

ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

PLATİN ELEKTROT YÜZEYLERİNE TUTTURULMUŞ
ORGANİK MOLEKÜLLERİN ELEKTROKİMYASAL TEKNİKLERLE
pK_a DEĞERLERİNİN TAYİNİ

Seçil TEKİN

KİMYA ANABİLİM DALI

ANKARA
2008

Her Hakkı Saklıdır

TEZ ONAYI

Prof. Dr. Ali Osman SOLAK danışmanlığında, Seçil TEKİN tarafından hazırlanan “**Platin Elektrot Yüzeylerine Tutturulmuş Organik Moleküllerin Elektrokimyasal Tekniklerle pK_a Değerlerinin Tayini**” adlı tez çalışması 03/01/2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile Kimya Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Ali Osman SOLAK
Ankara Üniversitesi Kimya ABD

Jüri Üyeleri:

Başkan: Prof. Dr. Ali Osman SOLAK
Ankara Üniversitesi Kimya ABD

Üye : Prof. Dr. Abdülkadir AKAY
Ankara Üniversitesi Kimya ABD

Üye : Doç. Dr. Erdal DİNÇ
Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof.Dr.Ülkü MEHMETOĞLU

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Platin elektrot yüzeylerine tutturulmuş organik
Moleküllerin elektrokimyasal tekniklerle pK_a değerlerinin tayini

Seçil TEKİN

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Prof. Dr. Ali Osman SOLAK

Bu tez çalışmasında, p-aminobenzoik asit ve p-aminobenzoik asidin diazonyum tuzu elektrokimyasal olarak platin elektrot yüzeyine tutturulduktan sonra elde edilen yüzeyin pK_a değeri tayin edilmiştir. Platin elektrodun yüzeyi, p-aminobenzoik asidin diazonyum tuzu indirgenmesi ve amin yükseltgenmesi yöntemleri kullanılarak modifiye edilmiştir. Diazonyum tuzu indirgenmesi ile elde edilen yüzey Pt-BA ve amin yükseltgenmesi ile elde edilen yüzey Pt-NHBA olarak adlandırılmıştır. Bu modifiye yüzeylerin pK_a değerleri, dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal impedans spektroskopisi ve temas açısı teknikleri ile tayin edilmiştir. Bu üç tekniği kullanarak elde edilen pK_a değerleri arasında önemli bir fark olmadığı saptanmıştır. Pt-BA yüzeyinin pK_a değeri $3,986 \pm 0,262$ ve Pt-NHBA yüzeyinin pK_a değeri $4,611 \pm 0,891$ olarak bulunmuştur. Her iki yüzeyi kullanarak tayin edilen pK_a değerleri kendi arasında tutarlı sonuçlar vermiştir. Uygulanan dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal impedans spektroskopisi ve temas açısı tekniklerinin pK_a tayini için doğru teknikler olduğu gözlenmiştir.

2008, 116 sayfa

Anahtar Kelimeler: Pt elektrot, p-aminobenzoik asit, dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal impedans spektroskopisi, çeşitli yüzeylerin pK_a tayini, modifiye elektrotlar, temas açısı

ABSTRACT

Master Thesis

Determination of pK_a of the electrografted Molecules on platinum electrode by
electrochemical techniques

Seçil TEKİN

Ankara University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Ali Osman SOLAK

In this work, the platinum electrode's surface was modified with p-aminobenzoic acid (p-ABA) by diazonium salt reduction and amine oxidation reactions. It is shown that the surface which was occurred by diazonium salt reduction is Pt-BA and occurred by amine oxidation is Pt-NHBA. The pK_a value is determined by cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy and, contact angle techniques. The pK_a values are not different from each other by using of these electrochemical techniques. The pK_a value of Pt-BA surface is determined $3,986 \pm 0,262$ and, the pK_a value of Pt-NHBA surface is determined $4,611 \pm 0,891$. The determined pK_a values by using of these two surfaces are consistent results. It is observed that, cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy and, contact angle are accurate techniques for pK_a determinations.

2008, 116 pages

Key Words: Pt electrode, p-aminobenzoic acid, cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy, determination of pK_a , modified electrodes, contact angle.

TEŞEKKÜR

Bu araştırma konusunu yüksek lisans tezi olarak öneren ve çalışmalarımın her aşamasında bilgi ve deneyimleri ile beni yönlendiren ve bana büyük emeği geçen saygıdeğer hocam Sayın Prof. Dr. Ali Osman SOLAK’a teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım sırasında bana manevi destek veren Fargem A.Ş. Genel Müdürü saygıdeğer hocam Sayın Prof. Dr. Fethi ŞAHİN’e teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarım esnasında bana yardımcı olan Arş. Gör. Aybüke İSBİR ve Arş. Gör. Zafer ÜSTÜNDAĞ’a teşekkür ederim.

Temas açısı tekniği deneylerimde bana yardımcı olan Kimyager Serkan DEMİRCİ’ye teşekkür ederim.

Hacettepe Üniversitesi’nde 4 yıl öğrenim gördüğüm Kimya Bölümü hocalarıma ve çok sevdiğim arkadaşlarım Gülce OCAK ve Seda SOYULMAZ’a her türlü destekleri için teşekkür ederim.

Bana manevi destek veren kuzenim Nilhan HAKYEMEZ ve Öğr. Gör. Bil. Müh. Ferruh YİĞİT’e teşekkür ederim.

Ayrıca bu tezim sırasında yanımda olan bütün okul ve iş arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Ve son olarak beni bugünlere getiren, maddi ve manevi desteğini hiç esirgemeyen, canımdan çok sevdiğim annem Serpil TEKİN, babam Veysel TEKİN ve ağabeyime sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Seçil TEKİN

Ankara, Kasım 2007

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
SİMGELER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ	2
2.1 Elektroanalitik Teknikler ve Sınıflandırılması	2
2.1.1 Dönüşümlü voltametri (CV).....	5
2.1.1.1 Tersinir reaksiyonlar	7
2.1.1.2 Tersinmez reaksiyonlar	9
2.1.2 Kronoamperometri (CA).....	10
2.1.3 Kronokulometri (CC)	12
2.1.4 Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS)	14
2.1.5 Polarografi	16
2.1.6 Elektrokimyasal kuartz kristal mikrobals (EQCM)	18
2.1.7 Temas açısı tekniği.....	22
2.2 Yüzey pKa Tayini.....	25
2.2.1 Elektrotların yüzey modifikasyonu	26
2.2.2 Modifiye elektrotların yüzey karakterizasyonu	28
2.3 Voltametrizde kullanılan çözücüler ve destek elektrolitler	29
2.4 Asit İyonlaşma Sabit (K_a)	30
2.5 p-Aminobenzoik Asidin Özellikleri	32
2.6 Kaynak Özetleri	33
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	49
3.1 Elektrokimyasal Cihazlar ve Yöntemler.....	49
3.2 Çalışma Elektrodunun Temizlenmesi ve Kullanıma Hazır Hale Getirilmesi ...	49
3.3 Kimyasal Maddeler ve Çözeltiler	50
3.4 Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması	50

3.5 Diazonyum Tuzunun Sentezi	51
3.5.1 p-Aminobenzoik asidin ve diazonyum tuzunun IR spektrumları	52
3.5.2 p-Aminobenzoik asidin ve diazonyum tuzunun NMR spektrumları	55
3.6 Dönüşümlü Voltametri Deneyleri.....	56
3.6.1 4-karboksibenzen tetrafloroborat diazonyum tuzunun indirgenmesi ile elde edilen yüzey (Pt-BA).....	56
3.6.2 p-Aminobenzoik asidin yükseltgenmesi ile elde edilen yüzey (Pt-NHBA).....	58
3.7 Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi Deneyleri.....	60
3.7.1 Pt-BA yüzeyinin EIS çalışmaları	60
3.7.2 Pt-NHBA yüzeyinin EIS çalışmaları	60
3.8 Temas Açısı Deneyleri	61
3.8.1 Pt-BA yüzeyinin temas açısı çalışmaları	61
3.8.2 Pt-NHBA yüzeyinin temas açısı çalışmaları	62
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	63
4.1 Benzoik Asit İle Modifiye Edilmiş Platin Yüzeyinin (Pt-BA) Hazırlanması ve pKa Tayini	63
4.1.1 Diazonyum tuzu indirgenmesi ile Pt yüzeyinin modifikasyonu.....	63
4.1.2 Dönüşümlü voltametri tekniği ile elde edilen Pt-BA yüzeyinin pKa değerinin tayini.....	65
4.1.3 Elektrokimyasal impedans spektroskopisi tekniği ile Pt-BA yüzeyinin pKa tayini.....	71
4.1.4 Temas açısı tekniği ile Pt-BA yüzeyinin pKa tayini.....	79
4.2 p-Aminobenzoik Asit İle Modifiye Edilmiş Platin Yüzeyinin (Pt-NHBA) Hazırlanması ve pKa Tayini	84
4.2.1 Amin yükseltgenmesi ile Pt yüzeyin modifikasyonu	84
4.2.2 Dönüşümlü voltametri tekniği ile Pt-NHBA yüzeyinin pKa tayini	86
4.2.3 Elektrokimyasal impedans spektroskopisi tekniği ile Pt-NHBA yüzeyinin pKa tayini.....	93
4.2.4 Temas açısı tekniği ile Pt-NHBA yüzeyinin pKa tayini.....	101
4.3 Modifiye Edilmemiş Platin Yüzeyinin Dönüşümlü Voltametrideki Davranışları	106
5. SONUÇ	109

KAYNAKLAR	112
ÖZGEÇMİŞ.....	116

SİMGELER DİZİNİ

AFM	Atomik kuvvet mikroskopisi
Au-BA	Altın elektrot yüzeyindeki benzoik asit
Au-NHBA	Altın elektrot yüzeyindeki p-aminobenzoik asit
BA	Benzoik asit
BR	Britton-Robinson
c_i	i iyonunun derişimi
CA	Kronoamperometri
CC	Kronokulometri
CPE	Sabit faz elemanı
CV	Dönüşümlü voltametri
D	Difüzyon katsayısı
DC	Doğru akım
DAS	Diazonyum tuzu
DMF	Dimetilformamit
DMSO	Dimetilsülfoksit
E	Potansiyel
EIS	Elektrokimyasal impedans spektroskopisi
EQCM	Elektrokimyasal kuartz kristal mikrobals
GC	Camsı karbon
HF ₄	Tetrafloroborik asit
I	Akım
IR	Infrared spektroskopi
LB	Langmuir-Blodgett

p-ABA	p-Aminobenzoik asit
Pt-BA	Platin elektrot yüzeyindeki benzoik asit
Pt-NHBA	Platin elektrot yüzeyindeki p-aminobenzoik asit
pH	Hidrojen iyonu derişiminin eksi logaritması
pK _a	Asit denge sabitinin eksi logaritması
PVP	Polivinilpiridin
SECM	Taramalı elektrokimyasal spektroskopisi
SEM	Taramalı elektron mikroskopisi
STM	Taramalı tünelleme mikroskopisi
TBATFB	Tetrabutilamonyumtetrafloroborat
TBATFP	Tetrabutilamonyumtetrafloroperklorat
TEM	Geçirmeli elektron mikroskopisi
XPS	X-ışını fotoelektron spektroskopisi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Elektroanalitik tekniklerin sınıflandırılması.....	3
Şekil 2.2 Üçlü elektrot sisteminde doğrusal taramalı voltametri sistemi.....	5
Şekil 2.3 Dönüşümlü voltametri tekniğinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi (dönüşümlü voltamogram).....	6
Şekil 2.4 Dönüşümlü voltametrde potansiyel taraması ve zaman-potansiyel eğrisi.....	8
Şekil 2.5 Kronoamperometride potansiyel-zaman ilişkisi.....	11
Şekil 2.6 Kronoamperometride akım-zaman ilişkisi.....	12
Şekil 2.7 Kronokulometride yük-zaman ilişkisi.....	13
Şekil 2.8 Genel elektriksel elemanların şematik gösterimi.....	15
Şekil 2.9 Randles devresinin şematik gösterimi.....	16
Şekil 2.10 Kristal örgüsü.....	18
Şekil 2.11 Kuartz kristali.....	19
Şekil 2.12 EQCM cihazının basit bir çalışma şeması.....	20
Şekil 2.13 Young’a göre katı yüzeyde temas açısı oluşumu.....	23
Şekil 2.14 Temas açısı cihazı.....	24
Şekil 2.15 Sıvı içine hapsedilmiş bir hava kabarcığı.....	25
Şekil 2.16 Diazonyum tuzu indirgenmesi ile elde edilen yüzey.....	27
Şekil 2.17 Diazonyum tuzu indirgenmesi ve platin yüzeye bağlanması.....	27
Şekil 2.18 Amin yükseltgenmesi yöntemi ile elde edilen yüzey.....	28
Şekil 2.19 p-Aminobenzoik asit molekülünün (a) 2 boyutlu şekli, (b) 3 boyutlu şekli.....	32
Şekil 2.20 Çeşitli pH değerlerinde $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ redoks problemleri içeren çözeltilerdeki r-ABSA modifiye yüzeyinin yük durumu.....	37
Şekil 2.21 4-amino-B15C5 maddesinin camı karbon elektrot yüzeyine immobilize edilmesi.....	41
Şekil 2.22 Diazonyum tuzu indirgenmesi yoluyla camı karbon elektroda elektrokimyasal modifikasyonun reaksiyonu.....	42
Şekil 2.23.a. Diazonyum tuzu indirgenmesi yöntemi ile elde edilen yüzeyin pinhol içeren yapısı, b. Diazonyum tuzu indirgenmesi yöntemi ile elde edilen yüzeyin pinhol içermeyen yapısı.....	42

Şekil 2.24 Altın elektroda modifiye edilen 3-merkaptopropiyonik asit yüzeyinin farklı pH değerlerinde hazırlanan çözeltiler kullanılarak elde edilen yüzeyin yük durumu.....	44
Şekil 3.1 p- Aminobenzoik asidin IR spektrumu.....	53
Şekil 3.2 Sentezlenen p-aminobenzoik asidin diazonyum tuzunun IR spektrumu.....	54
Şekil 3.3 Sentezlenen p-aminobenzoik asidin diazonyum tuzunun IR spektrumu ile aminobenzoik asidin IR spektrumunun karşılaştırılması (düz çizgi: p-ABA, kesikli çizgi: BA-DAT).....	54
Şekil 3.4 p-Aminobenzoik asidin NMR spektrumu.....	55
Şekil 3.5 p-Aminobenzoik asidin diazonyum tuzunun NMR spektrumu.....	56
Şekil 3.6 p-Aminobenzoik asidin Pt elektroda diazonyum tuzu indirgenmesi ile tutturulmuş hali.....	57
Şekil 3.7 p-aminobenzoik asidin Pt elektroda amin yükseltgenmesi ile tutturulmuş hali.....	59
Şekil 4.1 Pt elektrodun p-aminobenzoik asit diazonyum tuzunun asetonitril ortamında indirgenmesine ait modifikasyonu için voltamogramı (CV), (tarama hızı 200 mV/s, Ag/Ag ⁺ elektroda karşı).....	63
Şekil 4.2 Benzoik asidin diazonyum tuzunun asetonitril ortamında indirgenmesi ile elde edilen modifiye platin yüzeyi.....	64
Şekil 4.3 Pt-BA yüzeyinin Fe(CN) ₆ ³⁻ /Fe(CN) ₆ ⁴⁻ redoks probu varlığında pH 2,987 olan çözeltideki voltamogramı, (tarama hızı 100 mV/s, Ag/AgCl elektroda karşı).....	65
Şekil 4.4 Modifiye elektrodun değişik pH çözeltilerindeki yük durumu ve çözeltideki iyonların etkileşimi.....	66
Şekil 4.5 Pt-BA yüzeyinin Fe(CN) ₆ ³⁻ /Fe(CN) ₆ ⁴⁻ redoks probunda farklı pH değerlerindeki voltamogramı, (100 mV/s tarama hızı).....	67
Şekil 4.6 Pt-BA modifiye yüzeyinde Fe(CN) ₆ ³⁻ /Fe(CN) ₆ ⁴⁻ çözeltisinin dönüşümlü voltametrde akım değerlerinin pH ile değişimi (1. elektrot).....	69
Şekil 4.7 Pt-BA modifiye yüzeyinde Fe(CN) ₆ ³⁻ /Fe(CN) ₆ ⁴⁻ çözeltisinin dönüşümlü voltametrde akım değerlerinin pH ile değişimi (2. elektrot).....	69
Şekil 4.8 Pt-BA modifiye yüzeyinde Fe(CN) ₆ ³⁻ /Fe(CN) ₆ ⁴⁻ çözeltisinin dönüşümlü voltametrde akım değerlerinin pH ile değişimi (3. elektrot).....	70

Şekil 4.9 Pt-BA modifiye yüzeyinde $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ çözeltisinin dönüşümlü voltametrde akım değerlerinin pH ile değişimi (4. elektrot).....	70
Şekil 4.10 Pt-BA modifiye yüzeyinde $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ probunu içeren farklı pH değerlerindeki çözeltilerin impedans grafiklerinin pH ile değişimi.....	72
Şekil 4.11 Pt-BA modifiye yüzeyinde $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ probunu içeren pH 2,083 değerindeki çözeltinin Nyquist eğrisi.....	73
Şekil 4.12 İmpedans deneylerinde Nyquist grafiğinde kullanılan eşdeğer elektriksel devre.....	74
Şekil 4.13 Pt-BA modifiye yüzeyinde $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ probu için elektrokimyasal impedans tekniği ile bulunan yük transfer direncinin pH ile değişimi (1. elektrot).....	76
Şekil 4.14 Pt-BA modifiye yüzeyinde $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ probu için elektrokimyasal impedans tekniği ile bulunan yük transfer direncinin pH ile değişimi (2. elektrot).....	76
Şekil 4.15 Pt-BA modifiye yüzeyinde $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ probu için elektrokimyasal impedans tekniği ile bulunan yük transfer direncinin pH ile değişimi (3. elektrot).....	77
Şekil 4.16 Pt-BA modifiye yüzeyinde $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ probu için elektrokimyasal impedans tekniği ile bulunan yük transfer direncinin pH ile değişimi (4. elektrot).....	77
Şekil 4.17 Pt-BA modifiye yüzeyinde $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ probu için elektrokimyasal impedans tekniği ile bulunan yük transfer direncinin pH ile değişimi (5. elektrot).....	78
Şekil 4.18 Pt-BA yüzeyine farklı pH değerlerinde damlatılan tamponların temas açıları.....	82
Şekil 4.19 Pt-BA yüzeyine farklı pH değerlerinde damlatılan tamponların temas açılarının kosinüs değerleri.....	82
Şekil 4.20 Pt-BA yüzeyine farklı pH değerlerinde damlatılan tamponların temas açılarının kosinüs değerlerinin, çıplak Pt elektroda ait temas açılarının kosinüs değerlerinden çıkarılmasıyla elde edilen eğri.....	83

Şekil 4.21 Pt elektrotta p-aminobenzoik asidin 0,1 M KCl ortamında yükseltgenmeye ait modifikasyon voltamogramı, (tarama hızı 200 mV/s, Ag/AgCl elektroda karşı).....	85
Şekil 4.22 5.0×10^{-3} M p-aminobenzoik asit çözeltisinde amin yükseltgenmesi yöntemi ile elde edilen modifiye edilmiş platin yüzeyi.....	86
Şekil 4.23 Pt-NHBA yüzeyinin $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ redoks probu için pH 2,417 çözeltisindeki voltamogramı, (tarama hızı 200 mv/s , Ag/AgCl elektroda karşı).....	87
Şekil 4.24 Pt-NHBA modifiye elektrodun değişik pH çözeltilerindeki yük durumu ve çözeltideki iyonlarla etkileşimi.....	88
Şekil 4.25 Pt-NHBA yüzeyinde $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ redoks probunun farklı pH değerlerindeki voltamogramı, (100 mV/s tarama hızı).....	89
Şekil 4.26 Pt-NHBA modifiye yüzeyinde $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ çözeltisinin dönüşümlü voltametrde akım değerlerinin pH ile değişimi (1. elektrot)....	91
Şekil 4.27 Pt-NHBA modifiye yüzeyinde $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ çözeltisinin dönüşümlü voltametrde akım değerlerinin pH ile değişimi (2. elektrot)....	91
Şekil 4.28 Pt-NHBA modifiye yüzeyinde $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ çözeltisinin dönüşümlü voltametrde akım değerlerinin pH ile değişimi (3. elektrot)....	92
Şekil 4.29 Pt-NHBA modifiye yüzeyinde $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ çözeltisinin dönüşümlü voltametrde akım değerlerinin pH ile değişimi (4. elektrot)....	92
Şekil 4.30 Pt-NHBA modifiye yüzeyinin $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ probunu içeren farklı pH değerlerindeki çözeltilerdeki impedans grafiklerinin pH ile değişimi.....	94
Şekil 4.31 Pt-NHBA modifiye yüzeyinin $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ probunu içeren pH 2,415 değerindeki çözeltideki Nyquist eğrisi.....	95
Şekil 4.32 İmpedans deneylerinde Nyquist grafiğinde kullanılan eşdeğer devre.....	96
Şekil 4.33 Pt-NHBA modifiye yüzeyinin $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ redoks probunda elektrokimyasal impedans tekniği ile bulunan yük transfer direncinin pH ile değişimi (1. elektrot).....	98
Şekil 4.34 Pt-NHBA modifiye yüzeyinin $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ redoks probunda elektrokimyasal impedans tekniği ile bulunan yük transfer direncinin pH ile değişimi (2. elektrot).....	98

Şekil 4.35 Pt-NHBA modifiye yüzeyinin $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ redoks probunda elektrokimyasal impedans tekniği ile bulunan yük transfer direncinin pH ile değişimi (3. elektrot).....	99
Şekil 4.36 Pt-NHBA modifiye yüzeyinin $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ redoks probunda elektrokimyasal impedans tekniği ile bulunan yük transfer direncinin pH ile değişimi (4. elektrot).....	99
Şekil 4.37 Pt-NHBA modifiye yüzeyinin $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ redoks probunda elektrokimyasal impedans tekniği ile bulunan yük transfer direncinin pH ile değişimi (5. elektrot).....	100
Şekil 4.38 Pt-NHBA yüzeyine farklı pH değerlerinde damlatılan tamponların temas açıları.....	104
Şekil 4.39 Pt-NHBA yüzeyine farklı pH değerlerinde damlatılan tamponların temas açılarının kosinüs değerleri.....	104
Şekil 4.40 Pt-NHBA yüzeyine farklı pH değerlerinde damlatılan tamponların temas açılarının kosinüs değerlerinin, çıplak Pt elektroda ait temas açılarının kosinüs değerlerinden çıkarılmasıyla elde edilen eğri.....	105
Şekil 4.41 Çıplak platin yüzeyinde $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ çözeltisinin farklı pH'larda CV voltamogramları.....	107
Şekil 4.42 Çıplak Platin elektrodunun $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ probunu içeren değişik pH çözeltilerinde elde edilen pik akımının pH ile değişimi.....	108

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1 Dört farklı platin yüzeye modifiye edilmiş p-aminobenzoik asit diazonyum tuzunun dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ probunu içeren çözeltideki pH ile pik akımlarının değişmesi.....	68
Çizelge 4.2 Dört farklı Pt-BA yüzeyinin dönüşümlü voltametri tekniği ile elde edilen pKa değerleri.....	71
Çizelge 4.3 Pt-BA modifiye yüzeyinde $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ probunu içeren çözeltinin elektrokimyasal impedans spektroskopisi ile yük transfer direncinin pH ile değişimi.....	75
Çizelge 4.4 Beş farklı Pt-BA yüzeyinin elektrokimyasal impedans spektroskopisi tekniği ile elde edilen pKa değerleri	79
Çizelge 4.5 Pt-BA modifiye yüzeyinin BR tamponunda hazırlanan pH'sı değişik çözeltilerdeki temas açısı değerleri	81
Çizelge 4.6 Pt-BA modifiye yüzeyinin $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ redoks probunu kullanarak temas açısı tekniği ile elde edilen pKa değerleri.....	84
Çizelge 4.7 Dört farklı platin yüzeye modifiye edilmiş, amin yükseltgenmesi yöntemi ile dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ probunu içeren çözeltideki pH ile pik akımlarının değişmesi.....	90
Çizelge 4.8 Pt-NHBA yüzeyinde $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ probunu kullanarak elde edilen pKa değerleri.....	93
Çizelge 4.9 Pt-NHBA modifiye yüzeyinin $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ probunu içeren çözeltide elektrokimyasal impedans spektroskopisi ile yük transfer direncinin pH ile değişimi	97
Çizelge 4.10 Beş farklı Pt-NHBA yüzeyinin elektrokimyasal impedans spektroskopisi tekniği ile elde edilen pKa değerleri	101
Çizelge 4.11 Pt-NHBA modifiye yüzeyinin BR tamponunda hazırlanan pH'sı değişik çözeltilerdeki temas açısı değerleri	103
Çizelge 4.12 Pt-NHBA modifiye yüzeyinin $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ redoks probunu kullanarak temas açısı tekniği ile elde edilen pKa değerleri.....	106
Çizelge 5.1 Diazonyum tuzu indirgenmesi (Pt-BA yüzeyi) yöntemi ile bulunan benzoik asidin yüzey pKa'sı.....	109

Çizelge 5.2 Amin yükseltgenmesi (Pt-NHBA yüzeyi) yöntemi ile bulunan p-aminobenzoik asidin yüzey pKa'sı	110
---	-----

1. GİRİŞ

Bu çalışmada, platin elektrot yüzeylerine tutturulmuş moleküllerin yüzey pKa değeri çeşitli yöntem ve tekniklerle tayin edilmiştir. Tayinlerde, elektroanalitik teknik olan dönüşümlü voltametri ve impedans spektroskopisi tekniği kullanılmıştır. Ayrıca elektroanalitik teknikle modifiye edilen yüzeyin, fizikokimyasal teknik olan temas açısı tekniği ile de yüzey pKa değeri tayin edilmiştir. Bu çalışmada, amin grubuna sahip bir molekül olan p-aminobenzoik asit, diazonyum tuzu indirgenmesi ve amin yükseltgenmesi yöntemleri kullanılarak, elektrokimyasal olarak platin elektrot yüzeyine modifiye edilmiştir. Bu modifikasyon sonucunda iki farklı yüzey elde edilmiş olup, diazonyum tuzu indirgenmesi ile elde edilen yüzey Pt-BA ve amin yükseltgenmesi ile elde edilen yüzey Pt-NHBA olarak adlandırılmıştır. Bu yüzeylere ve yüzeyin yük durumuna göre farklı elektrokimyasal davranış gösteren redoks probalar kullanılarak, değişik pH değerlerinde Pt yüzeylerine modifiye edilmiş moleküllerin pKa değerleri tayin edilmiştir. Modifiye edilen yüzey, çözeltinin pH değerine göre anyon halde yüksüz veya kısmen yüklü halde bulunur. Çözelti pH'sı arttıkça modifiye elektrotta anyon durumuna geçen molekülün pKa değeri çeşitli yöntemlerle bulunmuştur.

Bu çalışmada, iki farklı yüzey elde edilmiş olup, bu yüzeylerin pKa değerleri tayin edilmiştir. Pt-BA ve Pt-NHBA yüzeyleri ile bulunan pKa değerleri arasında önemli bir fark olmadığı gösterilmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ

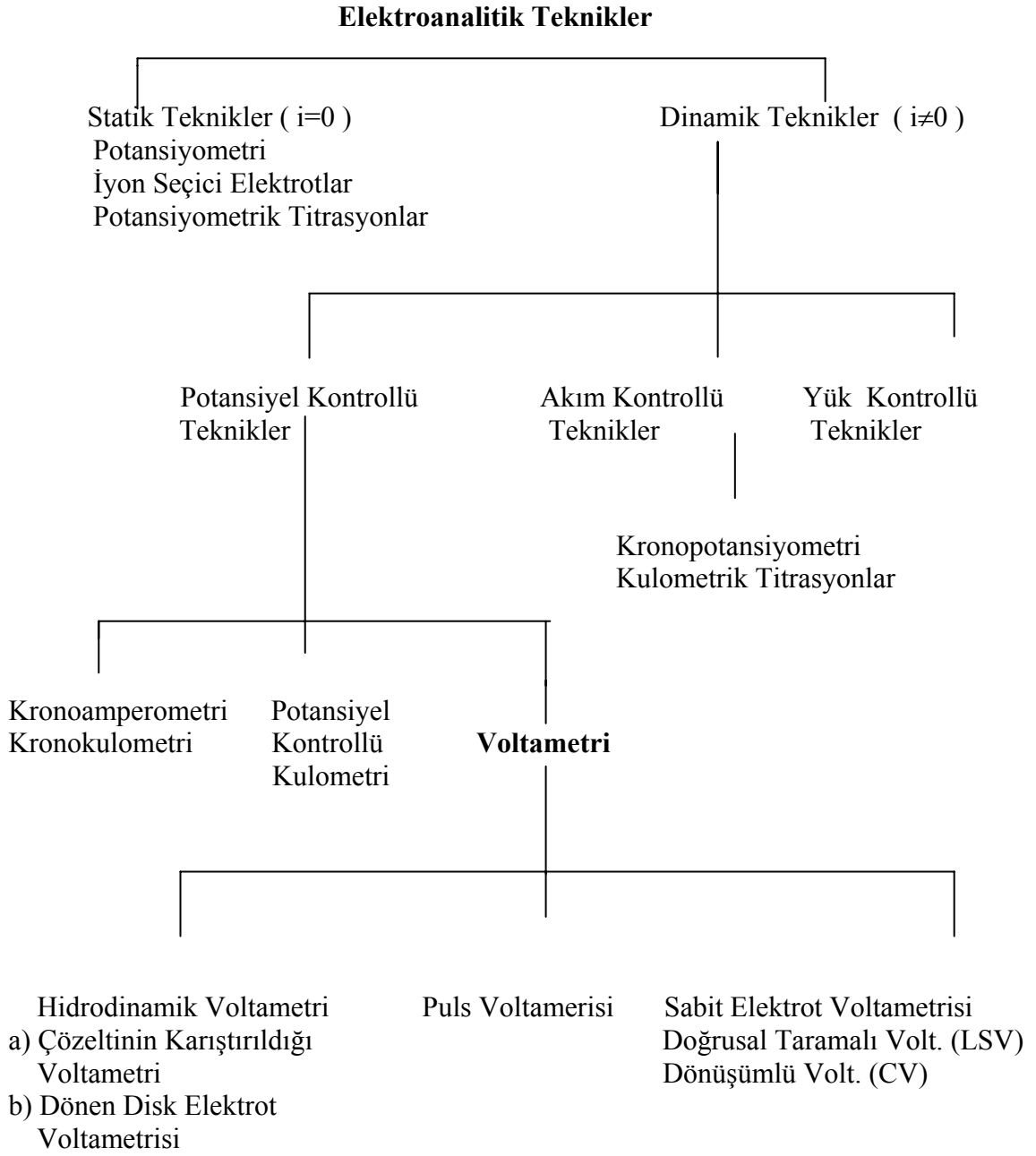
2.1 Elektroanalitik Teknikler ve Sınıflandırılması

Elektrokimyasal tekniklerde, elektrot-çözelti sistemine bir elektriksel etki uygulanarak sistemin verdiği cevap ölçülür. Daha çok akım olarak ortaya çıkan bu cevap, sistemin özellikleri hakkında bilgi verir. Hemen hemen bütün elektrokimyasal tekniklerde potansiyel, akım ve zaman parametreleri bulunur. Bu parametrelere tekniğin adında yer verilir. Örneğin, voltametri, kronoamperometri, kronokulometri gibi adlandırmalarda sırasıyla potansiyel-akım, zaman-akım ve zaman-yük parametrelerinden teknik hakkında kabaca bilgi edinilebilir.

Elektroanalitik tekniklerin çok çeşitli sınıflandırılmaları vardır. En yaygın olarak kabul edilen sınıflandırma Şekil 2.1’de şema halinde verilmiştir. Şemadan görüldüğü gibi elektroanalitik metodlar genelde net akımın sıfır olduğu denge durumundaki statik metodlar ve denge durumundan uzakta net akımın gözlemlendiği dinamik metodlar olmak üzere ikiye ayrılır. Tekniklerin çok büyük bir kısmında akım gözlenir ve bunlar çoğunlukla potansiyel kontrollü veya akım kontrollüdür. Potansiyel ve akımın kontrol edildiği tekniklerde bu parametreler büyük genlikli veya küçük genlikli olarak uygulanır. Büyük genlikli teknikler diğerlerine göre daha yaygın olarak kullanılır.

Elektroanalitik metodlar kimyanın birçok alanında kullanılmaktadır. Bu kullanım alanları aşağıdaki şekilde sıralanabilir:

- ❖ Kantitatif analizler,
- ❖ Kalitatif analizler,
- ❖ Elektrot reaksiyonlarının mekanizmalarının belirlenmesi,
- ❖ Elektrokimyasal ve kimyasal reaksiyonların kinetiklerinin incelenmesi,
- ❖ Adsorpsiyon olaylarının incelenmesi,
- ❖ Standard indirgenme potansiyellerinin belirlenmesi,
- ❖ Denge sabitlerinin bulunması,
- ❖ Difüzyon katsayısının bulunması.



Şekil 2.1 Elektroanalitik tekniklerin sınıflandırılması

Elektrokimyasal metodların diğer analitik metodlara göre avantajları vardır. Bunlar;

- ◆ Ucuz olması,
- ◆ Seçici olması,
- ◆ Çok az numune ile çalışılabilmesi,

- ◆ Alt tayin sınırının düşük olması (LOD),
- ◆ Doğrusallık aralığının geniş olması,
- ◆ Çok farklı elektrotlarla çalışılabilmesi

olarak sıralanabilir.

Voltametri, elektrot potansiyelinin değişmesi ile elektroanalitik hücreden geçen akımın ölçülmesine dayanan elektroanalitik tekniklerin genel adıdır. Voltametrinde deneyler üçlü elektrot sisteminde gerçekleşir. Potansiyeli değişen elektrot, çalışma elektrodu adını alır. Voltametrinde çok çeşitli çalışma elektrotları kullanılır. Bu elektrotlar; camı karbon, platin, altın, nikel, grafit, civa, karbon pasta vb. elektrotlardır. Çalışma elektrodu üzerinde maddelerin indirgenmesinden dolayı oluşan akıma katodik akım, yükseltgenmesinden dolayı oluşan akıma anodik akım denir. Çalışma elektrodu;

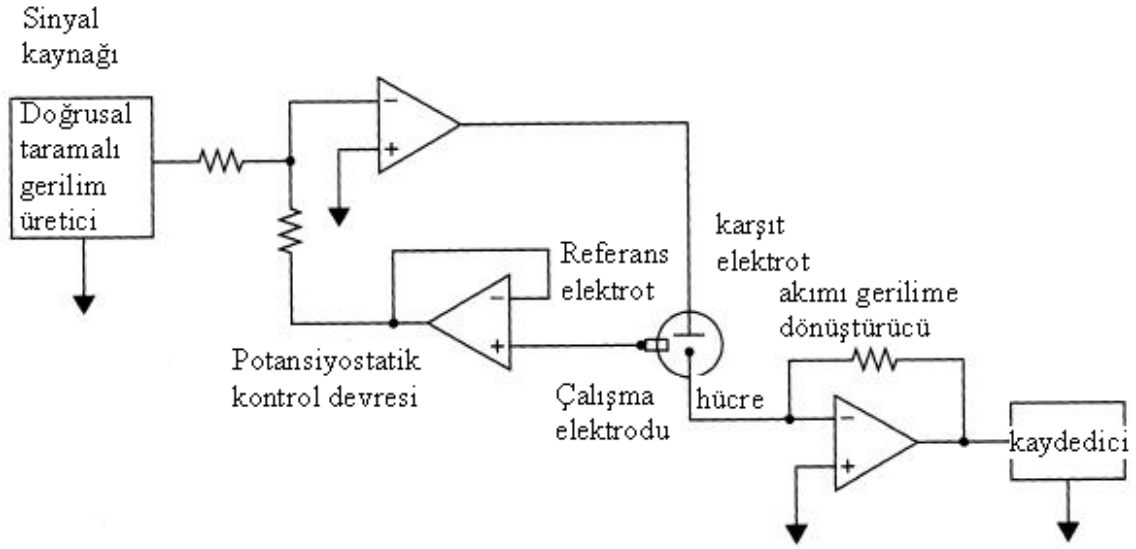
- İletken özellikte olmalı,
- Çalışılan potansiyel aralığında inert özellikte olmalı,
- Negatif potansiyel sınırı yüksek olmalı,
- İstenilen geometrik şekil kolaylıkla verilebilir ve kolay işlenebilir özellikte olmalıdır.

Potansiyeli deney süresince sabit kalan elektrot, referans elektrottur. Referans elektrot olarak Ag/AgCl veya doygun kalomel elektrot yaygın şekilde kullanılır. Ayrıca Tl/TlCl, Hg/HgO, Hg/HgSO₄ ve Ag/AgNO₃ elektrotları da voltametrinde referans elektrot olarak kullanılır.

İdeal bir referans elektrot;

- ❖ Tersinir olmalıdır ve Nernst eşitliğine uymalıdır,
- ❖ Potansiyeli zamanla değişmemelidir,
- ❖ Az miktarda akım geçmesi ile potansiyelinde değişme olmamalıdır,
- ❖ Potansiyeli, sıcaklık değişimlerinden fazla etkilenmemelidir.

Voltametri de kullanılan üçüncü elektrot ise karşıt elektrottur. Üçlü elektrot sisteminde, çalışma elektrodu ile referans elektrot arasındaki potansiyel farkı ölçülürken, akımın referans elektrot yerine, karşıt elektrottan geçmesi sağlanır. Böylelikle, referans elektrodun potansiyelinin, devreden geçen akım tarafından etkilenmesi önlenmiş olur. Platin tel sıklıkla kullanılan karşıt elektrottur. Şekil 2.2’de üçlü elektrot sisteminde doğrusal taramalı voltametri sistemi gösterilmiştir.

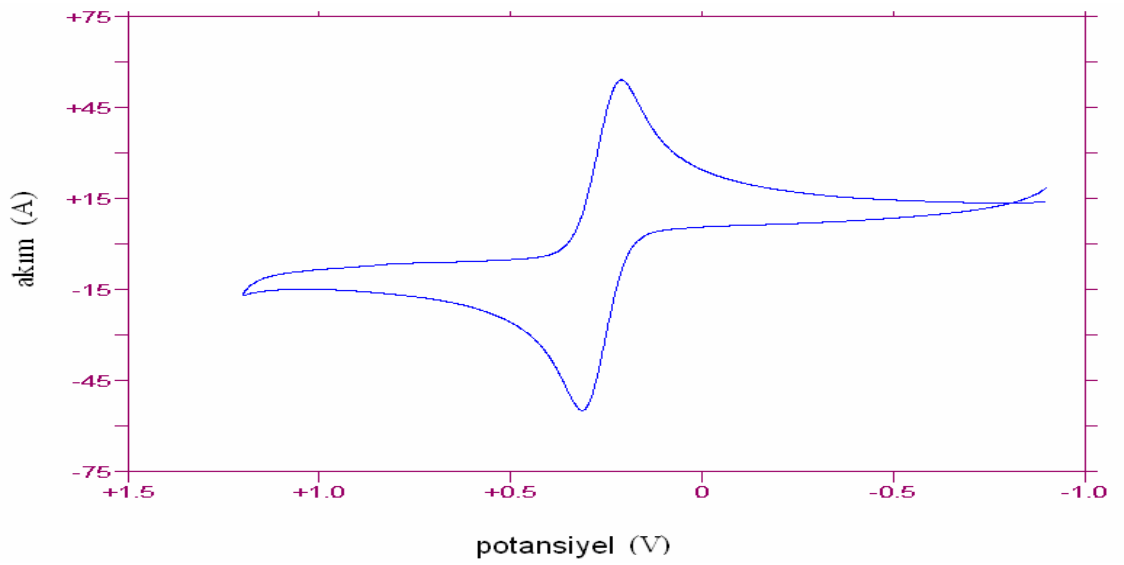


Şekil 2.2 Üçlü elektrot sisteminde doğrusal taramalı voltametri sistemi

2.1.1 Dönüşümlü voltametri (CV)

İletken bir maddeyi içeren durgun bir çözeltide bir çalışma elektroduna zamanla doğrusal olarak artan bir potansiyel programı uygulandığında akım-potansiyel eğrisinin bir pik şeklinde çıktığı görülür. Bu uygulamada potansiyel taraması ileri yönde belli bir potansiyel değerine ulaştıktan sonra yine doğrusal olarak azalacak biçimde ters çevrilirse, bu tekniğin adı dönüşümlü voltametri olur. Dönüşümlü voltametri de ileri ve geri yöndeki potansiyel tarama hızları aynı tutulabildiği gibi, istenildiğinde farklı tarama hızları da kullanılabilir. Ayrıca ileri ve geri yöndeki tarama bir kez yapılabildiği gibi, birçok kez de yapılabilir.

Elektroda hızlı bir potansiyel taraması uygulandığı zaman potansiyel, standart indirgenme potansiyeli değerine yaklaşır ve madde indirgenmeye başlar. Potansiyel negatif değerlere ulaştıkça elektrot yüzeyindeki maddenin indirgenme hızı ve buna bağlı olarak da daha fazla madde indirgeneceğinden akım değeri artar. İndirgenme hızı arttıkça akımı, elektrot yüzeyine difüzyonla gelen madde miktarı kontrol etmeye başlar. Difüzyon tabakası zamanla kalınlaşacağı için difüzyon hızı ve dolayısıyla akım azalır. Şekil 2.3'te dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak elde edilen voltamogramda akım-potansiyel ilişkisi gösterilmiştir.



Şekil 2.3 Dönüşümlü voltametri tekniğinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi (dönüşümlü voltamogram)

Dönüşümlü voltametri tekniğinde, tarama hızı değiştirilerek pik yüksekliklerinin tarama hızı ile değişiminden adsorpsiyon, difüzyon ve elektron aktarım sayısına eşlik eden kimyasal reaksiyon olaylarının var olup olmadığı ve varsa büyüklüğü belirlenebilir. Ayrıca ileri ve geri tarama piklerinden reaksiyon mekanizması hakkında fikir edinilip, kinetik veriler elde edilebilir.

Dönüşümlü voltametri birçok alanda kullanılır. Bu tekniğin kullanım alanlarını;

- Kantitatif analizler,

- Yüzey modifikasyonu,
- Elektrot reaksiyonlarının kinetiklerinin incelenmesi,
- Çeşitli fizikokimyasal sabitlerin bulunması (D, n, i, K, E, α ...),
- Adsorpsiyon olaylarının incelenmesi,
- Elektrot reaksiyonlarının mekanizmalarının incelenmesi,
- Kompleks yapıların belirlenmesi

olarak sıralayabiliriz.

2.1.1.1 Tersinir reaksiyonlar

Dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak, tersinir bir indirgenme reaksiyonunda elektrot reaksiyonunun;

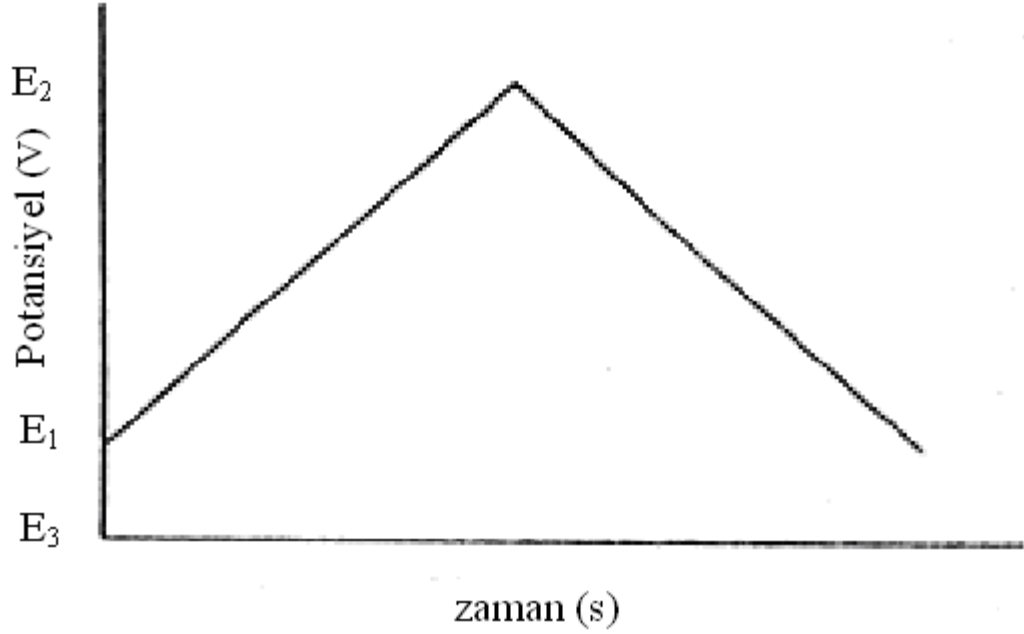


şeklinde olduğunu düşünelim. Burada elektrokimyasal tersinirlik ile elektron aktarım hızının yüksek olduğu durumlar kastedilir. Ancak çok az sistem elektrokimyasal olarak tersinirlik gösterir. Başlangıçta çözeltide yalnız O maddesi bulunur ve elektron aktarımı dışında herhangi bir kimyasal reaksiyon gerçekleşmez. Ayrıca elektrot yüzeyinde adsorbsiyon olayının da meydana gelmediği kabul edilir. Potansiyel tarama hızı çok yavaş ise $i - E$ grafiği belli bir potansiyelden sonra sınır akıma ulaşır ve akım potansiyelden bağımsız hale gelir. Potansiyel tarama hızı artırılınca $i-E$ grafiği pik şeklinde gözlenir ve tarama hızı arttıkça da pik yüksekliği artar.

Tersinir bir reaksiyon için $[O] / [R]$ oranı Nernst eşitliği ile potansiyele bağlıdır.

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[R]}{[O]} \quad (2.2)$$

Tersinir bir $O + ne^- \rightleftharpoons R$ reaksiyonunun CV tekniğinde voltamogramı Şekil 2.3 ve potansiyel-zaman profili Şekil 2.4'teki gibidir.



Şekil 2.4 Dönüşümlü voltametrde potansiyel taraması ve zaman-potansiyel eğrisi

CV’ de pik akımının değeri (i_p) için sınır durumları ve tarama hızı göz önüne alınarak ve $D_O = D_R = D$ kabul edilerek Fick’ in İkinci kanunu’ndan matematiksel olarak aşağıdaki eşitlik türetilir.

$$I_p = 0,4463 \text{ nF} \left(\frac{nF}{RT} \right)^{1/2} C_o^\infty D^{1/2} v^{1/2} \quad (2.3)$$

Bu eşitlik Randles-Sevick eşitliği olarak bilinir. 25 °C’de Randles-Sevick eşitliği aşağıdaki şekle dönüşür.

$$I_p = -(2,69 \times 10^5) \text{ n}^{3/2} C_o D^{1/2} v^{1/2} \quad (2.4)$$

Bu eşitliklerdeki terimlerin anlamları aşağıda verilmektedir:

I_p : Akım yoğunluğu, A/cm^2 ;

D : Difüzyon katsayısı, cm^2/s ;

v : Tarama hızı, V/s ;

Co : O türünün ana çözeltideki derişimi, mol/cm³

n : Aktarılan elektron sayısı

Bir reaksiyonun tersinirlik testi CV verilerinden faydalanılarak yapılabilir. Eğer $I_p-v^{1/2}$ grafiğı doğrusal ise ve orijinden geçiyorsa sistem tersinirdir. Bunlarla beraber bir sistemin tersinir olabilmesi için diğr bazı özelliklere de sahip olması gerekmektedir.

Tersinirlik kriterleri şunlardır.

1. $\Delta E_p = E_{p_a} - E_{p_k} = 59/n \text{ mV}$
2. $|E_p - E_{p/2}| = 59/n \text{ mV}$
3. $|I_{p_a}/I_{p_k}| = 1$
4. $I_p \propto v^{1/2}$
5. E_p, v' den bağımsızdır.
6. E_p 'den daha negatif (veya daha pozitif) potansiyellerde $I^2 \propto t$ dir.

Bir sistemin tersinir olması için yukarıdaki kriterlerin hepsinin geçerli olması gerekmektedir. Bir veya birkaç özellik geçerli değilse sistem tersinir değildir. Yeterince geniş bir tarama hızı aralığında I_p ve E_p 'nin v ile ilişkisi test edilmelidir. Yukarıdaki kriterlerden bir veya bir kaç geçerli değilse elektrot reaksiyonu tersinmezdir veya kabul edilenden daha kompleks bir mekanizmaya sahiptir.

2.1.1.2 Tersinmez reaksiyonlar

Tersinir sistemlerde elektron aktarım hızı kütle aktarımı hızından bütün potansiyellerde büyüktür ve elektrot yüzeyinde Nernst Eşitliğı geçerlidir.

Nernst Eşitliğı, elektron aktarım hızı yeteri kadar büyük olmadığı için tersinmez sistemlerde geçerli değildir. CV voltamogramının şekli tersinir durumdan farklıdır. Tersinmez sistemlerde potansiyel tarama hızı çok düşük olduğu zaman elektron aktarım hızı kütle aktarım hızından daha yüksektir ve sistem tersinir gibi gözlenebilir.

Tamamen tersinmez bir sistemde katodik bir pikin ters tarama piki (anodik pik) gözlenmemektedir. Anodik pikin gözlenmeyişi mutlaka elektron aktarım basamağının tersinmez olduğunu göstermez. Örneğin; elektron basamağını takip eden çok hızlı bir kimyasal reaksiyonda; meydana gelen ürün hızlı bir şekilde başka bir maddeye dönüşeceği için ters taramada yükseltgenme piki gözlenmeyebilir.

Tersinmez bir dalganın aşağıdaki kriterlerin tümüne uyması gerekir.

1. Anodik pik gözlenmez (Ters tarama piki gözlenmez)
2. $I_p^k \propto \nu^{1/2}$
3. E_p^k kayması 25 °C’ de tarama hızındaki 10 birimlik artmada $30/\alpha_c n_\alpha$ dir.
4. Tarama hızı 10 kat artarsa $|E_p - E_{p/2}| = 48/(\alpha_c n_\alpha)$ mV’ dur.

Bir reaksiyon aşağıdaki kriterleri sağladığı zaman yarı tersinirdir.

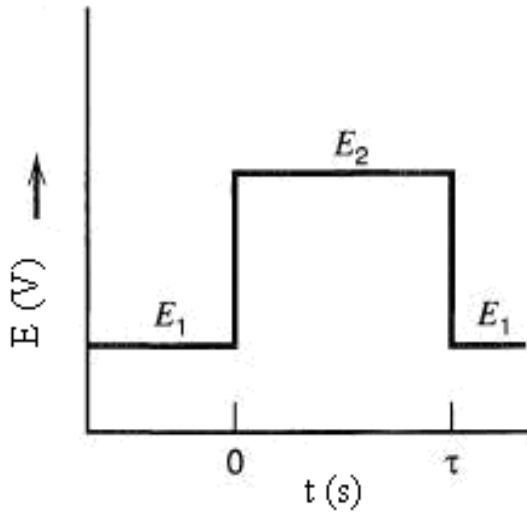
1. I_p , $\nu^{1/2}$ ile artar ancak doğrusal değildir.
2. $I_p^a/I_p^k = 1$ dir. (Eğer $\alpha_c = \alpha_a = 0,5$ ise)
3. $\Delta E_p > 59/n$ mV ve ΔE_p , ν ile artar.
4. E_p^k , ν nin artması ile negatif değerlere kayar.

2.1.2 Kronoamperometri (CA)

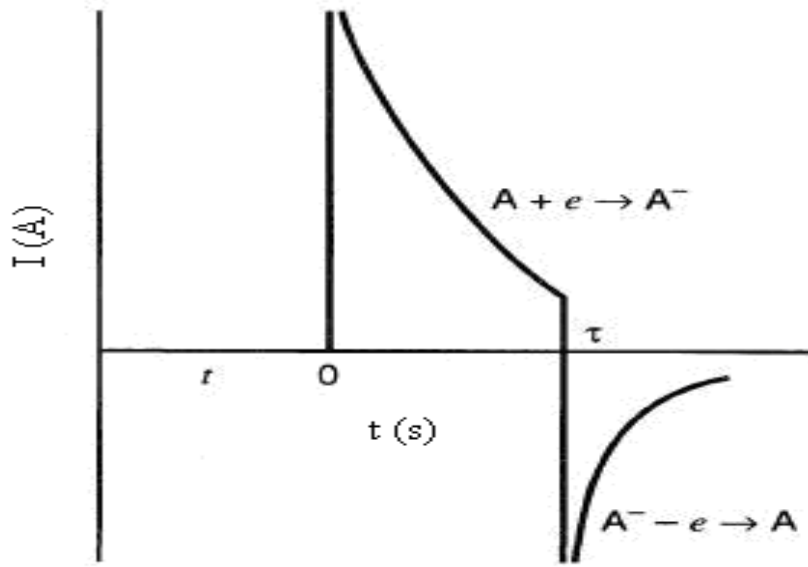
Kronoamperometride öncelikle çalışma elektroduna herhangi bir indirgenmenin olmadığı E_1 potansiyeli uygulanır. Sonra uygulanan potansiyel aniden E_2 potansiyeline değiştirilir. E_2 potansiyeli seçilirken indirgenme difüzyon kontrollü olmalıdır. E_1 ve E_2 potansiyeli seçilirken önce maddenin DC polarogramı veya CV’si alınır. Başlangıç potansiyeli (E_1) olarak akımın henüz gözlenmediği artık akım bölgesindeki potansiyel seçilir. Normal polarogramın plato bölgesinde veya CV’ nin pik potansiyelinin biraz daha ilerisindeki bir potansiyel E_2 potansiyeli olarak seçilir. Potansiyel E_2 değerinde bir süre sabit tutulur. Sabit tutulan bu potansiyelde oluşan akımın zamanla değişimi aşağıda Cottrell eşitliğinde verilmektedir.

$$I = \frac{nFD^{1/2}C_0}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (2.5)$$

Bu eşitlikte akım, $t^{1/2}$ ile ters orantılı olarak değişir. Cottrell eşitliğine göre akım, $t^{1/2}$ 'ye göre grafiğe geçirildiği zaman orijinden geçen bir doğru elde edilir. Bir elektrokimyasal reaksiyonunun difüzyon kontrollü olup olmadığı bu grafik yardımıyla test edilir. İletken maddenin difüzyon katsayısı ve aktarılan elektron sayısı da bu grafikten bulunabilir. Ayrıca deneyin güvenilir olabilmesi için zaman aralığının geniş tutulması gerekir. 100-300 ms'lik zaman aralığı deney için yeterlidir. Pratikte 1 ms-1000 ms arasındaki zaman aralığında tarama yapılır. Şekil 2.5'te kronoamperometride potansiyel-zaman ilişkisi ve Şekil 2.6'da kronoamperometride akım-zaman ilişkisi gösterilmiştir.



Şekil 2.5 Kronoamperometride potansiyel-zaman ilişkisi



Şekil 2.6 Kromoamperometride akım-zaman ilişkisi

Kromoamperometri tekniği kullanılarak,

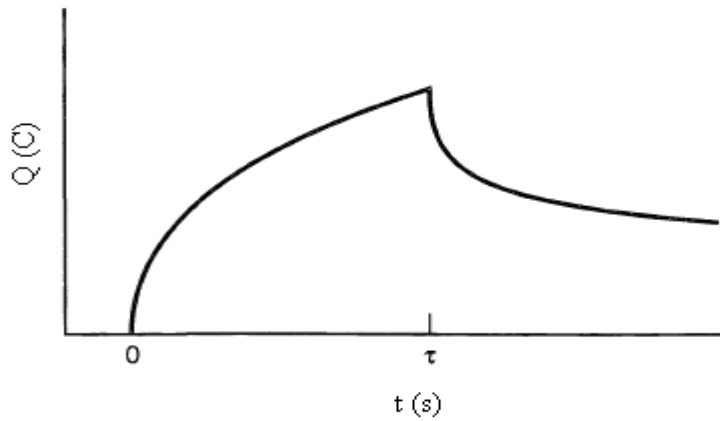
- Bir maddenin difüzyon katsayısı bulunabilir,
- Elektron aktarım reaksiyonunun hız sabiti hesaplanabilir,
- Elektrot reaksiyonunun mekanizması belirlenebilir,
- Elektron aktarım basamağına eşlik eden bir kimyasal reaksiyonun hız sabiti bulunabilir,
- Elektrotta bir adsorpsiyon olayı meydana gelip gelmediği belirlenebilir.

2.1.3 Kronokulometri (CC)

Kronokulometri (CC) tekniğinde, yük-zaman ilişkisi incelenir. Deney süresince oluşan akım zamana karşı grafiğe geçirilir. Matematiksel metotla bu grafiğin integralinin alınması sonucunda toplam yük bulunur. Toplam yük ile zaman arasındaki ilişki için aşağıdaki eşitlik verilmektedir.

$$Q(t) = \frac{2nFAD_o^{1/2}C_ot^{1/2}}{\pi^{1/2}} \quad (2.6)$$

$Q-t^{1/2}$ grafiğinin eğiminden elektrot reaksiyonunda aktarılan elektron sayısı ve difüzyon katsayısı hesaplanabilir. Şekil 2.7’de kronokulometride yük-zaman ilişkisi gösterilmiştir.



Şekil 2.7 Kronokulometride yük-zaman ilişkisi

Elektrot yüzeyine iletken madde adsorplanmış ise Eşitlik 2.2’ye elektrot yüzeyine adsorbe olmuş madde ve çift tabakada biriken yükler de ilave edilmelidir. Bu durumda toplam yük eşitliği aşağıdaki şekilde olur.

$$Q(t) = \frac{2nFAD_o^{1/2}C_ot^{1/2}}{\pi^{1/2}} + Q_{dl} + nFA\Gamma_o \quad (2.7)$$

Bu eşitlikte,

$Q(t)$: Difüzyonla elektrot yüzeyine ulaştıktan sonra indirgenen maddenin yük miktarı,

Q_{dl} : Çift tabakada biriken yük miktarı, C,

$nFA\Gamma_o$: Adsorbe olan O maddesinin indirgenmesi sonucunda oluşan Coulomb cinsinden yük miktarı,

n : Aktarılan elektron sayısı, e^-/mol

F : Faraday sabiti, C/mol ,

A: Elektrodun yüzey alanı, cm^2 ,

C_o : Ana çözelti içindeki O maddesinin derişimi, mol/cm^2 ,

D_o : O maddesinin difüzyon katsayısı, cm^2/s ,

Γ_o : Elektrot yüzeyine adsorbe olmuş O maddesinin mol/cm^2 birimli derişimidir.

2.1.4 Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS)

Bir devredeki bütün toplam dirence impedans denir. İmpedans spektroskopisi elektrokimyasal sistemleri ve yöntemleri araştırmak için etkili bir tekniktir. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi elektrokimyasal tekniklerden farklı olarak, hem hacim araştırmalarında hem de dakikalardan mikrosaniyelere uzanan zaman sabitleriyle bağlantılı arayüzey işlemlerinde kullanılabilmektedir. Ayrıca impedans metodu denge veya sabit halde küçük boyutta bir dalga sinyali ölçülen elektrokimyasal hücrenin pertürbasyonuna dayanmaktadır. Pertürbasyon uygulanan potansiyel, uygulanan akım veya hidrodinamik elektrotlarda konveksiyon hızı gibi parametrelerin geniş bir aralığı olabilir. Bu tekniğin temel avantajı perturbasyonlar (değişimler), yeterince küçük olduğu sürece cevabın yaklaşık olarak doğrusal olmasıdır (Bard and Faulkner 2001).

İmpedans temelde yüksek frekanslar uygulandığında kapasitans ve indüktif değişikliklerden etkilenen direncin ölçümüne dayanmaktadır.

Elektriksel direnç, bir devre elemanının elektriksel akıma karşı gösterdiği dirençtir. İmpedans ile direnç arasındaki benzerlik; impedans da direnç gibi elektriksel akıma karşı bir devrenin direnç göstermesi ile ölçülen bir değerdir. Dirençten farkı ise; ideal direncin sahip olduğu basit özellikler ile sınırlandırılmamasıdır.

Eşdeğer devre elemanına bağlı olarak üçlü elektrot sisteminde, en az üç tane değere ihtiyaç vardır. Bunlar;

- Referans elektrot ile çalışma elektrodu arasında kalan elektrolit çözeltinin direnci (R_e),
- Çift tabaka kapasitansı C_{dl} ,
- Faradaik impedans olarak adlandırılan yük transfer impedansı (Z_f)

olarak sıralanabilir.

EIS verilerinin doğru olup olmadığı, denk olabileceği düşünülen bir elektriksel devre ile özdeşleştirilmek suretiyle kontrol edilir. Model devrelerde yaygın olarak bulunan başlıca devre elemanları:

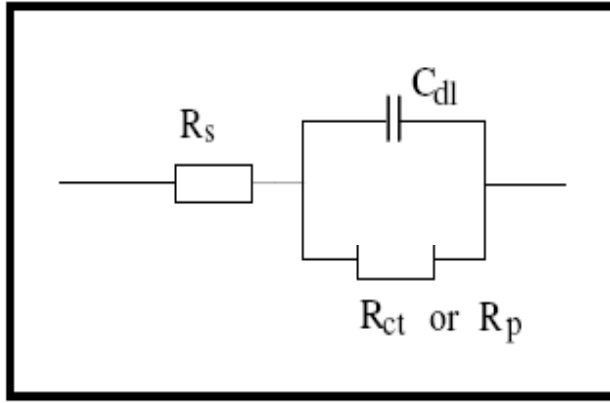
- Dirençler (Örneğin; hücredeki çözelti direnci),
- Kapasitörler,
- İndüktörlerdir.

Şekil 2.8’de genel elektriksel elemanlar şema olarak gösterilmiştir.

Genel Elektriksel Elemanlar		
Elemanlar	Voltaja karşı akım	Impedans
Direnç	$E = IR$	$Z = R$
İndüktör	$E = L di/dt$	$Z = j\omega L$
Kapasitör	$I = C dE/dt$	$Z = 1/j\omega C$

Şekil 2.8 Genel elektriksel elemanların şematik gösterimi

EIS’ nin en basit devresi Randles devresidir. Çözelti direnci, bir çift tabaka kapasitörü ve bir yük transfer veya polarizasyon kapasitörüne sahiptir. Şekil 2.9’da Randles devresi görülmektedir.



Şekil 2.9 Randles devresinin şematik gösterimi

İmpedans ölçümleri birçok alanda kullanılır. Kullanım alanları;

- Korozyon çalışmaları,
- Metal kaplama çalışmaları,
- Yarı iletken elektrotların özelliklerinin incelenmesi,
- Biyosensör,
- İletken polimer özelliklerinin incelenmesi,
- Biyolojik sistemler,
- İnce organik film özelliklerinin tespiti,
- Bataryalarda,
- Yarı iletken polimerlerin özelliklerinin incelenmesi

olarak sıralanabilir.

2.1.5 Polarografi

1927 yılında Çekoslovak bilim adamı Jaroslav Heyrovski tarafından geliştirilen polarografi voltametrik bir metottur. Başlangıçta, DC polarografisi (normal polarografi) ile sınırlı kalan bu metot son yıllardaki gelişmelerle çok başvurulan duyarlı ve güvenilir bir metot haline gelmiştir. Polarografi önemli bir eser analiz metodudur. Bu metotla periyodik cetvelde yer alan elementlerin büyük bir kısmı ile indirgenebilir veya yükseltgenebilir fonksiyonel grup bulunduran organik maddelerin doğrudan veya dolaylı analizi yapılabilmektedir. Polarografide çalışma elektrodu olarak damlayan civa

elektrodu kullanılır. Damlayan civa elektrodu klasik şekliyle (DCE) 0,05-0,08 mm iç çaplı bir kılcal cam borudur. Bu kılcalın bir ucu 1-50 mL kadar çözelti bulunduran bir hücreye daldırılır. Diğer ucu 30-80 cm yüksekliğindeki bir boru yardımıyla civa deposuna bağlanır. Son yıllarda üretilen cihazlarla birlikte daha detaylı elektrot sistemleri geliştirilmiştir. Örneğin PAR firmasının 303A statik civa elektrot sistemi (SMDE) ve BAS firmasının büyüyen civa elektrot sistemi (CGME) en yaygın kullanılan iki elektrot sistemidir.

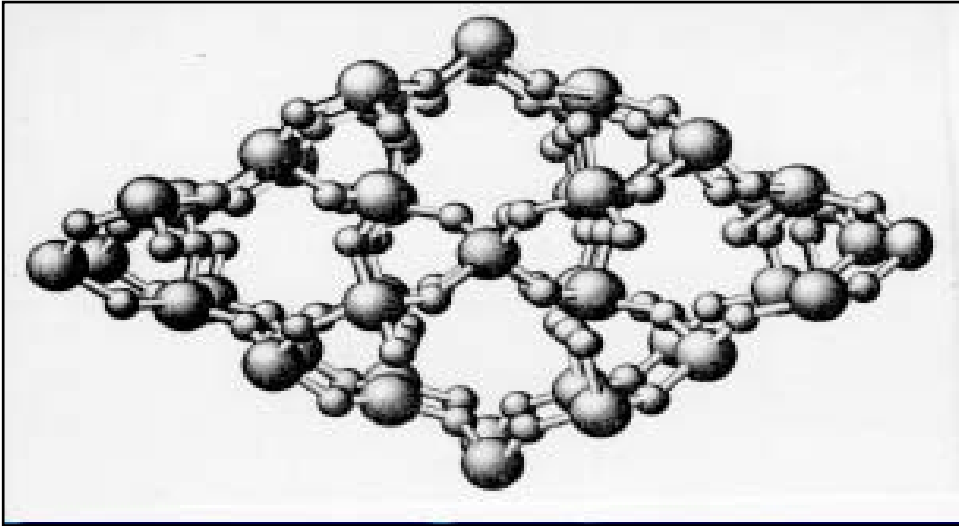
Maddelerin indirgenmesi veya yükseltgenmesi sonucunda çalışma elektrodu üzerinde akım meydana gelir. Yükseltgenmeden dolayı oluşan akıma anodik akım, indirgenmeden dolayı oluşan akıma ise katodik akım denir. Belli bir potansiyelden sonra akımın sabit kaldığı bir plato bölgesine ulaşılır. Bu akıma sınır akımı adı verilir. Reaksiyon gerçekleşmeden önce elektrot üzerinde küçük de olsa bir akım gözlenir. Oluşan bu akıma ise artık akım denir. Artık akım ile sınır akımı arasındaki yükseklik dalga yüksekliğidir. İletken maddenin derişimi ile dalga yüksekliği doğrusal olarak artmaktadır. Polarografi bu özelliği sayesinde kantitatif analizlerde kullanılabilir. Yarı dalga potansiyeli, akımın sınır akımı değerinin yarısına eşit olduğu potansiyeldir. Yarı dalga potansiyeli $E_{1/2}$ ile gösterilmektedir. $E_{1/2}$ değeri standart yarı hücre potansiyeli ile yakından ilişkilidir. Genellikle $E_{1/2}$ değeri ileletken maddenin derişimine bağlı değildir. Yarı dalga potansiyelinin her madde için karakteristik olması polarografinin kalitatif analizlerde de kullanılabilmesini sağlamıştır.

Polarografide difüzyon kontrollü sınır akımından başka kinetik ve adsorpsiyon kontrollü akımlar da vardır. Kinetik akım, ileletken maddenin bir kimyasal reaksiyon sonucu oluşması ile gözlenir. İletken maddenin derişimi, kimyasal reaksiyonun hızı ile kontrol edildiği için bu akıma kinetik akım denir. Elektrot yüzeyine ileletken maddenin, ürünün veya ortamda bulunan diğer maddelerin adsorpsiyonu gibi faktörlerle de bazen akım kontrol edilebilir. Bu akıma da adsorpsiyon akımı adı verilir.

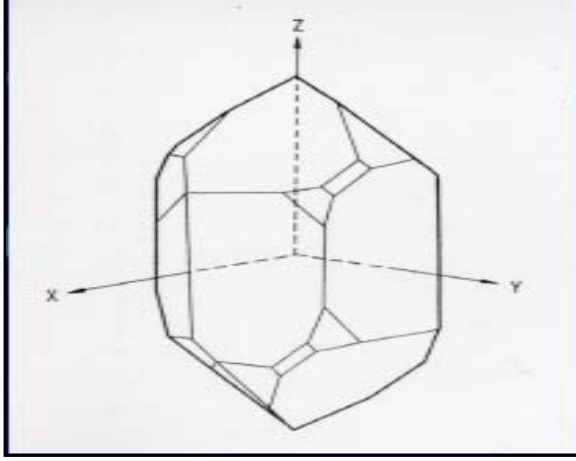
2.1.6 Elektrokimyasal kuartz kristal mikrobalsans (EQCM)

Elektrokimyasal kuartz kristal mikrobalsans, elektrokimyada birçok uygulaması olan, yıllardır kullanılan çok hassas bir piezoelektrik malzemedir. Piezoelektrik, kristale bir potansiyel uygulandığında, elektriksel alan üretebilen bir özelliktir. Kuartz kristal de, doğal bir piezoelektrik malzemedir. Simetri merkezinden yoksun birçok kristalin karakteristik özelliklerinden biri, piezoelektriktir.

Elektrokimyasal kuartz kristal mikrobalsansın önemi, elektrot yüzeyindeki kütle değişimini veya tabakanın viskozite ve yoğunluğundaki değişimi ölçebilir. Şekil 2.10'da kristal örgüsü ve Şekil 2.11'de kuartz kristali gösterilmiştir.



Şekil 2.10 Kristal örgüsü



Şekil 2.11 Kuartz kristali

EQCM ölçümleri genellikle, dönüşümlü voltametri, diferansiyel kapasitans, kronokulometri gibi diğer elektrokimyasal ölçümler ile birlikte kullanılmaktadır. Bu şekilde, elektrot/elektrolit ara yüzeyinde var olan çeşitli türlerin miktarı ve tipi hakkında daha fazla bilgi edinilebilir.

Sauerbrey, bir kütle sensörü olarak kuartz kristallerinin kullanılabileceğini gösteren ilk bilim adamıdır. Sauerbrey, gaz fazında QCM elektrodun yüzeyindeki kütle değişimleri ile ilgili bu doğal piezoelektrik malzemelerin aşırı hassasiyetini ispat etmiştir.

Şekil 2.12’de EQCM cihazının basit çalışma şeması gösterilmiştir.

$$\Delta f = -C_f \Delta m \quad (2.8)$$

$$C_f = \frac{2f_0^2}{\sqrt{\rho\mu}A} \quad (2.9)$$

$$\Delta f = -\frac{2f_0^2 \Delta m}{A\sqrt{\mu\rho}} \quad (2.10)$$

Δf : frekans değişimi, Hz

Δm : kütle değişimi, g

A: elektrot alanı, cm^2

μ : kristalin kesme katsayısı (shear modulus of crystal)

ρ : kristal yoğunluğu, g/cm^3

f_0 : başlangıçtaki karakteristik frekans, Hz

EQCM, tek tabaka ve multi tabakaların birikme ve çözünmelerinde, potansiyel altında birikmede (under potential deposits, UDP), polimer kaplı elektrotlardaki kütle transferinde, elektrotlardaki korozyon çalışmalarında, adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemlerinde, reaksiyon mekanizmasının aydınlatılmasında ve analitik sensör çalışmalarında kullanılır (Erdoğan, 2006).

Metal-çözelti ara yüzeyinde gerçekleşen ve EQCM'nin duyarlı olduğu tek işlem, kütle değişimi değildir. EQCM, bunun yanı sıra, yüzeydeki viskozite ve yoğunluk değişimi, basınç, sıcaklık ve elektrot pürüzlülüğü gibi diğer değişimlere de hassastır.

$$\Delta f = \Delta f_{\text{kütle}} + \Delta f_{\text{viskozite/yğunluk}} + \Delta f_{\text{basınç}} + \Delta f_{\text{pürüzlülük}} + \Delta f_{\text{sıcaklık}} \quad (2.11)$$

2.1.7 Temas açısı tekniği

Temas açısı, bir sıvı ile bir katının ilk tabakası arasındaki etkileşim kuvvetlerinin bir ölçüsüdür. Bu fazlar arasındaki etkileşimlerin güçlü olması durumunda sıvı damlası katı yüzeyi üzerinde yayılır ve onu ıslatır. Temas açıları, aynı zamanda sıvı-katı sistemlerine ait karakteristik sabitlerin ve katıların yüzey enerjilerinin elde edilmesinde önemli bilgiler sağlar.

Yüzey gerilim verilerini kullanarak ara yüzey geriliminin hesaplanması ilk kez Fowkes tarafından yapılmıştır. Fowkes fazlar arasında yalnızca aynı tür etkileşimler olduğu varsayarak katı ve sıvı arasındaki etkileşimleri açıklamıştır. Örneğin, polar olmayan yani apolar maddeler çevredeki ikinci fazın yalnızca apolar kısmı ile etkileşirler.

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\sqrt{\gamma_1^D \cdot \gamma_2^D} \quad (2.12)$$

Etkileşimlerin apolar karakterini gösteren dispersiyon kuvvetleri D ile gösterilmiştir. Burada γ_1 sıvı fazı, γ_2 katı fazı, γ_{12} ise katı-sıvı ara yüzey gerilimlerini belirtmektedir.

Dispersiyon kuvvetleri tüm atom ve moleküllerde bulunurken, polar kuvvetler yalnızca belirli moleküllerde bulunur. Polar kuvvetler, moleküldeki farklı atomların etrafında oluşan elektronegatiflik farkıyla oluşurlar. Polar sıvılar için Owens, Wendt, Rabel ve Kaelble (1969) yüzey geriliminin polar kısmı olduğunu ortaya koymuşlardır. Bu modele göre, yüzey gerilimi apolar (γ^D) ve polar (γ^P) kısımların toplamından oluşmaktadır.

$$\gamma = \gamma^D + \gamma^P \quad (2.13)$$

Polar kısımları olan iki faz arasındaki ara yüzey gerilimi için Eşitlik 2.12'nin genişletilmesiyle aşağıdaki eşitlik elde edilmiştir.

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\left(\sqrt{\gamma_1^D \cdot \gamma_2^D} + \sqrt{\gamma_1^P \cdot \gamma_2^P}\right) \quad (2.14)$$

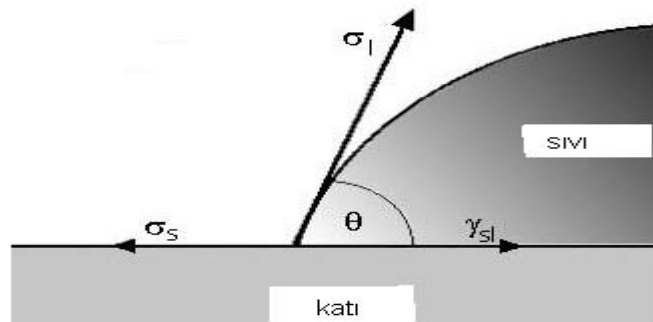
Oss ve Good' un yönteminde iki faz arasındaki yüzey gerilimi, yüzey gerilimi bileşenlerinin geometrik ortalaması baz alınarak hesaplanır. Polar kısmın hesaplanmasında ise Lewis' in asit-baz modelinden yararlanılır. Polar kısmın asidik (γ^+) ve bazik (γ^-) kısımlara ayrılmasıyla aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$\gamma_{ks} = \gamma_k + \gamma_s - 2\left(\sqrt{\gamma_k^D \cdot \gamma_s^D} + \sqrt{\gamma_k^+ \cdot \gamma_s^-} + \sqrt{\gamma_k^- \cdot \gamma_s^+}\right) \quad (2.15)$$

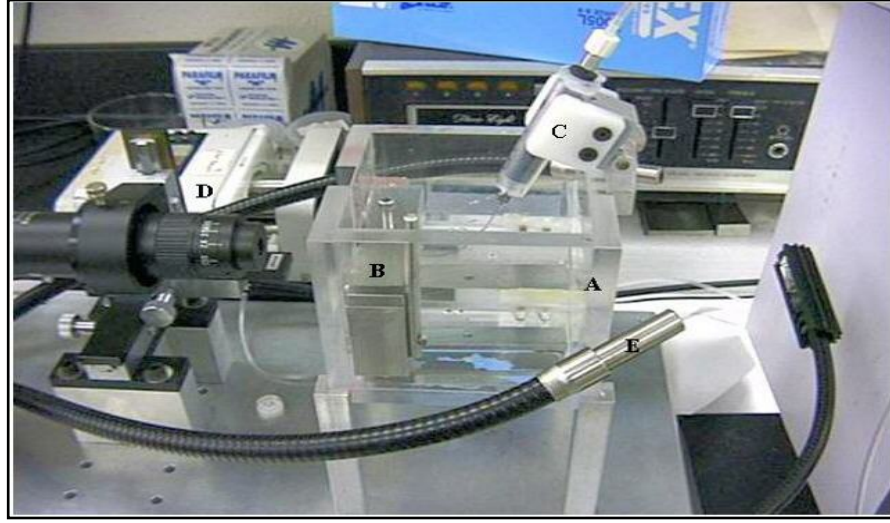
Bu yöntemlerle, yüzey gerilimleri, apolar ve polar bileşenleri bilinen sıvılarla, yüzey arasındaki ara yüzey gerilimlerinin hesaplanması mümkündür. Buna ek olarak katıların yüzey enerjileri de hesaplanabilir. Bunun içinde katı yüzeyi ile temas halinde olan sıvıların temas açılarının bilinmesi gerekmektedir.

Young 1852'de ara yüzey gerilimi ile üç fazın birbirine değdiği noktalar arasındaki ilişkiyi belirlemiştir. Burada k ve s, katı ve sıvı fazları γ_k ve γ_s sembolleri iki fazın yüzey gerilim bileşenlerini ; γ_{ks} iki faz arasındaki ara yüzey gerilimini ve θ sıvının yüzeye yaptığı temas açısını göstermek üzere aşağıdaki şekilde formüle edilmiştir:

$$\gamma_k = \gamma_{ks} + \gamma_s \cdot \cos \theta \quad (2.16)$$



Şekil 2.13 Young'a göre katı yüzeyde temas açısı oluşumu



Şekil 2.14 Temas açısı cihazı

Şekil 2.14’te görülen temas açısı cihazının ana bileşenleri, şekilde harflerle belirtilmiştir. Bunlar;

A : Pleksiglas su haznesi

B : Alüminyum numune kabı ve numunenin geçtiği kademeler

C : Şırınga ve 900 şevli iğne

D : Şarj cihazı (CCD) ve lensli kamera

E : Işık kaynağı

F : Görüntüleme için bilgisayar

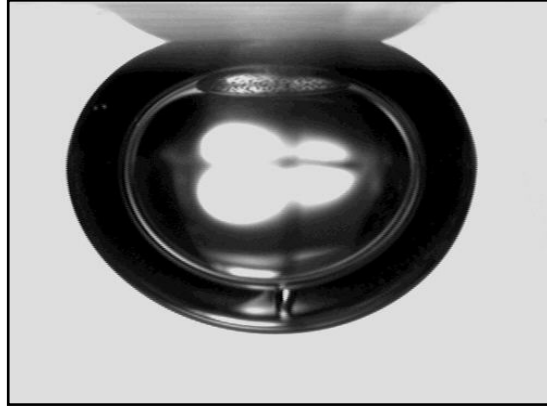
Eğer bir sıvı, bir substratın (genellikle katı) üzerine yayılmıyorsa, temas açısı, temasın sağlandığı arayüzey arasındaki açı olarak tanımlanır. Bu metotta 3 çeşit açı vardır.

θ_a : ilerleyen temas açısı(advancing contact angle)

θ_r : gerileyen temas açısı (receding contact angle)

θ_e : denge temas açısı (equilibrium contact angle)

Temas açısı, bu açıların arasındaki farkı seçmek için gereklidir. Temas açısı ölçümleri, polimer membranların kısmi hidrofobik yüzeylerini belirlemekte de kullanılır. Bir hava kabarcığı, sıvı içine batırılmış numunenin içine hapsedilir.



Şekil 2.15 Sıvı içine hapsedilmiş bir hava kabarcığı

Şekil 2.15’te sıvı içine hapsedilmiş hava kabarcığı görülmektedir. Açı, hidratlaştırılan numune ile hava kabarcığı arasında oluşur. Hava kabarcığının uzunluğu ve çapı hesaplanır, sonra da derece cinsinden rapor edilir.

2.2 Yüzey pKa Tayini

Yüzey kimyası çalışmalarında yüzeyin özelliklerinin ve yük durumunun bilinmesi gerekir. Bu bakımdan modifiye edilmiş elektrot yüzeyinin pKa tayini, yüzeye tutturulmuş moleküller ile ana çözeltideki moleküllerin pKa’larının birbirinden farklı olması sebebiyle oldukça önemlidir.

Yüzey pKa tayini beş farklı teknikle tayin edilebilir. Bu teknikler;

- Dönüşümlü voltametri (CV),
- Temas açısı,
- Raman spektroskopisi,

- Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS),
- Elektrokimyasal kuartz kristal mikrobals (EQCM)'dir.

2.2.1 Elektrotların yüzey modifikasyonu

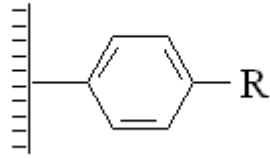
Elektrot yüzeyini kaplayarak farklı özelliklere sahip yeni bir elektrot elde etme yöntemine modifikasyon denir. Modifikasyon sonucunda elde edilen elektroda ise, modifiye elektrot denir.

Genellikle kullanılan elektrotlar, camı karbon, platin, altın gibi iletken maddelerden yapılmıştır. Elektrot üzerine kaplanmış yüzey, uygun yöntemle temizlendiği takdirde elektrottan kolayca ayrılabilir. Elektrot başka reaksiyonlar için tekrar kullanılabilir duruma getirilebilir.

Modifiye elektrotlar son yıllarda üzerinde çok çalışılan ilgi çekici bir konu olmuştur. Bir çalışma elektrodu, iletken bir çözeltiye daldırılıp potansiyel uygulandığı zaman iletken madde, ürün veya çözücü molekülleri elektrot yüzeyine bağlanabilir veya adsorbe olabilir. Adsorpsiyon sonucunda elektrodun özelliği tamamen değişir. Bunun sonucunda elektrot reaksiyonunun mekanizması değişebileceği gibi tamamen farklı bir elektrot reaksiyon da meydana gelebilir. Bu gözlemlerden yararlanarak sistematik bir şekilde elektrot yüzeylerine özellikle polimer maddeler kaplanarak modifiye elektrot adı verilen yeni tür elektrotlar geliştirilmiştir.

Diazonyum tuzu indirgenmesi bir modifikasyon yöntemidir. Elektroanalitik teknik olan dönüşümlü voltametri tekniği ile diazonyum tuzu indirgenmesi modifikasyonunda, bir amin grubuna bağlı bir molekülün diazonyum tuzu hazırlanır. Laboratuvar ortamında da kolayca sentezlenebilen diazonyum tuzu, susuz ortamda dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak, çalışma elektroduna modifiye edilir ve Şekil 2.16'da görüldüğü gibi bir yüzey elde edilir (Downard, 2001). Susuz ortamın yanı sıra sulu ortamda da diazonyum

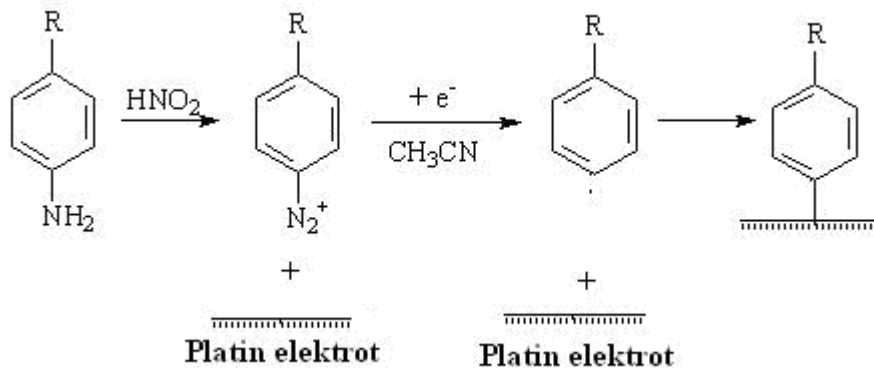
tuzu sentezlenebilir (Morita *et al.* 2003). Diazonyum tuzu indirgenmesinde negatif yönde potansiyel taraması yapılır. Çünkü diazonyum tuzu modifiye edilirken, indirgenme reaksiyonu meydana gelir.



Şekil 2.16 Diazonyum tuzu indirgenmesi ile elde edilen yüzey

Elektroanalitik modifikasyonda, elektrot, genellikle çok döngülü CV taraması ile modifiye edilir. Çünkü ilk döngüde elektrot üzerinde boşluklar oluşabilir ve tam olarak kaplanamayabilir. İlk taramada tam olarak kaplanamayan elektrot, ikinci ve daha sonraki taramalarda kaplanır ve elektrokimyasal modifiye elektrot adını alır.

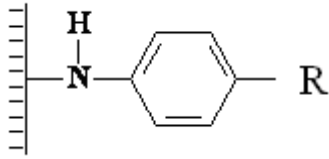
Temizlenmiş bir elektrot, Şekil 2.17’de görüldüğü gibi, dönüşümlü voltametri tekniği ile modifiye edilmiştir. Görüldüğü gibi elektrot, benzen halkasına kovalent bağla bağlanmıştır.



Şekil 2.17 Diazonyum tuzu indirgenmesi ve platin yüzeye bağlanması

Başka bir modifikasyon yöntemi olan amin yükseltgenmesi yönteminde, amin grubu ihtiva eden organik bileşikler elektrot yüzeyine elektroanalitik teknik olan dönüşümlü voltametri tekniği ile modifiye edilirler. Oluşan yüzey Şekil 2.18’de görüldüğü gibidir

(Li, 2004). Şekilden görüldüğü gibi elektrot, benzen halkasına –N-H grubundan bağlanmıştır. Amin yükseltgenmesi yöntemi, elektrodun pozitif yönde potansiyel taraması ile oluşturulur. Diazonyum tuzu indirgenmesinde kullanılabilen elektrotlar, amin yükseltgenmesinde de kullanılabilir. Bu elektrotlar, platin, camı karbon ve altın gibi iletken maddelerden yapılmıştır.



Şekil 2.18 Amin yükseltgenmesi yöntemi ile elde edilen yüzey

Diazonyum tuzu modifikasyonu ile, amin grubu içeren molekülün amin grubu, N_2^+ grubuna dönüşür ve modifikasyon sırasında, N_2^+ grubu ayrılır. Bu molekül elektroda benzen halkasından bağlanır. Ancak amin yükseltgenmesinde molekül elektroda –N-H köprüsüyle bağlanır.

2.2.2 Modifiye elektrotların yüzey karakterizasyonu

Modifiye yüzeyin, yüzeye gerçekten bağlanıp bağlanmadığını uygun teknikler kullanarak belirleme işlemine yüzey karakterizasyonu denir. Yüzey karakterizasyonu ile elektrodun yüzeyinde olduğu düşünülen molekülün varlığı ispat edilmiş olur.

Modifiye yüzeylerin karakterizasyonu iki şekilde yapılabilir. Bunlar;

- ◆ Spektroskopik teknikler,
- ◆ Elektrokimyasal tekniklerdir.

Modifiye elektrotların spektroskopik tekniklerle yüzey karakterizasyonunda kullanılan bazı teknikler;

- Atomik kuvvet mikroskopisi (AFM),
- Taramalı tünelleme mikroskopisi (STM),
- Taramalı elektron mikroskopisi (SEM),
- Infrared spektroskopisi (IR),
- Geçirmeli elektron mikroskopisi (TEM),
- X- ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS),
- Elipsometri,
- Taramalı elektrokimyasal mikroskopi (SECM),
- Raman spektroskopisi,
- Temas açısı

olarak sıralanabilir.

Modifiye elektrotların elektrokimyasal tekniklerle yüzey karakterizasyonunda kullanılan bazı teknikler;

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

olarak sıralanabilir.

2.3 Voltametrizde kullanılan çözücüler ve destek elektrolitler

Elektrokimyasal deneyler bir destek elektrolit-çözücü sisteminde yapılır. Voltametrik deneylerde kullanılan çözücünün ve destek elektrolitin çok saf olması önemlidir.

İletken maddenin elektroda taşınması difüzyonun yanında iyonik göç ile de sağlanır. İletken maddenin iyonik göçünü engellemek için analiz ortamına eklenen çözeltilere destek elektrolit denir. Destek elektrolit kullanmanın başka bir yararı ise, çözeltinin direncini düşürerek, kıvılcığı potansiyelini azaltmaktır (Erdoğan, 2006).

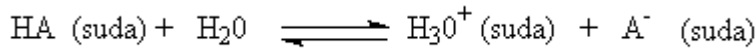
Deneye başlamadan önce çözücü ve destek elektrolitin belirlenmesi gerekir. Seçilecek olan çözücünün elektrokimyasal inertlik, elektriksel iletkenlik, çözme gücü, kimyasal inertlik, viskozite, dielektrik sabiti, kolay bulunabilirliği, ucuzluğu ve kolay saflaştırılabilir olması özelliklerinin bilinmesi gerekir. Elektrokimyasal çalışmalarda en çok kullanılan çözücülere örnek olarak dimetilformamid (DMF), dimetilsülfoksit (DMSO) ve asetonitril verilebilir.

DMSO'nun tek dezavantajı sıvı aralığının uygun olmayışıdır. Piyasada çok saf bulunur ve herhangi bir saflaştırma işlemine gerek duyulmadan kullanılır. DMF'nin toksik olma ve istenmeyen reaksiyonlara girme gibi dezavantajları vardır. bu nedenle DMSO ve asetonitril, DMF'den daha uygun çözücülerdir. İnorganik maddeler için su ve alkoller daha uygundur.

Organik çözücüler kullanıldığı zaman destek elektrolit olarak genellikle tetrabütilamonyumtetrafloroborat (TBATFB) ve tetrabütilamonyumtetrafloroperklorat (TBATFP) kullanılmaktadır.

2.4 Asit İyonlaşma Sabit (K_a)

Asitler ve bazlarla ilgili ilk tanım 1884 yılında İsveçli bilim adamı Svante Arrhenius tarafından ortaya atılmıştır. Arrhenius'a göre; sudaki çözeltilerine H^+ iyonu veren maddeler asit, sudaki çözeltilerine OH^- iyonu veren maddeler bazdır.



veya basitçe



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (2.17)$$

Burada K_a , "asit iyonlaşma sabitidir" ve bir asidin iyonlaşması için denge sabiti olarak tanımlanır.

Verilen bir sıcaklıkta HA asidinin kuvveti nicel olarak K_a 'nın büyüklüğü ile ölçülür. Büyük K_a ; kuvvetli asit, yani dengede ayrışmaya bağlı olarak büyük H^+ iyonları derişimi demektir. K_a değerleri küçük sayılar olduklarından, yerlerine logaritmik $\text{p}K_a$ ölçeği kullanılır.

$$\text{p}K_a = -\log K_a \quad (2.18)$$

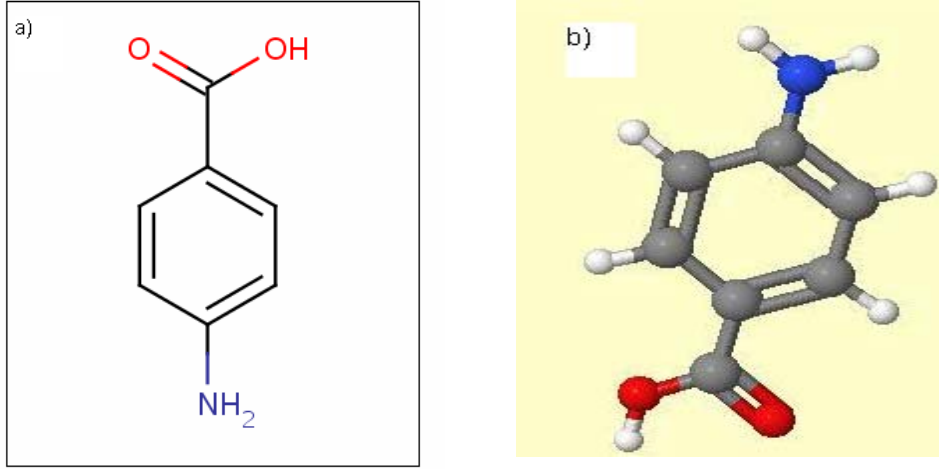
Eşitlik 2.17'nin her iki tarafının eksi logaritması alındığında,

$$\text{p}K_a = \text{pH} - \log \left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \right) \quad (2.19)$$

eşitliği elde edilir.

Henderson- Hasselbalch eşitliği elde edilir. Bu eşitlikten görüldüğü gibi, A^- ve HA türlerinin molaritelerinin birbirine eşit olduğu durumda, $\text{p}K_a$ değeri, pH değerine eşit olur. Buna göre, bir zayıf asidin sulu çözeltisinin pH'sı ölçülerek $\text{p}K_a$ değeri hesaplanabilir.

2.5 p-Aminobenzoik Asidin Özellikleri



Şekil 2.19 p-Aminobenzoik asit molekülünün (a) 2 boyutlu şekli, (b) 3 boyutlu şekli

Mol kütlesi :197,14 g/mol

Erime noktası :187 °C

Sınıfı :Vitamin

Sinonimleri :4-aminobenzoik asit, vitamin BX, p-karboksianilin

Fiziksel şekli :Beyaz kristal toz

Özgül ağırlığı :1,37

pH :3,5

Bozunma sıcaklığı :285 °C

Kullanım alanları :Farmasötik ve parfüm endüstrisi

Özellikleri :p-ABA, kan hücresi ve normal hücre zarlarının zarar görmesini önleyen bir koruyucudur. p-ABA, B6 vitamini ile birlikte sporcuların aktif anlarında oksijeni çalan bazı anemi (kansızlık) hastalıkları üzerinde etkisi vardır. p-ABA oldukça iyi bilinen bir koruyucudur. Ten üzerine uygulandığı zaman erken yaşlanmaya ve deri kanserine karşı bir koruyucudur.

2.6 Kaynak Özetleri

Erdođru (2006), altın elektrot yüzeyini, p-aminobenzoik asidin diazonyum tuzu indirgenmesi ve amin yükseltgenmesi yöntemlerini kullanarak modifiye etmiştir. Diazonyum tuzu indirgenmesi ile elde ettiği yüzeyi Au-BA ve amin yükseltgenmesi ile elde ettiği yüzeyi ise Au-NHBA olarak göstermiştir. Bu modifiye yüzeylerin pKa değerlerini, dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal impedans spektroskopisi ve temas açısı tekniklerini kullanarak tayin etmiştir.

$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ redoks problemlerini içeren çeşitli pH değerlerinde hazırladığı çözelti içerisinde diazonyum tuzu indirgenmesi ile elde ettiği yüzeyin (Au-BA), CV tekniğı ile potansiyel taramasını yapmıştır. Elde ettiği voltamogramlardan pik akımlarını okumuştur. Pik akımlarına karşı pH değerlerini grafiğı geçirip, buradan pKa değerini tayin etmiştir. Ayrıca diazonyum tuzu indirgenmesi ile elde ettiği yüzeyi (Au-BA), çeşitli pH değerlerinde hazırladığı $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ redoks problemlerini içeren çözelti içerisinde elektrokimyasal impedans spektroskopisi tekniğı ile çalışmıştır. Elektrokimyasal impedans tekniğı ile her pH değeri için yük aktarım direncini (R_{ct}) değerini tayin etmiştir. R_{ct} değerlerine karşı pH değerlerini grafiğı geçirip, birinci türev eğrisinden pKa değerini tayin etmiştir. Ayrıca diazonyum tuzu indirgenmesi yöntemi ile elde ettiği yüzeyde temas açısı deneyleri de yapmıştır. Diazonyum tuzu indirgenmesi ile elde ettiği yüzeyi (Au-BA), çeşitli pH değerlerinde hazırladığı çözeltiler ile temas açısı tekniğini kullanarak, θ açısını tayin etmiştir. Her $\cos \theta$ değerine karşı pH değerlerini grafiğı geçirmiştir. Bu grafikten pKa değerini tespit etmiştir. Sonuç olarak diazonyum tuzu indirgenmesi yöntemini kullanarak, CV, EIS ve temas açısı teknikleri ile pKa değerini tayin etmiştir. Bulunan üç değerin uyumlu olduğunu tespit etmiştir.

Çeşitli pH değerlerinde hazırlanan $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ redoks problemlerini içeren çözelti içerisinde amin yükseltgenmesi ile elde ettiği yüzeyin (Au-NHBA), CV tekniğı ile potansiyel taramasını yapmıştır. Yaptığı potansiyel taramasıyla elde ettiği voltamogramlardan pik akımlarını okumuştur. Pik akımlarına karşı pH değerlerini grafiğı geçirip, buradan pKa değerini tayin etmiştir. Çözelti pH değeri arttıkça, pik

akımlarında gözle görülür bir azalma olduğunu, fakat pKa değerinden yüksek pH değerlerindeki çözeltilerde pik akımı değerinin sabit kaldığını saptamıştır. Ayrıca amin yükseltgenmesi ile elde ettiği yüzeyi (Au-NHBA), çeşitli pH değerlerinde hazırladığı $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ redoks problemlerini içeren çözelti içerisinde elektrokimyasal impedans spektroskopisi tekniği ile çalışmıştır. Elektrokimyasal impedans tekniği ile her pH değeri için yük aktarım direnci (R_{ct}) değerini tayin etmiştir. R_{ct} değerlerine karşı pH değerlerini grafiğe geçirmiştir. Dönüm noktası tam olarak gözlenemediği için birinci türev eğrisinden pKa değerini tayin etmiştir. Ayrıca amin yükseltgenmesi yöntemi ile temas açısı deneyleri de yapmıştır. Amin yükseltgenmesi ile elde ettiği yüzeyi (Au-NHBA), çeşitli pH değerlerinde hazırladığı çözeltiler ile temas açısı tekniğini kullanarak, θ açısı değerini tespit etmiştir. Her $\cos \theta$ değerine karşı pH değerlerini grafiğe geçirmişlerdir. Bu grafikten pKa değerini tespit etmiştir. Sonuç olarak amin yükseltgenmesi yöntemini kullanarak, CV, EIS ve temas açısı teknikleri ile pKa değerini tayin etmiştir. Bulunan üç değer uyumlu olduğunu tespit etmiştir.

Bu üç tekniği kullanarak bulduğu pKa değerleri arasında önemli bir fark olmadığını saptamıştır. Au-BA yüzeyinin pKa değerini $4,120 \pm 0,117$ ve Au-NHBA yüzeyinin pKa değerini ise $5,344 \pm 0,369$ olarak bulmuştur. Her iki yüzeyi kullanarak tayin ettiği pKa değerleri kendi arasında tutarlı sonuçlar vermiştir. Uygulanan dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal impedans spektroskopisi ve temas açısı tekniklerinin pKa tayini için doğru teknikler olduğunu saptamıştır.

Baranton *et al.* (2005), diazonyum tuzu indirgenmesi yöntemi ile camı karbon elektrodu modifiye etmişlerdir. Sulu HCl ortamında NaNO_2 ile diazonyum tuzunun sentezini gerçekleştirmişlerdir. Hazırladıkları diazonyum tuzunu, dönüşümlü voltametri tekniği ile camı karbon elektrot yüzeyine modifiye etmişlerdir. Modifiye elektrodu X-ışını fotoelektron spektroskopisi tekniği ile karakterize etmişlerdir. Ayrıca dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi tekniklerini kullanarak, hazırladıkları yüzeyin $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ ve $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ redoks problemlerini bloklama etkilerini de incelemişlerdir.

Yaptıkları çalışmada, EIS tekniği ile pKa değerini tayin etmişlerdir. Yük transfer direnci ile pH değişiminden tayin ettikleri pKa değerini 3,0 olarak tespit etmişlerdir. Benzoik asit ile modifiye yüzeyin pKa değerinin, sulu benzoik asit çözeltisinin pKa değerinden düşük çıktığını saptamışlardır (pKa 4,2).

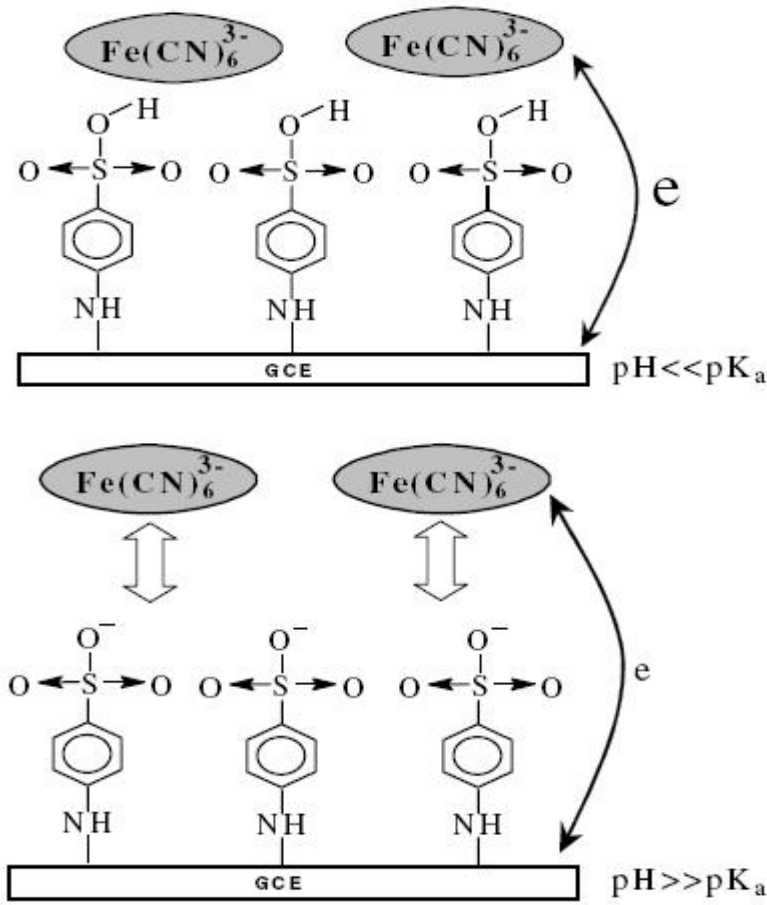
Yang *et al.* (2005), 4-aminobenzoik asidi, camı karbon elektroda kovalent olarak bağlamışlardır. Bu elektroyükseltgenme prosesini, 0,1 M KCl ortamında amin katyon radikali oluşmasıyla gerçekleştirmişlerdir. Camı karbon elektroda modifiye edilen molekülün varlığını, XPS tekniği ile kanıtlamışlardır. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi ve dönüşümlü voltametri tekniklerini kullanarak $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ redoks problemlerinin varlığında elektron transfer prosesini farklı pH değerlerinde incelemişlerdir. Çözelti pH değeri değiştikçe, karboksi fenil grubunun yük durumu da değiştiğinden, yüzey pKa değerini hesaplamışlardır.

Bu çalışma kapsamında, bakır hekzasiyanoferrat (CuHCF) çok tabakalı filmi 4-ABA/GCE yüzeyinde hazırlamışlardır. Elde ettikleri yüzey, yüksek kararlılık ve elektrokimyasal olarak iyi davranış göstermiştir. Ayrıca, camı karbon elektrot yüzeyine modifiye edilen 4-ABA yüzeyinin $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ve $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ redoks problemlerini bloklama etkisini incelemişlerdir. Sonuç olarak modifiye yüzeyin, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ probunu blokladığını, $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ probunu bloklamadığını tespit etmişlerdir. Bunun sebebi olarak, pH değerinin pKa değerinden yüksek olduğu durumlarda, karboksilik asit grubunun iyonlaşarak negatif yükle yüklenmesini göstermişlerdir. pH değerinin pKa değerinden düşük olduğu durumlarda, karboksilik asit grubu yüksüz olur. pH değeri 7 olan nötral çözeltide ise karboksilik asit grubunun iyonlaşmasıyla negatif yüklü olmasından dolayı modifiye elektrot yüzeyinin $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ probunu blokladığını saptamışlardır. Ancak $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ kompleksinin nötral çözeltide yükünün değişmeyip, pozitif yüklü kaldığı için elektron transferini sağladığı saptanmıştır.

Kim *et al.* (2001), saf 3-merkaptopropiyonik asit (MPA) ve etantiyol (EtSH) karışımının arayüzey proton reaksiyonlarını, faradayik impedans titrasyonu metoduyla çalışmışlardır. Yaptıkları çalışmada, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ redoks probunu kullanarak, molekülün özelliklerini incelemişlerdir. Yük transfer direnci, adsorpsiyon ve pH çözeltilerinin

iyonik şiddeti değerlerini ölçmüşlerdir. Altın elektrodu 4 mM saf 3-merkaptopropiyonik asit ve ayrıca 3-merkaptopropiyonik asit ve etantiyol karışımında kaplamışlardır. Saf 3-merkaptopropiyonik asidin yüzey pKa değeri 0,1 M iyonik şiddet ortamında 6,0 olarak bulunmuştur. Ayrıca EtSH eklenmesiyle yüzey pKa değeri daha da artmıştır. Bu çalışma asittiyol-SAM yüzeyinin pKa değerinin adsorpsiyonuna bağlı olarak değişimini göstermesi açısından önemlidir.

Li *et al.* (2004), 0,1 M KCl sulu çözeltisinde, r-aminobenzoik asit molekülünü kovalent olarak camı karbon elektrot yüzeyine modifiye etmişlerdir. Camı karbon elektrot yüzeyinde r-ABSA'nın tek tabakalı olarak modifikasyonunu, X ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS) tekniğini kullanarak kanıtlamışlardır. Değişik pH değerlerinde hazırlanan çözeltileri kullanarak, modifiye elektrodun elektrokimyasal impedans spektroskopisi ve dönüşümlü voltametri teknikleri ile elektron transferini göstermişlerdir. Yüzey pKa değerini, çeşitli değerlerde hazırlanan, redoks probu içeren çözeltileri kullanarak tayin etmişlerdir. Modifiye elektrot, pH değeri pKa değerinden yüksek olan çözeltide bulunduğu zaman, r-ABSA tabakasındaki sülfonik asit gruplarının negatif yükle yüklendiğini saptamışlardır. Ayrıca pH değeri, pKa değerinden düşük olduğu zaman r-ABSA tabakasındaki sülfonik asit gruplarının protonlandığı saptanmıştır. Şekil 2.20'de düşük pH ve yüksek pH değerlerindeki yüzey-prob ilişkisi gösterilmiştir.



Şekil 2.20 Çeşitli pH değerlerinde $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ redoks problemleri içeren çözeltilerdeki r-ABSA modifiye yüzeyinin yük durumu

Elektrokimyasal impedans tekniğini kullanarak $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ redoks problemlerinin varlığında, elektron aktarım direncinin (R_{ct}), pH ile değişimini incelemişlerdir. Bulunan elektron aktarım direncine karşı pH değerini grafiğe geçirmişlerdir ve bu grafikten pK_a değerini tayin etmişlerdir. Ayrıca yaptıkları kararlılık testleri sonucunda, modifiye edilen r-ABSA yüzeyinin kararlı bir yüzey olduğunu tespit etmişlerdir.

Hu *et al.* (1997), KCl elektroliti içeren farklı pH değerlerinde hazırlanan çözeltilerde, tek tabaka halinde altın yüzeyine tutturulmuş karboksilik asit kaplı elektrot ile silika probunun arasındaki kuvveti atomik kuvvet mikroskopisi tekniği ile ölçmüşlerdir. Bu koşullar altında, farklı pH değerlerinde silika-silika arayüzey kuvvet ölçümlerini, silika probun yüzey elektrostatik potansiyellerini tayin etmek için kullanmışlardır. Bu iki silika yüzeylerinin arasındaki etkilenme, birbirlerine karşı itici kuvvet olarak kendini

göstermiştir. Bunun aksine, nötral pH çözeltilerinde silika ile temiz altın yüzeyi arasında çekici bir davranış gözlenmiştir. Ayrıca, karboksilik asit uçlu tek tabaka halinde kaplanmış olan altın elektrot ile silika probu arasında elektrolitin farklı pH değerlerinde çok güçlü bir çekimin olduğu saptanmıştır. Farklı pH elektrolitlerinde, yüzey potansiyellerinin titrasyon eğrilerinin korelasyonlarını elde etmişlerdir. Bu titrasyon eğrilerinden teorik olarak yüzey pKa değerlerini tayin etmişlerdir.

Sabatani *et al.* (1993), aromatik bileşikler olan tiyofenol (TP), p-bifenil merkaptan (BPM) ve p-terfenil merkaptan (TPM) moleküllerini tek tabaka olarak altın elektrot yüzeyine elektrokimyasal olarak tutturmuşlardır. Temas açısı ve elipsometri tekniklerini kullanarak yaptıkları çalışmada, TP'nin tam olarak kaplanamadığını, bunun aksine BPM ve TPM tek tabakalarının tam olarak kaplandığını ve elde ettikleri filmin çok iyi bir yüzey olduğunu saptamışlardır. Ayrıca BPM ve TPM yüzeylerinin TP yüzeyine göre daha kararlı bir yapıya sahip olduğunu görmüşlerdir. Çeşitli elektrokimyasal şartlarda ve elipsometrik ölçümlerin sonucunda modifiye yüzeyin değişmeden kaldığını ve molekülde fenil halkası arttığı zaman bloklama etkisinin arttığını gözlemişlerdir. Bu yüzeyleri karakterize etmek için, dönüşümlü voltametri (CV) ve AC impedans tekniklerini kullanmışlardır. Yüzey kaplama çalışmalarında, AC impedans tekniğinin daha iyi olduğunu, şartlarının yüzeyi karakterize etmek için daha uygun olduğunu saptamışlardır. Sülfür bağı ile altın elektroda bağlanan moleküllerin dielektrik sabitlerini de tayin etmişlerdir.

Cheng *et al.* (1996), kalınlığı 8 Å olan tiyotik asit tek tabakasının ultramikroelektrodunu (UME) elde etmişlerdir. Bu ultramikroelektrot altın fiber tek tabakasının karakterizasyonunu yapmışlardır. Tek tabakalı altın fiber tabakası, yüksek kalitede seçici membran özelliği göstermiştir. Ayrıca elde ettikleri tiyotik asit kaplı ultramikroelektrot yüksek hassasiyet ve duyarlılık göstermiştir. Bu yüzeyin pKa tayinini CV tekniği ile yapmışlardır. Diğer pKa ölçüm teknikleri ile karşılaştırmışlardır.

Godinez *et al.* (1996), karboksilat uçlu tek tabakalı violojen içeren polielektrolitlerin voltametrik metodla adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Butil (VC₄) ya da undesil (VC₁₁) bağlı violojenleri polielektrolit olarak kullanmışlardır. Bu polielektrolitler, 4,4'-bipiridin içerirler. Nötral pH çözeltilerinde, her iki polielektrolitin tek tabakalı olarak hazırlanan

yüzeyine adsorplamış olduğunu saptamışlardır. Altın elektroda bağlanan bu moleküller, 3-merkaptopropiyonik asit (HSC_2COOH) ya da 8-merkaptoktanoik asit (HSC_7COOH) olmuştur. Fakat adsorpsiyonun daha fazla hidrofobik elektrolitin (VC_{11}) varlığında ve daha uzun tiyol kullanılarak optimize edildiğini görmüşlerdir. pH 6-11 aralığında 8-merkaptoktanoik asit tek tabakasının proton kaybetmesi, VC_{11} polielektrolitin adsorpsiyonunu arttırdığını görmüşlerdir. $-\text{COOH}$ içeren tek tabakanın pKa değeri yaklaşık 8 bulunmuştur. Ayrıca elde edilen tek tabakanın polielektrolit yapısı, $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ iyonunu bloklayamadığını da tespit etmişlerdir.

Saby *et al.* (1997), camı karbon elektrot yüzeyine 4-karboksifenil ve 4-nitrofenil moleküllerini ince bir tabaka halinde kaplamışlardır. Çeşitli iletken problemlerin varlığında, elde ettikleri yüzeyin elektrokimyasal davranışlarını incelemişlerdir. Fenildiazonyum türevinin elektrokimyasal indirgenmesi sonucunda modifiye camı karbon elektrodu elde etmişlerdir. Ayrıca modifiye elektrodun bloklama özelliklerini de incelemişlerdir. Bloklama özelliği öncelikle, elektrostatik ve elektrolit/çözücü etkilerine bağlıdır. Karboksi grubunun ayrışması sonucunda, 4-karboksifenil tabakasının seçiciliğini saptamışlardır. Sulu olmayan çözücülerde (susuz ortamda), fenil tabakası pürüzsüz ve daha az geçirgendir. Bunun nedeni olarak, susuz ortamda çözünürlüğün daha az olması gösterilmiştir.

Elektrokimyasal impedans ölçümlerinde, camı karbon elektrodun modifikasyonu işlemi sırasında, modifikasyon süresi arttığında, elektron transfer kinetiğinin azaldığını saptamışlardır. 4-nitrofenil ve 4-karboksifenil ile modifiye edilmiş camı karbon elektrodun tamamen ve tek tabaka olarak kaplandığını yapılan CV ve XPS ölçümleri ile saptamışlardır. Ayrıca, modifiye camı karbon elektrot ile modifiye edilmemiş camı karbon elektrodu karşılaştırmışlardır.

Bryant *et al.* (1993), iletken madde olan 4-merkaptopiridin (MP) ve 4-aminotiyofenol (4-ATP) kullanarak, arayüzey kapasitans tekniği ile yüzey pKa değeri araştırması yapmışlardır. Elektrot olarak altın yüzeyi kullanıp, bir impedans metodu olan arayüzey kapasitans tekniği ile çalışmışlardır. Elde ettikleri yüzeyin düşük pH değerlerinde yüksüz olduğunu tespit etmişlerdir. Elde ettikleri kapasitans değerine karşı potansiyeli

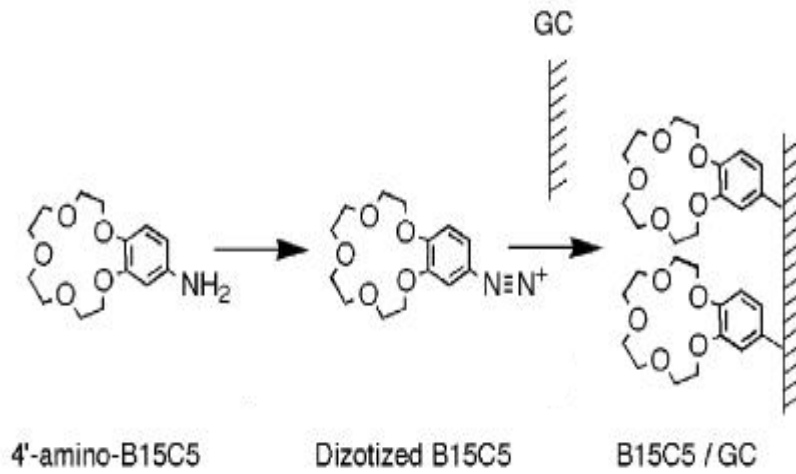
grafiğe geçirmişlerdir. Sonuç olarak ise kapasitans değerine karşı pH değerini grafiğe geçirmiş olup, bu grafikten pKa değerini tespit etmişlerdir. Bu pKa değerinin grafikten görülen maksimum nokta olduğunu ve tespit edilebilir bir değer olduğunu göstermişlerdir.

Zhang *et al.* (1999), 6-(10-merkaptodekaoksil) kuinolin (MDQ) molekülünü tek tabakalı olarak altın yüzeye kaplı susbtratu ile altın kaplı kuinolil (-Q) grubunun adhezyon kuvvetini kimyasal kuvvet mikroskopisi ile ölçmüşlerdir. Kuvvet titrasyon eğrisi diye bilinen teknik ile pKa tayini yapmışlardır. Temas açısı tekniği ile bulunan θ değerlerinin kosinüs değerlerini alıp, pH değerine karşı grafiğe geçirmişlerdir. Titrasyon eğrisinden pKa değerini tespit etmişlerdir ve MDQ-SAM yüzeyinin pKa değerini 5,3 olarak tayin etmişlerdir.

Chatelier *et al.* (1995), katı/buhar/sıvı arayüzeylerinde makroskopik temas açılarını araştırmışlardır. Bu araştırma kapsamında, katı yüzey hidrofobik ve iyonlaşabilir özellikte ise teorik olarak temas açısının tanımını yapmışlardır. Temas açısı sıvı çözeltilerde, serbest enerji ve iyonlaşabilir yüzey oluşumu ile ilgilidir. Ayrıca temas açısı, pH değerlerine, iyonlaşabilir yüzeyin bölge sayısına ve elektrolite bağlıdır. Bu çalışmada, 1 ile 10 mM NaCl varlığında heptilaminin plazma polimer yüzeylerinin temas açısı ölçümünü yapmışlardır. Temas açısı pH'nın bir fonksiyonu olduğu için sonuçlar başarılı çıkmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, plazma 4 ± 1.10^{17} amin/m² polimer yüzeyi içermektedir ve bu amin grubunun pKa değeri 6 bulunmuştur. Tespit edilen pKa değerinin, polimer-su arayüzeyinin dielektrik sabitinin düşük etkisinden dolayı uyumlu çıktığını saptamışlardır.

Faulon *et al.* (2007), benzoksa, benzotiya ve benzoselena-zolion türevli bileşiklerinin kapiler elektroforez, potansiyometri ve spektrofotometri teknikleri ile pKa değerlerini saptamışlardır. Bu üç teknikle bulunan sonuçların birbiriyle uyumlu çıktığını gözlemlemişlerdir. Yapılan çalışmada, on farklı zayıf asitle çalışmışlardır. Ayrıca elektroforez tekniği ile elde edilen sonuçların, potansiyometri ve spektrofotometri ile bulunan sonuçlar ile uyumlu çıktığını saptamışlardır.

Morita *et al.* (2003), benzo-15-crown-5 (B15C5) molekülünü kovalent olarak camı karbon elektroda modifiye etmişlerdir. 4-aminobenzo-15-crown-5 ile NaNO_2 karışımından diazonyum tuzunu elde etmişlerdir. Sentezledikleri diazonyum tuzunu 0 ile -800 mV potansiyel tarama aralığında negatif yönde dönüşümlü voltametri tekniğini kullanarak camı karbon elektrot yüzeyine modifiye etmişlerdir. B15C5 diazonyum tuzu indirgenerek elektrot yüzeyine modifiye edilmiştir. Elde ettikleri B15C5-GC yüzeyini taramalı tünelleme mikroskopisi ve dönüşümlü voltametri teknikleri ile karakterize etmişlerdir. Tekrarlanan CV potansiyel döngülerinde, elektrodun yüzeyindeki B15C5 miktarının her bir döngüde arttığını saptamışlardır. Ayrıca elde ettikleri yüzeyin 20 potansiyel CV döngüsünden sonra tamamen modifiye edildiğini görmüşlerdir. Alkali metal katyonlarının bu yüzeydeki adsorpsiyon olaylarını elektrokimyasal impedans spektroskopisi ve dönüşümlü voltametri teknikleri ile araştırmışlardır. Şekil 2.21’de diazonyum tuzu indirgenmesi ile elde edilen B15C5-GC tabakası görülmektedir.



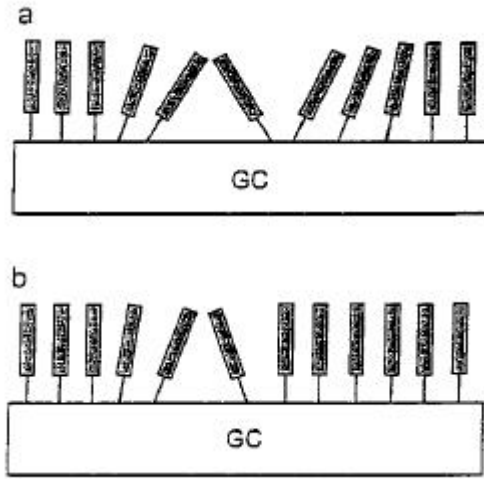
Şekil 2.21 4-amino-B15C5 maddesinin camı karbon elektrot yüzeyine immobilize edilmesi

Downard *et al.* (2001), arildiazonyum tuzu indirgenmesi yoluyla camı karbon elektroda kovalent olarak fenil tabakasını bağlamışlardır. Şekil 2.22’de diazonyum tuzu indirgenmesi yoluyla camı karbon elektroda modifikasyon görülmektedir.



Şekil 2.22 Diazonyum tuzu indirgenmesi yoluyla camı karbon elektroda elektrokimyasal modifikasyonun reaksiyonu

Yapılan çalışmada bu yüzeyin bloklama etkisini incelemişlerdir. Kaplanan tabakada pinhollerin (boşluk) sayısının, döngü sayısı arttıkça azaldığını saptamışlardır. Şekil 2.23'te şematik olarak gösterilen diazonyum tuzu indirgenmesi yöntemi ile camı karbon elektroda modifiye edilmiş yüzeyin yapısı görülmektedir.



Şekil 2.23.a. Diazonyum tuzu indirgenmesi yöntemi ile elde edilen yüzeyin pinhol içeren yapısı, b. Diazonyum tuzu indirgenmesi yöntemi ile elde edilen yüzeyin pinhol içermeyen yapısı

Şekil 2.23.a'da gösterilen yüzeyin kalınlığının Şekil 2.23.b'de gösterilen yüzeyden daha az olduğunu saptamışlardır. Şekil 2.23.b'de gösterilen yüzeyin pinhol içermediğini belirtmişlerdir.

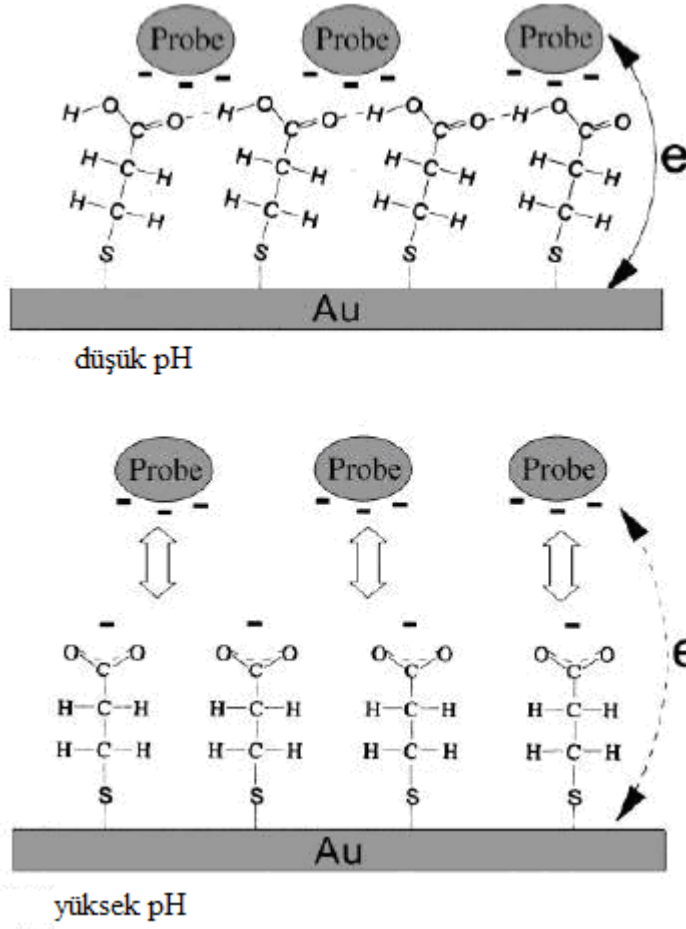
Sugihara *et al.* (2000), 15-merkaptohexadekanoik asit molekülünü tek tabakalı olarak altın/kvartz kristal mikrobalsan elektrot yüzeyine kaplamışlardır. Çeşitli elektrot potansiyellerinde, bu elde edilen yüzeyin, elektrot potansiyelinin yüzey pKa değerine etkisini incelemişlerdir. Tek tabaka molekülün pKa değerini, toplam frekans değişiminin orta noktasına gelen pH değerinden hesaplamışlardır. Elde edilen değerin

referans elektroda karşı -200 mV potansiyelde 6,4'ten, -700 mV potansiyelde 4,3'e negatif yönde kaydığını göstermişlerdir. Uygulanan potansiyel 600 mV'dan daha pozitif yöne olursa, pKa değeri de pozitif yönde kayma eğilimi göstereceğini saptamışlardır. Bu çalışma sonucunda, yüzeyin asit/baz özelliklerinin elektrot potansiyeli ile kontrol edilebilir olduğunu göstermişlerdir.

Kotkar *et al.* (2006), karbon pasta elektroda modifiye edilmiş makromoleküller ile p-aminobenzoik asidin (p-ABA) voltametrik davranışlarını incelemişlerdir. Elektrokimyasal modifikasyon sonucunda elde ettikleri elektrodun, modifiye edilmemiş elektroda göre daha iyi voltametrik tepkiler verdiğini görmüşlerdir. Modifiye edici olarak, 18-crown-6, dibenzo-18-crown-6 ve 1,4,7,10,13,16-hekzatiyosiklooktadekan makromoleküllerini kullanmışlardır. Bu makromolekülleri kullanarak elde ettikleri elektrotlardan, dibenzo-18-crown-6 molekülünün p-ABA'ya karşı daha seçici davranış gösterdiğini belirtmişlerdir. Anodik pik akımında artış olarak gözlenen bu seçicilik, doğrusal bir çalışma aralığı olarak göstermiştir. Bu elde edilen elektrotla, farmasötik endüstride çok fazla kullanılan p-ABA'nın analizlerinin yapılabilir olduğunu saptamışlardır.

Zhao *et al.* (1999), 3-merkaptopropiyonik asidi (MPA) tek tabaka (SAM) olarak altın elektroda modifiye etmişlerdir. $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ probunu kullanarak, dönüşümlü voltametri tekniği ile bu modifiye elektrodun yük özelliklerini araştırmışlardır.

Yüksek pH değerlerinde, $-\text{COOH}$ grubunun ayrıldığını ve pik akımının azaldığını göstermişlerdir. Ayrıca, çözelti pH değeri azaldıkça, pik akımının arttığını da göstermişlerdir. Çeşitli pH çözeltileri kullanarak elde ettikleri pik akımına karşı pH değerlerini grafiğe geçirdiklerinde, pKa değerini tayin etmişlerdir. Yüzey pKa değerini $5,2 \pm 0,1$ olarak tespit etmişlerdir. Elektrokimyasal olarak tespit ettikleri pKa değerinin yanı sıra, temas açısı tekniği ile de yüzey pKa değerini tespit etmişlerdir. Sonuçta tespit edilen pKa değerinin birbirleriyle uyumlu olduğunu ve doğru çıktığını saptamışlardır. Şekil 2.25'te altın elektroda modifiye edilen 3-merkaptopropiyonik asit yüzeyinin farklı pH değerlerinde hazırladıkları çözeltileri kullanarak elde ettikleri yüzeyin yük durumu görülmektedir.



Şekil 2.24 Altın elektroda modifiye edilen 3-merkaptopropiyonik asit yüzeyinin farklı pH değerlerinde hazırlanan çözeltiler kullanılarak elde edilen yüzeyin yük durumu

Şekil 2.24'ten görüldüğü gibi yüksek pH değerlerinde modifiye yüzey negatif yükle yüklenmiştir.

Schweiss *et al.* (2002), elektrokimyasal inaktif elektrolitler kullanarak, sabit potansiyelde altın elektrot yüzeyine tek tabaka olarak tiyol türevli bileşiklerini elektrokimyasal impedans spektroskopisi tekniği ile tutturmuştur. Tiyol türevi olarak, merkaptopropiyonik asit (MP), merkaptododesilamin (MDA), merkaptohexadekanoyik asit (MHA) ve heksadekantiyol (HDT) kullanmışlardır. Yüzeyde asidik grupların ayrışması ve bazik grupların protonlanması arayüzey kapasitansının artmasına sebep olmuştur. Bu olaya AC impedans denilmektedir. Titrasyon eğrilerinde, pH değişimi ile arayüzey kapasitansının değişmesi yüzey pKa değerinin tayin edilmesine olanak

tanınmaktadır. Kapasitansın değişme büyüklüğü, tek tabakadaki hidrokarbon zincirinin uzunluğuna ve iyonik şiddetine bağlıdır. MP, MDA, MHA ve HDT moleküllerin pKa değerlerini sırasıyla, 6,62; 5,50; 6,85 ve 7,50 olarak saptamışlardır.

Ortiz *et al.* (1998), camı karbon elektroda modifiye edilmiş 4-nitrofenil yüzeyinin değişik iletken türlerin varlığında ve iletken türlerin yokluğunda elektrokimyasal davranışlarını incelemişlerdir. Asidik ortamda ferrisiyanit, rutenyum hekzamin ve hidrokinon gibi iletken türlerin elektrokimyasal indirgenmelerini çalışmışlardır. 4-nitrofenil filminin indirgenmesiyle iletken yüzeyin bloklayıcı özelliklerinin değiştiğini saptamışlardır. 4-nitrofenilin Ag/AgCl'ye karşı 0,42 V potansiyelinde indirgendüğünü göstermişlerdir.

Camsı karbon elektrodun modifikasyonunu, 5 mM 4-nitrofenil diazonyum tuzu çözeltisinde, Ag/3 M KCl/AgCl ortamında platin tel kullanarak -700 mV potansiyel uygulayarak, 240 sn boyunca yapmışlardır. Elde ettikleri modifiye yüzeyin pH değerinin 0 olduğu ortamda çoklu CV taramasını yapmışlardır. Bu çalışmada ayrıca, düşük pH değerlerinde yüzeyin protonlandığını ve $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ probunun bloklaymadığını yani geçirgen olduğunu göstermişlerdir. Ancak düşük pH değerlerinde $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ probunun yüzeyde bloklandığını göstermişlerdir.

Takahashi *et al.* (2005), altın elektrot yüzeyine 4-merkaptofenilboronik asit (MPBA) ve (ditiyobis(4-bütirilamino-m-fenilboronik asit)) (DTBA-PBA) moleküllerini modifiye etmişlerdir. Elde ettikleri yüzeyin şekere duyarlı bir elektrot olduğunu bulmuşlardır. MPBA ve DTBA-PBA moleküllerini tek tabaka halinde sülfür bağları ile altın elektroda bağlamışlardır. Asidik ortamda, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ redoks probu varlığında modifiye yüzeylerin tersinir pikler verdiği gözlemlenmiştir. OH^- iyonu eklenmesiyle bazik hale gelen çözeltide, yüzeyin negatif yükle yüklendiğini ve elektron transferini blokladığını görmüşlerdir. Dönüşümlü voltametri tekniğiyle tespit ettikleri pik akımı değerleri ile pH değerlerini grafiğe geçirip, pKa değerlerini tespit etmişlerdir. Buna göre, MPBA ve DTBA-PBA yüzeylerinin pKa değerlerini sırasıyla $9,2 \pm 0,1$ ve $8,0 \pm 0,2$ bulmuşlardır. Ortama 50 mM D-fruktoz ekledikleri zaman bulunan pKa değerleri, MPBA yüzeyinin $8,3 \pm 0,1$ ve DTBA-PBA yüzeyinin ise $7,2 \pm 0,1$ olmuştur. Şeker varlığında pik

akımlarında değişme gözleendiği için, MPBA ve DTBA-PBA modifiye elektrotlarının şeker tayininde kullanılabilir olduğunu saptamışlardır. Ayrıca D-fruktoz haricinde 1-100 mM derişim aralığında D-glukoz ve D-mannoz analizlerinin de yapılabileceğini saptamışlardır.

Demirci (2005) yaptığı çalışmada, sodyum aljinat'ın poli(vinil alkol), poli(N-vinil-2-pirolidon), poli(etilen oksit) ile interpolimer komplekslerinin hazırlanması ve karakterizasyonunu incelemiştir. İnterpolimer komplekslerinin karakterizasyonu için, Fourier transform infrared spektrokopisi (FT-IR), termogravimetrik analiz (TGA), diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), germe uzama testi, değme açısı ölçümleri ve atomik kuvvet mikroskopisi (AFM) tekniklerini kullanmıştır. Moleküller arası H-bağının meydana geldiği FT-IR analizleri sonucunda belirlenmiştir. İnterpolimer komplekslerinin termal kararlılığı NaAlg miktarının artmasından düşük oranda etkilenmiştir. Mekanik özellikleri ise interpolimer komplekslerini oluşturan saf polimerlere göre geliştini belirlemiştir. Yüzey enerji bileşenleri ise, Van Oss-Good metodu kullanılarak temas açısı ölçümlerinden hesaplamıştır. Çalışmanın bu kısmında PVA, NaAlg ve NaAlg/PVA filmleri üzerine çeşitli sıvılar damlatılmış ve katı ile temasta olan bu sıvıların temas açıları ölçülerek filmlerin yüzey enerji bileşenleri ve toplam yüzey enerjilerini hesaplamıştır. Toplam yüzey enerjisinin ve elektron verici yüzey enerji bileşeninin NaAlg oranının artmasıyla düştüğü gözlemiştir. İnterpolimer komplekslerinin yüzey morfolojileri AFM tekniği kullanılarak belirlemiştir.

Başer (2007) yaptığı çalışmada, çapraz bağlı kitosan ağyapısı üzerine tarak tipi aşılınmış Poli(N,N- dimetil akrilamit) ve poli(akrilamit) hidrojellerini hazırlamıştır. Karboksilik asit uç gruplu polimerleri, merkaptasetik asit zincir transfer ajanı yardımıyla radikal polimerizasyonu ile sentezlemiştir. PDMA ve PAAm ve aşılınmış hidrojellerin yapısı Attenuated Total Reflectance Fourier transform infrared spektroskopisi (ATR-FT-IR) ile doğrulamış ve yüzey morfolojileri Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) kullanarak belirlemiştir. Ayrıca aşılınmış hidrojellerin yüzey enerji bileşenlerini; temas açısı ölçümleri kullanılarak hesaplamıştır. Hidrojeller üzerine polar sıvılar olan su, etilen glikol ve formamit ve apolar sıvı olan diiyodometan damlatarak sıvıların yüzeyle oluşturduğu temas açılarını ölçmüştür. Aşılınmış

hidrojellerin yüzey enerjilerinin, çapraz bağlı kitosandan daha yüksek olduğunu belirlemiştir.

Zhang *et al.* (2001), amin içeren bileşiklerin elektroyükseltgenme işleminde amin kation radikal oluşması ile GC elektrot üzerinde β -alanini kovalent olarak bağlamışlardır. XPS ve CV ile GC elektrot üzerinde β -alanin tek tabakasının immobilize olduğunu kanıtlamışlardır. Elektrot askorbik asit (AA) ve dopamin (DA) maddelerine karşı güçlü bir elektrokatalitik etki göstermiştir. Dopamin 0,20 V' da; askorbik asit 0,23 V' ta bu elektrot üzerinde indirgenme göstermiştir. DA ve AA' e elektrodun farklı katalitik etkisinden dolayı, bu maddelerin CV ile belirlenen voltametrik piklerini karşılaştırarak modifiye elektrotları incelemişlerdir. Modifiye elektrodun hassas, seçici ve dayanıklı olduğunu gözlemişlerdir.

Salimi *et al.* (1999), antrakinon türevleri bileşiklerle modifiye edilen GC elektrodun elektrokimyasal karakterizasyonunu araştırmışlar, bu bileşiklerin, GC elektrot yüzeyini kuvvetli bir şekilde adsorbe ettiğini tespit etmişlerdir. Modifiye elektrotların elektrokimyasal davranışları ve kararlılığını asidik sulu çözeltideki CV ile incelemişlerdir. Elektrotların elektrokimyasal davranışına pH'nın etkisini incelemişler ve pH = 4.5 optimum çalışma pH'sı olarak seçmişlerdir. 380 mV ile 470 mV potansiyel aralığında pH = 4.5' e O₂' nin indirgenmesinde elektrokatalitik etkinin en fazla olduğunu tespit etmişlerdir. Modifiye elektrotların yüzeyinde O₂' nin indirgenmesi için heterojen hız sabitleri Koutecky-Levich eğrilerini kullanarak tayin etmişlerdir.

Delamar *et al.* (1997), 4-nitrofenil diazonyum tuzunu elektrokimyasal olarak indirgemiş ve GC elektrot yüzeyini modifiye etmişlerdir. Asidik ortamda 4-nitrofenil gruplarının, 4-aminofenil gruplarına indirgenmesi ile eş zamanlı olarak epoksi reçinelerinin epoksi fonksiyonel grupları ile reaksiyona girebildiğini göstermişlerdir.

Özdemir (2005) yaptığı çalışmada, 2-aminobenzo[c]sinnolin 6-oksit (NOBCC-NH₂) ve 2-aminobenzo[c]-sinnolin (BCC-NH₂) bileşiklerinin amin yükseltgenmesi yöntemi ile platin ve camı karbon elektrotlar üzerinde modifikasyonları ve bu yüzeylerin karakterizasyonlarını incelemiştir. Modifikasyon işlemlerini, destek elektrolitin 0,5 M HCl, 0,5 M KCl ve 0,5 M NaOH olduğu ortamlarda gerçekleştirmiştir. 2-aminobenzo[c]sinnolin ve 2-aminobenzo[c]sinnolin 6-oksit moleküllerinin

elektrokimyasal yükseltgenme yöntemiyle platin ve camı karbon elektrotlar üzerine modifikasyonu dönüşümlü voltametri tekniğini kullanarak incelemiştir. Pt ve GC elektrotlar üzerinde elektrokimyasal yükseltgenme yönteminde başvuru olan tekniğin, uygulanan potansiyelin ve tarama hızının oluşan yüzeye etkisini araştırmıştır. Modifikasyon sonucu modifiye edilen yüzeyin özelliklerini dönüşümlü voltametri tekniği kullanarak karakterize etmiştir. Bu amaçla dopamin, askorbik asit ve Fe^{3+}/Fe^{2+} sistemlerinin modifiye edilmemiş ve modifiye edilmiş yüzeydeki davranışlarını inceleyerek yüzeyin özelliklerini belirlemeye çalışmıştır.

Modifiye elektrotları elde ettikten sonra bu elektrotların analitik amaçlı uygulama alanlarını araştırmak için 4-metoksifenil(3-metilbütilditiyofosfinat maddesinde yükseltgenme ve indirgenme pik potansiyellerine bakarak modifiye edilmemiş elektrot yüzeyiyle karşılaştırmıştır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Elektrokimyasal Cihazlar ve Yöntemler

Elektrokimyasal deneyler gerçekleştirilirken, Gamry Referans 600 potansiyostat /galvanostat/ZRA ve BAS model C3 elektrot hücresi kullanılmıştır. Dönüşümlü voltametri ve impedans deneylerinin sonuçları Gamry Framework, Echem Analyst ve EIS300 Electrochemical Impedance Spectroscopy System yazılımları kullanılarak tespit edilmiştir. Elektrokimyasal hücre üçlü elektrot sisteminden oluşmuş, platin elektrot çalışma elektrodu, platin tel ise karşıt elektrot olarak kullanılmıştır. Diazonyum tuzu indirgenmesinde susuz ortamda çalışıldığı için referans elektrot olarak Ag/Ag^+ kullanılmıştır. Amin yükseltgenmesi yönteminde sulu ortamda çalışıldığı için Ag/AgCl referans elektrodu kullanılmıştır. Elektrokimyasal hücredeki oksijen gazının uzaklaştırılması için yüksek saflıkta argon gazı kullanılmıştır. Argon gazı kullanarak, çözeltiye oksijen girmesi engellenmiş ve inert bir ortam elde edilmiştir.

Çözeltilerin pH değerlerinin ölçülmesinde Orion marka SA 720 model pH-metre ve bu pH-metreye bağlı olan Orion marka 9104SC cam elektrot kullanılmıştır. pH-metre kullanılmadan önce kalibrasyonu uygun şekilde yapılmıştır.

Çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan ultra saf su, Human Power I^+ cihazı ile elde edilmiştir. Cihazdan elde edilen suyun direnci $18,3 \text{ M}\Omega$ olarak ölçülmüştür.

3.2 Çalışma Elektrodunun Temizlenmesi ve Kullanıma Hazır Hale Getirilmesi

Elektrokimyasal modifikasyon işlemine başlamadan önce kullanılacak olan çalışma elektrodunun temizlenmesi sonuçların doğru ve güvenilir çıkması açısından önemlidir. Platin elektrot öncelikle zımpara kağıtları kullanılarak temizlenmiştir. Önce 2400 sonra ise 4000'lik Buehler zımpara kağıtları kullanılarak saat yönü ve saat yönünün tersi

yönde, eşit sayıda dairesel hareketlerle temizlenmiştir. Elektrot saf su ile yıkandıktan sonra, Baikowski marka süspansiyon şeklindeki alümina tozları ile temizlenmiştir. Sırasıyla 1,0 µm, 0,3 µm ve 0,05 µm boyutlarına sahip alümina tozları ile eşit sayıda dairesel hareketlerle temizlenmiştir. Burada farklı boyuttaki tozların karışmaması önemlidir. En son 0,05 µm boyutuna sahip alümina tozu ile temizlendikten sonra önce saf suda sonra asetonitril: izopropil alkol (1:1) ortamında 10 dakika sonikasyon işlemine tabi tutulmuştur. Yüzeyde kalması olası diğer safsızlıklar yüksek basınçlı azot gazı kullanılarak uzaklaştırılmıştır. Yüzeyi temizlenmiş ve parlatılmış olan elektrot, elektroanalitik deneyler için hazır hale getirilmiştir.

3.3 Kimyasal Maddeler ve Çözeltiler

Deneylerde, p-aminobenzoik asit (Sigma, min. %99), tetrafloroborik asit (Aldrich, %48), sodyum nitrit (Sigma-Aldrich, $\geq$ %99,0), dietil eter (Fluka, $\geq$ %99,0), asetonitril (Sigma-Aldrich, %99,9), potasyum klorür (Riedel, %99,9), sodyum hidroksit (Riedel, $\geq$ %99), izopropil alkol (Riedel, %99,9), asetik asit (Riedel, $\geq$ %96), potasyum ferrisiyanür (Merck, $\geq$ %99,0), potasyum ferrosiyanür (Merck, $\geq$ %99,9), tampon çözeltiler (pH = 4, 7, 9 Riedel), tetrabütillamonyumtetrafloroborat (Aldrich, puriss) gibi kimyasal maddeler kullanılmıştır.

3.4 Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

Bu çalışmada iki farklı stok çözelti hazırlanmıştır.

Diazonyum tuzu indirgenmesi için, susuz ortamda hazırlanan 1×10^{-3} M 4-karboksibenzen diazonyum tetrafloroborat tuzu kullanılmıştır. Çözücü olarak asetonitril, destek elektrolit olarak ise 0,1 M TBATFB kullanılmıştır. 0,1 M TBATFB çözeltisi hazırlanırken aktif karbonda muamele edilip, süzildükten sonra kullanılan asetonitril çözücü olarak kullanılmıştır.

Amin yükseltgenmesi için hazırlanan p-aminobenzoik asit çözeltisi 5×10^{-3} M olacak şekilde hazırlanmıştır. Sulu ortamda çalışıldığı için çözücü olarak ultra saf su kullanılmıştır.

Değişik pH çözeltilerinde çalışabilmek için, çalışma aralığı geniş olan Britton-Robinson (BR) tampon çözeltisi tercih edilmiştir. Bu tampon çözelti, değişik pH değerlerinde çalışmaya olanak verdiği gibi, destek elektrolit olarak da kullanılmaya uygundur. Bu tampon çözelti şu şekilde hazırlanmıştır:

80 mL fosforik asit (H_3PO_4), 80 mL asetik asit (CH_3COOH), 80 mL borik asit (H_3BO_3) 1 litrelik erlene konur ve damıtılmış su ile 1 litreye tamamlanır. Hazırlanan bu çözeltiye 1,0 M ve 0,2 M'lık NaOH ilave edilerek, istenilen pH ayarlanır. Ayrıca ortamın iyonik şiddetinin sabit tutulması amacıyla 0,1 M KCl eklenmiştir.

3.5 Diazonyum Tuzunun Sentezi

Diazonyum tuzu indirgenmesi deneyleri, araştırma laboratuvarında sentezlenen p-aminobenzoik asidin diazonyum tuzu ile yapılmıştır. Bu tuzun sentezi şu şekildedir;

Yaklaşık 1 g p-aminobenzoik asit 100 mL'lik üç boyunlu balona alınır. Üzerine 15 mL floroborik asit ilave edilir. Manyetik karıştırıcı yardımıyla balon sürekli karıştırılır. Sonra balon ve muhtevası bir buz banyosuna yerleştirilir. Banyo sıcaklığını düşürmek için buz üzerine tuz dökülür. Balona takılan bir termometre ile sürekli sıcaklığı ölçülür. Reaksiyon ortamının 0 °C altında olması önemlidir. Çünkü elde edilen diazonyum tuzu 0 °C'nin üzerinde kararsızdır. Söz konusu aminin mol sayısının yaklaşık üç katı $NaNO_2$ başka bir kapta su ile çözülür ve buz banyosunda bekletilerek soğuk bir şekilde kullanılır. Soğutulan $NaNO_2$ çözeltisi damla damla üç boyunlu balona ilave edilir. Bu ilave ile oluşan reaksiyon ekzotermik olduğu için sıcaklık sürekli kontrol altında tutulur. $NaNO_2$ ilavesi yarım saat kadar sürer. Balon, ilave işleminden sonra reaksiyonun

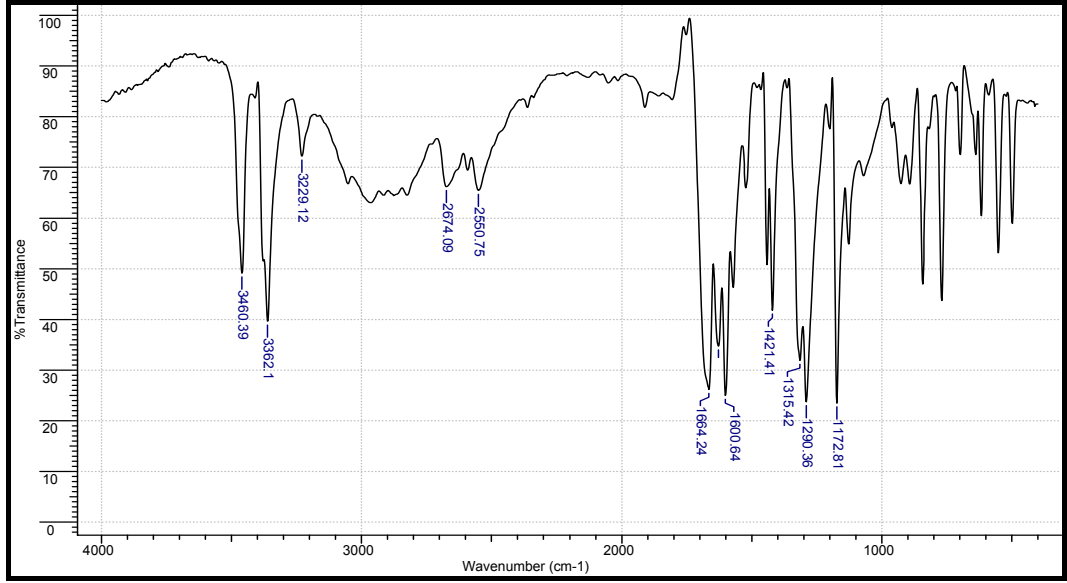
tamamlanması için 1 saat kadar manyetik karıştırıcı ile karıştırılır. Bütün bu işlemler çeker ocakta yapılmalıdır.

Sentezleme işleminden sonra balon Buhner hunisi ile süzülür. Sentezlenen diazonyum tuzu katısı bir behere konur ve soğuk asetonitril ilave edilerek çözünmesi sağlanır. Çözünmeyen kısım safsızlık olduğu için tekrar süzülerek uzaklaştırılır. Elde edilen çözeltiye soğutulmuş dietil eter damla damla ilave edilir. Bu işlem tekrar çökmenin olması için gereklidir. Çöken diazonyum tuzu süzülerek, eterle yıkanır. Muhtemel su ve diğer kirlilikler bu şekilde uzaklaştırılır. Elde edilen diazonyum tuzu temiz bir şişeye konarak derin dondurucuda saklanır.

Diazonyum tuzunun bu şekilde sentezlenmesi ile p-aminobenzoik asidin tetrafloroborat diazonyum tuzu (4-karboksibenzen diazonyum tetrafloroborat) elde edilmiştir. Bu ürünün IR ve NMR spektrumları alınarak saf olup olmadığı kontrol edilmiştir.

3.5.1 p-Aminobenzoik asidin ve diazonyum tuzunun IR spektrumları

Bu araştırmada iki farklı yüzey ile çalışılmış olup, 4-karboksibenzen diazonyum tetrafloroborat tuzu araştırma laboratuvarında sentezlenmiştir. Sentezlenen diazonyum tuzu ile p-aminobenzoik asidin IR spektrumu alınmıştır. Her iki spektrum karşılaştırılarak elde edilen bileşik ve p-aminobenzoik asidin spektrumu karşılaştırılmıştır. p-Aminobenzoik asidin IR spektrumu şekil 3.1’de gösterilmiştir.

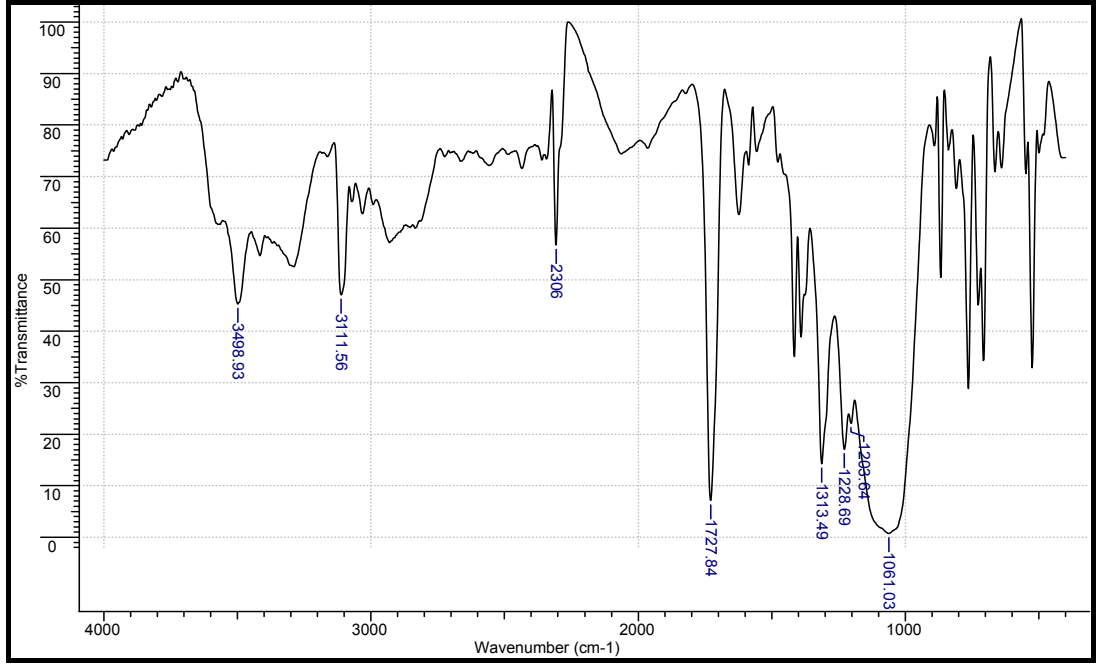


Şekil 3.1 p- Aminobenzoik asidin IR spektrumu

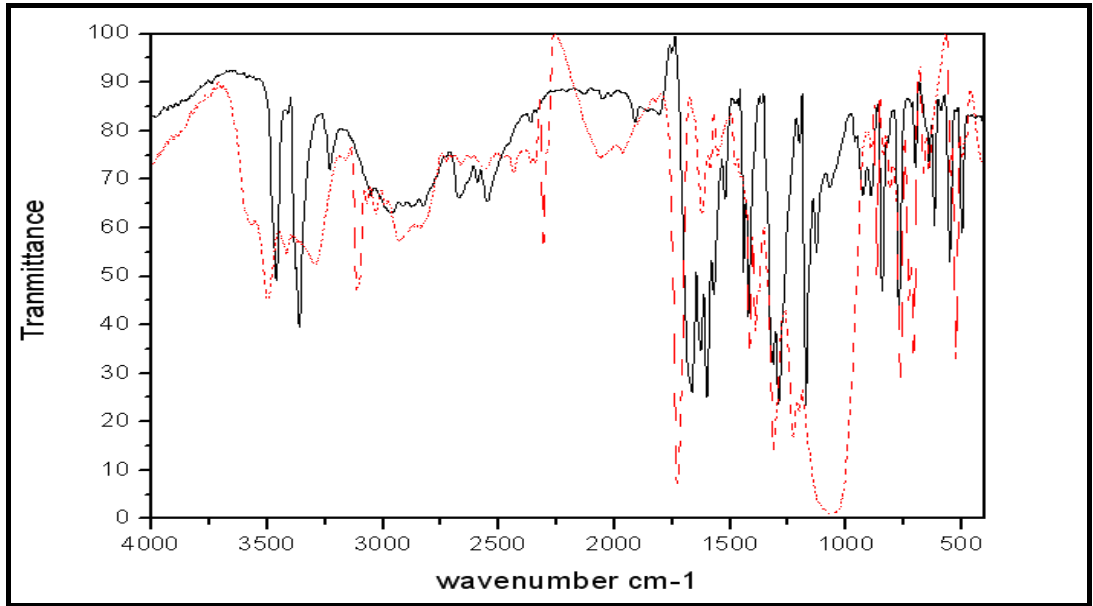
p-Aminobenzoik asidin IR spektrumunda $3200 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ arasında üç tane keskin pik bulunduğu gözlenmiştir. Bu üçlü piklerin, asidin rezonans formlarından biri olan R-NH_3^+ formunun N-H gerilme pikleri olduğu düşünülmüştür. Ancak 3500 cm^{-1} civarında beklenen $-\text{COOH}$ grubuna ait yayvan bir O-H gerilme pikinin bulunmadığı gözlenmiştir. Asitten gelen $-\text{OH}$ grubu pikleri gözlenmediğinden, asit grubu pikleri yerine asidin rezonans formundan kaynaklanan üçlü keskin pikler gözlenmiştir.

p-Aminobenzoik asidin IR spektrumunda R-NH_3^+ grubunun N-H gerilme pikleri olarak yorumlanan $3200-3500 \text{ cm}^{-1}$ deki pikler, p-aminobenzoik asidin diazonyum tuzunun IR spektrumunda 3500 cm^{-1} de tek bir pik olarak görülmektedir. (Şekil 3.1) Asit grubunun O-H gerilme pikinin yayvan bir pik olması beklendiği için, bu spektrumdaki 3497 cm^{-1} de görülen pikin $-\text{COOH}$ asit grubunun O-H gerilme titreşimine ait olduğu düşünülmektedir.

Benzoik asidin diazonyum tuzunun IR spektrumunda gözlenen 2306 cm^{-1} de oluşan pikin karakteristik $-\text{N}\equiv\text{N}^+$ grubuna ait olduğu düşünülmektedir. Bu 2306 cm^{-1} deki pik p-aminobenzoik asidin IR spektrumunda gözlenmemiştir.



Şekil 3.2 Sentezlenen p-aminobenzoik asidin diazonyum tuzunun IR spektrumu



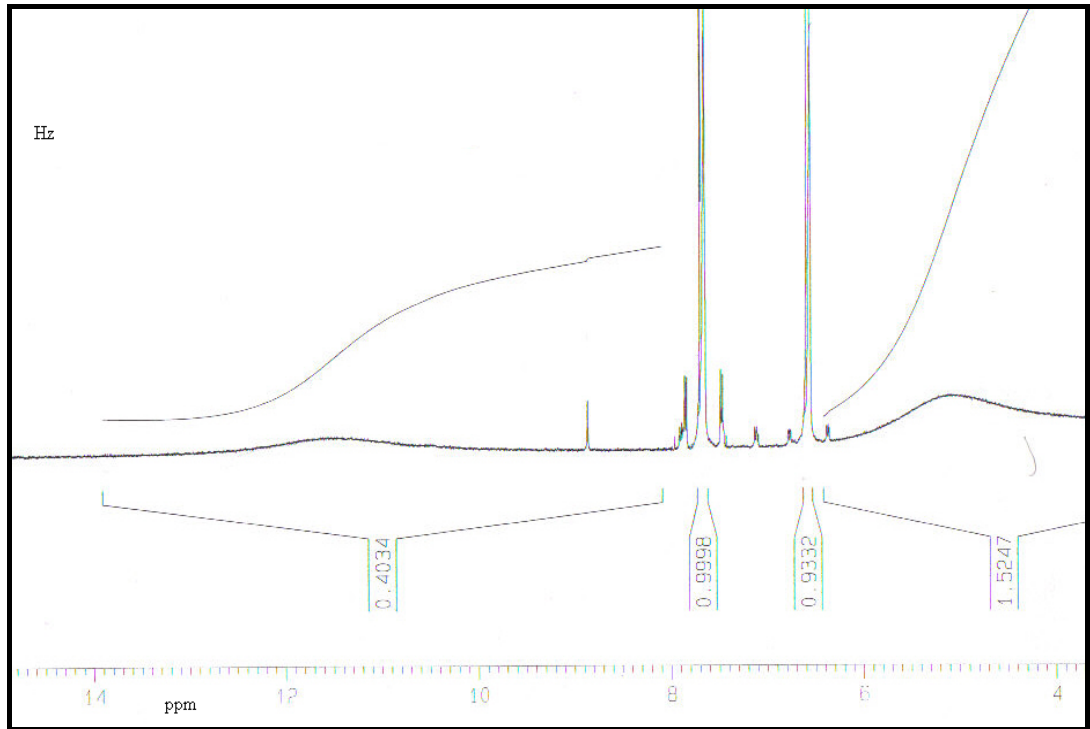
Şekil 3.3 Sentezlenen p-aminobenzoik asidin diazonyum tuzunun IR spektrumu ile aminobenzoik asidin IR spektrumunun karşılaştırılması (düz çizgi: p-ABA, kesikli çizgi: BA-DAT)

Sentezlenen diazonyum tuzu ile p-aminobenzoik asidin IR spektrumları karşılaştırılmıştır (Şekil 3.3). Bu şekilden her iki spektrumun aynı olmadığını, aksine beklendiği gibi

farklılıklar olduğu gözlenmiştir. Sentezi yapılan diazonyum tuzunun IR spektrumunda olup, p-aminobenzoik asidin IR spektrumunda olmayan 2306 cm^{-1} de görülen pik $-\text{N}\equiv\text{N}^+$ grubuna ait olduğu için diazonyum tuzunun sentezinin olduğu görülmüştür. Çünkü bu 2306 cm^{-1} deki pik p-aminobenzoik asidin IR spektrumunda görülmemiştir.

3.5.2 p-Aminobenzoik asidin ve diazonyum tuzunun NMR spektrumları

p-Aminobenzoik asit ve sentezlenen diazonyum tuzunun NMR spektrumları Şekil 3.4 ve Şekil 3.5'te verilmiştir. Diazonyum tuzu sentezinde başlangıç maddesi olan p-aminobenzoik asidin NMR spektrumunda aromatik protonlar 6,6 ppm'de ikili ve 7,7'de ikili pik olarak gözlenmiştir. Asit protonu 11,5 ppm'de ve amin protonları ise 5 civarında yayvan pik olarak gözlenmiştir.

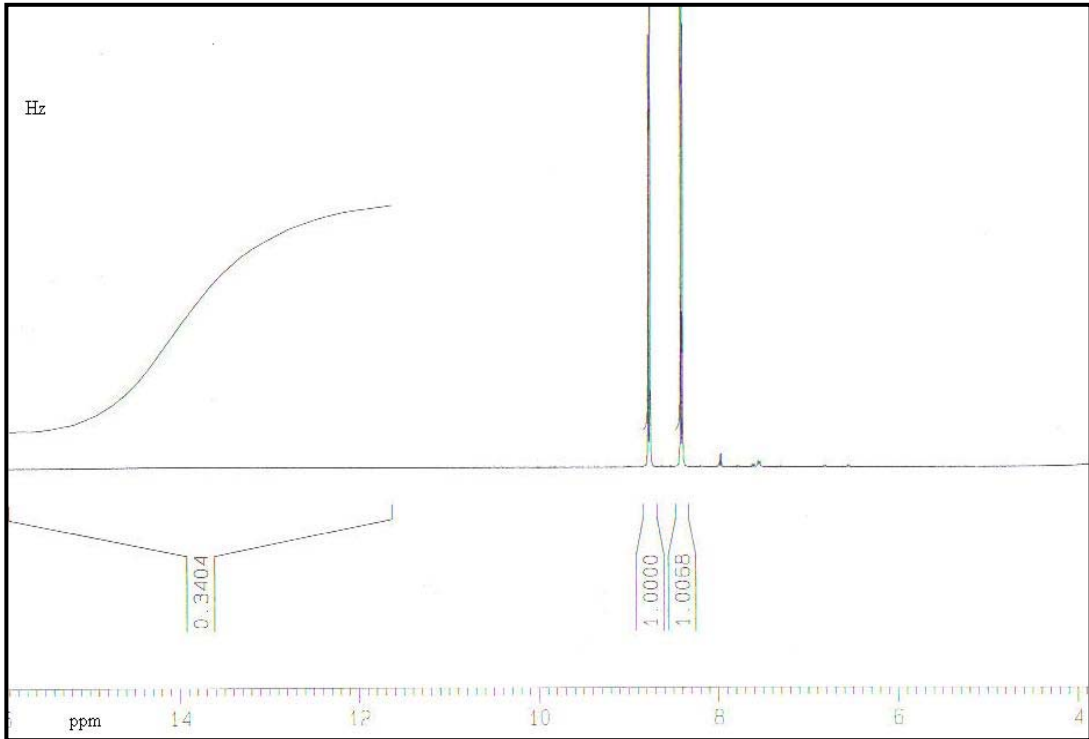


Şekil 3.4 p-Aminobenzoik asidin NMR spektrumu

p-Aminobenzoik asidin diazonyum tuzunun NMR spektrumunda ise aromatik protonlar 8,5 ve 9,0 ppm'de ikili pikler olarak gözlenmiştir. Diazonyum tuzunun spektrumunda

başlangıç maddesinde gözlenen karakteristik amin piki gözlenmemiştir. Asit protonu başlangıç maddesine göre daha düşük alan bölgesinde 13,5 ppm’de gözlenmiştir.

Şekil 3.4 ve Şekil 3.5’ten görüldüğü gibi p-aminobenzoik asit ve sentezlenen diazonyum tuzunun NMR spektrumları farklıdır. Bu sonuçlardan diazonyum tuzunun sentezinin yapıldığı görülmüştür.



Şekil 3.5 p-Aminobenzoik asidin diazonyum tuzunun NMR spektrumu

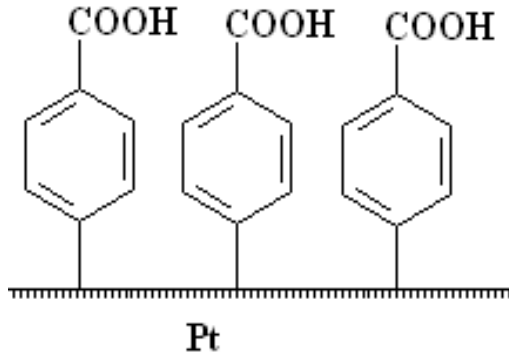
3.6 Dönüştürücü Voltametri Deneyleri

3.6.1 4-karboksibenzen tetrafloroborat diazonyum tuzunun indirgenmesi ile elde edilen yüzey (Pt-BA)

Araştırma laboratuvarında sentezlenen p-aminobenzoik asidin tetrafloroborat diazonyum tuzunun 1×10^{-3} M çözeltisi hazırlanmıştır. 25 mL diazonyum tuzu çözeltisi hazırlamak için, 0,0037 g DAS tartılıp, 25 mL balon jöjeye konmuş, 0,1 M TBATFB içeren aktif

karbona muamele edilip süzölmüş asetonitril ile çözülmüş ve işaret çizgisine kadar tamamlanmıştır.

Gamry Referans 600 potantiyostat /galvanostat/ZRA cihazında, BAS model C3 standı kullanılarak üçlü elektrot sistemi hazırlanmıştır. Bölüm 3.2’de anlatıldığı gibi temizlenen Pt elektrot, diazonyum tuzu çözeltisinin bulunduğu hücreye daldırılmış ve modifikasyon için sistem hazır hale getirilmiştir. Susuz ortamda çalışıldığı için referans elektrot olarak Ag/Ag^+ , karşıt elektrot olarak ise platin tel kullanılmıştır. Modifikasyon çözeltisinden inert bir gaz olan argon gazı geçirilmiştir. Bunun nedeni, inert bir ortam sağlayıp, çözeltideki oksijen başta olmak üzere çözünmüş diğer gazları gidermek içindir. Çözeltiden saf argon gazı geçirildikten sonra Pt elektrot, (+500) - (-800) potansiyel tarama aralığında, 200 mV/s tarama hızında, 10 döngü ile dönüşümlü voltametri tekniğı ile kaplanmıştır. Diazonyum tuzu indirgendiğı için negatif tarama yapılmıştır. Şekil 3.6’da gösterildiğı gibi, benzoik asit molekülleri platin elektroda kovalent olarak bağlanmıştır (Downard, 2001).



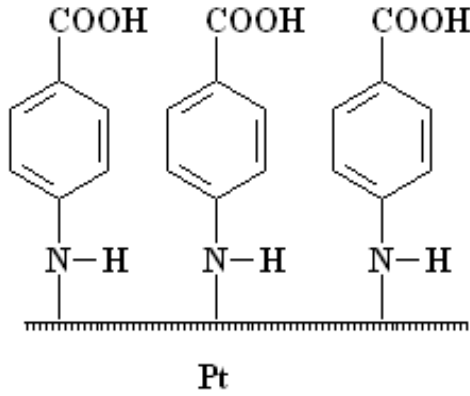
Şekil 3.6 p-Aminobenzoik asidin Pt elektroda diazonyum tuzu indirgenmesi ile tutturulmuş hali

pKa tayini yapabilmek için, diazonyum tuzu indirgenmesi ile kaplanan elektrot, farklı değerlerdeki pH çözeltilerinde dönüşümlü voltametri tekniğı ile taranmıştır. Değişik pH çözeltileri, 50 mL’lik beherlerde, çeşitli pH değerleri için hazırlanmıştır. Bütün çözelti 2 mM derişiminde $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ve $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ içerecek şekilde hazırlanmıştır. Geniş pH ile çalışma olanağı sağlayan BR tamponu, hem çözücü hem de

destek elektrolit olarak kullanılmıştır. Sulu ortam olduğu için referans elektrot olarak Ag/AgCl, karşıt elektrot olarak ise platin tel kullanılmıştır. Bir önceki basamakta hazırlanan Pt-BA yüzeyi saf azot gazı ile kurutularak kullanılmıştır. 100 mV/s tarama hızında, tek döngü olacak şekilde ve (-300) - (+800) potansiyel tarama aralığında dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak pozitif tarama yapılmıştır. Bu voltamogramlardan pik akımları okunmuştur. Elektrot yüzeyi potansiyel taramalarına karşı kararsız olduğu için, elektrot her defasında uygun yöntemle yeniden temizlenmiş ve tekrar aynı şekilde modifiye edilmiştir. Elde edilen her modifiye yüzeyin, BR tamponunda hazırlanan $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ redoks probunu içeren her farklı pH çözeltisi için tekrar potansiyel taraması yapılmıştır. Her farklı pH değeri için elde edilen pik akımları okunmuştur.

3.6.2 p-Aminobenzoik asidin yükseltgenmesi ile elde edilen yüzey (Pt-NHBA)

p-ABA'nın yükseltgenmesi ile modifiye edilmesinde, 5×10^{-3} M p-aminobenzoik asit çözeltisi hazırlanmıştır. 100 mL çözelti için, 0,0686 g p-ABA tartılmıştır. Çözeltinin iyonik şiddetinin sabit kalması için, içerisine 0,1 M olacak şekilde KCl eklenmiştir. Gamry Referans 600 potansiyostat/galvanostat/ZRA cihazında, BAS model C3 standı kullanılarak üçlü elektrot sisteminde modifikasyonlar yapılmıştır. Sulu ortam olduğu için referans elektrot olarak Ag/AgCl, karşıt elektrot olarak ise platin tel kullanılmıştır. Çalışma elektrodu olarak platin elektrot kullanılarak, modifikasyon işlemi yapılmıştır. 200 mV/s tarama hızında, 10 döngü olacak şekilde ve (500) - (1400) mV potansiyel tarama aralığında dönüşümlü voltametri tekniği ile modifikasyon gerçekleştirilmiştir. Yükseltgenme işlemi gerçekleştiği için pozitif yönde tarama yapılmıştır. Ayrıca ilk döngüde yükseltgenme gerçekleşmiş, fakat muhtemel pinhollerin (boşluk) tamamen modifiye olması için 10 döngü yapılmıştır. Şekil 3.7'de p-aminobenzoik asidin Pt elektroda amin yükseltgenmesi ile tutturulmuş hali gösterilmiştir (Li, 2004).



Şekil 3.7 p-aminobenzoik asidin Pt elektroda amin yükseltgenmesi ile tutturulmuş hali

Amin yükseltgenmesi ile modifiye edilen Pt elektrot yüzeyi, basınçlı azot gazı ile kurutulmuş ve çeşitli pH değerlerinde hazırlanan $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ redoks probu içeren farklı pH değerlerindeki çözeltilerde kullanılmıştır. Diazonyum tuzunda olduğu gibi, yüzey değişik pH değerlerinde potansiyel taramasına karşı kararlı olmadığı için bütün modifikasyonlar, farklı pH değerleri için tekrar edilmiştir. Elektrot uygun yöntemle temizlenmiş ve amin yükseltgenmesi yöntemi ile tekrar modifiye edilmiştir.

Değişik pH değerlerinde hazırlanan, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ redoks probunu içeren pH çözeltileri, 2 mM derişiminde olacak şekilde BR tamponunda hazırlanmıştır. 100 mV/s tarama hızında, tek döngü olacak şekilde (0) - (600) mV potansiyel tarama aralığında dönüşümlü voltametri tekniği ile taranmıştır. Yine bu elde edilen voltamogramdan pik akımları bulunmuştur.

3.7 Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi Deneyleri

3.7.1 Pt-BA yüzeyinin EIS çalışmaları

Bölüm 3.6.1’de anlatıldığı gibi, elektrot 4-karboksibenzen tetrafloroborat diazonyum tuzunun indirgenmesi ile modifiye edilmiştir. Modifiye edilen yüzey, basınçlı azot gazı ile kurutulmuş ve EIS deneyleri için hazır hale getirilmiştir.

Değişik pH değerlerine sahip $K_3Fe(CN)_6$ ve $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ redoks problemlerini içeren pH çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltiler BR tamponunda hazırlanmıştır. BR tamponuna iyonik şiddeti sabit tutmak için 0,1 M olacak şekilde 1 litre için 7,46 g KCl eklenmiştir. $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ redoks çiftinin molariteleri bütün deneylerde 2 mM olacak şekilde ayarlanmıştır. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi deneylerinde, Ag/AgCl referans elektrot ve Pt tel yardımcı elektrot olarak kullanılmıştır. Gamry Referans 600 potansiyostat /galvanostat/ZRA cihazında cihazında, modifiye platin elektrodun değişik pH çözeltilerinde elektrokimyasal impedans spektroskopisi tekniği ile impedansı alınmıştır.

İmpedans ölçümleri, 0,1 M KCl içeren farklı pH değerlerine sahip BR tamponunda yapılmıştır. AC impedans tekniğinin kullanıldığı ölçümlerde dalga yüksekliği 10 mV’ta sabitlenmiş ve böylelikle sistem özelliklerinin denge durumunda tutulması sağlanmıştır. Nyquist eğrilerinin elde edilmesinde uygulanan frekans 0,1 Hz ile 300 kHz arasındadır.

3.7.2 Pt-NHBA yüzeyinin EIS çalışmaları

Bölüm 3.6.2’de anlatıldığı gibi modifiye edilen yüzey, EIS çalışmaları için hazırlanmıştır. Farklı pH değerlerine sahip 50 mL’lik beherlerde çözeltiler hazırlanmıştır. Bu çözeltiler $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ redoks problemleri kullanılarak BR tamponunda hazırlanmıştır. BR tamponuna iyonik şiddeti sabit tutmak için, KCl

derişimi 0,1 M olacak şekilde KCl eklenmiştir. $K_3Fe(CN)_6$ ve $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ demir komplekslerinin molariteleri bütün deneylerde 2 mM olacak şekilde ayarlanmıştır. 50 mL'lik beherlerde 2 mM olacak şekilde 1:1 oranında kullanılan $K_3Fe(CN)_6$ ve $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ demir komplekslerinden sırasıyla 0,0165 g ve 0,0211g alınmıştır. Yüzeyin pK_a değerlerinin tespitinde Ag/AgCl referans elektrot ve Pt yardımcı elektrot kullanılmıştır. Gamry Referans 600 potantiyostat /galvanostat/ZRA cihazında amin yükseltgenmesi ile modifiye edilmiş platin elektrodun değişik pH çözeltilerinde elektrokimyasal impedans spektroskopisi tekniği ile impedansı alınmıştır. Değişik pH değerlerinde çözeltinin yük transfer direnci hesaplanmıştır.

3.8 Temas Açısı Deneyleri

3.8.1 Pt-BA yüzeyinin temas açısı çalışmaları

Temas açısı deneylerinde, diazonyum tuzu indirgenmesi ile elde edilen yüzey, platin levha şeklindeki elektrot kullanılarak elde edilmiştir. Daha önce anlatıldığı gibi üçlü elektrot sistemi kullanılarak modifikasyon gerçekleştirilmiştir. Modifiye edilmiş platin levha şeklindeki elektrot, kaplı yüzeyi yukarıya gelecek şekilde sabit olarak uygun bir zemine yerleştirilir. Otomatik şırıngalar yardımıyla sıvılar yüzeyin tam ortasına damlatılmak üzere monitörden gerekli ayarlamalar yapılır. Sıvı damlalarının tam ortaya gelmeme olasılığından dolayı temas açıları hem soldan, hem de sağdan olmak üzere ölçülür. p-Aminobenzoik asit ile modifiye edilmiş platin levha üzerine BR tamponu ile hazırlanmış değişik pH değerindeki çözeltiler damlatılmış ve katı ile temasta olan sıvıların temas açıları G-III model Temas Açısı Ölçer (Kernco Instrument Co. Inc. El Paso, TX) ile ölçülmüştür. Temas açıları sıvı damlatıldıktan hemen sonra ve her sıvı için en az dört ölçüm alınarak belirlenmiştir.

Temas açıları, yüzeyin yük durumunu belirlemek için farklı pH'larda ölçülmüştür. Bu pH'lar p-aminobenzoik asidin sulu çözeltideki pK_a değerinin altında ve üstünde olacak şekilde seçilmiştir. pK_a değerinin altında yapılan ölçümlerin amacı, $-COOH$ yüzeyinin

temas açısını ve yüzey enerjisini hesaplamaktır. pK_a değerinden daha büyük pH'lardaki ölçümlerin amacı ise, iyonlaşmış ve yüzeyinde $-COO^-$ grubu bulunduran yüzeyin temas açısını ve yüzey enerjisini hesaplayarak, diğer yüzeyin değerleri ile kıyaslamaktır.

3.8.2 Pt-NHBA yüzeyinin temas açısı çalışmaları

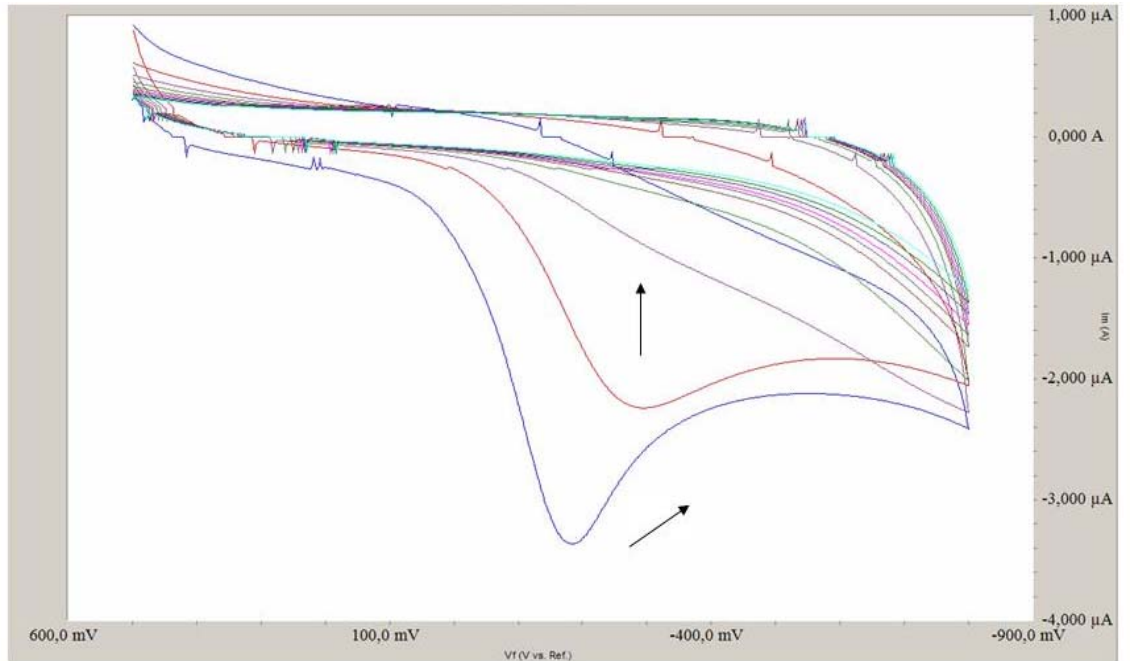
Temas açısı deneylerinde, amin yükseltgenmesi ile elde edilen yüzey, platin levha şeklindeki elektrot kullanılarak elde edilmiştir. Dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak platin levha şeklindeki elektroda, amin yükseltgenmesi ile p-aminobenzoik asit tutturulmuştur. Modifiye yüzeyin Bölüm 3.8.1’de anlatıldığı gibi, temas açısı değerleri ölçülmüştür.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Benzoik Asit İle Modifiye Edilmiş Platin Yüzeyinin (Pt-BA) Hazırlanması ve pKa Tayini

4.1.1 Diazonyum tuzu indirgenmesi ile Pt yüzeyinin modifikasyonu

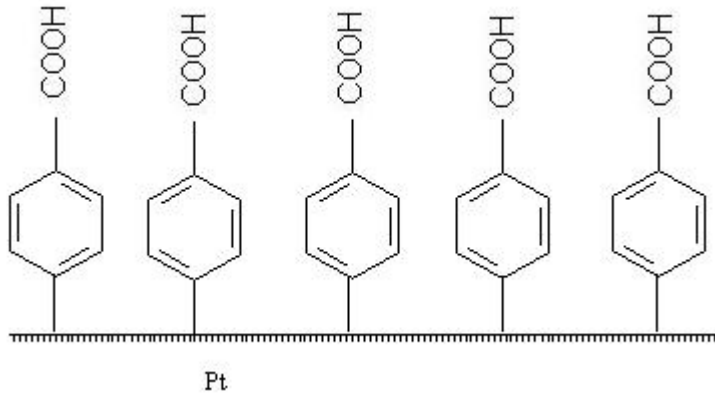
Elektroanalitik modifikasyonlarda kullanılacak elektrodun temiz olması önemlidir. Bu yüzden deneylere başlamadan önce platin elektrot Bölüm 3.2’de anlatıldığı gibi temizlenmiştir. Sentezlenen 4-karboksibenzen diazonyum tetrafloroborat tuzunun 1.0×10^{-3} M çözeltisi, 0,1 M TBATFB içeren asetonitril ortamında hazırlanmıştır. Susuz ortamda platin elektrodun, dönüşümlü voltametri tekniği ile üçlü elektrot sistemi kullanılarak, 200 mV/s tarama hızında, (+500) ve (-800) potansiyel aralığında, 10 döngüde modifikasyonu yapılmıştır. Modifikasyon voltamogramı Şekil 4.1’de görülmektedir.



Şekil 4.1 Pt elektrodun p-aminobenzoik asit diazonyum tuzunun asetonitril ortamında indirgenmesine ait modifikasyonu için voltamogramı (CV), (tarama hızı 200 mV/s, Ag/Ag⁺ elektroda karşı)

Şekil 4.1'deki voltamogramdan görüldüğü gibi Pt elektrot ilk dört döngüde diazonyum tuzu indirgenmesi ile hemen hemen kaplanmış olup, daha sonraki döngülerde ise elektrodun yüzeyindeki boşlukların (pinhol) kaplandığı gözlenmiştir. Pik akımında gitgide azalma görülmüştür. Dördüncü döngüden sonra pik akımlarının çok az miktarda olması, tam olarak kaplanmamış boşlukların modifiye edildiğinin işareti olarak düşünülmüştür.

Diazonyum tuzunun indirgenmesi ile oluşan yüzey Şekil 4.2'de gösterilmiştir. Şekilden, diazonyum tuzunun indirgenmesi ile oluşan benzoik asidin para pozisyonundan platin elektrot yüzeyine bağlandığı görülmektedir (Downard, 2001). Bu yüzey kısaca Pt-BA şeklinde gösterilmiştir.



Şekil 4.2 Benzoik asidin diazonyum tuzunun asetonitril ortamında indirgenmesi ile elde edilen modifiye platin yüzeyi

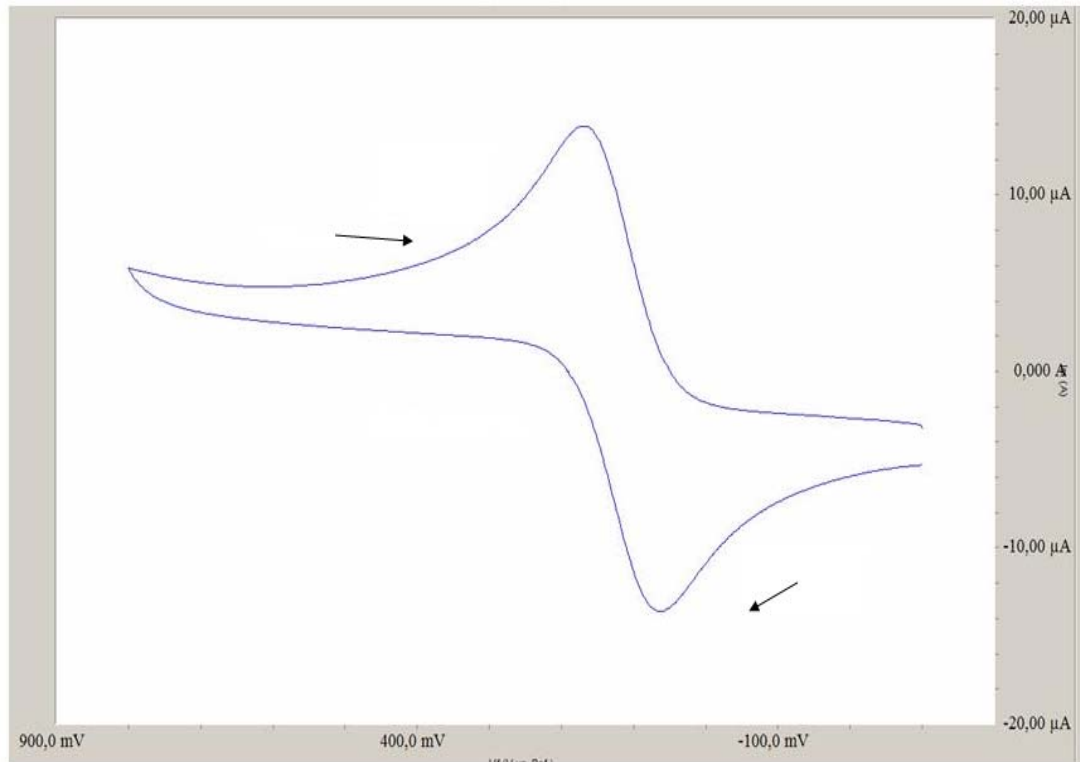
Elde edilen yüzeyin özelliği, asidik gruplar bulundurmasıdır. Değişik pH değerlerindeki çözeltilerde yüzeyin özelliği değişmektedir. Yüzeye bağlı molekülün pKa değerinden küçük pH'larda yüzey protonlanmış halde bulunur. Yüksek pH'larda ise modifiye edilmiş yüzey, iyonlaşmış halde bulunur.

Modifiye edilen Pt-BA yüzeyinin pKa değerini tayin edebilmek için, redoks probu kullanılmıştır. 2 mM olarak hazırlanan redoks probu $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ikilisidir. Bu redoks prob kullanılarak tersinir anodik ve katodik pikler elde edilmiştir.

4.1.2 Dönüşümlü voltametri tekniği ile elde edilen Pt-BA yüzeyinin pKa değerinin tayini

Dönüşümlü voltametri tekniği ile modifiye edilen Pt-BA yüzeyinin, Britton-Robinson (BR) tamponunda değişik pH değerlerinde hazırlanmış $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ redoks çifti içeren çözeltilerinde sulu ortamda voltamogramları alınmıştır. Bu redoks probu, 2 mM derişiminde BR tamponunda hazırlanmış ferrisiyanür/ferrosiyanür çiftidir. Modifiye edilmiş Pt-BA yüzeyi değişik pH değerinde hazırlanan çözeltide voltamogramı alındıktan sonra uygun yöntemle temizlenmiş ve tekrar modifiye edilmiştir. Bu yüzeyin potansiyel taramasına karşı kararlı olmadığı ve elektrot yüzeyinden kısmen sıyrıldığı gözlemlendiğinden her basamakta bu işlem tekrar edilmiştir.

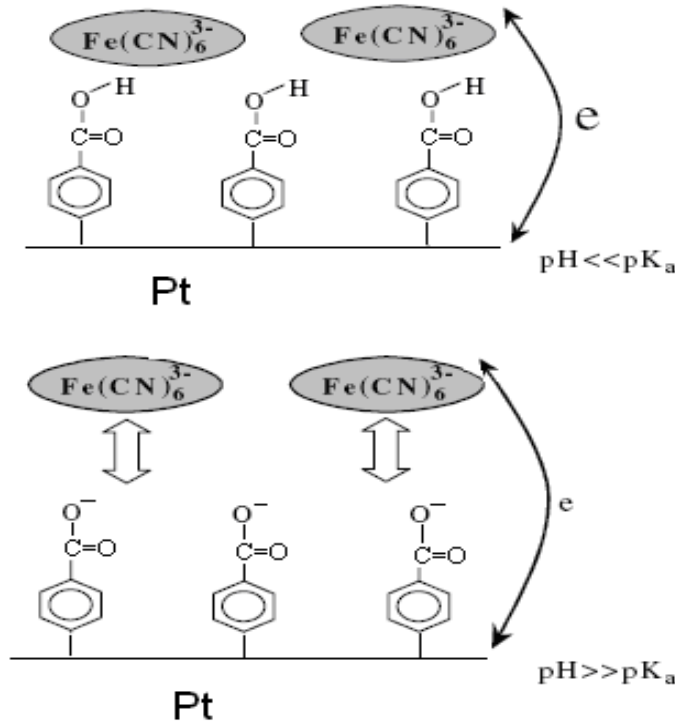
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ karışımı kullanılarak elde edilen voltamogramdan tersinir anodik ve katodik pikler elde edilmiştir. Redoks probu içeren çözeltilerin pH değerine karşı, dönüşümlü voltametriden elde edilen pik akımları grafiğe geçirilmiştir.



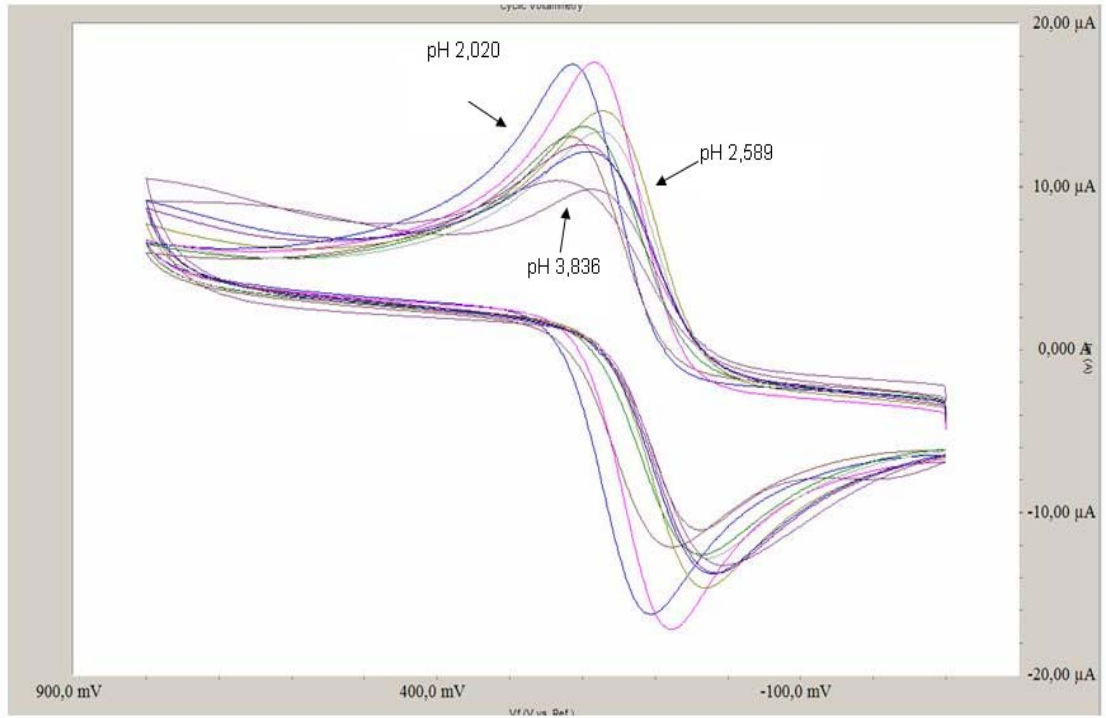
Şekil 4.3 Pt-BA yüzeyinin $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ redoks probu varlığında pH 2,987 olan çözeltideki voltamogramı, (tarama hızı 100 mV/s , Ag/AgCl elektroda karşı)

Şekil 4.3'ten görüldüğü gibi tersinir anodik ve katodik pik akımları gözlenmiştir. Her pH değeri için bu pik akımı değeri farklıdır. pKa değerinden düşük pH çözeltilerinde pik akımı gittikçe azalmış, pKa değerinden büyük pH çözeltilerinde ise pik akımının hemen hemen sabit kaldığı gözlenmiştir. pH değerine karşı pik akımı değerleri grafiğe geçirilince her iki doğrunun kesim noktası regresyon analizi ile hesaplanmış ve bu kesim noktası pKa değeri olarak tanımlanmıştır.

pKa değerinden düşük pH çözeltilerinde yüzey, protonlanmış olarak bulunur. Yüksek pH değerlerinde ise yüzey, kısmen negatif yüklenmiş olarak bulunur. Yüzeydeki bu yük değişimi elektrokimyasal reaksiyonu etkilemiş olup, bu farklılıktan dolayı pik akımlarında farklılık meydana gelmiştir. Çözeltinin pH değerinin değişmesi, yüzeyin yük durumunu değiştirmektedir. pH değeri arttıkça, iyonlaşma derecesi artacak dolayısıyla yüzeyin negatifliği artacaktır. Bu durum kompleks iyonların yüzeye yaklaşmasını engeller. Şekil 4.4'te gösterildiği gibi iyonların elektrostatik itme kuvveti ile yüzeye yaklaşmasını engellemesi, elektrokimyasal olarak pKa tayini için imkan sağlar (Li, 2004).



Şekil 4.4 Modifiye elektrodun değişik pH çözeltilerindeki yük durumu ve çözeltideki iyonların etkileşimi



Şekil 4.5 Pt-BA yüzeyinin $\text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-}$ redoks probunda farklı pH değerlerindeki voltamogramı, (100 mV/s tarama hızı)

Şekil 4.5'ten görüldüğü gibi pH değeri değiştikçe yüzeyin pik akımları da değişmektedir. Pik akımlarındaki bu değişme yüzeyin yük durumu ile ilgilidir.

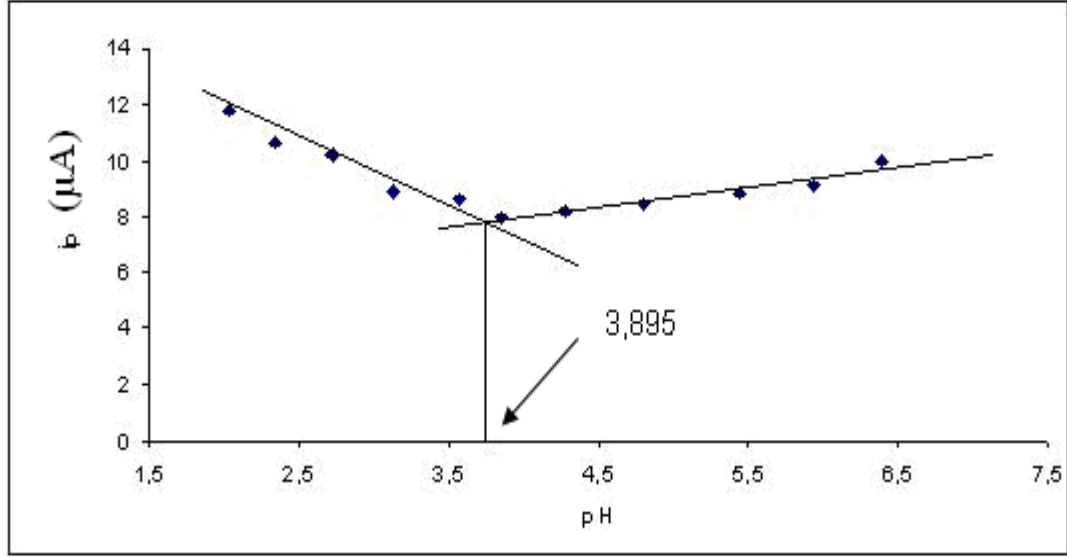
Yapılan deneyler 4 defa tekrar edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre pKa değeri bütün deneylerde birbirine yakın bulunmuştur. Elde edilen sonuçlara göre pH-akım değerleri Çizelge 4.1'de verilmiştir. Bu verilerin grafiğe geçirilmesi ile elde edilen şekiller Şekil 4.6-Şekil 4.7-Şekil 4.8 ve Şekil 4.9'da verilmiştir.

Çizelge 4.1 Dört farklı platin yüzeye modifiye edilmiş p-aminobenzoik asit diazonyum tuzunun dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ probunu içeren çözeltideki pH ile pik akımlarının değişmesi

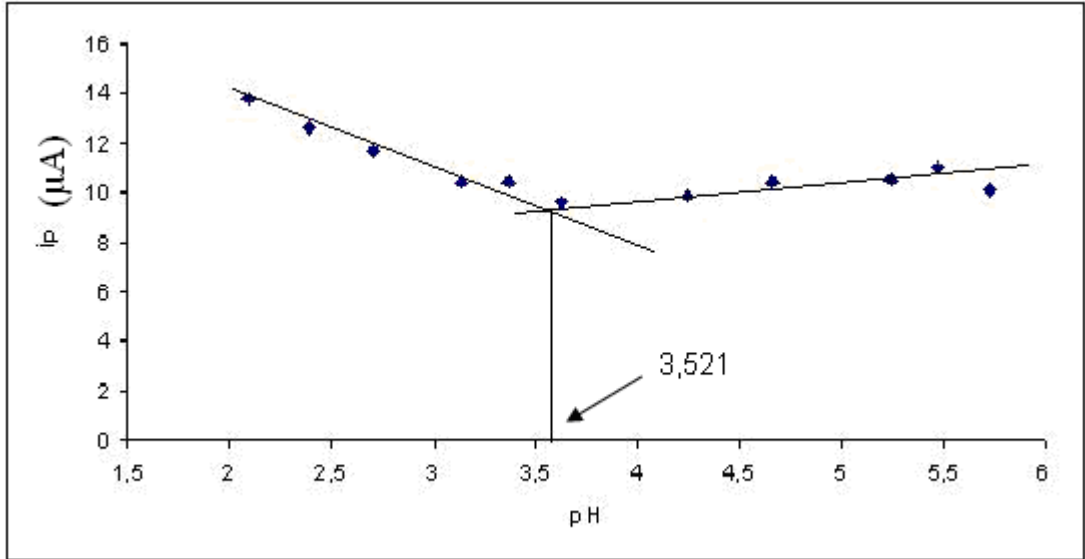
Birinci elektrot		İkinci elektrot		Üçüncü elektrot		Dördüncü elektrot	
pH	ip (µA)	pH	ip (µA)	pH	ip (µA)	pH	ip (µA)
2,041	11,81	2,092	13,81	2,020	17,11	2,721	13,20
2,342	10,63	2,395	12,64	2,421	16,16	2,579	13,53
2,728	10,19	2,698	11,69	2,589	15,79	2,879	12,57
3,132	8,88	3,139	10,40	2,853	14,54	3,321	12,37
3,573	8,63	3,369	10,44	3,321	13,50	3,582	11,29
3,856	7,94	3,621	9,62	3,836	12,40	4,198	10,64
4,281	8,19	4,243	9,88	4,456	14,06	4,646	11,43
4,799	8,50	4,660	10,44	4,962	13,82	5,146	11,79
5,442	8,81	5,246	10,50	5,237	14,46	5,663	11,78
5,932	9,13	5,476	11,00	5,538	14,00	5,872	12,64
6,387	10,01	5,732	10,06	6,345	14,20	6,171	12,07

Dönüşümlü voltamtride elde edilen pik akımı ve pH değeri grafiğe geçirilmiştir. Bu grafikten iki doğru elde edilmiştir. pKa değerinden düşük pH çözeltilerinde pik akımında gitgide azalma gözlenmiş dolayısıyla azalan bir doğru elde edilmiştir. pKa değerinden yüksek pH çözeltilerinde ise pik akımlarında önemli bir değişme olmamış ve sabit kaldığı gözlenmiştir. Dolayısıyla elde edilen ikinci doğru azalan değil, sabit kalan bir doğrudur. Bu iki doğrunun regresyon analizi yapılmıştır. Her iki doğrunun

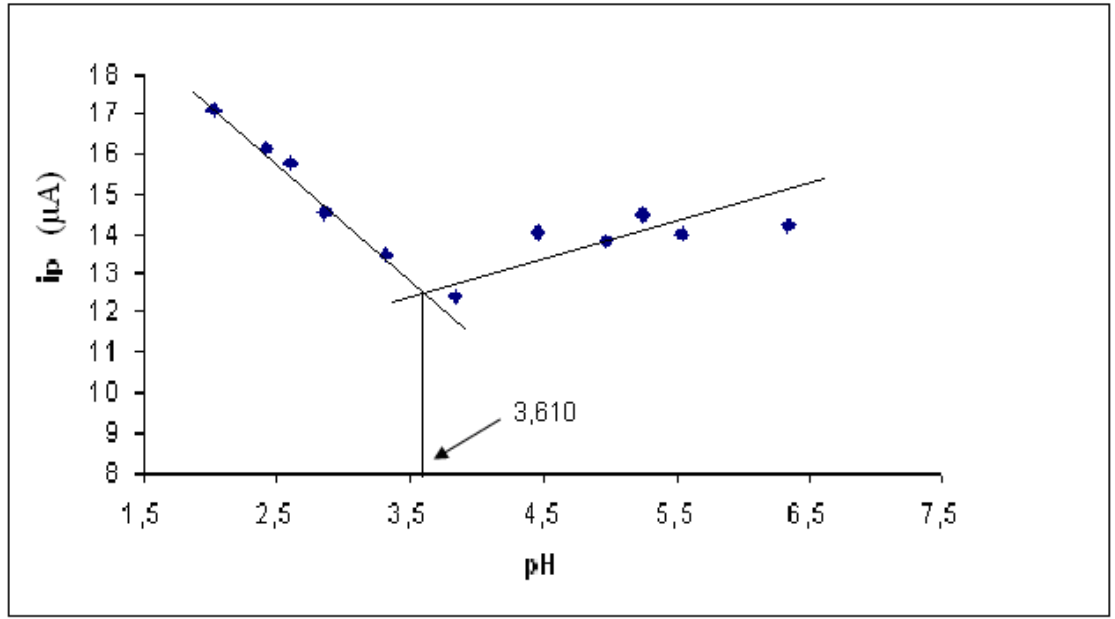
denklemleri ortak çözölüp, kesişim değeri bulunmuştur. Bulunan değeri pKa olarak tanımlanmıştır.



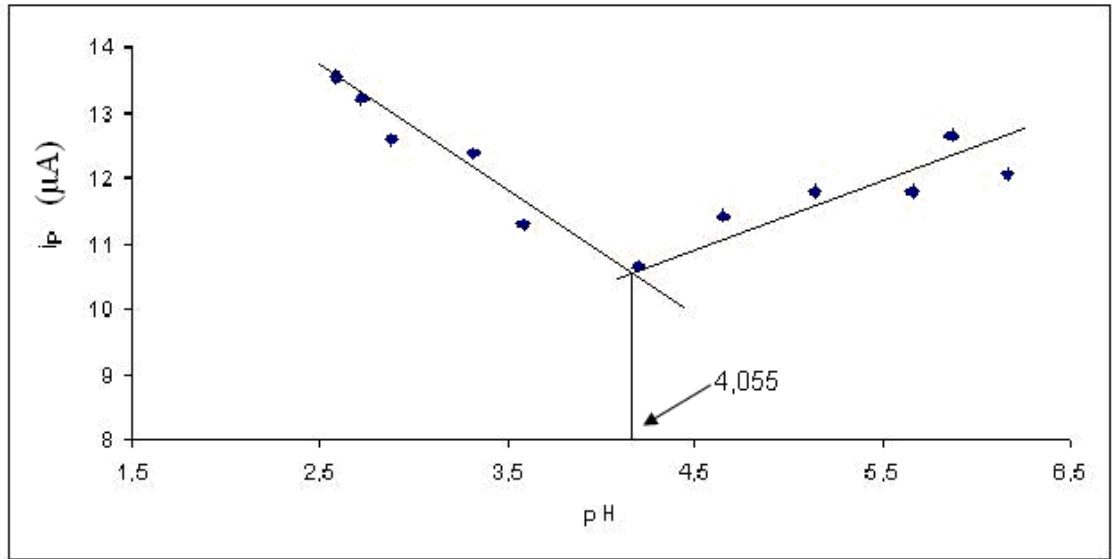
Şekil 4.6 Pt-BA modifiye yüzeyinde $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ çözeltisinin dönüşümlü voltametrinde akım değerlerinin pH ile değişimi (1. elektrot)



Şekil 4.7 Pt-BA modifiye yüzeyinde $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ çözeltisinin dönüşümlü voltametrinde akım değerlerinin pH ile değişimi (2. elektrot)



Şekil 4.8 Pt-BA modifiye yüzeyinde $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ çözeltisinin dönüşümlü voltametrinde akım değerlerinin pH ile değişimi (3. elektrot)



Şekil 4.9 Pt-BA modifiye yüzeyinde $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ çözeltisinin dönüşümlü voltametrinde akım değerlerinin pH ile değişimi (4. elektrot)

Dört deneyin sonuçları Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2 Dört farklı Pt-BA yüzeyinin dönüşümlü voltametri tekniği ile elde edilen pKa değerleri

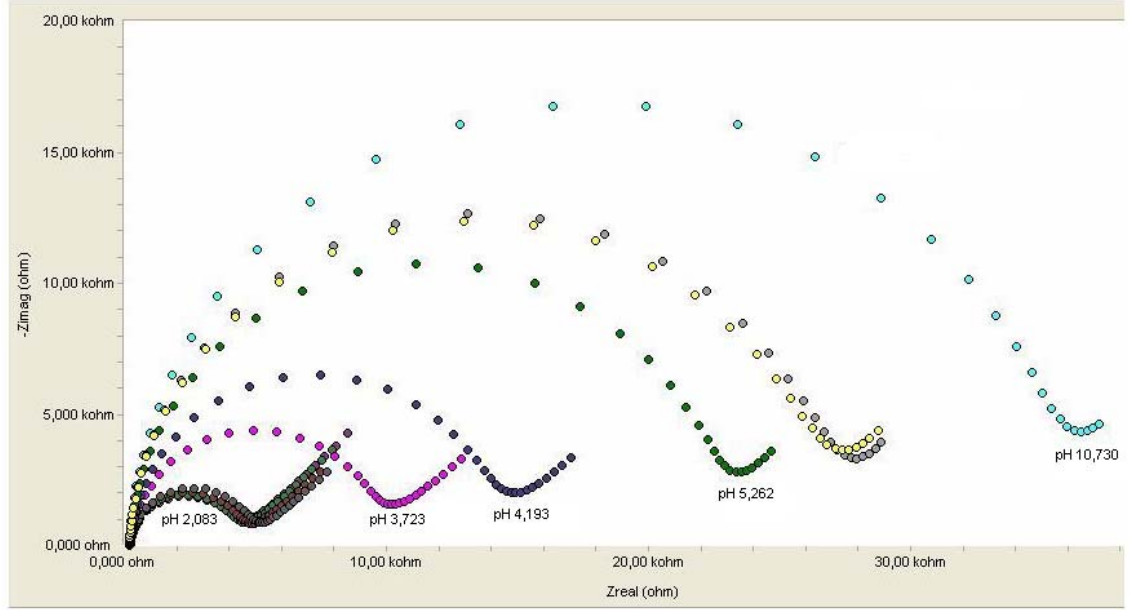
ELEKTROT	pKa
1. elektrot	3,895
2. elektrot	3,521
3. elektrot	3,610
4. elektrot	4,055
Ortalama pKa	3,770
Standard sapma	0,247
% RSD (Varyasyon Katsayısı)	6,578

Sonuç olarak pKa değeri $3,770 \pm 0,247$ bulunmuştur.

4.1.3 Elektrokimyasal impedans spektroskopisi tekniği ile Pt-BA yüzeyinin pKa tayini

Bölüm 3.2’de anlatıldığı gibi temizlenmiş platin elektrot, dönüşümlü voltametri tekniği ile 1.0×10^{-3} M diazonyum tuzu çözeltisinde, üçlü elektrot sistemi kullanılarak modifiye edilmiştir. Modifiye edilen Pt-BA yüzeyin değişik pH değerlerindeki $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ redoks probunu içeren 2 mM’lık çözeltisinde impedans deneyleri yapılmıştır.

İmpedans spektroskopisi deneylerinde, Nyquist grafikleri elde edilmiştir. Bu Nyquist grafiklerinden elde edilen yarım dairenin çapı, artan pH değerleri ile artmaktadır. pKa değerinden yüksek pH çözeltilerinde yüzeyin yükü kısmen negatif yüklü olur. Dolayısıyla yüzeyin çözeltideki negatif ferrisiyanür/ferrosiyanür iyonlarını itme kuvveti artar. Bu durumda yüzeydeki yük transfer direnci (R_{ct}) artar.

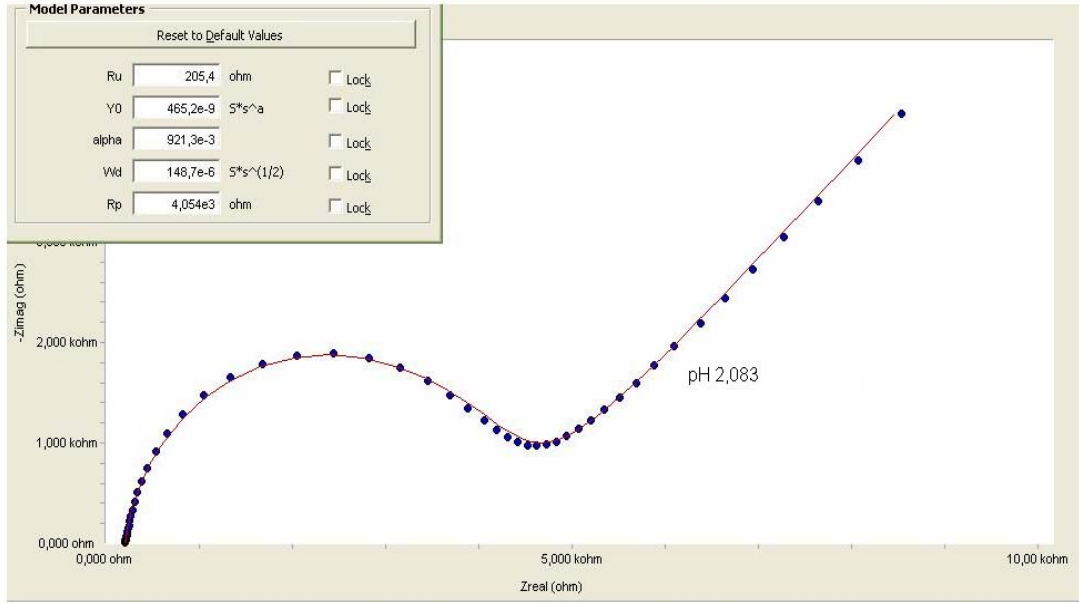


Şekil 4.10 Pt-BA modifiye yüzeyinde $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ probunu içeren farklı pH değerlerindeki çözeltilerin impedans grafiklerinin pH ile değişimi

Şekil 4.10'dan görüldüğü gibi çözeltinin pH değeri arttıkça Nyquist grafiklerindeki yarım dairenin çapı artmaktadır. Düşük pH çözeltilerinde yarım dairenin çapı küçük, yüksek pH çözeltilerinde ise büyüktür. Bunun sebebi modifiye elektrodun pKa değerinden yüksek pH çözeltilerindeki artan negatif yük durumudur.

Çözeltinin pH değerinin değişmesi, yüzeydeki asidik grupların iyonlaşmasına neden olmaktadır. Başka bir deyişle, pKa değerinden düşük pH çözeltilerinde yüzey protonlanmış olarak, pKa değerinden yüksek pH çözeltilerinde ise kısmen iyonlaşmış ve negatif yüklü olarak bulunurlar. Bu demektir ki, farklı pH değerlerinde yüzey farklı davranışlar göstermektedir. Yüksek pH değerlerinde artan negatif iyonların elektrostatik

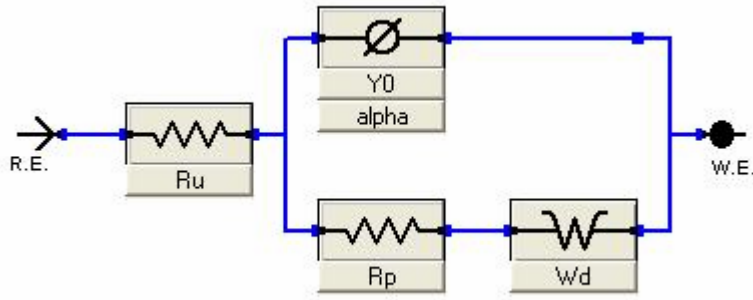
itme ile yüzeye yaklaşması engellenmektedir. Bu durum negatif iyonların elektrokimyasal reaksiyonunun hızını azaltmaktadır.



Şekil 4.11 Pt-BA modifiye yüzeyinde $\text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-}$ probunu içeren pH 2,083 değerindeki çözeltinin Nyquist eğrisi

Şekil 4.11'den görüldüğü gibi her $\text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-}$ redoks probu içeren pH çözeltisinden elde edilen Nyquist eğrisinden yüzeyin yük transfer direnci hesaplanmıştır. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi deneylerinde R_{ct} (yük transfer direnci) değerlerinin hesaplanmasının nedeni, bu direncin redoks probunu içeren çözeltide elektrokimyasal davranışın belirleyici olmasından dolayıdır.

Gamry cihazına ait Echem yazılımı kullanılarak yapılan simulasyon işlemi ile deneysel impedans grafiklerini temsil eden en uygun eşdeğer devre bulunmuş ve bu devrenin de Şekil 4.12'de görüldüğü gibi değiştirilmiş Randles devresi olduğu görülmüştür.



Şekil 4.12 İmpedans deneylerinde Nyquist grafiğinde kullanılan eşdeğer elektriksel devre

Şekil 4.12’de gösterilen;

R_u ; çözelti direncini,

R_p ; yük transfer direncini,

W_d ; Warburg direncini,

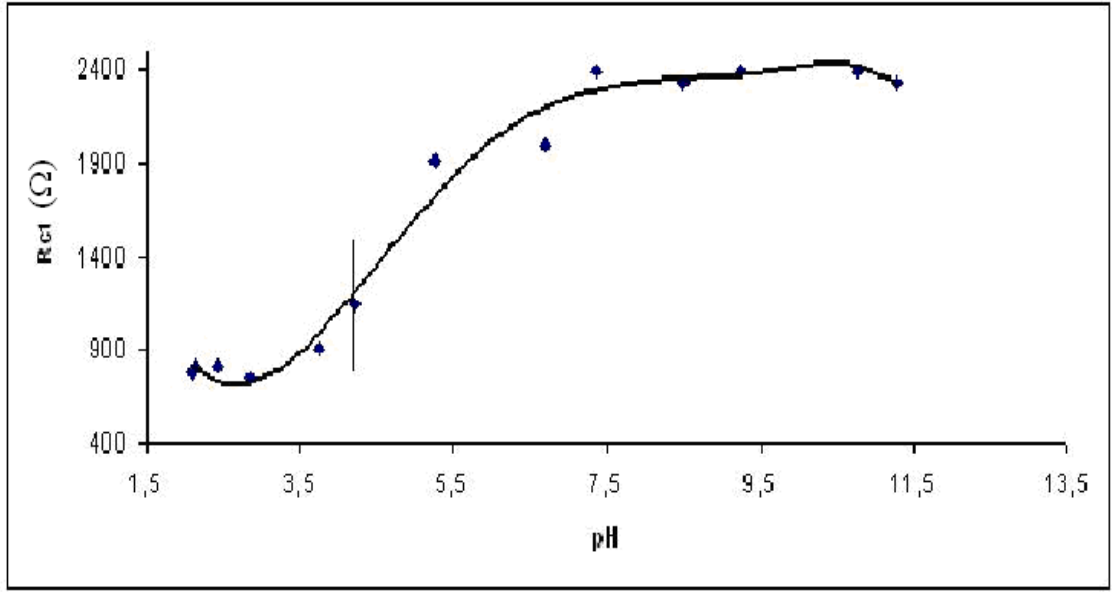
Y_0 ; sabit faz elemanını ifade etmektedir.

Çizelge 4.3’te farklı pH’larda elde edilen R_{ct} değerleri görülmektedir. Nyquist eğrisinden okunan R_{ct} ’nin pH ile değişimini gösteren bu çizegede beş defa tekrar edilen sonuçlar yazılmıştır.

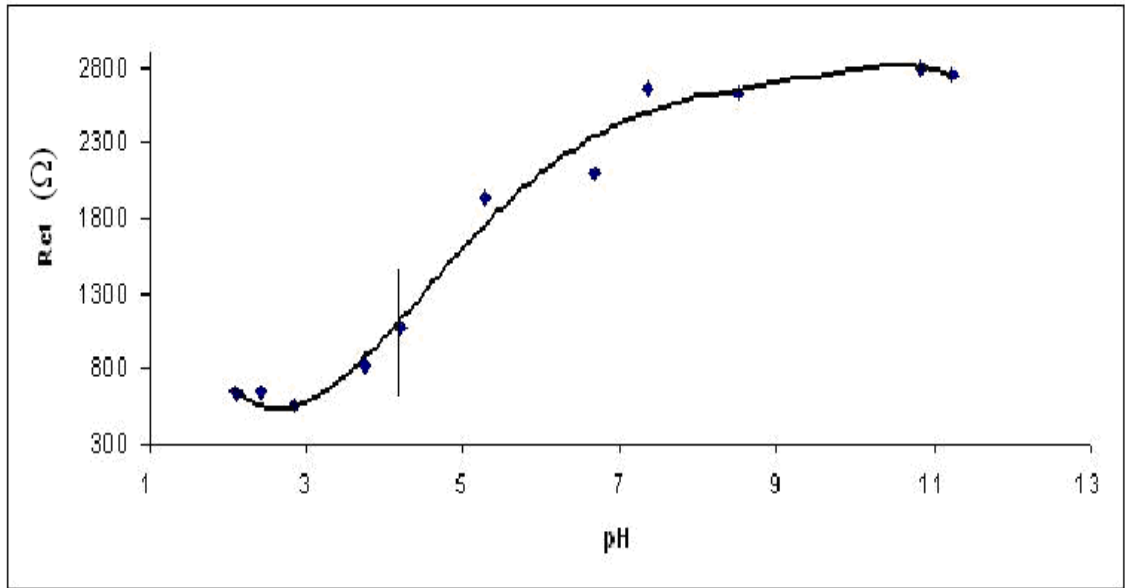
Sigmoidal yapıda olan grafiklerin dönüm noktaları keskin olmadığı için birinci türevleri alınarak pK_a değerleri hesaplanmıştır.

Çizelge 4.3 Pt-BA modifiye yüzeyinde $\text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-}$ probunu içeren çözeltinin elektrokimyasal impedans spektroskopisi ile yük transfer direncinin pH ile değişimi

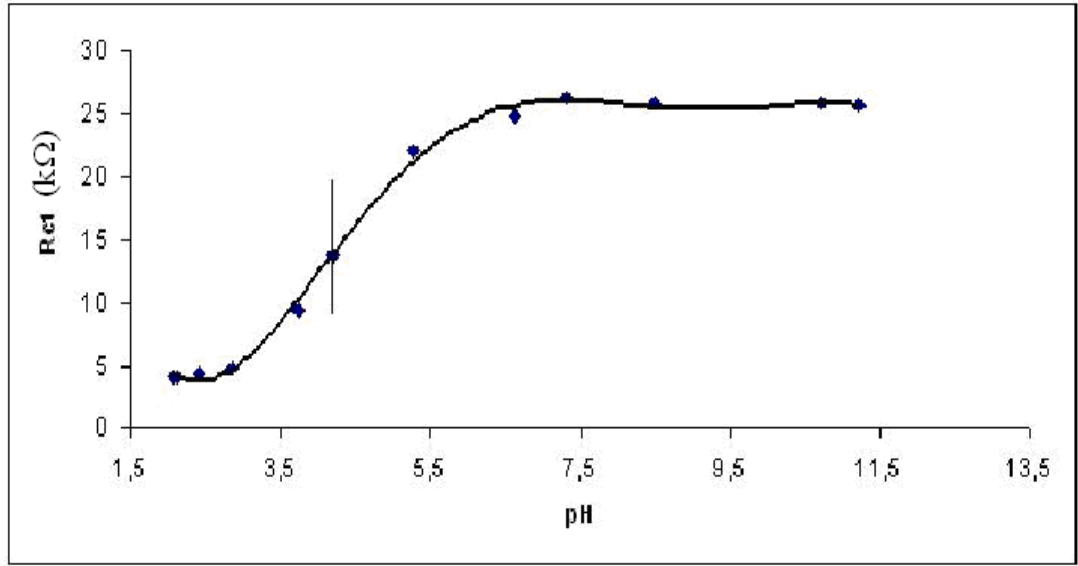
Birinci elektrot		İkinci elektrot		Üçüncü elektrot		Dördüncü elektrot		Beşinci elektrot	
pH	Rct (Ω)	pH	Rct (Ω)	pH	Rct (k Ω)	pH	Rct (Ω)	pH	Rct (k Ω)
2,091	767,0	2,090	636,0	2,083	4,054	2,299	870	2,325	2,760
2,145	806,0	2,125	630,0	2,120	4,082	2,510	854	2,540	3,180
2,425	803,1	2,417	635,1	2,402	4,346	3,366	902	3,190	3,095
2,849	751,5	2,851	549,5	2,839	4,669	3,811	1044	4,326	4,193
3,751	902,3	3,751	815,8	3,723	9,350	4,446	1063	5,142	6,941
4,215	1144,0	4,210	1066,0	4,193	13,730	5,310	1357	5,816	9,037
5,265	1918,0	5,285	1929,0	5,262	22,090	6,658	1671	6,342	9,038
6,687	1997,0	6,677	2100,0	6,622	24,700	7,288	1686	6,675	8,656
7,352	2398,0	7,351	2664,0	7,325	26,210	7,852	1699	7,123	8,875
8,495	2331,0	8,500	2636,0	8,493	25,690	8,215	1710	—	—
9,256	2398,0	10,850	2795,0	10,730	25,700	—	—	—	—
10,753	2397,0	11,253	2749,0	11,210	25,670	—	—	—	—
11,282	2334,0	—	—	—	—	—	—	—	—



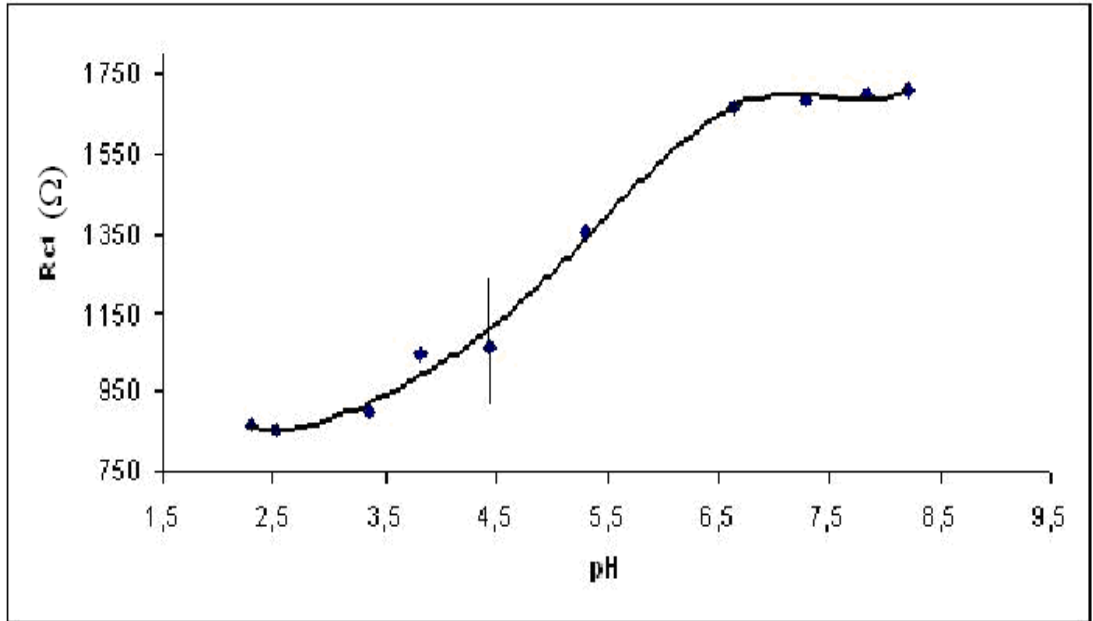
Şekil 4.13 Pt-BA modifiye yüzeyinde $\text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-}$ probu için elektrokimyasal impedans tekniği ile bulunan yük transfer direncinin pH ile değişimi (1. elektrot)



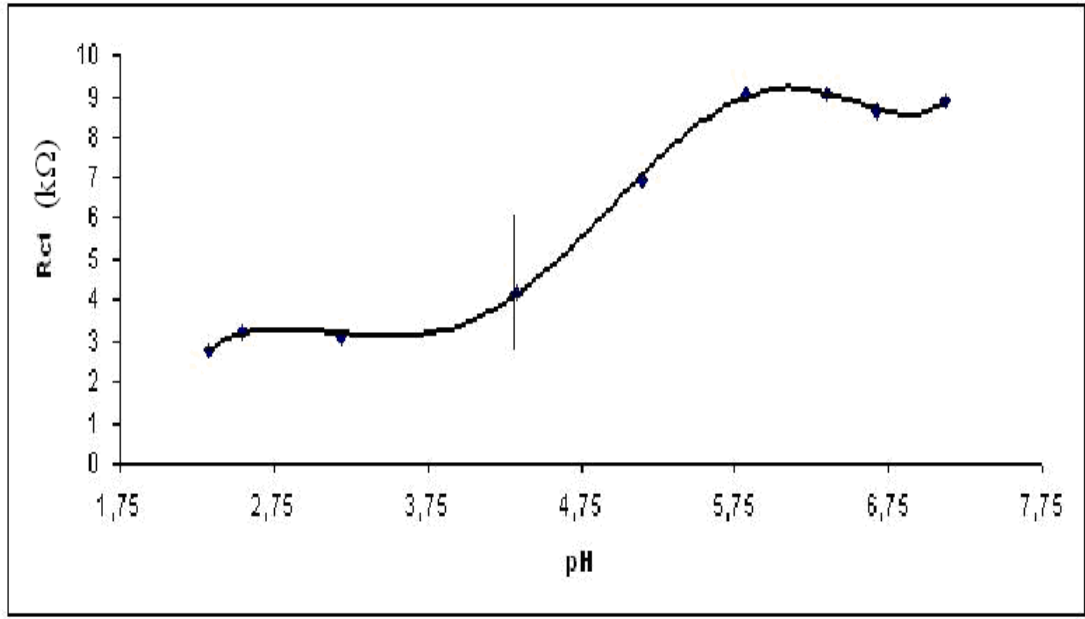
Şekil 4.14 Pt-BA modifiye yüzeyinde $\text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-}$ probu için elektrokimyasal impedans tekniği ile bulunan yük transfer direncinin pH ile değişimi (2. elektrot)



Şekil 4.15 Pt-BA modifiye yüzeyinde $\text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-}$ probu için elektrokimyasal impedans tekniği ile bulunan yük transfer direncinin pH ile değişimi (3. elektrot)



Şekil 4.16 Pt-BA modifiye yüzeyinde $\text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-}$ probu için elektrokimyasal impedans tekniği ile bulunan yük transfer direncinin pH ile değişimi (4. elektrot)



Şekil 4.17 Pt-BA modifiye yüzeyinde $\text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-}$ probu için elektrokimyasal impedans tekniği ile bulunan yük transfer direncinin pH ile değişimi (5. elektrot)

Yukarıdaki pH- R_{ct} grafiğinin birinci türev eğrisi alınarak sonuçlar hesaplanmıştır. Beş farklı elektrot için yapılan elektrokimyasal impedans spektroskopisi deneylerinin sonuçları Çizelge 4.4'te verilmiştir.

Çizelge 4.4 Beş farklı Pt-BA yüzeyinin elektrokimyasal impedans spektroskopisi tekniği ile elde edilen pKa değerleri

ELEKTROT	pKa
1. elektrot	4,215
2. elektrot	4,210
3. elektrot	4,193
4. elektrot	4,446
5. elektrot	4,326
Ortalama pKa	4,278
Std sapma	0,108
% RSD (Varyasyon Katsayısı)	2,516

Sonuç olarak diazonyum tuzunun Pt-BA yüzeyinde elektrokimyasal impedans tekniği ile pKa değeri $4,278 \pm 0,108$ bulunmuştur.

4.1.4 Temas açısı tekniği ile Pt-BA yüzeyinin pKa tayini

Temas açısı deneylerinde çalışma elektrodu olarak platin levha kullanılmıştır. Platin levha şeklindeki elektrot, Bölüm 3.2’de anlatıldığı gibi uygun şekilde temizlenip, parlatılmıştır. Daha sonra Bölüm 4.1.1’de anlatıldığı şekilde dönüşümlü voltametri tekniği ile diazonyum tuzu indirgenmesi yöntemi ile modifikasyonu yapılmıştır. Modifiye elektrot, temas açısı deneyleri için hazır hale getirilmiştir.

Modifiye edilmiş platin levha uygun zemine yerleştirilmiştir. Daha önce BR tamponunda hazırlanmış olan farklı pH değerindeki çözeltiler, otomatik şırıngalar yardımıyla modifiye edilmiş yüzeyin tam ortasına damlatılmıştır ve temas açısı ölçülmüştür. Temas açısı deneylerinin yapılma amacı, yüzeyin farklı pH değerleri ile değişen yük durumunun, pH değerleri ile değişimini yüzeyin temas açısı değişiminden yararlanarak belirlemektir. Pt-BA yüzeyinin pKa değerinin altında ve üzerinde pH çözeltileri hazırlanmıştır. Pt-BA yüzeyinin pKa değerinin altındaki pH çözeltilerinde, ($-\text{O}-\text{COOH}$) yüzeyi için temas açısı ve yüzey enerjisi hesaplanmıştır. Pt-BA yüzeyinin pKa değerinden daha yüksek pH çözeltilerinde ise, $-\text{O}-\text{COO}^-$ yüzeyi için temas açısı ve yüzey enerjisi hesaplanmıştır.

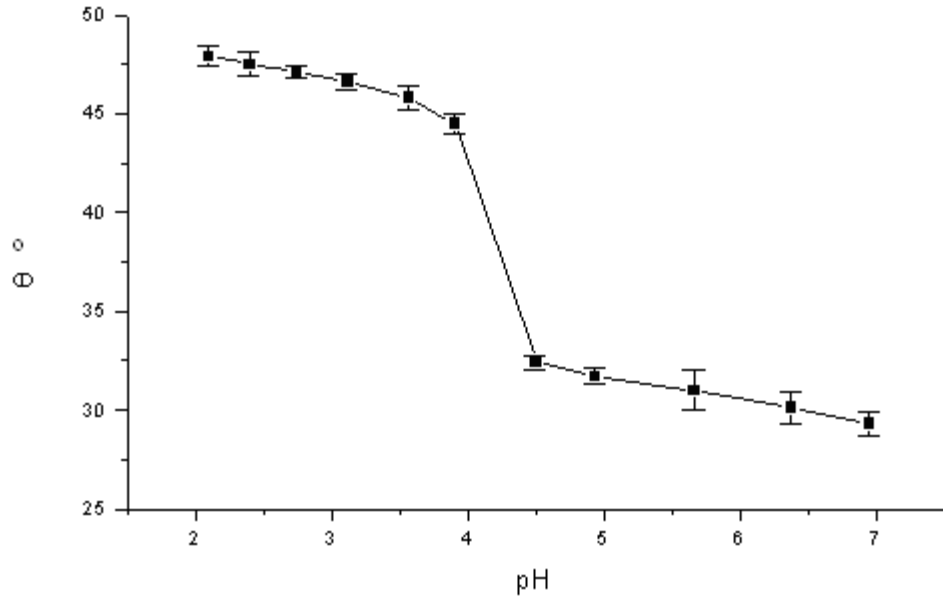
Temas açısı tekniği ile elde edilen veriler ile pH değerleri grafiğe geçirilmiştir. Ölçülen temas açısı ile pH değeri grafiği Şekil 4.18'deki gibidir. Ayrıca temas açısının kosinüs değeri hesaplanarak, pH değeri ile grafiğe geçirilmiştir. Yüzey enerjisi, açının kosinüsü ile doğru orantılı olduğu için, açıların kosinüsleri alınmıştır.

Temas açısı tekniği ile doğru sonucu bulmak için, modifiye platin elektrottan çıplak platin elektrodun temas açılarının kosinüs değerlerinin çıkarılması ile elde edilen grafik çizilmiştir. Şekil 4.20'de görüldüğü gibi bu grafik S eğrisi şeklindedir. Modifiye platin elektrottan çıplak elektrodun temas açılarının kosinüslerini çıkarma nedeni, sıvı özelliklerindeki değişimi belirlemek ve her pH değerinde bu etkiyi gidermek içindir. Çünkü temas açısı katı yüzeyine ve yüzeye damlatılan sıvıya bağlıdır. Sıvı özelliklerini sabit tutmak ve yalnızca katı yüzeyin davranışlarını ölçmek için iki değer farkı alınmıştır. Sonuçta S eğrisi şeklinde grafik elde edilmiş ve birinci türev eğrisi yoluyla pKa tespit edilmiştir. Çizelge 4.5'te temas açısı tekniğinden elde edilen veriler bulunmaktadır.

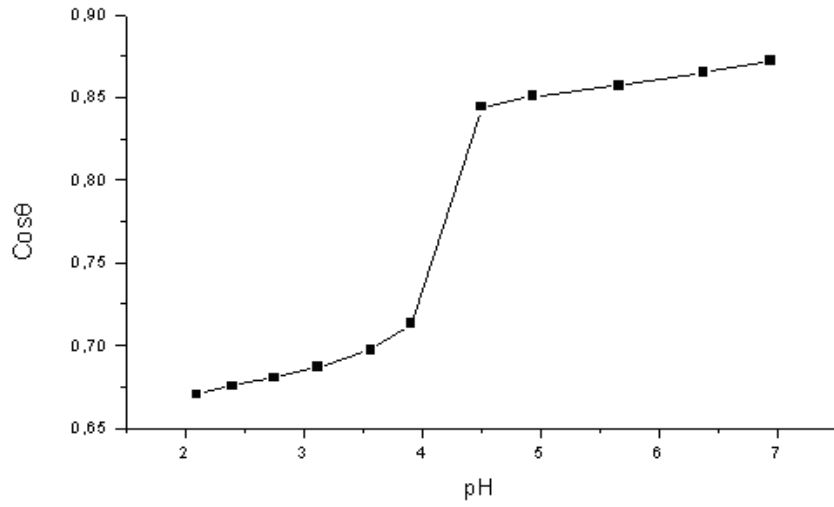
Çizelge 4.5 Pt-BA modifiye yüzeyinin BR tamponunda hazırlanan pH'sı değişik çözeltilerdeki temas açısı değerleri

PLATİN ELEKTROT							
pH	θ (Pt-BA) °	θ (Pt-BA) SS*	Cos θ (Pt-BA)	θ (Pt) °	θ (Pt) SS*	Cos θ (Pt)	Cos θ (Pt-BA)- Cos θ (Pt)
2,100	47,9	0,5	0,6704	78,6	0,4	0,1977	0,4728
2,401	47,5	0,6	0,6756	78,4	0,5	0,2011	0,4745
2,750	47,1	0,3	0,6807	77,9	0,3	0,2096	0,4711
3,119	46,6	0,4	0,6871	77,6	0,6	0,2147	0,4724
3,570	45,8	0,6	0,6972	76,9	0,7	0,2267	0,4705
3,905	44,5	0,5	0,7132	75,5	0,5	0,2504	0,4629
4,503	32,4	0,4	0,8443	74,9	0,9	0,2605	0,5838
4,938	31,7	0,4	0,8508	75,0	0,6	0,2588	0,5920
5,666	31,0	1,00	0,8572	74,5	0,8	0,2672	0,5899
6,378	30,1	0,8	0,8652	74,3	0,7	0,2706	0,5946
6,948	29,3	0,6	0,8721	73,8	0,7	0,2790	0,5931

* Standard sapma

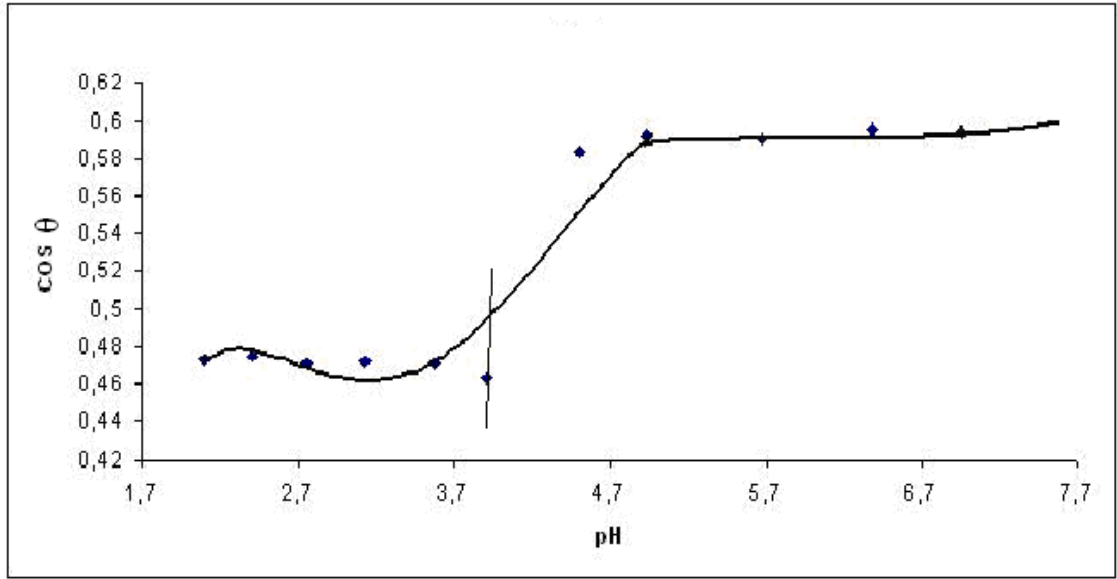


Şekil 4.18 Pt-BA yüzeyine farklı pH değerlerinde damlatılan tamponların temas açıları



Şekil 4.19 Pt-BA yüzeyine farklı pH değerlerinde damlatılan tamponların temas açılarının kosinüs değerleri

Daha keskin S eğrisi elde etmek için, temas açıların kosinüsleri alınmıştır. Çizelge 4.5'te görüldüğü gibi temas açısı azaldıkça, kosinüs değerleri artmıştır. Bu durum yüzey enerjisinin artmasına, dolayısıyla katı ve sıvı moleküller arasında etkileşimin fazla olmasına ve yüzeyin ıslanmasına neden olur.



Şekil 4.20 Pt-BA yüzeyine farklı pH değerlerinde damlatılan tamponların temas açılarının kosinüs değerlerinin, çıplak Pt elektroda ait temas açılarının kosinüs değerlerinden çıkarılmasıyla elde edilen eğri

Diazonyum tuzu ile modifiye edilen platin levha, BR tamponunda hazırlanmış değişik pH değerindeki çözeltilerin yüzeye damlatılmasıyla temas açısı deneyleri yapılmıştır. Modifiye elektrodun temas açısının kosinüsünden çıplak elektrosun temas açısının kosinüsü çıkarılmıştır. Şekil 4.20'deki grafik elde edilmiştir. Bu S eğrisi şeklindeki grafiğin birinci türev eğrisi alınmıştır. 4 defa tekrar edilen deneyler sonucunda elde edilen pKa değerleri Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.6 Pt-BA modifiye yüzeyinin $\text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-}$ redoks probunu kullanarak temas açısı tekniği ile elde edilen pKa değerleri

ELEKTROT	pKa
1. elektrot	3,905
2. elektrot	4,593
3. elektrot	3,870
4. elektrot	3,270
Ortalama pKa	3,909
Std sapma	0,541
% RSD (Varyasyon Katsayısı)	13,840

Sonuç olarak diazonyum tuzu indirgenmesi ile platin elektrodun temas açısı tekniğiyle pKa değeri $3,909 \pm 0,541$ bulunmuştur.

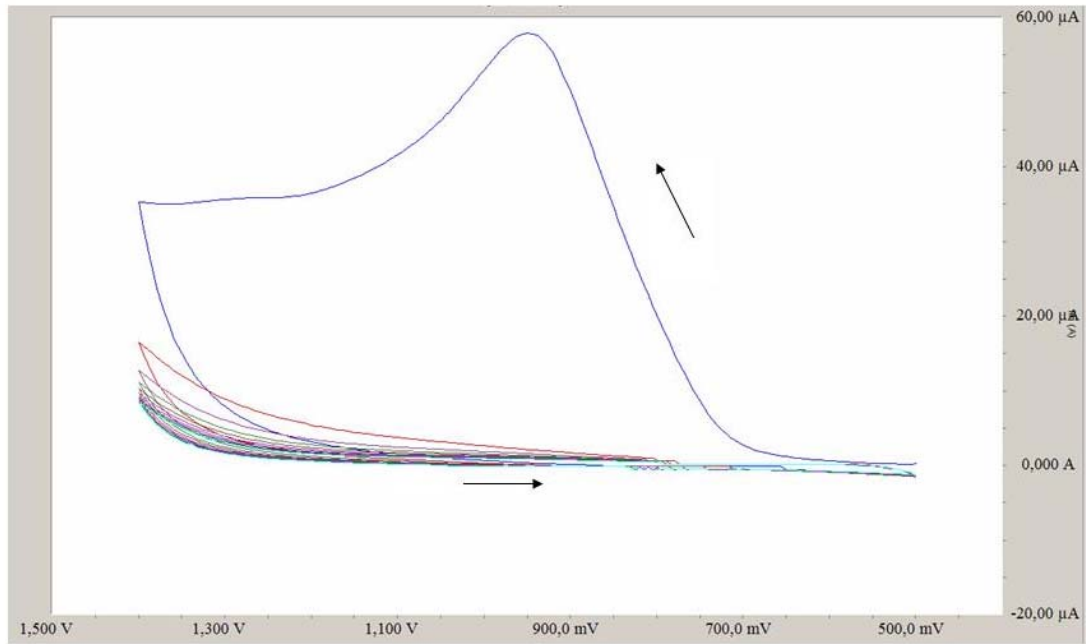
4.2 p-Aminobenzoik Asit İle Modifiye Edilmiş Platin Yüzeyinin (Pt-NHBA) Hazırlanması ve pKa Tayini

4.2.1 Amin yükseltgenmesi ile Pt yüzeyin modifikasyonu

Platin çalışma elektrodu, deneylere başlamadan önce Bölüm 3.2’te anlatıldığı gibi temizlenmiş ve parlatılmıştır.

5.0×10^{-3} M p-aminobenzoik asit çözeltisi saf suda hazırlanmıştır. Bu çözeltiye iyonik şiddetin sabit tutulması için derişimi 0,1 M olacak şekilde KCl eklenmiştir. Dönüşümlü voltametri tekniğı ile sulu ortamda üçlü elektrot sistemi kullanılarak, 200 mV/s tarama hızında, (+500) ve (+1400) potansiyel aralığında 10 döngüde modifikasyonu yapılmıştır. İlk döngüde yükseltgenme olduğı için dönüşümlü voltametri tekniğı ile pozitif yönde tarama yapılmıştır.

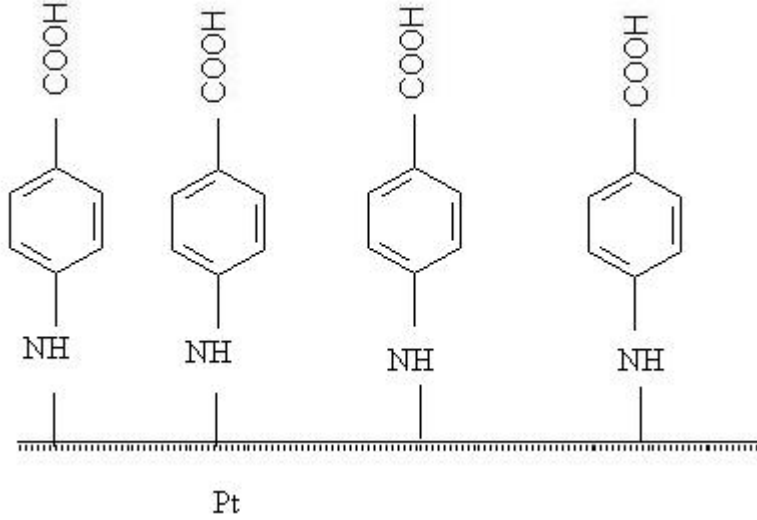
Bölüm 4.1’de anlatılan p-aminobenzoik asidin diazonyum tuzu indirgenmesi yönteminde, ilk 4 döngüde modifikasyonun hemen hemen tamamlandığı saptanmıştır. Ancak amin yükseltgenmesinde, ilk döngüde platin elektrodun yüzeyi kaplanmış, diğer döngülerde ise pinhol dediğimiz boşluklar modifiye edilmiştir. Modifikasyon voltamogramı Şekil 4.21’de görölmektedir.



Şekil 4.21 Pt elektrotta p-aminobenzoik asidin 0,1 M KCl ortamında yükseltgenmeye ait modifikasyon voltamogramı, (tarama hızı 200 mV/s, Ag/AgCl elektroda karşı)

Şekil 4.21’de görüldüğü gibi platin elektrodun yüzeyi ilk döngüde hemen hemen kaplanmış olup, ikinci ve daha sonraki döngülerde pik akımı fazla gözlenmemiştir. İlk

döngüden sonra çok az miktarda gözlenen pik akımları, pinhollerin (boşluk) modifiye edilmesi ile açıklanmıştır.



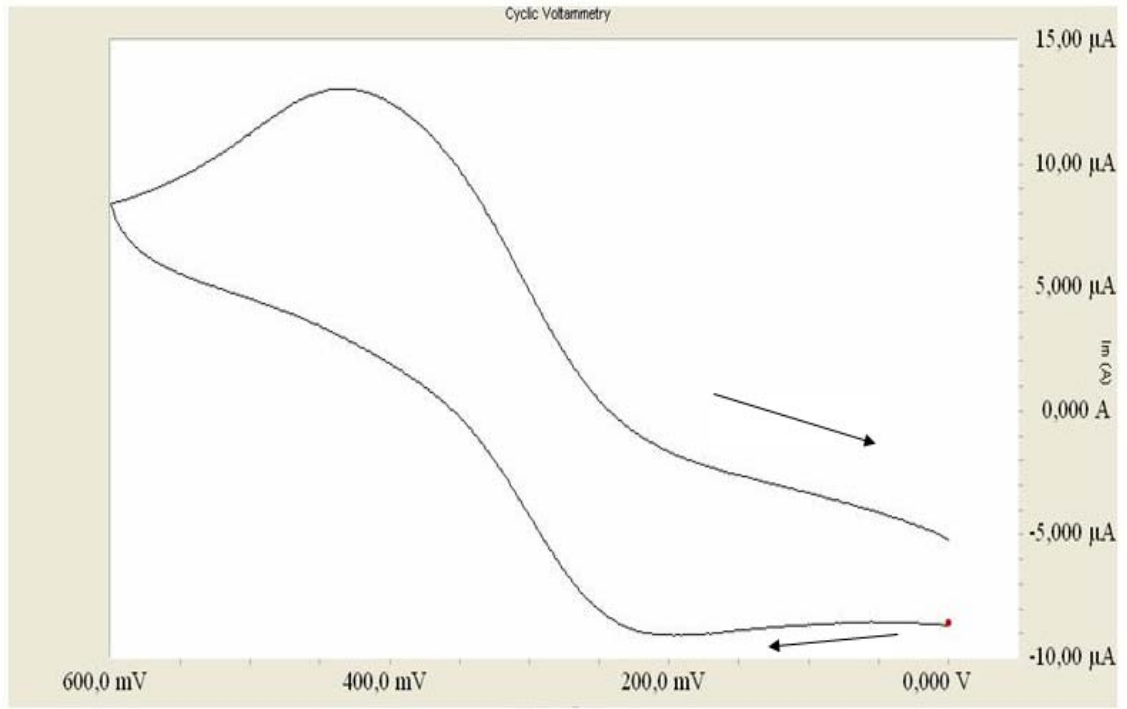
Şekil 4.22 5.0×10^{-3} M p-aminobenzoik asit çözeltisinde amin yükseltgenmesi yöntemi ile elde edilen modifiye edilmiş platin yüzeyi

Şekil 4.22’den görüldüğü gibi diazonyum tuzundan elde edilen yüzeyden farklı olarak, p-aminobenzoik asit molekülleri amin grubundan platin elektroda bağlanmıştır (Li, 2004).

4.2.2 Dönüşümlü voltametri tekniği ile Pt-NHBA yüzeyinin pKa tayini

Bölüm 4.2.1’de anlatıldığı gibi modifiye edilen Pt-NHBA yüzeyinin, BR tamponunda hazırlanmış değişik pH değerlerindeki çözeltilerde dönüşümlü voltametri tekniği ile voltamogramları alınmıştır. Değişik pH’larda hazırlanan çözeltiler, BR tamponunda 2 mM derişiminde $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ içerecek şekilde hazırlanmıştır. Modifiye edilmiş Pt-NHBA yüzeyi her pH çözeltisinde voltamogramı alındıktan sonra uygun yöntemle temizlenmiş ve tekrar modifiye edilmiştir. Bu yüzeyin potansiyel taramalarına karşı kararlı olmadığı ve elektrot yüzeyinden sıyrıldığı gözlemlendiğinden her basamakta bu işlem tekrar edilmiştir.

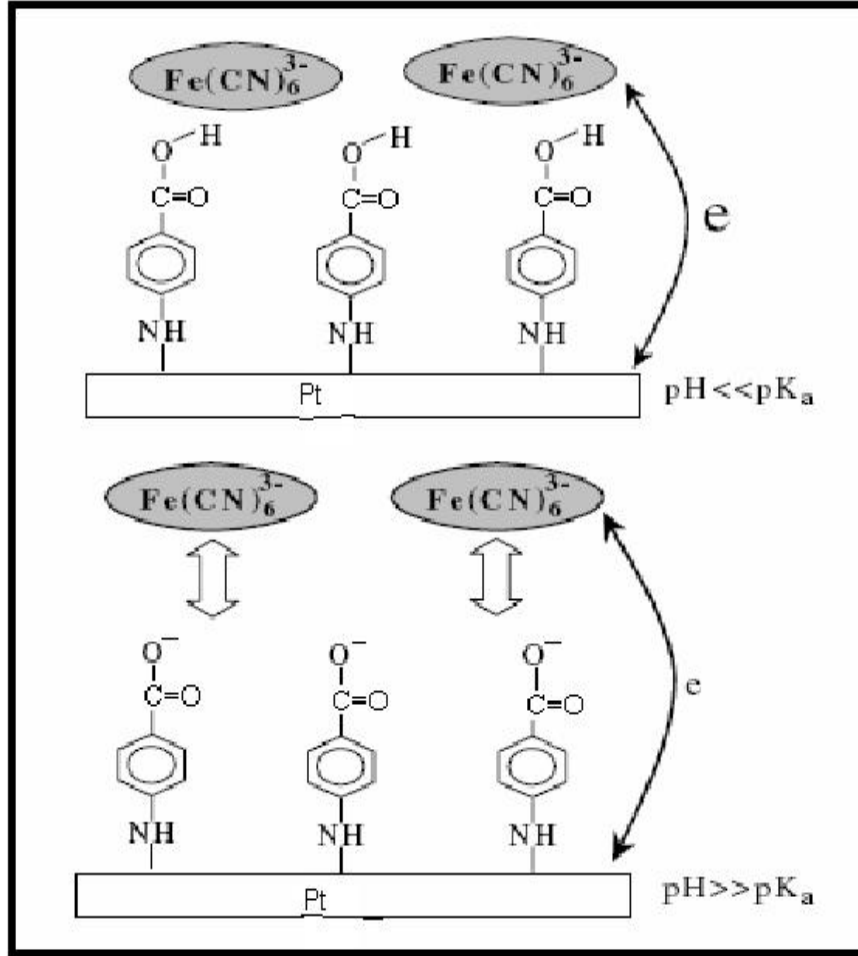
Modifiye yüzeyde, $\text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-}$ çözeltisinin voltamogramı alınmıştır. Elde edilen pik akımları, çözeltinin pH'sına karşı grafiğe geçirilmiştir. BR tamponunda hazırlanan redoks probu içeren çözeltilerin pH değeri arttıkça piklerin tersinir özelliğini kaybettiği gözlenmiştir. Fakat diazonyum tuzu indirgenmesi ile elde edilen Pt-BA yüzeyinde çözeltinin pH değeri arttıkça, tersinir özelliğini kaybettiği gözlenmemiştir.



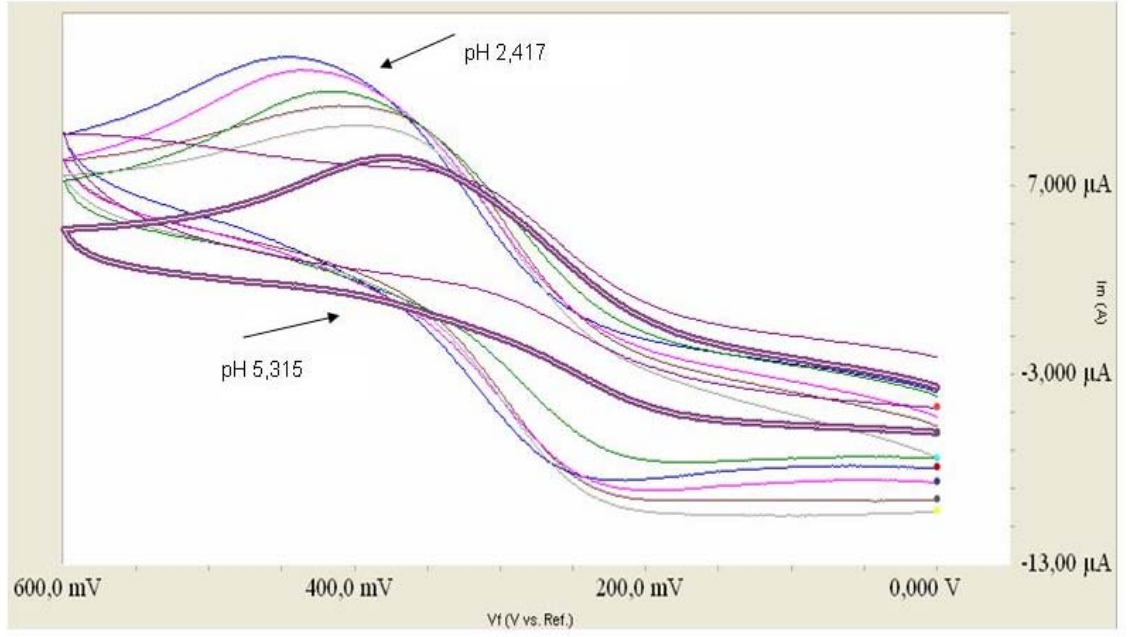
Şekil 4.23 Pt-NHBA yüzeyinin $\text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-}$ redoks probu için pH 2,417 çözeltisindeki voltamogramı, (tarama hızı 200 mv/s , Ag/AgCl elektroda karşı)

Şekil 4.23'ten görüldüğü gibi amin yükseltgenmesi sonucunda elde edilen yüzeyin tersinir olmayan anodik ve katodik pik akımları gözlenmiştir. Bu tersinirlik düşük pH çözeltilerinde görülürken, pH arttıkça tersinirlik özelliği de kaybolmuştur. Ancak pik akımları değerleri voltamogramdan okunabilmiştir. Her pH değeri için bu pik akımı değeri farklıdır. pKa değerinden düşük pH çözeltilerinde pik akımı artan pH ile gittikçe azalmış, pKa değerinden büyük pH çözeltilerinde ise pik akımının hemen hemen sabit kaldığı gözlenmiştir. Bu verilerden elde edilen grafik iki doğru olacak şekilde çizilmiş olup, regresyon analizi yapılmıştır. Her iki doğrunun denklemleri ortak çözülüp, kesişim değeri bulunmuştur. Bu bulunan değer pKa olarak tanımlanmıştır.

Elde edilen Pt-NHBA yüzeyinin yük durumu pH değişmesi ile değişir. Şekil 4.24'te gösterilen ferrisiyanür/ferrosiyanür anyonlarının, yüzeyin farklı pH'lardaki durumu ile etkileşmesi, Bölüm 4.1.2'de anlatıldığı gibidir (Li,2004). Bu etkileşmeden yararlanarak Pt-NHBA yüzeyinin pKa'sı tayin edilmiştir.



Şekil 4.24 Pt-NHBA modifiye elektrodun değişik pH çözeltilerindeki yük durumu ve çözeltideki iyonlarla etkileşimi



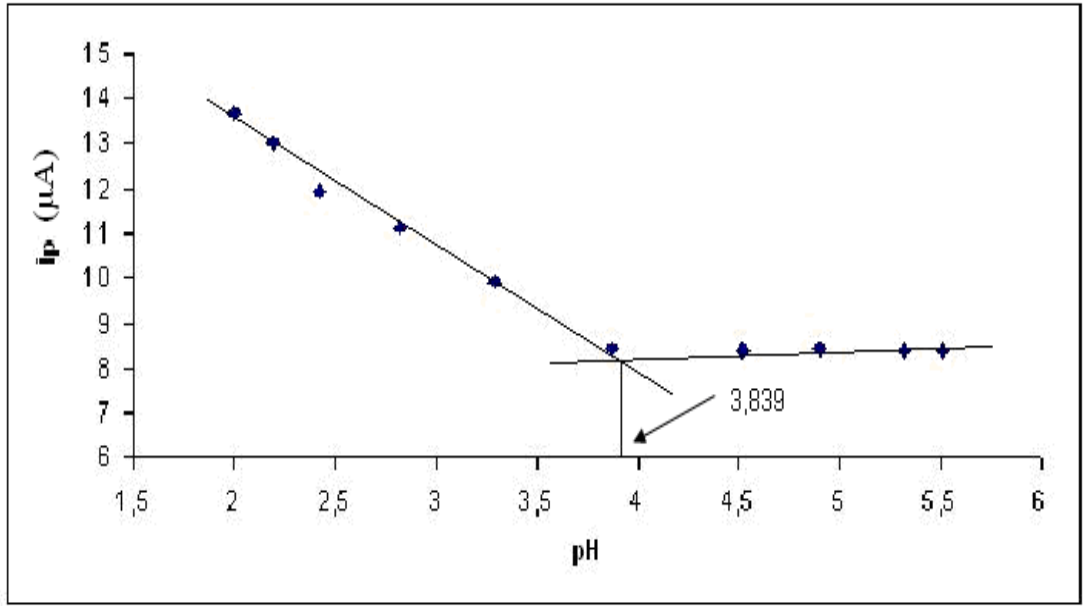
Şekil 4.25 Pt-NHBA yüzeyinde $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ redoks probunun farklı pH değerlerindeki voltamogramı, (100 mV/s tarama hızı)

Şekil 4.25'ten görüldüğü gibi çözeltinin pH değeri değiştikçe yüzeyin pik akımları da değişmektedir. Her pH çözeltisinde deneyler 4 defa tekrar edilmiştir. Her pH çözeltisinde dönüşümlü voltametri tekniği ile tarama yapmadan önce elektrotlar yeniden temizlenip, uygun şekilde modifiye edilmiştir. Çünkü daha öncede bahsedildiği gibi modifiye edilmiş platin elektrodun, potansiyel taramasına karşı kararlı olmadığı tespit edilmiştir.

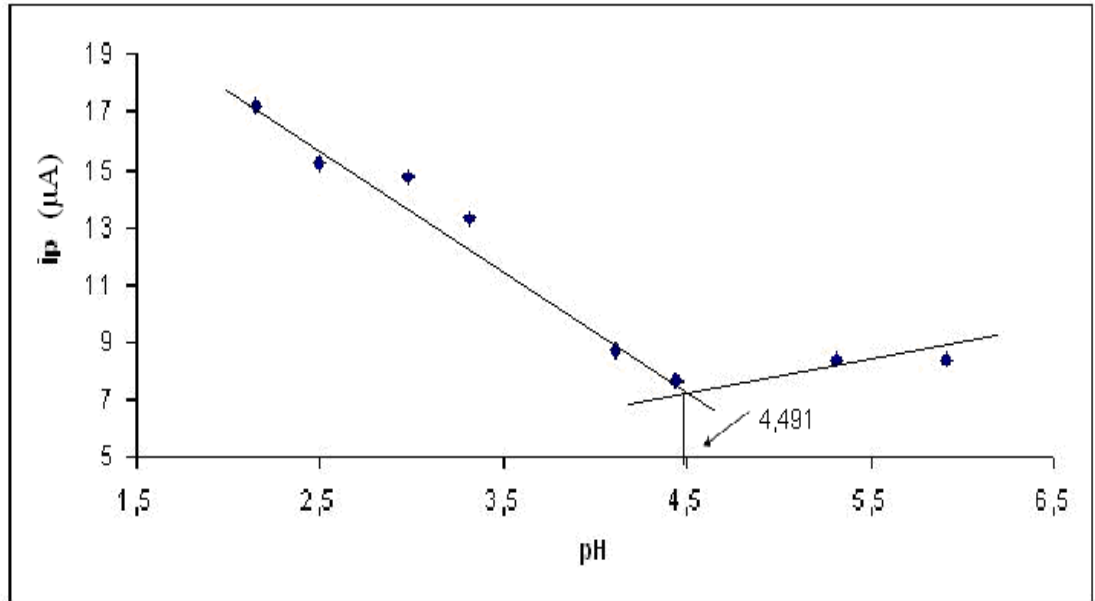
Elde edilen sonuçlara göre pKa değeri bütün deneylerde birbirine yakın bulunmuştur. Elde edilen sonuçlara göre pH-akım değerleri Çizelge 4.7'de verilmiştir. Bu verilerden elde edilen grafikler Şekil 4.26-Şekil 4.27-Şekil 4.28-Şekil 4.29'da verilmiştir.

Çizelge 4.7 Dört farklı platin yüzeye modifiye edilmiş, amin yükseltgenmesi yöntemi ile dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ probunu içeren çözeltideki pH ile pik akımlarının değişmesi

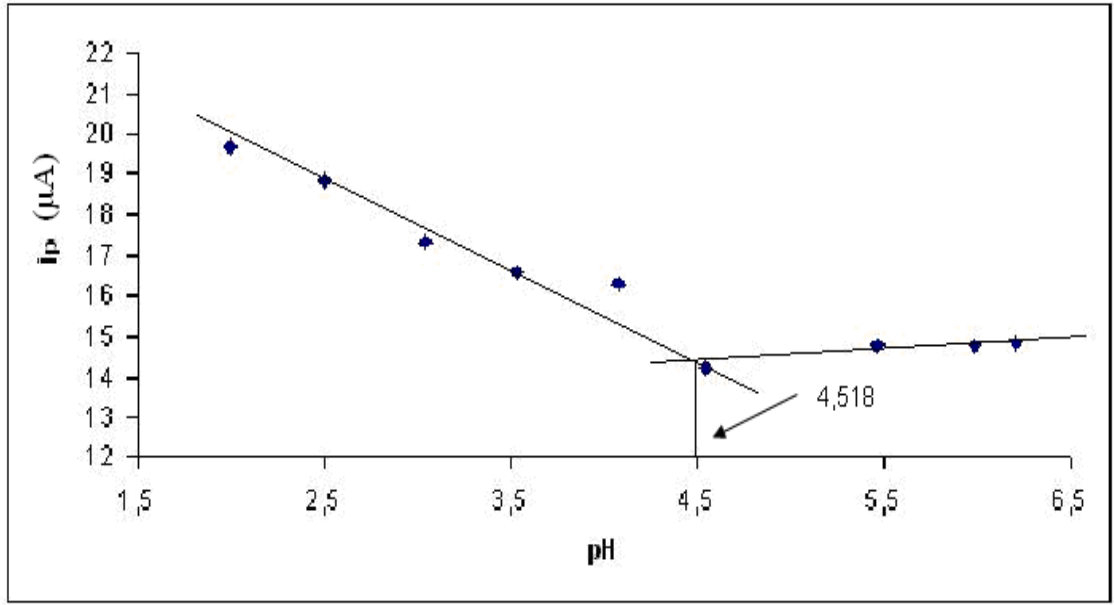
Birinci elektrot		İkinci elektrot		Üçüncü elektrot		Dördüncü elektrot	
pH	ip (μA)	pH	ip (μA)	pH	ip (μA)	pH	İp (μA)
1,996	13,69	2,152	17,15	2,003	19,68	2,105	11,66
2,186	13,00	2,494	15,17	2,503	18,85	2,524	11,08
2,417	11,93	2,979	14,72	3,045	17,29	2,817	10,47
2,820	11,15	3,312	13,32	3,529	16,57	3,215	9,12
3,287	9,92	4,112	8,69	4,078	16,30	3,712	9,11
3,874	8,43	4,442	7,68	4,547	14,23	4,212	8,05
4,517	8,41	4,916	8,36	5,078	14,22	4,522	8,79
4,897	8,43	5,312	8,44	5,472	14,77	5,072	8,88
5,315	8,41	5,912	8,43	5,987	14,79	5,500	8,80
5,514	8,42	—	—	6,212	14,82	5,912	8,82



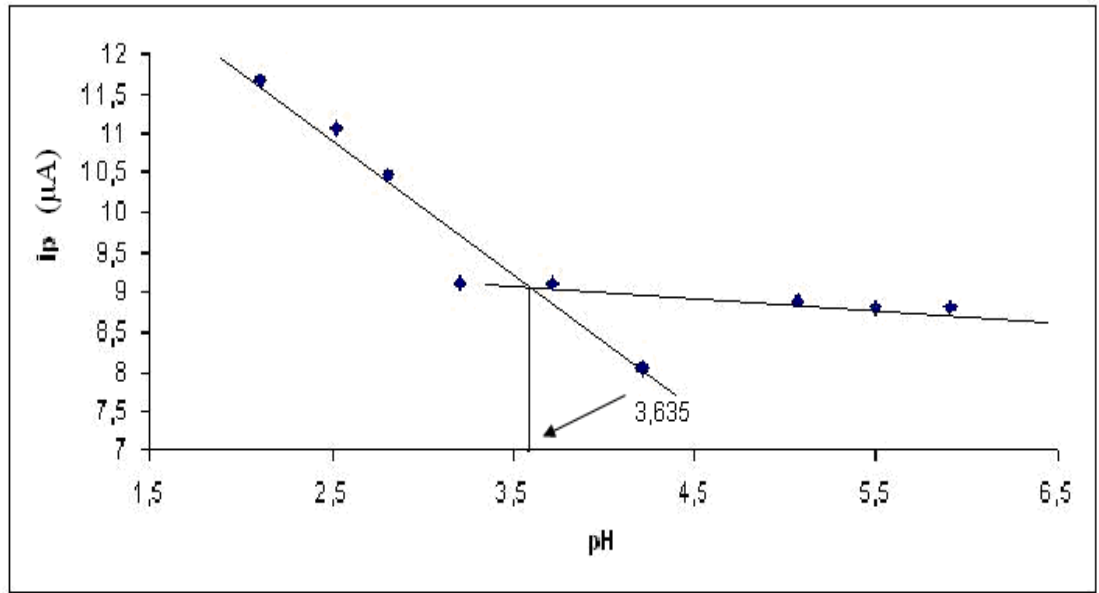
Şekil 4.26 Pt-NHBA modifiye yüzeyinde $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ çözeltisinin dönüşümlü voltametrinde akım değerlerinin pH ile değişimi (1. elektrot)



Şekil 4.27 Pt-NHBA modifiye yüzeyinde $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ çözeltisinin dönüşümlü voltametrinde akım değerlerinin pH ile değişimi (2. elektrot)



Şekil 4.28 Pt-NHBA modifiye yüzeyinde $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ çözeltisinin dönüşümlü voltametrinde akım değerlerinin pH ile değişimi (3. elektrot)



Şekil 4.29 Pt-NHBA modifiye yüzeyinde $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ çözeltisinin dönüşümlü voltametrinde akım değerlerinin pH ile değişimi (4. elektrot)

Çizelge 4.8 Pt-NHBA yüzeyinde $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ probunu kullanarak elde edilen pKa değerleri

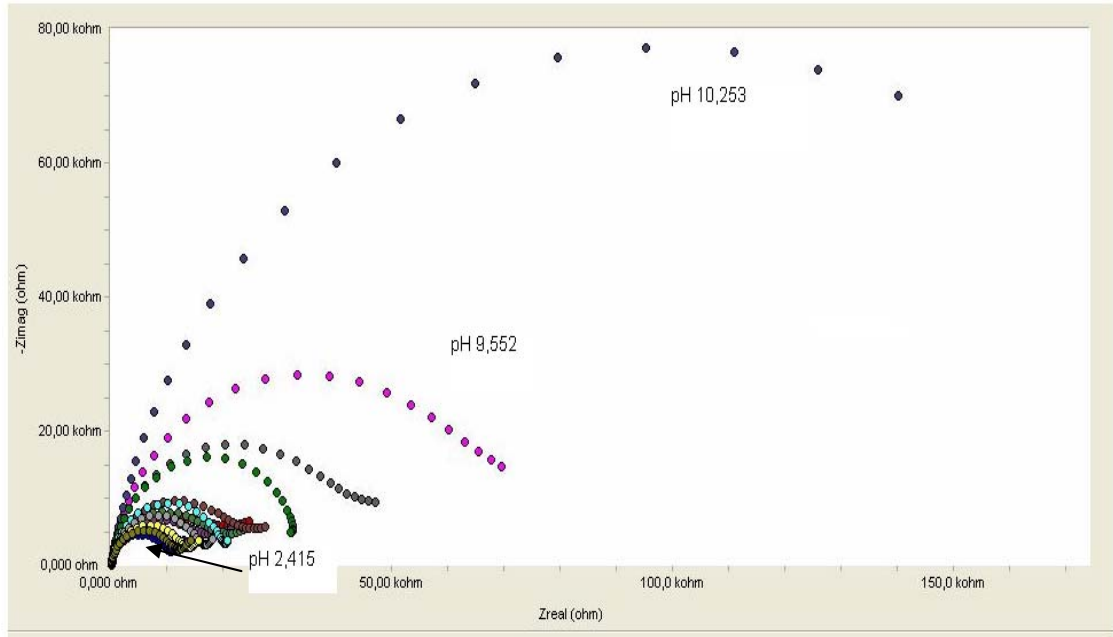
ELEKTROT	pKa
1. elektrot	3,839
2. elektrot	4,491
3. elektrot	4,518
4. elektrot	3,635
Ortalama pKa	4,121
Std sapma	0,451
% RSD (Varyasyon Katsayısı)	10,945

Pt-NHBA yüzeyinin dönüşümlü voltametri kullanılarak bulunan ortalama pKa değeri $4,121 \pm 0,451$ 'dir.

4.2.3 Elektrokimyasal impedans spektroskopisi tekniği ile Pt-NHBA yüzeyinin pKa tayini

Bölüm 3.2'de anlatıldığı gibi platin elektrot temizlenmiş ve modifikasyon için hazır hale getirilmiştir. Temizlenmiş platin elektrot, 5×10^{-3} M p-aminobenzoik asit çözeltisinde dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak modifiye edilmiştir. Bölüm 4.2.1'de anlatıldığı gibi modifiye edilen Pt-NHBA yüzeyi, impedans deneyleri için hazır hale getirilmiştir. Değişik pH değerlerinde hazırlanan $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ redoks probunu içeren 2 mM'lık çözeltilerde impedans deneyleri yapılmıştır.

İmpedans spektroskopisi deneylerinde, Nyquist grafikleri elde edilmiştir. Elde edilen Nyquist grafiklerinden görüldüğü gibi yarımların çapı, çözeltinin pH değeri arttıkça artmaktadır. Şekil 4.30’da açıkça gösterildiği gibi yüksek pH değerindeki çözeltilerde yarımların çapı giderek artmıştır.

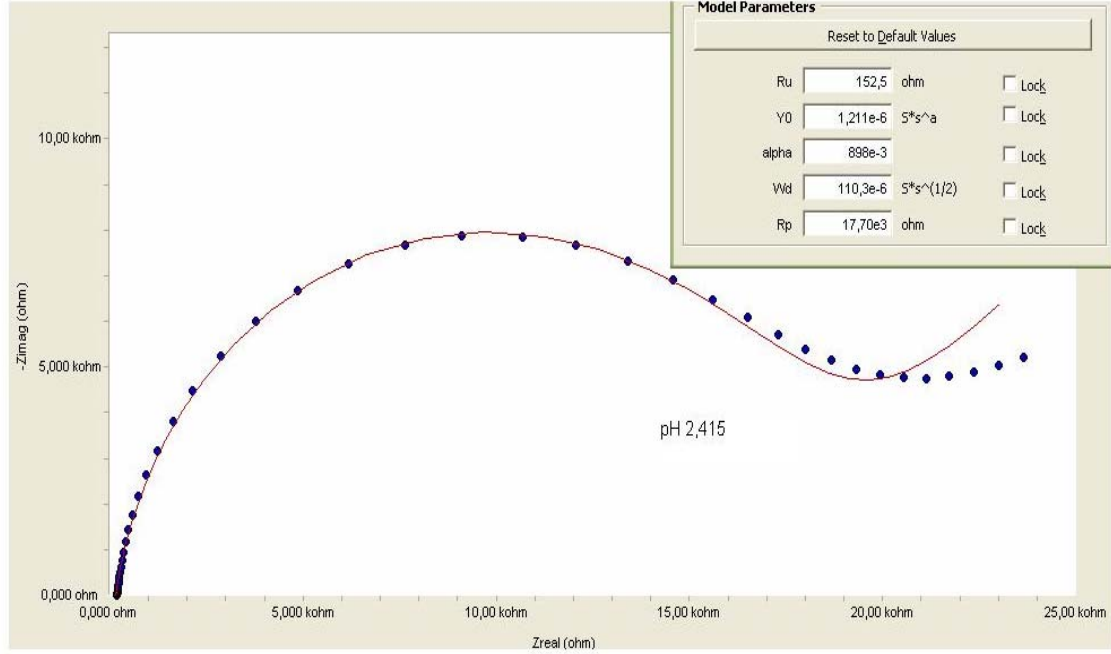


Şekil 4.30 Pt-NHBA modifiye yüzeyinin $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ probunu içeren farklı pH değerlerindeki çözeltilerdeki impedans grafiklerinin pH ile değişimi

Düşük pH çözeltilerinde dairenin çapı küçük, yüksek pH çözeltilerinde ise çapı büyüktür. Bunun nedeni, modifiye elektrodun pKa değerinden yüksek pH çözeltilerindeki yük durumudur. Bölüm 4.1.3’de anlatıldığı gibi, yüzeyin pKa değerinden yüksek pH çözeltilerinde yüzey, kısmen negatif yüklü olur. Yüzeyin negatif yüklü olması, çözeltideki negatif ferrisiyanür/ferrosiyanür iyonlarının itme kuvvetini artırır. Dolayısıyla, yüzeydeki yük transfer direnci artar.

$Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ redoks probunu içeren çözeltinin pH değerinin değişmesi, yüzeydeki asidik grupların iyonlaşmasına neden olmaktadır. Yüzeyin pKa değerinden düşük pH çözeltilerinde yüzey protonlanmış olarak, pKa değerinden yüksek pH çözeltilerinde ise kısmen iyonlaşmış ve negatif yüklü olarak bulunurlar. Yüksek pH

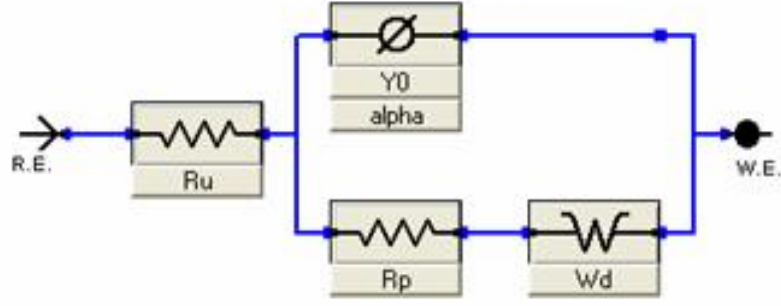
değerlerinde artan negatif iyonların elektrostatik itme ile yüzeye yaklaşması engellenmektedir. Bu durum negatif iyonların elektrokimyasal reaksiyonunun hızını azaltmaktadır.



Şekil 4.31 Pt-NHBA modifiye yüzeyinin $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ probunu içeren pH 2,415 değerindeki çözeltideki Nyquist eğrisi

Şekil 4.31'den görüldüğü gibi her modifiye yüzey için, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ redoks probunu içeren değişik pH çözeltisinde EIS tekniği kullanılarak elde edilen Nyquist eğrisinden yüzeyin yük transfer direnci hesaplanmıştır. Redoks probunu içeren çözeltide elektrokimyasal davranışın belirleyici etkeninin yük transfer direnci olmasından dolayı, farklı pH değerleri için bu değer hesaplanmıştır.

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi deneylerinde, bulunan yük transfer direnci değerleri ile ilgili pH değerleri grafiğe geçirilmiştir. Fakat dönüm noktaları keskin olmadığı için birinci türevleri alınarak pKa değeri tayin edilmiştir.

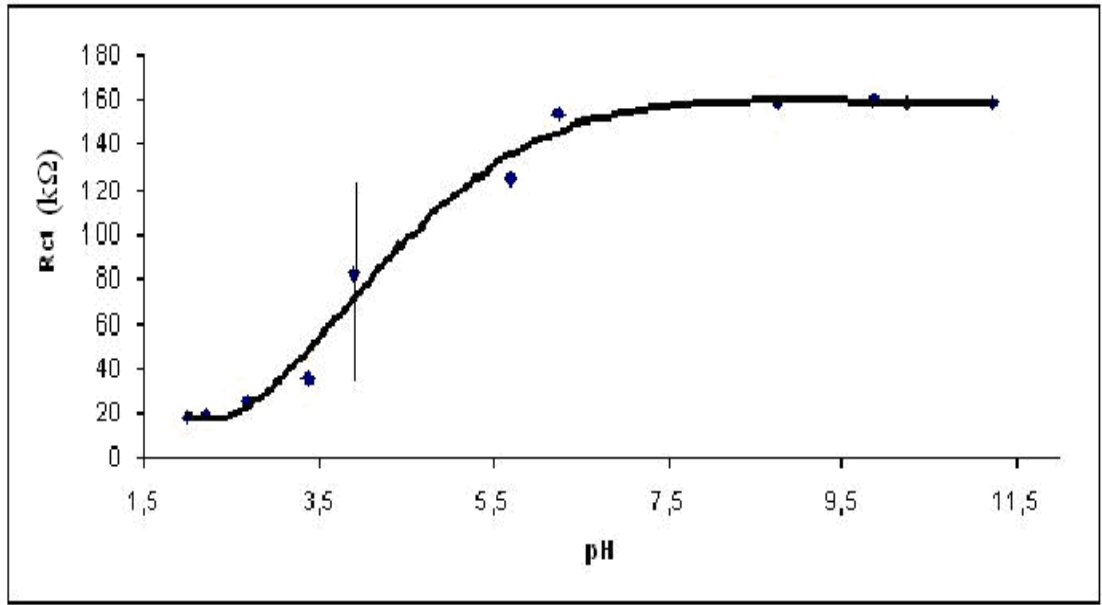


Şekil 4.32 İmpedans deneylerinde Nyquist grafiğinde kullanılan eşdeğer devre

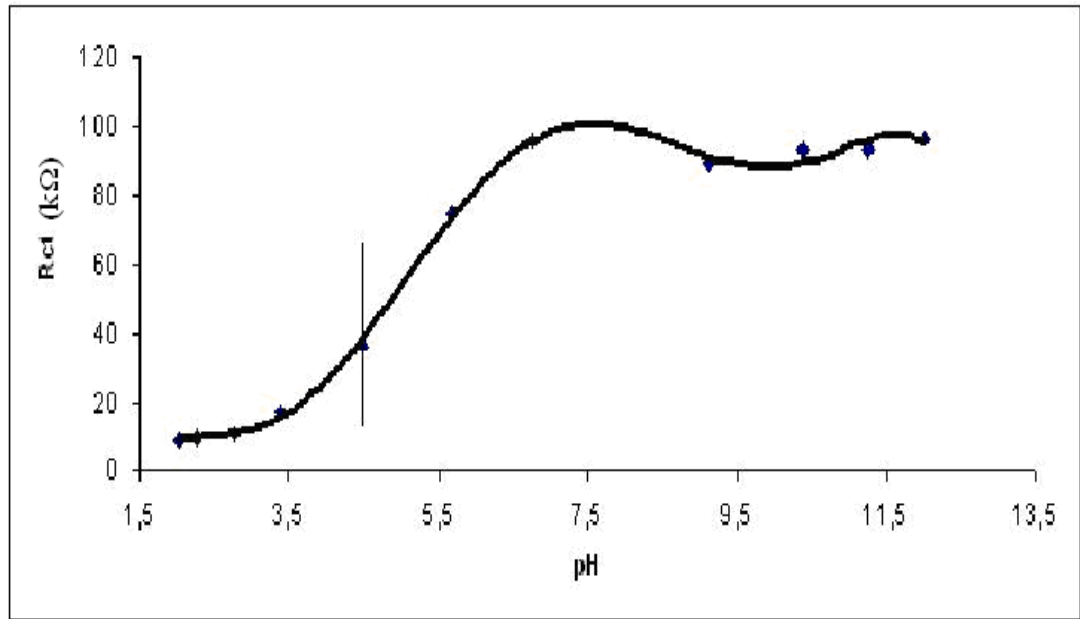
Çizelge 4.9’da farklı pH değerlerinde elde edilen yük transfer direnci değerleri görülmektedir. Nyquist eğrisinden okunan R_{ct} ’nin pH ile değişimini gösteren bu çizegede beş defa tekrar edilen sonuçlar yazılmıştır.

Çizelge 4.9 Pt-NHBA modifiye yüzeyinin $\text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-}$ probunu içeren çözeltide elektrokimyasal impedans spektroskopisi ile yük transfer direncinin pH ile değişimi

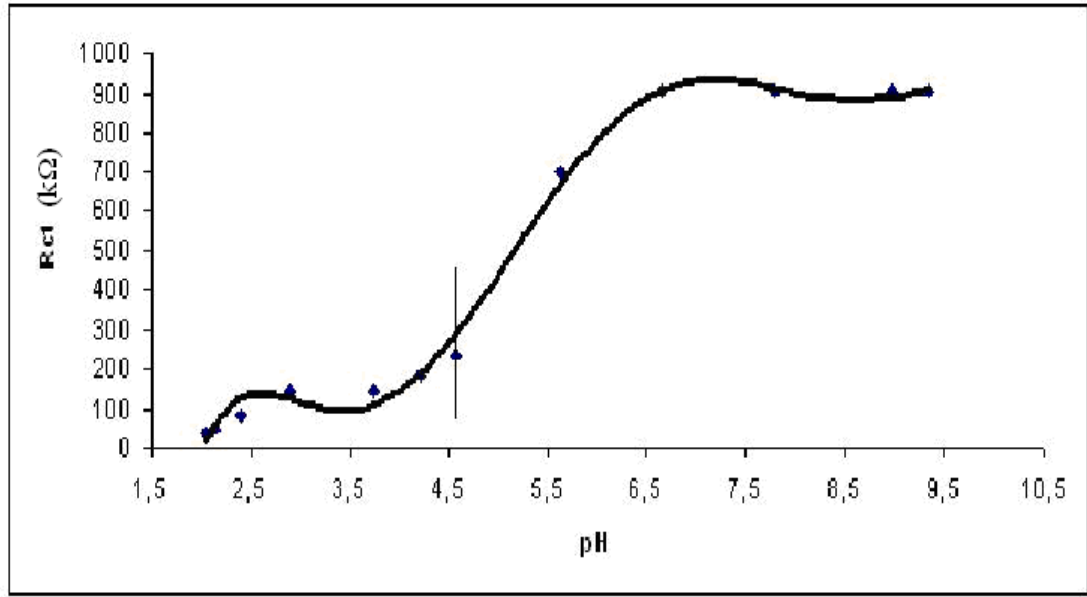
Birinci elektrot		İkinci elektrot		Üçüncü elektrot		Dördüncü elektrot		Beşinci elektrot	
pH	Rct (kΩ)	pH	Rct (kΩ)	pH	Rct (kΩ)	pH	Rct (kΩ)	pH	Rct (kΩ)
1,996	17,82	2,021	8,81	2,065	36,70	2,063	16,89	2,063	16,78
2,210	19,79	2,265	9,37	2,125	46,27	2,128	15,24	2,128	15,47
2,685	25,58	2,754	10,91	2,409	80,47	2,415	17,70	2,415	17,89
3,368	35,94	3,398	16,88	2,897	143,60	2,835	21,82	2,835	21,28
3,896	81,96	4,465	35,92	3,751	144,70	3,725	39,50	3,728	39,50
4,421	94,90	5,687	74,52	4,215	180,80	4,215	64,85	4,215	70,70
5,698	125,40	6,745	95,92	4,565	234,30	5,287	55,02	5,287	78,13
6,231	153,20	9,125	88,60	5,625	698,00	6,625	36,53	6,625	92,15
8,745	158,30	10,365	93,14	6,632	900,90	7,352	20,82	7,352	93,12
9,854	159,30	11,245	93,09	7,784	900,80	8,556	14,25	8,556	96,41
10,235	158,90	12,001	96,10	8,952	900,90	9,552	13,75	9,552	95,16
11,214	158,4	—	—	9,325	901,00	10,253	11,82	10,253	96,12
—	—	—	—	—	—	11,456	10,70	11,456	96,32



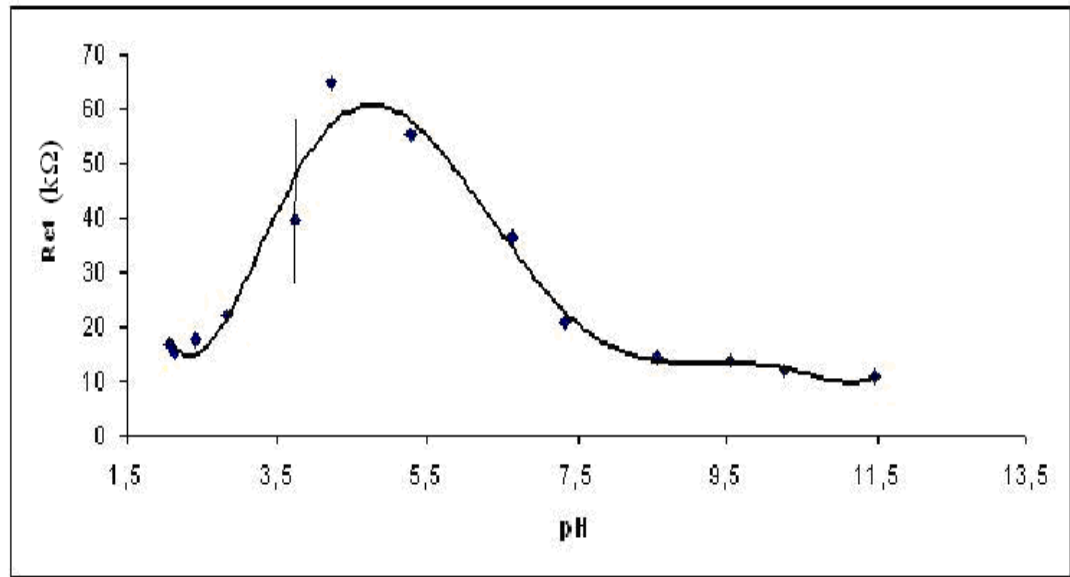
Şekil 4.33 Pt-NHBA modifiye yüzeyinin $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ redoks probunda elektrokimyasal impedans tekniği ile bulunan yük transfer direncinin pH ile değişimi (1. elektrot)



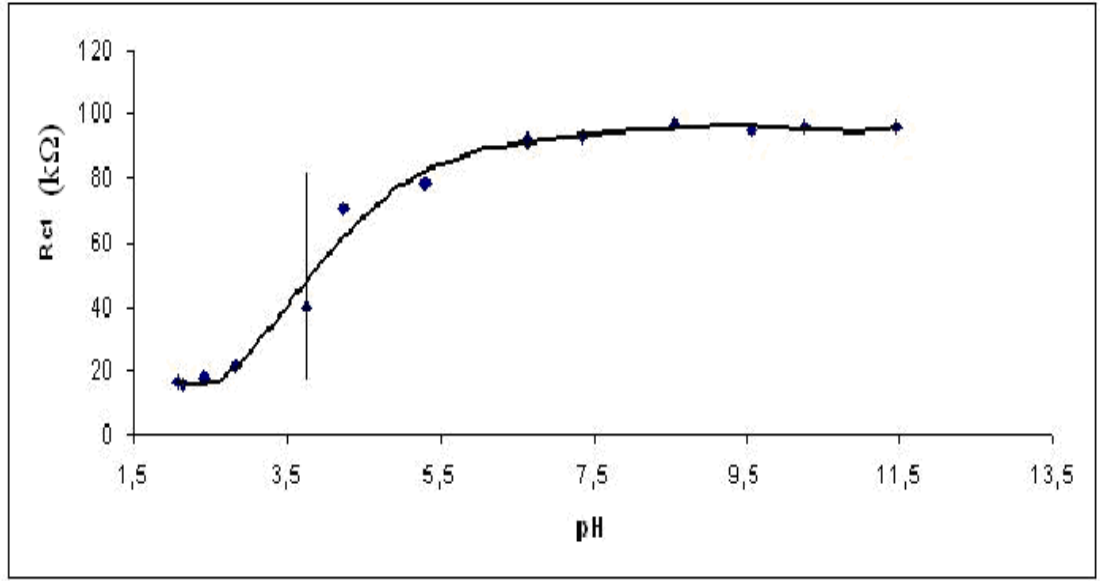
Şekil 4.34 Pt-NHBA modifiye yüzeyinin $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ redoks probunda elektrokimyasal impedans tekniği ile bulunan yük transfer direncinin pH ile değişimi (2. elektrot)



Şekil 4.35 Pt-NHBA modifiye yüzeyinin $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ redoks probunda elektrokimyasal impedans tekniği ile bulunan yük transfer direncinin pH ile değişimi (3. elektrot)



Şekil 4.36 Pt-NHBA modifiye yüzeyinin $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ redoks probunda elektrokimyasal impedans tekniği ile bulunan yük transfer direncinin pH ile değişimi (4. elektrot)



Şekil 4.37 Pt-NHBA modifiye yüzeyinin $\text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-}$ redoks probunda elektrokimyasal impedans tekniği ile bulunan yük transfer direncinin pH ile değişimi (5. elektrot)

Yukarıdaki pH- R_{ct} grafiğinin 1. türev eğrisi alınarak sonuçlar hesaplanmıştır. Beş farklı elektrot için yapılan elektrokimyasal impedans spektroskopisi deneylerinin sonuçları Çizelge 4.10'da verilmiştir.

Çizelge 4.10 Beş farklı Pt-NHBA yüzeyinin elektrokimyasal impedans spektroskopisi tekniği ile elde edilen pKa değerleri

ELEKTROT	pKa
1. elektrot	3,896
2. elektrot	4,445
3. elektrot	4,565
4. elektrot	3,725
5. elektrot	3,728
Ortalama pKa	4,072
Std sapma	0,404
% RSD (Varyasyon Katsayısı)	9,914

Sonuç olarak amin yükseltgenmesi yöntemi ile elde edilen Pt-NHBA yüzeyinde elektrokimyasal impedans tekniği ile pKa değeri $4,072 \pm 0,404$ olarak bulunmuştur.

4.2.4 Temas açısı tekniği ile Pt-NHBA yüzeyinin pKa tayini

Bölüm 4.1.4 de anlatılan diazonyum tuzu indirgenmesi yönteminde olduğu gibi, amin yükseltgenmesi yöntemi içinde temas açısı deneyleri yapılmıştır. Platin levha şeklindeki çalışma elektrodu Bölüm 3.2’de anlatıldığı gibi temizlenip, parlatılmıştır. Kullanıma hazır hale getirilen elektrot Bölüm 4.2.1’de anlatıldığı şekilde dönüşümlü voltametri tekniği ile amin yükseltgenmesi yöntemi ile modifikasyonu yapılmıştır. Modifiye elektrot temas açısı deneyleri için hazır hale getirilmiştir.

Amin yükseltgenmesi ile modifiye edilmiş platin levha uygun zemine yerleştirilmiştir. Bölüm 4.1.4'te anlatıldığı gibi otomatik şırıngalar yardımıyla modifiye edilmiş yüzeyin tam ortasına BR tamponunda hazırlanmış olan farklı pH değerindeki çözeltiler damlatılmış ve temas açısı ölçülmüştür.

Temas açısı değerlerini ölçmenin amacı, artan pH değerleri ile yüzeyin yük durumundaki değişimi belirlemektir.

Değişen pH değerleri ile temas açısı tekniği ile elde edilen veriler grafiğe geçirilmiştir. Ölçülen temas açısı ile pH değeri grafiği Şekil 4.38'deki gibidir. Ayrıca temas açısının kosinüs değeri ile pH değeri de grafiğe geçirilmiştir. Daha keskin S eğrisi elde etmek için, temas açıların kosinüsleri alınmıştır.

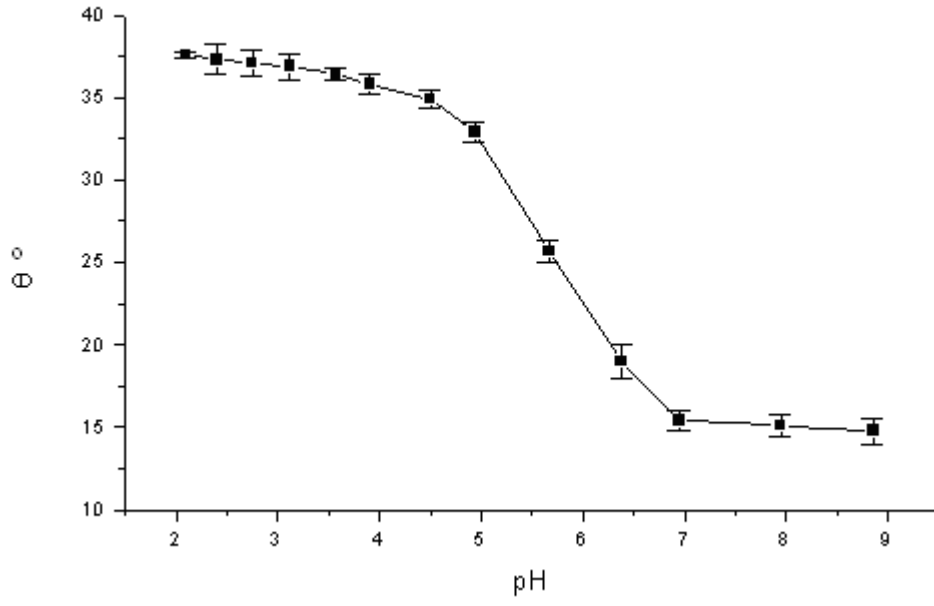
Sıvı özelliklerini sabit tutmak ve yalnızca katı yüzeyin davranışlarını ölçmek için, modifiye platin elektrottan, çıplak platin elektrodun temas açılarının kosinüs değerleri çıkarılmıştır. Elde edilen verilerle grafik çizilmiştir. Şekil 4.40'da görüldüğü gibi bu grafik S eğrisi şeklindedir. Modifiye platin elektrottan çıplak elektrodun temas açılarının kosinüslerini çıkarmanın bir başka nedeni ise, sıvı özelliklerindeki değişimi belirlemek ve her pH değerinde bu etkiyi gidermek içindir. Çünkü temas açısı katı yüzeyine ve yüzeye damlatılan sıvıya bağlıdır.

Sigmoidal yapıda olan grafiklerin dönüm noktaları keskin olmadığından, birinci türevleri hesaplanarak pKa tespit edilmiştir. Çizelge 4.11'de temas açısı tekniğinden elde edilen veriler bulunmaktadır.

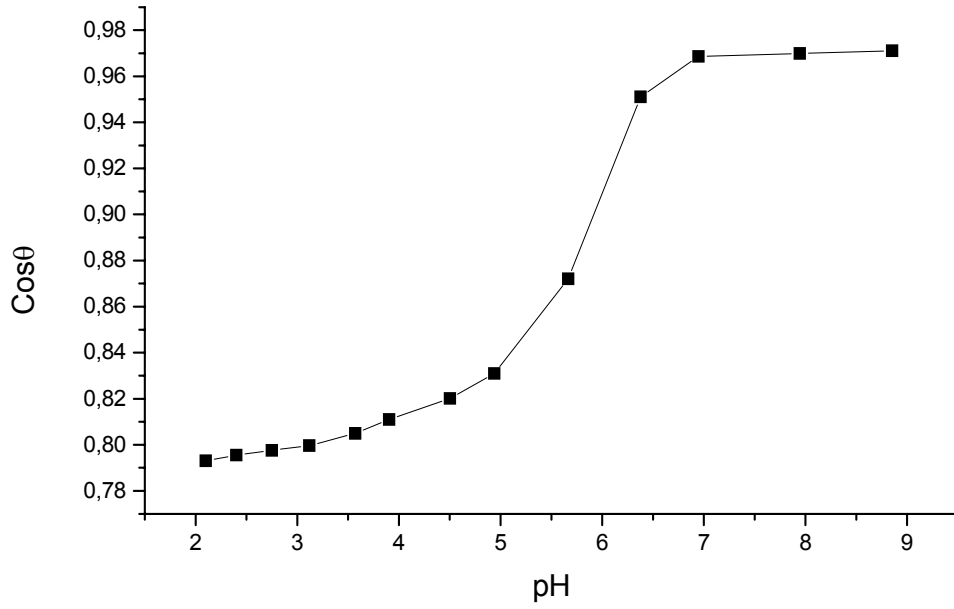
Çizelge 4.11 Pt-NHBA modifiye yüzeyinin BR tamponunda hazırlanan pH'sı değişik çözeltilerdeki temas açısı değerleri

PLATİN ELEKTROT							
pH	θ (Pt-NHBA) °	θ (Pt-NHBA) SS*	Cos θ (Pt-NHBA)	θ (Pt) °	θ (Pt) SS*	Cos θ (Pt)	Cos θ (Pt-NHBA)- Cos θ (Pt)
2,100	37,6	0,2	0,7923	78,6	0,4	0,1977	0,5946
2,401	37,3	0,9	0,7955	78,4	0,5	0,2011	0,5944
2,750	37,1	0,8	0,7976	77,9	0,3	0,2096	0,5880
3,119	36,9	0,8	0,7997	77,6	0,6	0,2147	0,5849
3,570	36,4	0,4	0,8049	76,9	0,7	0,2267	0,5782
3,905	35,8	0,6	0,8111	75,5	0,5	0,2504	0,5607
4,503	34,9	0,5	0,8201	74,9	0,9	0,2605	0,5596
4,938	33,8	0,6	0,8310	75,0	0,6	0,2588	0,5722
5,666	29,3	0,7	0,8721	74,5	0,8	0,2672	0,6048
6,378	18,0	1,00	0,9511	74,3	0,7	0,2706	0,6805
6,948	14,4	0,6	0,9686	73,8	0,7	0,2790	0,6896
7,944	14,1	0,7	0,9699	73,6	0,3	0,2823	0,6875
8,853	13,8	0,8	0,9711	73,1	0,2	0,2907	0,6804

* Standard sapma

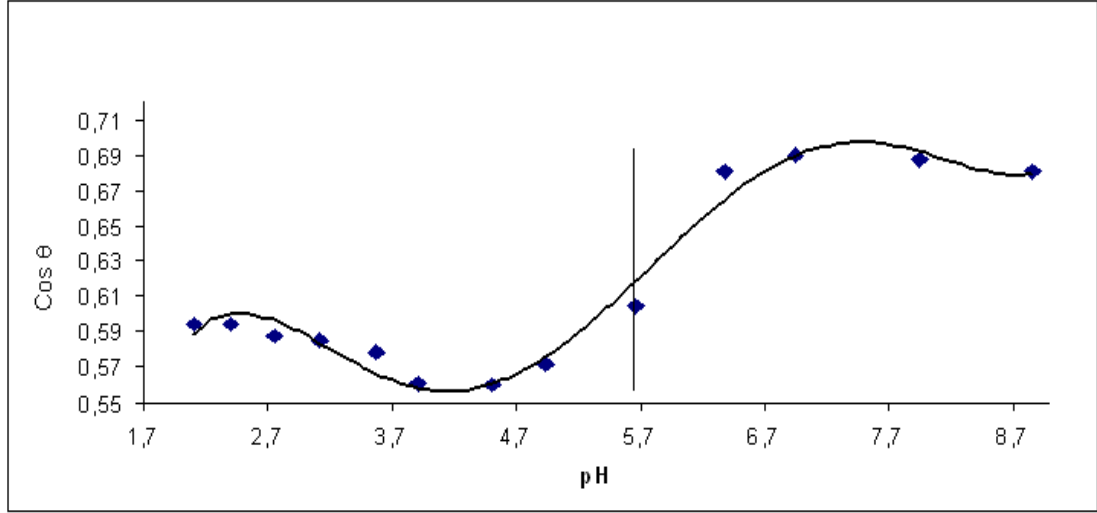


Şekil 4.38 Pt-NHBA yüzeyine farklı pH değerlerinde damlatılan tamponların temas açıları



Şekil 4.39 Pt-NHBA yüzeyine farklı pH değerlerinde damlatılan tamponların temas açılarının kosinüs değerleri

Çizelge 4.11’de görüldüğü gibi temas açısı azaldıkça, kosinüs değerleri artmıştır. Bu durum yüzey enerjisinin artmasına, dolayısıyla katı ve sıvı moleküller arasında etkileşimin fazla olmasına ve yüzeyin ıslanmasına neden olur.



Şekil 4.40 Pt-NHBA yüzeyine farklı pH değerlerinde damlatılan tamponların temas açılarının kosinüs değerlerinin, çıplak Pt elektroda ait temas açılarının kosinüs değerlerinden çıkarılmasıyla elde edilen eğri

Amin yükseltgenmesi ile modifiye edilen platin levha, BR tamponunda hazırlanmış değişik pH değerindeki çözeltilerin yüzeye damlatılmasıyla temas açısı deneyleri yapılmıştır. Modifiye elektrodun temas açısının kosinüsünden çıplak elektrosun temas açısının kosinüsü çıkarılmıştır. Şekil 4.40’daki grafik elde edilmiştir. Çizelge 4.12’de 4 farklı elektrot ile yapılan deney sonucunda elde edilen pKa değerleri görülmektedir.

Çizelge 4.12 Pt-NHBA modifiye yüzeyinin $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ redoks probunu kullanarak temas açısı tekniği ile elde edilen pKa değerleri

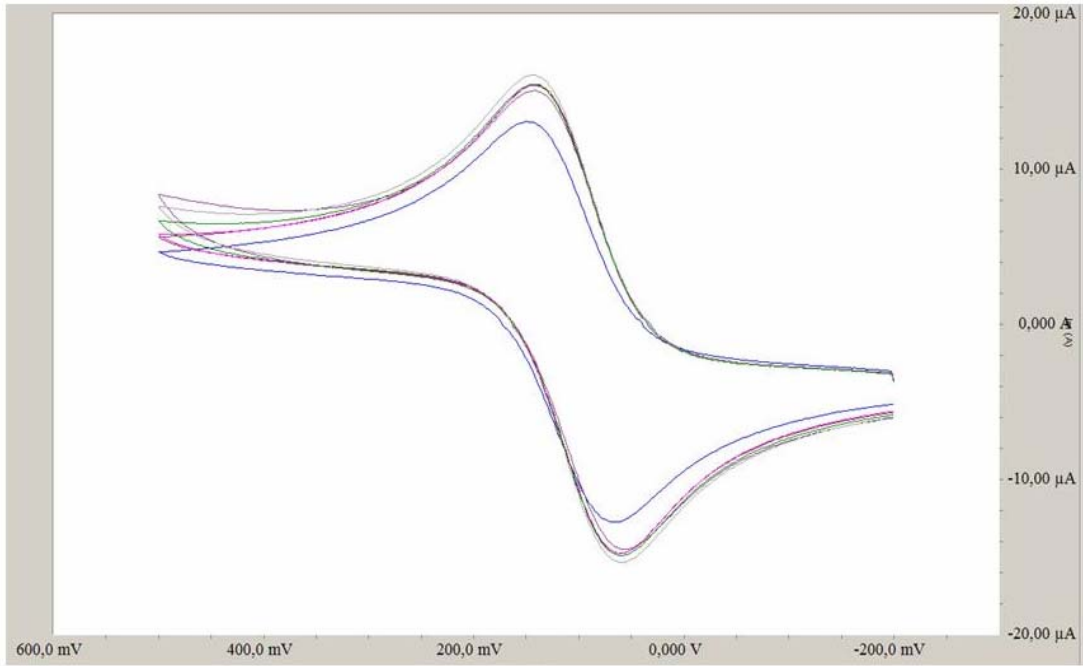
ELEKTROT	pKa
1. elektrot	5,666
2. elektrot	5,461
3. elektrot	5,692
4. elektrot	5,740
Ortalama pKa	5,640
Std sapma	0,124
% RSD (Varyasyon Katsayısı)	2,198

Sonuç olarak amin yükseltgenmesi ile platin elektrodun temas açısı tekniğiyle Pt-NHBA yüzeyinin pKa değeri $5,640 \pm 0,124$ bulunmuştur.

4.3 Modifiye Edilmemiş Platin Yüzeyinin Dönüşümlü Voltametrideki Davranışları

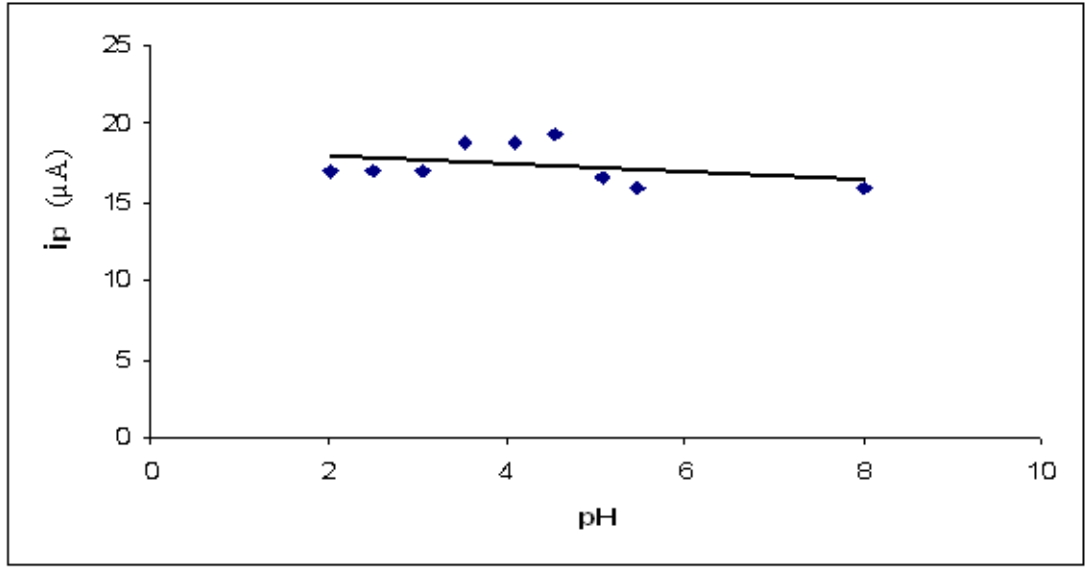
Bundan önceki bölümlerde, elde edilen Pt-BA ve Pt-NHBA yüzeylerinin CV, EIS ve temas açısı ölçme teknikleri kullanılarak yüzey pKa'larının bulunabileceği anlatılmış ve bunun mümkün olduğu gösterilmiştir. Ancak akımın pH ile değişiminin gerçekten yüzeyin proton aktarımı sonucunda mı meydana geldiğinden emin olmak için, aynı deneylerin çıplak Pt yüzeyinde de yapılması gerekir. Çünkü pH değişimi çıplak yüzeyin de yük durumunu değiştirebilir. Pt-çözelti arayüzeyinde oluşan elektriksel çift tabakanın farklı pH'lardaki özelliği farklıdır. Kapasitansı farklı olan bu elektriksel çift tabakalar, elektron aktarımının kinetiğini önemli ölçüde değiştirerek, akım değişiminin sadece bu özellikten kaynaklandığını gösterebilir. Bu endişeden hareketle, Pt-BA ve Pt-NHBA yüzeylerinde yapılan deneyler, çıplak Pt yüzeyinde tekrarlanmış ve Şekil 4.41'deki voltamogram elde edilmiştir. Şekil 4.41'de Pt elektrotta $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ redoks probunun farklı pH'lardaki (pH 2-8 oranında) voltamogramları verilmiştir. Pik akımının

pH ile düzenli olarak değişmediği, farklılıkların rastgele hatalardan kaynaklandığı anlaşılmıştır.



Şekil 4.41 Çıplak platin yüzeyinde $\text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-}$ çözeltisinin farklı pH'larda CV voltamogramları

Elde edilen akım değerleri pH'ya karşı Şekil 4.42'de grafiğe geçirilmiş ve akım değerlerinde önemli bir değişim olmadığı gözlenmiştir. Fakat amin yükseltgenmesi ve diazonyum tuzu indirgenmesi yöntemi ile pik akımları değişmiştir. Bu değişim pKa değerinden düşük olan pH çözeltilerinde gitgide azalma olarak gözlenmiştir. pKa değerinden yüksek olan çözeltilerde ise pik akımlarında bir sabitlenmenin olduğu gözlenmiştir. Yani bu değişim elektrot yüzeyindeki moleküllerin proton aktarımı sonucunda oluşan yük durumunun değişmesi ile ilgilidir. Ortamın pH'sının değişmesi ile çıplak elektrodun pik akımı ve pik potansiyelleri önemli ölçüde değişmemiştir.



Şekil 4.42 Çıplak Platin elektrodunun $\text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-}$ probunu içeren değişik pH çözeltilerinde elde edilen pik akımının pH ile değişimi

5. SONUÇ

Yapılan araştırmada, diazonyum tuzu indirgenmesi ve amin yükseltgenmesi yöntemleri kullanılarak, dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal impedans spektroskopisi ve temas açısı teknikleri ile platin elektrot yüzeyinde benzoik asidin yüzey pKa değeri tespit edilmiştir.

Çizelge 5.1 ve Çizelge 5.2’de diazonyum tuzu indirgenmesi ve amin yükseltgenmesi yöntemleri kullanılarak elde edilen sonuçlar görülmektedir. Üç elektrokimyasal teknik kullanılarak elde edilen sonuçların istatistiksel testleri yapılmıştır.

Çizelge 5.1 Diazonyum tuzu indirgenmesi (Pt-BA yüzeyi) yöntemi ile bulunan benzoik asidin yüzey pKa’sı

Kullanılan Teknik	Bulunan Yüzey pKa Değeri (Pt-BA yüzeyi)
CV	$3,770 \pm 0,247$
EIS	$4,278 \pm 0,108$
Temas Açısı	$3,909 \pm 0,541$
Ortalama	$3,986 \pm 0,262$

Çizelge 5.2 Amin yükseltgenmesi (Pt-NHBA yüzeyi) yöntemi ile bulunan p-aminobenzoik asidin yüzey pKa'sı

Kullanılan Teknik	Bulunan Yüzey pKa Değeri (Pt-NHBA yüzeyi)
CV	4,121 ± 0,451
EIS	4,072 ± 0,404
Temas Açısı	5,640 ± 0,124
Ortalama	4,611 ± 0,891

Çizelge 5.1 ve Çizelge 5.2'de verilen sonuçlara göre pKa değerleri birbirine yakın çıkmıştır. DAS indirgenmesi yöntemi ile yüzey pKa'sı $3,986 \pm 0,262$ bulunmuştur. Amin yükseltgenmesi yöntemi ile yüzey pKa'sı $4,611 \pm 0,891$ bulunmuştur. Bulunan sonuçların istatistiksel olarak karşılaştırılmasında aralarında önemli bir fark olmadığı anlaşılmıştır.

Bulunan sonuçlara göre Pt-NHBA (4,611) yüzeyi ile Pt-BA (3,986) yüzeylerini karşılaştırsak, Pt-BA yüzeyi yani diazonyum tuzu indirgenmesi ile elde edilen yüzeyin pKa değeri daha düşük çıkmıştır. Bu sonuç, Pt-BA yüzeyin, Pt-NHBA yüzeyinden daha asidik olduğunu gösterir. Bunun nedeni, amin yükseltgenmesi reaksiyonunda (Pt-NHBA yüzeyi) platin elektrot, benzen halkasına -N-H grubundan bağlanır. Fakat diazonyum tuzu indirgenmesi reaksiyonunda (Pt-BA yüzeyi) platin elektrot, benzen halkasına direk bağlanır. Amin yükseltgenmesi reaksiyonunda -N-H grubu benzen halkasına elektron verici özellik göstermektedir. Bu -N-H grubundaki bu elektron verici özellik C=O grubunun yükünü etkilemekte ve asitliğin düşük çıkmasına dolayısıyla pKa değerinin yüksek çıkmasına neden olmaktadır. Başka bir deyişle, -N-H grubunun

yüzeyde bulunması, C=O grubundaki H⁺ iyonunun iyonlaşmasını güçlendirerek, asitliğin düşük çıkmasına neden olmaktadır.

Literatürde benzoik asidin sulu çözeltideki pKa değeri 4,20 olarak verilmiştir. Yapılan araştırma deneylerinde, Pt-BA yüzeyinin pKa değeri $3,986 \pm 0,262$ olarak bulunmuştur. Bu sonuç gerçek sonuca yakındır. Ayrıca p-aminobenzoik asidin sulu çözeltideki pKa değeri literatürde 4,650 olarak verilmiştir. Pt-NHBA yüzeyinin pKa değeri ise $4,611 \pm 0,891$ olarak bulunmuştur. Bulunan sonuç literatürdeki değere oldukça yakındır.

KAYNAKLAR

Anonymous. http://en.wikipedia.org/wiki/Benzoic_acid, Erisim Tarihi:30/05/2007.

Anonymous. http://en.wikipedia.org/wiki/Para-aminobenzoic_acid, Erisim Tarihi:
30/05/2007.

Anonymous. http://www.bmrb.wisc.edu/metabolomics/standards/4_aminobenzoic_acid
Erisim Tarihi:30/05/2007.

Anonymous. <http://www.zirchrom.com/organic>, Eriřim Tarihi: 06/11/2007

Baranton, S. and Belanger, D. 2005. Electrochemical Derivatization Of Carbon Surface
By Reduction Of In Situ Generated Diazonium Cations. J. Phys. Chem
B., 2005, 109, 24401-24410.

Bard, A.J. and Faulkner, L.R. 2001. Electrochemical Methods, 2nd Ed, John Wiley and
Sons, Inc. New York.

Bard, A.J. 1994. Integrated Chemical Systems, Wiley-Inderscience, New York.

Başer, B. 2007. Kitosan Üzerine Tarak Tipi Aşılanmış Poli(N,N- Dimetilakrilamit) Ve
Poli(Akrilamit) Hidrojellerinin Hazırlanması Ve DNA Adsorpsiyonunda
Kullanımı. Yüksek Lisans Tezi. Gazi Üniversitesi. 97 s., Ankara.

Bryant, M.A. and Crooks, R.A. 1992. Determination of Surface pK_a Values of Surface-
Confined Molecules Derivatized with pH-Sensitive Pendant Groups.
Langmuir, 1993, 9, 385-387

Chatelier, R., Drummond, C. and Chan, D. 1995. Theory Of Contact Angles And The
Free Energy Of Formation Of Ionizable Surfaces: Application To
Heptylamine Radio-Frequency Plasma-Deposited Films. Langmuir,
1995, 11, 4122-4128.

Cheng, Q. and Brajter-Toth, A. 1996. Permselectivity, Sensitivity, and Amperometric
pH Sensing at Thioctic Acid Monolayer Microelectrodes. Anal. Chem.,
68, 4180-4185.

- Çaykara, T., Taş eserlerinin korunmasında poli(trietoksi vinil silan-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin kullanımı, Doktora tezi, H.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 28-33 (1996).
- Demirci, S. 2005. Sodyum Aljinat'ın Poli(Vinil Alkol), Poli(N-Vinil-2-Pirolidon), Poli(Etilen Oksit) İle İnterpolimer Komplekslerinin Hazırlanması Ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi. Gazi Üniversitesi. 104 s., Ankara
- Delamar, M., Desarmot, G., Fagebaume, O., Hitmi, R. and Pinson, J. 1997. Modification of carbon fiber surfaces by electrochemical reduction of aryl diazonium salts: Application to carbon epoxy composites, Carbon, 35, 801-807.
- Downard, A.J. and Prince, M. 2001. Barrier Properties Of Organic Monolayers On Glassy Carbon Electrodes. Langmuir, 17, 5581-5586.
- Erdoğan, G. 2006. Elektrot Yüzeylerine Tutturulmuş Organik Moleküllerin Elektrokimyasal Tekniklerle pKa Değerlerinin Tayini. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi. 111 s., Ankara.
- Faulon, C., Duhal, N., Lacroix-Callens, B., Vaccher, C., Bonte, J.P. and Goossens, J.F. 2007. European Journal of Pharmaceutical Science, 31, 165-171.
- Godínez, L. A., Castro, R. and Kaifer, A.E. 1996. Adsorption of Viologen-Based Polyelectrolytes on Carboxylate-Terminated Self-Assembled Monolayers. Langmuir, 12, 5087-5092.
- Hu, K. and Bard, A.J. 1997. Use of Atomic Force Microscopy for the Study of Surface Acid-Base Properties of Carboxylic Acid-Terminated Self-Assembled Monolayers. Langmuir, 13, 5114-5119
- Kim, K. and Kwak, J. 2001. Faradaic impedance titration of pure 3-mercaptopropionic acid and ethanethiol mixed monolayers on gold. Journal of Electroanalytical Chemistry, 512, 2001, 83-91
- Kotkar, R. and Srivastava, A.K. 2006. Voltammetric Determination of Para-Aminobenzoic Acid Using Carbon Paste Electrode Modified With Macrocyclic Compounds. Sensors and Actuators B. 119, 524-530.

- Li, X., Wan Y. and Sun C. 2004. Covalent modification of a glassy carbon surface by electrochemical oxidation of *p*-aminobenzene sulfonic acid in aqueous solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 569 2004, 79–87.
- Morita, K., Yamaguchi, A. and Teramae, N. 2003. Electrochemical Modification Of Benzo-15-Crown-5 Ether On a Glassy Carbon Electrode For Alkali Metal Cation Recognition. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 563, 249-255.
- Sabatani, E., Boulakia, J. and Rubinstein, I. 1993. Thioaromatic Monolayers on Gold: A New Family of Self -Assembling Monolayers. *Langmuir*, 9, 2914-2981.
- Saby, C., Ortiz B., Champagne G. and Belanger, D. 1997. Electrochemical modification of glassy carbon electrode using aromatic diazonium salts. 1. Blocking effect of 4-nitrophenyl and 4-carboxyphenyl groups. *Langmuir*, 13, 6805-6813.
- Salimi, A., Eshghi, H., Sharghi, H., Golabi, S.M. and Shamsipur, M. 1999. Electrocatalytic Reduction Of Dioxygen At The Surface Of Glass Carbon Electrodes Modified By Some Anthraquinone Substituted Podands. *J.Electroanal.*, 11, 114.
- Shweiss. R., Werner, C. and Knoll. 2003. Impedance Spectroscopy Studies of Interfacial Acid-Base Reactions of Self-Assembled Monolayers. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 540, 145-151.
- Skoog, D., Holler, F.J. and Nieman, T. A. 1998. *Principles of Instrumental Analysis*. Saunders College Publishing, 849, United States of America.
- Sugihara, K. and Shimazu, K. 2000. Electrode Potential Effect on the Surface pK_a of a Self-Assembled 15-Mercaptohexadecanoic Acid Monolayer on a Gold/Quartz Crystal Microbalance Electrode. 2000, 16, 18
- Ortiz, B., Saby, C., Champagne, G.Y and Belanger, D. 1998. electrochemical modification of a carbon electrode using aromatic diazonium salts. 2. electrochemistry of 4-nitrophenyl modified glassy carbon electrodes in aqueous media. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 455, 75-81.

- Ozdemir, N. 2006. Camsı Karbon Ve Platin Elektrotların Bazı Aromatik Aminlerle Elektrokimyasal Modifikasyonu Ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi. 83 s., Ankara.
- Takahashi, S. and Anzai, J. 2005. Phenylboronic Acid Monolayer-Modified Electrodes Sensitive to Sugars. *Langmuir*, 21, 5102-5107.
- Yang, G., Shen, Y., Wang, M., Chen, H., Liu, B. and Dong, S. 2005. Copper hexacyanoferrate multilayer films on glassy carbon electrode. *Talanta*, 68 741-747.
- Yıldız, A., Genç, Ö. ve Bektaş, S. 1997. Enstrümantal Analiz Yöntemleri. Hacettepe Üniversitesi, 506, Ankara.
- Zhao, J., Luo, L., Yang, X., Wang, E. and Dong, S. 1999. Determination of Surface pK_a of SAM Using an Electrochemical Titration Method. *Laboratory of Electroanalytical Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, P.R.China*, 1108-1111.
- Zhang, H., Zhang, H., Xin, H., Zhu, T., Liu, Z. 1999. Study On Surface Dissociation Properties of 6-(10-mercaptodecaoxyl)quinoline Self-Assembled Monolayer On Gold By Chemical Force Titration. *Material Science and Engineering*, C 8- 9, 191-194.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı :Seçil TEKİN

Doğum Yeri :Giresun

Doğum Tarihi :15/10/1981

Medeni Hali :Bekar

Yabancı Dil :İngilizce

Eğitim Durumu

Lise :Giresun Lisesi (Yabancı Dil Ağırlıklı) (1995-1999)

Üniversite :Hacettepe Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü
(İngilizce) (1999-2004)

Yüksek Lisans :Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim
Dalı (2005-2008)

Çalıştığı Kurumlar

- Tekin Kolonya LTD. ŞTİ (2004-2006)
- Nobel İlaç Sanayi, Farmasötik Araştırma Geliştirme Merkezi A.Ş. (2006-)