

0

**POLİPİROLÜN
ELEKTROKİMYASAL
KATI-FAZ EKSTRAKSİYON
KOLONU OLARAK KULLANIMI**

Betül ERCAN
Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı
Ağustos- 2006

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

POLİPİROLÜN ELEKTROKİMYASAL KATI-FAZ EKSTRAKSİYON KOLONU OLARAK KULLANIMI

Betül ERCAN

**Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı**

**Danışman: Doç. Dr. Yücel ŞAHİN
2006, 97 sayfa**

Bu çalışmada polipirol, bazı anyon ve katyonların elektrokimyasal katı-faz ekstraksiyonunda ekstraksiyon kolonu olarak kullanılmıştır. Anyon ve katyonların ekstraksiyonunda kullanılan polipirol elektrokimyasal olarak sentezlenmiştir. Klorür, nitrit ve nitrat anyonlarının elektrokimyasal ekstraksiyonu için polipirol, kalsiyum ve magnezyum iyonlarının elektrokimyasal ekstraksiyonu için aşırı yükseltgenmiş sülfolanmış polipirol kullanılmıştır. Ekstrakte edilen iyonların analizleri iletken dedektörlü iyon kromatografisi sistemiyle gerçekleştirilmiştir. Her iki polimerin de iyonlara karşı olan ekstraksiyon profilleri incelenmiştir. Optimizasyon çalışmaları yapılarak uygun koşullar saptandıktan sonra her iki elektrot da kullanılarak eşzamanlı anyon ve katyon ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir. Eşzamanlı elektrokimyasal anyon-katyon ekstraksiyonunda polipirolün anot ve aşırı yükseltgenmiş polipirolün de uygun bir katot olduğu sonucuna varılmıştır. Uygulamaya yönelik olarak yapılan çalışmada Eskişehir şebeke, kalabak ve porsuk nehri su örneklerinde eşzamanlı anyon-katyon ekstraksiyonu ile su saflaştırma işlemi gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: İletken Polimerler, Polipirol, Aşırı Yükseltgenmiş Sülfolanmış Polipirol, Elektrokimyasal Katı-faz Ekstraksiyonu, Su Saflaştırma

ABSTRACT

Master of Science Thesis

USING OF POLYPYRROLE AS AN ELECTROCHEMICAL SOLID-PHASE EXTRACTION COLOUMN

Betül ERCAN

**Anadolu University
Graduate School of Sciences
Chemistry Program**

**Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Yücel ŞAHİN
2006, 97 pages**

In this study, polypyrrole was used as an extraction column in electrochemical solid-phase extraction of some anions and cations. Polypyrrole, used in extraction of anions and cations, was synthesized electrochemically. Polypyrrole was used in the electrochemical extraction of chloride, nitrite and nitrate and over-oxidized sulfonated polypyrrole was used in electrochemical extraction of calcium and magnesium ions. Extracted ions were determined by ion chromatographic system with conductivity detector. Extraction profiles of both of two polymers according to ions were investigated. Both of two electrodes was used in-situ anion and cation extraction after suitable conditions determined by optimization studies. Using of polypyrrole and over-oxidized sulfonated polypyrrole as a suitable anode and cathode for in-situ electrochemical extraction of anion and cation was determined. Water purification process was carried out in Eskişehir tap, kalabak and Porsuk river water samples by in-situ anion-cation extraction as an application study.

Keywords: Conducting Polymers, Polypyrrole, Overoxidized Sulfonated Polypyrrole, Electrochemical Solid Phase Extraction, Water Purification

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince bilgisiyle beni yönlendiren değerli vakitlerini benimle paylaşan Danışman Hocam Sayın Doç. Dr. Yücel ŞAHİN'e

Çalışmalarım boyunca bölümümüz imkanlarından yararlanmamı sağlayan ve manevi desteğini hep yanımda hissettiğim Bölüm Başkanımız Sayın Prof. Dr. Lale ZOR'a

Bilgi, deneyim ve emeklerini benden esirgemeyen değerli hocam Sayın Yard. Doç. Dr. Mutlu ŞAHİN'e

Deneysel çalışmalarım süresince yardımlarından dolayı Levent ÖZCAN ve Ali ÖZCAN'a

Çalışmalarım süresince anlayış ve yardımlarından dolayı Murat ERDEM, Bilge ERDEM, Özer GÖK ve manevi desteklerinden dolayı arkadaşlarım İlker AVAN, E. Mine ÖNCÜ, Sibel BÜYÜKTİRYAKİ ve Rüstem KEÇİLİ'ye

Beni yetiştiren aileme, bu çalışma süresince gösterdiği sabır ve anlayışı için nişanlım İlhan USTA'ya teşekkür ederim.

Betül ERCAN

Ağustos-2006

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. İLETKEN POLİMERLER	4
2.1. İletken Polimerlerde İletkenlik Teorisi.....	7
2.2. İletken Polimerlerin Sentezi	8
2.3. İletken Polimerlerin Karakterizasyonu.....	11
2.4. İletken Polimerlerin Katkılamaya İşlemleri ve Katkı maddeleri	12
2.5. Polianilin	15
2.6. Poliasetilen	17
3. POLİPİROL	18
3.1. Pirolün Kimyasal ve Elektrokimyasal Sentezi	18
3.2. Aşırı Yükseltgenmiş Polipirol	21
3.4. Polipirolün Su Saflaştırmada Kullanımı.....	24
4. KATI-FAZ EKSTRAKSİYONU	26
4.1. Katı-faz Mikroekstraksiyonu.....	27
4.2. Ekstraksiyon Teorisi.....	28
4.3. Katı-faz Mikroekstraksiyonu	29
4.4. Katı-faz Mikroekstraksiyonunda İletken Polimerlerin Kullanımı	29
4.5. Elektrokimyasal Katı-faz Mikroekstraksiyonu	31

5. İYON KROMATOĞRAFİSİ	33
5.1. İyon Değişim Mekanizması.....	35
5.2. Sabit Faz	36
5.3. Hareketli Faz	37
5.4. Suppresor	37
5.5. İyon Kromatografisi Dedektörleri	39
5.5.1. İletkenlik dedektörleri	39
5.5.2. UV- görünür bölge dedektörleri	40
5.5.3. Optik dedektörler	40
5.5.4. Potansiyometrik dedektörler	41
5.5.5. Kırılma indisi dedektörleri	42
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	43
6.1. Anyonların Elektrokimyasal Katı-faz Ekstraksiyonu.....	43
6.1.1. Kullanılan kimyasallar	43
6.1.2. Kullanılan cihazlar	44
6.1.3. Kullanılan elektrokimyasal yöntemler	44
6.1.4. Stok çözeltiler	45
6.1.5. Polimer elektrodun hazırlanması	45
6.1.6. İyon kromatografisi koşulları.....	43
6.2. Katyonların Elektrokimyasal Katı-faz Ekstraksiyonu.....	47
6.2.1. Kullanılan kimyasallar	47
6.2.2. Kullanılan cihazlar	48
6.2.3. Stok çözeltiler	48
6.2.4. Polimer elektrotların hazırlanması	49
6.2.5. İyon kromatografisi koşulları.....	49
6.3. Su Örneklerinin Hazırlanışı.....	50
7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	51
7.1. Pirolün Elektrokimyasal Davranışı	51
7.2. Anyonların Elektrokimyasal Katı-faz Ekstraksiyonu.....	52

7.2.1. Klorür iyonlarının elektrokimyasal katı-faz ekstraksiyonu	52
7.2.2. Nitrit iyonlarının elektrokimyasal katı-faz ekstraksiyonu	59
7.2.3. Nitrat iyonlarının elektrokimyasal katı-faz ekstraksiyonu	64
7.2.4. Anyon karışımını elektrokimyasal katı-faz ekstraksiyonu	71
7.3. Eşzamanlı Anyon ve Katyon Elektrokimyasal katı-faz ekstraksiyonu	75
KAYNAKLAR	91

ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1.	İletken polimerlerin iletkenliklerinin metal, yarı iletken ve yalıtkanlarla karşılaştırılması.....	5
2.2.	Bazı iletken polimerlerin kimyasal yapıları.....	6
2.3.	Konjugasyon hatalarının poliasetilen üzerinde gösterimi.....	8
2.4.	Elektrokimyasal çalışma hücresi.....	10
2.5.	Polianilin'in yükseltgenme formları	16
3.1.	Pirolün elektrokimyasal polimerizasyonu için önerilen reaksiyon mekanizması	19
3.2.	Nötral (katkılanmamış) polipirol yapısı	19
3.3.	Polipirolün yükseltgenmiş yapısı(bipolaron).....	20
3.4.	Polipirolün yükseltgenme-indirgenme mekanizması.....	20
4.1.	Katı faz ekstraksiyonunda gerçekleşen basamaklar.....	27
4.2.	Basit bir SPME cihazı.....	28
5.1.	İyon kromatografisi cihazının ana bileşenleri	34
5.2.	Suppressor ile elüsyon	38
5.3.	A ⁻ anyonunun bir anyon ayırma kolonundan gözenekli membran suppressore doğru akışı.....	39
6.1.	a) Dönüşümlü voltametri çalışmada çalışma elektroduna uygulanan gerilim programı, b) Bu gerilim taramasına karşı gözlenen akım değişimi.....	44
6.2.	Elektrokimyasal hücrenin (a) yandan, ve (b) üstten görünüşü	46
7.1.	0.1 M LiClO ₄ -0.1 M pirol çözeltisinde +0.90 V sabit gerilimde biriktirilen filmin boş çözelti voltamogramı.....	52
7.2.	Klorür iyonu için kalibrasyon grafiği	54
7.3.	Klorür iyonlarının polipirol elektrot yüzeyinde birikmesi için uygulanan gerilim ile pik alanı arasındaki ilişki	54
7.4.	Klorür iyonlarının polipirol elektrot yüzeyinde birikme süresi ile pik alanı arasındaki ilişki	55
7.5.	Klorür iyonlarının polipirol elektrot yüzeyinden geri bırakılmasında uygulanan gerilim ile pik alanı arasındaki ilişki	56

7.6.	Klorür iyonlarının polipirol elektrot yüzeyinden geri bırakılma süresi ile pik alanı arasındaki ilişkisi.....	57
7.7.	Klorür iyonlarının polipirol elektrot yüzeyinde birikmesinde pH etkisi.....	58
7.8.	Nitritin elektrokimyasal davranışı.....	59
7.9.	Nitrit iyonu için kalibrasyon grafiği	60
7.10.	Nitrit iyonlarının polipirol elektrot yüzeyinde birikmesi için uygulanan gerilim ile pik alanı arasındaki ilişki	60
7.11.	Nitrit iyonlarının polipirol elektrot yüzeyinde birikme süresi ile pik alanı arasındaki ilişki	61
7.12.	Nitrit iyonlarının polipirol elektrot yüzeyinde birikme süresi ile pik alanı arasındaki ilişki.....	62
7.13.	Nitrit iyonlarının polipirol elektrot yüzeyinden geri bırakılma süresi ile pik alanı arasındaki ilişkisi	63
7.14.	Nitrit iyonlarının polipirol elektrot yüzeyinde birikmesine birikme ortamı pH'nın etkisi.....	64
7.15.	Nitrat iyonu için kalibrasyon grafiği	65
7.16.	Nitrat iyonlarının polipirol elektrot yüzeyinde birikmesi için uygulanan gerilim ile pik alanı arasındaki ilişki	66
7.17.	Nitrat iyonlarının polipirol elektrot yüzeyinde birikme süresi ile pik alanı arasındaki ilişki	67
7.18.	Nitrat iyonlarının polipirol elektrot yüzeyinden geri bırakılma gerilimi ile pik alanı arasındaki ilişki	68
7.19.	Nitrat iyonlarının polipirol elektrot yüzeyinden geri bırakılma süresi ile pik alanı arasındaki ilişkisi	69
7.20.	Nitrat iyonlarının polipirol elektrot yüzeyinde birikmesine birikme ortamı pH'nın etkisi.....	70
7.21.	Klorür iyonları için klorür, nitrit ve nitrat iyonlarının birlikte bulunduğu ortamda birikme gerilimi ile pik alanı arasındaki ilişki.....	73

7.22.	Nitrit iyonları için klorür, nitrit ve nitrat iyonlarının birlikte bulunduğu ortamda birikme gerilimi ile pik alanı arasındaki ilişki	73
7.23.	Nitrat iyonları için klorür, nitrit ve nitrat iyonlarının birlikte bulunduğu ortamda birikme gerilimi ile pik alanı arasındaki ilişki.....	74
7.24.	PPy yüzeyinde anyon değişim prosesi	76
7.25.	SPPy yüzeyindeki sülfür gruplarının şematik gösterimi.....	77
7.26.	Magnezyum iyonu için kalibrasyon grafiği	79
7.27.	Kalsiyum iyonu için kalibrasyon grafiği	79
7.28.	OSPPy elektrodun karşıt (katot) veya çalışma (anot) elektrodu olduğu çalışmalarda kalsiyum iyonlarına karşı seçiciliği	80
7.29.	OSPPy elektrodun karşıt (katot) veya çalışma (anot) elektrodu olduğu çalışmalarda magnezyum iyonlarına karşı seçiciliği	81
7.30.	PPy elektrodun karşıt veya çalışma elektrodu olduğu çalışmalarda nitrat iyonlarına karşı seçiciliği.....	83
7.31.	PPy elektrodun karşıt veya çalışma elektrodu olduğu çalışmalarda klorür iyonlarına karşı seçiciliği.....	83
7.32.	Eskişehir kalabak suyu (anyon analizi)	87
7.33.	Eskişehir kalabak suyu (katyon analizi)	87
7.34.	Eskişehir şebeke suyu (anyon analizleri)	88
7.35.	Eskişehir şebeke suyu (katyon analizleri)	88
7.36.	Porsuk nehri (Şehir merkezi anyon analizleri)	89
7.37.	Porsuk nehri (Şehir merkezi katyon analizleri)	89

ÇİZELGELER DİZİNİ

2.1	Bazı aromatik bileşiklerin yükseltgenme potansiyelleri	9
2.2	Bazı katkılama maddeleri	13
2.3	Bazı iletken polimerlerin maksimum katkılama seviyeleri	14
7.1	Optimum koşullarda ekstrakte edilen klorür iyonlarının ppm cinsinden miktarı.....	58
7.2	Optimum koşullarda ekstrakte edilen nitrit iyonlarının ppm cinsinden miktarı	64
7.3	Optimum koşullarda ekstrakte edilen nitrat iyonlarının ppm cinsinden miktarı	70
7.4	Anyon ekstraksiyonunda elde edilen optimizasyon sonuçları	71
7.5	Anyon karışımında optimum birikme geriliminde ekstra edilen anyon miktarları.....	74
7.6	OSPPy elektrodun çalışma ve karşıt elektrot olduğu çalışmalarda kalsiyum ve magnezyum iyonlarına ait ppm cinsinden ekstraksiyon miktarları	82
7.7	PPy elektrodun çalışma ve karşıt elektrot olduğu çalışmalarda klorür ve nitrat iyonlarına ait ppm cinsinden ekstraksiyon miktarları	84
7.8	Eskişehir kalabak suyuna uygulanan eşzamanlı elektrokimyasal ekstraksiyon işlemi sonucu desorbe olan iyonlara ait veriler (N=3, % 95 Güven aralığı).....	85
7.9	Eskişehir şebeke suyuna uygulanan eşzamanlı elektrokimyasal ekstraksiyon işlemi sonucu elde edilen iyonlara ait veriler (N=3, % 95 Güven aralığı)	85
7.10	Eskişehir Porsuk nehri su örneğine uygulanan eşzamanlı elektrokimyasal ekstraksiyon işlemi sonucu elde edilen iyonlara ait veriler (N=3, % 95 Güven aralığı)	86

SİMGELER VE KISALTMALAR

PPy:	Polipirol
OSPPy:	Aşırı yükseltgenmiş sülfolanmış polipirol
SPPy:	Sülfolanmış polipirol
Pfu:	Polifuran
PT:	Politiyofen
IR:	Infrared Spektroskopisi
NMR:	Nükleer Manyetik Rezonans
AFM:	Atomic Force Microscopy
SPE:	Katı-faz Ekstraksiyonu
SPME:	Katı-faz Mikroekstraksiyonu
GC:	Gaz Kromatografisi
EC-SPME:	Elektrokimyasal Katı-faz Mikroekstraksiyonu
<i>t</i> :	Süre (dk.)
<i>E</i> :	Gerilim (V)

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Bir önderiştirme ve ekstraksiyon yöntemi olan katı-faz ekstraksiyonu uçucu ve yarı-uçucu bileşiklere kolayca uygulanırken polar ve iyonik türlere uygulanması, kullanılan katı-fazların nötral yüke sahip olmalarından dolayı sınırlanmaktadır. Bu sınırlama katı-faz yüzeyinin kimyasal modifikasyonu ya da kompleksleştirici ajanların kullanılmasıyla aşılabilir. Ancak bu işlemler pahalı ve toksik reaktifler gerektirmekle beraber zaman alıcıdır. Son yıllarda iyonik türlerin ekstraksiyonunda katı-faz olarak iletken polimerlerin kullanılması ümit verici bir alternatif olmuştur (Wu ve Pawlsizyn 2004). Elektrokimyasal katı-faz ekstraksiyon yönteminde analitin katı faz yüzeyinde biriktirilme ve geri bırakılma profilleri oldukça önemlidir. Basit ve yaygın bir yöntem olması nedeniyle katı-faz ekstraksiyonunu mikro ve yarımikro matriks derişimleri için uygun bir hale getirmektedir.

Katı- faz ekstraksiyonun iletken polimerlerle birleştirilmesi oldukça yeni bir uygulamadır. İletken polimerlerin bu yöntemde kullanılmasının nedeni, analitin ekstraksiyon ve desorbsiyonunun katı-faza uygulanan gerilimle kolayca kontrol edilebiliyor olmasıdır. Ayrıca iletken polimerler ile katı-faz ekstraksiyon yönteminin birleştirilmesiyle ekstraksiyon ve desorbsiyon işlem süresi oldukça kısadır.

İletken polimerler arasında polipirol çevresel kararlılığı, kolay sentezlenebilmesi ve yüksek iletkenliğe sahip olması nedeniyle yaygın bir ilgi görmektedir. İletken polimerlerin yapıları değiştiğinde özelliklerinin ve uygulama alanlarının da tamamen değiştiği bilinmektedir. İletken polimer sentezinde elektrokimyasal polimerizasyonun kimyasal polimerizasyona göre önemli bir avantajı da bu tür yapı değişikliklerinde kendini göstermektedir. İletken polimerlere uygulanan akım veya gerilim kontrol altında tutulduğunda polimerin özellikleri de tamamen değişmektedir. Böylece kendisine farklı uygulama alanları bulabilmektedir. Bu çalışmada kullanılan PPy filmi anodik gerilimde elde edildiği için yüzeyi pozitif yüklü olup anyonlara karşı seçicilik göstermektedir. Bu işlemin tersi düşünüldüğünde yani PPy'nin yüzeyi negatif hale getirildiğinde uygulama alanı anyonlar için değil katyonlar için seçici bir elektrot haline gelmektedir. PPy

yüzeyinde bulunan negatif yükler anyonları iterek elektrot yüzeyine yaklaşmasını engellerler ve yüzeydeki negatif yük ne kadar fazla olursa bu etkileşim o kadar kuvvetli olur. Anyonlar için kullanılmayan bu elektrotlar katyonlar için uygun bir malzeme haline dönüşmüştür. Negatif yüklü bir PPy filmi çalışma elektroduna katodik gerilim uygulanarak elde edilebilir (negatif katkılama). Fakat negatif katkılanmış polimer havanın oksijenine karşı oldukça kararsızdır ve belirli bir süre sonra kendiliğinden yükseltgenerek nötral veya pozitif hale dönüşür. Yüzeyi negatif hale dönüştürmenin bir başka yolu da polimere aşırı gerilim uygulamaktır. Bu işleme “aşırı yükseltgeme” (over-oxidation) ve elde edilen polimere de “aşırı yükseltgenmiş polimer” adı verilir. Aşırı yükseltgenme esnasında gerçekleşen mekanizma tam olarak aydınlatılamamasına rağmen polimer yüzeyinde hidroksil ve karboksilik asit gibi negatif yüklü fonksiyonel grupların olduğu polimerin iletkenliğinin ve elektronegatifliğinin azaldığı kabul edilir. Bu tür polimerlerin katyonlara karşı seçicilik göstermesi bu kabulleri doğrulamaktadır. Elektrot yüzeyinde ne kadar çok negatif yüklü gruplar bulunursa katyonlara verdiği cevap da o kadar iyi olur.

Yükseltgenmiş yapıdaki PPy'nin birçok anyon seçici elektrot ve sensör çalışmaları bulunmaktadır. Bununla beraber PPy elektrotların elektrokimyasal katı-faz ekstraksiyon kolonu olarak kullanımına literatürde çok fazla rastlanmamaktadır. Özellikle anyonlar için elektrokimyasal ve iyon kromatografisini içeren hibrit sistemi ile ilgili herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. Bu açıklığı bir derece kapatabilmek için bu çalışmada Cl^- , NO_2^- ve NO_3^- iyonlarının hem tek başlarına hem de bir arada buldukları ortamda elektrokimyasal katı-faz ekstraksiyonu ve iyon kromatografi analizlerinin bir arada yürütülmesi planlanmaktadır. PPy yüzeyine negatif yüklü gruplar eşzamanlı olarak bağlanarak yüzeyin negatif yük kapasitesi artırılabilir böylece katyonlara seçici yapılar elde edilebilir. Örneğin sulfolanmış ve aşırı yükseltgenmiş polipirrolün (OSPPy) katyonlara karşı seçici olduğu literatürde yer almaktadır.

PPy elektrodun anyonlara, OSPPy elektrodun katyonlara karşı seçicilik göstermesinden dolayı her iki elektrodun da kullanılarak eşzamanlı anyon ve katyon ekstraksiyonunda kullanılabileceği düşünülmüştür. Buna benzer bir

Çalışma literatürde bulunmamaktadır. Bu alışmada, OSPPy elektrodun katot ve PPy elektrodun ise anot malzemesi olarak kullanılması planlanmaktadır. Ayrıca elektrotlar ters çevrilerek performans karşılaştırılması da yapılacaktır (PPy katot, OSPPy anot). Çalışmanın bu bölümündeki ana amaç, suda bulunan anyon ve katyonları eşzamanlı elektrokimyasal olarak ortamdan uzaklaştırarak deiyonize kalitesinde su elde etmektir. Su saflaştırma amaçlı eş zamanlı ekstraksiyon çalışması literatürde yer almamakta olup bu çalışma ilk kez tarafımızdan gerçekleştirilecektir.

Polimer yüzeyinde ekstrakte edilen anyon ve katyonların analizleri iletkenlik dedektörlü iyon kromatografisi sistemiyle yapılacaktır. Uygulamaya yönelik tasarlanan çalışmada bazı su örneklerine su saflaştırma amaçlı eşzamanlı anyon ve katyon ekstraksiyon işlemi uygulanması planlanmıştır.

2. İLETKEN POLİMERLER

Polimerler, iyot katkılanmış poliasetilenin nötr poliasetilene göre daha fazla iletkenlik gösterdiğinin bulunmasına kadar yalıtkan olarak düşünölmekteydi. Bu buluş Shirakawa ve arkadaşları tarafından yayınlanmış ve bu çalışmanın sonucunda 2000 yılında kimya alanında Nobel ödölü kazanmışlardır.

Yük transferini sağlayan organik bileşikler (yük transfer kompleksleri) üç gruba ayrılırlar. Bunlar; iyon radikal tuzları, organometalik türler ve konjuge organik polimerlerdir. Elektroaktif iletken polimerler daha önce sadece inorganik sistemlerde bulunan elektriksel ve optik özellikler sergilerler. İletken polimerler silikon gibi inorganik kristal yarı iletkenlerden moleküler yapıda bulunmaları açısından farklılık gösterirler (Duke ve Shein 1980).

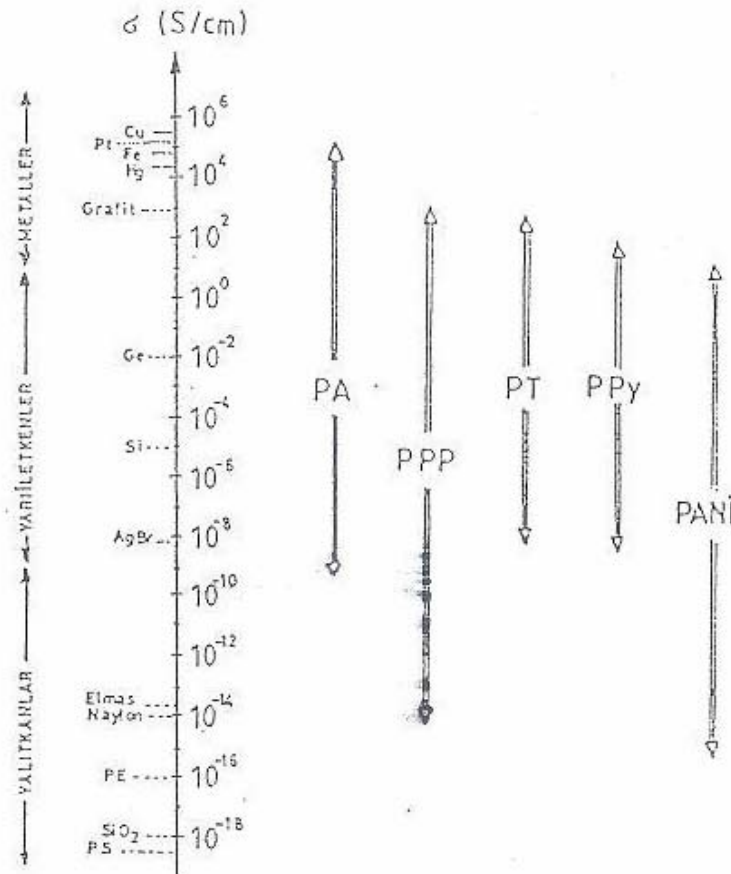
İletken polimerler konjuge π -elektron iskeletine sahip olmasından dolayı elektriksel iletkenlik, düşük enerjili optik geçiş, düşük iyonlaşma potansiyeli ve yüksek elektron affinitesi gibi elektronik özelliklere sahiptirler. Yüksek iletkenlik özelliğine sahip olan bu malzemeler sentetik metal olarak da adlandırılırlar (Gerard ve ark. 2002).

İlk konjuge polimer, 1975 yılında sentezlenen, metalik iletkenliğe sahip olan ve 0,29 K'de süper iletken özellik gösteren politiazil (SN)_x'dir. Ancak polimerleri iletken özelliklerinden dolayı kullanma fikri Shirakawa ve arkadaşlarının 10³ S/cm iletkenlik gösteren transpoliasetileni (CH)_x sentezlemeleri ile ortaya çıkmıştır. O zamadan bu yana π -elektron konjuge yapısına sahip polianilin (PANI), polipirol (PPy), politiyofen (PT), polifuran (Pfu), poli(fenilen) ve polikarbazol gibi iletken polimerler birçok uygulamada kullanılmak üzere sentezlenmiştir (Saxena ve ark. 2003).

Temel araştırmalar ve iletken polimerlerle ilgili olası uygulamaların değerlendirildiği akademik ve endüstriyel laboratuvarların sayısının artması bu alanın disiplinlerarası olduğunu göstermektedir. İletken organik moleküllerin güneş enerji sistemlerinde, pillerde, elektrokromik cihazlarda ve sensörlerdeki uygulamaları çok fazla ilgi çekmiştir. Poliasetilen, politiyofen, poliindol, polipirol ve polianilin gibi birçok iletken polimer doldurulabilir pillerde elektrot malzemesi olarak kullanılabilir (Saraswathi ve ark 1999). İletken polimerlerden yapılan piller

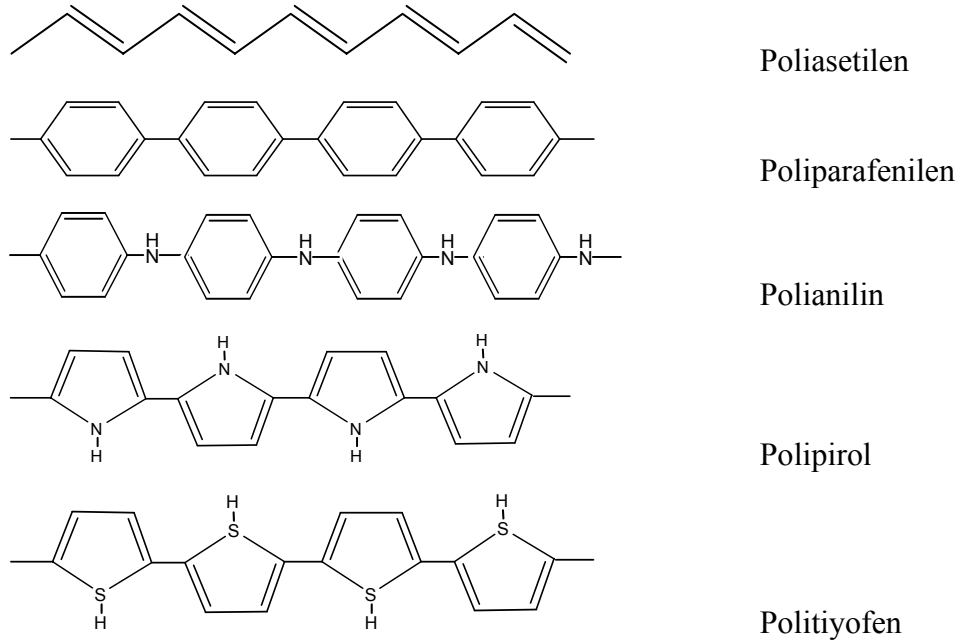
daha uzun ömürlüdür, şarj edilebilir ve 50 mA/cm^2 üzerinde akım yoğunluğu, 10 Watt-h/kg enerji yoğunluğu oluştururlar. Politiyofenler uygulanan gerilime göre kırmızıdan maviye renk değiştirirler. Değişen renk birkaç saat kalır ve bu polimerler optik hafıza elementi olarak kullanılırlar (Kumar ve ark. 1998). Gazard (1986), iletken poliheterosiklik maddelerin elektrokromik cihazlarda ve termal smart pencerelerde kullanılabileceğini bildirmişlerdir. Nörotransmitterlerde PPy filmleri beyine ilaç salım sistemi (kontrollü ilaç salınımı) olarak kullanılmıştır (Zinger ve Miller 1984). Bunun dışında iletken polimerler diyot, kapasitör, transistör olarak kullanılır. Polianilin Hitachi- maxell tarafından 4MB'lık baryum ferrit disklerin antistatik kaplamaları için kullanılmıştır (Friend 1993).

Bazı iletken polimerlerin iletkenliklerinin karşılaştırılması Şekil 2.1'de verilmiştir.



Şekil 2.1 İletken polimerlerin iletkenliklerinin metal, yarı iletken ve yalıtkanlarla karşılaştırılması. PA: poliasetilen, PE: polietilen, PS: polistiren, PPP: poliparafenilen, PT: politiyofen, PANI: polianilin, PPy: polipirol

Hava kirliliğini önlemek, zehirli gazları en düşük seviyede tutmak için birçok basit ve ucuz yarı iletken oksit gaz sensörleri yapılmıştır. Fakat yarıiletken oksit film sensörler 300 °C 'de etkili olmaktadır. Bu problemle başa çıkabilmek için yeni malzemeler geliştirilmiştir. Yapılan çalışmalarda vakumla oluşturulmuş polianilin ince filmlerinin gaz sensörü özelliği gösterdiği görülmüştür (Dhavan 1997). Metal-polimer etkileşimi, elektriksel iletkenlik, optik absorpsiyon ve elektriksel kapasitans, gaz moleküllerinin varlığından etkilenmektedir. Bu sonuçlar CO, NH₃, HCl ve HCN gibi gazlara karşı sensörlerin geliştirilmesine öncülük etmiştir. Polianilin temelli gaz sensörleri ucuz ve bu gazlara karşı yeterli miktarda seçicidir. Polifuran ve politiyofen de nem sensörü, radyasyon dedektörü ve gaz sensörü olarak kullanılmaktadır. Perklorat katkılanmış polifuranın iletkenliği % 10-80 oranında nem varlığında 10⁻⁸ ile 10⁻² S/cm arasında değişmektedir. Benzer değişim polipirol filmlerinin iletkenliklerinin NO₂ ve CO zehirli gazlarının varlığında gözlenmiştir. Sensörler aynı zamanda HCl katkılanmış polibenzil ve poliporgilamin kullanılarak hazırlanabilir (Kumar ve Sharma 1998). Bazı iletken polimerlerin genel yapıları Şekil 2.2'de görülmektedir.

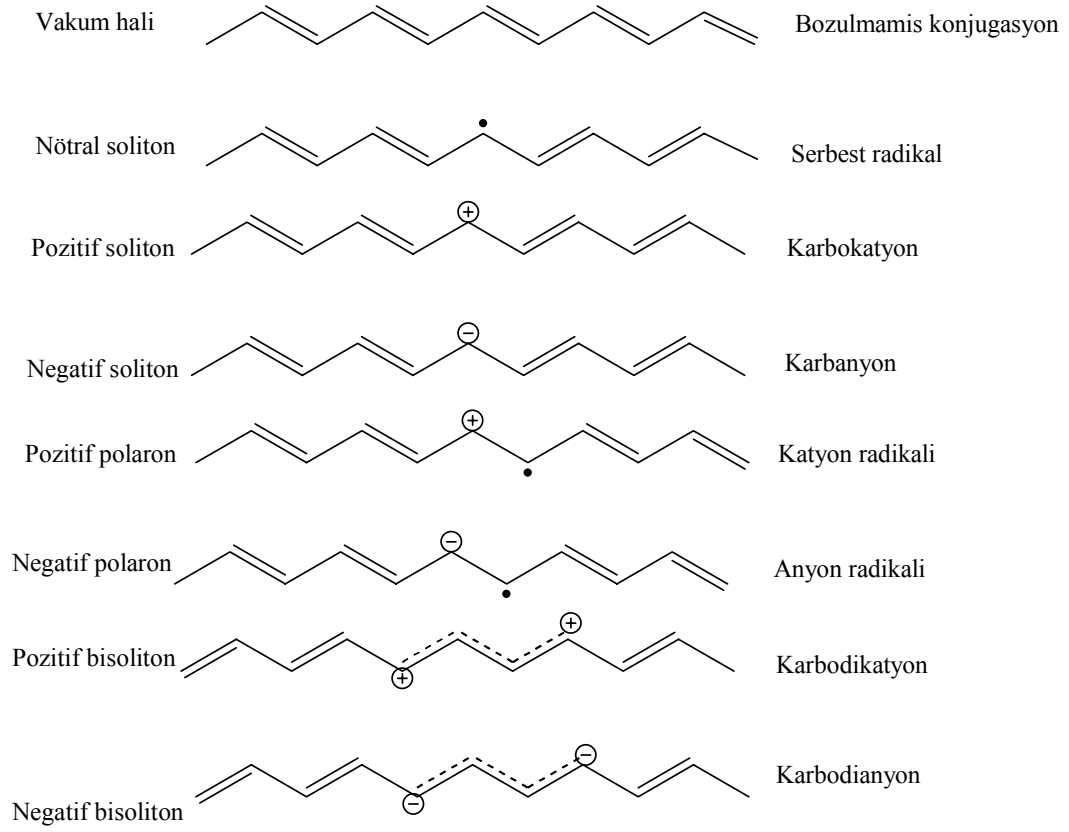


Şekil 2.2. Bazı iletken polimerlerin kimyasal yapıları

2.1. İletken Polimerlerde İletkenlik Teorisi

Poliasetilen ve diğer konjuge polimerlerin optik absorpsiyon çalışmaları sonucunda, bu polimerlerin değerlik bandını iletkenlik bandından ayıran yasak enerji aralığının, yarı iletkenlerde olduğu gibi, 1,4-3 eV arasında olduğu anlaşılmıştır. Bir yarı iletkende elektronun, değerlik bandından iletkenlik bandına çıkması ile sistemin yapısı değişmez. Oysa polimerlerde elektronik uyarma, örgünün relaksasyonuna neden olur. Polimerlerde iki tür yapısal relaksasyon olduğu kabul edilir. Birincisi polimer zinciri boyunca oluşan tek düze relaksasyon, ikincisi ise lokal olarak yapısal deformasyona neden olan relaksasyondur. Bunların sonucunda polimer zinciri üzerinde bazı hatalar oluşur. Bu hatalar soliton veya polaron olarak isimlendirilir. Katkılama ile farklı spin-yük konfigürasyonuna sahip hata merkezleri oluşturulabilmektedir. Şekil 2.3'de oluşabilecek hata türleri, poliasetilenin yapısı üzerinde iletkenlik teorilerinde kullanılan katı hal fiziği terimleri ile kimyasal isimlendirmeler birlikte verilerek gösterilmiştir (Roth ve Bleir 1987).

Katkılama sonucu oluşan solitonun enerji düzeyi poliasetilenin yasak enerji aralığının ortasında yer alır. Poliasetilen ve diğer konjuge polimerlerde katkılama ile polaronik hatalar da oluşur ve polaronun elektronik enerji düzeyleri, yasak enerji aralığında simetrik olarak iletkenlik ve değerlik bandına yakın konumlarda yer alır. Katkı maddesinin fazla eklenmesi halinde veya elektrokimyasal olarak katkılama miktarının dolayısıyla polaronların derişimi dahada artırılırsa, polaronlar kendi aralarında etkileşerek bipolaronları oluştururlar. Soliton türü hataların sadece zincir boyunca aktarımını mümkün olmasına karşılık bipolaronik hataların bir zincir üzerinden diğerine atlayabilecekleri de belirtilmiştir. Sonuç olarak soliton, polaron ve bipolaron gibi yapılar iletkenlik kazandırmaktadır (Aydın 2002).



Şekil.2.3. Konjugasyon hatalarının poliasetilen üzerinde gösterimi

2.2. İletken Polimerlerin Sentezi

İyonomerik polimerler dışındaki iletken polimerler Witting, Honer ve Grignard reaksiyonları ile sentezlenebilir. İletken polimerlerin sentezinde birçok yöntem vardır. Bunlar :

1. Kimyasal polimerizasyon
2. Elektrokimyasal polimerizasyon
3. Fotokimyasal polimerizasyon
4. Emülsiyon polimerizasyon
5. Metatez polimerizasyon
6. Katılma polimerizasyonu
7. Katıhal polimerizasyonu
8. Plazma polimerizasyonu

9. Piroliz

10. Çözünür precursor polimerizasyonu

Kimyasal polimerizasyon monomerlerin katyon radikallerine yükseltgendikten sonra diğer katyon radikalleri ile dikasyon oluşturmaları ile gerçekleşir. Tüm konjuge polimerler bu yöntemle sentezlenebilir.

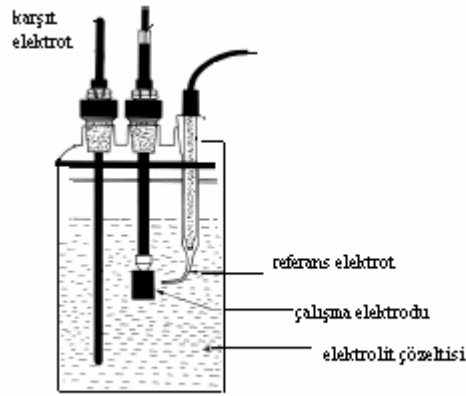
Elektrokimyasal polimerizasyon üçlü elektrot sistemi ve destek elektrolit içeren tek ya da çift bölmeli hücrede gerçekleştirilir. Uygun bir akım-gerilim kaynağı kullanılarak elektrokimyasal polimerizasyon işlemi potansiyometrik olarak gerçekleştirilebilir. Genellikle potantiostatik koşullar ince filmler elde edebilmek galvanostatik koşullar ise kalın filmler elde edebilmek için kullanılır. Elektrokimyasal yöntem basit olması ve elektrot yüzeyinde hızlı polimerizasyon gerçekleşmesi nedeniyle diğer yöntemlerden daha çok tercih edilir. Bunun yanında katkı iyonu olarak geniş bir anyon ve katyon seçeneği ortaya koymaktadır. Bu yöntem kullanılarak polipirol, politiyofen, polianilin, polifenilen oksit pirol ve polianilin/polimerik asit kompozitleri sentezlenebilir (Kumar ve Scharma 1998).

Düşük anodik yükseltgenme potansiyeline sahip ve elektrofilik süstitüsyon reaksiyonlarına karşı duyarlı bileşiklerle elektrokimyasal teknik kullanılarak iletken polimerler oluşturulabilir. Çizelge 2.1'de bazı aromatik bileşiklerin yükseltgenme pik potansiyelleri verilmiştir (Gurunathan 1999).

Çizelge 2.1 Bazı aromatik bileşiklerin yükseltgenme potansiyelleri

Monomer	Yükseltgenme potansiyeli (V) (SCE)
Pirol	1,20
Bipirol	0,55
Terpirol	0,26
Tiyofen	2,07
Bitiyofen	1,31
Tertiyofen	1,05
Azulen	0,91
Piren	1,30
Karbazol	1,82
Aniline	0,71

Standart üçlü elektrot sistemi çalışma elektodu, karşıt elektrot ve referans elektrottan oluşur. Polimer filmleri yükseltgenme işlemi ile oluştuğu için elektrotlar oksitlenmemelidir. Bu yüzden çalışma elektrodu olarak Pt, Au ve SnO₂ substratları, ITO ve paslanmaz substratlar olan inert türler olmalıdır. Karşıt elektrot olarak Pt, Au, Ni vb. kullanılabilir. Referans elektrot olarak da doygun kalomel elektrot (SCE) ve Ag/AgCl elektrot kullanılır. Destek elektrolit seçimi ise çözünürlük, ayrışma ve nükleofilik özelliklere sahip olma kriterlerine dayanır. R₄NX tipi (R: Alkil, aril radikali ve X= Cl⁻, Br⁻, I⁻, ClO₄⁻, BF₄⁻, PF₆⁻, CF₃SO₃⁻, CH₃C₆H₄SO₃⁻) quaterner amonyum tuzları aprotik çözücülerde kolay çözüldüğü için susuz ortamlarda (asetonitril, benzonitril vb.) bu tuzlar kullanılır. Şekil 2.4’de üçlü elektrot sistemi görülmektedir.



Şekil 2.4 Elektrokimyasal çalışma hücresi

Elektrokimyasal polimerizasyonda yaygın olarak kullanılan sodyum ve potasyum tuzları aprotik çözücülerde az çözünürler.

Elektrokimyasal polimerleşmenin kimyasal senteze göre bazı avantajları vardır :

- a- Tepkime oda sıcaklığında gerçekleşir
- b- Uygulanan gerilim veya akım değiştirilerek film kalınlığı kontrol edilebilir.
- c- Polimer filmleri doğrudan elektrot yüzeyinde oluşturulur
- d- Homojen filmler elde edilir

- e- İstenen iyon ile polimer katkılanması, film oluşumu ile eş zamanlı olarak gerçekleştirilebilir.
- f- Kopolimer ve aşılı kopolimerleri elde edilir
- g- Saflaştırma işlemlerine gerek yoktur

Fotokimyasal polimerizasyon, güneş ışığı varlığında fotonların polimerizasyon reaksiyonunu başlatması ile gerçekleşir. Fotonlara duyarlı rutenyum (II) kompleksleri varlığında pirol polimerleştirilmiştir. Ru (II) ve Ru (II)'e bir elektron transferi ile yükseltgenme ve polimerizasyon başlar. Benzo(c)tiyofenin fotopolimerizasyonu CCl_4^- ve tetrabutilamonyum bromit kullanılarak asetonitril çözeltisinde gerçekleştirilmiştir. (Kumar ve Scharma 1998)

Plazma polimerizasyonu ise 50-100 A° kalınlığında çok ince tabakalar elde etmek için kullanılır. Metatez polimerizasyon da ise polimerde bulunan tüm çift bağlar kırılır. Metatez polimerizasyon üç sınıfa ayrılır. Bunlar; sikloolefin zincir açan metatez, osiklik ya da siklik metatez ve olefinlerin metatezidir. Polimerdeki heteroatomu elimine etmek için ısıtma işlemi yapılan ve aromatik yapılar elde edilen eski bir polimerizasyon tekniklerinden birisi de pirolizdir. Polimerin hidrolizi sonucu elde edilen ürün piroliz koşullarına bağlı olarak film, toz ya da fiber olabilir.

İletken polimerler aynı zamanda zincir polimerizasyonu, kimyasal buhar biriktirmesi, katı faz polimerizasyonu ve çözünür precursor polimer hazırlama teknikleri ile de sentezlenebilir. Ancak bu tekniklerin çoğu zaman alıcıdır ve pahalı reaktifler gerektirir (Kumar ve Scharma 1998).

2.3. İletken Polimerlerin Karakterizasyonu

İletken polimerlerin herhangi bir teknolojik uygulamada kullanımından önce karakterize edilmesi önemli bir konudur. İletken polimerlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri birçok termal, spektroskopik ve mikroskopik yöntemle elde edilebilir. Örneğin, iletken polimerlerin termal kararlılığı diferansiyel taramalı kalorimetre ile çalışılabilir. Spektroskopik metotlar yük transferine ait önemli bilgiler verir. Poliazulen, polibityofen ve polifuranın katkılanmış ve

katkılanmamış yapılarının ^{13}C NMR çalışmaları yapılmıştır. Elektrokimyasal olarak elde edilmiş polipirol polimerine ait ^{13}C verileri polipirol filmlerinde α - α' bağlanmaları olduğunu göstermektedir. 3 siklohegzil tiyofen ve 3n hegziltiyofenin kopolimerinin yapısı IR ve NMR çalışmaları ile ispat edilmiştir (Saxena 2003).

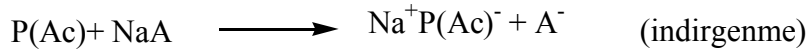
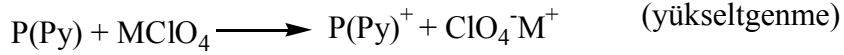
İletken polimerlerin morfolojisi optik mikroskopi, taramalı tunnelling mikroskopi ve AFM teknikleri ile ortaya koyulur. NO_3^- , F^- , ClO_4^- , BF_4^- ve $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ gibi anyonlar içeren PPY filmlerinin morfoloji belirleme çalışmaları film yüzeyinin elektrolitin yapısına bağlı olarak değiştiği gözlenmiştir. Örneğin poliasetilen % 7 oranında elektrik yükü depo edebilir ve bu yüzden avantajlıdır (Saxena 2003).

Han ve ark (2005) akım duyarlı AFM kullanarak p-toluen sulfonat, dodesilsulfat, poli(stirensulfat) ve perklorat olmak üzere dört farklı elektrolit çözeltisinde hazırladıkları polimerlerin elektriksel ve morfolojik özelliklerine çözücü, elektrolit, akım yoğunluğu ve biriktirme süresi parametrelerinin etkilerini incelemiştir. Sulu ortamda hazırlanan polimer filmlerinin susuz ortamda hazırlanan filmlerden daha düşük iletkenliğe sahip olduğunu göstermişlerdir. ClO_4^- anyonlarının polimer elektrot yüzeyine homojen bir şekilde dağıldığı, p-toluen sulfonik asit kullanılarak hazırlanan polipirol filmlerinin diğer filmlerden daha yüksek iletkenliğe sahip olduğu sonucunu elde etmişlerdir.

2.4. İletken Polimerlerin Katkılama İşlemi ve Katkı Maddeleri

İletken polimerlerin yarı iletken band yapısının elektronik uyarılmaya veya elektron uzaklaştırma ve katılmaya izin vermesi gibi özellikleri iletken polimerlere gösterilen ilginin başlıca nedenlerinden biridir. Elektronların valans bantdan iletken banda uyarılmaları fotoluminisans ve doğrusal olmayan optik özellikler gibi uyarılmış hal özelliklerine neden olur. Diğer yandan iletken polimerlerin kimyasal veya diğer yükseltgenmeleri ile polimerde yükler oluşur. Bu yükler polimerdeki birçok monomer birimine delokalize olmuştur. Bu yükler aynı zamanda geometrinin daha enerjik konformasyonlara dönüşerek rahatlamasını sağlarlar.

Yükseltgenme, iletken polimerin pozitif yükseltgenmesine ve yapıya bir anyonun katılmasına neden olur. İndirgenme ise aynı şekilde iletken polimerin negatif yüklenmesine ve yapıya bir katyon katılmasına neden olur. Bu süreç şematik olarak aşağıdaki gibi gösterilir. Burada M ve A sırasıyla, katyon ve anyondur.



İndirgenme ve yükseltgenme işlemi iletken polimerlere iletkenlik özelliği katmaktadır. İletken polimerlerin anyonlarla kimyasal olarak yükseltgenmesine veya katyonlarla indirgenmesine katkılama işlemi, polimer yapısına katılan anyon veya katyona da katkılama maddesi denir. Çizelge 2.2’de çeşitli katkılama maddeleri görülmektedir.

Çizelge 2.2 Bazı katkılama maddeleri

Anyonik	Katyonik
klorür (Cl^-)	proton (H_3O^+)
perklorat (ClO_4^-)	sodyum (Na^+)
tetrafloroborat (BF_4^-)	
tos, p-toluen sulfonat ($\text{CH}_3^- \text{C}_6\text{H}_5^- \text{SO}_3^-$)	
triflorometan sulfonat (CF_3SO_3^-)	
hexaflorofosfat (PF_6^-)	
polistiren sulfonat ($-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-)_n^-$)	

Katkılama maddeleri iletken polimere sentez sırasında immobilize olabildikleri gibi aynı zamanda sentezden sonra kimyasal veya elektrokimyasal olarak da yapıya katılabilirler. Katkı maddeleri ClO_4^- veya Na^+ gibi küçük anyonlar oldukları gibi polielektrolit olarak adlandırılan poli(stiren sulfonik asit) ve poli(vinil sulfonik asit) gibi büyük polimerik türler de olabilir.

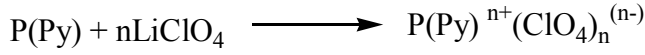
Katkılama işlemi yapılmayan nötr polimerler pristin olarak adlandırılırlar. Yükseltgenme ve indirgenmenin büyüklüğüne katkılama seviyesi denir. Katkılama seviyesi bir birim monomere katkılanan katkılama iyonu oranının hesaplanmasıyla bulunur ve kesir ile veya mol yüzdesi olarak ifade edilir. Örneğin dört monomer birimine ve bir katkılama iyonuna sahip bir iletken polimerin katkılama seviyesi 0,25 veya %25 dir. Polimer üzerindeki çeşitli baskılardan dolayı polimerin 1:1 katkılama seviyesine sahip olması imkansızdır. katkılama seviyesinin artması iletkenliği artırır ve daha fazla hareketli yükün oluşmasına neden olur. Maksimum katkılama seviyesi iletken polimer ve katkı maddesine göre değişir. Örneğin poliasetilenin katkılama seviyesi % 0,5 ile % 8 arasında değişir. Çizelge 2.3’de bazı iletken polimerlerin maksimum katkılama seviyeleri görülmektedir.

Çizelge 2.3. Bazı iletken polimerlerin maksimum katkılama seviyeleri

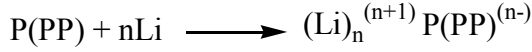
Polimer	Maximum katkılama seviyesi
Poli(pirrol)	%33 ClO ₄ ⁻
Poli(tiyofen)	% 30 ClO ₄ ⁻ ; % 6 PF ₆ ⁻
Polianiline	%42 Cl ⁻
Poli(p-fenilen)	% 44 Li ⁺

İletken polimerler katkısız sentezlendiğinde katkılama işlemi, kimyasal olarak katkı maddesinin çözeltilisine veya buharına maruz bırakılarak ya da elektrokimyasal olarak uygun bir akım-gerilim değerinde gerçekleştirilebilir. İletken polimere pozitif bir gerilim uygulandığında katkı anyonu çözeltide polimerden polimerin delokalize olan yüklü kısımlarına hareket eder ve katkılama işlemi gerçekleşir. Bu katkılama işlemine “p türü katkılama” denir. Benzer şekilde eğer elektrot yüzeyine immobilize olmuş polimere negatif gerilim uygulanırsa kation çözeltiden polimere doğru hareket eder. Bu katkılama işlemine “n tipi katkılama” denir. Aşağıdaki eşitliklerde polipirrol ve poli(p-fenilen) sırasıyla anyonik ve katyonik katkılamaları verilmektedir.

p tipi katkılama



n tipi katkılama



Kimyasal katkılamada katkı maddesinin indirgenme ve yükseltgenme için uygun bir redoks potansiyeli olmalıdır. Örneğin pristin (nötral) poliasetilenin I_2 ile kimyasal katkılanması sırasında I_2/I redoks potansiyeli olmalıdır ki poliasetilenin yükseltgenmesi gerçekleşsin. Poliasetilenin I_2 buharına maruz kalması ile I_3^- polipirolün HCl buharına maruz kalması ile de Cl^- katkılanmış iletken polimerler oluşur (Chandrasekhar 1996).

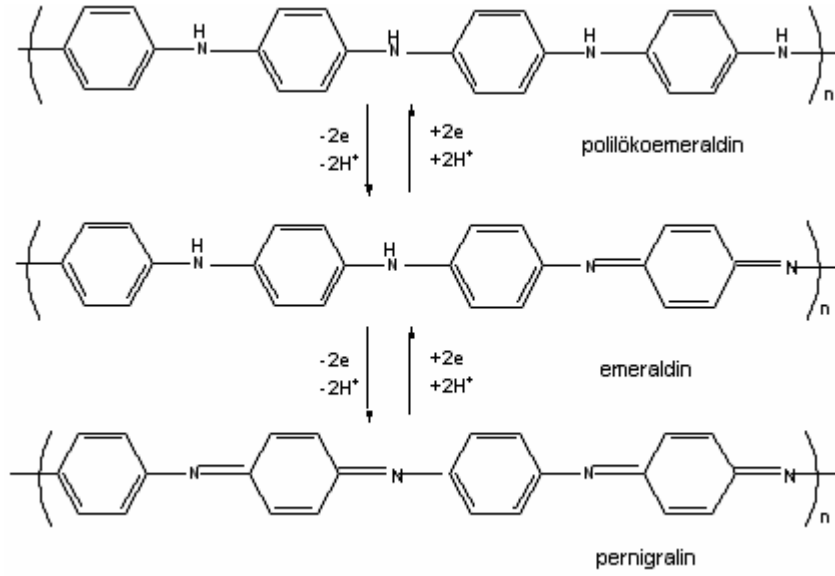
Polimerin iletkenliği indirgen-yükseltgen türler ya da donör/ akseptör radikallerin polimer yüzeyine katkılanması işlemi ile artar. Shirakawa ve Ikeda (1971) metalik türlerin poliasetilen polimerine katkılanması ile iletkenliğinin arttığını göstermişlerdir. Polimerin katkılanması polimer zincirinde soliton, polaron ve bipolaron gibi yapıların oluşmasına neden olur. X-ray difraksiyon çalışmaları iyot katkılanmış poliasetilen polimerinde C-C bağlarının donör tür katkılama ile uzadığı akseptör türü katkılama ile kısaldığını göstermektedir. Katkı maddesinin yapısı iletken polimerin kararlığında önemli rol oynar. Örneğin perklorik asit katkılanmış poliasetilen suya ve oksijene karşı kararlı değildir. Benzer şekilde sodyumflorür biriktirilen poliasetilen oksijene karşı daha dayanıklıdır. SO_3CF_3^- molekülü poly(3-metiltiyofen)'e katkıldığında polimerin havaya karşı kararlılığı artar. İletken polimerlerin kararlılıkları iki yol ile denir. Birincisi benzokinon gibi antioksidantlar veya azobisizobutilnitrit gibi radikal tuzaklarla etkileşmesidir. İkinci yol ise aşılama (Kumar ve Scharma 1998).

2.5. Polianilin

Polianilin (PANI) ilk kez 1862'de Letheby tarafından elde edilmiş ve anilin siyahı olarak isimlendirilmiştir. O dönemde polianilin polimerik yapısı tam olarak aydınlatılamamıştır. PANI tekstilde ve baskıda boya olarak

kullanılmıştır. 1960' lı yıllarda polianilin elektriksel özelliklerinden dolayı büyük ilgi çekmiş ve o dönemden bu yana üzerinde çok fazla çalışma yapılmıştır.

Elektrokimyasal ya da kimyasal olarak sentezlenen polianilin farklı yükseltgenme formunda bulunur. Bu formlar lökoemeraldin, pernigranilin, emeraldin bazı ve emeraldin tuzudur. Şekilde 2.5' de polianilinin farklı yükseltgenme formu görülmektedir. Emeraldin tuz formu polianilinin iletkenlik gösteren formudur.



Şekil 2.5. Polianilinin yükseltgenme formları

Anilin yükseltgenme sırasında başlangıçta çözünebilir oligomerlerin oluşması nedeniyle çözelti renklenir ve daha sonra siyah renkli bir çökelek oluşur. Kimyasal sentez yoluyla asidik ortamda anilinin yükseltgenmesi ile toz halinde elde edilen polianilin süzülerek ortamdan ayrılır ve önce asidik çözelti ile yıkanır. Daha sonra sokslet cihazında asetonitril gibi organik çözücüler kullanılarak oligomerler karışımdan uzaklaştırılır. Elde edilen ürün vakumda iki gün kurutulduktan sonra amaca uygun olarak kullanılır (Hür 2005).

Bütün iletken polimerler arasında PANİ çevresel kararlılığı, elektriksel özelliği, redoks özellikleri açısından büyük ilgi çekmiştir. PANİ üzerine yapılan birçok temel ve uygulamalı çalışmada polimer sulu ve susuz ortamlarda hazırlanmıştır. Sulu ortamda çalışmanın en belirgin dezavantajı polianilinin su ile

reaksiyonu sonucu polimerde istenmeyen kinon ve hidrokinon türlerin oluşmasıdır (Şahin 2002 a).

Şahin ve çalışma grubu (2002a) susuz asetonitril çözeltisinde florosülfonik asit (FSO₃H) kullanarak polianilin filmleri elde etmişlerdir. Florosülfonik asit miktarı arttıkça polimerin iletkenliğinin arttığını göstermişlerdir. Sülfonik asit grupları polimere kovalent olarak bağlanmakta ve bu gruplar karşıt anyon olarak görev yapmaktadır. Sülfolanmış polianilin filmleri sulu çözeltilerde çözünür.

2.6. Poliasetilen

Poliasetilen kimyasal yöntemle sentezlenen ve en çok bilinen iletken polimerlerden biridir. Poliasetilen ilk kez Ziegler- Natta kataliz sistemi (Ti(OB₄)₄/ Al(Et)₃) sistemi kullanılarak sentezlenmiş ve oksijene duyarlı, gri toz halinde suda çözünmeyen bir yapı elde edilmiştir. Shirakawa ve Ikeda (1971) aynı kataliz sistemini kullanarak yüksek kristal yapısında fibriller elde etmişlerdir. CO(NO₃)₂/ NaBH₄ ve NiX₂.2R₃P (R:fenil veya n-Bu ve X:I veya Br) gibi kataliz sistemleri kullanarak da yüksek kalitede poliasetilen filmleri elde edilmiştir (Kornicker 1969).

Saf poliasetilenin iletkenliği düşüktür. Cis-poliasetilenin iletkenliği 10⁻⁹ S/cm dir ve trans yapıda bu değer 10⁻⁵ S/cm düzeyine çıkar. Bu iletkenlik değerleri, yalıtkan ve yarı iletken maddelerin iletkenlik sınırları içerisinde (Sacak 2004).

Kjima ve arkadaşlarının (1999) yaptığı bir çalışmada ise Cu- TMEDA kataliz sistemi kullanılarak LiClO₄ içeren DMF çözeltisinde ve argon atmosferinde iletkenliği I₂ katkılı olduğunda 10 Scm⁻¹ olan siyah filmsi tabakaya sahip ürünler elde edilmiştir. Elde edilen poliasetilen filmi Pt elektrot olan katotta birikmiştir.

3. POLİPİROL

3.1. Polipirolün Kimyasal ve Elektrokimyasal Sentezi

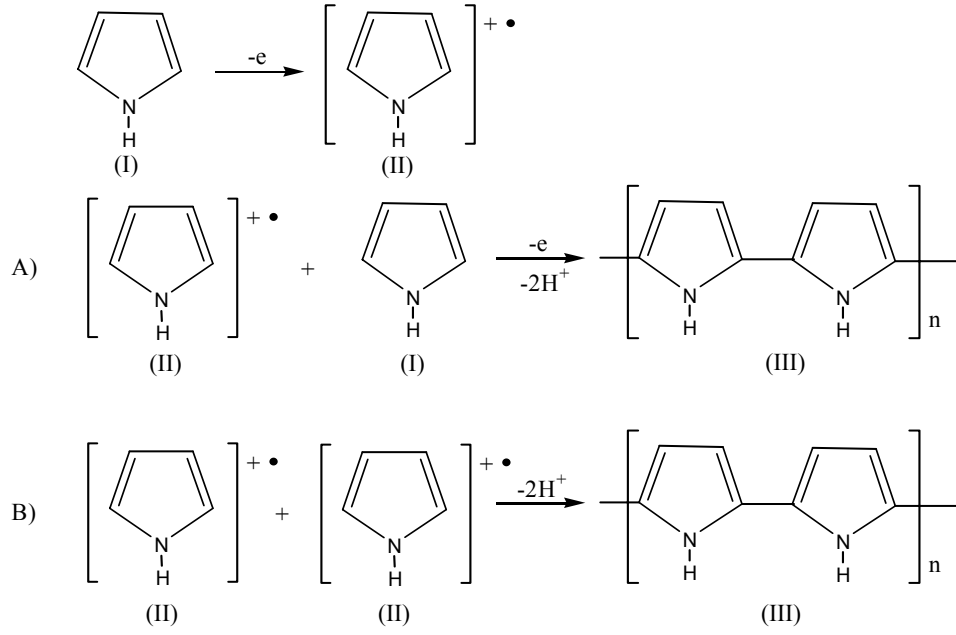
Polipirol ve türevleri yüksek iletkenliği, kolay sentezlenmeleri ve yükseltgenmiş formunun kararlılığı gibi özelliklere sahip oldukları için iletken polimerler arasında en çok çalışılan grup olmuştur. Polimer, kimyasal veya elektrokimyasal yolla kolaylıkla sentezlenebilir.

Polipirol ilk kez 1916 'da Angeli tarafından hidrojen peroksit kullanılarak kimyasal yolla sentezlenmiştir. Polipirol aynı zamanda pirol siyahı olarak da bilinmektedir (Zarras 2003).

Kimyasal polimerizasyonda $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, H_2O_2 ve Fe^{3+} , Cu^{2+} , Cr^{6+} , Ce^{4+} , Ru^{3+} , Mn^{7+} gibi geçiş metalleri içeren tuzlar kullanılır. Sadece $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ yükseltgeyici kullanılması durumunda polimerizasyon hızı artar ancak iletkenlikte azalma görülür.

1979' da Diaz ve çalışma grubu asetonitril çözeltisinde pirolün elektrokimyasal polimerizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Elektrokimyasal yolla elde edilen filmlerin oda koşullarında $10\text{-}100 \text{ Scm}^{-1}$ iletkenlik gösterdiğini, iletkenliğin soğuma ile azaldığını ve $-193 \text{ }^\circ\text{C}$ ' de 30 Scm^{-1} olduğunu bildirmişlerdir.

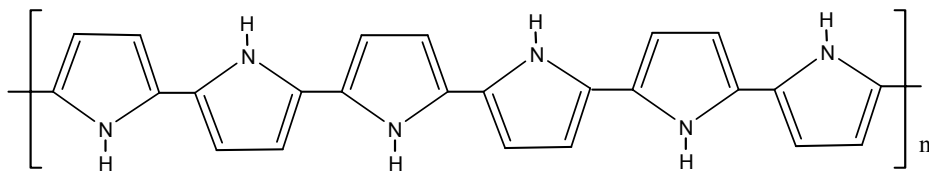
Genies ve arkadaşlarının (Genies ve Bidan 1983; Imanishi ve ark. 1988) önerdiği polimerizasyon mekanizmasına göre, pirol monomeri, (I), bir elektron vererek katyon radikaline, (II)'ye, yükseltgenmektedir. Daha sonra, elektrofilik aromatik substitüsyon reaksiyonu ile (A), veya radikal birleşme (coupling) reaksiyonu ile (B), meydana gelen yapıdan iki protonun eliminasyonu sonucu bir dimer, (III), oluşmaktadır. Aromatik dimer ve daha büyük molekül ağırlığına sahip oligomerler, aynı reaksiyon mekanizması gereğince polimeri oluşturmaktadır. Her iki polimerizasyon mekanizması da radikal katyon ara ürünü üzerinden gerçekleşmektedir. Genies ve arkadaşları tarafından pirol'ün elektrokimyasal polimerizasyonu ile polipirol (PPy) oluşumu için önerilen bu mekanizma Şekil 3.1' de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Pirolün elektrokimyasal polimerizasyonu için önerilen reaksiyon mekanizması

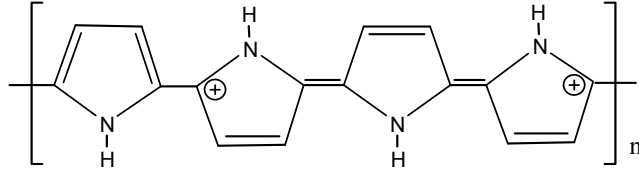
Polipirol farklı formlarda bulunabilir. Kimyasal katılma yoluyla sentezlenen polipirol yalıtkandır. Elektrokimyasal yöntemle sentezlenen iletken polimerler iki formda bulunabilirler. Bunlar kısmen yükseltgenmiş form ve tamamen yükseltgenmiş formdur. Düşük potansiyel uygulamaları kısmen yükseltgenmiş ve iletkenliği düşük, yeniden sentezlenmesi güç polipirol filmlerinin oluşmasına neden olur. Yüksek gerilim uygulamaları ise tamamen yükseltgenmiş ve elektrokimyasal özellikleri değiştirilebilir, karakterize edilebilir polipirol filmlerinin oluşmasını sağlar (Hussain 2005).

Pirolün elektrokimyasal polimerizasyonu sonucu meydana gelen nötral polimerin yapısı Şekil 2.7’de gösterilmiştir (Mizoguchi ve ark. 1997).



Şekil 3.2. Nötral (katkılanmamış) polipirol yapısı

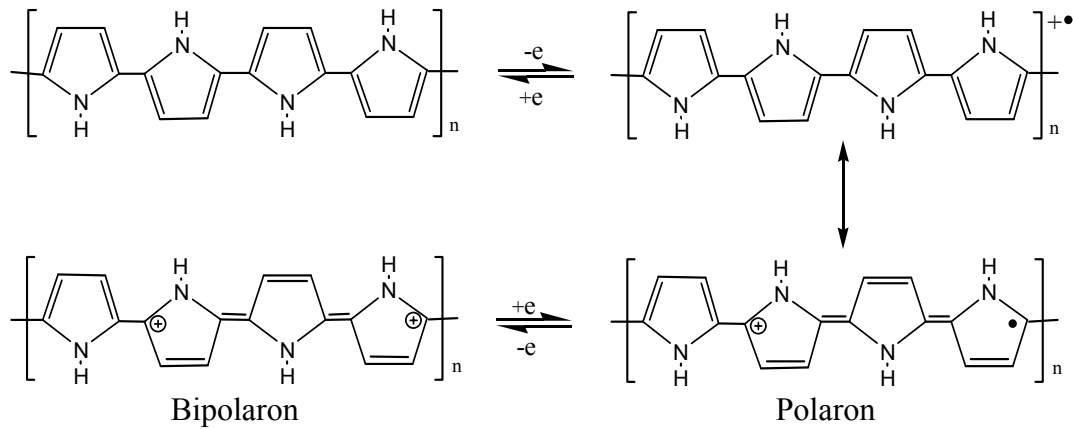
Polipirol filmi nötral halde yalıtkandır. Ancak film yükseltgendikten sonra ortaya çıkan yapı yüksek iletkenlik gösterir (Czerwinski ve ark. 1987). Polipirol'ün elektronik olarak iletken hali Şekil 2.8'de verilmiştir (Samuelson ve Druy 1986).



Şekil 3.3. Polipirolün yükseltgenmiş yapısı (bipolaron)

Asavapırıyanont ve çalışma grubu 1984 yılında yaptığı bir çalışmada kulometri ve dönüşümlü voltametri yöntemlerini kullanarak polimerin hazırlanış koşullarının polimerin yapısını etkilediğini göstermişlerdir. Nötr ya da hafif asidik ortamda filmin sırasıyla, sarı, mavi ve son olarak siyah rengi alarak oluştuğunu bildirmişlerdir. 0,65-0,85 V potansiyel aralığında filmlerin iletken ve parlak yüzeylere sahip olduğunu göstermişlerdir.

Polipirolün yükseltgenme-indirgenme reaksiyonu esnasında filmde renk değişimi (elektrokromik özellik) gözlenmektedir. Polimer indirgenmiş durumda açık kahverengi/sarı renkte iken, yükseltgenmiş konumda siyah kadifemsi bir görünüşe sahip olmaktadır (Diaz ve ark. 1981).



Şekil 3.4. Polipirolün yükseltgenme- indirgenme mekanizması

3.2. Aşırı Yükseltgenmiş Polipirol

Polipirol, polianilin ve politiyofen gibi iletken polimerler klasik elektrot malzemeleri olan metal ve camsı karbon elektrotla karşılaştırılmaktadır. Kimyasal modifiye elektrotların geliştirilme nedeni elektrodun aktifliğini, hassasiyetini ve seçiciliğini bir çok uygulamada kontrol edebilmektedir. Bu yaklaşım elektroaktif yapıya genellikle monomoleküler veya multimoleküler tabakanın ya da yarıiletken metal, metal oksit ve karbon elektrotlara fonksiyonel grupların bağlanmasını içerir (Majidi 2006).

İletken polimerler arasında polipirolün nötral pH aralığında kullanılabilme ve çeşitli substrat maddelerle kararlı filmlerinin oluşturulabilmesi gibi özellikleri vardır. Polipirol alkali ortamda pozitif gerilim uygulandığında iletkenliğini ve katkılama özelliğini kaybetmesine neden olan aşırı yükseltgenmeye uğrar.

Polipirol teknolojik uygulamalarına olumlu katkısı olan yüksek iletkenliği ve çevresel kararlılığı gibi özellikleri açısından büyük ilgi görmektedir. Bu polimer monomerin elektrokimyasal yükseltgenmesi ile katkılanmış iletken filmin oluşmasıyla sentezlenebilir. Polimer özelliğinin uygulanan gerilim, akım yoğunluğu, reaktantların derişimleri, çözücü türü, elektrot substratları gibi faktörlerden etkilendiği bilinmektedir. Yapısal değişikliklerin istenilen polimer özelliklerini azaltacağına bilinmesi polipirol uygulamaları için önemlidir. Bu değişikliklerden biride tersinmez bir işlem olan aşırı yükseltgenmedir (Fernandez 2005).

Polipirolün davranışı yükseltgenme basamağına bağlıdır. İndirgenmiş polipirol yalıtkan özelliğe sahiptir. Polimer iskeletinin yükseltgenmesi polimere elektronik iletkenlik sağlar ve moleküler yapıyı değiştirir. Nükleofiller varlığında polipirol süstitue ürünler oluşturur. Hidroksil iyonu gibi kuvvetli nükleofil gruplar konjuge çift bağı yapısını bozan kinon boşluklarının oluşmasına neden olur. Polimerin bu şekilde tersinmez modifikasyonları aşırı yükseltgenme olarak tanımlanır. Aşırı yükseltgenme polimerin iletkenliğinin ve optik özelliklerinin azalmasına neden olduğu gibi polimere iyon değişim özelliği de sağlayabilir (Mostany 1997).

Aşırı yükseltgenme mekanizması hala tam olarak aydınlatılamamış olsada pirol halkasında β karbonu üzerinde karbonil gruplarının oluşmasının polimer zincirinde konjugasyonu engellediği X-ray fotoelektron spektroskopi çalışmalarıyla gösterilmiştir (Fernandez 2005). Son zamanlarda aşırı yükseltgenme suyun elektrolizi ile bağlantılı olarak düşünülmüş ve tersinmez yakın infrared absorbans spektrumundaki azalma karşıt anyonların katılanmadığını göstermiştir. Redoks mekanizmasının ve polipiroldeki yapısal değişimin incelenmesi için spektroeletrokimyasal çalışmalarda yapılmıştır. Farklı pozitif gerilimlerde absorpsiyon spektrumunda potansiyel değeri arttıkça absorbansın azaldığı aşırı yükseltgenmenin gerçekleştiğini kanıtlanmaktadır (Li 2000).

Waneyaka ve ark. (2002) yaptıkları bir çalışmada 2(2-pridilazo) kromoprotik asit anyonu (PACH^{2-}) katılanmış aşırı yükseltgenmiş polipirol film elektrot kullanılarak Pb^{2+} metalini elektrokimyasal metotla tayin etmişlerdir. PACH^{2-} şelatlayıcı ve karşıt anyon olarak davranmaktadır. Pb^{2+} iyonları polimer elektrot yüzeyinde açık devrede PACH^{2-} ile kompleks oluşturması sağlanarak biriktirilmiştir. Elektrot yüzeyinde biriken Pb^{2+} iyonları daha sonra asetat tamponunda diferansiyel puls anodik sıyırma voltametrik yöntem ile elektrottan uzaklaştırılmıştır. Sıyırma pik akımı ile kurşun konsantrasyonu arasında lineer bir ilişki olduğu görülmüştür. pH şelatlayıcı ajan konsantrasyonu, biriktirme süresi, indirgenme potansiyeli ve süresi için optimum koşullar belirlenmiştir.

Polipirolün ilekenliği ve kararlılığından dolayı enzim biosensörü olarak oldukça fazla kullanılmıştır. Son zamanlarda iletken olmayan PPy filmleri de biosensor çalışmalarında önemli bir materyal haline gelmiştir. Aşırı yükseltgenmiş PPy filmleri ile modifiye edilmiş platin elektrotlar glikoz biosensörü olarak geliştirilmiştir. Aynı zamanda bu polimer elektrotlar akış sistemlerinde kolesterol biosensörü olarak da kullanılmıştır (Yuqing 2004).

Deore ve ark. (2002) yaptıkları çalışmada bir akış sisteminde katyonik histidin, arjinin ve sistenin pikogram seviyesinde analizlerini PPy filmi kaplanmış bakır elektrot kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Burada bakır elektrot kısmen aşırıyükseltgenmiş polipirol filmi ile kaplanmış ve elektrokimyasal dedektörde çalışma elektrodu olarak kullanılmıştır. Aşırı yükseltgenmiş film nötr

moleküllere bir set gibi davranır ve asidik mobil fazda bakır elektrodun bozulmasını engeller. Bu filmin aynı zamanda bakır elektrodun seçiciliğini ve kararlılığını artırdığını bildirmişlerdir.

Ersöz ve ark. (2002)'nin yaptıkları bir çalışmada aşırı yükseltgenmiş polipirol film elektrotların potansiyometrik davranışlarını incelemiştir. Çalışmalarında katılama iyonunun, aşırı yükseltgenme çözeltisinin ve pH'ın elektrotların potansiyometrik cevabını etkilediğini göstermişlerdir. Klorür ve perkloratın destek elektrolit iyonu olarak kullanıldığı polimerleşme çözeltilerinde hazırlanan aşırı yükseltgenmiş polipirol elektrotların kalsiyum iyonlarına karşı seçiciliğini incelediklerinde perklorat varlığında hazırlanan filmlerin kalsiyum iyonlarına cevabının daha iyi olduğunu göstermişlerdir. Hazırlanan polipirol filmlerinin aşırı yükseltgenme işlemini LiOH veya NaOH çözeltilerinde yapmışlardır. Bu iki ayrı aşırı yükseltgenme çözeltileri kullanılarak hazırlanan elektrotların kalsiyum iyonlarına verdiği potansiyometrik cevabı incelediklerinde ise NaOH çözeltisinde aşırı yükseltgenen filmlerin daha seçici olduğunu göstermişlerdir. Ayrıca aşırı yükseltgenmiş polipirol filmlerinin iki yüklü katyonlara karşı daha seçici olduğunu bildirmişlerdir.

Aşırı yükseltgenmiş PPy filmlerinin katyonlara karşı seçiciliği vardır. Aşırı yükseltgenmiş film poröz bir elektrot kaplama olarak davranır ve katyon değişimi ve moleküler elek özelliğine sahiptir. Tamer ve ark. (2004) yaptıkları bir çalışmada aşırı yükseltgenmiş sulfolanmış polipirolü Ni^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının elektrokimyasal ekstraksiyonunda kullanmışlardır. Elektrodun katyonları biriktirme ve geri bırakma mekanizmalarının filmdeki negatif sulfonat ve karboksilat gruplarından etkilendiğini bildirmişlerdir. Taramalı elektron mikroskobu ve X-ray analizleri filmde sülfür gruplarının varlığını ve kovalent bağlanmış sülfonat gruplarının polimerin katılmasını sağladığını göstermiştir. Sülfolanma ve aşırı yükseltgenme pirol halkasında anyonik türlerin filmde ayrılmasını ve katyonik türlerin birikmesini sağladığını bildirmişlerdir.

Tamer ve ark. (2005) yaptıkları diğer bir çalışmada da aşırı yükseltgenmiş polipirol filmlerinin Ni^{2+} ve Cd^{2+} iyonları biriktirmesi ve geri bırakması gibi özelliklerini açık devrede ve kontrollü potansiyel şartlarında incelemiştir. Bu katyonlara seçici davranan filmin biriktirdiği ve geribıraktığı

iyonları elektrotermal atomik absorpsiyon (ETAAS) cihazı ile incelemiştir. Ni^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının ekstraksiyonunda uygun koşulları elde ettikten sonra suda Cd^{2+} iyonlarının ekstraksiyonu ve analizini gerçekleştirmişlerdir.

3.3. Polipirolün Su Saflaştırmada Kullanımı

Polipirol gibi iletken polimerlerin iyon değişim özelliği ile ilgili çalışmalar son yıllarda yaygın olarak çalışılmıştır. Polimerizasyon koşullarına, karşıt iyonların tipi ve boyutlarına ve elektrot çözeltisindeki iyonlara bağlı olarak anyon ve katyonları değiştirebildiği ortaya çıkmıştır. Cl^- , ClO_4^- , NO_3^- gibi küçük karşıt iyonların çözeltilerinde sentezlenen polipirol, polimer matriksindeki mobilitesi yüksek iyonların sayesinde anyon değiştirme özelliği sergiler. Fakat uygun koşullarda böyle sistemlerde katyon değişimi de yer alabilir. Polivinilsülfonat (PVS^-), polistiren sülfonat (PSS^-) gibi polimere immobilize olmuş büyük karşıt iyonların varlığında polipirolde katyon değişimi olduğu bulunmuştur (Weidlich 2001a).

Weidlich ve ark. (2001a) yaptıkları bir çalışmada iletken polimerlerin iyon değiştirebilme özelliklerini su saflaştırmada, Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanmışlardır. Bu amaçla PSS^- modifiye edilmiş polipirolü katyon değiştirici olarak kullanmışlardır. Kimyasal ve elektrokimyasal yöntemle sentezledikleri modifiye polipirolün elektrokimyasal davranışını ve kapasitesini elektrokimyasal quartz kristal mikrobals (EQCM) ve dönüşümlü voltametrik yöntemle incelemiştir. Hedef çözeltisindeki iyon derişimlerini atomik absorpsiyon ve iyon seçici elektrotlar yardımıyla tayin etmişlerdir. Hedef çözeltide polimerin indirgenmesi sırasında Ca^{2+} iyonlarının absorpsiyonundan dolayı Ca^{2+} iyon derişiminin azaldığını, polimerin yükseltgenmesi sırasında da Ca^{2+} iyonları derişiminin polimer yüzeyinden desorpsiyondan dolayı azaldığını bildirmişlerdir.

Weidlich ve ark. (2001b) yaptıkları başka bir çalışmada PSS^- katkılanmış ve elektrokimyasal olarak sentezlenen filmlerin ince olduğunu, kimyasal olarak sentezlenen filmlerin 10-50 nm partikül boyutunda toz şeklinde bir yapıya sahip olduğunu göstermişlerdir. Polimerin iyon değiştirme özelliğini

elektrokimyasal quartz kristal mikrobals ve iyon se7ici elektrotlar ile incelemişlerdir. EQCM 7alışmaları Cl⁻ iyonları katkılanmış PPy filmlerinin CaCl₂ 7özeltisinde Cl⁻ iyonlarını değiştirdiğini (exchange) ancak, PSS⁻ katkılanmış PPy filmlerinin de Ca²⁺ iyonlarını değiştirebilme 7zelliğine sahip olduğunu g7stermişlerdir. Elektrokimyasal olarak y7k7 değiştirilebilen bu iyon değiştiricilerin diğer ticari iyon değiştiricilerden ekolojik ve ekonomik a7ıdan daha avantajlı olduğunu bildirmişlerdir.

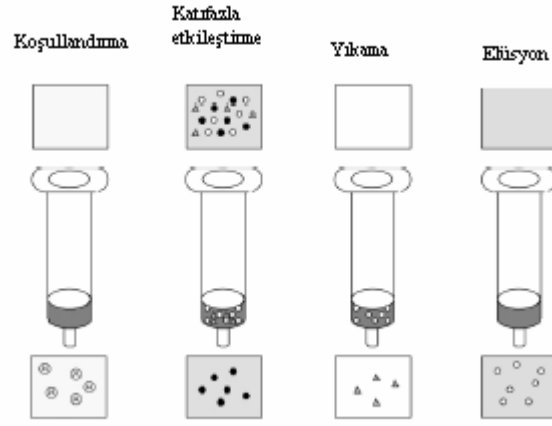
Weidlich ve 7alışma grubunun (2005) yaptıkları bir diğer 7alışmada ise PSS⁻ katkılanmış polipirol filmlerinin suyun s7rekli saflaştırılma ve rejenarasyon prosesini test etmek amacıyla iki iyon değiştirici i7eren 7ift b7lmeli bir h7re kullanmışlardır. 7alışmada hedef 77zelteler iletkenlik sens7r7 ile analiz edilmiştir. Suyun kesintisiz saflaştırılma ve rejenerasyonunun bir anyon değiştirici membran ile birbirinden ayrılan iki tane katyon değiştirici elektrot i7eren 7ift b7lmeli bir h7crede ger7ekleştirilebileceğini g7stermişlerdir.

4. KATI-FAZ EKSTRAKSİYONU

Katı-faz ekstraksiyonu (SPE) kompleks matrikslerin veya düşük derişimli analitlerin analizlerinde kullanılan bir önderiştirme veya ayırma tekniğidir. SPE sıvı fazdaki analitin katı fazın aktif alanlarına transferi temeline dayanır. Bu transfer sıvı faz, analit ve katı faz arasında optimum koşulların seçilmesiyle hızlanır. Katı faz üzerine sorbe olan analit uygun bir eluent yardımıyla katı faz yüzeyinden desorbe olur. SPE’de analit sulu faz ile katı faz arasında adsorbsiyon, birlikte çöktürme, kompleks oluşum ve diğerkimyasal reaksiyonların gerçekleşmesiyle dağılır (Rao ve ark. 2004).

SPE temel olarak sıvı örneğin bir adsorban içeren tüp, disk ya da kolondan geçirilmesiyle gerçekleşir. Örnek katı faz üzerinden tamamen geçtikten sonra alıkonan analit uygun bir çözücü ile uzaklaştırılır. SPE dört basamakta uygulanır. İlk aşamada katı faz uygun bir çözücü ile koşullandırılır. Bu işlemle katı faz yüzeyindeki safsızlıklar uzaklaştırılır ve kolon içindeki hava giderilmiş olur. İkinci aşamada ise analit katı faz üzerinden geçirilir. Bu aşamada analitin bulunduğu matriks bileşenlerinden bir kısmı da tutunabilir. Üçüncü aşamada ise katı faz düşük elusyon şiddetine sahip ve katı faz yüzeyine matriks bileşenlerinin uzaklaşmasını sağlayan bir çözücüyle yıkanır. Son olarak da analit, matriks bileşenlerinin de aynı anda uzaklaşmasını engelleyen bir çözücü yardımıyla katı faz yüzeyinden elue edilir (Camel 2003).

SPE metodunda katı faz genellikle silika, çapraz bağlı polimerler ve silikalı grafitlenmiş karbondur. SPE kolon dolgu maddelerinin ağırlıkları 35 mg ile 10 g arasında değişir. Katı faz partikül boyutu analitin katı faz üzerinden elenerek geçmesinde etkilidir. Alıkonma mekanizması ise van der Waals etkileşimini, hidrojen bağı, dipol-dipol etkileşimini ve iyon değişimini içerir (Lillquist 1998). Şekil 4.1’de katı-faz ekstraksiyonunun basamakları görülmektedir.



Şekil 4.1. Katı-faz ekstraksiyonunda gerçekleşen basamaklar

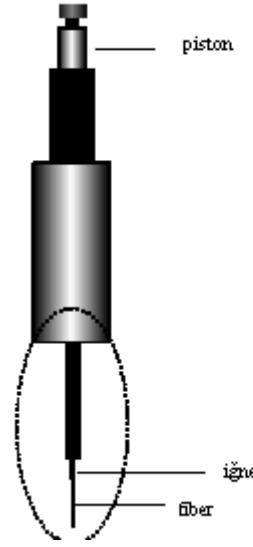
4.1. Katı-faz Mikroekstraksiyonu

Katı-faz mikroekstraksiyonu (SPME) ilk kez Arthur ve Pawliszyn tarafından 1980'li yılların sonunda uygulanmıştır. SPME geleneksel ekstraksiyon metodları olan sıvı-sıvı ekstraksiyonuna (LLE) alternatif olarak sunulmuştur (Wersinski 1999).

SPME iki aşamadan oluşan bir ayırma tekniğidir. Bunlar :

- 1) analitin örnek ile fiber kaplama arasında dağılması
- 2) fiber yüzeyinde biriken analitin analitik bir cihaza desorbe edilmesidir.

İlk aşamada fiber örnek ile etkileştirilir ve analit, örnek matrisinden adsorban polimer kaplama üzerine ekstrakte olur. Uygun bir adsorbsiyon süresi geçtikten sonra fiber cihaza desorbe edilmek üzere desorbe edilir. Şekil 4.2'de SPME cihazı şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 4.2. Basit bir SPME cihazı

SPME metodunun temelinde analitin örnek matrisi ile dengeye gelmesi söz konusudur. En yaygın örnek matrisleri sıvılar ve gazlardır. SPME doğrudan ya da otomatik örnekleyici yöntemi ile uygulanır (Ceylan 2003).

Bu metotta kullanılan ekstraksiyon fazı yüksek molekül ağırlıklı polimerik sıvılar yada porozitesi yüksek katı fazlar olabilir (Hussain 2005).

4.2. Ekstraksiyon Teorisi

Katı-faz mikro ekstraksiyonunda adsorbsiyon dinamiği matematiksel olarak aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$N = C_o V_s / (K_f V_f + V_s) \quad (4.1)$$

Burada, n = sabit faz tarafından adsorbe olan analitin mol sayısı

K_f = sabit faz ile sıvı faz arasında analitin dağılım katsayısı

V_f = sabit fazın hacmi

V_s = örnek hacmi

C_o = analitin başlangıç konsantrasyonu

$V_s \gg K_{fs}V_f$ olduğunda sabit faz tarafından ekstrakte olan analitin miktarı V_s 'den bağımsızdır. K_{fs} ve V_f ile doğru orantılıdır. Bu bağıntı şöyle ifade edilir.

$$n = K_{fs}V_f C_o \quad (4.2)$$

SPME' da sıvı faz, analit konsantrasyonu ve fiber tarafından adsorbe olan analit miktarı arasında lineer bir ilişki vardır (Krutz 2003).

4.3. Katı-faz Mikroekstraksiyonunun Avantajları

- 1) SPME iki faz arasında denge kurulması tekniğine dayandığı için seçicidir.
- 2) Analitin fiber kaplama ile dengeye ulaşması için geçen süre kısadır.
- 3) Ekstraksiyon ve enjeksiyon çözücü gerektirmez ve çözücü sarfiyatını engeller.
- 4) Düzgün yüzeyli sıvı kaplamaların kullanılabilmesi tıkanma problemlerini önler.
- 5) Katı faz yüzeyinde toplanan analitler gaz kromatografisine enjekte edilebilir.
- 6) Metod basit, hızlı, ucuzdur ve kolaylıkla uygulanabilir.

Bu metodun sınırlamaları ise;

- 1) Nitel analizler için kalibrasyona ihtiyaç duyulması
- 2) Fiber kaplama ile analitin sadece çok az bir kısmının ekstrakte edilmesi
- 3) Fiberin çabuk kırılması
- 4) SPME için sınırlı sayıda polimer kaplama kullanılmasıdır (Wersinki 1999).

4.4. Katı faz Mikroekstraksiyonunda İletken Polimerlerin Kullanımı

Örneğin temizleme ve önderiştirmesini tek basamakta birleştiren bu teknik uçucu ve yarı uçucu organik bileşiklere kolaylıkla uygulanır. Ancak bu tekniğin polar ve iyonik bileşiklere uygulanması SPME kaplamaların düşük polar özelliklere ve nötral yüke sahip olmalarından dolayı sınırlıdır. Bu sınırlama örnek partiyon katsayısına ve analitin zor bir şekilde geri alınmasına neden olur. Bu sorunla başa çıkabilmek için örnek veya fiber yüzeyinin kimyasal modifikasyonu

yapılabilir ya da kompleksleştirici ajanlar eklenebilir. Ancak bu reaksiyonlar pahalı ve zehirli reaktifler gerektirir. Ayrıca uygulaması da zaman alıcıdır.

Polar ve iyonik bileşiklerin ekstraksiyonuna ümit verici alternatiflerden biri de ekstraksiyon fazı olarak iletken polimerlerin kullanılmasıdır. PPy ve türevlerinin multifonksiyonel özelliklerinden dolayı kimyasal sensör, elektrokimyasal kontrollü cihazlar ve ekstraksiyon ve ayırma için kullanılan sabit faz geliştirilmesinde büyük ilgi çekmiştir (Wu ve Pawliszyn 2004).

Bu zamana kadar katı-faz mikroekstraksiyonun uçucu ve yarı uçucu organik bileşiklerin analizinde yapılan en başarılı uygulaması katı faz mikroekstraksiyonunun gaz kromatografisi ile birleştirilmesidir. Peptitler, nükleik asitler, proteinler, bazı pestisitler, organometalik bileşikler ve iyonik türler gibi HPLC veya LC-MS'e kolaylıkla bağlanan katı-faz mikroekstraksiyonu yöntemi ile ayrılmasına dayanan çok fazla çalışma yapılmamıştır. Katı-faz mikro ekstraksiyonu yöntemi ile sıvı kromatografisinin birlikte uygulanmasını sınırlayan en önemli etken, yüksek ekstraksiyon yeteneğine sahip ve farklı matricelerde oldukça kararlı olan bir ekstraksiyon fazının olmamasıdır (Wu ve Pawliszyn 2001).

PPy fonksiyonel gruplara karşı farklı ekstraksiyon etkisi gösterir. Örneğin π - π etkileşiminden dolayı polisiklik aromatik hidrokarbonlara, polar fonksiyonel grupların etkileşiminden dolayı polar aromatik bileşiklere, anyon değişim özelliklerinden dolayı anyonlara, kation değişim özelliklerinden dolayı kationlara, asit- baz özelliklerinden dolayı asit- baz bileşiklere, hidrojen bağı yapabilen bileşiklere karşı ekstraksiyon yeteneğinin olması beklenir. Bütün bu teorik beklentiler farklı kromatografik, elektrokimyasal ve yüzey analitik metotlarla doğrulanmıştır.

Wu ve Pawliszyn (2001) yaptıkları bir çalışmada PPy ve poly-N-fenilpirolü katı-faz mikroekstraksiyonunda kullanmışlardır. Bu çalışmada SPME'nin GC-alev iyonlaşma dedektörü sistemi ile birleştirilmesine dayanan yöntemde bu filmlerin uçucu organik bileşiklerin ekstraksiyonunda kullanılmıştır. Elde edilen sonuçların ticari SPME sabit fazları ile karşılaştırıldığında yeni fazın polar, aromatik ve anyonik bileşiklere karşı daha fazla seçicilik ve hassasiyet gösterdiğini ve filmin seçiciliğinin filme farklı fonksiyonel grupların eklenmesiyle

artırılabilceğini bildirmişlerdir. PPy filmleri ile kaplanan kapiler tüpler HPLC'ye bağlanmış ve veriler ticari kapilerle karşılaştırılmıştır. Deney sonuçları ile PPy filmlerin SPME tekniği için uygun bir sabit faz olduğunu göstermişlerdir.

4.5. Elektrokimyasal Katı-Faz Mikroekstraksiyonu

Katı-faz ekstraksiyonunun elektrokimya ile ya da iletken polimerlerle birleştirilmesi yeni bir tekniktir. Burada amaç elektrokimyasal katı-faz ekstraksiyon prosesinin, ekstraksiyon ve desorbsiyonunun elektroda uygulanan gerilimin kolayca kontrol edilmesidir. SPME'de iletken polimerlerin kullanılmasının önemi polimerin yükseltgenmesi ve indirgenmesi ile kaplamanın yükünün değiştirilmesidir. Bu gerilim kontrollü iyon değişimi, iyonların ve önceki geleneksel SPME'nda türevlendirilmesine ihtiyaç duyulan analitlerin ayrılması için kullanılabilir. Elektrokimyasal desorbsiyon, normal SPME desorbsiyonuna göre daha hızlıdır. Bu teknik küçük örnek hacimlerinin tayini için mikro analitik sistemlerle birleştirilebilir (Hussain 2005).

Yates ve çalışma grubu (2002) yaptıkları bir çalışmada poly(3-dodesiltiyofen) (P3DDT) polimeri kullanarak organometalik arsenobetain (AsB)'in sulu ortamdan elektrokimyasal olarak ekstraksiyonunu gerçekleştirmişlerdir. Bunun için öncelikle Pt elektrot yüzeyinde P3DDT polimeri sentezlenmiş ve polimerin arsenik türleri en iyi 0.0 V'da yüzeyinde biriktirdiği gözlenmiştir. Nötral arsenik türleri ile politiyofen arasında hidrofobik etkileşimler sonucu difüzyon kontrollü önderiştirme işlemi gerçekleşmiştir. Polimere pozitif gerilim uygulandığında polimer pozitif yüklenmekte ve nötral türler polimer yüzeyinden uzaklaşmaktadır. Örnek matriksinden ayrılan türler ICP-MS'e bağlı HPLC ile analiz edilmiştir. Bu çalışma ile politiyofenin nötral türlerin önderiştirilmesine uygun olduğunu göstermişlerdir.

Tian ve ark. (2005) polipirol kaplanmış elektrot yüzeyinde nitritin elektrokimyasal olarak indirgenmesini gerçekleştirerek amperometrik yöntemle tayin etmişlerdir. Çalışmalarında üçlü elektrot sistemi kullanarak nitrit iyonlarını elektrot yüzeyinde +0.80 V gerilim uygulayarak biriktirmişler ve daha sonra

-0.2V'da nitritin indirgenmesini sağlamışlardır. İndirgenme akım yoğunluğunun PPy film kalınlığı, elektrolitin asitliği ve sıcaklıkla arttığını bildirmişlerdir.

Tamer ve ark. (2005) aşırı yükseltgenmiş sülfolanmış polipirol filmlerini bazı katyonların ekstraksiyonunda kullanmışlardır. Polimer kaplanmış filme pozitif gerilim uygulandığında Ni^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının elektrot yüzeyinde biriktiği, negatif gerilim uygulandığında ise biriken iyonların geri bırakıldığı gözlenmiştir. Biriktirme ve geribırakma için optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Ayrıca aşırı yükseltgenmiş polipirolün klorür iyonları varlığında elektrostatik karakterinin artmasının katyon analizlerinde seçiciliği arttırdığını göstermişlerdir. Filmin katyonları elektrokimyasal yöntemle ekstraksiyonunun birkaç dakika içinde gerçekleştiğini bildirmişlerdir. Polipirol film elektrot yüzeyinden negatif bir potansiyel uygulanarak geri bırakılan katyonlar elektrotermal atomik absorpsiyonla analiz edilmiştir.

5. İYON KROMATOĞRAFİSİ

İyon kromatografisi sıvı kromatografisinin bir alt sınıfı olarak tanımlanmıştır. İyon değişim kromatografisi ile bozucu iyon etkilerinin azaltılması, anyon ve katyonların ayrılması analitik laboratuvarlarında yaygın bir uygulama alanı bulmuştur. 1935’ te Adams ve Holms büyük molekül ağırlıklı organik reçinelerin sentezi ile modern iyon değişim reçineleri çağını başlatmışlardır (Wegrzyn 1990).

İyon kromatografisi genel olarak su içerisinde çözünebilen veya sulu çözeltiye ekstrakte edilebilen katı örnekler üzerine uygulanmaktadır. Örneği iyon kromatografisi sistemine vermeden önce seyreltme veya süzme işlemleri gerekebilir. Toprak veya hava filtreleri gibi çözünmeyen katı örneklerin analizi için genellikle bunların önce sulu çözelti içerisine ekstrakte edilmesi gerekmektedir (Statler 1997). Anyon ve katyonların klasik metodlarla ayrılması ve nicel analizi genellikle her iyon için farklı reaktif ve metod gerektirir. Örnek matriksi bazen bozucu etki yapar ve kimyasal olarak benzer türler için seçicilik çoğunlukla zor olmaktadır (Smith 1991).

İyonik türlerin ayrılması iyon değişim reçinelerinde sağlanır. Bu reçineler iyonik safsızlıkları uzaklaştırmak, bir ya da birkaç türün derişimi, kimyasal reaksiyonların katalizlenmesi ve kolon kromatografisi ile iyonların ayrılmasında kullanılmaktadır. Bir çok iyon ayırma sistemi şematik olarak geliştirilmiş ancak ticari olarak geliştirilememiştir.

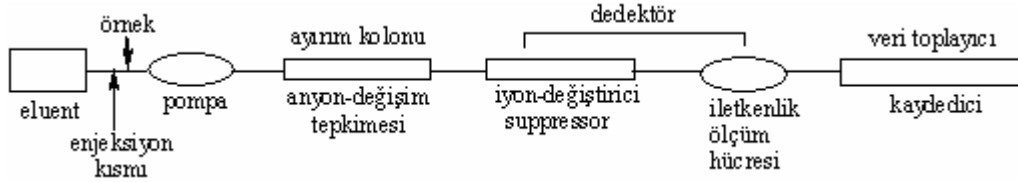
İyon kromatografisinde genellikle 5 ile 200 µl hacimlerde örnekler kullanılmaktadır. Seyreltme, çözme ve süzme en çok kullanılan örnek hazırlama yöntemleridir. Örnek hazırlama işlemleri dışında analiz süresi 3 dk ile 2 saat arasında değişebilmektedir, fakat genellikle analiz süresi 10-15 dk sürmektedir (Statler 1997).

Bir iyon kromatografisi cihazının ana bileşenleri beş bölümde incelenebilir

(Şekil 5.1). Bunlar;

- Eluent pompası ve sıvı kapları,

- Enjeksiyon kısmı,
- İyon değiştirici ayırma kolonu,
- Suppressor kolonu ile beraber iletkenlik dedektörü ve veri toplayıcı,
- Rejenerasyon pompasıdır.



Şekil 5.1. İyon kromatografisi cihazının ana bileşenleri (Şahin 2005)

Tüm iyon kromatografisi sistemlerinde, bir eluent ve pompası, enjeksiyon kısmı, iyon ayırımlarının gerçekleştiği bir ayırma kolonu ve dedektör bulunmaktadır. Bazı iyon kromatografi sistemlerinde ayırma kolonu ile dedektör arasında, eluent iyonlarının background iletkenliğini azaltıp, örnek iyonlarının tek ve daha iletken forma dönüşmesini sağlamak amacıyla bir suppressor kolonu kullanılmaktadır. Bu tür sistemlere suppressed iyon kromatografisi, buna karşın suppressorün kullanılmadığı, dolayısıyla ayırma kolonundan çıkan örnek iyonlarının doğrudan dedektöre ulaştığı sistemlere ise non-suppressed iyon kromatografisi adı verilmektedir. Non-suppressed sistemlerde background iletkenliği elektronik devreler yardımıyla düşürülse bile, eser miktardaki madde analizlerini yapmak hemen hemen olanaksızdır. Bu tek kolonlu sistemler, yüksek duyarlılık gerekmeyen veya örneklerin çok kompleks olmadığı durumlarda kullanılmaktadır (Smith ve Chang 1991).

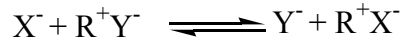
İyon kromatografisi diğer kromatografik yöntemlere göre aşağıdaki üstünlüklere sahiptir:

- İyon kromatografisi, yüksek duyarlılığa sahiptir. Bilinen birçok inorganik iyon için tayin sınırı yaklaşık $1-5 \mu\text{g L}^{-1}$ (ppb) arasındadır. Buna karşın bu sonuç, dedektörün analite karşı verdiği cevaba, ayırma yönteminin doğasına ve büyük ölçüde örnekte girişim yapan türlere bağlıdır.

- Rutin analizler için kesinlik yaklaşık % 3, fakat bir iç (internal) standart kullanılarak analizin dikkatli ve denetim altında yapılmasıyla bağlı standart sapmayı % 1'den daha düşük elde etmek olasıdır.
- Bir örnekteki çok farklı iyonlar tek basamakta kolayca belirlenebilmektedir.
- Diğer analitik yöntemlerde karışıklığa yol açan matris sorunları ile iyon kromatografisinde karşılaşılmamaktadır (Statler 1997).

5.1. İyon Değişim Mekanizması

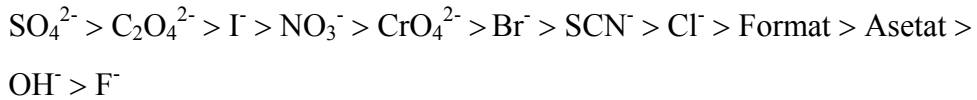
İyon değişimi ile ayırma, çözeltideki iyonların çözünmeyen destek yüzeyindeki benzer yüklü iyonlarla yer değiştirmesine dayanır. İyon değişimi aşağıdaki gibi gösterilebilir.



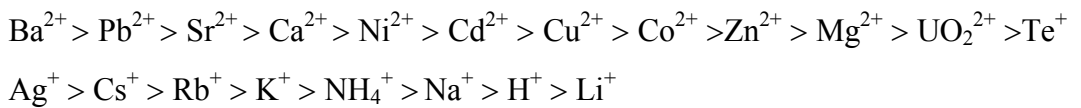
Burada X^- çözünen, R^+ reçine ve Y^- eluente ait karşıt iyonudur. Yüklü tür olan X^- iyon değişim kolonunda bulunan yüklü bölgeler için eluente ait Y^- karşıt iyonu ile yarış halindedir (Palmer 1993).

İyonik türlerin alıkonmaları eluent pH'nın değiştirilmesi, eluent türlerin yükünün ve eluent konsantrasyonunun artırılması ile kontrol edilebilir. pH eluent iyon formunu kontrol eder ve çok yüklü türlerde iyonik şiddeti etkiler (Palmer 1993).

İyonik seçicilik kolondan kolona değişir. Ancak anyon ve katyonlar için alıkonma zamanı sırası ile anyonlar için



katyonlar için



şeklindedir.

5.2. Sabit Faz

İyon kromatografisinde sabit faz iyon değiştirici reğinelerdir. İyon değiştiriciler organik ya da inorganik çözünmeyen matriks, matriks yüzeyinde çözünmeyen bölgeler ve bu iyonik bölgelere bağlanmış zıt yüklü iyonlardan oluşur. Matriks yüzeyine bağlanmış grupların fonksiyonel gruplara sahip olmaları tercih edilir. Matriks yüzeyindeki karşıt yüklü iyonlar ise hareketlidir ve hareketli fazın içerdiği benzer yüklü iyonlarla yerdeğiştirme yeteneğine sahiptir.

Bir iyon değiştiricinin iyon kromatografisinde kullanılabilmesi için řu özelliklere sahip olması gerekir.

- 1) İyonlarını hızlı bir şekilde değiştirebilme yeteneğine sahip olmalıdır.
- 2) Geniş pH aralığında yüksek bir kimyasal kararlılığı olmalıdır.
- 3) Osmotik şoklara karşı iyi bir mekanik dirence sahip olmalıdır.
- 4) Kolon yüzeyine kaplandığında kolay deforme olmamalı ve mobil fazın akışını kontrol altına almalıdır (Small 1989).

Bir çok madde iyon değiştirici gibi davranma yeteneğine sahiptir. Bu maddeler killer, doğal ve sentetik zeolitler, bazı inorganik oksitler, inorganik tuzlar ve organik polimerlerdir (Gjerde ve Fritz 1987).

İyon kromatografisinde yaygın olarak kullanılan fonksiyonel gruplar; sülfonik, karboksilik, fosfonik, fosfinik, arsenik, selenoik asitler, fenoller gibi kation değiştiriciler ve kuaterner amonyum, tersiyer, sekonder ve primer aminler gibi anyon değiştiricilerdir.

Kation değiştiricilerin fonksiyonel grupları, sanki iyonlaşıyorlarmış gibi davranabilirler. Bu nedenle kuvvetli asit ve zayıf asit tipine göre sınıflandırılırlar. Kuvvetli asidik fonksiyonel gruplar, geniş pH aralığında, bunun tersine zayıf asidik fonksiyonel gruplar, sınırlı pH aralıklarında iyonlaşırlar. Sülfonik asit gibi kation değiştiriciler kuvvetli asit türü iyon değiştiricilerdir. Diğer kation değiştiricilerin çoğunun fonksiyonel grupları zayıftır. Zayıf asidik fonksiyonel gruplar pKa değerlerinden daha yüksek pH değerlerinin kullanılmasını gerektirmektedir. Benzer şekilde, anyon değiştiriciler de kuvvetli baz ve zayıf baz değiştiriciler olarak sınıflandırılabilirler. Kuaterner amonyum fonksiyonel grupları, kuvvetli anyon değiştirici gruplar olarak bilinmektedirler. Kuvvetli baz,

geniş bir pH aralığında pozitif yüklü olacak ve bu nedenle zayıf anyon değiştiricilerin aksine bir anyon değiştirici olarak davranacaktır (Shulamit 2002).

İyon kromatografisinde en çok kullanılan iyon değiştiriciler stiren-divinil benzen kopolimeri gibi polimerlerden yapılan ya da iyon değiştiricinin kimyasal olarak bağlandığı silikadır. İyon değiştiriciler polimer bazlı reçineler, silika bazlı reçineler ve şelatlayıcı iyon değiştiricilerdir.

5.3. Hareketli Faz

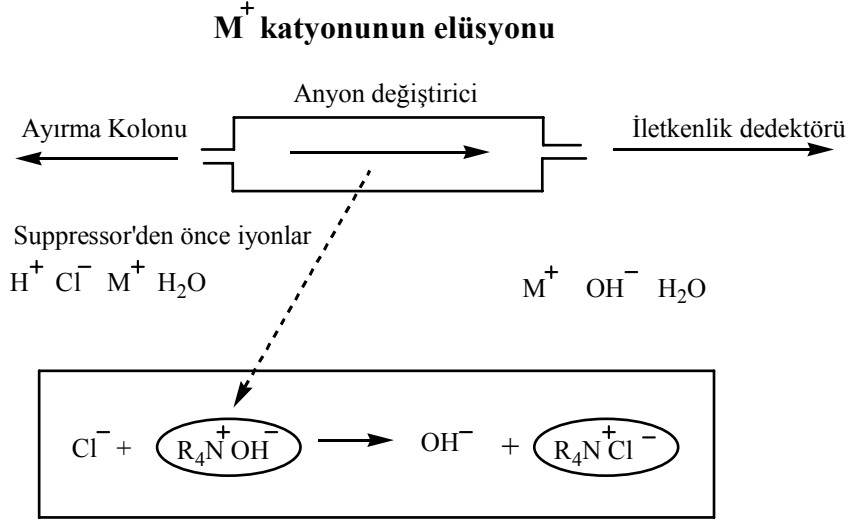
Non-suppressed ve suppressed iyon değişim kromatografisi için birbirinden farklı hareketli fazlar kullanılmaktadır. Non-suppressed iyon değişim kromatografisinde anyonlar için en çok kullanılan hareketli fazlar (eluentler); aromatik karboksilik asitler ve tuzlar, alifatik karboksilik asitler, aromatik ve alifatik sülfonik asitler, KOH, borat kompleksleri, EDTA ve inorganik tuzlardır.

Non-suppressed iyon değişim kromatografisinde katyonlar için en çok kullanılan hareketli fazlar (eluentler), inorganik asitler ve organik bazlardır. Nitrik asit gibi inorganik asitlerin seyreltik çözeltileri, non-suppressed iyon kromatografisiyle aminlerin ve alkali metal katyonların ayrılmasında çok kullanılan eluentlerdir. Organik bazların protonlanması pH'ın azalmasıyla arttığı için düşük pH'larda katyon değişim eluentleri olarak kullanılmaktadırlar (Shulamit 2002).

5.4. Suppressor

Suppressor'ler, hareketli fazın oldukça iyonik olması durumunda kullanılmakta ve iletkenliği azaltmaktadırlar. Suppressor olmadığında çok yüksek iletkenliğe sahip belirlenemeyen türler, suppressor kullanımıyla belirlenebilmektedir. Ayırma kolonlarında karşıt yüklü fonksiyonel gruplar içeren iyon değişim tipi kolonlar suppressor olarak kullanılmaktadır. Örneğin; Na⁺ ve K⁺ katyonlarını içeren bir karışımın ayırımında, katyon değiştirici reçine ve HCl'den oluşmuş bir hareketli faz kullanıldığında, kolonun sonundaki asidik ortam içinde,

Na^+ ve K^+ katyonları, Cl^- anyonlarına eşlik edecekler ve böylece elektronötrallik korunacaktır (Şekil 5.2).



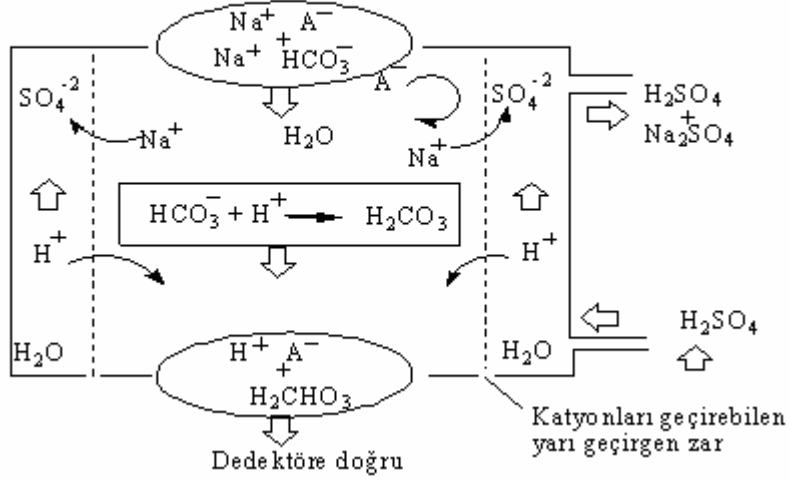
Şekil 5.2. Suppressor ile elüsyon

Özet olarak; bir suppressor içeren anyonik reçine $[\text{ArCH}_2(\text{NR})_3\text{OH}]$ hareketli fazı nötralleştirmek amacıyla bir katyonik ayırma kolonuyla (ArSO_3H) etkileşecektir.

Yüksek iyonik kapasiteli fibre veya mikromembran suppressor'ler řu anda klasik suppressor'lerin yerini almıştır. Şekil 5.3, anyonik kolonlarda kullanılan tipik bir elektrolit çözeltisindeki A^- anyonunun membran suppressor'e doğru geçişini göstermektedir (Rouessac ve Rouessac 2000).

Son zamanlarda, elektrolitik reaksiyonlar için otorejenerasyon (autoregenerating) suppressor'ler kullanılmaktadır. Bunlar hem elektroliz ile rejenere edilebilen reçinenin yer aldığı özel bir kolon hem de suyun elektrolizi ile rejenere iyonların üretildiği bir membran suppressordan oluşmaktadır.

A⁻ anyonunun elüsyonu



Şekil 5.3. A^- anyonunun bir anyon ayırma kolonundan gözenekli membran suppressore doğru akışı

5.5. İyon Kromatografisi Dedektörleri

5.5.1. İletkenlik dedektörleri

Dedektör hücresi kolonun sonunda yer alır ve küçük bir hacime sahiptir. İletkenlik, hemen hemen bütün iyonlar için uygun bir dedeksiyon yöntemidir, fakat eluentin background iletkenliği yöntemin duyarlılığını azaltmaktadır. Bu sorunu gidermek için analitik kolon ile dedektör arasına analitik kolonla zıt özellik gösteren ikinci bir kolon (suppressor kolon) yerleştirilmektedir. Anyonların belirlenmesinde suppressor, H_3O^+ formunda bir kation değiştirici ve kationların belirlenmesinde ise, OH^- formunda bir anyon değiştiricidir. Bir zayıf asit veya bazın tuzu eluent olarak kullanıldığında, suppressor, eluentten gelen iletkenlik sinyalini azaltır. Suppressor'un diğer bir avantajı da suppressor kullanılmasıyla analit iyonlarına karşı verilen cevabın artmasıdır.

5.5.2. UV-görünür bölge dedektörleri

İyon değişim ayırmalarında, seçiciliği oldukça yüksek olan spektrofotometrik dedektörler sıklıkla kullanılmaktadır. UV-görünür bölge dedektörü ile N_3^- , Cl^- , Br^- , BrO_3^- , I^- , IO_3^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_3^{2-} , S^{2-} , SeO_3^{2-} ve $S_2O_3^{2-}$ vb. anyonlar kolaylıkla belirlenebilir. 210-220 nm dalgaboyu aralığında ise UV-görünür bölge dedektörü ile yukarıda değinilen anyonlar belirlenebildiği gibi ayrıca tritiyonat, tetratiyonat ve pentatiyonat da ng düzeyinde tayin edilebilmektedir.

Post-kolon türevlendirmesinde iyon değişim kolonuna eluent olarak renk verici bir reaktif konulmakta ve analiz, hücre boyunca akış dedeksiyonuyla gerçekleştirilmektedir. Renk oluşturma reaksiyonu oldukça hızlıdır. Bu süre yaklaşık olarak 1-100 milisaniyedir. Renk oluşturuca reaktifin absorpsiyon background'u düşük olmalı, bunun tersine istenilen duyarlılığa bağlı olarak metal reaktif kompleksinin absorpsiyonu yüksek olmalıdır (Small 1989; Gjerde ve Fritz 1986).

5.5.3. Optik dedektörler

En yaygın olarak kullanılan optik dedektörler, absorpsiyon ve floresans dedektörleridir. Floresans dedektörleri iyon kromatografisinde nadir olarak kullanılırken, absorpsiyon dedektörlerinin kullanımı oldukça yaygındır. Absorpsiyon dedeksiyonunda, post-kolon türevlendirmesinden sonra fotometrik dedeksiyon ve dolaylı fotometrik dedeksiyon kullanılabilir.

İyon değişim işlemi sırasında, sabit fazdaki fonksiyonel grupların iyonik derişimi sabit kalmaktadır. Analit iyonlarının dedektörde belirlenebilmesi için eluent iyonlarının kromofor grup içermemesi gerekmektedir (Chen ve Hibbert 1997).

5.5.4. Potansiyometrik dedektörler

İyon seçici elektrotlar, iyon kromatografisinde elue edilen iyonların doğrudan ve dolaylı dedeksiyonunda kullanılmaktadır. Doğrudan dedeksiyon yönteminde, elektrot belli iyonlara karşı seçicidir. Örneğin; NO_2^- 'in dedeksiyonunda bir membran elektrot, halojenürlerin dedeksiyonunda ise $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ elektrot kullanılmaktadır. Anyonların dedeksiyonu için iyon kromatografisinde potansiyometrik dedektör olarak çeşitli iyon seçici membran elektrotlar kullanılmakta, fakat bu elektrotlar belirli iyonlara yüksek seçicilik gösterdiklerinden iyon kromatografisi ile ayrılan birçok anyonu kaydedememektedirler. Buna karşın, dolaylı dedeksiyonda örnekten farklı derişimlerde elue edilen bir eluent iyonunu belirleyen elektrot (çoğunlukla bakır tel) kullanılmaktadır (Chen ve Hibbert 1997).

Potansiyometrik dedektörler iyon kromatografisine bağlandığında akışkan (flow) sisteme benzerler. Akış hızı sistemin duyarlılığına göre ayarlanmaktadır. Elde edilen pikin yüksekliği ve alanı kullanılarak derişimi bilinmeyen iyonun derişimi bulunmaktadır. Burada y ekseninde potansiyel (mV) bulunmaktadır. Bu değer, referans elektrodu ile indiktor elektrot arasındaki potansiyel farkıdır. Bu potansiyel farkı iyon derişimiyle ilgili olduğu için nicel analizde kullanılabilir (Ngila 1998).

Potansiyometrik iyon seçici elektrotların birçok tek ve çok yüklü iyonların doğrudan belirlenmesi ve iyon kromatografisi gibi akışkan sistemlerde dedektör olarak kullanılması üzerine çalışmalar artarak devam etmektedir. Bu elektrotların, hızlı ve tekrarlanabilir sonuçlar vermesi, tayin sınırının düşük olması, maliyetinin uygun olması ve istenilen boyutlarda üretilmesi bunların kullanımının yaygınlaşmasını sağlamıştır. Bu avantajlarının yanısıra, mikro akış hücreleri tasarımı ve çok küçük örnek hacimlerine uygulanabilmesi, bunların mikrokapiler sıvı kromatografisinde dedektör olarak kullanımına da olanak sağlamıştır. Bunun yanında iyon seçici elektrotlar spesifik iyonlar için yüksek seçicilik gösterdiğinden, seçici olduğu iyonlar için, iyon kromatografisi sistemine de kolayca uygulanabilirler (Hong ve ark. 1995).

5.5.5. Kırılma indisi dedektörleri

İyon kromatografisiyle, çözünenlerin çoğu kırılma indisi dedektörüyle doğrudan belirlenemezler, fakat polikarboksilik asitler, polifosfonatlar veya sülfonyum iyonları gibi büyük moleküller ve bazı inorganik iyonlar bu tip dedektörlerle belirlenebilirler. Kırılma indisi dedektörüyle doğrudan dedeksiyonu yapılamayan iyonlar için dolaylı dedeksiyon modu kullanılmaktadır. Buna karşın kırılma indisi dedektörü ile yapılan çalışmalarda bu dedektörün duyarlı olduğu fakat biraz karışıklığa neden olduğu bulunmuştur. Cl^- , NO_3^- ve SO_4^{2-} gibi bazı anyonların minimum belirlenebilen miktarları bu tip dedektörler kullanıldığında 20 ng ile 50 ng arasında değişmektedir. Bu değerler iletkenlik dedeksiyonlarında 1-5 ng arasındadır (Gjerde ve Fritz 1986).

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1. Anyonların Elektrokimyasal Katı-Faz Ekstraksiyonu

Bu çalışmada, Cl^- , NO_2^- ve NO_3^- iyonlarının sulu ortamdan polipirol elektrot kullanılarak elektrokimyasal katı-faz ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon işlemi sonucunda elektrot yüzeyine biriktirilen anyonlar elektrokimyasal olarak uygun elektrolit ortamına bırakılmıştır (desorpsiyon). Daha sonra bu anyonların analizleri iyon kromatografisi sisteminde gerçekleştirilmiştir.

6.1.1. Kullanılan kimyasallar

Pirol (%98, Aldrich) N_2 atmosferinde distillenerek, NaNO_3 (%99,99, Aldrich) ve LiClO_4 (%99,99, Aldrich) herhangi bir ön işlem uygulanmadan doğrudan kullanılmıştır.

Anyonların elektrokimyasal ekstraksiyonunda, ekstraksiyon ve desorpsiyon ortamında NaNO_3 (%99,99, Aldrich) LiClO_4 (%99,99, Aldrich) ve direnci $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ olan deiyonize su kullanılmıştır.

İyon kromatografisi sistemiyle anyon analizlerinde eluent çözeltisi Na_2CO_3 (% 99,5, Aldrich), NaHCO_3 (%99,5 Aldrich), rejenerant çözeltisi ise %98'lik derişik H_2SO_4 'den (Aldrich) kullanılarak hazırlanmıştır.

Anyon analizlerinde kalibrasyon doğrularını oluşturmak için kullanılan standart çözeltiler NaNO_3 (%99,99, Aldrich), NaNO_2 (%99,99, Aldrich), NaCl 'nin (%99,99,Aldrich) analitik saflıktaki tuzlarından hazırlanmıştır.

Tüm anyon ekstraksiyon çalışmalarında anyonun biriktirilme ortamında 10 ppm hedef anyonun sodyum tuzlarını içeren çözeltiler kullanılmıştır. Geri bırakma ortamında ise Cl^- ve NO_2^- iyonlarının ekstraksiyonunda 5 ppm NaNO_3 ve NO_3^- iyonlarının ekstraksiyonunda ise 5 ppm LiClO_4 çözeltileri kullanılmıştır.

Ekstraksiyon çalışmaları, karşılaştırma elektrodu olarak Ag/AgCl , karşıt elektrot olarak Pt tel ve çalışma elektrodu olarak polipirol ile kaplanmış Pt levha elektrot kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

6.1.2. Kullanılan cihazlar

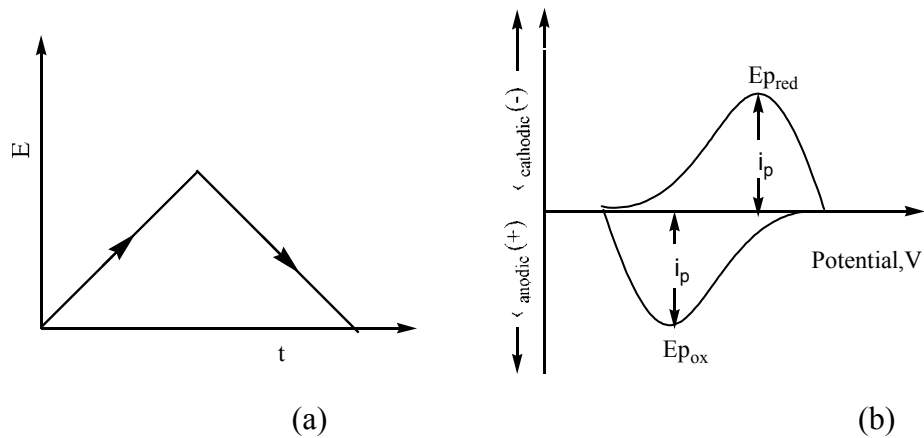
Deneysel çalışmalarda elektrokimyasal ekstraksiyon işlemi ve dönüşümlü voltametri, Potentiostat Wenking POS 88 model Potentiostat, Wenking EVI 95 Voltaj integratör ve DAS 1602 Software yazılım programı kullanılarak yapılmıştır.

Kromatografik çalışmalar Dionex marka DX-100 model iyon kromatografisi cihazıyla gerçekleştirilmiştir. İletkenlik dedektörü, cihazın sabit dedektörü olup, tüm çalışmalar oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

6.1.3. Kullanılan elektrokimyasal yöntemler

Elektrokimyasal anyon ekstraksiyon çalışmalarında kullanılan hedef anyonların elektrokimyasal davranışını incelemek amacıyla dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılmıştır.

Dönüşümlü voltametrinde (CV) çalışma elektrodu ile karşılaştırma elektrodu arasına doğrusal olarak değişen bir gerilim uygulanır ve çalışma ile karşıt elektrot arasında oluşan akım ölçülür. Dönüşümlü voltametrinde çalışma elektroduna uygulanan gerilim programı ve elde edilen cevap eğrileri Şekil 6.1' de görülmektedir.



Şekil 6.1. a) Dönüşümlü voltametrinde çalışma elektroduna uygulanan gerilim programı, b) Bu gerilim taramasına karşı gözlenen akım değişimi

Çalışma elektroduna uygulanan gerilim elektroaktif maddenin indirgenme veya yükseltgenme gerilimine ulaşınca elektrot yüzeyindeki maddenin çok hızlı tüketilmesi akımda artışa neden olur. Bu işlem elektrot yüzeyi ile çözelti arasında bir derişim farkı doğurur. Bunun sonucu olarak çözülden elektrot yüzeyine difüzyonla kütle aktarımı başlar. Difüzyonla kütle aktarımı elektron aktarım işleminin hızı ile yarışmadığından akımda üstel bir düşüş gözlenir ve bir pik elde edilir (Şekil 6.1 (b)).

Dönüşümlü voltametrde ileri ve geri yöndeki tarama hızları aynı tutulabildiği gibi farklı tarama hızları da kullanılabilir. İleri ve geri yönde gerilim taramasına durmadan devam edilirse çok döngülü dönüşümlü voltamogramlar elde edilir. Dönüşümlü voltamogramların ayrıntılı incelenmesi ile bir sistemin hangi gerilimlerde ve kaç adımda indirgenip yükseltgenebileceğini, elektrokimyasal olarak tersinirliğini, elektrot tepkimesini izleyen bir çözelti tepkimesinin olup olmadığını, oluşan ürünlerin kararlılığını, elektrot tepkimesine giren maddelerin veya ürünlerin elektrot yüzeyine tutunup tutunmadıklarını anlamak olasıdır.

6.1.4. Stok çözeltiler

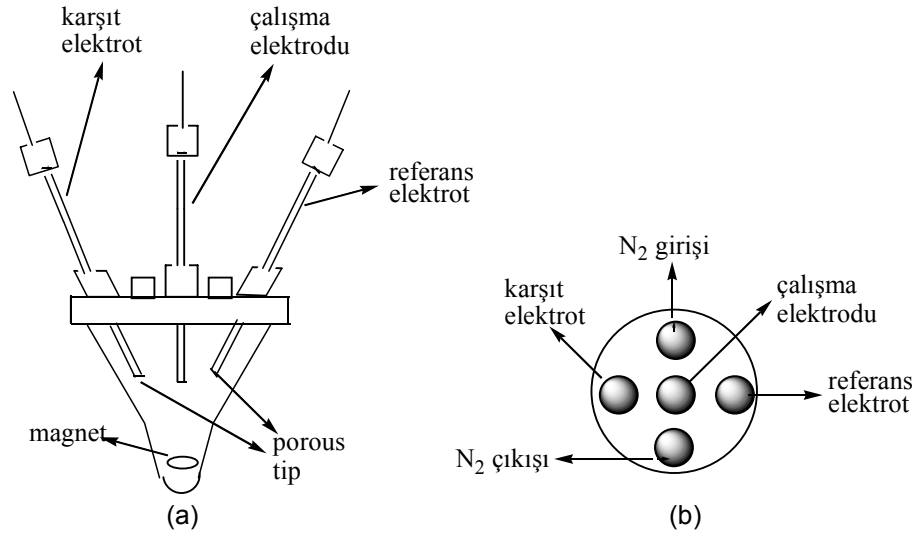
Tüm anyon stok çözeltileri anyonların tuzlarından 100 ppm olarak hazırlanmıştır. Bu amaçla, değişik miktarlarda NaNO_3 , NaCl ve NaNO_2 tuzları ayrı ayrı beherlere tartılarak bir miktar deiyonize suyla çözülmüş ve 100 mL'lik çözeltileri hacmi belli olan balonjojede hazırlanmıştır.

Deneyel çalışmaların tamamında direnci $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ olan deiyonize su kullanılmıştır.

6.1.5. Polimer elektrodun hazırlanması

Tüm elektrokimyasal çalışmalar rodajlı, beş girişi bulunan ve uç kısmı geniş alt bölümü ise dar olan bir cam hücrede yapılmıştır (Şekil 6.2). Bu rodajlı girişlerden bir tanesine referans elektrot, bir tanesine çalışma, bir tanesine de karşıt elektrot yerleştirilmiştir. Elektrokimyasal deneylerde karşılaştırma

elektrodu olarak Ag/AgCl, karşıt elektrot olarak Pt tel ve çalışma elektrodu olarak; dönüşümlü voltametrik çalışmalarda Pt disk ($A=0,0132 \text{ cm}^2$), elektrokimyasal katı-faz ekstraksiyon çalışmalarında ise Pt levha ($A=1,0 \text{ cm}^2$) elektrot kullanılmıştır. Pt disk elektrot her deneyden önce Al_2O_3 ile temizlenmiş ve çözücü içinde yıkanarak kullanılmıştır. Pt levha elektrot ise bek alevinde yakılarak temizlenmiştir. Ag/AgCl elektrodu ise ölçümlerde kullanıldıktan sonra 3 M KCl çözeltisinde saklanmıştır.



Şekil 6.2 . Elektrokimyasal hücrenin (a) yandan, ve (b) üstten görünüşü

Cl^- ve NO_2^- iyonlarının ekstraksiyonunda kullanılan polipirol film elektrot 0,1 M distillenmiş pirol monomeri ve 0,2 M NaNO_3 destek elektroliti içeren sulu ortamda hazırlanmıştır. Polipirol filmi Pt elektrot yüzeyinde +0,90 V sabit gerilimde 8 dakika bekletilerek hazırlanmıştır. NO_3^- iyonlarının ekstraksiyonunda kullanılan polipirol ise 0,1 M distillenmiş pirol monomeri ve 0,2 M LiClO_4 destek elektroliti içeren sulu ortamda Pt yüzeyinde +0,90 V sabit gerilimde 8 dakika bekletilerek hazırlanmıştır.

6.1.6. İyon kromatografisi koşulları

Anyon analizleri için; iyon kromatografisinde 4 mm çapında ve 30 cm uzunluğunda, %55 divinilbenzen çapraz bağlı etilvinilbenzen içeren mikro

gözenekli reçine kaplı Dionex marka IonPac AS9-SC analitik kolon kullanılmıştır. Kolonun anyon değiştirme özelliği, reçine yüzeyinde bulunan kuaterner amonyum grupları tarafından sağlanmaktadır. İletkenlik dedektörü ile yapılan çalışmalarda, anyon analizleri için Dionex marka ASRS suppressor sistemi kullanılmıştır. Bu çalışmada 1,8 mM Na₂CO₃ ile 1,7 mM NaHCO₃ karışımından oluşan tampon çözelti eluent olarak ve 50 mM H₂SO₄ rejenerant olarak kullanılmıştır. Çalışmalarda optimum eluent akış hızının 1 ml dk⁻¹ olduğu saptanmıştır. İyon kromatografi cihazının enjeksiyon loop hacmi 25 µl'dir.

6.2. Katyonların Elektrokimyasal Katı-Faz Ekstraksiyonu

Bu çalışmada, Ca²⁺ ve Mg²⁺ iyonlarının sulu ortamdan aşırı yükseltgenmiş polipirol elektrot kullanılarak elektrokimyasal katı-faz ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon işlemi tamamlandıktan sonra polimer yüzeyinde biriktirilen katyonlar uygun destek elektrolit içeren çözelti içerisine bırakılmıştır (desorbe edilmiştir). Daha sonra çözeltide bulunan katyonların analizleri iyon kromatografi sisteminde yapılmıştır.

6.2.1. Kullanılan kimyasallar

Aşırı yükseltgenmiş sülfolanmış polipirol (OSPPy) elektrot yapımında pirol (%98, Aldrich) N₂ atmosferinde distillenerek, FSO₃H (çift distile, susuz, Aldrich) ve NaOH (%98, Fluka) doğrudan kullanılmıştır.

Katyonların elektrokimyasal ekstraksiyonunda, ekstraksiyon ve desorpsiyon ortamında LiClO₄ (%99,99, Aldrich) ve direnci 18 MΩ cm olan deiyonize su kullanılmıştır.

İyon kromatografi sistemiyle katyon analizlerinde eluent olarak kullanılan HCl çözeltisi, derişik HCl'den (%37, Aldrich) ve tetrabütülamonyum hidroksit (TBAOH) rejenerant çözeltisi ise %40'luk TBAOH (Aldrich) sulu çözeltisinden hazırlanmıştır.

Kalibrasyon doğrularını oluşturmak için kullanılan standart çözeltiler; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (%99,99, Aldrich) ve $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (%99,99, Aldrich)'ın analitik saflıktaki tuzlarından hazırlanmıştır.

Kasyon ekstraksiyon çalışmalarında katyonun biriktirilme ortamında 10 ppm hedef katyonun nitrat ve klorür tuzlarını içeren çözeltiler kullanılmıştır. Geri bırakma 5ppm LiClO_4 destek elektroliti içeren çözeltide gerçekleştirilmiştir.

Tüm elektrokimyasal ekstraksiyon çalışmalarında karşılaştırma elektrodu olarak Ag/AgCl kullanılmıştır. Çalışma ve karşıt olarak ise iki farklı elektrot hazırlanmış ve bunların performansları karşılaştırılmıştır. İlk olarak PPy elektrot çalışma, OSPPy karşıt elektrot olarak kullanılmış ve ikinci çalışmada OSPPy çalışma, PPy ise karşıt elektrot olarak kullanılmıştır.

6.2.2. Kullanılan cihazlar

Deneysel çalışmalarda elektrokimyasal ekstraksiyon işlemi ve dönüşümlü voltametri çalışmaları, Potentiostat Wenking POS 88 model Potentiostat, Wenking EVI 95 Voltaj integratör ve DAS 1602 Software yazılım programı kullanılarak yapılmıştır.

Kromatografik çalışmalar Dionex marka DX-100 model iyon kromatografisi cihazıyla gerçekleştirilmiştir. İletkenlik dedektörü, cihazın sabit dedektörü olup, tüm çalışmalar oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

6.2.3. Stok çözeltiler

Tüm katyon stok çözeltileri 100 ppm olacak şekilde $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuzlarından hazırlanmıştır.

Deneysel çalışmaların tamamında direnci 18 M Ω cm olan deiyonize su kullanılmıştır.

6.2.4. Polimer elektrotların hazırlanması

Tüm elektrokimyasal çalışmalar rodajlı, beş girişi bulunan ve uç kısmı geniş alt bölümü ise dar olan bir cam hücrede yapılmıştır (Şekil 6.1). Dönüşümlü voltametri çalışmalarında karşılaştırma elektrodu olarak Ag/AgCl, karşıt elektrot olarak Pt tel ve çalışma elektrodu olarak Pt disk ($A=0,0132\text{cm}^2$), elektrokimyasal katı-faz ekstraksiyon çalışmalarında çalışma elektrodu olarak ise Pt levha ($A=1,0\text{cm}^2$) kullanılmıştır. Pt disk elektrot her deneyden önce Al_2O_3 ile temizlenmiştir ve çözücü içinde yıkanarak kullanılmıştır. Pt levha elektrot ise bek alevinde yakılarak temizlenmiştir. Ag/AgCl elektrodu ise ölçümlerde kullanıldıktan sonra 3 M KCl çözeltisinde saklanmıştır.

Ca^{+2} ve Mg^{2+} iyonlarının ekstraksiyonunda karşıt elektrot olarak kullanılan polipirol filmi 0,1 M distillenmiş pirol monomeri ve 0,2 M NaNO_3 destek elektroliti içeren sulu ortamda Pt elektrot yüzeyinde +0,90 V sabit gerilimde 8 dakika bekletilerek hazırlanmıştır. Çalışma elektrodu olarak kullanılan aşırı yükseltgenmiş sülfolanmış polipirol filmi 0,1 M distillenmiş pirol monomeri ve 10 mM FSO_3H kullanılarak asetonitril çözeltisinde +1,0 V sabit gerilimde 10 dakika bekletilip daha sonra 0,1 M NaOH çözeltisinde + 1,0 V ile +1,25 V arasında dönüşümlü voltamogramı alınarak hazırlanmıştır.

6.2.5. İyon kromatografisi koşulları

Katyon analizleri için; 4 mm çapında ve 25 cm uzunluğunda, poli(etilvinilbenzen/divinilbenzen) mikro gözenekli, zayıf karboksilik asit gruplarıyla aktive edilmiş Dionex marka IonPac CS12 analitik kolon ve Dionex marka CSRS suppressor kullanılmıştır. 20 mM HCl çözeltisi eluent olarak kullanılmıştır. 100 mM tetrabütülamonyum hidroksit (TBAOH) çözeltisi rejenerant olarak kullanılmıştır. Çalışmalarda optimum eluent akış hızının 1 mL dk^{-1} olduğu saptanmıştır. İyon kromatografisi cihazının enjeksiyon loop hacmi $25\ \mu\text{L}$ 'dir.

6.3. Su Örneklerinin Hazırlanışı

Bu çalışmada su örneklerinden sadece porsuk nehrinden alınan suya süzme işlemi uygulanmıştır. Su örneği önce mavi bant süzgeç kağıdı ile daha sonra gözenek boyutu 0,45 µm olan enjektör filtresiyle süzölmüştür. Eskişehir şebeke suyu ve kalabak sularına herhangi bir önışlem uygulanmadan doğrudan kullanılmıştır.

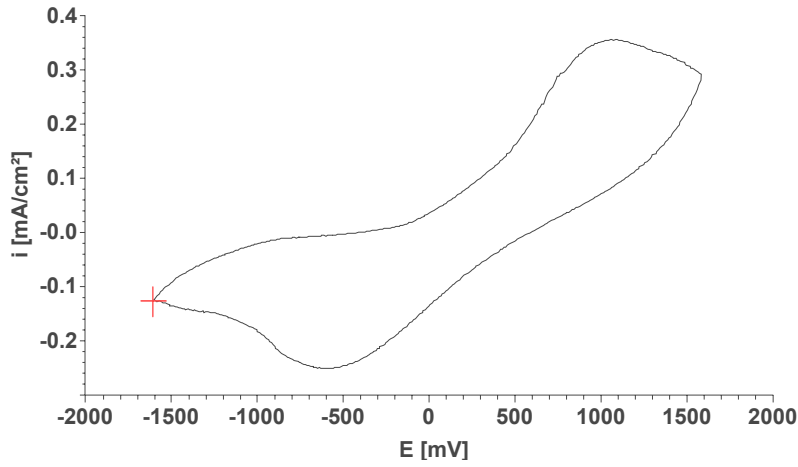
7. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

7.1. Polipirolün Elektrokimyasal Davranışı

Elektrokimyasal yöntemle sentezlenen iletken polimerler iki formda bulunabilirler. Bunlar kısmen yükseltgenmiş form ve tamamen yükseltgenmiş formdur. Düşük potansiyel uygulamaları kısmen yükseltgenmiş ve iletkenliği düşük, yeniden sentezlenmesi güç polipirol filmlerinin oluşmasına neden olur. Yüksek gerilim uygulamaları ise tamamen yükseltgenmiş ve elektrokimyasal özellikleri değiştirilebilir, karakterize edilebilir polipirol filmlerinin oluşmasını sağlar (Hussain 2005).

Pirolün elektrokimyasal polimerizasyonu sonucu meydana gelen nötral polimerin yapısı Şekil 3.2’de gösterilmiştir. Polipirol filmi nötral halde yalıtkandır. Ancak film yükseltgendikten sonra ortaya çıkan yapı yüksek iletkenlik gösterir (Czerwinski ve ark. 1987). Polipirol’ün elektronik olarak iletken hali Şekil 3.3’de verilmiştir (Samuelson ve Druy 1986).

0,1 M LiClO₄-0,1 M pirol çözeltisine + 0,90 V sabit gerilim uygulandığında belli bir süre sonra Pt elektrot yüzeyinde ince bir film tabakası oluşmaktadır. Oluşan filmin 0,1 M LiClO₄ çözeltisinde elektrokimyasal davranışı incelendiğinde + 1,00 V civarında geniş bir yükseltgenme piki ile – 0,60 V’da yine geniş bir indirgenme piki gözlenmektedir (Şekil 7.1). Polipirol filmine uygulanan bu gerilimde polimer bir elektron vererek katyon radikalini (polaron yapısı) oluşturur. Polaron yapısındaki polimer bir elektron daha kaybederek dikatyonik yapıya (bipolaron) dönüşür (Devreux ve ark. 1987). Elde edilen film, uygulanan gerilime bağlı olarak – 0,60 V civarında indirgenmektedir. Boş çözelti davranışı, elde edilen polipirol filminin elektroaktif bir özelliğe sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 7.1. 0,1 M LiClO₄-0,1 M pirol çözeltisinde +0,90 V sabit gerilimde biriktirilen filmin boş çözelti voltamogramı. Tarama hızı 50 mV/s

7.2. Anyonların Elektrokimyasal Katı-faz Ekstraksiyonu

Polipirol filmi nötral halde yalıtkandır. Ancak film yükseltgindikten sonra ortaya çıkan yapı iletkenlik gösterir. Yükseltgenme esnasında film pozitif katkılanmaktadır. Katkılanmış PPy, üzerindeki pozitif yüklerden dolayı anyonlara karşı seçicilik göstermektedir.

7.2.1. Klorür iyonlarının elektrokimyasal katı-faz ekstraksiyonu

Cl⁻ iyonu elektroaktif özellikte olduğu için dönüşümlü voltamogramı alındığında herhangi bir yükseltgenme ve indirgenme piki gözlenmemiştir.

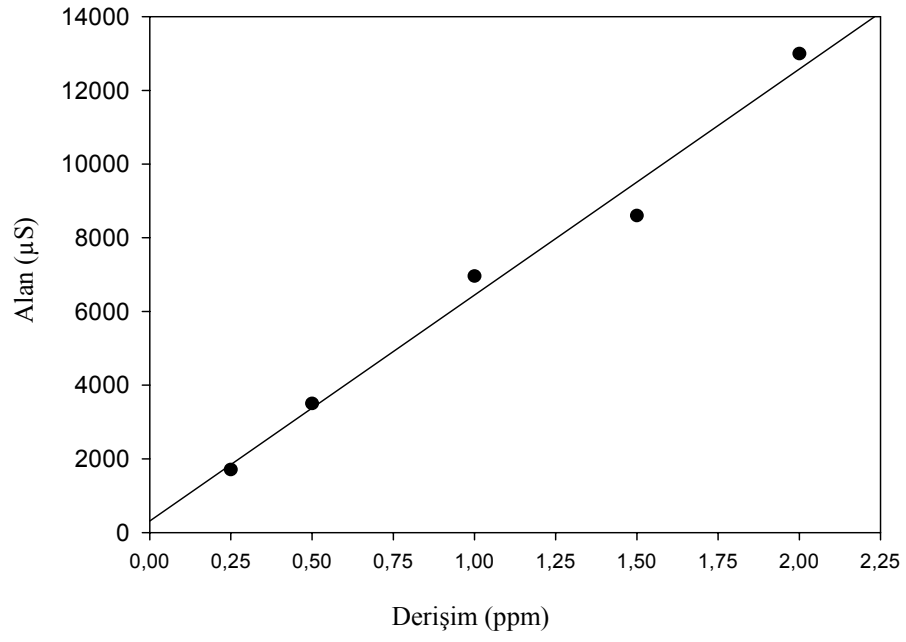
Klorür iyonlarının elektrokimyasal katı-faz ekstraksiyonu için +0,90 V sabit gerilimde hazırlanan polipirol film elektrot, 10 ppm Cl⁻ iyonları içeren hücreye daldırılmıştır. Referans (Ag/AgCl) ve karşıt elektrodun (Pt) da bağlantıları yapıldıktan sonra ekstraksiyon işlemi için 0,00 V dan başlayarak +1,75 V değerine kadar 0,25 V aralıklarla 8 farklı gerilim uygulanarak optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Cl⁻ iyonlarını elektrot yüzeyinde biriktirmek için uygulanan her bir gerilim değerinden sonra polimer elektrot önce deiyonize

suyla yıkanmış daha sonra 5 ppm NaNO₃ destek elektrolit çözeltisinde 5 dakika – 0,50 V gerilim uygulanarak, biriken Cl⁻ iyonların PPy yüzeyinden çözeltiye bırakılması (desorpsiyonu) sağlanmıştır. Cl⁻ iyonuyla NO₃⁻ iyonunun iyon kromatografisi sistemindeki alıkonma zamanlarının farklı olmasından dolayı geri bırakma ortamı olarak NaNO₃ çözeltisi kullanılmıştır.

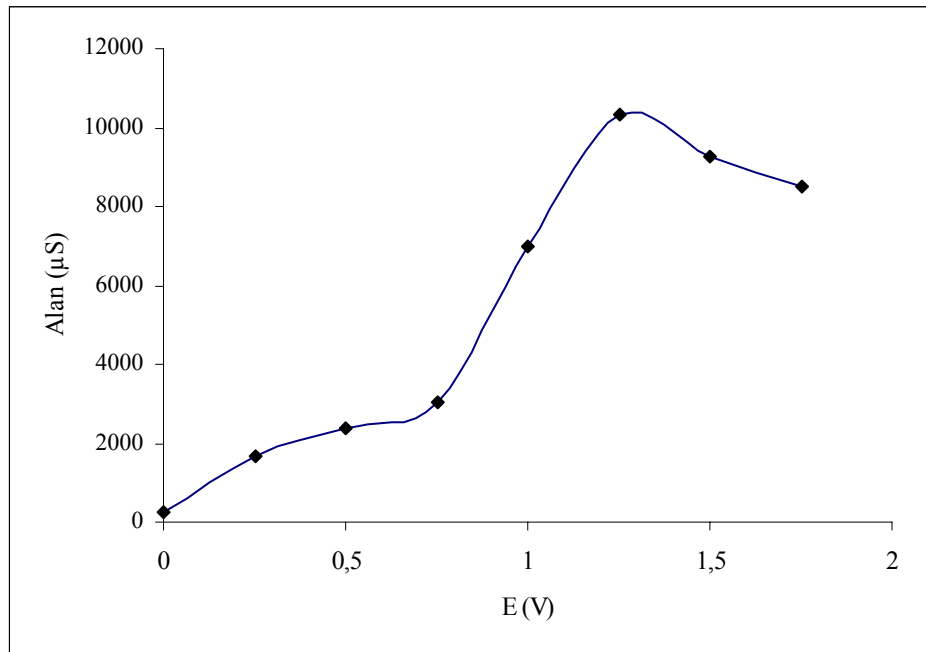
İyon kromatografik çalışmalarda, uygun eluent seçimi oldukça önemlidir. İyi bir eluent, ayrılması istenen iyonların analitik kolon boyunca ilerlemesini sağlamalı ve bu iyonların dedektör tarafından, girişim olmaksızın tanınmasına imkan vermelidir. Bu çalışmada kullanılan analitik kolon için en uygun eluentin, 1,8 mM Na₂CO₃/1,7 mM NaHCO₃ tampon (pH=10,41) çözeltisi olduğu belirlenmiştir. Düşük eluent derişimlerinde ayrılacak iyonların alıkonma zamanlarının arttığı gözlenmiştir. Uygun eluent çözeltisi belirlendikten sonra, eluent akış hızı çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Eluent akış hızı belirlenirken anyonların birbirleriyle girişim yapmadan, yüksek ayırıcılığın sağlanması ve aynı zamanda da analiz süresinin mümkün olduğunca kısaltılması hedeflenmiştir. Bu çalışmalar sonucunda eluent akış hızının 1 mL dk⁻¹ olduğu durumlarda en iyi kromatogramlar ve dolayısıyla ayırımlar elde edilmiştir.

İletkenlik dedektörlü iyon kromatografi sistemi ile, Cl⁻ iyonun belirli derişimlerde standart çözeltileri hazırlanmış ve bir önceki bölümde açıklanan parametreler kullanılarak Cl⁻ iyonun alıkonma zamanı bulunmuştur. Alıkonma zamanı bulunan Cl⁻ iyonun örnek içerisindeki miktarlarının belirlenmesi için kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur. Elde edilen grafiğin r² değeri 0,983'dür (Şekil 7.2).

İki iyon birbiriyle girişim yapmadan kolondan ayrılmıştır. Elde edilen kromatogramlardan pik alanları biriktirme gerilimine karşı grafiğe geçilerek Cl⁻ iyonları için optimum biriktirme gerilimi belirlenmiştir (Şekil 7.3).

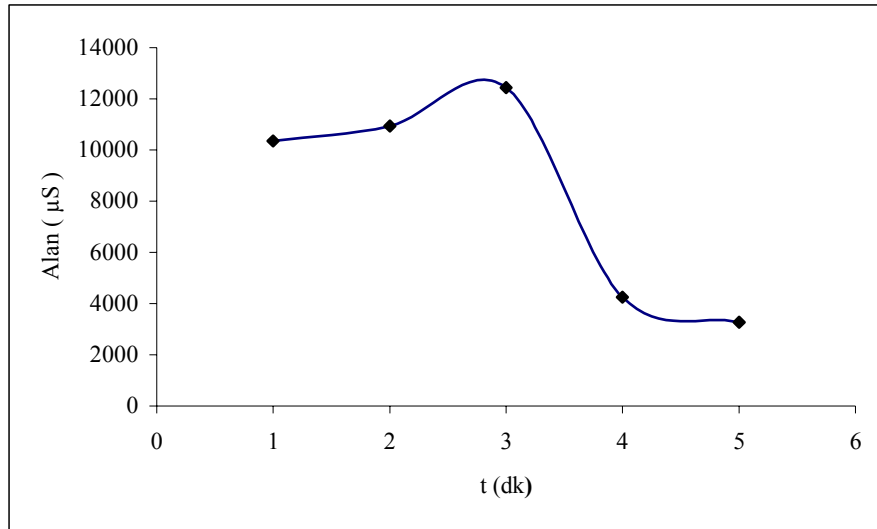


Şekil 7.2. Klorür iyonu için kalibrasyon grafiği



Şekil 7.3. Klorür iyonlarının polipirol elektrot yüzeyinde birikmesi için uygulanan gerilim ile pik alanı arasındaki ilişki

Klorür iyonlarının PPy elektrot yüzeyinde optimum birikme geriliminin +1,25 V olduğu bulunduktan sonra optimum birikme süresinin bulunması için 10 ppm Cl⁻ iyonu içeren çözeltiye PPy film elektrot daldırılmıştır. Referans (Ag/AgCl) ve karşıt elektrodun (Pt) da bağlantıları yapıldıktan sonra ekstraksiyon işlemi için elektroda +1,25 V gerilim uygulanarak 1 dakika beklenmiştir. 1 dakika sonunda elektrot hücreden çıkarılmış deiyonize su ile yıkanmıştır. Yıkama işleminden sonra elektrot 5 ppm NaNO₃ destek elektrolit çözeltisinde 5 dakika -0,50 V gerilim uygulanarak, biriken Cl⁻ iyonlarının PPy yüzeyinden çözeltiye bırakılması sağlanmıştır. Aynı işlemler birikme süresi birer dakika artırılarak tekrar edilmiştir. Elde edilen kromatogramlardan pik alanları karşılaştırılarak Cl⁻ iyonları için optimum birikme süresi bulunmuştur (Şekil 7.4).

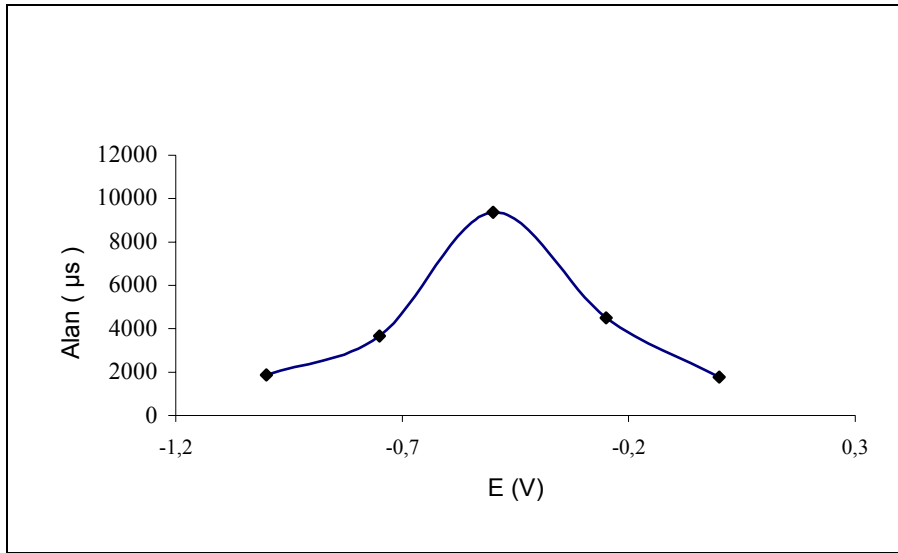


Şekil 7.4. Klorür iyonlarının polipirol elektrot yüzeyinde birikme süresi ile pik alanı arasındaki ilişki

Klorür iyonlarının PPy elektrot yüzeyinde birikmesi için uygulanan optimum gerilimin +1,25 V ve birikme süresinin 3 dakika olduğu belirlendikten sonra optimum geri bırakma geriliminin bulunması için 10 ppm Cl⁻ iyonu içeren çözeltiye PPy film elektrot daldırılmıştır. Referans (Ag/AgCl) ve karşıt elektrodun (Pt) da bağlantıları yapıldıktan sonra ekstraksiyon işlemi için elektroda +1,25 V gerilim uygulanarak 3 dakika beklenmiştir. 3 dakika sonunda elektrot hücreden

çıkartılarak deiyonize su ile yıkanmıştır. Yıkama işleminden sonra Cl^- iyonlarının PPy yüzeyinden çözeltiye geçmesi için 5 dakika boyunca elektroda 0,00 V'dan başlayarak -1,0 V'a kadar 0,25 V aralıklarla geri bırakma gerilimi uygulanmıştır. Cl^- iyonlarını elektrot yüzeyinden geri bırakmak için uygulanan her bir gerilim değerinden sonra, elektrot önce deiyonize suyla yıkanmış daha sonra bir sonraki geri bırakma gerilimini uygulayabilmek için yine +1,25 V birikme gerilimi uygulanmıştır. Elde edilen kromatogramlardan pik alanları karşılaştırılarak Cl^- iyonları için optimum geri bırakma gerilimi bulunmuştur (Şekil 7.5)

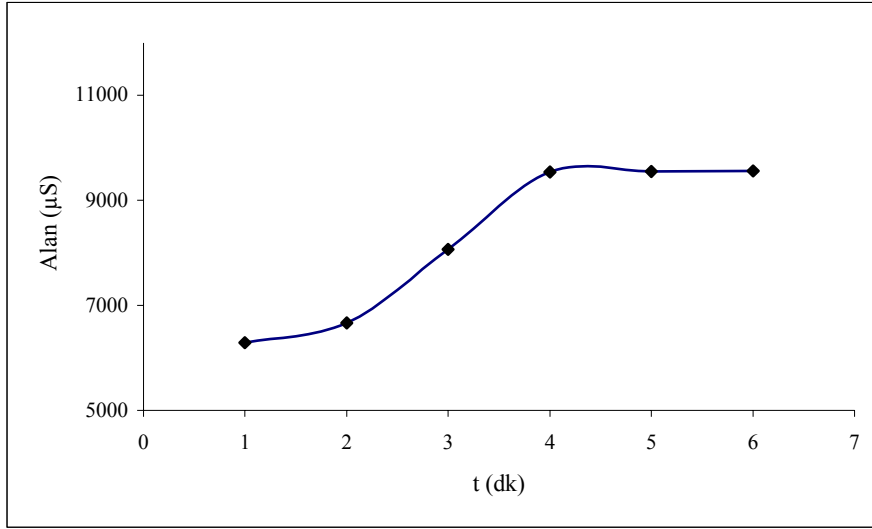
Tüm optimizasyon çalışmalarında bir önceki optimizasyon sonuçları bir sonraki değerleri bulmak için kullanılmıştır.



Şekil 7.5. Klorür iyonlarının polipirol elektrot yüzeyinden geri bırakılmasında uygulanan gerilim ile pik alanı arasındaki ilişki

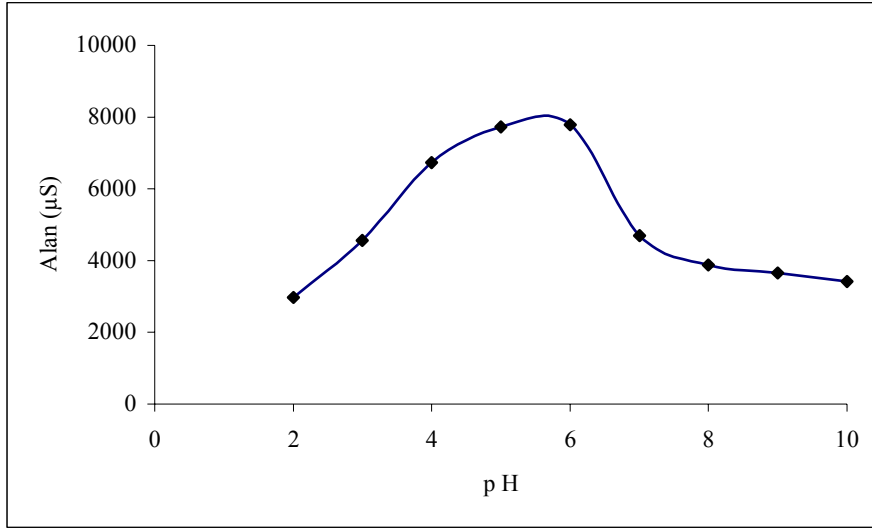
Klorür iyonlarının için PPy elektrottan geri bırakılması için optimum gerilimin -0,50 V olduğu bulunduktan sonra optimum geri bırakma süresinin bulunması için 10 ppm Cl^- iyonu içeren çözeltiye PPy elektrot daldırılarak 3 dakika +1,25 V gerilim uygulanmıştır. Biriktirme işleminden sonra elektrot deiyonize su ile yıkanmış ve 5 ppm NaNO_3 destek elektrolit içeren çözeltiye daldırılarak geri bırakma gerilimi olarak -0,50 V uygulanmıştır. Geri bırakma

optimum süresini bulmak için yukarıdaki işlemler 1 ile 6 dakika arasında tekrarlanmıştır. Şekil 7.5' te görüldüğü gibi 4 dakikalık geri bırakma süresi uygulandığında maksimum pik alanı elde edilmiştir. Bu sürenin öncesinde ve sonrasında pik alanı daha küçük kalmıştır.



Şekil 7.6. Klorür iyonlarının polipirol elektrot yüzeyinden geri bırakılma süresi ile pik alanı arasındaki ilişkisi

Birikme ortamına pH etkisinin incelenmesi amacıyla 10 ppm Cl^- iyonu içeren hedef çözeltiye daldırılan PPy elektroda 3 dakika boyunca +1,25 V sabit gerilim uygulanmıştır. Çözeltiden çıkarılan elektrot önce deiyonize suyla yıkanmış daha sonra 5 ppm $NaNO_3$ destek elektrolit içeren çözeltiye daldırılıp 5 dakika boyunca -0,50 V sabit gerilim uygulanarak Cl^- iyonlarının PPy yüzeyinden çözeltiye bırakılması sağlanmıştır. Biriktirme ortamına pH etkisinin incelenmesi amacıyla 10 ppm Cl^- iyonları içeren biriktirme ortamının pH'ı 2'den başlayarak pH 10'a kadar değiştirilmiş, her bir pH değerinde önceden bulunan birikme ve geri bırakma optimum süreleri kullanılmıştır. Şekil 7.7 incelendiğinde pH 2-5 arasında pik alanında bir artış gözlenirken pH 5-6 arasında yaklaşık sabit kalmıştır. pH 6'dan sonra pik alanı azalmaya başlamış ve pH 10'da başlangıç seviyelerine kadar düşmüştür. pH 8-10 arasındaki düşüş pH 6-8'e göre daha yavaş gerçekleşmiştir.



Şekil 7.7. Klorür iyonlarının polipirol elektrot yüzeyinde birikmesinde pH etkisi

Klorür anyonlarının elektrokimyasal katı-faz ekstraksiyonunda biriktirme ortamına pH etkisi incelendiğinde en uygun değer pH 4-6 aralığı olduğu saptanmıştır. Bu aralıkta maksimum pik alanı elde edilmiştir.

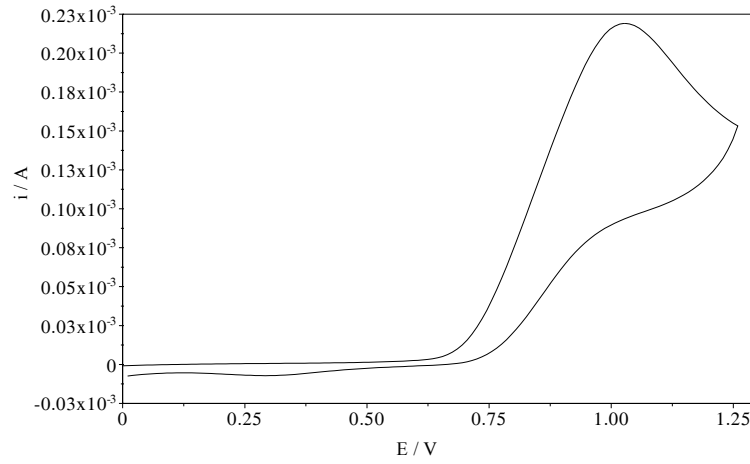
Klorür iyonlarının elektrokimyasal ekstraksiyonunda ekstrakte edilen klorür iyonu miktarı ppm cinsinden Çizelge 7.1’de verilmiştir.

Çizelge 7.1. Optimum koşullarda ekstrakte edilen klorür iyonlarının ppm cinsinden miktarı

Optimum birikme gerilimindeki Cl ⁻ miktarı (ppm)	Optimum birikme süresindeki Cl ⁻ miktarı (ppm)	Optimum geri bırakma gerilimindeki Cl ⁻ miktarı (ppm)	Optimum geri bırakma Süresindeki Cl ⁻ miktarı (ppm)	Optimum pH’da (birikme ortamında) Cl ⁻ miktarı (ppm)
1,61	1,96	1,47	1,47	1,19

7.2.2. Nitrit iyonlarının elektrokimyasal katı-faz ekstraksiyonu

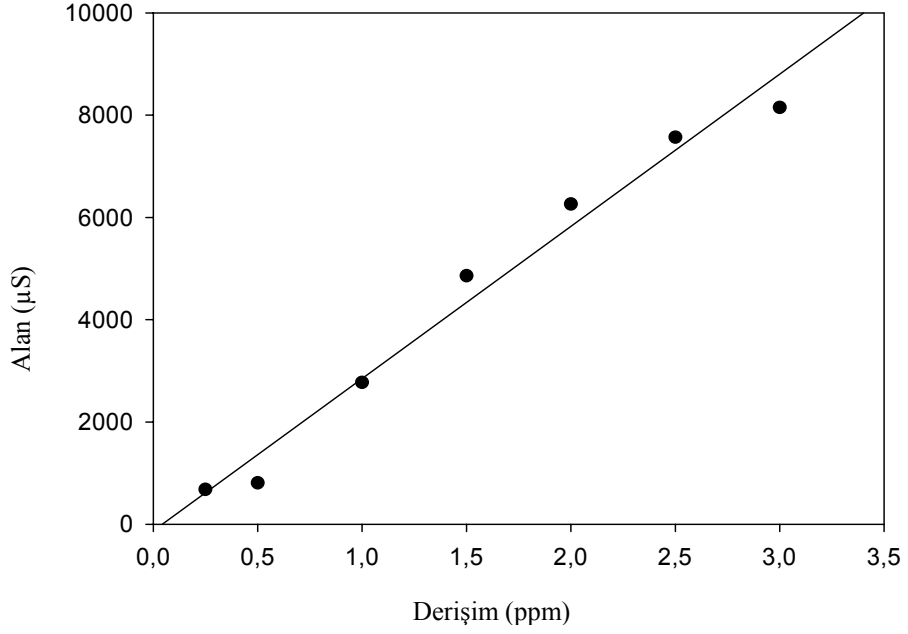
NO_2^- iyonu elektroaktif özellikte olup dönüşümlü voltamogramı alındığında +1,00 V civarında tersinmez bir yükseltgenme piki gözlenmiştir (Şekil 7.8).



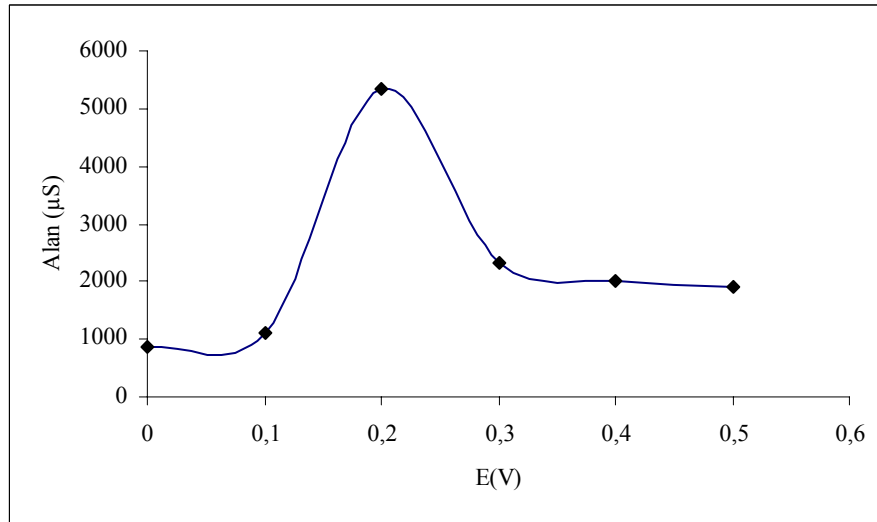
Şekil 7.8. Nitritin elektrokimyasal davranışı

Nitrit iyonlarının elektrokimyasal katı-faz ekstraksiyonu için +0,90 V sabit gerilimde hazırlanan polipirol film elektrot, 10 ppm NO_2^- iyonları içeren hücreye daldırılmıştır. Referans (Ag/AgCl) ve karşıt elektrodun (Pt) da bağlantıları yapıldıktan sonra ekstraksiyon işlemi için 0,00V'dan başlayarak 0,50 V değerine kadar 0,1 V aralıklarla farklı gerilimler uygulanmıştır. NO_2^- iyonlarını elektrot yüzeyinde biriktirmek için uygulanan her bir gerilim değerinden sonra elektrot önce deiyonize suyla yıkanmış daha sonra 5 ppm NaNO_3 destek elektrolit çözeltisinde 5 dakika -0,50 V gerilim uygulanarak, biriken NO_2^- iyonlarının PPy yüzeyinden çözeltiliye bırakılması sağlanmıştır. NO_2^- iyonuyla NO_3^- iyonunun iyon kromatografisi sistemindeki alıkonma zamanlarının farklı olmasından dolayı geribırakma ortamı olarak NaNO_3 çözeltisi kullanılmıştır. İki farklı iyon birbiriyle girişim yapmadan kolondan ayrılmıştır. Elde edilen kromatogramlardan pik alanları karşılaştırılarak NO_2^- iyonları için optimum biriktirme geriliminin +0,20 V olduğu saptanmıştır (Şekil 7.9).

Standart nitrit çözeltileri kullanılarak oluşturulan kalibrasyon grafiği Şekil 7.9’da verilmiştir. Elde edilen grafiğin r^2 değeri 0,977’dir.

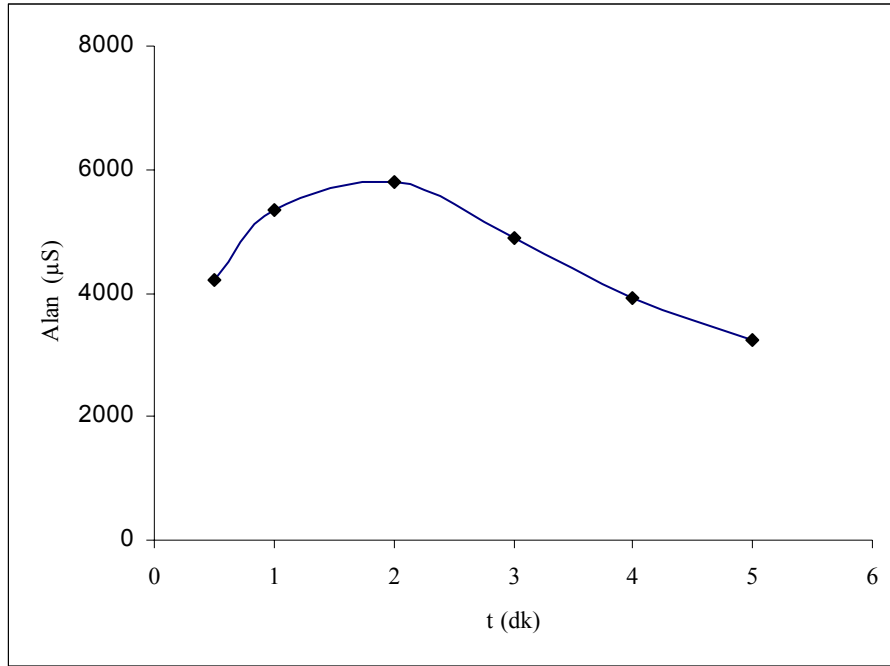


Şekil 7.9. Nitrit iyonu için kalibrasyon grafiği



Şekil 7.10. Nitrit iyonlarının polipirol elektrot yüzeyinde birikmesi için uygulanan gerilim ile pik alanı arasındaki ilişki

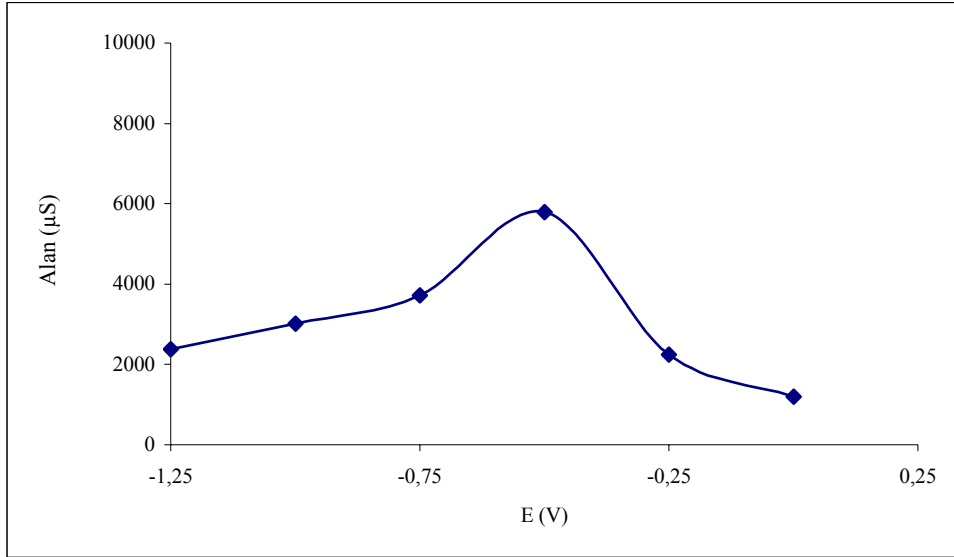
Nitrit iyonlarının PPy elektrot yüzeyinde optimum birikme geriliminin +0,20 V olduğu bulunduktan sonra (Şekil 7.10) optimum birikme süresinin bulunması için 10 ppm NO_2^- iyonu içeren çözeltiye PPy film elektrot daldırılmıştır. Ekstraksiyon işlemi için elektroda +0,20 V gerilim uygulanarak 1 dakika beklenmiştir. 1 dakika sonunda elektrot hücreden çıkarılmış ve deiyonize su ile yıkanmıştır. Yıkama işleminden sonra elektrot 5 ppm NaNO_3 destek elektrolit çözeltisinde 5 dakika $-0,50$ V gerilim uygulanarak, biriken NO_2^- iyonlarının PPy yüzeyinden çözeltiye desorpsiyonu sağlanmıştır. Aynı işlemler birikme süresi birer dakika artırılarak tekrar edilmiştir. Elde edilen kromatogramlardan pik alanları karşılaştırıldığında NO_2^- iyonları için optimum birikme süresinin 2 dakika olduğu saptanmıştır (Şekil 7.11).



Şekil 7.11. Nitrit iyonlarının polipirol elektrot yüzeyinde birikme süresi ile pik alanı arasındaki ilişki

Nitrit iyonlarının PPy elektrot yüzeyinde optimum birikme geriliminin + 0,20 V ve birikme süresinin 2 dakika olduğu bulunduktan sonra optimum geri bırakma geriliminin bulunması için 10 ppm NO_2^- iyonu içeren çözeltiye PPy film

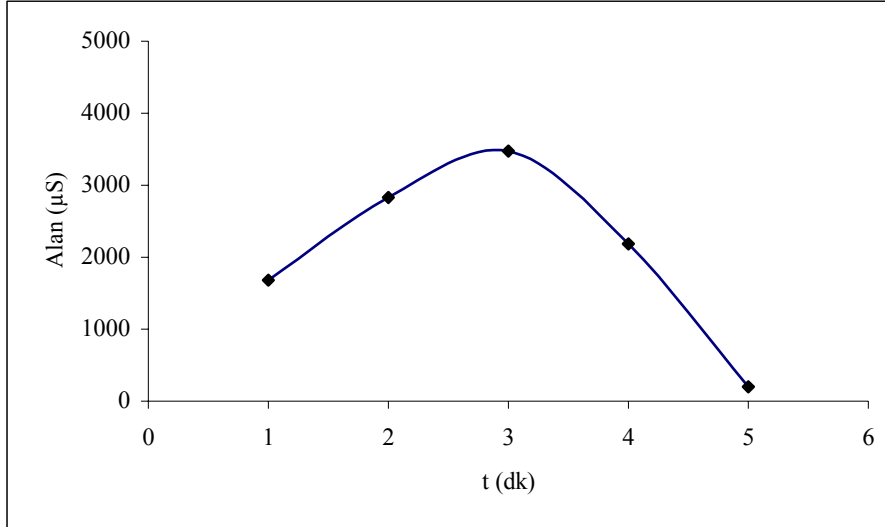
elektrot daldırılmıştır. Referans (Ag/AgCl) ve karşıt elektrodun (Pt) da bağlantıları yapıldıktan sonra ekstraksiyon işlemi için elektroda 2 dakika + 0,20 V uygulanmıştır. 2 dakika sonunda elektrot hücreden çıkarılmış ve deiyonize su ile yıkanmıştır. Yıkama işleminden sonra elektroda NO_2^- iyonlarının PPy yüzeyinden çözeltiye bırakılması için 0,00 V'dan başlayarak -1,25 V değerine kadar 0,25 V aralıklarla 5 dakika boyunca geri bırakma gerilimi uygulanmıştır. NO_2^- iyonlarını elektrot yüzeyinden geri bırakmak için uygulanan her bir gerilim değerinden sonra, elektrot deiyonize suyla yıkanmıştır. Elde edilen kromatogramlardan pik alanları karşılaştırılarak NO_2^- iyonları için optimum geri bırakma geriliminin -0,50 V olduğu saptanmıştır (Şekil 7.12).



Şekil 7.12. Nitrit iyonlarının polipirol elektrot yüzeyinden geri bırakılmasında uygulanan gerilim ile pik alanı arasındaki ilişki

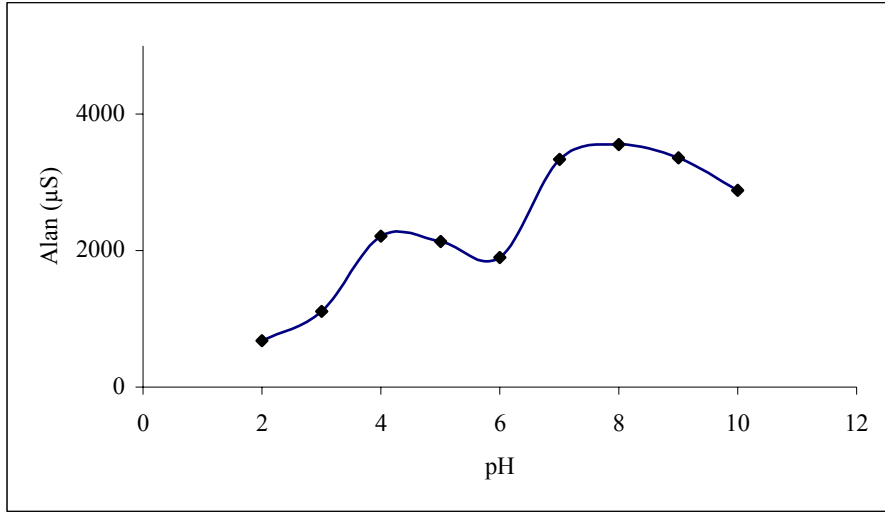
Nitrit iyonları için PPy polimer elektrottan geribırakma optimum geriliminin -0,50 V olduğu bulunduğundan sonra optimum geribırakma süresinin bulunması için 10 ppm NO_2^- iyonu içeren çözeltiye PPy elektrot daldırılmış ve 2 dakika +0,20 V gerilim uygulanmıştır. Biriktirme işleminden sonra elektrot deiyonize su ile yıkanmış ve 5 ppm NaNO_3 destek elektrolit içeren çözeltiye daldırılarak geri bırakma için 1 ile 5 dakika arasında -0,50 V gerilim uygulanmıştır.

Şekil 7.13’de görüldüğü gibi nitrit iyonları için optimum geri bırakılma süresi 3 dakika olarak bulunmuştur. Bu sürenin altında ve üzerinde elde edilen pik alanlarında belirgin azalmalar gözlenmiştir.



Şekil 7.13. Nitrit iyonlarının polipirol elektrot yüzeyinden geri bırakılma süresi ile pik alanı arasındaki ilişkisi

Birikme ortamına pH etkisinin incelenmesi amacıyla 10 ppm NO_2^- iyonu içeren farklı pH’lardaki hedef çözeltiliye daldırılan PPy elektroda 2 dakika boyunca +0,20 V sabit gerilim uygulanmıştır. Çözeltiden çıkarılan elektrot önce deiyonize suyla yıkanmış daha sonra 5 ppm NaNO_3 destek elektrolit içeren çözeltiliye daldırılmışve 3 dakika boyunca -0,50 V sabit gerilim uygulanarak NO_2^- iyonlarının PPy yüzeyinden çözeltiliye bırakılması sağlanmıştır. Biriktirme ortamının pH’ı 2’den başlayarak pH 10’a kadar değiştirilmiş, her bir pH değerinde önceden belirlenen birikme ve geri bırakma optimum parametreleri kullanılmıştır. pH değeri 2-6 arasında iken pik alanında çok az bir artış gözlenirken pH 6’dan sonra pik alanı yaklaşık iki kat artmıştır (Şekil 7.14). pH=7-8 aralığında pik alanı maksimum iken pH 9’da düşüş başlamıştır. Bu sonuç kuvvetli asidik ve bazik bölgede elektrokimyasal ekstraksiyon veriminin daha düşük olacağını pH 7-8 arasında ise ekstraksiyon uygun olacağını göstermektedir.



Şekil 7.14. Nitrit iyonlarının polipirol elektrot yüzeyinde birikmesine birikme ortamı pH'nın etkisi

Nitrit iyonlarının elektrokimyasal ekstraksiyonunda ekstrakte edilen nitrit iyonu miktarı ppm cinsinden Çizelge 7.2'de verilmiştir.

Çizelge 7.2. Optimum koşullarda ekstrakte edilen nitrit iyonlarının ppm cinsinden miktarı

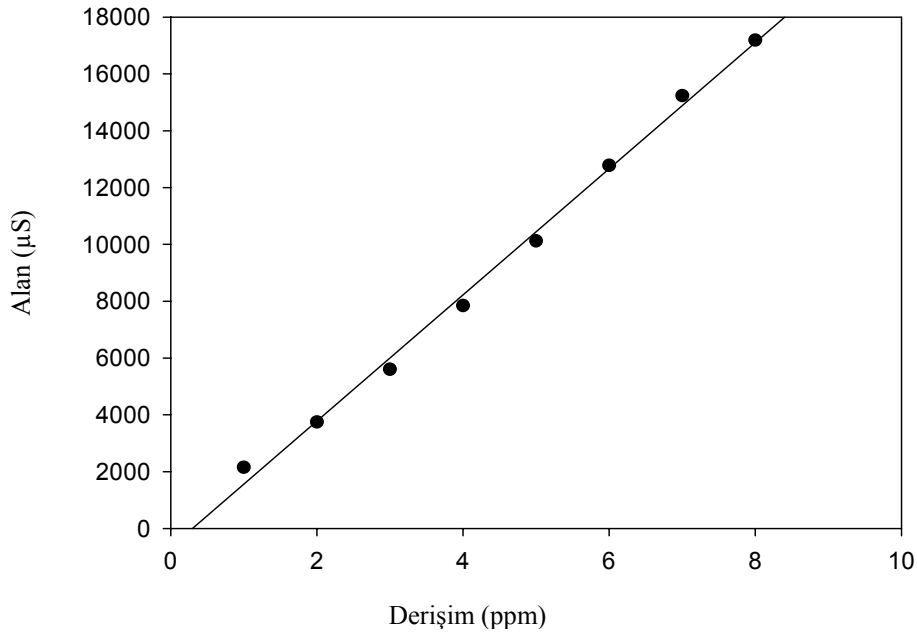
Optimum birikme gerilimindeki NO ₂ ⁻ miktarı (ppm)	Optimum birikme süresindeki NO ₂ ⁻ miktarı (ppm)	Optimum geri bırakma gerilimindeki NO ₂ ⁻ miktarı (ppm)	Optimum geri bırakma Süresindeki NO ₂ ⁻ miktarı (ppm)	Optimum pH'da (birikme ortamında) NO ₂ ⁻ miktarı (ppm)
1,75	1,93	1,93	1,19	1,10

7.2.3. Nitrat iyonlarının elektrokimyasal katı-faz ekstraksiyonu

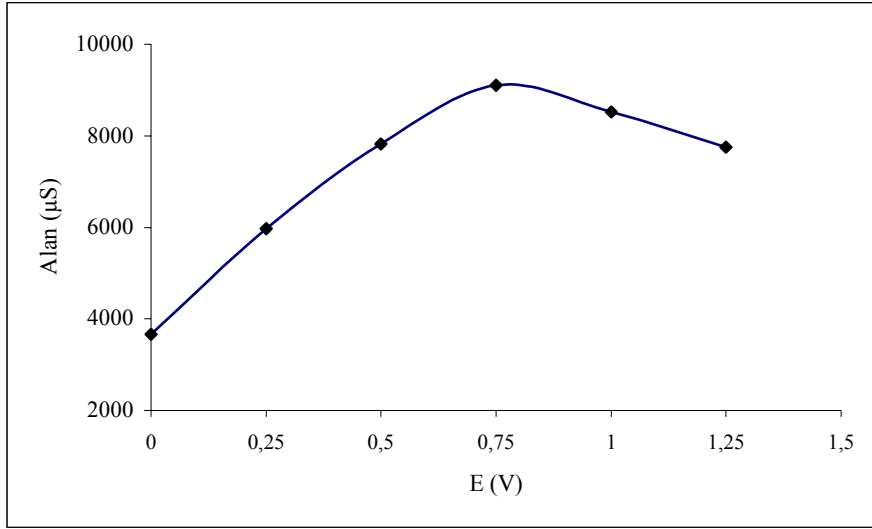
Nitrat iyonu elektroaktif özellikte olduğu için dönüşümlü voltamogramı alındığında herhangi bir yükseltgenme ve indirgenme piki gözlenmemiştir.

Nitrat iyonlarının elektrokimyasal katı-faz ekstraksiyonu için +0,90 V sabit gerilimde hazırlanan polipirol film elektrot, 10 ppm NO₃⁻ iyonları içeren

hücreye daldırılmıştır. Referans (Ag/AgCl) ve karşıt elektrodun (Pt) da bağlantıları yapıldıktan sonra ekstraksiyon işlemi için 0,00 V'dan başlayarak +1,25 V değerine kadar 0,25 V aralıklarla farklı gerilimler uygulanmıştır. NO_3^- iyonlarını elektrot yüzeyinde biriktirmek için uygulanan her bir gerilim değerinden sonra elektrot önce deiyonize suyla yıkanmış daha sonra 5 ppm LiClO_4 destek elektrolit çözeltisinde 5 dakika $-0,50$ V gerilim uygulanarak, biriken NO_3^- iyonların PPy yüzeyinden çözeltilmeye bırakılması sağlanmıştır. NO_3^- iyonu ile ClO_4^- iyonunun iyon kromatografisi sistemindeki alıkonma zamanlarının farklı olmasından dolayı geri bırakma ortamı olarak LiClO_4 çözeltisi kullanılmıştır. İki farklı iyon birbiriyle girişim yapmadan kolondan ayrılmıştır. Standart nitrat çözeltileri kullanılarak oluşturulan kalibrasyon grafiği Şekil 7.15'de verilmiştir. Elde edilen grafiğin r^2 değeri 0,995'dir. Elde edilen kromatogramlardan pik alanları karşılaştırılarak NO_3^- iyonları için optimum biriktirme geriliminin $+0,75$ V olduğu saptanmıştır (Şekil 7.15).

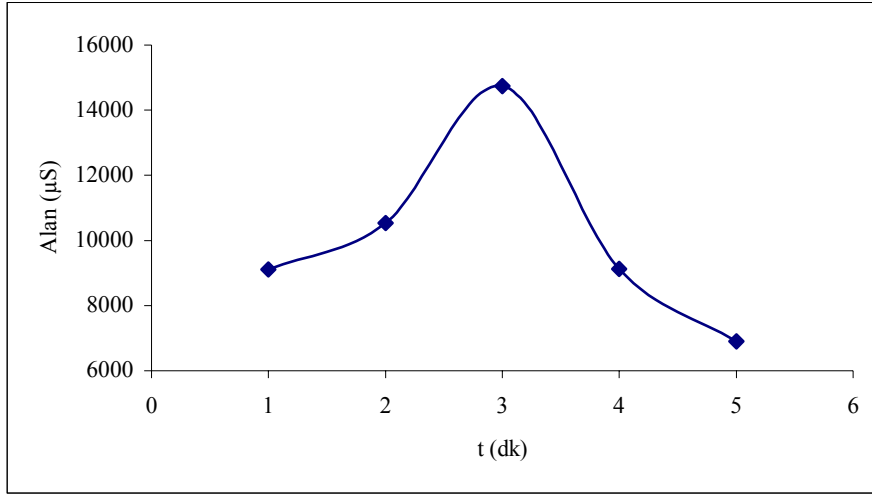


Şekil 7.15. Nitrat iyonu için kalibrasyon grafiği



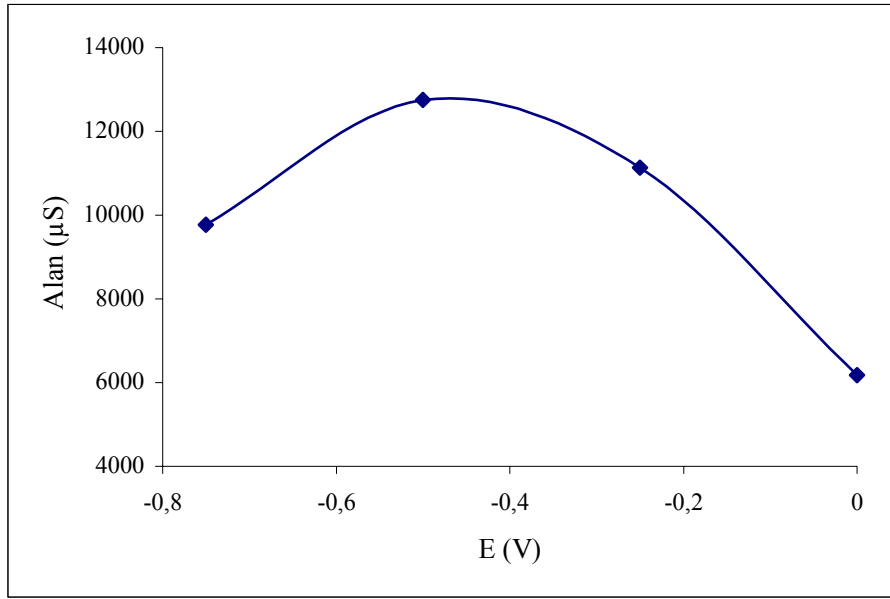
Şekil 7.16. Nitrat iyonlarının polipirol elektrot yüzeyinde birikmesi için uygulanan gerilim ile pik alanı arasındaki ilişki

Nitrat iyonlarının PPy elektrot yüzeyinde optimum birikme geriliminin + 0,75 V olduğu bulunduğundan sonra optimum birikme süresinin saptanması için 10 ppm NO_3^- iyonu içeren çözeltiye PPy film elektrot daldırılarak +0,75 V gerilim uygulanmış ve farklı sürelerde (1-5 dak.) beklenmiştir. Daha sonra elektrot hücreden çıkarılarak deiyonize su ile yıkanmıştır. Yıkama işleminden sonra elektrot 5 pmm LiClO_4 destek elektrolit çözeltisinde 5 dakika $-0,50$ V gerilim uygulanarak, biriken NO_3^- iyonlarının PPy yüzeyinden çözeltiye geri bırakılması sağlanmıştır. Elde edilen kromatogramlardan pik alanları karşılaştırıldığında NO_3^- iyonları için optimum birikme süresinin 3 dakika olduğu belirlenmiştir (Şekil 7.16).



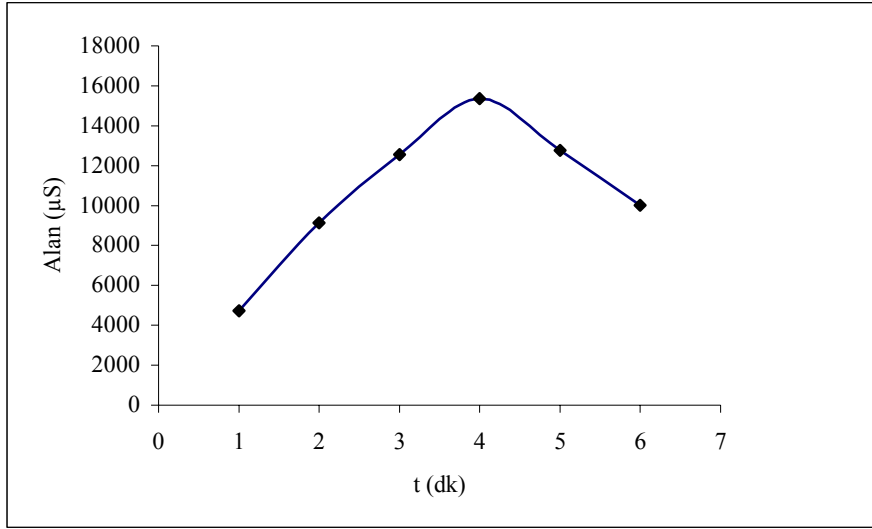
Şekil 7.17. Nitrat iyonlarının polipirrol elektrot yüzeyinde birikme süresi ile pik alanı arasındaki ilişki

Nitrat iyonlarının PPy elektrot yüzeyinde optimum birikme geriliminin + 0,75 V ve birikme süresinin 3 dakika olduğu saptandıktan sonra optimum geri bırakma geriliminin bulunması için 10 ppm NO_3^- iyonu içeren çözeltiliye PPy film elektrot daldırılmıştır. Referans (Ag/AgCl) ve karşıt elektrodun (Pt) da bağlantıları yapıldıktan sonra ekstraksiyon işlemi için elektroda 3 dakika boyunca + 0,75 V gerilim uygulanmıştır. 3 dakika sonunda elektrot hücreden çıkarılarak deiyonize su ile yıkanmıştır. Daha sonra NO_3^- iyonlarının PPy yüzeyinden çözeltiliye geri bırakılması için 0,00 V'dan başlayarak -1,0 V değerine kadar 0,25 V aralıklarla 5 dakika boyunca farklı gerilimler uygulanmıştır. NO_3^- iyonlarını elektrot yüzeyinden geri bırakmak için uygulanan her bir gerilim değerinden sonra, elektrot önce deiyonize suyla yıkanarak bir sonraki işleme hazır hale getirilmiştir. Elde edilen kromatogramlardaki pik alanlarına karşı NO_3^- iyonları için uygulanan geri bırakma gerilimi grafiğe geçirildiğinde (Şekil 7.18) optimum geri bırakma geriliminin -0,50 V olduğu saptanmıştır.



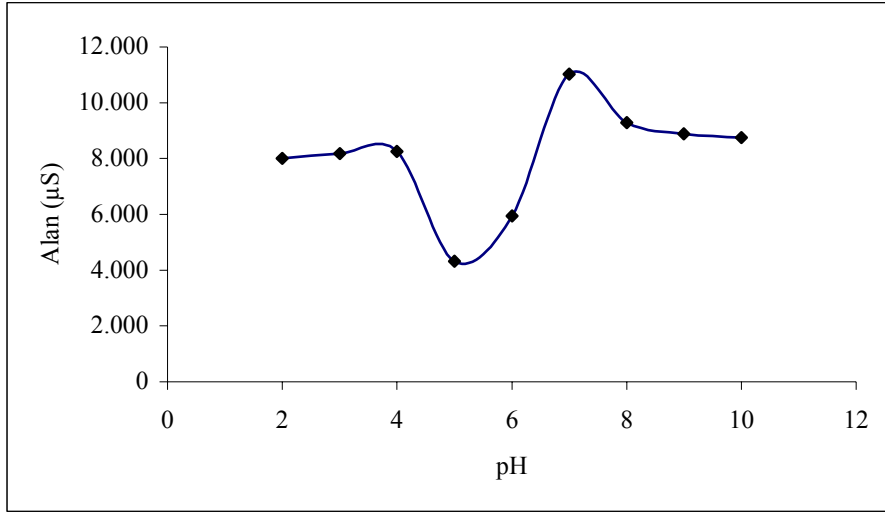
Şekil 7.18. Nitrat iyonlarının polipirol elektrot yüzeyinden geri bırakma gerilimi ile pik alanı arasındaki ilişki

Nitrat iyonlarının PPy elektrottan geri bırakılma optimum geriliminin $-0,50$ V olduğu belirlendikten sonra optimum geri bırakma süresinin bulunması için 10 ppm NO_3^- iyonu içeren çözeltiye PPy elektrot daldırılarak 3 dakika $+0,75$ V gerilim uygulanmıştır. Biriktirme işleminden sonra elektrot deiyonize su ile yıkanmış ve 5 ppm LiClO_4 destek elektrolit içeren çözeltiye daldırılarak geri bırakma gerilimi olarak $-0,50$ V uygulanmıştır. Geri bırakma optimum süresini bulmak için 1 dakikadan başlanarak 6 dakika birer dakika artırılarak aynı işlemler tekrarlanmıştır. Zamana karşı elde edilen pik alanları grafiğe geçirildiğinde (Şekil 7.19) NO_3^- iyonu için optimum geri bırakma süresinin 4 dakika olduğu saptanmıştır.



Şekil 7.19. Nitrat iyonlarının polipirol elektrot yüzeyinden geri bırakılma süresi ile pik alanı arasındaki ilişkisi

Birikme ortamına pH etkisinin incelenmesi amacıyla 10 ppm NO_3^- iyonu içeren hedef çözeltiye daldırılan PPy elektroda 3 dakika boyunca +0,75 V sabit gerilim uygulanmıştır. Çözeltiden çıkarılan elektrot önce deiyonize suyla yıkanmış daha sonra 5 ppm LiClO_4 destek elektrolit içeren çözeltiye daldırılıp 4 dakika boyunca -0,50V sabit gerilim uygulanarak NO_3^- iyonlarının PPy yüzeyinden çözeltiye geri bırakılması sağlanmıştır. Biriktirme ortamına pH etkisinin incelenmesi amacıyla 10 ppm NO_3^- iyonları içeren biriktirme ortamının pH'ı 2'den başlayarak pH 10' kadar değiştirilmiş, her bir pH değerinde önceden bulunan birikme ve geri bırakma optimum süreleri kullanılmıştır. Şekil 7.20'deki grafik incelendiğinde pH 2-4 (I) ve pH 8-10(II) arasında pik alanı sabit iken pH 5-7 (III) arasında bir artış gözlenmiştir. (I). ve (II). bölgelerde ekstraksiyon veriminin pH değişiminden etkilenmediği, III. bölgede ise pH'ın artmasıyla pik alanının arttığı ve maksimum pik alanına ulaştığı saptanmıştır.



Şekil 7.20. Nitrat iyonlarının polipirol elektrot yüzeyinde birikmesine birikme ortamı pH'nın etkisi

Nitrat iyonlarının elektrokimyasal ekstraksiyonunda her bir optimizasyon çalışmasında ekstrakte edilen ppm cinsinden nitrat iyonu miktarı Çizelge 7.3'de verilmiştir.

Çizelge 7.3. Optimum koşullarda ekstrakte edilen nitrat iyonlarının ppm cinsinden miktarı

Optimum birikme gerilimindeki NO ₃ ⁻ miktarı (ppm)	Optimum birikme süresindeki NO ₃ ⁻ miktarı (ppm)	Optimum geri bırakma gerilimindeki NO ₃ ⁻ miktarı (ppm)	Optimum geri bırakma süresindeki NO ₃ ⁻ miktarı (ppm)	Optimum pH'da (birikme ortamında) NO ₃ ⁻ miktarı (ppm)
4,34	6,82	5,95	7,19	5,28

Her bir anyonun ayrı ayrı elektrokimyasal ekstraksiyonları sonucunda elde edilen optimum parametreler toplu halde Çizelge 7.4'de gösterilmiştir.

Çizelge 7.4 Anyon ekstraksiyonunda elde edilen optimizasyon sonuçları

İyon	Birikme gerilimi (V)	Birikme süresi (dk)	Geri bırakma gerilimi (V)	Geri bırakma süresi (dk)
Cl ⁻	+1,25	3	-0,50	4
NO ₂ ⁻	+0,20	2	-0,50	3
NO ₃ ⁻	+0,75	3	-0,50	4

7.2.4. Anyon karışımının elektrokimyasal katı-faz ekstraksiyonu

PPy elektrodun klorür, nitrit ve nitrat iyonlarının birlikte bulunduğu bir çözeltide iyonların elektrot yüzeyindeki optimum birikme gerilimini belirlemek amacıyla her bir iyondan 10 ppm içeren hücreye PPy elektrot daldırılmıştır. Pt karşıt, Ag/AgCl ise referans elektrot olarak kullanılmıştır. Elektrot bağlantıları yapıldıktan sonra ekstraksiyon işlemi için çalışma elektroduna sırasıyla +0,20 V, +0,50 V, +0,75 V, +1,00 V ve +1,25 V gerilim uygulanmıştır. Cl⁻, NO₃⁻ ve NO₂⁻ iyonlarının aynı anda elektrot yüzeyine birikmesi için uygulanan her bir gerilim değerinden sonra elektrot önce deiyonize suyla yıkanmış daha sonra 5 ppm LiClO₄ destek elektrolit çözeltisinde 4 dakika -0,50 V gerilim uygulanarak biriken iyonların PPy yüzeyinden çözeltiliye geçmesi sağlanmıştır. İyon kromatografisinde elde edilen kromatogramlardan pik alanları karşılaştırılarak bu üç iyonun bir arada bulunduğu çözelti için optimum birikme geriliminin +0,75 V olduğu saptanmıştır.

Tüm iyonlar için geri bırakma süresi en fazla 4 dakika olarak bulunmuş ve bu iyonların geri bırakılabilmesi için 4 dakika desorpsiyon süresi seçilmiştir.

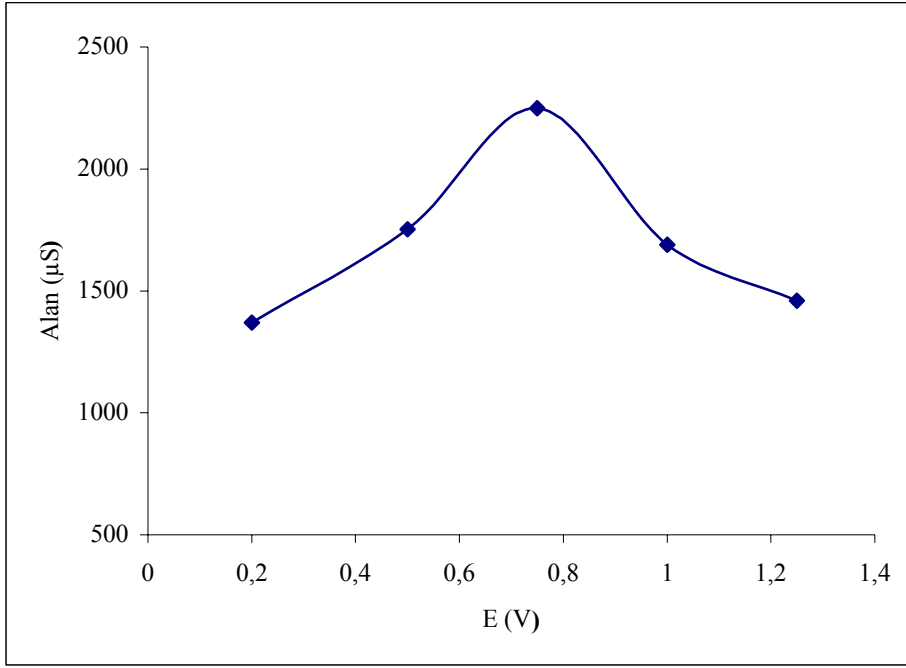
Cl⁻ tek başına olduğunda optimum birikme gerilimi +1,25 V iken ortamda diğer iyonlar bulunduğu +0,75 V'a düşmüştür. Bununla beraber pik

alanı da yaklaşık 10000'den (Şekil 7.2) 2500 μS 'e (Şekil 7.21) kadar % 75'lik bir azalmanın olduğu saptanmıştır.

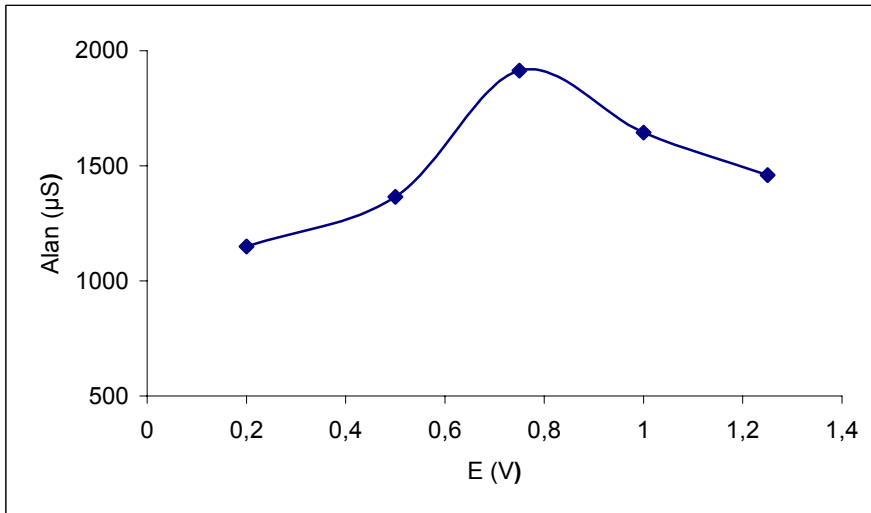
Sadece NO_2^- için optimum birikme gerilimi +0,20 V iken ortamda Cl^- ve NO_3^- bulunduğunda + 0,75 V'a kaymıştır. Pik alanında % 50'lik bir azalma gözlenmiştir (Şekil 7.22).

NO_3^- iyonu için PPy elektrot yüzeyinde birikme geriliminde bir değişiklik olmamıştır. Tek başına ve diğer iyonlar varlığında birikme gerilimi +0,75 V olarak bulunmuştur. Bununla birlikte pik alanı yaklaşık %85 oranında azalmıştır (Şekil 7.23).

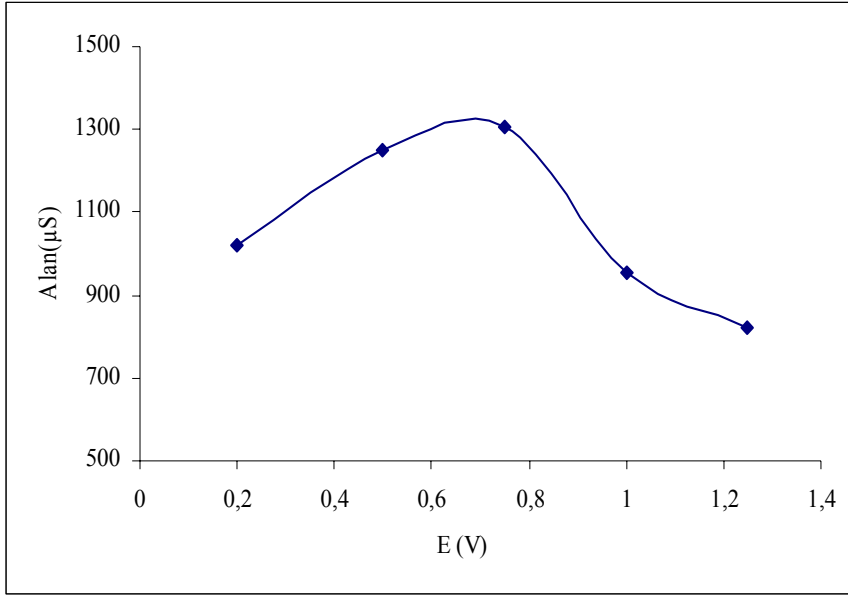
+0,90 V sabit gerilimde sentezlenen PPy filminin yapısında pozitif merkezler bulunmaktadır. Bu gerilimde elde edilen polimer yükseltgenmiş formda bulunur. Elektrokimyasal polimerizasyon esnasında çözeltide bulunan anyon pozitif yüklü PPy yüzeyine gelerek nötralliği sağlar ve böylece PPy dışarıya karşı yüksüz gibi görünür. Bu olay sonucunda pozitif katkılanmış, kararlı, iletken filmler elde edilir. Katkılama oranı genel olarak %0,5 ile 25 arasında gerçekleşir. Bu da yükseltgenmiş PPy yapısındaki azot gruplarının tamamının pozitif yüklü olmadığı anlamına gelir. Belirli pozitif merkezler sayesinde anyon değişimi gerçekleşir. Çözeltide tek bir anyon bulunduğunda etkileşim ve anyon değişimi fazla olurken çözelti içerisindeki anyon sayısı arttığında etkileşim daha az olur. Anyonlar pozitif yüklü merkezlere ulaşabilmek için sürekli yarış halinde bulunurlar. Her bir anyon PPy yüzeyinin belirli noktalarına yerleşerek eşzamanlı olarak anyon karışımının elektrokimyasal ekstraksiyonu gerçekleşmiş olur. Böylece anyonların tek başlarına olduğunda elde edilen ekstraksiyon verimi ile karışım halinde bulduklarında elde edilen ekstraksiyon verimleri farklı olur. Deneysel çalışmalar sonucunda bu farklılığın %50-85 gibi önemli ölçüde olduğu gözlenmiştir. Bu veriler, PPy yüzeyinin anyonlar tarafından belirli oranlarda paylaşıldığını göstermektedir.



Şekil 7.21. Klorür iyonları için klorür, nitrit ve nitrat iyonlarının birlikte bulunduğu ortamda birikme gerilimi ile pik alanı arasındaki ilişki



Şekil 7.22. Nitrit iyonları için klorür, nitrit ve nitrat iyonlarının birlikte bulunduğu ortamda birikme gerilimi ile pik alanı arasındaki ilişki



Şekil 7.23. Nitrat iyonları için klorür, nitrit ve nitrat iyonlarının birlikte bulunduğu ortamda birikme gerilimi ile pik alanı arasındaki ilişki

Çizelge 7.5’de optimum birikme geriliminde ekstrakte edilen anyon miktarları görülmektedir.

Çizelge 7.5. Anyon karışımında optimum birikme geriliminde ekstrakte edilen anyon miktarları

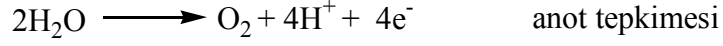
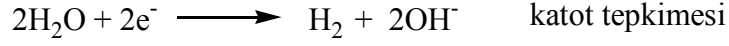
İyon	Ekstraksiyon Miktarı (ppm)
Cl ⁻	0,32
NO ₂ ⁻	0,68
NO ₃ ⁻	0,88

7.3. Eşzamanlı Anyon ve Katyon Elektrokimyasal Katı-faz Ekstraksiyonu

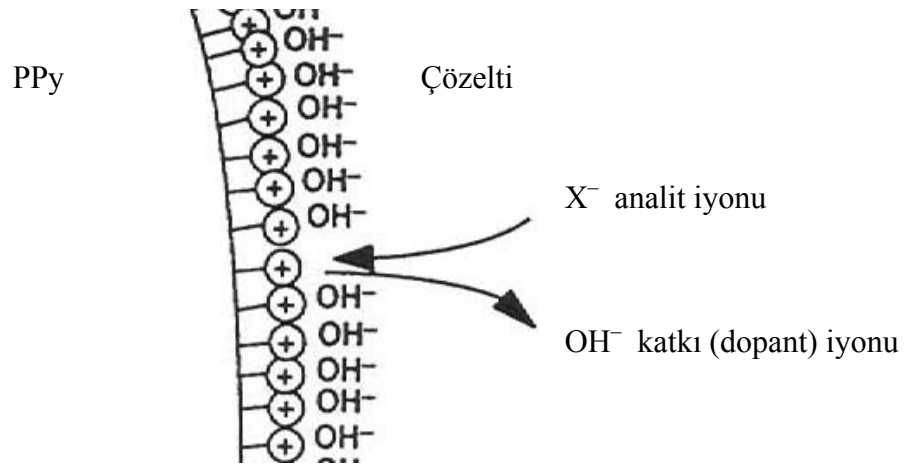
Yüzeyin fonksiyonelliğini artırmak için grubumuzda yapılan bir çalışmada, PPy yüzeyine eşzamanlı olarak sülfü grupları kovalent bağlanarak yüzeyin negatif yük kapasitesi artırılmıştır (Şahin 2004). Kovalent bağlı sülfü grupları indirgenme-yükseltgenme tepkimelerinden etkilenmediği gibi dışarıdan eklenen asit ve baza karşı da dirençlidir. Bu tür polimerlere kendiliğinden katılanmış (self-doped) polimer adı verilir. Daha sonra bu sülfolanmış PPy filmleri (SPPy) aşırı yükseltgenerek bir çalışmada katyonlara karşı dedektör (Şahin 2005) ve bir başka çalışma da elektrokimyasal katı-faz ekstraksiyon kolonu olarak kullanılmıştır (Tamer 2004; Tamer 2005). PPy anot malzemesi olarak kullanıldığında anyonlara karşı seçicilik göstererek yüzeyinde anyon ekstraksiyonu gerçekleşecek, OSPPy katot malzemesi olarak kullanıldığında katyonlara karşı seçicilik göstererek suda bulunan katyonları yüzeyinde biriktirmiştir. PPy elektroda uygulanacak olan parametreler için çalışmanın ilk bölümünde elde edilen verilerden yararlanılmıştır. OSPPy'nin katot olarak kullanıldığı çalışmada bu elektrodun hissedeceği gerilim değeri PPy elektroda uygulanacak olan gerilime bağımlılık göstermektedir. Bu yüzden OSPPy katot için herhangi bir optimizasyon çalışmasına ihtiyaç duyulmamaktadır.

Katyonik türlerin birikmesi veya geri bırakılması esnasında karşıt elektrotta OH^- veya H^+ iyonlarının oluşması ile çözelti pH'nın değişmesi kullanılan polimer filminin katyonlara karşı seçiciliğini etkileyen kritik bir faktördür. Elektrot yüzeyine biriken katyon ile H^+ iyonlarının yer değiştirmesi sırasında pH'nın düşmesi yüzeyde biriken katyonların hızlı bir şekilde çözeltiye geri bırakılmasına neden olur. Sülfü grubu içermeyen aşırı yükseltgenmiş polipirol elektrodun kırılma ve toz yapıda olmasından dolayı yüksek Cl^- derişiminde katyonların ekstraksiyonunda kullanımı mümkün olmamıştır. Aynı şekilde, sülfolanmış fakat aşırı yükseltgenmemiş polipirol filminin yüzey alanı küçük olan bir yapıda olduğundan katyonların elektrokimyasal katı-faz ekstraksiyon işleminde kullanılamamıştır. Karşıt elektrot Pt olduğunda H_2 gazı çıkışından dolayı yüzeyinde OH^- grubu oluşurken çalışma elektrodunda O_2 ve dolayısıyla H_3O^+ oluşumu gerçekleşir. Böylece karşıt elektrot çevresinde hafif

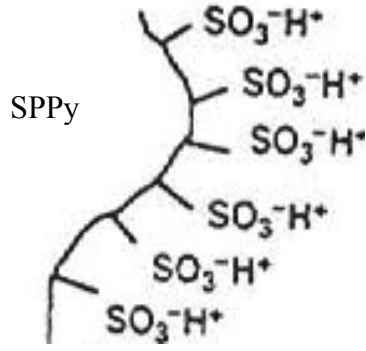
bazik, çalışma elektrodunun çevresinde ise hafif asidik çözelti oluşur. Elektrotlarda gerçekleşen bu tepkimeler aşağıda verilmiştir.



Karşıt elektrot olarak Pt yerine polimer elektrot kullanıldığında H_2 ve O_2 oluşumu söz konusu olmadığı için çözeltinin pH'ı değişmez. Burada normal yükseltgenme ve indirgenme prosesi gerçekleşir. PPy filminin anot ve OSPPy filminin katot olduğu bir hücrede, PPy yükseltgendiğinde pozitif yüklü hale gelerek çözeltideki katyonlara karşı seçicilik gösterir. Her iki mekanizmasında eşzamanlı olarak çalışmasından dolayı elektrokimyasal kontrollü anyon ve katyon ekstraksiyonu gerçekleşir. Anyon değişim kolonu olarak kullanılan PPy ve katyon değişim kolonu olarak kullanılan sülfolanmış PPy'nin şematik gösterimleri Şekil 7.24 ve Şekil 7.25'de verilmiştir.

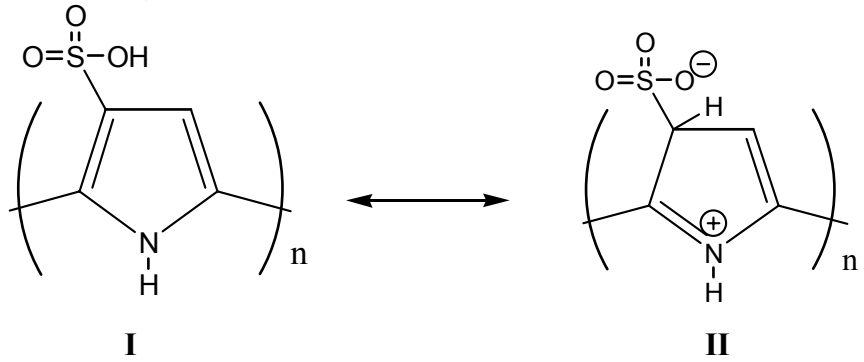


Şekil 7.24. PPy yüzeyinde anyon değişim prosesi



Şekil 7.25. SPPy yüzeyindeki sülfü gruplarının şematik gösterimi

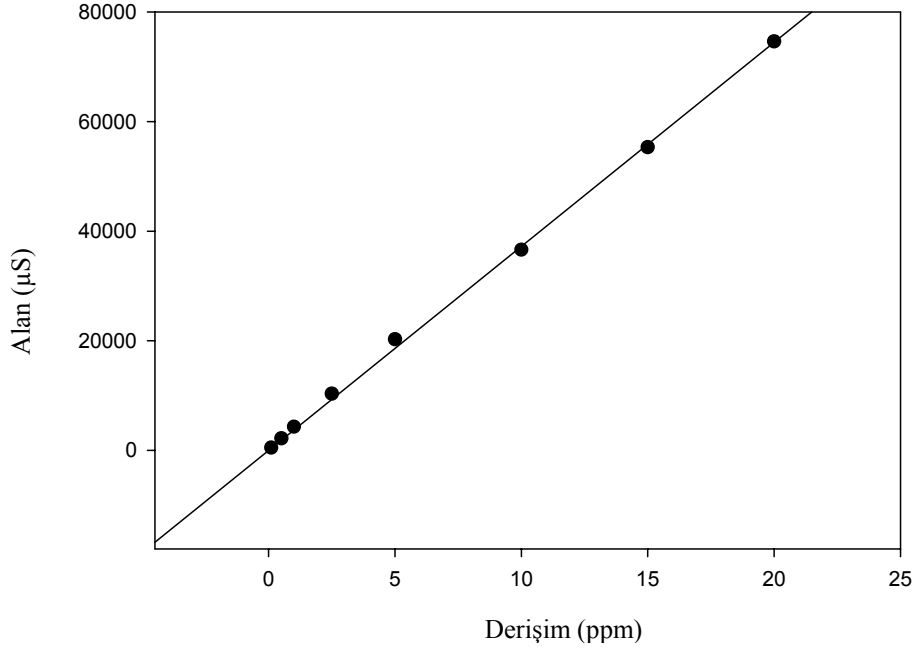
PPy yükseltgendiğinde üzerindeki pozitif yük miktarı artar yapısındaki karşı iyon çözeltiliye geçer ve anyon değişimi gerçekleşir. OSPPy filminin önemli bir özelliği polimer yapısındaki karşı iyonun kovalent bağlı olmasıdır. Karşı iyon yükseltgenme ve indirgenme tepkimelerinden etkilenmeyerek sadece molekül içi yer değişimleri gerçekleşir.



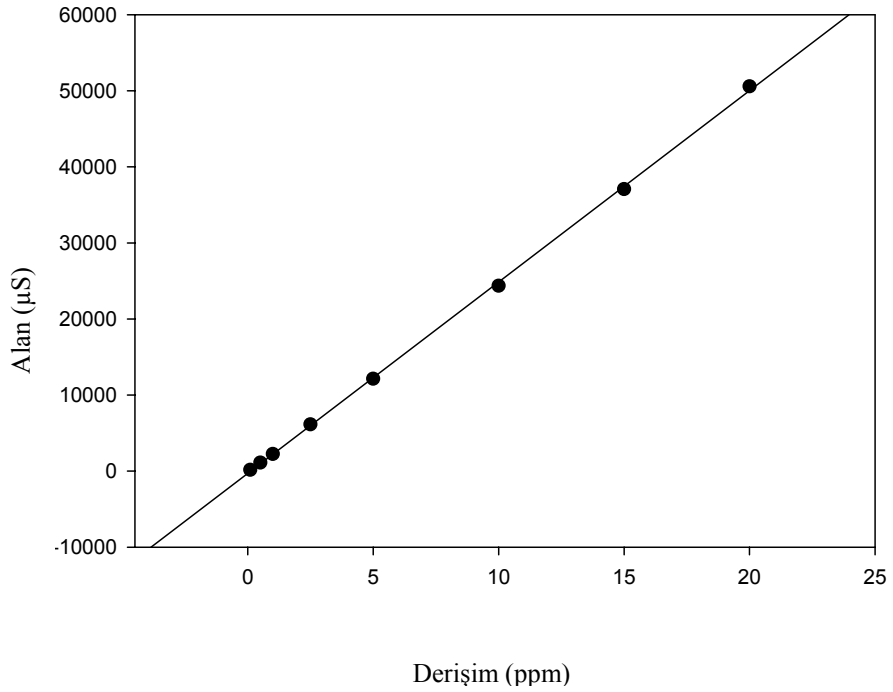
OSPPy katot olarak görev yaptığında polimer indirgenir ve üzerindeki pozitif yükler azalarak sülfü grubu aktif hale gelir (SO_3^-). Bunun yanında aşırı yükseltgenmeden dolayı yapıda oluşan hidroksil ve karbonil gibi negatif yüklü grupların aktifliği de artarak polimer yüzeyinde negatif yük yoğunluğu artmış olur. Elektronötralliteyi sağlamak için çözeltide bulunan pozitif yüklü iyonlar

OSPPy elektrot yüzeyine hareket eder ve elektrot yüzeyine tutunarak katyon ekstraksiyonunu gerçekleştirirler.

Eş zamanlı anyon ve katyon elektrokimyasal ekstraksiyonu için çalışmanın ilk kısmında çalışma ve karşıt olarak iki farklı elektrot hazırlanmıştır. İlk olarak +0,90 V sabit gerilimde hazırlanan polipirol çalışma elektrodu olarak, aşırı-yükseltgenmiş sülfolanmış polipirol ise karşıt elektrot olarak kullanılmıştır. Çalışmada referans elektrot olarak Ag/AgCl kullanılmıştır. Anyon ve katyonların eşzamanlı ekstraksiyonu için elektrotlar 10 ppm CaNO₃ ve MgNO₃ çözeltisine daldırılmıştır. Elektrot bağlantıları yapıldıktan sonra ekstraksiyon işlemi için 3 dakika +0,75V gerilim uygulanmıştır. Çalışma (PPy) ve karşıt (OSPPy) elektrotta biriken iyonların desorpsiyonu için önce çalışma elektrodu (PPy) 5 ppm LiClO₄ içeren çözeltiliye daldırılıp karşıt (Pt) ve referans elektrotların (Ag/AgCl) bağlantıları yapılarak 4 dakika boyunca -0,50 V gerilim uygulanmıştır. Daha sonra karşıt elektrot olan OSPPy elektrot farklı bir 5 ppm LiClO₄ içeren çözeltiliye daldırılarak 5 dakika boyuca -0,50 V gerilim uygulanmıştır. Böylece çalışma (PPy) yüzeyinde biriken anyonlar ve karşıt (OSPPy) elektrot yüzeyinde biriken iyonlar ayrı ayrı ortamlarda desorbe edilmiştir. Desorbe olan iyonların analizleri iyon kromatografisi sistemiyle gerçekleştirilmiştir. Ca²⁺ ve Mg²⁺ iyonlarının iyon kromatografisi sisteminde alıkonma zamanı Li⁺ iyonundan farklı olduğu için geri bırakma ortamı olarak LiClO₄ çözeltisi kullanılmıştır. Böylece üç farklı iyon girişim yapmadan birbirinden ayrılmıştır. Standart kalsiyum ve magnezyum iyonları kullanılarak oluşturulan kalibrasyon grafikleri Şekil 7.26 ve 7.27’de görülmektedir. NO₃⁻ iyonlarının analizinde ise önceki bölümde oluşturulan kalibrasyon grafiği kullanılmıştır.



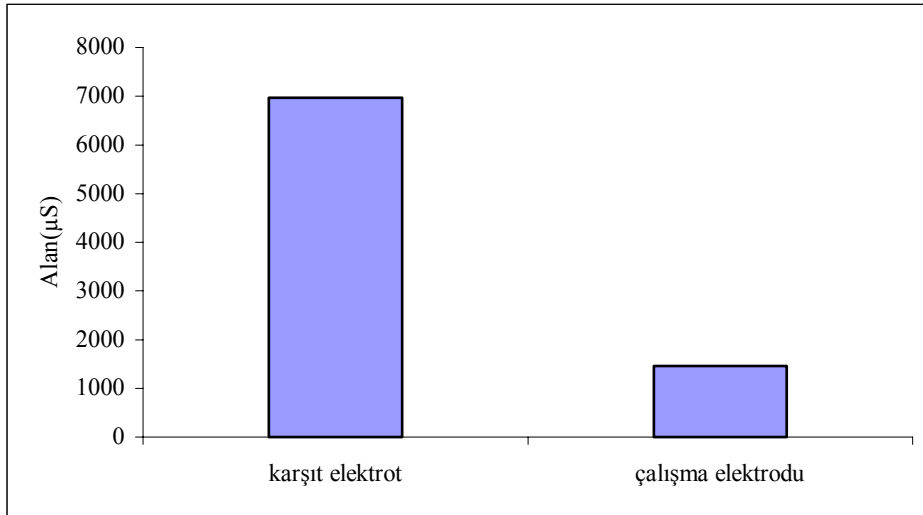
Şekil 7.26 Magnezyum iyonu için kalibrasyon grafiği



Şekil 7.27 Kalsiyum iyonu için kalibrasyon grafiği

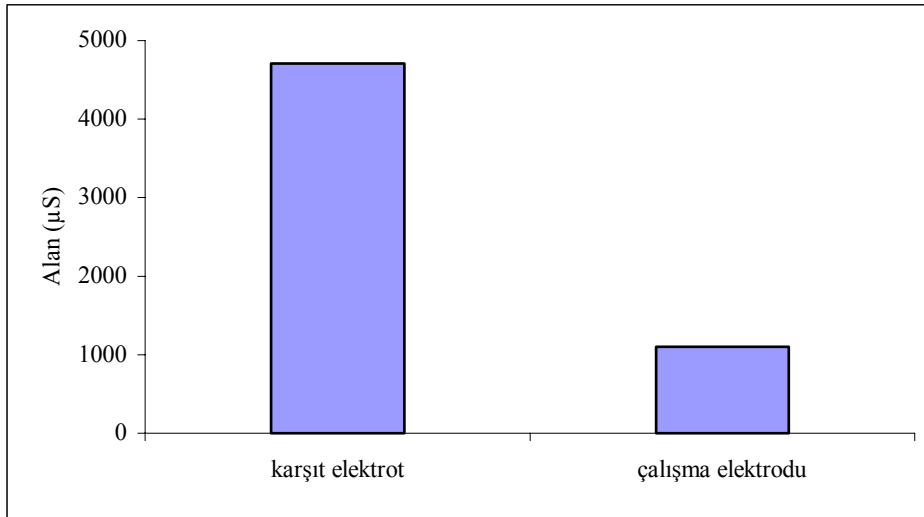
Çalışmanın ikinci kısmında ise PPy karşıt elektrot ve OSPPy çalışma elektrodu olarak kullanılmıştır. Ekstraksiyon işlemi için elektrotlar 10 ppm NO_3^- iyonu içeren $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ve $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ çözeltisine daldırılmıştır. Çalışma elektrodunun (OSPPy) karşıt elektrodun (PPy) ve referans elektrodun (Ag/AgCl) bağlantıları yapıldıktan sonra 3 dakika boyunca +0,75 V gerilim uygulanmıştır. 3 dakika sonunda hücreden çıkarılan çalışma ve karşıt elektrotlar deiyonize suyla yıkanmıştır. Çalışma (PPy) ve karşıt (OSPPy) elektrotta biriken iyonların desorpsiyonu için önce çalışma elektrodu (OPPy) 5 ppm LiClO_4 içeren çözeltiliye daldırılıp karşıt (Pt) ve referans elektrotların (Ag/AgCl) bağlantıları yapılarak 4 dakika boyunca -0,50 V gerilim uygulanmıştır. Daha sonra karşıt elektrot olan PPy elektrot farklı bir 5 ppm LiClO_4 içeren çözeltiliye daldırılarak 4 dakika boyunca -0,50 V gerilim uygulanmıştır. Böylece çalışma (OPPy) ve karşıt (PPy) elektrotların yüzeyinde biriken iyonlar ayrı ayrı ortamlarda desorbe edilmiştir. Desorbe olan iyonların analizleri iyon kromatografisi sistemiyle gerçekleştirilmiştir.

Kalsiyum iyonlarının ekstraksiyonunda OSPPy'nin katot olması durumunda yaklaşık 5 kat daha fazla iyonun elektrot yüzeyinde biriktiği saptanmıştır (Şekil 7.28).



Şekil 7.28. OSPPy elektrodun karşıt (katot) veya çalışma (anot) elektrodu olduğu çalışmalarda kalsiyum iyonlarına karşı seçiciliği

OSPPy'nin anot olduğu durumda da katyonlara karşı duyarlı olduğu gözlenmektedir. OSPPy yükseltendiğinde yapıdaki azotun pozitif yükü artarken sülfö grubu üzerindeki negatif yük azalmaktadır. Mekanizmada verilen I yapısı baskın hale gelmekte ve katyonlara karşı seçiciliği azalmaktadır. Böylece OSPPy için elektrokimyasal katyon ekstraksiyon verimi 5 kat daha düşmüştür. Benzer durum magnezyum iyonunun ekstraksiyonun da gözlenmiştir (Şekil 7.29). OSPPy'nin katot olması durumunda elde edilen ekstraksiyon veriminin anot olması durumunda elde edilen yaklaşık 5 kat daha fazla olduğu saptanmıştır. Elde edilen veriler doğrultusunda, eşzamanlı anyon ve katyon ekstraksiyon çalışmalarında OSPPy'nin katot PPy'nin ise anot olarak kullanılması gerektiği sonucuna varılmıştır.



Şekil 7.29. OSPPy elektrodun karşıt (katot) veya çalışma (anot) elektrodu olduğu çalışmalarda magnezyum iyonlarına karşı seçiciliği

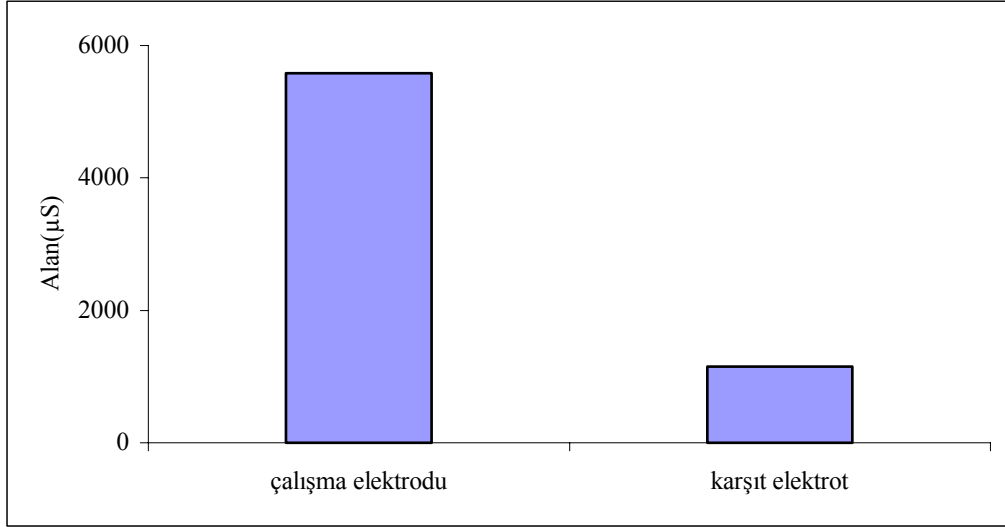
OSPPy'nin çalışma ve karşıt elektrot olduğu çalışmalarda kalsiyum ve magnezyum iyonlarına ait ppm cinsinden ekstraksiyon miktarı Çizelge 7.6' da verilmiştir.

Çizelge 7.6. OSPPy elektrodun çalışma ve karşıt elektrot olduğu çalışmalarda kalsiyum ve magnezyum iyonlarına ait ppm cinsinden ekstraksiyon miktarları

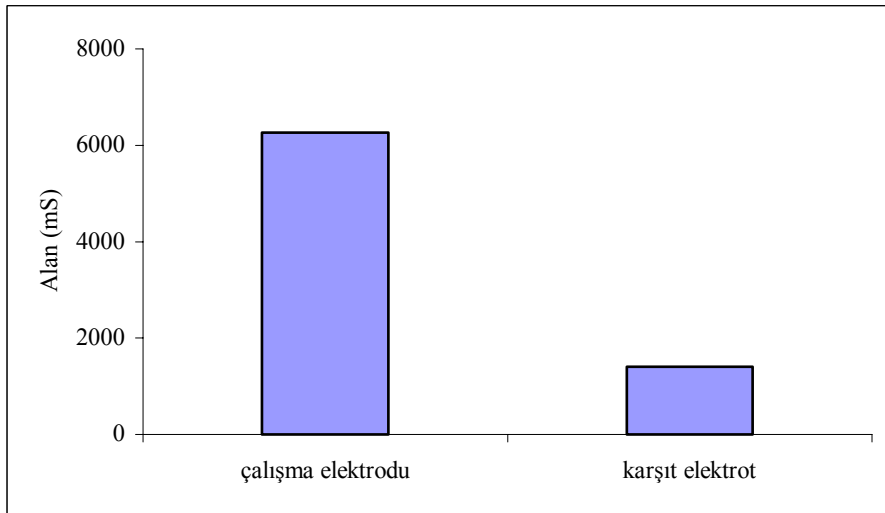
İyon	Çalışma elektrodu (ppm)	Karşıt elektrot (ppm)
Mg ²⁺	0,29	0,79
Ca ²⁺	0,69	2,88

OSPPy filmin katot veya anot olması durumunda yüzeyinde biriken katyonların analizleri yapıldıktan sonra PPy elektrodun çalışma elektrodu (anot) veya karşıt elektrot (katot) olması durumunda elektrot yüzeyinde biriken NO₃⁻ iyonlarının analizleri iyon kromatografisi sistemiyle yapılmıştır. PPy'nin anot olarak kullanıldığı anyon ekstraksiyonunda elde edilen verimin katot olarak kullanıldığı durumdan yaklaşık 5,5 kat daha fazla olduğu Şekil 7.30'da görülmektedir. PPy +0,90 V'da sabit gerilimde sentezlendiği için pozitif katkılanmış yapıdadır. Yapıda pozitif yüklü merkezler bulunurken bunların elektronötrallliğini sağlamak için aynı zamanda karşı iyonlar yani anyonlarda yer almaktadır. Elektrokimyasal ekstraksiyonda PPy anot olarak kullanıldığında yapıdaki karşı iyonlar ile çözelti içerisinde yüksek derişimde bulunan analit iyonları (NO₃⁻, Cl⁻, NO₂⁻) yerdeğıştirecektir. Şekil 7.24'deki anyon değışim mekanizması elektrokimyasal olarak kontrollü bir şekilde gerçekleşecek ve PPy yüzeyinde analit iyonları birikerek ekstraksiyon işlemi tamamlanmış olacaktır. PPy katot olarak kullanıldığında az da olsa anyon ekstraksiyonunun gerçekleştiğı gözlenmiştir. PPy ile ilgili yapılan çalışmalarda katkılama işleminin maksimum %20-35 olduğu belirtilmiştir (Chandrasekhar 1996). Bu sonuç, PPy yapısında %20-35 oranında pozitif merkez bulunurken geri kalan %75-80 civarında nötral merkezlerin bulunduğu gösterir. PPy indirgendiğinde yapıdaki bir miktar pozitif yük korunurken negatif yüklü merkezler de oluşur. Şekil 7.30'da görüldüğü gibi

PPy katot olarak kullanıldığında az da olsa anyon ekstraksiyonunu gerçekleştirmiş olur. Benzer sonuçlar Cl^- iyonları için de elde edilmiştir (Şekil 7.31).



Şekil 7.30. PPy elektrodun karşit veya çalışma elektrodu olduğu çalışmalarda nitrat iyonlarına karşı seçiciliği



Şekil 7.31. PPy elektrodun karşit veya çalışma elektrodu olduğu çalışmalarda klorür iyonlarına karşı seçiciliği

PPy'nin çalışma ve karşıt elektrot olduğu çalışmalarda klorür ve nitrat iyonlarına ait ppm cinsinden ekstraksiyon miktarı Çizelge 7.7' de verilmiştir.

Çizelge 7.7. PPy elektrodun çalışma ve karşıt elektrot olduğu çalışmalarda klorür ve nitrat iyonlarına ait ppm cinsinden ekstraksiyon miktarları

İyon	Çalışma Elektrodu (ppm)	Karşıt Elektrot (ppm)
NO ₃ ⁻	2,80	0,57
Cl ⁻	0,97	0,17

Standart çözeltiler ile yapılan çalışmalar sonucunda OSPPy elektrodun karşıt elektrot (katot) ve PPy elektrodun çalışma elektrodu (anot) olması durumunda katyon ekstraksiyonunun daha verimli olduğu gözlemlendikten sonra gerçek su örnekleri için eşzamanlı ekstraksiyon çalışmaları yapılmıştır. Bu amaçla; su örnekleri olarak Eskişehir şebeke, kalabak ve Porsuk nehri seçilmiştir. Bu örneklere yapılan elektrokimyasal ekstraksiyon işleminde çalışma elektrodu olarak PPy (anot), karşıt elektrot olarak OSPPy (katot) ve referans elektrot olarak da Ag/AgCl kullanılmıştır. Su örneği ilk olarak deneysel kısımda anlatıldığı gibi süzölmüş ve daha sonra elektrokimyasal hücre içerisinde ekstraksiyon için 3 dakika boyunca +0,75 V gerilim uygulanmıştır. Çalışma ve karşıt elektrotların yüzeylerinde biriken iyonların desorpsiyonu için elektrotlar ayrı ayrı 5 ppm LiClO₄ çözeltisi içeren hücrelere daldırılarak 4 dakika boyunca -0,50 V gerilim uygulanmıştır. Her bir su örneği için elektrotlarda biriken iyonların iyon kromatografisi sistemi ile yapılan analiz sonuçları Çizelge 7.8, Çizelge 7.9 ve Çizelge 7.10'da verilmiştir.

Çizelge 7.8. Eskişehir kalabak suyuna uygulanan eşzamanlı elektrokimyasal ekstraksiyon işlemi sonucu desorbe olan iyonlara ait veriler (N=3, % 95 Güven aralığı)

İyon	Ekstraksiyon Güven aralığı (ppm)
Mg ²⁺	0,13±0,05
Ca ²⁺	0,29±0,09
Cl ⁻	0,79±0,12
NO ₃ ⁻	2,35±0,16

Çizelge 7.9. Eskişehir şebeke suyuna uygulanan eşzamanlı elektrokimyasal ekstraksiyon işlemi sonucu elde edilen iyonlara ait veriler (N=3, % 95 Güven aralığı)

İyon	Ekstraksiyon Güven aralığı (ppm)
Mg ²⁺	0,24±0,02
Ca ²⁺	0,78±0,05
Cl ⁻	0,63±0,07
NO ₃ ⁻	2,25±0,10

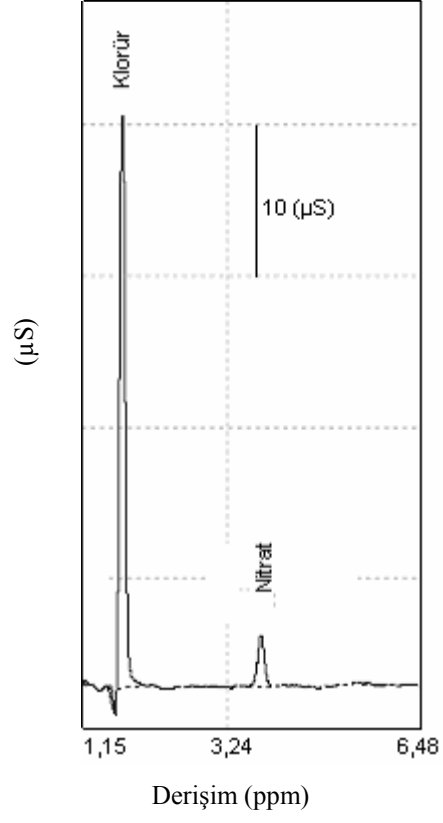
Çizelge 7.10. Eskişehir Porsuk nehri su örneğine uygulanan eşzamanlı elektrokimyasal ekstraksiyon işlemi sonucu elde edilen iyonlara ait veriler (N=3, % 95 Güven aralığı)

İyon	Ekstraksiyon Güven aralığı (ppm)
Mg ²⁺	0,55±0,03
Ca ²⁺	2,12±0,11
Cl ⁻	0,79±0,07
NO ₃ ⁻	2,42±0,16

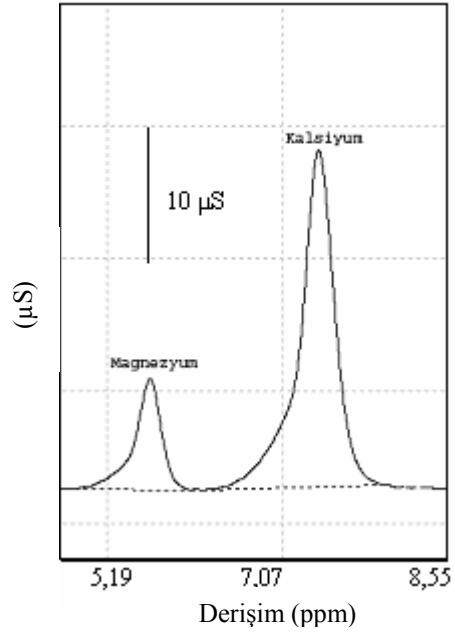
Çalışmanın bu bölümünde, su örneklerinin analizinde Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻ ve NO₃⁻ iyonları gözlenirken NO₂⁻ iyonuna rastlanmamıştır. Bu tayin sisteminin tekrarlanabilirliğini gösterebilmek için, aynı çözülden ard arda üç enjeksiyon yapılmış ve sonuçlar %95 Güven aralığına göre verilmiştir.

Şekil 7.32 ve Şekil 7.33’de Eskişehir kalabak suyuna ait kromatogramlar görülmektedir.

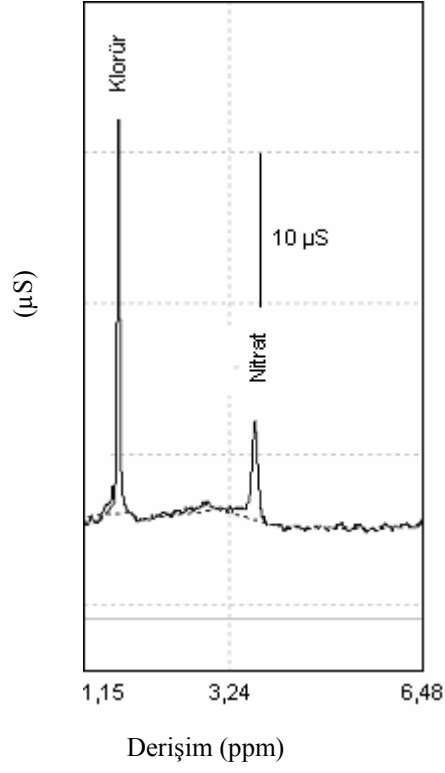
Şekil 7.34 ve Şekil 7.35’de Eskişehir şebeke suyuna ait ve Şekil 7.36 ve Şekil 7.37’de Eskişehir Porsuk nehri su örneğine ait kromatogramlar görülmektedir.



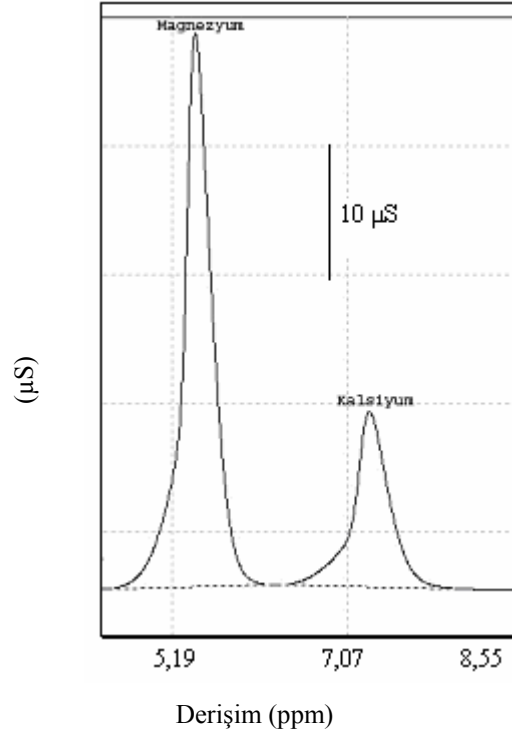
Şekil 7.32. Eskişehir kalabak suyu (anyon analizi)



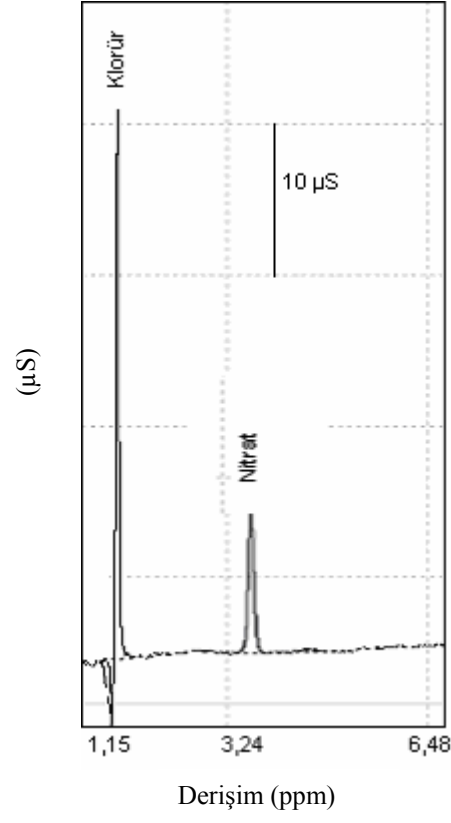
Şekil 7.33. Eskişehir kalabak suyu (kasyon analizi)



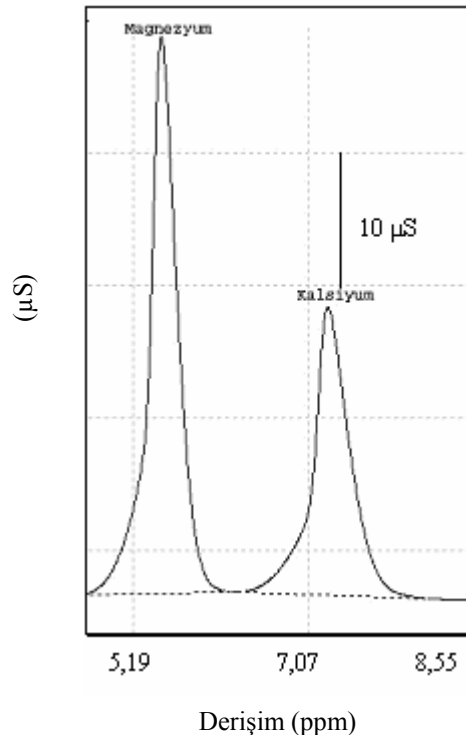
Şekil 7.34 Eskişehir şebeke suyu (anyon analizleri)



Şekil 7.35. Eskişehir şebeke suyu (katyon analizleri)



Şekil 7.36. Porsuk nehri (Şehir merkezi anyon analizleri)



Şekil 7.37. Porsuk nehri (Şehir merkezi katyon analizleri)

Elde edilen verilere göre su örneklerinde bulunan özellikle suda sertliğe neden olan iyonların, (Ca^{2+} , Mg^{2+}) eşzamanlı olarak elektrot yüzeyinde biriktirilerek bir önderiştirme işleminin yapılabildiği gözlenmiştir. Böylece daha öncede yapılmamış ve literatürde yer almayan PPy ve OSPPy elektrotların, su içinde bulunan iyonların elektrokimyasal ekstraksiyonu ve su saflaştırma için uygun alternatif malzemeler olduğu sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

- Asavapırıyanont, G. K., Chandler, G.K., Gunawardena ve Pletcher, D. (1984), "Electrodeposition of polypyrrole films from aqueous solutions," *J.Electroanal. Chem.*, **177**, 229-244
- Audebert, P. ve Bidan, G. (1985), "Polyhalopyrroles: Electrochemical synthesis and some characteristics," *J. Electroanal. Chem.*, **190**, 129-139
- Aydın, A. (2002), *Pirolün elektrokimyasal polimerizasyonuna organik asit etkilerinin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye
- Bagheri, H. ve Sarajı, M. (2003), "Conductive polymers as new media for solid-phase extraction: Isolation of chlorophenols from water sample," *J. Chromatogr. A* **986**, 11-119
- Camel, V. (2003), "Solid phase extraction of trace elements," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **18**, 1177-1233
- Ceylan, Ö. (2003); *Electrochemically-aided control of solid phase micro-extraction (EASPM) using conducting polymer coated fiber*, Ph. D. Thesis, Department of Chemistry, Cincinnati University
- Chandrasekhar, P. (1996), "Basic of conducting polymers," *Conducting Polymers Fundamentals and Applications*, Kluwer Academic Publishers, Boston, 10-16
- Chen, Z. ve Hibbert, D.B. (1997), "Simultaneous amperometric and potentiometric detection of inorganic anions in flow systems using platinum and silver/silver chloride electrodes," *Anal. Chim. Acta*, **350**, 1-6
- Czerwinski, A., Cuningham, D., Amer, A., Schrader, J.R., Pham, C.V., Zimmer, H., Mark JR, H.B. ve Pons, S. (1987), "The Electrochemical behaviour in aqueous media of conducting polymers," *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 1158-1164
- Deore, B.A., Shıgı, H. ve Nagaoka, T. (2002) "Pulsed amperometric detection of underivatized aminoacids using polypyrrole modified copper electrode in acidic solution," *Talanta*, **58**, 1203-1211
- Dhavan, S. K., Kumar, D., Rom, M.K., Chandra, S. ve Trivedi, D.C. (1997), "Application of conducting polyaniline as sensor material for ammonia," *Sens. Actuator. B* **40**, 99-103,

- Diaz, A.F., Castillo, J. I., Logan, J. A. ve Lee, Y., "Electrochemistry of conducting polymers," *J. Electroanal. Chem.*, **129**, 115-132 (1981)
- Duke, C.B., Schem, L.B. (1980), "Organic solids: is energ- based theory enough ?" *Phys. Today*, **33**, 42-48
- Ersöz, A., Gavalas, V.G. ve Bachas, L.G. (2002), "Potentiometric behaviour of electrodes based on overoxidized polypyrrole films," *Anal. Bioanal. Chem.*, **372**, 786-790
- Fernandez, I., Trueba, M., Nu' ez, C.A. ve Rieumont, J. (2005), "Some features of the overoxidation of polypyrrole synthesized on austenitic stainless steel electrodes in aqueous nitrate solutions," *Surface and Coating Technology* , **191**, 134-135
- Friend, R.H. (1993), "Conductive polymer II," *Rapra Review Report*, **6** (3), 23
- Gazard, M. (1986), *Handbook of conducting polymers*, Skotheim, T.A., USA, **1**, 673
- Genes, E.M. ve BIDAN, G. (1983), "Spectroelectrochemical Study of Polypyrrole Films," *J. Electroanal. Chem.*, **149**, 101-113
- Gerard, M., Chaubey A.ve Malhotra B.D. (2002), "Application of conducting polymers to biosensors," *Biosens. Bioelectron.*, **17**, 345-359
- Gjerde, D.T. ve Fritz, J.S. (1986), *Ion chromatography*, 2nd Edi., Chromatographic Methods (Eds.: Bertsch, W., Jennings, W.G. ve Kaiser, R.E.), Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg, Germany, 24-30
- Gurunathan, K., Murugan V. A., Maritmuthu, R., Mulik U.P. ve Amelnekar, D.P. (1999), "Electrochemically synthesized conducting polymeric materials for applications towards technology in electronics, optoelectronics and energy storage devices," *Mater. Chem. Phys.*, **61**,173-191
- Han, D., Lee, H. ve Park S. (2005), "Electrochemistry of conductive polymers XXXV: Electrical and morphological characteristics of polypyrrole films prepared in aques media studied by current sensing atomic force microscopy," *Electrochim. Acta*, **50**, 3085-3092

- Hong, U.S., Kwon, H.K., Nam, H., Cha, G.S., Kwon, K.H. ve Paeng, K.J. (2004), "Simultaneous determination of alkali and alkaline earth metals by ion chromatography with suppressed conductometric determination," *J. Chromatogr. A*, **1039**, 59-62
- Hussain, N.F. (2005), *Electrochemical remedy and analysis for the environmental based on the new polymer-DNA composite materials*, Master of Thesis, Department of Chemistry, East Tennessee State University
- Hür, E. (2005), *Polianilin ve türevlerinin paslanmaz çelik yüzeyinde elektrokimyasal sentezi ve anti-korozif özellikleri*, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye
- Imanishi, K., Satoh, M., Yasuda, Y., Tsushima, R. ve Aoki, S. (1988), "Solvent Effect on Electrochemical Polymerization of Aromatic Compounds," *J. Electroanal. Chem.*, **242**, 203-208
- Kang, E.T., Neoh K.G. ve Tan, K.L. (1998), "Polyaniline: A polymer with many interesting intrinsic redox states," *Prog. Polym. Sci.*, **23**, 277-324
- Kijima, M., Ohmura, K. ve Shirakawa, H. (1999), "Electrochemical synthesis of free-standing polyacetylene film with copper catalyst," *Syn. Metal*, **101**, 58
- Kornicker, W.A. (1969), Us Patent 3, **474**, 012
- Krutz, L.J., Senseman S.A. ve Scumbato, A.S. (2003), "Solid-phase microextraction for herbicide determination in environmental samples," *J. Electroanal. Chem.*, **999**, 103-121
- Kumar D. ve Sharma R.C., (1998) "Advances in conductive polymers," *Eur. Poly. J.*, **34**, 1053-1060
- Li, C.M., Sun, C.Q., Chen, W. ve Pan, L. (2005), "Electrochemical thin film deposition of polypyrrole on different substrates," *Surface and Coating Technology*, **198**, 474-477
- Lillquist, A.S. (1998), *Development of separation methods for the analysis of pharmaceuticals in environmental and biological samples*, Ph. D. Thesis, Department of Chemistry, Arkansas University
- Majidi, M.R., Jouyban, A. ve Asadpour-Zeynali, A. (2006), "Voltametric behaviour and determination of isoniazid in pharmaceuticals by using

- overoxidized polypyrrole glassy carbon modified electrode," *J. Electroanal. Chem.*, **589**, 32-37
- Malinauskas, A. (2001), "Chemical deposition of conducting polymers," *Polymer*, **42**, 3957-3972
- Mester, Z., Sturgeon, R. ve Pawliszyn, J. (2001), "Solid phase microextraction as a tool for trace element speciation," *Spectrochim. Acta Part B*, **56**, 233-260
- MC. Diarmid, A. (2002), "Synthetic Metals: a novel for organic polymers," *Synth. Met.* **125**, 11-22
- Mizoguchi, K., Kachi, N., Sakamoto, H., Kume, K., Yoshioka, K., Masabuchi, S. ve Kazama, S. (1997), "Magnetic properties in polypyrrole doped by series of dopants", *Synth. Met.*, **84**, 695-698
- Mostany, J. ve Scharifker, B.R. (1997), "Impedance spectroscopy of undoped, doped and overoxidized polypyrrole films," *Synth. Met.*, **87**, 179-185
- Saçak, M. (2004), "İletken Polimerler," *Polimer Kimyası*, Gazi Kitabevi, Ankara, 426-433
- Ngila, J.C. (1998), *Flow injection potentiometric analysis with PowerLab*, Phys. Sci., **AN101A**, 1-4
- Palmer, C.N. (1993), *Surfactant Mediated Ion Chromatography*, Ph. D. Thesis, Cincinnati University, College of Arts and Sciences, Ohio, USA
- Pekmez, N. (1992), *İletken polianilin filminin susuz ortamda elektrokimyasal olarak eldesi; elektrokimyasal ve spektroskopik yöntemlerle incelenmesi*, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Ens., Ankara, Türkiye
- Rao, P.S., Daniel, S. ve Glady, J.M., (2004) "Tailored materials for preconcentration or separation of metals by ion-imprinted polymers for solid-phase extraction(Iu-SPE)," *Trends in Analytical Chemistry*, **23**,1
- Rouessac, F. ve Roussecac, A. (2000), *Chemical analysis-modern instrumental methods and techniques*, 4th Edi., John Wiley & Sons, Ltd., New York, USA
- Samuelson, L.A. ve Druy, M.A (1986), "Kinetics of the degradation of electrical conductivity in polypyrrole", *Am. Chem. Soc.*, **19**, 824-828
- Sarasawathi, R., Gerard, M. ve Malhotra, B.D. (1999), "Characteristics of aqueous polycarbazole batteries", *J. Appl. Polym. Sci*, **74**, 145-150

- Saxena, V.ve Malhotra, B.D. (2003), "Prospects of conducting polymers in molecular electronics", *Curr. Appl. Phys.*, **3**, 293-305
- Schulamit, L. (2002), "Analysis of ions using high performance liquid chromatography", *Articles, Procedures, Tutorials, Presentations and Educational Materials*
- Small, H. (1989), *Ion chromatography*, Plenum press, New York, USA
- Smith, F.C. ve Chang, R.C. (1991), *The practice of ion chromatography*, Krieger Publishing Company, Florida, USA
- Statler, J. (1997), *Ion chromatography*, Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry (Ed.: Setle, F.A.), Prentice Hall, USA, 199-210
- Şahin, M.(2005), *Çevresel ve biyolojik numunelerde anyon ve katyonların iletkenlik-iyon, spektrofotometrik-iyon, potansiyometrik-iyon kromatografik hibrit sistemleriyle tayinlerinin araştırılması*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye
- Şahin, Y., Pekmez, K. ve Yıldız, A. (2002), "Electrochemical polymerization of acetylene with copper catalyst on platinum and copper electrodes," *Synth. Met.*, **129**, 117-121
- Şahin, Y., Pekmez, K. ve Yıldız, A. (2002a), "Electropolymerization and in situ sulfonation of aniline in water- acetonitril mixture containing FSO₃H," *Synth. Met.*, **131**, 7-14
- Şahin, Y., Pekmez, K. ve Yıldız, A. (2002), "Electrochemical synthesis of self-doped polyaniline in fluorosulfonic acid/acetonitril solution," *Synth. Met.*, **129** 107- 115
- Şahin, Y., Alem S., Bettignies ve R. Nunzi, M. (2005), "Development of air stable polymer solar cell using an inverted gold on top anode structure," *Thin Solid Fil*, **476**, 340-343
- Tamer, U., Şahin, Y., Ertaş N., Udum, Y., Kadir, P. ve Yıldız, A. (2004), "Preparation of sulfonated overoxidized polypyrrole film applicable as an SPME tool for cationic analytes," *J.Electroanal. Chem.*, **570**, 6-12
- Tamer, U., Ertaş, N., Udum, Y., Şahin, Y., Pekmez, K. ve Yıldız, A. (2005), "Electrochemically controlled solid-phase microextraction (EC- SPME) based on overoxidized sulfonated polypyrrole," *Talanta*, **67**, 245-251

- Tamm, J., Aluma, A. Hallik ve Sammelseg V. (1998), "Electrochemical properties of cation sensitive polypyrrole films," *J.Electroanal. Chem.*, **448**, 25-31
- Tian, Y., Wang, J., Wang, Z. ve Wang, S. (2005), "Solid phase extraction and amperometric determination of nitrite with polypyrrole nanowire modified electrodes," *Sens. Actuators B*, **104**, 23-28
- Vorotysev, M. A., Viel, E. ve Heinze, J. (1998), "Charging process in polypyrrole films : effect of ion association," *J.Electroanal. Chem.*, **450**,121-141
- Waneyaka, A., Omowunmi ve A. Sadik (2002), "Electrochemical detection of lead using overoxidized polypyrrole films," *J.Electroanal. Chem.*, **537**, 135-143
- Wang, L., Li, X. ve Yang, Y., (2001) "Preparation, properties and application of polypyrroles," *Reactive and Functional Polymers*, **47**, 125-139
- Wegrzyn, J. G. (1990), *Analytical studies in chromatography*, Ph. D. Thesis, Department of Chemistry, Emory University
- Weidlich, C., Mangold, K.M. ve Juttner, K. (2005), "Continuous ion exchange process based on polypyrrole as an electrochemically switchable ion exchangers," *Electrochimica Acta*, **50**, 5247-5254
- Weidlich, C., Mangold, K.M. ve Juttner, K. (2001a), "Conducting polymers as ion- exchangers for water purification", *Electrochimica Acta*, **47**, 741-745
- Weidlich, C., Mangold, K.M. ve Juttner, K. (2001b), "Technical application of conducting polymers for water treatment," *Synth. Met.*, **119**, 263-264
- Wersinski S.AS (1999), *Solid phase microextraction*, A practical guide, Marcel Dekker; New York
- Wu J. ve Pawliszyn, J. (2004), "Solid-phase microextraction based on polypyrrole films with different counter ion," *Anal. Chim. Acta*, **520**, 257-264
- Wu J.,Pawliszyn, J. (2001a), "Preparation and application of polypyrrole *films* in solid-phase microextraction," *J. Chromatogr. A*, **909**, 37-52

- Xu, Q., Xu, C., Wang, Q., Tanaka K., Toada, H., Zhang ve Jin, L (2003) "Application of a single electrode, modified with polydiphenylamine and dodecyl sulfate, for the simultaneous amperometric determination of electro-inactive anions and cations in ion chromatography," *J. Chromatogr. A*, **997**, 65-71
- Yates, B.J., Temsamani, K.R., Ceylan, Ö., Öztemiz, S., Gbatu, T.P., LaRue, R.A., Tamer, U. ve Mark, H. B. J.(2002) "Electrochemical control of solid phase microextraction :conducting polymer coated film material applicable for preconcentration/analysis of neutral species,"*Talanta*, **58**, 739-745
- Yuqing, M., Jianrog, C. ve Xiaohua, W. (2004), "Using electropolymerized non-conducting polymers to develop enzyme amperometric biosensors," *Trends in Biotechnology* Vol. 22 , **5** , 227-231
- Yun, T., Wang, J. ve Wang, S. (2004), "Electroreduction of nitrite at an electrode modified with polypyrrole nanowires," *Synth. Met.*, **143**, 309-313
- Yun, T., Wang, J., Wang, Z. ve Wang, S. (2005), "Solid- phase extraction and amperometric determination of nitrite with polypyrrole nanowire modified electrodes," *Sens. Actuators B*, **104**, 23-28
- Zarras, P., Anderson N., Webber, C., Irvin, D.J., Guetherner A. ve Stenger- Smith J.D. (2003), "Progress in using conductive polymers as corrosion- inhibiting coatings," *Radiation Physics and Chemistry*, **68**, 387-394
- Zinger, B. ve Miller, L.L. (1984), "Timed release of chemicals from polypyrrole films," *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6861-6863