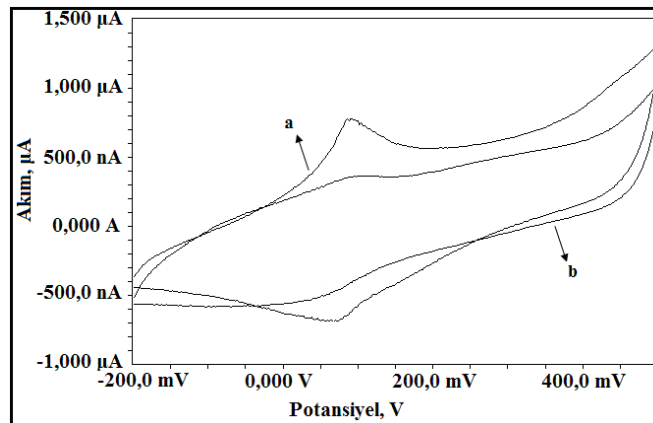
Karşılaştırılan voltamogramlar incelendiğinde ferrosen ve 6-(ferrosenil)hegzantiyol'e ait voltamogramlarda indirgenme ve yükseltgenme pikleri gözlenmiştir (Şekil 4. 3. ve Şekil 4. 4.).



Şekil 4. 5. 0,1 M TBATFB içeren CH₃CN ortamındaki 1×10^{-6} M 6-(ferrosenil)hegzantiyol'ün altın elektrot yüzeyindeki 30 döngülü a) döngü 1 ve b) 30 voltamogramları. Tarama hızı Ag/Ag⁺ referans elektroduna karşı 100mV/s olarak alınmıştır.

Çizelge 4.1. 0,1 M TBATFB içeren CH₃CN ortamındaki 1×10^{-6} M 6-(ferrosenil)hegzantiyol'ün altın elektrot yüzeyindeki döngü 1 ve 30 voltamogramlarının katodik ve anodik pik potansiyelleri

	E_p^k	E_p^a
Döngü 1	207,4 mV	127,1 mV
Döngü 30	202,0 mV	126,0 mV



Şekil 4. 6. 0,1 M TBATFB içeren CH₃CN ortamındaki 1×10^{-6} M ferrosenin altın elektrot yüzeyindeki 30 döngülü a) döngü 1 ve b) 30 voltamogramları. Tarama hızı Ag/Ag⁺ referans elektroduna karşı 100mV/s olarak alınmıştır.

Çizelge 4.2. 0,1 M TBATFB içeren CH₃CN ortamındaki 1×10^{-6} M ferrosenin altın elektrot yüzeyindeki döngü 1 ve 30 voltamogramlarının katodik ve anodik pik potansiyelleri

	E_p^k	E_p^a
Döngü 1	90,24 mV	77,22 mV
Döngü 30	86,98 mV	63,12 mV

100 mV/s tarama hızında -0,2/+0,5 V potansiyel aralığında altın yüzeyin hem ferrosen hem de 6-(ferrosenil)hegzantiyol ile muamelesinde ilk döngüde oluşan pik akımının daha yüksek olduğu ve döngü sayısı arttıkça pik akımında azalma olduğu görülmüştür (Şekil 4. 5. ve 4. 6.). Ayrıca, ferrosendeki ilk döngüden sonraki pik potansiyellerinin negatif bölgeye kayması 6-(ferrosenil)hegzantiyol'e göre daha azdır (Çizelge 4.1. ve Çizelge 4.2.). Döngü sayısının artmasıyla, 6-(ferrosenil)hegzantiyol de bu kayma daha da artmaktadır.

Şekil 4. 6.'da ferrosene ait voltamogramda ilk döngüde görülen pik akımlarının 30. döngüde düşmesi ve pik potansiyellerindeki kayma, ferrosenin tek başına -0,2/+0,5 V potansiyel aralığında döngü sayısının artmasıyla altın elektrot yüzeyinde çok hafif adsorplandığını göstermektedir ve yüzeyde bir kirlilik oluşturmaktadır.

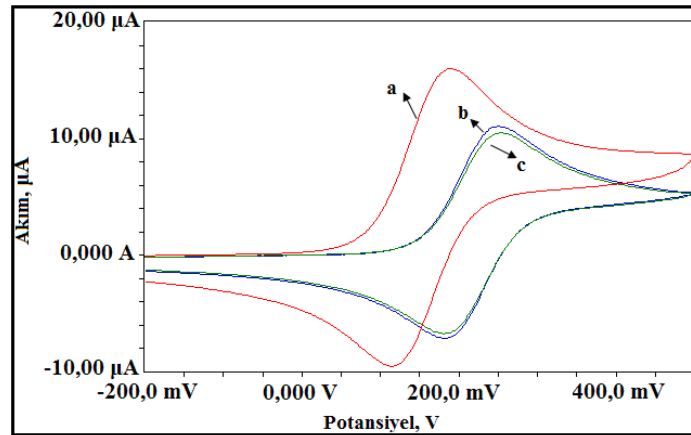
Şekil 4. 3'de verilen 6-(ferrosenil)hegzantiyol'e ait voltamogramda ise, birinci döngüyü takip eden döngüdeki pik akımlarında ferrosen maddesinden farklı olarak ani bir düşüş olmamıştır ve bu durum Şekil 4. 5.'de verilen 6-(ferrosenil)hegzantiyol'ün döngü 1 ve döngü 30 voltamogramlarında da açıkça görülmektedir. Şekil 4. 3. ve Şekil 4. 4.'de alınan voltamogramların ilk döngülerinde görülen pikin daha sonraki döngülerde görülmemesinin ve pik akımındaki azalmanın nedeni, altın elektrot yüzeyinde ferrosenin ve 6-(ferrosenil)hegzantiyol'ün çok hafif adsorplanmasından ve bu yüzeyde oluşan kirlilik nedeniyle elektron transferinin çok yavaş olmasından kaynaklanmaktadır.

4.2. Yalın Au, Ferrosen/Au ve 6FcHT/Au Yüzeylerin Elektrokimyasal Karakterizasyonu

4.2.1. Dönüşümlü voltametri tekniği ile karakterizasyon

Altın elektrot yüzeyi, $1,0 \times 10^{-6}$ M ferrosen ve $1,0 \times 10^{-6}$ M 6-(ferrosenil)hegzantiyol ile referans elektrot olarak susuz ortamda Ag/Ag^+ , karşıt elektrot olarak platin tel varlığında, -0,2/+0,5 V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızında 30 döngü ile muamele edilmiştir. Ferrosen/Au ve 6FcHT/Au olarak tanımlanan yüzeylerin dönüşümlü voltametri tekniği ile elektrokimyasal karakterizasyonları yapılmış ve yalın altın elektrot yüzeyin karakterizasyon sonuçları ile karşılaştırılmıştır ve elektrot yüzeyinde oluşan tepkimeler yorumlanmaya çalışılmıştır. Bu amaçla redoks prob olarak; susuz ortamda ferrosen (0,1 M TBATFB içeren CH_3CN 'de 1,0 mM, -

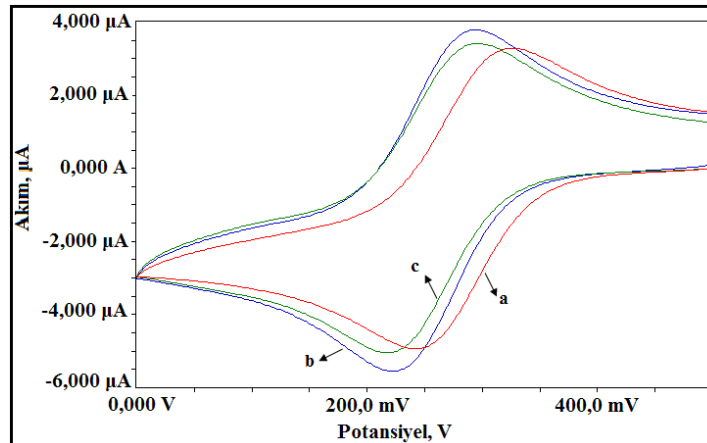
0,2/+0,5 V, 100 mV/s), sulu ortamda ise $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$ (pH'ı 2,0 olan BR tamponunda 1,0 mM, +0,5/0 V, 100 mV/s) kullanılmıştır.



Şekil 4. 7. (a) Yalın Au, (b) 6FcHT/Au ve (c) Ferrosen/Au elektrotların ferrosen ile yüzey testi. Tarama hızı Ag/Ag^+ referans elektroduna karşı 100mV/s olarak alınmıştır

Çizelge 4.3. Yalın Au, 6FcHT/Au, Ferrosen/Au elektrotların ferrosen ile yüzey testinden elde edilen voltamogramlarının katodik ve anodik pik potansiyelleri

	E_p^k	E_p^a
Yalın Au elektrot	188,0 mV	114,2 mV
6FcHT/Au elektrot	247,6 mV	182,5 mV
Ferrosen/Au elektrot	250,9 mV	184,7 mV



Şekil 4. 8. (a) Yalın Au, (b) 6FcHT/Au ve (c) Ferrosen/Au elektrotların $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$ ile yüzey testi. Tarama hızı $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{(\text{doy.})}$ referans elektroduna karşı 100mV/s olarak alınmıştır

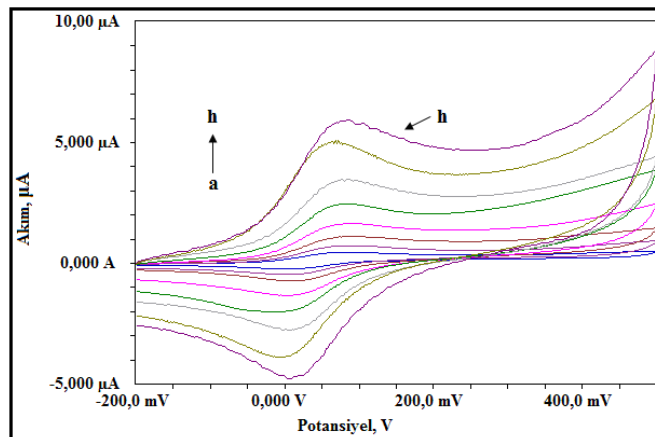
Çizelge 4.4. Yalın Au, 6FcHT/Au, Ferrosen/Au elektrotların $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$ ile yüzey testinden elde edilen voltamogramlarının katodik ve anodik pik potansiyelleri

	E_p^k	E_p^a
Yalın Au elektrot	324,4 mV	250,0 mV
6FcHT/Au elektrot	295,3 mV	224,8 mV
Ferrosen/Au elektrot	292,5 mV	217,3 mV

Yalın altın, Ferrosen/Au ve 6FcHT/Au elektrot yüzeylerinin 100 mV/s tarama hızında -0,2/+0,5 V potansiyel aralığında 1 döngülü ferrosen testleri ve 100 mV/s tarama hızında +0,5/0 V potansiyel aralığında 1 döngülü $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ testleri karşılaştırılmıştır (Şekil 4. 7. ve Şekil 4. 8.). Şekil 4. 7. ve Şekil 4. 8.'de Ferrosen/Au ve 6FcHT/Au elektrot yüzeylerinin ferrosen ve $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ testinde yalın altın elektroda göre pik potansiyellerinde kayma olmuştur (Çizelge 4.3. ve Çizelge 4.4.). Ferrosen ve 6-(ferrosenil)hegzantiyol maddelerinin altın elektrot yüzeyinde çok az adsorplanma oluşturduğu görülmektedir. Pik potansiyellerindeki çok küçük bir kayma elektron transferinin çok yavaş olduğunu göstermektedir.

Fang ve ark.(2011), yaptıkları çalışmada dendrimerin (D1), (0,21 mmol, 0,5 mL, %10 in metanol) altın elektrot yüzeyinde diğer dendrimerlerden çok az adsorplandığı görülmüştür.

Ferrosen/Au ve 6FcHT/Au yüzeyindeki yürüyen reaksiyonun tersinirlik veya tersinmezlik durumunu inceleyebilmek için $1,0 \times 10^{-6}$ M derişiminde hazırlanan ferrosen ve 6-(ferrosenil)hegzantiyol çözeltilerinin, -0,2/+0,5 V potansiyel aralığında, çeşitli tarama hızlarında (10-800 mV/s) ölçümleri alınmıştır. Şekil 4. 9. ve Şekil 4. 12.'de elde edilen voltamogramlardan pik akımları kaydedilmiştir (Çizelge 4.5. ve Çizelge 4.6.). Tarama hızının logaritmasına karşı pik akımının logaritması ve tarama hızının kareköküne karşı pik akımı grafiğe geçirilmiştir. Elde edilen voltamogramların çakıştırmaları ve tarama hızının logaritmasına karşı pik akımının logaritması ve tarama hızının kareköküne karşı pik akımı için çizilen grafikler Şekil 4. 9. - 4. 14.' de verilmiştir.

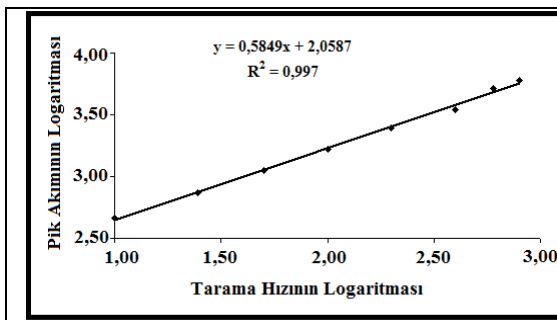


Şekil 4. 9. Çeşitli tarama hızlarında 0,1 M TBATFB içeren CH_3CN ortamında 1×10^{-6} M 6-(ferrosenil)hegzantiyol'ün altın elektrot yüzeyindeki voltamogramlarının ilk döngüsü; **a)** 10 **b)** 25 **c)** 50 **d)** 100 **e)** 200 **f)** 400 **g)** 600 **h)** 800 mV/s tarama hızları Ag/Ag^+ referans elektroduna karşı alınmıştır

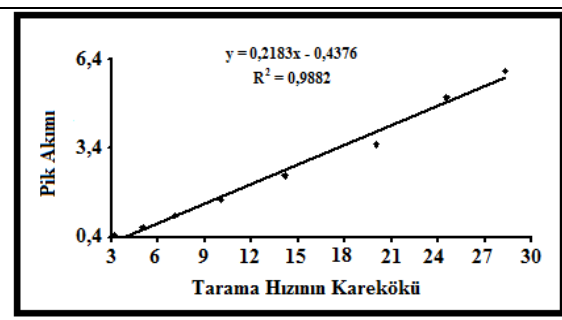
Şekil 4.9.'da görüldüğü gibi tarama hızının artmasıyla 6-(ferrosenil)hegzantiyol'un altın elektrot yüzeyindeki pik akımında artma ve pik potansiyelinde ise, negatif potansiyel bölgesine kayma görülmektedir.

Çizelge 4. 5. Tarama hızlarına göre pik akımı yükseklikleri

Tarama Hızı (mV/s)	10	25	50	100	200	400	600	800
Pik Akımı Yüksekliği (nA)	458,0	735,9	1115,0	1654,0	2473,0	3500,0	5096,0	5962,0

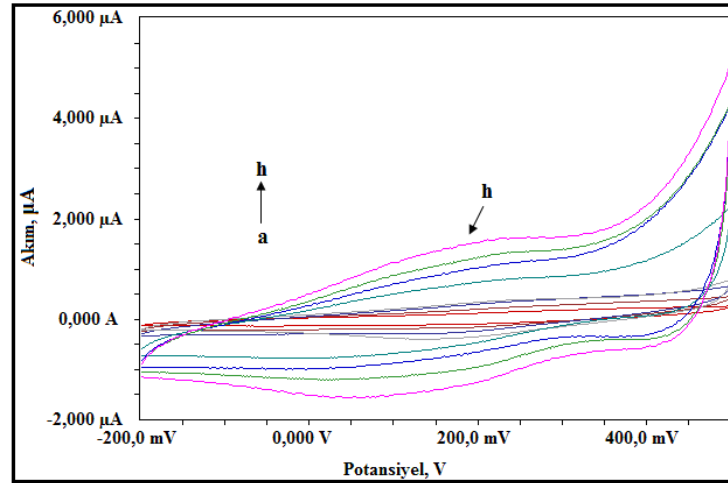


Şekil 4. 10. 1×10^{-6} M 6-(ferrosenil)hegzantiyol'un farklı tarama hızlarında Tarama hızının logaritmasına karşı, Pik akımının logaritması grafiği



Şekil 4. 11. 1×10^{-6} M 6-(ferrosenil)hegzantiyol'un farklı tarama hızlarında Tarama hızının kareköküne karşı, Pik akımı grafiği

Yapılan tersinirlik çalışmasında, Şekil 4. 11.'de, tarama hızının kareköküne karşı pik akımı grafiğinde hesaplanan R^2 değerinin 1'e çok yakın olmasından dolayı tersinir bir reaksiyon olduğu desteklenmektedir. Buna karşılık Şekil 4. 10.'da gösterilen tarama hızının logaritmasına karşı pik akımının logaritması grafiğinde eğimin 0,5'e çok yakın olmasından dolayı, yüzeyde oluşan reaksiyon difüzyon kontrollü olduğu gözlenmektedir.

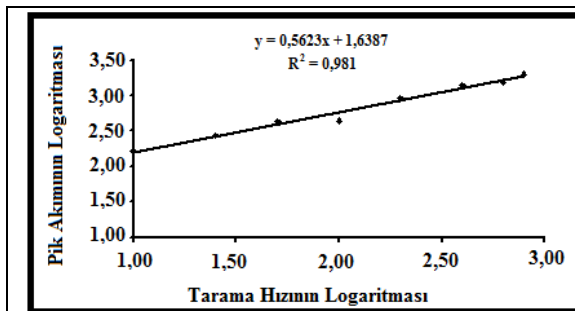


Şekil 4. 12. Çeşitli tarama hızlarında 0,1 M TBATFB içeren CH_3CN ortamında 1×10^{-6} M ferrosenin altın elektrot yüzeyindeki voltamogramlarının ilk döngüsü. a) 10 b) 25 c) 50 d) 100 e) 200 f) 400 g) 600 h) 800 mV/s Tarama hızları Ag/Ag^+ referans elektroduna karşı alınmıştır

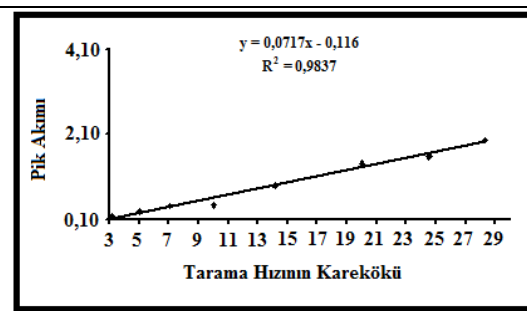
Şekil 4.12.' de görüldüğü gibi tarama hızının artmasıyla ferrosenin altın elektrot yüzeyindeki pik akımında artma ve pik potansiyelinde ise, negatif potansiyel bölgesine kayma görülmektedir.

Çizelge 4. 6. Tarama hızlarına göre pik akımı yükseklikleri

Tarama Hızı (mV/s)	10	25	50	100	200	400	600	800
Pik Akımı Yüksekliği (nA)	166,1	276,1	415,3	432,2	890,8	1420,0	1556,0	1955,0



Şekil 4. 13. 1×10^{-6} M ferrosenin farklı tarama hızlarında Tarama hızının logaritmasına karşı, Pik akımının logaritması grafiği



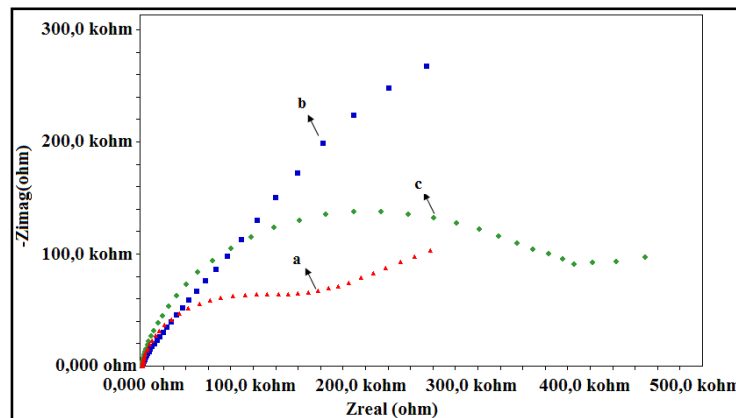
Şekil 4. 14. 1×10^{-6} M ferrosenin farklı tarama hızlarında Tarama hızının kareköküne karşı, Pik akımı grafiği

Yapılan tersinirlik çalışmasında, Şekil 4. 14.'de, tarama hızının kareköküne karşı pik akımı grafiğinde hesaplanan R^2 değerinin 1'e çok yakın olmasından dolayı tersinir bir reaksiyon olduğu desteklenmektedir. Buna karşılık Şekil 4. 13.'de gösterilen tarama

hızının logaritmasına karşı pik akımının logaritması olan grafikte, eğimin 0,5'e çok yakın olmasından dolayı, yüzeyde oluşan reaksiyon difüzyon kontrollü olduğu gözlenmektedir.

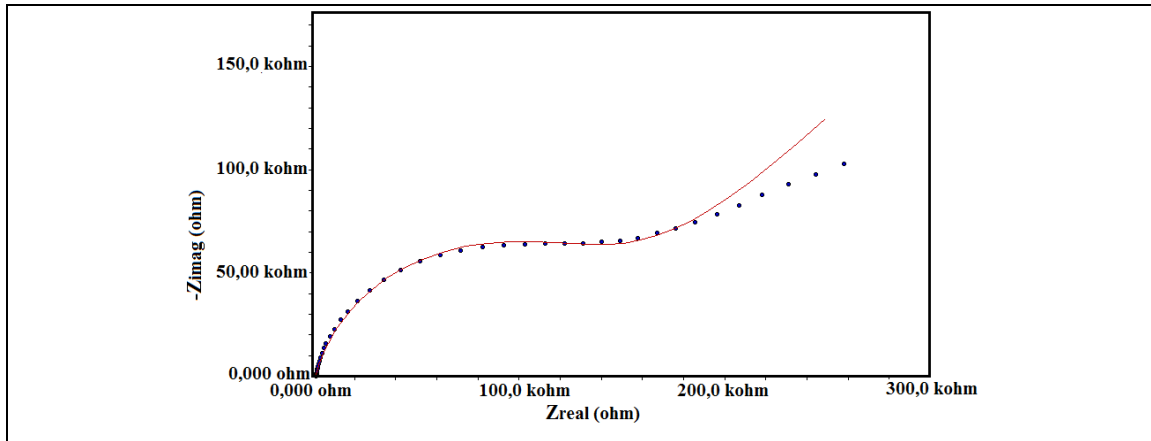
4.2.2. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ile karakterizasyon

Altın elektrot yüzeyi, $1,0 \times 10^{-6}$ M ferrosen ve $1,0 \times 10^{-6}$ M 6-(ferrosenil)hegzantiyol ile referans elektrot olarak susuz ortamda Ag/Ag^+ , karşıt elektrot olarak platin tel varlığında, $-0,2/+0,5$ V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızında 30 döngü ile muamele edilmiştir. Ferrosen/Au ve 6FcHT/Au olarak tanımlanan yüzeylerin EIS tekniği ile spektroskopik karakterizasyonları yapılmış ve yalın altın elektrot yüzeyin karakterizasyon sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Bu amaçla; $Fe(CN)_6^{-3}/Fe(CN)_6^{-4}$ ($0,1$ M KCl'de $1,0 \times 10^{-3}$ M, $75000-0,05$ Hz frekans aralığı) çözeltisi kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar yalın altın elektrot yüzeyi ile karşılaştırılmış ve Nyquist eğrisi olarak Şekil 4. 15.'de gösterilmiştir.

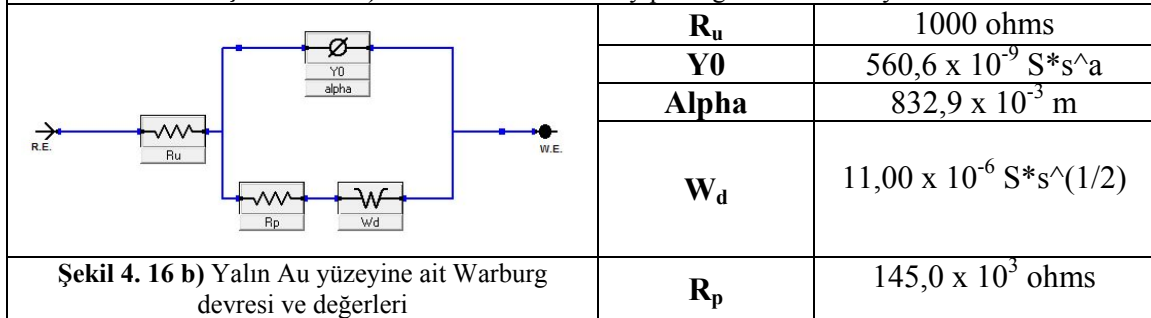


Şekil 4. 15. (a) Yalın Au, (b) 6FcHT/Au, (c) Ferrosen/Au elektrotların Nyquist eğrileri. $75000-0,05$ Hz frekans aralığında $Fe(CN)_6^{-3}/Fe(CN)_6^{-4}$ çözeltisinde tarama hızı $Ag/AgCl/KCl_{(doy.)}$ referans elektroduna karşı 100 mV/s olarak alınmıştır.

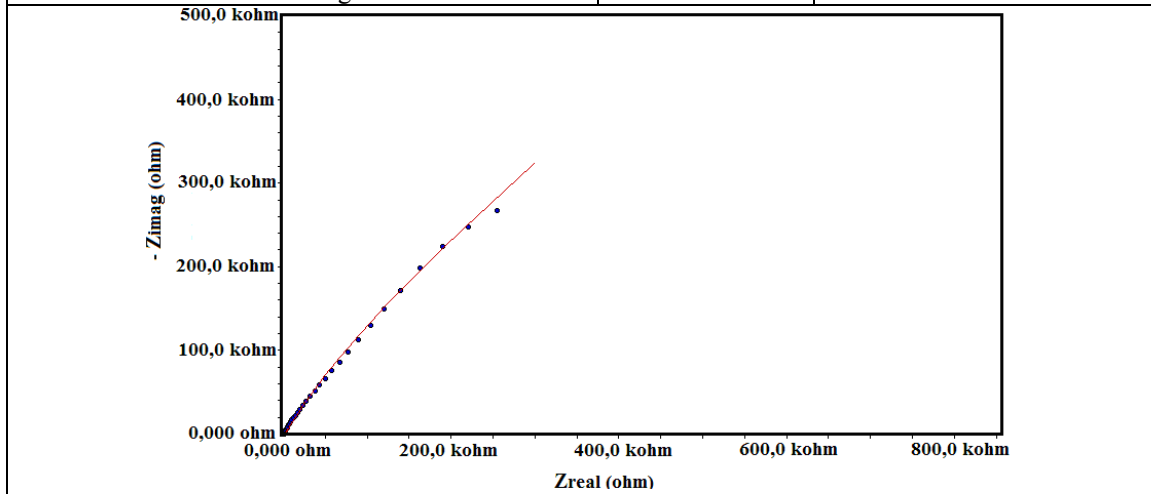
Yalın Au yüzeyi elektron transferine bir direnç göstermezken 6FcHT/Au yüzeyinde elektron transferine karşı bir direnç olduğu görülmüştür. Ferrosen/Au yüzeyi ise, 6FcHT/Au yüzeyine göre, elektron transferine karşı daha az bir direnç göstermiştir.



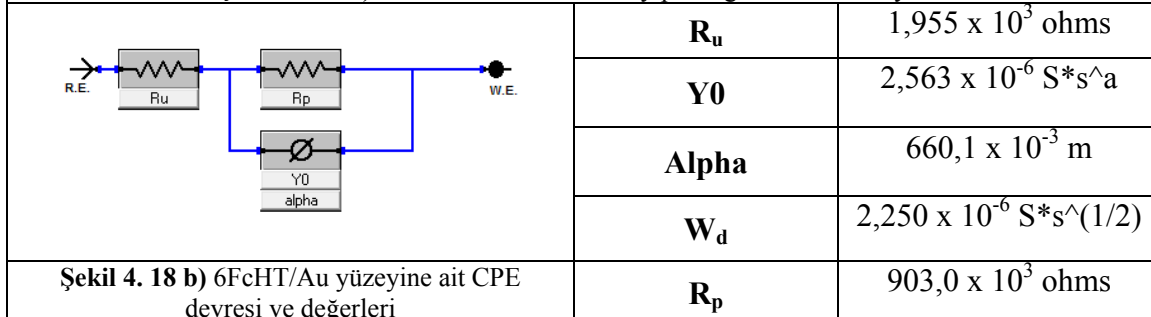
Şekil 4. 16. a) Yalın Au elektrodun Nyquist eğrisinin simülasyonu



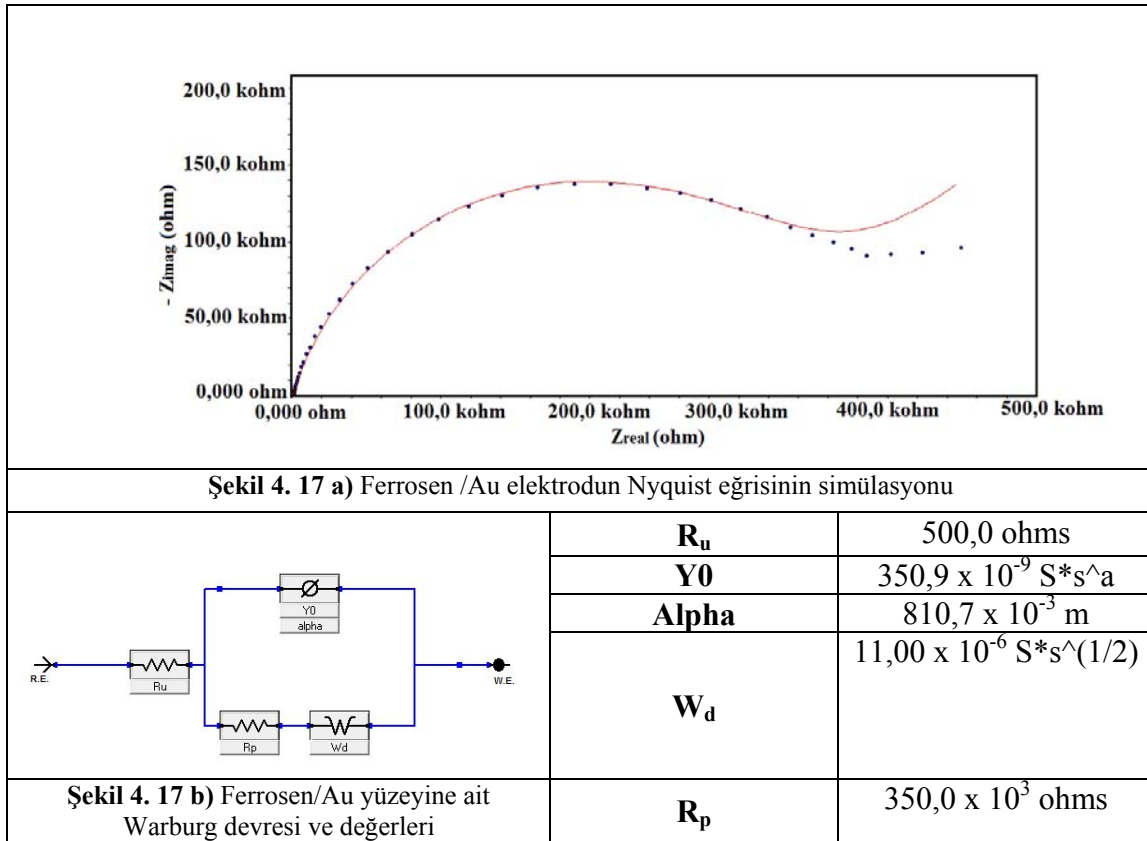
Şekil 4. 16 b) Yalın Au yüzeyine ait Warburg devresi ve değerleri



Şekil 4. 18. a) 6FcHT/Au elektrodun Nyquist eğrisinin simülasyonu



Şekil 4. 18 b) 6FcHT/Au yüzeyine ait CPE devresi ve değerleri



Yalın altın, Ferrosen/Au ve 6FcHT/Au yüzeyine ait, elektrokimyasal impedans tekniğiyle oluşan Nyquist eğrilerinin simülasyonu sonucunda elde edilen R_p değerleri kullanılarak yüzeyin ferrosen ve 6-(ferrosenil)hegzantiyol ile adsorplanma durumu hesaplanmıştır. Bu hesaplama için, Eşitlik 4. 1 ve Eşitlik 4. 2. kullanılmıştır. Q değerinin büyüklüğünün; maddenin yüzeyde ne kadar adsorplandığını rakamsal bir gösterimi olduğu bilinmektedir.

$$Q = 1 - (Au R_p / \text{Ferrosen/Au } R_p) \quad \text{Eşitlik 4. 1.}$$

$$Q = 1 - (Au R_p / 6FcHT/Au R_p) \quad \text{Eşitlik 4. 2.}$$

Ferrosen/Au elektrot yüzeyi için;

$$Q = 1 - (145,0 \times 10^3 / 350,0 \times 10^3) = 0,59$$

$$0,59 \times 100 = \% 59$$

6FcHT/Au elektrot yüzeyi için;

$$Q = 1 - (145,0 \times 10^3 / 903,0 \times 10^3) = 0,84$$

$$0,84 \times 100 = \% 84$$

Yalın altın yüzeyinin Nyquist eğrisinin simülasyonu sonucu R_{CT} değeri çok küçük olan bir eğri elde edilmiş ve eğriye ait devrenin Warburg devresi olduğu tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra elektron transferine göstermiş olduğu direnç yalın altın

yüzeyden farklı olsa da Ferrosen/Au yüzeyinin impedans simülasyonunun eğrisine ait devrenin de yine Warburg devresi olduğu; fakat 6FcHT/Au yüzeyin impedans simülasyonunun eğrisine ait devrenin CPE devresi olduğu görülmüştür. Yalın Au yüzeyinin Warburg devresi olmasına karşın, 6FcHT/Au yüzeyinin CPE devresi çıkması, yüzeydeki kimyasal reaksiyonun difüzyon kontrollü bir reaksiyon olduğunun göstergesidir.

4.2.3. Temas açısı ölçüm tekniği ile karakterizasyon

Ferrosen/Au ve 6FcHT/Au yüzeylerinin karakterizasyonu için temas açısı ölçüm tekniği kullanılmıştır. Yapılan karakterizasyonda yüzey ıslanabilirliğinin (hidrofilik/hidrofobik) tayini yapılmış ve sonuçlar yalın altın elektrot yüzeyi ile karşılaştırılmıştır. Temas açısı ölçümleri KSV CAM 200 model temas açısı ölçüm cihazı ile yapılmıştır.

Temas açısının ölçülmesi için kullanılan bu cihazda ultra saf su damlatılan yüzeylerin fotoğrafı kamera sistemi ile çekilmiş ve kamera görüntüsü temas açısının ölçümü için bilgisayara aktarılmıştır. Alınan görüntüdeki damlanın sağından ve solundan yüzeye yaptığı temas açısı ölçülmüştür. Veriler sağ ve sol açı değerlerinin ortalaması olarak 3 farklı ölçüm sonucunda elde edilmiştir. Elde edilen veriler Çizelge 4. 7.'de verilmiştir.

Çizelge 4. 7. Su temas açısı ölçüm sonuçları

Yüzey	Sıvı	Temas Açıları Ölçüm Sayısı	Ortalama
Yalın Au	Su	3	83,35 ±6,17
6FcHT/Au		3	35,55 ±3,54
Ferrosen/Au		3	17,62±3,72

Yalın Au elektrot yüzeyinin temas açısının Ferrosen/Au ve 6FcHT/Au elektrot yüzeylerine göre çok daha büyük olduğu görülmektedir. Ferrosen/Au ve 6FcHT/Au elektrot yüzeylerinin, yalın altın elektrot yüzeyine göre farklı olduğu anlaşılmaktadır. Aynı zamanda Ferrosen/Au ve 6FcHT/Au elektrot yüzeylerinden elde edilen temas açısının yalın altın elektrot yüzeyinden daha düşük olması, ferrosen ve 6-(ferrosenil)hegzantiyol maddeleriyle muamele edilmesinin altın elektrot yüzeylerinin hidrofilik özelliğini arttırdığını göstermektedir. 6-(ferrosenil)hegzantiyol'un temas açısı

ferrosene göre artış göstermiştir. Bu da, 6-(ferrosenil)hegzantiyol'ün yapısında bulunan kükürtün serbest olmamasından dolayı, su molekülünün yüzeye çok zayıf tutunmasına sebep olacağı ve hidrofobik özelliği artırabileceği şeklinde yorumlanmıştır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Bu çalışmada uygun çözücüü belirlemek için sulu ortamda pH'ı 2,0; 5,0 ve 7,0 olan BR tamponunda ve susuz ortamda 0,1 M TBATFB içeren CH₃CN ortamında deneyler yapılmıştır. Deney sonuçları sulu ortam çalışmalarının çok verimli olmadığını göstermiştir. Uygun çözücü ortamının 0,1 M TBATFB içeren CH₃CN ortamı olduğu tespit edilmiştir. Negatif ve pozitif bölgelerdeki potansiyel aralıklarında, farklı tarama hızlarında denemeler yapılarak, optimum şartlar belirlenmiştir. Potansiyel aralığı olarak -0,2/+0,5 V, tarama hızı olarak 100 mV/s ve 30 döngü 1,0×10⁻⁶ M konsantrasyonlarındaki ferrosen ve 6-(ferrosenil)hegzantiyol için optimum şartlar olarak tespit edilmiştir.

Ferrosenin ve 6-(ferrosenil)hegzantiyol'ün yalın altın elektrot yüzeyinde susuz ortamda 0,1 M TBATFB içeren CH₃CN ortamında, -0,2/+0,5 V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızında 30 döngülü dönüşümlü voltametri tekniği ile voltamogramları alınmıştır ve bu yüzeylerin elektrokimyasal ve spektroskopik olarak karakterizasyonları yapılmış, elde edilen veriler yalın altın elektrot yüzeyi ile karşılaştırılmıştır.

Çalışmanın temel basamaklarının gerçekleştirilmesiyle elde edilen sonuçlar karşılaştırıldıklarında voltamogramların ilk döngüsünde görülen pik potansiyelinin ikinci ve daha sonraki döngülerde negatif bölgeye çok az kaydığı, pik akımının yavaş da olsa giderek azaldığı görülmüştür; fakat, sıfırlanmamıştır. Bir ferrosen türevi olan, 6-(ferrosenil)hegzantiyol'ün susuz ortamda tersinir pikleri görülmüştür. Yalın Au, Ferrosen/Au ve 6FcHT/Au elektrot yüzeyleri karşılaştırıldığında pik potansiyellerinde kayma olduğu gözlenmiştir. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi sonucunda, elektron transferine karşı gösterilen direncin en fazla 6FcHT/Au elektrot yüzeyinde olduğu görülmüştür. Yani, 6-(ferrosenil)hegzantiyol molekülü altın elektrot yüzeyinde çok az adsorplanmıştır. Temas açısı ölçüm sonucunda ise, Ferrosen/Au elektrot yüzeyi 6FcHT/Au elektrot yüzeyine göre daha hidrofildir. Bunun da yapıda bulunan fonksiyonel gruplardan kaynaklandığı düşünülmüştür.

Ganesh ve ark.(2007), yaptıkları çalışmada farklı alkil zincir uzunluklarına sahip tiyollerin altın elektrot yüzeyindeki elektrokimyasal karakterizasyonunu incelemişler ve altın elektrot yüzeyinin modifiye olduğunu belirlemişlerdir.

Rubin ve ark.(1995) yaptıkları çalışmada farklı zincir uzunluklarına sahip ferrosenil-alkantiyol ve aminoalkantiyoller gibi organik bileşiklerin altın elektrot yüzeyindeki tabaka oluşumunu incelemişlerdir.

Ganesh, Rubin ve ark. yaptıkları çalışmalar ile bu tez çalışması arasındaki fark kullanılan altın elektrotların farklılığından kaynaklanmaktadır; yani kullanılan elektrotların içerdikleri altın oranları farklıdır.

Bu çalışma ile her altın yüzeye tiyol grubunun bağlanmasının aynı olmadığı görülmüştür.

5.2. Öneriler

Altın elektrot yüzeyine tiyol grubunun tutunabildiği bilinmektedir ve bugüne kadar yapılan çalışmalar arasında 6-(ferrosenil)hegzantiyol maddesinin çalışılmasında sulu ortamın tercih edildiği ve altın elektrot yüzeyindeki modifikasyonu gözlenmiştir (Creager ve ark., 1994, Astudillo ve ark., 2010).

6-(ferrosenil)hegzantiyol'ün elektrokimyasal çalışmalarının susuz ortamda gerçekleştirildiği bu çalışma, altın elektrot yüzeyinde tiyol grubunun çok az adsorplandığını göstermektedir ve bu ortamda yapılan çalışmalara katkı sağlayacak bir çalışma niteliğindedir.

Bugüne kadar yapılan çalışmalarda asit çözeltilerinde 6-(ferrosenil)hegzantiyol'ün altın elektrot yüzeyindeki elektrokimyasal karakterizasyonu çalışılmıştır ve daha verimli sonuçlar elde edilmiştir. Bundan sonraki yapılacak olan çalışmalarda ferrosen türevli maddeler çalışılacak olup, 6-(ferrosenil)hegzantiyolle çalışılmış yüzeyler ile karşılaştırılacaktır. Ayrıca farklı alkantiyol gruplarıyla ve farklı altın elektrot yüzeyleriyle çalışılarak yine tiyol gruplarının kararlılıklarının karşılaştırılması planlanmaktadır.

6. KAYNAKLAR

- Astudillo, L. R. de, Rivera, L., Brito-Gómez, R., Tremont, R. J., 2010, Electrochemical study of 1,4-benzoquinone on gold surface modified, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 640, 56-60.
- Beer, P. D., Davis, J. J., Drillsma-Milgrom, D. A., Szemes, F., 2002, Anion recognition and redox sensing amplification by self-assembled monolayers of 1,1'-bis(alkyl-N-amido)ferrocene, *Chemical Communications*, 16, 1716-1717.
- Brett, C. M. A., Brett, A. M. O., 2005, *Electrochemistry Principles, Methods, and Applications*, Oxford University, United States, 316-317.
- Büklü, L.B., 2006, " Süperhidrofob Kaplamaların Yüzey Enerjisi", Yüksek Lisans Tezi, *Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü*, Gebze, 12-14.
- Büyükçelebi, T., 2009, "Bazı Porfirin Türevlerinin Elektrokimyasal Davranışlarının ve Yüzey Adsorpsiyonlarının İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya.
- Chaubey, A., Malhotra, B. D., 2002, Mediated biosensors, *Biosensors & Bioelectronics*, 17, 441.
- Cin, I., 2007, "Elektrokimyasal Genosensör ile DNA Dizi Tayini", Yüksek Lisans Tezi, *Ege Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü*, İzmir, 8, 9, 12, 20-21.
- Creager, S.E., Rowe, G. K., 1994, Competitive self- assembly and electrochemistry of some ferrocenyl-n-alkanethiol derivatives on gold, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 370, 203-211.
- Çekirdek, P., 2005, " Voltametrik Metotlarla Ditiyofosfonat Anyonlarının Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi", Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 15-20.

- Demir, Ü., 2010, 1. Ulusal Lisansüstü Uygulamalı Elektrokimya Yaz Okulu, H. İ. Gökçel, *Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü*, İzmir-Bornova, 37.
- Duran, T., 2009, "2-Aminopiridin'in Camı Karbon Elektrot Yüzeyinde Temas Açısı Ölçüm Tekniğiyle Özelliklerinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, 2-3, 17-21, 32.
- Dursun, Z., Ertaş, F.N., Nişli, G., 2010, 1. Ulusal Lisansüstü Uygulamalı Elektrokimya Yaz Okulu, H.İ. Gökçel, Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü, İzmir-Bornova, 69-71.
- Fang, P.-P., Buriez, O., Labbe, E., Tian, Z.- Q., Amatore, C., 2011, Electrochemistry at gold nanoparticles deposited on dendrimers assemblies adsorbed onto gold and platinum surfaces, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 659, 76-82.
- Federman Neto, A., Pelegrino, A. C., Darin, V. A., 2004, Ferrocene: 50 Years of Transition Metal Organometallic Chemistry — From Organic and Inorganic to Supramolecular Chemistry, *ChemInform*, 35 (43).
- Ganesh, V., Pal S. K., Kumar, S., Lakshminarayanan V., 2007, Self-assembled monolayers (SAMs) of alkoxy cyanobiphenyl thiols on gold surface using a lyotropic liquid crystalline medium, *Electrochimica Acta*, 52, 2987-2997.
- Gökdoğan, Ö., 2004, "Polivinilferrosen modifiye elektrotlarda oksijenin elektrokimyasal indirgenmesinin incelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Isparta, 1-2.
- Kondo, T. Kanai, K. Isoo, K. Uosaki, 1999, Effects of alkylchain length on the efficiency of photoinduced electron transfer at gold electrodes modified with self-assembled monolayers of molecules containing porphyrin, ferrocene and thiol separated each other by alkylchains, *Z. Phys. Chem.* 212, 23–30.

- Mrksich, M., Whitesides, G. M., 1996, Using Self-Assembled Monolayers to understand the interactions of Man-Made Surfaces with Proteins and Cells, *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.*, 25, 55-78.
- Nagy, L., Gyetvai, G., Kollár, L., Nagy, G., 2006, Electrochemical behavior of ferrocene in ionic liquid media, *J. Biochem. Biophys. Methods.* 69, 121–132.
- Nişli, G., Ertas, N., 2010, 1. Ulusal Lisansüstü Uygulamalı Elektrokimya Yaz Okulu, Gökçel, H. İ., *Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü*, İzmir-Bornova, 1-17.
- Rubin, S., Bar, G., Cutts, RW., Chow, JT., Ferraris, JP., Zawodzinski, TA., 1996, Electrical communication between glucose oxidase and different ferrocenylalkanethiol chain lengths, *Materials Research Society Symposium – Proceedings*, 413, 377-388.
- Saravanakumar, D., Sengottuvelan, N., Kandaswamy, M., 2005, Ferrocene substituted N,N'-bis(3-aminopropyl)oxamide: A new electrochemical sensor for copper(II) and fluoride ions in the biological pH range, *Inorganic Chemistry Communications*, 8, 386-389.
- Skoog, D. A., Donald M. W., Holler F. J., 1996, *Analitik Kimya Temelleri*, Kılıç, E., Köseoğlu, F., Ankara, 1.
- Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A., 2007, *Enstrümantal Analiz İlkeleri*, Kılıç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H., Ankara, 588, 639-640.
- Timur, S., Odacı, D., Yıldırım, N., 2009, 6-(ferrocenyl)hexanethiol/gold nanoparticle based surface in glucose biosensing, *8th International Electrochemistry Meeting*, Antalya-Turkey, 36.
- Tural, H., Gökçel, H., Ertas, F.N., 2003, *Enstrümantal Analiz I Elektroanalitik Yöntemler*, *Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları*, Bornova-İzmir, 131.

- Uematsu, T., Kuwabata, S., 2008, In Situ Surface Plasmon Resonance Measurements of Self-assembled Monolayers of Ferrocenylalkylthiols under Constant Potentials, *Analytical Sciences*, 24, 307-312.
- Yenigül, B., Toscalı D., 2010, 1. Ulusal Lisansüstü Uygulamalı Elektrokimya Yaz Okulu, H.İ. Gökçel, *Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü*, İzmir-Bornova, 19, 20,22-27.
- Yılmazgüç, B., 2008, " Telmisartan'ın Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi ve Voltametrik Yöntemle Tayini", Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 21-24.
- Zhao, Y. Q., Luo, H. Q., Li, N. B., 2009, Electrochemical characterization of in situ functionalized gold p-aminothiophenol self-assembled monolayer with 4-formylphenylboronic acid for recognition of sugars, *Sensors and Actuators B*, 137, 722-726.
- Wang, J., 2006, *Analytical Electrochemistry*, 3rd Ed., John Wiley & Sons, *New Jersey*, 134-135.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Tuğçe GÖVER
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Konya 14.07.1985
Telefon : 0553 213 51 27
Faks :
e-mail : tugcegover@hitit.edu.tr

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Konya Lisesi, Meram, Konya	2003
Üniversite	: Selçuk Üniversitesi, Selçuklu, Konya	2008
Yüksek Lisans	: Selçuk Üniversitesi, Selçuklu, Konya	-
Doktora	: -	-

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2011	Hitit Üniversitesi	Araştırma Görevlisi

YABANCI DİLLER

İngilizce

YAYINLAR

Oztekin, Y., Tok, M., Nalvuran, H., Kiyak, S., **Gover, T.**, Yazicigil, Z., Ramanaviciene, A., Ramanavicius, A., 2010, "Electrochemical Modification of Glassy Carbon Electrode by Poly-4-nitroaniline and its Application for Determination of Copper(II)", *Electrochimica Acta*, 56, 387-395.